

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

TIAGO BRANCO BECHER

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DÍADES VISANDO A APLICAÇÃO EM  
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

PONTA GROSSA  
2013

TIAGO BRANCO BECHER

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DÍADES VISANDO A APLICAÇÃO EM  
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Dissertação apresentada para a obtenção do  
título de Mestre em Química Aplicada no  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Aplicada da Universidade Estadual de Ponta  
Grossa

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

PONTA GROSSA  
2013

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

B391 Becher, Tiago Branco  
Síntese e caracterização de díades  
visando a aplicação em dispositivos  
fotovoltaicos/ Tiago Branco Becher. Ponta  
Grossa, 2013.  
102f.

Dissertação (Mestrado em Química  
Aplicada - Área de Concentração: Química),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul  
Garcia.

1.Díades. 2.Doador e aceitador de  
elétrons. 3.Naftalamida. 4.Grupo nitrila.  
5.Síntese orgânica. I.Garcia, Jarem Raul.  
II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Mestrado em Química Aplicada. III. T.

CDD: 547

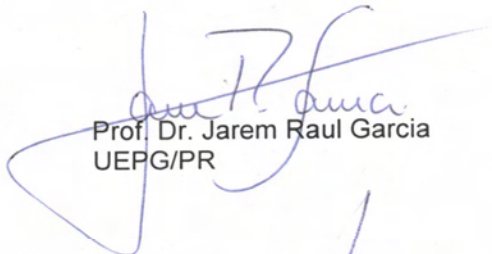
**TERMO DE APROVAÇÃO**

**TIAGO BRANCO BECHER**

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DÍADES VISANDO A  
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS”.**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

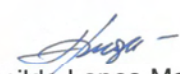
Orientador:



Prof. Dr. Jarem Raul Garcia  
UEPG/PR



Profa. Dra. Jacqueline Aparecida Marques  
UEPG/PR



Prof. Dr. Janildo Lopes Magalhães  
UFPI /PI

**Ponta Grossa, 12 de abril de 2013.**

Dedico este trabalho à minha família,  
Em especial aos meus pais João e Vilma,  
minhas tias Cirene , Lurdes e Maria  
pelo apoio e dedicação.

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao Prof. Dr. Jarem Raul Garcia, pela orientação, dedicação, amizade e pelas idéias fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.
- Aos meus pais, pelo amor, educação, compreensão, e por sempre me incentivarem.
- Aos meus amigos Karine e Fabio que me ajudaram neste projeto.
- A Professora Jacqueline pelas dicas que ajudaram na elaboração das sínteses.
- A minha noiva Carlyne, que com carinho, amor e muita paciência esteve ao meu lado me apoiando em todos os momentos.
- A CAPES pela bolsa concedida
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

Imaginação é mais importante do que conhecimento.

Conhecimento é limitado.

Imaginação abrange o mundo.

Albert Einstein

## RESUMO

Neste trabalho abordamos o desenvolvimento de rotas sintéticas para quatro estruturas orgânicas chamadas díades, que são compostos formados por um grupo doador de elétrons conectado covalentemente a um grupo aceitador de elétrons. O que despertou o interesse em sintetizar estas moléculas foi o potencial de serem aplicadas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, pois esse tipo de estrutura tem como propriedade principal a capacidade de, após a absorção de luz, promover uma separação de carga do *éxciton* gerado devido à proximidade entre a espécie doadora e aceitadora de elétrons. Nesse trabalho foi escolhido o grupo derivado da naftalamida como doador de elétrons, que tem como características estabilidades térmica e fotoquímica e duplas ligações conjugadas, que fazem com que os elétrons  $\pi$  fiquem delocalizados, facilitando a liberação de elétrons quando estes recebem energia. Como aceitador de elétrons foram escolhidos grupos derivados do fluoreno, tiofeno e da benzonitrila ambos contendo grupos nitrilas (fortemente elétron-retirador de elétrons), os quais apresentam característicasceptoras de elétrons. A rota sintética da díade NCT foi composta de duas etapas. Na primeira etapa de síntese desta díade foi adicionada uma cadeia saturada de seis carbonos, comprovada pelos dados de RMN com o surgimento dos sinais dos carbonos da cadeia na região de 1,5 a 3 ppm, para que na próxima etapa fosse realizada a reação deste produto com o aceitador de elétrons, o tiofeno. Na rota sintética da díade NCF foram realizadas três etapas das cinco propostas inicialmente, sendo a primeira etapa a mesma da realizada para a díade anterior. Na etapa seguinte o objetivo da reação foi à adição do iodo ao derivado fluoreno, a qual foi comprovada pelo surgimento das bandas da ligação C-I no espectro de IV. A terceira e última etapa da díade NCF teve o objetivo de substituir os iodios pelo grupo ciano. Os resultados desta etapa mostram que isto realmente ocorreu principalmente pelo surgimento da banda da nitrila no espectro de IV. A díade NCB teve somente uma etapa, na qual o derivado da naftalamida se uniu ao da benzonitrila por uma reação  $S_{N2}$ , que foi confirmado pela análise de RMN que apresenta todos os sinais característicos do produto formado. A díade NT é a única que não possui a separação entre o doador e o aceitador de elétrons por uma cadeia de carbonos. Sua síntese teve como objetivo ligar os dois reagentes diretamente em somente uma etapa. Todos os produtos sintetizados foram caracterizados pelas espectroscopias de IV e de RMN de  $^1H$ , além da determinação de seu ponto de fusão, com estas análises foi concluído que somente a díade NCB foi sintetizada.

Palavras chaves: díades, doador e aceitador de elétrons, síntese orgânica, naftalamida, grupo nitrila.



## ABSTRACT

In this paper we address the development of synthetic routes to four organic structures called dyads, which are compounds formed by an electron donating group covalently attached to an electron acceptor group. What sparked your interest in synthesizing these molecules was the potential of being applied in organic photovoltaic devices, because this type of structure has the ability of promoting a charge separation of the exciton generated after light absorption. This happens due to the proximity between the donor and acceptor species. In this work we have chosen the group derived from naphthalamide as electron donor, which has features like thermal and photochemical stabilities and conjugated double bonds, which cause the electrons  $\pi$  remain delocalized, facilitating the release of electrons when they receive energy. As electron acceptor it was chosen groups derived from fluorene, thiophene and benzonitrile containing both nitrile groups (strongly electron-withdrawing electron), which have characteristics of electron acceptors. The synthetic route of the NCT dyad was composed of two stages. In the first step of the synthesis of this dyad it was added a saturated chain of six carbon, proven by the NMR data with the appearance of the signs of the carbons of the chain in the region 1.5 to 3 ppm, so the next step was performed by the reaction of this product with the electron acceptor, the thiophene. In the synthetic route of the NCF it was performed three steps of the five motions initially, the first step being the same as performed for the preceding dyad. In the next step the objective of the reaction was the addition of iodine to fluorene derivative, which was confirmed by the appearance of bands of C-I bond in the IR spectra. The third and final stage of the dyad NCF had the goal of replacing the iodines by cyano group. The results show that this step it actually occurred mainly because of the nitrile band in the IR spectrum. The dyad NCB had only one step, in which the derivative naphthalamide was linked to the benzonitrile by a  $S_{N2}$  reaction, which was confirmed by NMR analysis that shows all the characteristic signs of the product formed. The dyad NT was the only one that did not have the separation between the donor and acceptor of electrons by a aliphatic carbon chain. Its synthesis aimed to connect the two reagents directly in only one step. All synthesized products were characterized by IR spectroscopy and  $^1H$  NMR, and the determination of their melting point, with these characterization it was concluded that only the dyad NCB was successfully obtained.

Keywords: dyads, electron donor and acceptor, organic synthesis, naphthalamide, group nitrile

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Estrutura da primeira díade proposta por Aviram e Ratner.....	22
Figura 2	- Representação da comparação entre as bandas de energia de um isolante, semicondutor e condutor, o espaço entre as bandas é a energia gap.....	25
Figura 3	- Representação das bandas de energia de um semicondutor inorgânico.....	25
Figura 4	- Semicondutor extrínseco a) tipo n e b) tipo p.....	27
Figura 5	- Esquema funcional de um dispositivo de fotovoltaicos.....	28
Figura 6	- Modelo de uma célula fotovoltaica de semicondutores inorgânicos...	29
Figura 7	- Modelo de moléculas conjugadas: (a) eteno com os seus orbitais $\sigma$ e $\pi$ e (b) benzeno (c) Molécula de benzeno com a representação dos elétrons delocalizados no anel aromático. (d) Diagrama de energia para esta molécula. A interação entre orbitais produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas. (HOMO: equivalente a uma banda de valência, LUMO: equivalente a uma banda de condução).....	31
Figura 8	- Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico feito com uma camada de polímero entre dois eletrodos.....	32
Figura 9	- Níveis de energia e coleta de luz. Após a irradiação, um elétron é promovido para a banda de condução (BC) deixando um buraco na banda de valência (BV). Elétrons são coletados no eletrodo Al e buracos no eletrodo ITO. Onde: $\Phi$ : função de trabalho, $\chi$ : elétron afinidade, IP: potencial de ionização, $E_g$ : band gap óptica.....	33
Figura 10	- Representação dos mecanismos de conversão e perda de energia que ocorrem simultaneamente em um dispositivo fotovoltaico.....	34
Figura 11	- Estrutura de bicamada para um dispositivo fotovoltaico e a representação da transferência de elétron do doador para o aceitador através do diagrama de energia. (BC banda de condução) e (BV banda de valência).....	35
Figura 12	- Corte transversal da estrutura de um dispositivo de heterojunção baseado na mistura de um polímero doador de elétrons com um material aceitador de elétrons.....	36

Figura 13	- Dissociação do <i>exciton</i> na interface doador-aceitador. O elétron vai para a camada aceitadora enquanto que os buracos ficam na camada doadora. (BC banda de condução) e (BV banda de valência).....	36
Figura 14	- Estrutura de uma díade como doador de elétrons uma porfirina e como aceitador de elétrons o fulereno.....	38
Figura 15	- Estrutura de uma díade como doador de elétrons perileno e como aceitador de elétrons o oligotiofeno.....	39
Figura 16	- Ilustração da taxa de separação (KCS) e recombinação (KCR) de cargas da díade formada pelo doador porfirina metalada de zinco e pelo aceitador fulereno.....	39
Figura 17	- Estrutura de uma díade com grupo ponte de fenilenos.....	40
Figura 18	- Estrutura de uma díade com grupo ponte de hidrocarbonetos.....	40
Figura 19	- Representação do mecanismo de super-troca de transferência de elétrons em uma díade doador/ponte/aceitador.....	42
Figura 20	- Comparação dos processos de transferência eletrônica de longo alcance e sequencial.....	42
Figura 21	- Esquema geral de reação de transferência de elétrons de díades de feofitina, ftalocianina e porfirina-fulereno.....	43
Figura 22	- Estrutura da 1H-benzo[de]isoquinolina-1,3(2H)-diona (naftalimida)...	44
Figura 23	- Grupos derivados do (a) 9H-fluoreno-9-carboxílico (fluoreno), (b) 4-bromotiofeno-3-carbonitrilo (tiofeno) e (c) 4-(2-bromoetoxi)-2,5-dimetilbenzonitrilo.....	44
Figura 24	- Estrutura proposta do 4-[6-dioxo-1H-benzo [de] isoquinolin-2-(3H-il)-hexil]-tiofeno-3-carbonitrilo (díade NCT).....	45
Figura 25	- Estrutura proposta do 6-(1,3-dioxo-1H-benzo [de] isoquinolin-2(3H-il)hexil)2,7-diciano-9H-fluoreno-9-carboxilato (díade NCF).....	45
Figura 26	- Estrutura proposta do 4-[2-(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H-il)etoxi-2,5-dimetil benzonitrilo (díade NFB).....	45
Figura 27	- Estrutura proposta do 4(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H-il)tiofeno-3-carbonitrilo (díade NC).....	45
Figura 28	- Mecanismo referente à obtenção do precursor 3.....	58



Figura 49	- Mecanismo referente à obtenção da díade NCB.....	82
Figura 50	- Espectro IV da díade NCB.....	83
Figura 51	- Espectro de RMN de $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) e respectivas expansões dos sinais da díade NCB.....	84
Figura 52	- Espectro IV do produto (13).....	86
Figura 53	- Comparação entre os espectros IV do produto (13) e da naftalamida.....	87
Figura 54	- Espectro de RMN de $^1\text{H}$ ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 600 MHz) e respectivas expansões dos sinais do produto 13.....	88
Figura 55	- Estruturas de ressonância.....	89
Figura 56	- Mecanismo referente à formação do bromo molecular quando o HBr reage com o NBS.....	99
Figura 57	- Mecanismo referente à obtenção do produto 7-C.....	99
Figura 58	- Espectro IV do produto (7-C).....	100
Figura 59	- Espectro de RMN de $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) e respectivas expansões dos sinais do produto 7-C.....	101
Figura 60	- Posições as quais o bromo foi adicionado ao fluoreno.....	103

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	- Sistema de uma célula fotovoltaica com a díade NCT.....	46
Esquema 2	- Sistema de uma célula fotovoltaica com a díade NCF.....	46
Esquema 3	- Sistema de uma célula fotovoltaica com a díade NCB.....	47
Esquema 4	- Sistema de uma célula fotovoltaica com a díade NT.....	47
Esquema 5	- Rota sintética do precursor 3.....	50
Esquema 6	- Rota sintética da etapa 2 do produto 5 (díade NCT).....	50
Esquema 7	- Rota sintética da díade NCT.....	51
Esquema 8	- Rota sintética do produto 7.....	52
Esquema 9	- Rota sintética do produto 8.....	53
Esquema 10	- Rota sintética da díade NCF.....	54
Esquema 11	- Rota sintética da díade NCB.....	55
Esquema 12	- Rota sintética da díade NT.....	56
Esquema 13	- Rota sintética do intermediário 7-C.....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Número de onda (em $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do precursor 3.....	60
Tabela 2	- Atribuições do espectro de RMN de $^1\text{H}$ do precursor 3, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).....	62
Tabela 3	- Número de onda (em $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do produto 5.....	65
Tabela 4	- Atribuições do espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto 5, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).....	66
Tabela 5	- Tabela 5 - Número de onda (em $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do produto 7-A.....	70
Tabela 6	- Atribuições do espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto 7-A, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).....	71
Tabela 7	- Número de onda (em $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do produto 7-B.....	74
Tabela 8	- Atribuições do espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto 7-B, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).....	75
Tabela 9	- Número de onda (em $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do produto 8.....	78
Tabela 10	- Atribuições do espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto 8, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).....	79
Tabela 11	- Número de onda (em $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV da díade NCB.....	83
Tabela 12	- Atribuições do espectro de RMN de $^1\text{H}$ da díade NCB, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).....	84

Tabela 13	-	Número de onda (em $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do produto 13.....	86
Tabela 14	-	Atribuições do espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto 13, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).....	88
Tabela 15	-	Número de onda (em $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do produto 7-C.....	100
Tabela 16	-	Atribuições do espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto 7-C, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).....	101



## LISTA DE SIGLAS

BHJ	Estrutura de heterojunção, do inglês <i>Bulk Heterojunction</i>
CIGS	Cobre-Índio-Gálio-Selênio
D-P-A	Doador-ponte-aceitador
DSSCs	Células solares sensibilizadas por corantes, do inglês <i>Dye-sensitized solar cells</i>
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado, do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ITO	Óxido de Estanho e Índio, do inglês <i>Indium Tin Oxide</i>
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado, do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
$K_{ET}$	Constante de transferência de elétrons
KCR	Taxa de recombinação de carga
KCS	Taxa de separação de carga
OLEDs	Diodo orgânico emissor de luz, do inglês <i>organic light emitting diode</i>
OSCs	Células solares orgânicas, do inglês <i>Organic Solar Cells</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

## SUMÁRIO

	<b>APRESENTAÇÃO.....</b>	17
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	19
1.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
1.1.1	Células fotovoltaicas.....	19
1.1.2	Dispositivos fotovoltaicos.....	24
1.1.2.1	Semicondutores.....	24
1.1.2.2	Semicondutores inorgânicos.....	25
1.1.2.3	Dispositivos fotovoltaicos inorgânicos.....	26
1.1.2.4	Semicondutores orgânicos.....	29
1.1.2.5	Dispositivos fotovoltaicos orgânicos.....	32
1.1.3	Díades.....	37
1.1.4	A transferência de elétrons.....	41
1.1.4.1	Super-troca e acoplamento eletrônico.....	41
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	48
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	48
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	48
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	49
3.1	REAGENTES E SOLVENTES.....	49
3.2	SÍNTESE DAS DÍADES.....	49
3.2.1	Síntese da díade NCT.....	49
3.2.1.1	Etapa 1 / Obtenção do precursor 3.....	49
3.2.1.2	Etapa 2 / Obtenção do produto 5 (díade NCT).....	50
3.2.2	Síntese da díade NCF.....	52
3.2.2.1	Etapa 1 / Obtenção do produto 7.....	52
3.2.2.2	Etapa 2 / Obtenção do produto 8.....	53
3.2.3	Síntese da díade NCB.....	55
3.2.4	Síntese da díade NT.....	55
3.3	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	56
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	58
4.1	Obtenção da díade NCT.....	58
4.1.1	Reação de obtenção do precursor 3.....	58
4.1.2	Reação de obtenção do produto 5 (díade NCT).....	64
4.2	Obtenção da díade NCF.....	68

4.2.1	Obtenção do precursor 7.....	68
4.2.2	Obtenção do produto 8.....	77
4.2.3	Obtenção dos produtos 9 e 10.....	81
4.3	Obtenção da díade NCB.....	81
4.4	Obtenção da díade NT.....	85
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>92</b>
 <b>APÊNDICE A</b>		 <b>98</b>

## APRESENTAÇÃO

Nos últimos anos aumentaram-se as discussões em relação à obtenção de energia, devido ao consumo crescente da sociedade atual, que fez o mundo entrar em alerta, pois ao longo dos anos à medida que os recursos não-renováveis, como o petróleo, se tornarem menos disponíveis e mais caros, a sociedade terá de optar por fontes de energia alternativas. Outro fator importante sobre os processos de energia atuais é a formação de subprodutos tóxicos que causam grande impacto ao meio ambiente, como mudanças climáticas drásticas, problemas ecológicos e o aquecimento global, que resultam graves danos ao planeta. O aproveitamento dos recursos naturais de maneira correta é o mais importante passo para que possamos reverter este quadro. Uma opção é a utilização de energias renováveis limpas que são aquelas em que os recursos naturais utilizados são capazes de se regenerar e causam o mínimo de impacto no meio ambiente. Como exemplos dessas energias renováveis podemos citar: energia eólica (dos ventos), energia hidráulica (dos rios), biomassa (matéria orgânica), geotérmica (calor interno da Terra), mareomotriz (das ondas de mares e oceanos) e a energia solar.

O Brasil tem investido na produção de energias renováveis como:

- na produção de biocombustíveis e utilização da matéria orgânica, já que possui o clima propício para o plantio de espécies capazes de produzir essa energia;
- na energia eólica concentrada em áreas com grandes quantidades da movimentação de ventos;
- na energia solar, pois o país se encontra geograficamente em uma área que recebe grande quantidade de luz solar, entre outras.

Dentre essas energias renováveis citadas uma que merece grande destaque é a energia solar, que pode ser convertida diretamente em energia elétrica ou em combustíveis, sendo considerada uma fonte energética promissora para que, em longo prazo, seja uma das alternativas para a produção de energia renovável. Essa expectativa deve-se ao fato que, de acordo com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), o Brasil recebe mais de 2.200 horas de insolação por ano, um potencial equivalente a 15 trilhões de MW. Isso corresponde a 50 mil vezes o consumo nacional de eletricidade. (Pereira et al., 2006).

Desta forma estão sendo desenvolvidas pesquisas sobre dispositivos fotovoltaicos para explorar este enorme potencial, já que são capazes de utilizar

essa energia solar, transformando-a em energia elétrica como uma nova fonte de energia renovável.

Assim sendo, neste trabalho desenvolveram rotas de síntese para a obtenção de espécies ativas contendo, simultaneamente, grupos doadores e receptores de elétrons ligados entre si através por uma ponte fixa, criando estruturas conhecidas como díades. Esse tipo de estrutura tem como propriedade principal a capacidade de, após a absorção de luz, promover uma separação de carga do *éxciton* gerado devido à proximidade entre a espécie doadora e receptora. Esse tipo de comportamento promove uma melhor separação de carga, resultando em uma maior eficiência no processo de conversão de energia luminosa em energia elétrica. O interesse em se obter estas díades está relacionado à aplicação dos mesmos em dispositivos fotovoltaicos, sendo estes, componentes de um dos tipos de dispositivos fotovoltaicos.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1.1 Células fotovoltaicas

A história das células fotovoltaicas começou em 1839, quando o físico Becquerel observou o efeito fotovoltaico (conversão direta da luz em eletricidade). Essa observação deu-se quando dois eletrodos de prata imersos em um eletrólito foram expostos à luz gerando uma pequena voltagem, a corrente elétrica. (Becquerel, 1839). Em 1877, Adam e Day observaram a fotocondutividade no selênio sólido, e desenvolveram o primeiro dispositivo fotovoltaico, que se baseava em um filme de selênio depositado em um substrato de ferro em contato com um segundo filme de ouro, o qual apresentava eficiência de 1-2%. (ADAM; DAY, 1877).

Mais tarde, em 1900, Plank observou a natureza quântica da luz e, logo em seguida, em 1904, o efeito fotovoltaico foi explicado por Einstein por meio de sua teoria de fótons, o que lhe rendeu posteriormente o prêmio Nobel em 1924. (JOSHI; DINCER; REDDY, 2009 apud MESSENGER; VENTRE, J; VENTRE, G, 2005). No mesmo ano desta última descoberta foi observada, pela primeira vez, a fotocondutividade em compostos orgânicos derivados do antraceno por Pochettino. (BERNEDE, 2008). Após alguns anos, em 1930, Wilson propôs a teoria quântica dos sólidos, relacionando a propriedade destes com o fóton. (JOSHI; DINCER; REDDY, 2009 apud MESSENGER; VENTRE, J; VENTRE, G, 2005).

No ano de 1954, Chaplin, Fuller e Pearson, trabalhando no Laboratório Bell, desenvolveram um processo de difusão para introduzir impurezas em cristais de silício, de modo a controlar as suas propriedades elétricas, em um processo chamado “dopagem”. Deste modo, produziram uma barra de silício dopado com uma pequena concentração de boro, que o tornou condutor, pois como o silício possui quatro elétrons na camada de valência, ao ser dopado por boro que possui apenas três elétrons de valência, faz com que falte uma ligação na rede cristalina do silício formando uma carga positiva no lugar (e por isso foi chamado silício do “tipo p”). Depois utilizando a difusão introduziram fósforo no silício, criando assim na superfície da barra uma zona com excesso de elétrons livres, portadores de carga negativa (chamado silício do “tipo n”). A região onde o silício “tipo n” fica em contato

com o silício “tipo p” é a “junção p-n”, onde surge um campo elétrico permanente. Ao caracterizar eletricamente esta amostra, verificou-se que a mesma produzia uma corrente elétrica quando era exposta à luz, o que levou descobertas desenvolveram um dispositivo com eficiência de 6%, um resultado promissor para a época. O trabalho envolvendo este dispositivo fotovoltaico mostrou as bases para a importância de *band gap* dos semicondutores, as quais serão descritas na Seção seguinte. (VALLÊRA, 2006 apud CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954). Quase que simultaneamente, descobriu-se a fotocondutividade nos polímeros poli(N-vinil-carbazol) (PVK), em 1957. (BERNEDE, 2008 apud HOEGEL, 1965).

Em 1958, Kearns e Calvino trabalharam com ftalocianinas de magnésio entre dois eletrodos de vidro e mediram uma fotovoltagem de 200mV. (SPANGGAARD; KREBS, 2004 apud KEARNS; CALVINO, 1958). Seis anos mais tarde, Delacote et al. (1964) observaram um efeito de retificação (efeito no qual a corrente flui somente em um sentido) quando ftalocianinas de cobre foram colocadas entre dois metais diferentes. (SPANGGAARD; KREBS, 2004 apud DELACOTE; FILLARD; MARCO, 1964).

Logo em seguida, o mundo se voltou à produção de células fotovoltaicas inorgânicas baseadas em silício, com uma produção mundial quase monopolizada por essas células. Na época, o preço da primeira célula solar disponível comercialmente era muito caro, na qual sua utilização só podia ser economicamente competitiva em aplicações muito especiais, como por exemplo, em satélites. Depois de poucos anos, estas células foram usadas em um pequeno painel que seria fonte de energia de um transmissor no satélite Vanguard I em órbita. (VALLÊRA, 2006 apud KOLTUN, 1996).

No entanto, o desenvolvimento das células solares nos anos 60 foi, sobretudo, motivado pela corrida ao espaço, o que induziu a fabricação de células mais eficientes, mas não necessariamente mais econômicas. Foi nessa década que surgiram as primeiras aplicações terrestres, como a produção de painéis fotovoltaicos para sistemas de telecomunicações remotos e bóias de navegação. (VALLÊRA, 2006). Nesta mesma época, foi descoberto que muitos corantes, como o azul de metileno, possuíam propriedades semicondutoras. Mais tarde, estes corantes foram os primeiros materiais orgânicos a exibir efeito fotovoltaico. (CHAMBERLAIN et al., 1983). Este efeito foi observado em várias moléculas

biológicas importantes como carotenos, clorofilas e outras porfirinas, assim como em algumas estruturas de ftalocianinas. (SPANGGAARD; KREBS, 2004).

Em seguida, na década de 70, Shirakawa e Ikeda demonstraram a condutividade do polímero poliacetileno na presença de iodo como dopante. (HEEGER et. al., 1977 apud SHIRAKAWA; IKEDA, 1971). A partir daí, novos polímeros condutores de eletricidade têm sido descobertos e estudados, apresentando propriedades elétricas que se assemelham às de metais, de semicondutores ou mesmo de supercondutores. (SPANGGAARD; KREBS, 2004).

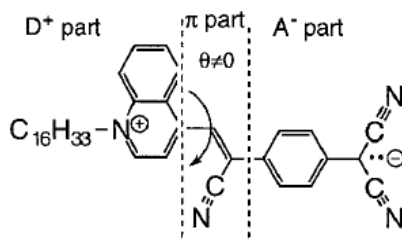
Em meio à crise do petróleo, em 1973, as pesquisas e o desenvolvimento dessas células fotovoltaicas aprimoraram-se, os quais levaram a um súbito investimento em programas para reduzir o custo de produção destas células. Algumas das tecnologias financiadas por estes programas revolucionaram as idéias sobre o processamento das células solares. É o caso da utilização de novos materiais, em particular o silício multicristalino (em vez de cristais únicos de silício – monocristais-, muito mais caros de produzir) ou de métodos de produção de silício diretamente em fita (eliminando o processo de corte dos lingotes de silício e todos os custos associados). Isto resultou, ao longo dos anos, que as células fotovoltaicas chegaram a atingir a eficiência de 24,4% para Si cristalino e 19,2% para filmes finos CIGS (Cobre-Índio-Gálio-Selenio), os maiores valores alcançados até a época. (TIWARI, 2011).

No entanto, o custo de produção dessas células é caro, o que obriga os pesquisadores a procurarem alternativas e novas tecnologias. Uma dessas alternativas foi a utilização de semicondutores orgânicos, no lugar dos inorgânicos. A principal diferença entre um dispositivo fotovoltaico inorgânico e um dispositivo fotovoltaico orgânico é o material da camada fotossensível. Nos orgânicos, geralmente são utilizados polímeros conjugados ou corantes. Algumas vantagens dos materiais orgânicos em relação aos inorgânicos são: baixo custo, fácil processabilidade, produção de grandes áreas ativas e propriedades mecânicas, que permitem construir dispositivos flexíveis.

Então, em 1974, começou o campo da eletrônica unimolecular, onde Aviram e Ratner fizeram uma proposta em que uma única molécula D-P-A de elétrons (Figura 1) poderia retificar a corrente elétrica, a qual posteriormente viria a se chamar díade.



Figura 1 - Estrutura da primeira díade proposta por Aviram e Ratner.



Fonte: METZGER, 2000.

Na sigla D-P-A, o D seria um doador de elétrons (fraco aceitador de elétrons), o P seria a ponte formada por carbonos e o A seria um aceitador de elétrons. No entanto, a molécula acabou nunca sendo sintetizada, apenas ocorreu um estudo em relação à sua estrutura eletrônica. (METZGER, 2000 apud AVIRAM; RATNER, 1974). No início dos anos 80 três conferências organizadas por Carter discutiram o interesse de construir dispositivos eletrônicos constituídos apenas por uma molécula, mas esta proposta só seria alcançada no século 21, no desenvolvimento de sensores químicos, interruptores, células fotovoltaicas e materiais ópticos. (METZGER, 2000).

Outro importante passo no desenvolvimento de células fotovoltaicas foi em 1986, quando Tang apresentou o primeiro dispositivo fotovoltaico de heterojunção, que consistia em um dispositivo orgânico com duas fases. O mesmo era formado por dois eletrodos, sendo ITO (óxido de estanho e índio) o ânodo, e prata o cátodo, e o material orgânico entre os dois eletrodos o ftalocianeto de cobre e o derivado tetracarboxílico de perileno. A eficiência desse dispositivo era aproximadamente 1% por ser utilizado um par aceitador-doador de elétrons. (TANG, 1986).

O desenvolvimento acelerado da indústria fotovoltaica se deu na década de 90. Visando ampliar os horizontes para utilização em massa da energia solar como opção energética, inúmeros programas mundiais foram lançados para demonstração da viabilidade técnica-comercial da energia solar fotovoltaica.

A partir desse momento novos materiais e dispositivos baseados em semicondutores orgânicos começaram a ser intensamente pesquisados. Em 1991, O'Reagan e Grätzel desenvolveram o primeiro dispositivo híbrido baseado em uma camada de dióxido de titânio nanoestruturado sintetizado com um corante orgânico em contato com um eletrólito contendo par-redox. (O'Reagan; Grätzel, 1991). Trabalhando com a mesma classe de semicondutores orgânicos tipo-p e tipo- n,

como Tang, metal-ftalocianina e um derivado de tetracarboxílico perileno, Hiramoto investigou o efeito da introdução de uma terceira camada orgânica no meio das duas camadas de heterojunção, e descobriu que através da introdução de uma terceira camada a fotocorrente era duplicada em comparação com células de duas camadas, relatando o primeiro dispositivo de heterojunção corante/corante dispersos. (SPANGGAARD; KREBS, 2004).

Em 1994, Yu fez a primeira célula fotovoltaica de heterojunção polímero disperso, a partir de bicamadas de polímero/fulereno conjugados que rendeu eficiência de conversão de energia abaixo de 0,1%, devido à limitada área de contato interfacial entre as camadas do doador e do receptor. (YU et al., 1995). Alguns anos mais tarde, junto com Hall obtiveram uma célula melhorada com uma eficiência de 2,9%, pois aumentaram o contato interfacial dessas camadas. (HALLS; FRIEND, 1997).

Desde então, células solares orgânicas (OSCs, do inglês *Organic Solar Cells*) fabricadas por processos utilizando materiais  $\pi$ -conjugados têm atraído muita atenção. Até o momento, a maior eficiência de estrutura de heterojunção (BHJ, do inglês *Bulk Heterojunction*) é pela mistura de doador e aceitador de elétrons, que chega a 7-8% quando polímeros e derivados de fulereno são utilizados. A grande interface entre o doador e o aceitador, e a formação de redes interpenetrantes em nanoescala, que servem como vias de transporte eficiente de carga, são considerados importantes para o desempenho elevado em OSCs. No entanto, a separação das nanoestruturas não são necessariamente bem controladas, uma vez que são feitas por simples mistura de dois materiais. Portanto, os sistemas BHJ muitas vezes sofrem com a baixa reprodutibilidade e estabilidade. (NISHIZAWA et al., 2011).

Em 2000, Peters et. al. fizeram díades e tríades de oligômero-C<sub>60</sub> como o material ativo em células fotovoltaicas. Esse estudo de tal modelo foi importante na compreensão de transferência de carga e coleta de luz em maior detalhe. (PEETERS et al., 2000).

Consistindo de doadores ligados covalentemente a aceitadores, moléculas díades têm sido amplamente estudadas com um objetivo principal de obter-se a compreensão fundamental de separação de carga. Estas díades têm várias vantagens sobre BHJs mista quando usado em OSCs. Entre elas, o uso do sistema pode evitar muitos problemas com polímeros, tais como distribuição de peso

molecular e dificuldade em purificação dos mesmos. Muitas pesquisas têm sido relatadas sobre a síntese de díades e sua aplicação em OSCs. (NISHIZAWA et al., 2011).

Durante os últimos 10 anos, várias díades foram sintetizadas com sistemas doador-aceitador de elétrons com o objetivo de atingir vida mais longa da separação de carga das espécies, inibindo o processo de recombinação que leva ao desperdício de energia. Por isso, é altamente desejável desenvolver sistemas com díades orgânicas, com um espaçador curto diminuindo a distância (de borda a borda) entre o doador e o aceitador. Estes sistemas possuem importância tecnológica, especialmente para a construção artificial de dispositivos de conversão de luz em energia como diodos emissores de luz orgânicos (do inglês *organic light emitting diode*, OLEDs), células fotovoltaicas, células solares orgânicas. (BHATTACHARYA; CHOWDHURY; GANGULY, 2010).

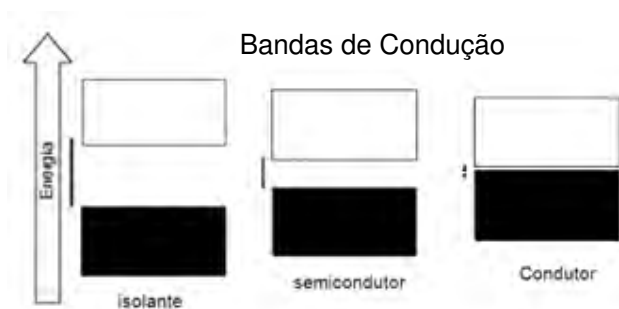
## **1.1.2 Dispositivos fotovoltaicos**

### **1.1.2.1 Semicondutores**

Os materiais semicondutores estão na composição de vários dispositivos eletrônicos, como chips e lasers. Os semicondutores não conduzem a eletricidade facilmente, mas devem ser estimulados a isso pelo fornecimento de energia. Essa propriedade permite que dispositivos feitos a partir deles tenham, essencialmente, os estados “ligado” e “desligado” que formam a base de funcionamento destes. (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2010; REZENDE, 2006).

Os semicondutores se diferenciam dos materiais condutores, Figura 2, por meio do surgimento da separação das bandas de valência (menor energia) e a de condução (maior energia) por uma barreira de energia chamada *band gap*. Nos condutores essa barreira é muito pequena, quase imperceptível, o que faz com que os elétrons passem dos orbitais preenchidos (banda de valência) aos vazios (banda de condução) livremente e com que a eletricidade flua facilmente. A diferença com os isolantes é que a energia do *band gap* é muito grande, fazendo com que os elétrons fiquem presos na banda de valência e não possam fazer a transição para a banda de condução.

Figura 2 - Representação da comparação entre as bandas de energia de um isolante, semicondutor e condutor, o espaço entre as bandas de valência e de condução é a energia gap.



Fonte: O autor.

Bandas de Valência

### 1.1.2.2 Semicondutores inorgânicos

A conversão direta de energia solar em energia elétrica é conhecida como efeito fotovoltaico. Mais especificamente, o efeito fotovoltaico ocorre em materiais semicondutores, que se caracterizam pela presença das bandas de energia de valência e de condução.

Figura 3 - Representação das bandas de energia de um semicondutor inorgânico.



Fonte: O autor.

O espaço entre as duas bandas de energia é chamado *band gap* e representa uma região proibida para o elétron. Isso significa que o elétron não pode estar na região intermediária entre as bandas, mas sim, ou na banda de condução ou na banda de valência. Para um elétron ser promovido da banda de valência até a de condução tem que receber uma quantidade de energia igual à energia do *gap*, que é característica de cada elemento. (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2010; REZENDE, 2006).

Não havendo excitação do sistema, só a banda de valência desses materiais é preenchida de elétrons. Entretanto, na presença de excitação (luz, no caso do efeito fotovoltaico), alguns elétrons passam à banda de condução, podendo ocorrer a passagem de corrente elétrica. Mas esse efeito é observado em semicondutores puros – também chamados de intrínsecos, onde o número de elétrons na banda de condução é regido pela temperatura e magnitude do *band gap*. À medida que aumenta a temperatura, mais elétrons são promovidos à banda de condução podendo assim aumentar a condutividade – o que não garante por si só o funcionamento da célula fotovoltaica. É necessária uma estrutura apropriada para que os elétrons excitados possam produzir uma corrente útil. Por outro lado, o semicondutor pode ser contaminado com outro material, chamado dopante, onde a condutividade será controlada pela adição destes átomos. Um semicondutor submetido à dopagem é chamado semicondutor extrínseco. (RUSSELL, 1994; REZENDE, 2006).

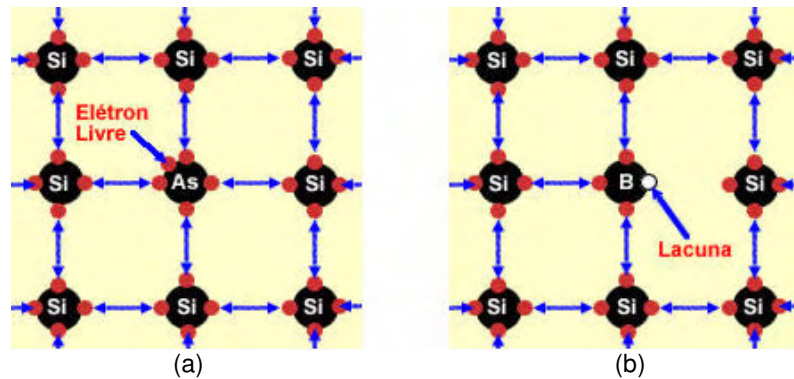
### 1.1.2.3 Dispositivos fotovoltaicos inorgânicos

Na estrutura do silício (semicondutor mais utilizado), possuindo quatro elétrons na camada de valência, os mesmos se ligam aos vizinhos e formam uma rede cristalina. Ao adicionar elementos do grupo 15 (por exemplo: fósforo e bismuto-átomos com cinco elétrons de ligação), haverá um elétron em excesso que não poderá ser emparelhado e que ficará "sobrando". Dessa forma, pouca energia é necessária para que esse elétron vá para a banda de condução. Assim sendo, o fósforo ou o bismuto são, então, doadores de elétrons, chamados de dopantes n ou impurezas n. (RUSSELL, 1994; REZENDE, 2006).

Da mesma maneira, podem ser introduzidos átomos dos elementos do grupo 3 (como boro, alumínio e gálio) com três elétrons de valência e haverá, então, a falta de elétrons para satisfazer as ligações com os átomos de silício da rede. Esta falta é denominada lacuna ou buraco e ocorre que, com pouca energia, os átomos dos sítios vizinhos à lacuna podem receber energia suficiente e deslocarem-se para essa posição, fazendo com que o buraco se desloque. Assim, o boro é um aceitador de elétrons ou dopante p. (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2010; REZENDE, 2006). A

Figura 4 mostra a rede cristalina do silício com um exemplo de dopante tipo n (a) e com um dopante tipo p (b).

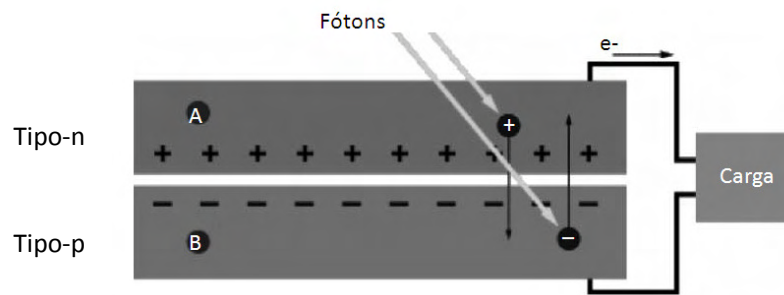
Figura 4 - Semicondutor extrínseco a) tipo n e b) tipo p.



Fonte: SEMICONDUTORES, 2012.

Um diagrama simples que demonstra como um dispositivo fotovoltaico convencional funciona, utilizando semicondutores inorgânicos, está na Figura 5. As camadas superior e inferior são de silício tipo n e silício tipo p, respectivamente, onde a movimentação das cargas carregadas são negativas (elétrons) ou positivas (buracos). Ao juntar os dois materiais forma-se a junção pn, na qual espontaneamente os elétrons e buraco transferem-se através da junção, fazendo com que os elétrons em excesso do material n passem para o lado p, onde encontram as lacunas que os capturam. Isso acarreta um acúmulo de elétrons no lado p, tornando-o negativamente carregado (B), e uma redução de elétrons no lado n, que o torna positivamente carregado (A). Como resultado desse deslocamento de cargas, dá-se a neutralização de cargas na área da junção dos materiais, gerando um campo elétrico que forma a zona de depleção, e separando os pares elétrons-lacunas. Esse processo alcança o equilíbrio quando o campo elétrico forma uma barreira capaz de impedir elétrons livres remanescentes do lado n. O campo elétrico resultante desempenha um papel fundamental no processo de conversão da energia fotovoltaica. (GRÄTZEL, 2007).

Figura 5 - Esquema funcional de um dispositivo de fotovoltaicos.

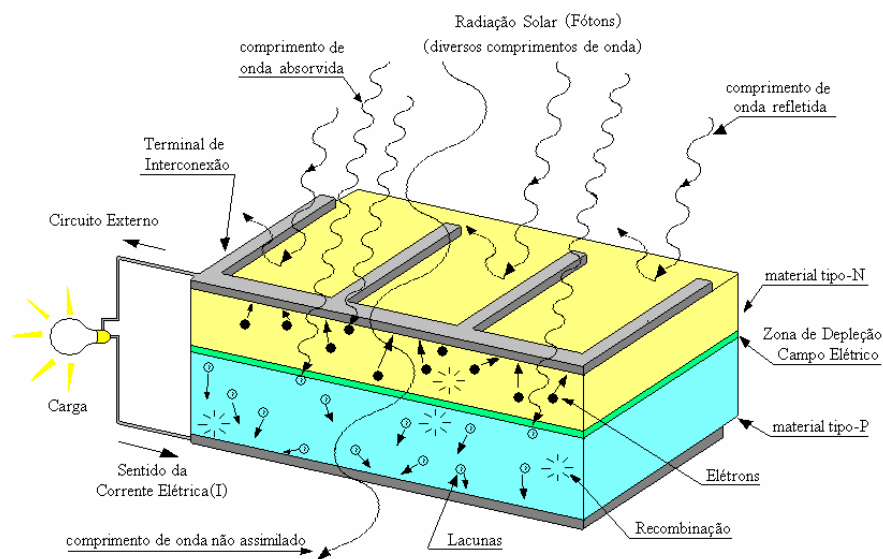


Fonte: GRÄTZEL, 2007.

Quando ocorre absorção da luz na junção pn gera-se pares elétron-buraco, promovendo os elétrons da banda de valência para a banda de condução do silício. Elétrons estão em minoria no Si tipo p, enquanto os buracos são a minoria no tipo n. Um coletor de cargas elétricas, formado por grades e cabeamento externo é disposto para drenagem de cargas majoritárias entre os materiais tipos p e n, fazendo os elétrons e lacunas se deslocarem por esses em sentido a unirem-se devido ao campo elétrico criado. Este processo é muito curto, com a maioria dos elétrons e buracos se recombinando em microssegundos. O campo elétrico atrai os portadores minoritários através da junção, conforme indicado pelas setas na Figura 5, gerando uma fotocorrente. Esta é a base do funcionamento das células fotovoltaicas utilizando semicondutores inorgânicos. (GRÄTZEL, 2007).

Como a maioria das células fotovoltaicas inorgânicas são baseadas em silício Figura 6, foram feitos diferentes modelos deste dispositivo, visando sempre uma maior eficiência na conversão de luz solar em elétrica. Entretanto, o tipo de tecnologia empregada nestas células solares requer a utilização de uma grande quantidade de radiação para transformação da energia solar em elétrica, assim como necessita de uma grande área, implicando em custos elevados e impedindo, assim, qualquer progresso na tentativa de redução de custos. (CARVALHO; CALVETE, 2010; CHAAR; LAMONTA; ZEIN, 2011).

Figura 6 - Modelo de uma célula fotovoltaica de semicondutores inorgânicos.



Fonte: CHAAR; LAMONTA; ZEIN, 2011.

Assim sendo, uma nova geração de células fotovoltaicas começou a emergir. As várias incursões incluem células híbridas orgânicas-inorgânicas, que são células fotovoltaicas orgânicas baseadas em heterojunções entre materiais poliméricos ou entre materiais orgânicos de baixo peso molecular e, também, as células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs, do inglês *Dye-sensitized solar cells*). Nas DSSCs, o semicondutor é apenas utilizado para transporte de cargas e os fotoelétrons são fornecidos pelo corante fotossensível. A separação de carga ocorre então na superfície entre o corante, o semicondutor e o eletrólito. (CARVALHO; CALVETE, 2010; CHAAR; LAMONTA; ZEIN, 2011).

#### 1.1.2.4 Semicondutores orgânicos

Os principais semicondutores orgânicos são corantes e oligômeros, sendo que todos são baseados em elétrons  $\pi$  conjugados. O sistema conjugado é baseado em uma alternância entre ligações simples e duplas. Eteno (Figura 7.a) e benzeno (Figura 7.b) são elementos representativos básicos de sistemas conjugados. A propriedade essencial gerada a partir da conjugação é que os elétrons  $\pi$  são muito mais móveis do que os elétrons  $\sigma$ , e podem saltar de sítio em sítio entre átomos de carbono com uma baixa barreira de energia potencial em comparação com o potencial de ionização. Portanto, os elétrons podem se mover se deslocando pelos

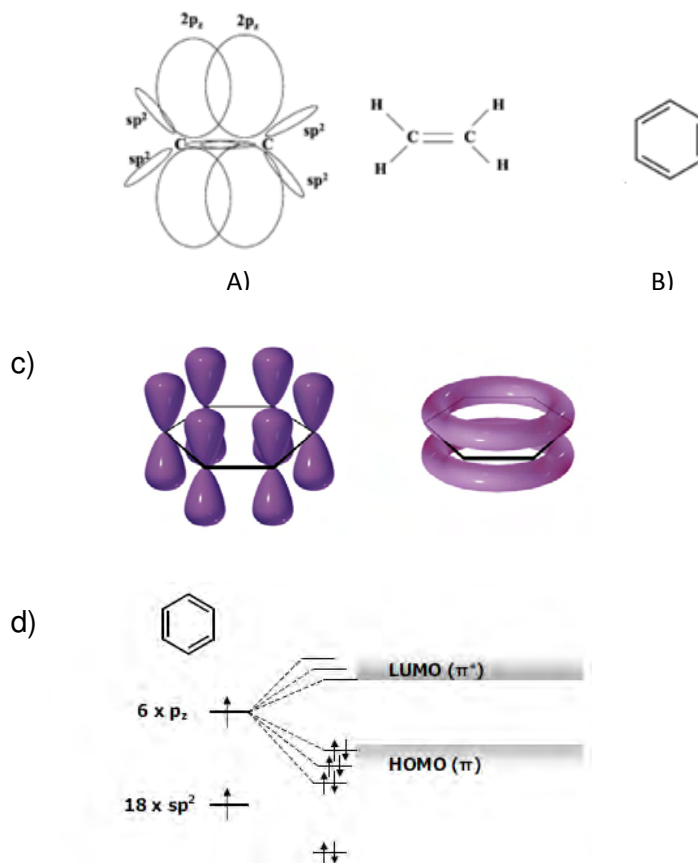


orbitais  $\pi$  conjugados. Estes elétrons  $\pi$  permitem a absorção e emissão de luz, geração de carga e transporte nestes materiais orgânicos conjugados. (NUNZI, 2002).

Cada átomo de carbono em um sistema conjugado tem três vizinhos mais próximos com os quais formam três ligações  $\sigma$  equivalente feita a partir da hibridação trigonal  $sp^2$  de 3 orbitais atômicos de valência do átomo de carbono:  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$ , como demonstrado na Figura 7.a. Para tal estado de hibridização, o quarto orbital  $2p_z$  está perpendicular ao plano da ligação  $\sigma$ . É a sobreposição lateral destes orbitais atômicos  $2p_z$  fora do plano que gera as ligações  $\pi$ . Uma definição mais geral de um sistema conjugado seria um conjunto de átomos cujos orbitais  $p$  se sobrepõem. (NODARI, 2005 apud BRUICE, 2003).

Utilizando a molécula de benzeno como exemplo, a mesma é composta por três ligações simples e três ligações duplas (Figura 7.c). Como as ligações  $\pi$  são mais fracas que as ligações  $\sigma$ , os elétrons da ligação  $\pi$  estão delocalizados no anel aromático, ao contrário dos elétrons das ligações  $\sigma$  que se encontram entre os átomos de carbono. A interação entre os orbitais  $\pi$  produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas, como pode ser visto no diagrama de energia. Os orbitais  $\pi$  ligantes dão origem à banda de valência contendo todos os estados eletrônicos ocupados, e orbitais  $\pi^*$  antiligantes dão origem a banda de condução contendo todos os estados eletrônicos desocupado (Figura 7.d). Assim, a lacuna de energia conhecida como o *band gap* vai aparecer entre as bandas de energia. (NODARI, 2005 apud BRUICE, 2003).

Figura 7 - Modelo de moléculas conjugadas: (a) eteno com os seus orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  e (b) benzeno (c) Molécula de benzeno com a representação dos elétrons delocalizados no anel aromático. (d) Diagrama de energia para esta molécula. A interação entre orbitais produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas. (HOMO: equivalente a uma banda de valência, LUMO: equivalente a uma banda de condução).



Fonte: NUNZI, 2002; NODARI, 2005 apud BRUICE, 2003.

Outro exemplo são as cadeias poliméricas conjugadas, onde a interação entre os orbitais  $\pi$  irá fazer com que o elétron fique totalmente delocalizado na cadeia, ou seja, o elétron pode estar em qualquer ponto da mesma. Assim, aparecerá uma distribuição contínua de estados e o resultado da interação entre sistemas  $\pi$  irá produzir um diagrama de bandas contínuas. A interação entre orbitais  $\pi$  ligantes (ocupados) produzirá uma banda de valência (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*, orbital molecular mais alto ocupado) e a interação entre orbitais  $\pi$  antiligantes (desocupados) irá produzir uma banda de condução (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, orbital molecular mais baixo desocupado). A maior parte dos polímeros conjugados possui essa diferença de energia entre 1,0eV e 3,0eV entre as bandas de valência e a de condução. (AJAX et al., 2010).

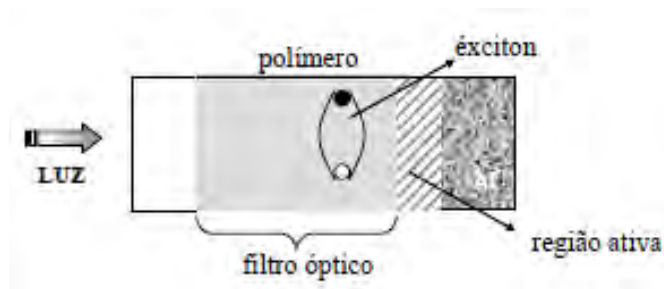
Ao contrário dos convencionais semicondutores inorgânicos, que são compostos de ligações covalentes entre os átomos vizinhos, semicondutores orgânicos são formados por fracas forças de van der Waals entre as moléculas. Estas forças intermoleculares fracas permitem que o filme semicondutor orgânico seja flexível, permitindo a fabricação de novos dispositivos eletrônicos que não podem ser fabricados utilizando semicondutores inorgânicos convencionais por serem quebradiços. (AJAX et al., 2010).

### 1.1.2.5 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos

Um dispositivo fotovoltaico orgânico consiste basicamente de um material semicondutor orgânico (como polímeros conjugados e corantes) compondo a camada fotossensível e que é disposto entre dois materiais condutores (eletrodos) com diferentes valores de função trabalho. (TOKITO et al., 2003).

O dispositivo fotovoltaico mais simples (Figura 8) é o de monocamada composto por uma única camada semicondutora orgânica entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho. Um dos eletrodos deve ser (semi-) transparente, como o óxido de Índio-estanho (ITO), ou apresentar uma camada fina de metal, para permitir a entrada da luz. O segundo eletrodo geralmente usado pode ser o alumínio, cálcio, magnésio ou ouro. (TOKITO et al., 2003).

Figura 8 - Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico feito com uma camada de polímero entre dois eletrodos.



Fonte: CANESTRARO, 2010.

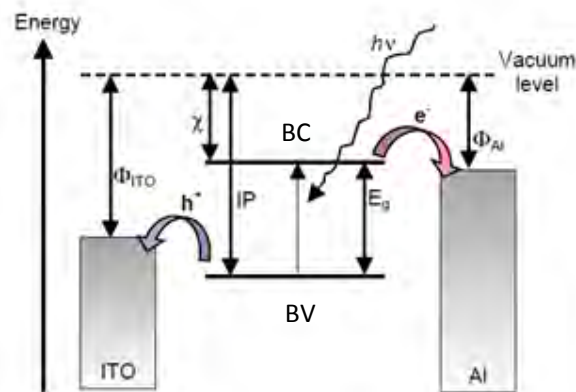
Dispositivos fotovoltaicos orgânicos funcionam basicamente devido a três processos:

- (i) absorção de luz e geração de estados excitados *exciton*, que são pares elétron-buraco ligados por forças de Coulomb;
- (ii) dissociação dos *excitons*, para criar portadores de cargas livres;

(iii) transporte dos portadores de cargas aos eletrodos para coleta das cargas livres. (YAMAMOTO, 2010).

Para que ocorra a absorção de luz pelo dispositivo é necessário que o material semiconductor absorva fótons com energia maior ou igual à energia do gap a banda proibida ( $E_g$ ) do material. Desta maneira, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando um *exciton*. Assim, a “falta de um elétron” (ou buraco) na banda de valência e o elétron promovido à banda de condução formam um par de portadores de carga ligados pela atração de Coulomb, também chamado *exciton* (par elétron–buraco). Para que haja corrente elétrica, é necessário que os *excitons* gerados sejam dissociados na forma de cargas livres e que estas cargas sejam coletadas pelos eletrodos. Isto pode ser demonstrado na Figura 9.

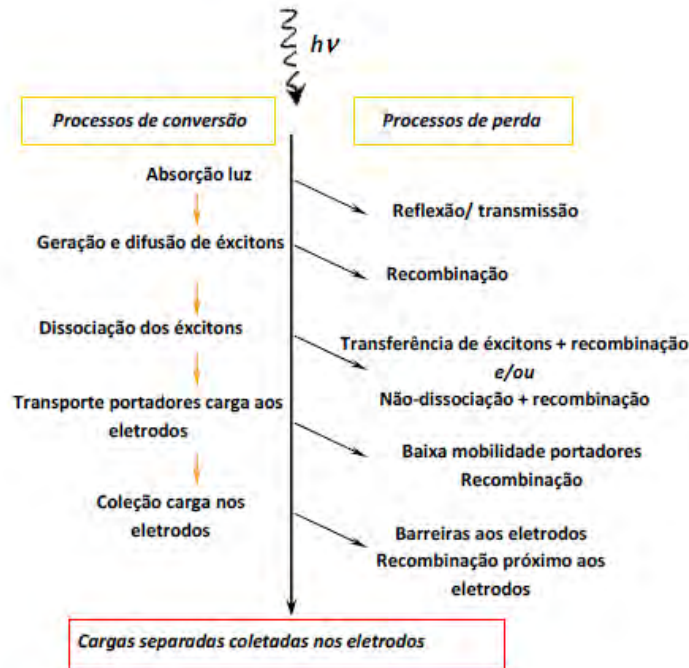
Figura 9 - Níveis de energia e coleta de luz. Após a irradiação, um elétron é promovido para a banda de condução (BC) deixando um buraco na banda de valência (BV). Elétrons são coletados no eletrodo Al e buracos no eletrodo ITO. Onde:  $\Phi$ : função de trabalho,  $\chi$ : elétron afinidade, IP: potencial de ionização,  $E_g$ : band gap óptica.



Fonte: SPANGGAARD; KREBS, 2004.

Na célula fotovoltaica são observados alguns processos de perda de energia que interferem na eficiência do dispositivo, como a perda de energia eletromagnética (luz incidente) e elétrica (ddp obtida), esquematizados na Figura abaixo:

Figura 10 - Representação dos mecanismos de conversão e perda de energia que ocorrem simultaneamente em um dispositivo fotovoltaico.



Fonte: IBALDO, 2010.

Em virtude destes processos de perda de energia que ocasionam a diminuição de eficiência, como em dispositivos monocamadas (na qual a dissociação dos *excitons* não ocorre muito facilmente, uma vez que ambas as cargas positivas e negativas fotoexcitadas passam por meio do mesmo material), as perdas de recombinação são elevadas. A introdução de heterojunção aceitador/doador de elétrons para aumentar a dissociação dos *excitons* foto gerados permitiu diferentes arquiteturas serem elaboradas (bicamada e heterojunção) como possíveis soluções para a construção de dispositivos mais eficientes. Benefícios diferentes podem ser esperados a partir destas estruturas. (IBALDO, 2010):

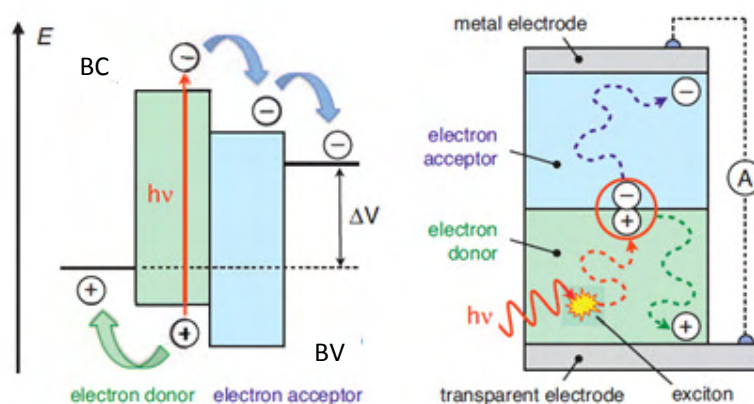
- Eficiente dissociação do *exciton* usando material doador/aceitador de elétrons;
- Melhoria das condições de absorção de fóton se os dois materiais orgânicos coincidem com o espectro da luz visível;
- O uso de bicamadas permite transporte de carga em camadas separadas, o que diminui a probabilidade de recombinação de cargas. No entanto, o domínio ativo, ou seja, a interface doador/aceitador, ainda é muito pequena e somente *excitons* perto da camada de depleção podem tornar-se dissociados.

Os dispositivos de bicamada são construídos usando duas camadas fotossensíveis entre os eletrodos. Os dois materiais devem ter diferentes valores de eletroafinidade para promover a dissociação de *exciton* nas interfaces entre eles. Dispositivos de bicamadas podem ser formados por junções do tipo polímero/polímero e polímero/molécula, nas quais uma camada doa elétrons para a outra quando submetidas a excitação óptica. (YAMAMOTO, 2010).

Na célula, se a banda de condução do aceitador é suficientemente menos elevada do que a a banda de condução do doador, o elétron excitado vai relaxar par banda de condução do aceitador e assim ocorre a separação do buraco. A diferença entre as camadas de condução é ideal para a separação de carga na interface doador-aceitador de elétrons. (BERNEDE, 2008).

A Figura 11 mostra um esquema de um dispositivo de bicamada e o seu diagrama de níveis de energia esquematizando a transferência de elétrons de um polímero semiconductor para a molécula de  $C_{60}$ . A linha pontilhada indica um esquema da distribuição da intensidade luminosa dentro do dispositivo. Para que se obtenha o máximo da eficiência de fotoconversão, a absorção de luz deve ser próxima a interface de dissociação dos *excitons*. (PUNZI et al., 2010).

Figura 11 – Estrutura de bicamada para um dispositivo fotovoltaico e a representação da transferência de elétron do doador para o aceitador através do diagrama de energia. (BC banda de condução) e (BV banda de valência).

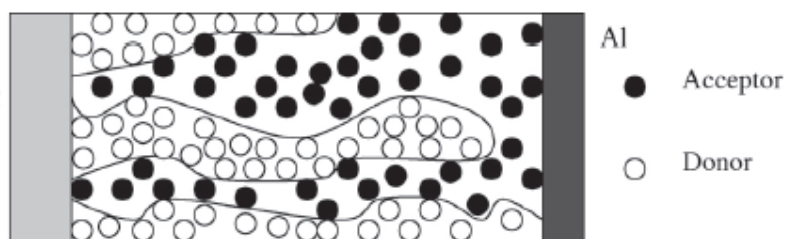


Fonte: PUNZI et al., 2010.

Outra abordagem a respeito da melhoria em eficiência dos dispositivos é a mistura de materiais com valores adequados de eletroafinidade. Desta maneira, as

interfaces doadoras/aceitadoras, onde ocorrem as dissociações dos *excitons*, são distribuídas em todo o volume da camada ativa (interface), formando a estrutura de heterojunção (Figura 12) . Desta maneira, a dissociação das cargas é facilitada pelo aumento interfacial de regiões doadoras/aceitadoras, nas quais a maioria dos *excitons* podem alcançar. (PUNZI et al., 2010).

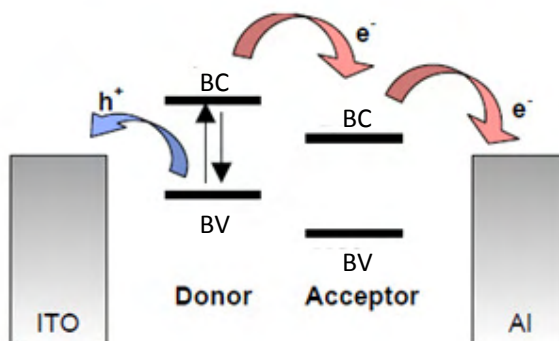
Figura 12 – Corte transversal da estrutura de um dispositivo de heterojunção baseado na mistura de um polímero doador de elétrons com um material aceitador de elétrons.



Fonte: BERNEDE, 2008.

Na Figura 13 é ilustrado o conceito da heterojunção. A molécula doadora é excitada (seta para cima) e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução deixando um buraco para trás. O elétron e o buraco podem recombinar-se (seta para baixo) produzindo luminescência, ou podem se dissociar. Se a banda de condução do aceitador é suficientemente menor que a banda de condução do doador, o elétron excitado relaxa para a banda de condução do aceitador e, neste caminho, separa-se do buraco. (SPANGGAARD; KREBS, 2004).

Figura 13 - Dissociação do *exciton* na interface doador-aceitador. O elétron vai para a camada aceitadora enquanto que os buracos ficam na camada doadora. (BC banda de condução) e (BV banda de valência).



Fonte: SPANGGAARD; KREBS, 2004.

Um dos materiais mais utilizados como camada aceitadora em um dispositivo formado por uma heterojunção é a molécula de fulereno ( $C_{60}$ ). Essa molécula tem um alto valor de eletroafinidade e possui uma alta condutância elétrica. A transferência de elétrons de polímeros conjugados para o  $C_{60}$  ocorre muito mais rápida em comparação com a recombinação radioativa. (SPANGGAARD; KREBS, 2004; BERNEDE, 2008).

Até a data, a mais elevada eficiência das estruturas de heterojunção chegou a 7-8% quando compostas por polímeros e derivados de fulereno, eficiência mais elevada que dispositivos de mono e bicamadas. A grande interface entre o doador e o aceitador de elétrons, e a formação de redes interpenetrantes em nanoescala servem como vias de transporte de carga eficientes que são considerados importantes para o desempenho elevado em OSCs. (IZAWA, S.; HASHIMOTO, K.; TAJIMA, 2011).

No entanto, a otimização da morfologia da separação de fase doador-aceitador de elétrons não é termodinamicamente estável e evolui com o tempo, com a formação de aglomerados de fulereno, tendo uma diminuição progressiva de sua performance. Isto faz com que ocorra uma baixa reprodutibilidade do dispositivo e um aumento do custo de fabricação, pois torna difícil o desenvolvimento de uma possível célula solar por tecnologias simples e baratas. (RONCALI, 2011).

### 1.1.3 Díades

A alternativa encontrada para resolver esse problema foi sintetizar moléculas que possuem um grupo doador ligado covalentemente por um grupo de ponte a um grupo aceitador de elétrons, as díades. Estas têm sido amplamente estudadas com o objetivo principal de separação de cargas em solução.

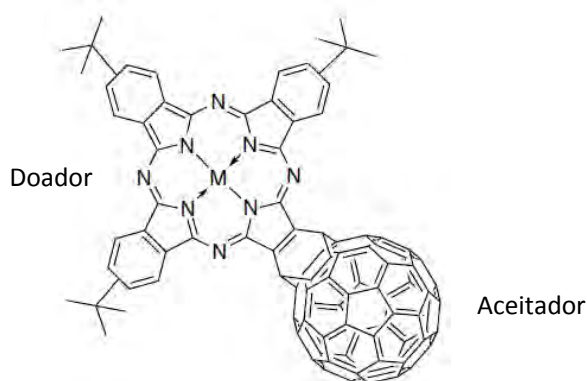
As díades têm várias vantagens sobre BHJs, quando utilizados em OSCs. O uso de um sistema molecular pode evitar os muitos problemas que ocorrem com os polímeros, tais como variação de carga, contaminação final do grupo e dificuldade na purificação. Além disso, uma vez que as moléculas doadoras e aceitadoras são conectadas uma a outra, a segregação de fase é suprimida e há maior separação de carga devido à proximidade do doador e do aceitador de elétrons. Essas características das díades habilitam a construção de OSCs de componente único, o



que é vantajoso em termos de controle da nanoestrutura e reprodutibilidade do dispositivo. (NISHIZAWA et al., 2011; IZAWA, S.; HASHIMOTO, K.; TAJIMA, 2011).

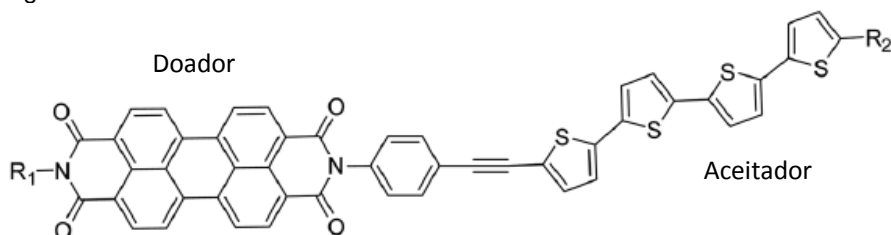
As díades têm uma fundamental aplicação na nova geração de dispositivos optoeletrônicos. Devido à transferência eletrônica do doador ao aceitador ocorrer muito rapidamente após a fotoexcitação, o que gera uma separação de cargas eficiente, resultado da estreita proximidade do doador e do aceitador, fotocorrentes mais elevadas são alcançadas em dispositivos baseados em díades. Várias díades foram sintetizadas com diferentes doadores de elétrons como, por exemplo, porfirinas (LAZARIDES et al., 2012; CHEN et al., 2010; YAMADA et al., 2010), ftalocianinas (TKACHENKO; EFIMOV; LEMMETYINEN, 2011), derivados do perileno (STANEVA et al., 2010; SEGURA; HERRERA; BÄUERLE, 2012), entre outras, possuindo como características comuns estabilidades térmica e fotoquímica, absorção da luz e duplas ligações conjugadas, que fazem com que os elétrons  $\pi$  fiquem delocalizados, facilitando a liberação de elétrons quando estes receberem energia. Também foram sintetizadas díades variando os aceitadores de elétrons em derivados dos fulerenos (TKACHENKO; EFIMOV; LEMMETYINEN, 2011), derivados dos tiofenos (SEGURA; HERRERA; BÄUERLE, 2012; BOLDUC et al., 2010), ácido cianídrico (CAO et al., 2010), entre outras. Em sequência, são mostrados exemplos de duas dessas estruturas:

Figura 14 – Estrutura de uma díade como doador de elétrons uma porfirina e como aceitador de elétrons o fulereno.



Fonte: TKACHENKO; EFIMOV; LEMMETYINEN, 2011.

Figura 15 – Estrutura de uma díade como doador de elétrons perileno e como aceitador de elétrons o oligotiofeno.

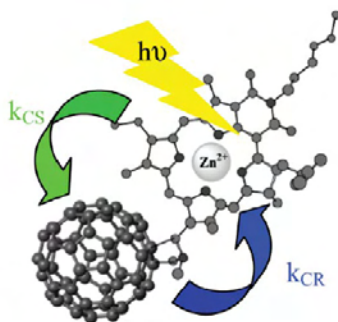


Fonte: SEGURA; HERRERA; BÄUERLE, 2012.

Algumas díades foram sintetizadas com êxito em células solares sensibilizadas por corantes, nas quais os principais grupos doadores são as aminas aromáticas, e os aceitadores os derivados do fulereno e o ácido cianoacrílico, ligados por uma ponte de grupos alquilas podendo ter conjugação ou não. (CHANG; CHOW, 2009).

Para uma melhor eficácia destes sistemas deve-se produzir um período com tempo suficiente de cargas separadas, para maximizar a taxa de separação de cargas e reduzir a taxa de recombinação das mesmas, separando as duas cargas foto geradas por uma distância adequada. Deste modo, o processo de transferência de elétrons não vai depender apenas da distância doador/aceitador, mas também, da natureza química (conjugação ou não conjugação) e física (comprimento, forma e flexibilidade) da ponte entre o doador e o aceitador. Um exemplo do funcionamento de uma díade pode ser vista na Figura abaixo. (HOFMANN et al., 2009).

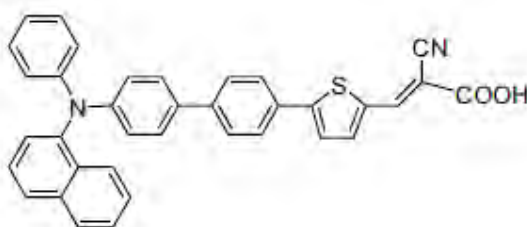
Figura 16 - Ilustração da taxa de separação (KCS) e recombinação (KCR) de cargas da díade formada pelo doador porfirina metalada de zinco e pelo aceitador fulereno.



Fonte: HOFMANN et al., 2009.

As características das moléculas que são usadas como ponte estão sendo estudadas, sendo que um exemplo desta foi proposta por Chang, que sintetizou uma díade que contém grupos arílicos como ponte (Figura 17). Observando as pontes com funções duplas, isto é, agem tanto como um cromóforo que absorve luz, e também como um canal para o transporte de cargas, um grupo ponte deve promover a absorção de luz em uma grande região de comprimento de onda e que retarde a taxa de recombinação de carga. (CHANG; CHOW, 2009).

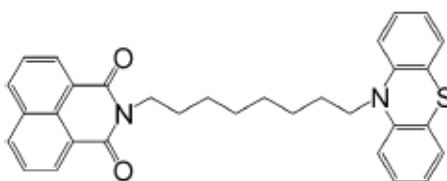
Figura 17 – Estrutura de uma díade com grupo ponte de fenílenos.



Fonte: CHANG; CHOW, 2009.

Outra díade foi sintetizada por Cho Figura 18 que utilizou outra forma de ponte com grupos de carbonos saturados, que não possui grupos cromóforos capazes de absorver luz, sendo apenas a ligação entre os grupo doades e aceitadores de eletrons. (CHO et al. 2006).

Figura 18 – Estrutura de uma díade com grupo ponte de hidrocarbonetos.



Fonte: CHO et al. 2006.

Assim a compreensão do comportamento do grupo ponte está em desenvolvimento, e varias diades foram sintetizadas com diferentes grupos de ponte como o feniletino (CHEN et al. 2002; GUPTA; RAVIKANTH, 2007), glicol (SCHUSTER et al. 2006), etileno (DÖSSEL et al. 2012), dentre outras.

### 1.2.4 A transferência de elétrons

O processo de transferência eletrônica fotoinduzida a partir de um estado inicial para um estado final é mais frequentemente interpretada pela Teoria clássica de transferência eletrônica desenvolvido por Marcus. (BENNISTON; HARRIMAN, 2006). Em uma reação de transferência simples de elétrons fotoinduzida, o estado inicial é um estado excitado do doador (D) ou aceitador (A) e o estado final é o de transferência de carga,  $D^+ + A$ .

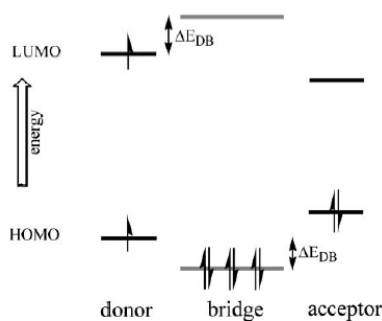
A teoria proposta por Marcus fornece a base essencial de como relacionar a taxa da constante de transferência de elétrons intramolecular ( $k_{ET}$ ) com os parâmetros termodinâmicos. Embora tenha muitas limitações importantes, a teoria clássica de Marcus é um bom ponto de partida para o projeto de pares doador/aceitador e para a compreensão da dinâmica de transferência elétrons em termos de estrutura molecular. A principal característica é dada pelo fato de que  $k_{ET}$  é proporcional a  $\exp(-\Delta G^\ddagger)$ , onde  $\Delta G^\ddagger$  é a variação na energia livre de ativação. Outro aspecto importante em relação a esta teoria é que o acoplamento eletrônico entre as porções aceitadoras e doadoras da molécula diminui exponencialmente com o aumento de separação do doador/aceitador. Isto permite a definição de um fator  $\beta$  de atenuação que representa a condutividade da ponte em contato com os orbitais. A reorganização energética contém contribuições de ambas as condições nucleares e do solvente (polar ou não polar) e pode variar em grande extensão. (BENNISTON; HARRIMAN, 2006).

#### 1.2.4.1 Super-troca e acoplamento eletrônico

A fim de exercer um eficaz controle sobre a taxa de transferência de elétrons, parece oportuno insistir em eventos intramoleculares e empregar um mecanismo através da ligação. Aqui, a transferência eletrônica entre o doador e o aceitador pode ocorrer por meio de orbitais “virtuais” localizados na ponte, mesmo que a ponte não se configure como um intermediário real no processo de transferência de elétrons. Assim, esta transferência usa o LUMO da ponte, enquanto o buraco empresta elétrons do HOMO da ponte (Figura 19). Este ponto de vista simplista envolve várias suposições aproximadas, notadamente a que considera que o doador/ponte/aceitador são espécies bem definidas, cujos orbitais moleculares

podem ser separados, e que a ponte proporciona uma superfície contínua para transferência elétrons/buraco. Assim, este mecanismo aproximado, geralmente denominado como “super-troca”, dá uma visão importante sobre a dinâmica de transferência de elétrons de longo alcance em díades moleculares com condutividade eletrônica elevada. (BENNISTON; HARRIMAN, 2006).

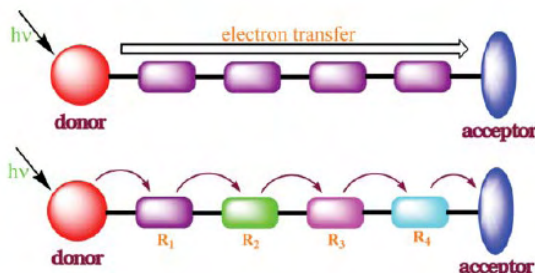
Figura 19 - Representação do mecanismo de super-troca de transferência de elétrons em uma díade doador/ponte/aceitador.



Fonte: BENNISTON; HARRIMAN, 2006.

No entanto, estudos recentes demonstraram vários casos em que a queda na taxa de elétrons é muito menor do que o previsto. Em certos exemplos, o fator  $\beta$  parece variar de acordo com o comprimento da ponte ou com a polaridade do solvente. Tais casos foram interpretados em termos de troca no mecanismo de transferência de elétrons de longo alcance para mecanismos sequenciais (ou *hopping*). Este último ocorre quando os componentes em ação na ponte atuam como verdadeiros intermediários redox. Aqui, a longa distância de transferência de elétrons é alcançada por meio de uma cascata de passos de curto alcance, cada um acontecendo por meio da super-troca, como pode ser visualizado na Figura 20. (BENNISTON; HARRIMAN, 2006; LEMMETYINEN, 2011).

Figura 20 - Comparação dos processos de transferência eletrônica de longo alcance e sequencial.

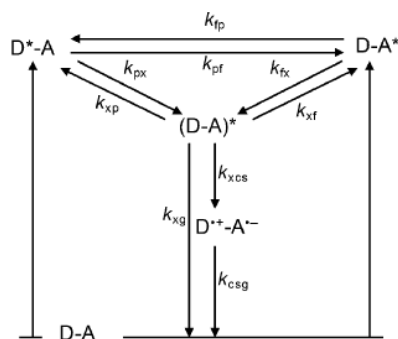


Fonte: LEMMETYINEN, 2011.

Ambos os mecanismos podem operar simultaneamente, sendo que a sua importância relativa depende das condições experimentais. O mecanismo cascata geralmente prevê uma taxa mais rápida, mas em geral, pode tornar-se incoerente quando uma série de unidades idênticas na ponte é empregada. Uma complicação adicional para estudos dos mecanismos é que a ponte raramente funciona como uma entidade eletrônica única. Assim, um condutor metálico tem uma resistividade bem definida que aumenta em proporção ao seu comprimento. Condutores moleculares compreendem uma série de orbitais discretos que oferecem um nível diferente de resistividade. O efeito é um canal descontínuo com regiões de alta e baixa condutividade. (LEMMETYINEN, 2011).

Durante a última década foram estudadas reações de transferência de elétrons fotoinduzidas de uma série de feofitinas, porfirinas e ftalocianinas-fulereno, em que os pares doadores e aceptores são covalentemente ligados uns aos outros. A característica comum de todos estes compostos é que a interação  $\pi - \pi$  no par doador/aceitador pode ter um papel importante na reação de transferência eletrônica. Praticamente em todas as moléculas estudadas os pares doador/aceitador formam um exciplexo intramolecular,  $(D-A)^*$ , como um estado transitório (Figura 21) antes da formação de um estado de cargas separadas. O exciplexo é um complexo que existe apenas em um estado excitado, o qual é comum do doador e do aceitador,  $(D + A)^*$ , isto é, um estado onde o elétron está delocalizado entre o par. Quando a distância de centro a centro do par doador e aceitador é pequena (7-10Å), ambas a formação do exciplexo e a transferência de elétrons são extremamente rápidas. As taxas tornam-se mais lentas quando a distância e as flutuações na orientação aumentam. (LEMMETYINEN, 2011).

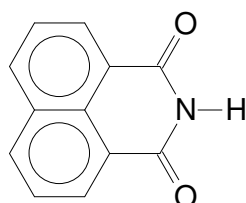
Figura 21 – Esquema geral de reação de transferência de elétrons de díades de feofitina, ftalocianina e porfirina-fulereno.



Fonte: LEMMETYINEN, 2011.

Neste trabalho foi escolhida a 1,8-naftalimida (Figura 22) para ser o grupo doador da díade, por sua propriedade espectroscópica. Uma vez que estes compostos têm excelentes propriedades de doação de elétrons, eles têm sido utilizados em muitos estudos sobre a transferência de elétron fotoinduzida. Isto deve-se ao fato de possuírem várias ligações duplas conjugadas na sua estrutura química, que são capazes de ter uma forte absorção da radiação na região da luz visível e, também, por possuírem uma grande estabilidade fotoquímica.

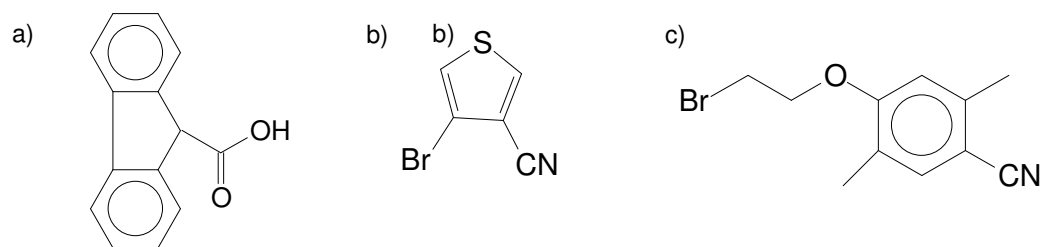
Figura 22 - Estrutura da 1H-benzo[de]isoquinolina-1,3(2H)-diona (naftalimida).



Fonte: O autor.

Por outro lado, foram escolhidos dois grupos aceitadores: um grupo derivado do fluoreno (Figura 23.a) e um do tiofeno (Figura 23.b), no quais serão adicionados grupos  $\pi$ -aceitadores de elétrons nas suas estruturas, os cianos (-CN). Estes aceitadores servirão como grupos retiradores de elétrons e serão ligados através de uma ponte de cadeia hidrocarbonica saturada..

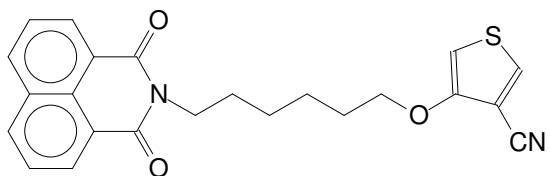
Figura 23 - Grupos derivados do (a) 9H-fluoreno-9-carboxílico (fluoreno), (b) 4-bromotiofeno-3-carbonitrilo (tiofeno) e (c) 4-(2-bromoetoxi)-2,5-dimetilbenzonitrilo.



Fonte: O autor.

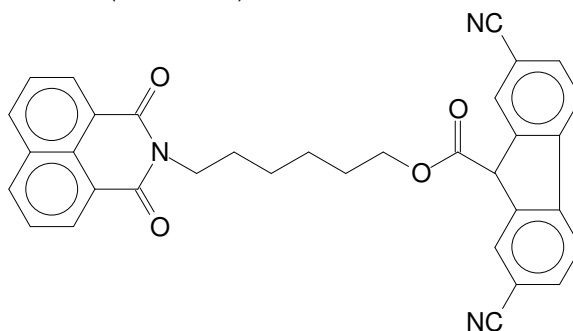
Desta maneira, as estruturas propostas das díades estão demonstradas nas Figuras 24, 25, 26 e 27 a seguir..

Figura 24 - Estrutura proposta do 4-[6-dioxo-1H-benzo [de] isoquinolin-2-(3H)-il]-hexil]-tiofeno-3-carbonitrilo (díade NCT).



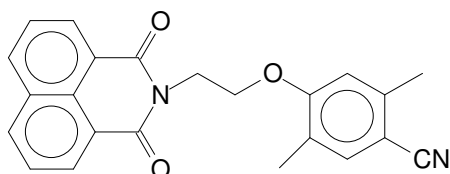
Fonte: O autor.

Figura 25 - Estrutura proposta do 6-(1,3-dioxo-1H-benzo [de] isoquinolin-2(3H-il)hexil)2,7-diciano-9H-fluoreno-9-carboxilato. (díade NCF).



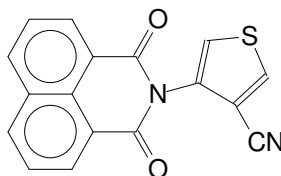
Fonte: O autor.

Figura 26 - Estrutura proposta do 4-[2-(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)etoxi-2,5-dimetil benzonitrilo (díade NFB).



Fonte: O autor.

Figura 27 - Estrutura proposta do 4(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H-il)tiofeno-3-carbonitrilo (díade NT).

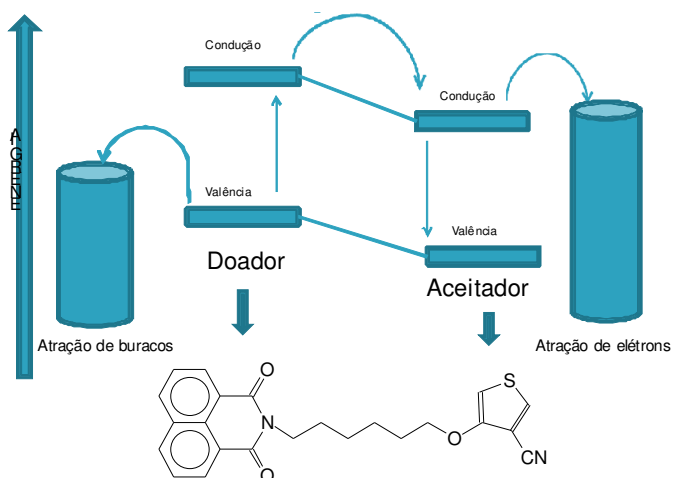


Fonte: O autor



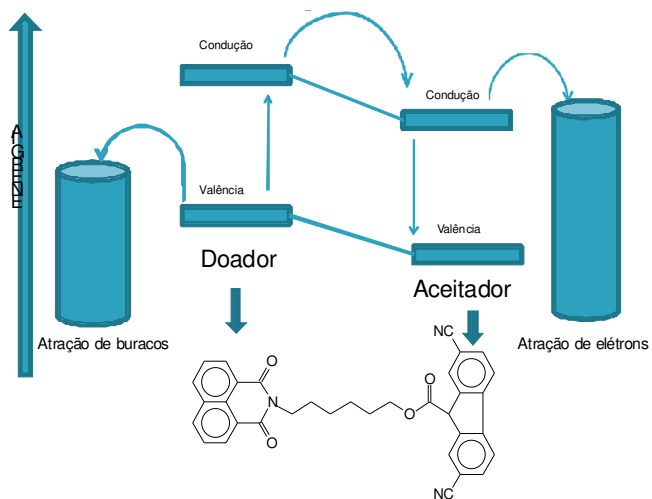
Os esquemas 1, 2, 3 e 4 abaixo representam como as díades poderão ser utilizadas nas células fotovoltaicas.

Esquema 1 – Sistema de uma célula fotovoltaica com a díade NCT.



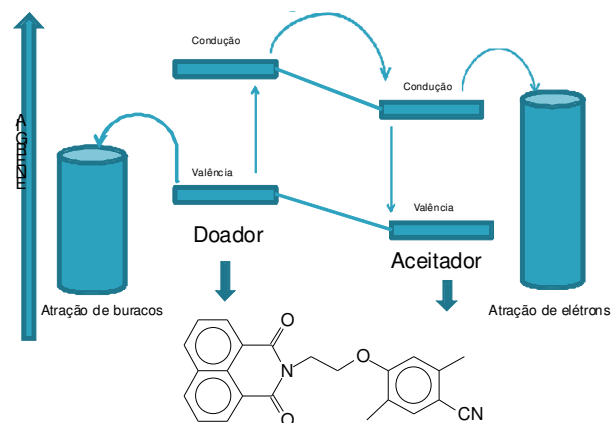
Fonte: O autor.

Esquema 2 - Sistema de uma célula fotovoltaica com a díade NCF.



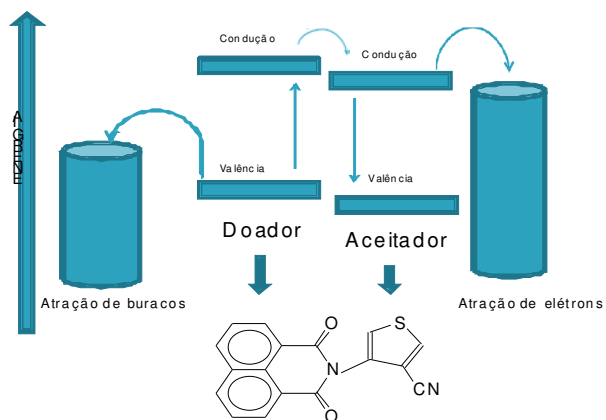
Fonte: O autor.

Esquema 3 - Sistema de uma célula fotovoltaica com a díade NCB.



Fonte: O autor.

Esquema 4 - Sistema de uma célula fotovoltaica com a díade NT.



Fonte: O autor.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVOS GERAIS**

Sintetizar estruturas díades utilizando-se como doador de elétrons o corante naftalimida e como aceitador de elétrons um derivado do tiofeno (díade NCT, Figura 24), um derivado do fluoreno (díade NCF, Figura 25), e a benzonitrila (díade NCB, Figura 26) ambos contendo grupos nitrilas, os quais têm apresentado boas características receptoras de elétrons, conectados por uma ponte de cadeia hidrocarbônica saturada. Sintetizou uma díade mantendo como doador de elétrons o corante naftalimida e como aceitador de elétrons um derivado do tiofeno (díade NT, Figura 27), sem estarem conectados por pontes de cadeia hidrocarbônica saturada.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Investigar diferentes rotas sintéticas para as estruturas díades.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 REAGENTES E SOLVENTES**

Os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio.

O método utilizado para escolha dos eluentes (descritos nas respectivas preparações) na purificação dos produtos foi à cromatografia em camada delgada (CCD ou TLC), utilizando placas obtidas a partir de cromatofolhas de alumínio impregnadas com sílica gel 60 F254.

As cromatografias em coluna foram realizadas utilizando-se sílica-gel Aldrich (70 - 230 mesh).

#### **3.2 SÍNTESE DAS DÍADES**

Todas as etapas das quatro rotas de síntese estão detalhadas abaixo:

##### **3.2.1 Síntese da díade NCT**

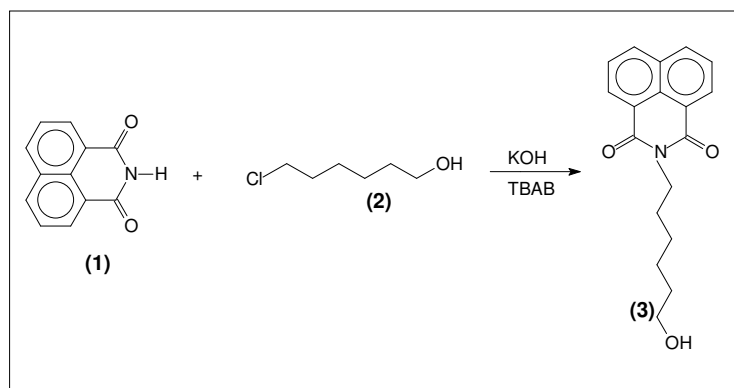
###### **3.2.1.1 – Etapa 1 / Obtenção do precursor 3**

Primeiramente testou-se a solubilidade da naftalamida em diversos solventes: etanol, acetona, metanol, ácido acético, dimetilformida, água, hexano, tolueno e tetrahydrofurano.

Assim nesta primeira etapa, a um balão 125 mL foram misturadas (1 g, 0,005 mol) de naftalimida, (0,565 g, 0,01 mol) de hidróxido de potássio (KOH) e (0,322 g, 0,001 mol) de brometo de tetrabutilamônio (TBAB) em 30 mL de água destilada. A solução resultante foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 15 minutos. Em seguida, adicionou-se gota a gota (0,85 mL, 0,0063 mol) de 6-cloroexanol. A mistura reacional foi mantida sob refluxo e agitação magnética por 24 horas. (Adaptado CHANG; et al. 2006). Ao final desse tempo, foram adicionados 30 mL de dimetilformamina (DMF) à solução, e manteve-se a agitação e o refluxo por mais 24 horas. A mistura reacional foi transferida a um funil de separação e foi extraído com 30 mL de  $\text{CHCl}_3$ . A fase orgânica foi lavada com uma solução aquosa saturada de NaCl (3x40 mL) e depois com água destilada (3X40 mL). Por fim, à fase orgânica resultante adicionou-se o agente secante carbonato de sódio ( $\text{CaCO}_3$ ) anidro por 24 horas, filtrou-se novamente e rotoevaporou-se o solvente para obter o 2-(6-hidroxi-hexil)-1H-benzo[de]iso-quinolina-1,3(2H)-diona como um sólido branco.

O produto foi purificado por cromatografia em coluna com sílica utilizando como eluente uma mistura de diclorometano e metanol (95/5) resultando 0,280 g (0,000942 mol) com rendimento de 19% e ponto de fusão na faixa de 327 – 336 °C.

Esquema 5 – Rota sintética do precursor 3.



Fonte: O autor.

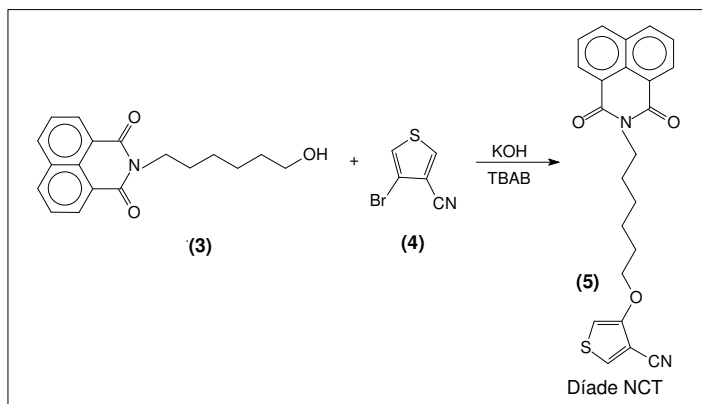
### 3.2.1.2 Etapa 2 / Obtenção do produto 5 (díade NCT)

Em um balão de fundo redondo de 125 mL adicionou-se o precursor 3 (0,150 g, 0,0005 mol), (0,112 g 0,0006 mol) de tiofeno, (0,028 g 0,0005 mol) de KOH e (0,0160 g, 0,00005 mol) de TBAB em 30 mL de água destilada. A reação procedeu-se com agitação e refluxo por 24 horas, a temperatura de 100°C. (Adaptado CHANG; et al. 2006).

Após completada a reação, solução resultante foi extraído com 30 mL de CH<sub>3</sub>Cl. A fase orgânica foi lavada com uma solução aquosa saturada de NaCl (3x40 mL) e água destilada (3X40 mL), sucessivamente. A fase orgânica foi seca com CaCO<sub>3</sub> anidro por 24 horas, filtrada e rotoevaporada.

O produto foi purificado por cromatografia em coluna (eluente diclorometano/metanol 95/5) resultando em 0,0654 g apenas do precursor 3 não obtendo a díade NCT.

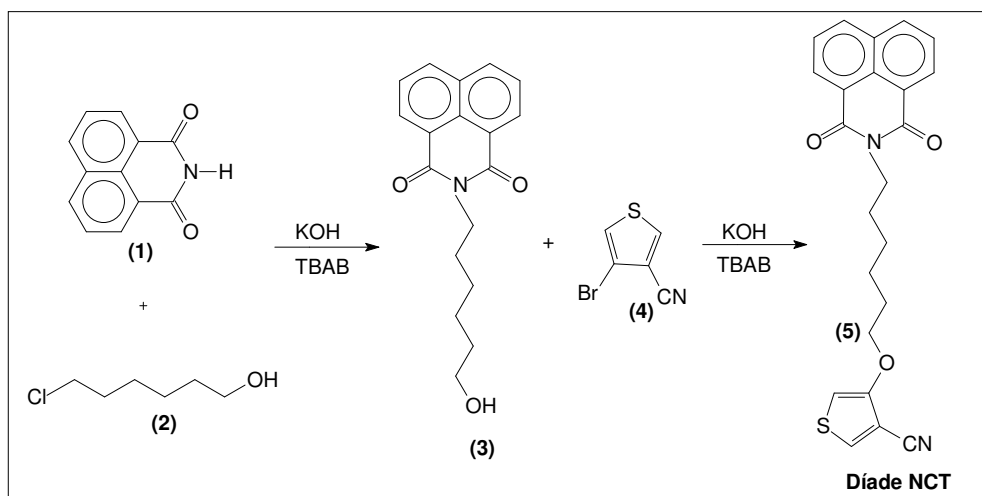
Esquema 6 – Rota sintética da etapa 2 do produto 5 (díade NCT).



Fonte: O autor.

A díade NCT foi sintetizada de acordo com o esquema abaixo.

Esquema 7 – Rota sintética da díade NCT.



### 3.2.2 Síntese da díade NCF

#### 3.2.2.1 Etapa 1 / Obtenção do produto 7

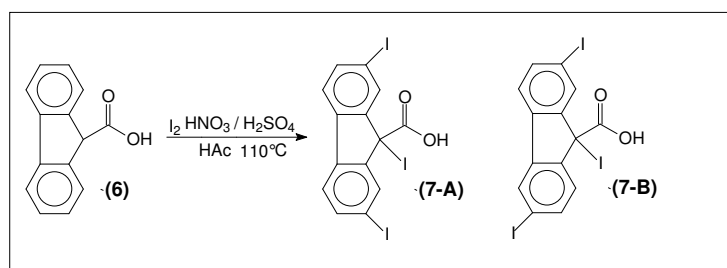
A um balão de três bocas com capacidade para 250 mL acrescentou-se (1 g, 0,005 mol) de fluoreno, (1,96 g, 0,0078mol) de iodo ( $I_2$ ), 9 mL de ácido acético e 1 mL de tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ). A este balão, adaptou-se um condensador de refluxo e aqueceu-se a mistura, sob agitação, até 110°C.

Utilizando um funil de adição, adicionou-se gota a gota, uma solução contendo 0,8 mL de ácido nítrico, 1,6 mL de ácido sulfúrico e 18 mL de ácido acético. Após essa adição deixou-se a mistura em refluxo por 6 horas.

Ao final das 6 horas deixou-se a mistura atingir a temperatura ambiente e dobrou-se o seu volume utilizando água destilada. Em seguida, filtrou-se o precipitado obtido, lavando este com três porções de uma solução de bissulfito de sódio ( $NaHSO_3$ ). (GARCIA, 2002).

A purificação do produto foi realizada por cromatografia em coluna (Acetato de etila) resultando em dois produtos (7-A) e (7-B) com de rendimento total de 60%, com uma proporção maior do composto (7-B). Os pontos de fusão dos dois compostos são 285 – 302 °C (7-A) e 301 – 317 °C (7-B).

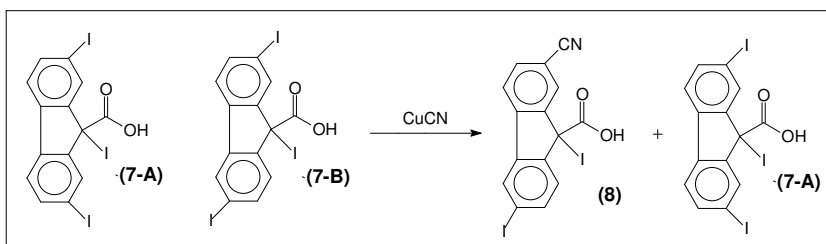
Esquema 8 – Rota sintética do produto 7.



Fonte: O autor.

### 3.2.2.2 Etapa 2 / Obtenção do produto 8

Esquema 9 – Rota sintética do produto 8.



Fonte: O autor.

Em um balão de fundo redondo de 150 mL foram adicionados (0,915 g, 0,00156 mol) do precursor 7-B obtido na etapa anterior, dissolvido em 20 mL de DMF, juntamente com uma proporção de 3:1 de cianeto cuproso (CuCN) (0,436 g 0,0049 mol) em relação ao precursor 7-B. O sistema foi montado sob atmosfera de nitrogênio, e com auxílio de um agitador magnético e aquecimento deixou-se a reação em refluxo durante 24 horas. Em seguida, com a solução a temperatura ambiente, adicionou-se aproximadamente 20 mL de uma solução saturada de etilenodiaminotetraacético (EDTA). A mistura foi deixada sob agitação por mais 24 horas e, então, filtrada. (Adaptado GARCIA, 2002).

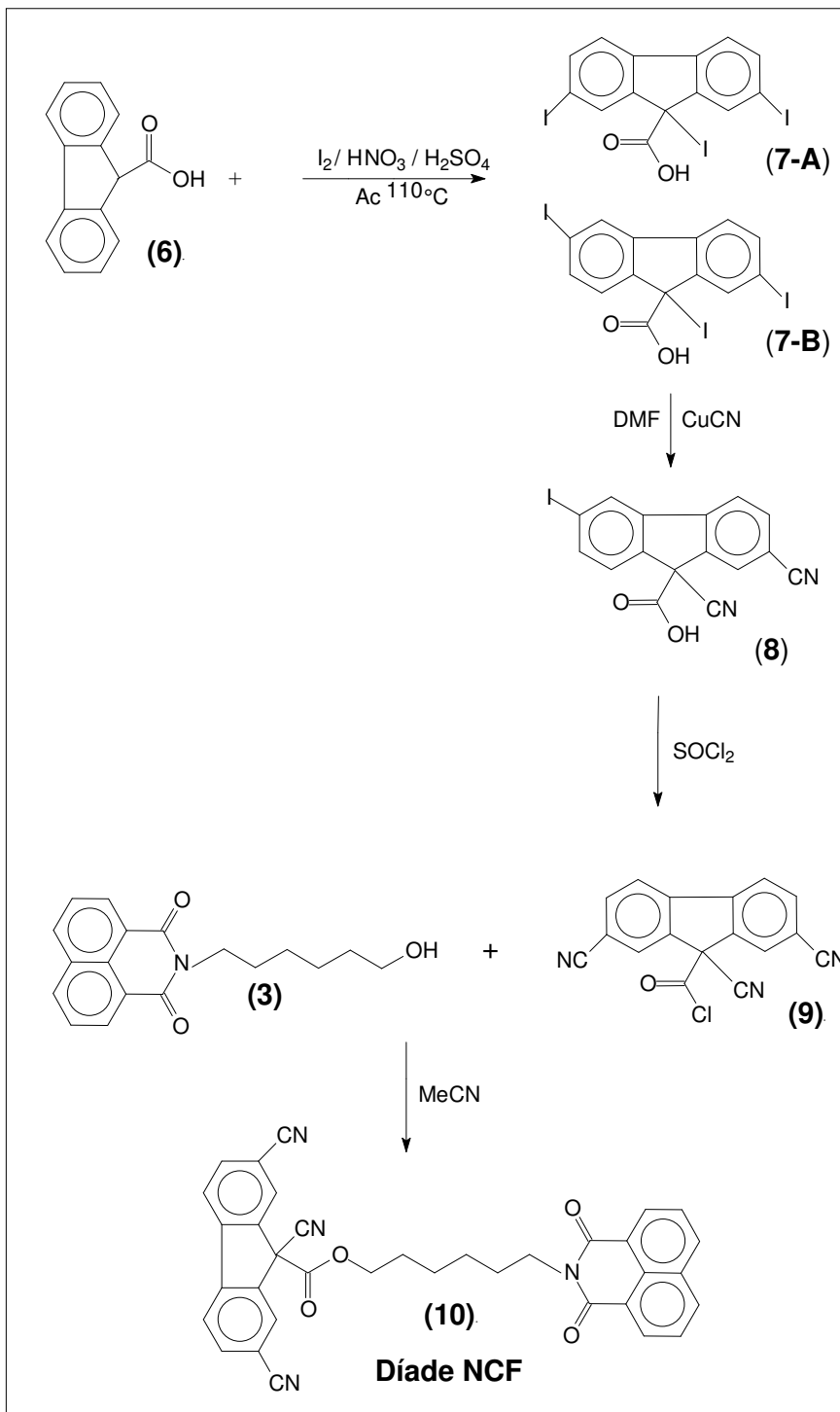
Somente depois a mistura reacional foi transferida a um funil de separação, onde inicialmente, extraiu-se a fase orgânica com o  $\text{CHCl}_3$  e, depois com uma solução aquosa saturada de NaCl (3x20 mL) e água destilada (4x20 mL). Filtrou-se mais uma vez e adicionou-se o agente secante  $\text{CaCO}_3$  anidro. Por fim, a mesma foi filtrada novamente e o solvente foi rotoevaporado.

A purificação do produto foi realizada por cromatografia em coluna (eluente clorofórmio) resultando em 0,147 g do precursor 8 e o seu ponto de fusão foi de 264 – 277 ° C.



A proposta de síntese da díade NCF está no esquema abaixo:

Esquema 10 – Rota sintética da díade NCF.



Fonte: O autor.

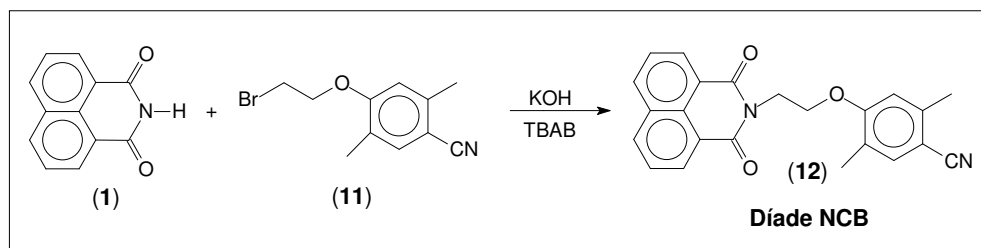
### 3.2.3 Síntese da díade NCB

Em um balão de 200 mL adicionou-se (0,25 g, 0,00109 mol) de naftalimida, (0,23 g, 0,0009 mol) de benzonitrila, (0,076 g, 0,00135 mol) de KOH e (0,144 g, 0,00045 mol) de TBAB em 100 mL de água destilada e 50 mL de THF. A reação procedeu-se com agitação e refluxo por 24 horas, a temperatura de 60°C.

Após completada a reação, evaporou-se o THF da solução e o produto foi extraído com 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A fase orgânica foi lavada com uma solução aquosa saturada de NaCl (3x40 mL) e depois com água destilada (3X40 mL). A solução resultante foi seca com CaCO<sub>3</sub> anidro por 24 horas, filtrada e rotoevaporada, com a obtenção da díade NCB.

O produto foi purificado por cromatografia em coluna (eluente diclorometano) com rendimento de 15%.

Esquema 11 – Rota sintética da díade NCB.



Fonte: O autor.

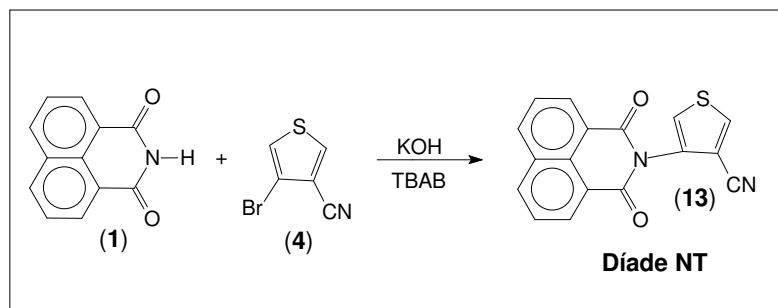
### 3.2.4 Síntese da díade NT

Para a síntese da díade NT, em um balão de 100 mL adicionou-se (0,295 g, 0,0015 mol) de naftalimida, (0,300 g, 0,0015 mol) de tiofeno, (0,338 g, 0,0018 mol) de KOH e (0,048 g, 0,00015 mol) de TBAB em 30 mL de água destilada e 30 mL de DMF. A reação procedeu-se com agitação e refluxo por 24 horas, a temperatura de 100°C. (Adaptado CHANG; et al. 2006).

Após completada a reação, o produto foi extraído com 30 mL de CHCl<sub>3</sub>. A fase orgânica foi lavada com uma solução aquosa saturada de NaCl (3x40 mL) e água destilada (3X40 mL), sucessivamente. A solução resultante foi seca com CaCO<sub>3</sub> anidro por 24 horas, filtrada e rotoevaporada.

O produto foi purificado por cromatografia em coluna (eluentes diclorometano/metanol 95/5) resultando em 0,178g da naftalamida não ocorrendo a formação da díade NT.

Esquema 12 – Rota sintética da díade NT.



Fonte: O autor.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

Todos os compostos foram analisados por meio de medidas de ponto de fusão, e medidas de espectroscopia na região do infravermelho (IV) e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A caracterização espectroscópica dos compostos obtidos será realizada como descrito a seguir.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram adquiridos em um espectrômetro Bruker AVANCE III operando a 600,13 MHz e espectrômetro Bruker AVANCE operando a 400,13 MHz para o núcleo de  $^1\text{H}$  alocados na Universidade Estadual de Campinas e na Universidade Estadual de Ponta Grossa, respectivamente. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram expressos por parte por milhão (ppm) tendo como referência interna o clorofórmio, acetona e o dimetilsulfoxido deuterados (7,25, 2,05 e 2,50 ppm respectivamente) A multiplicidade das bandas de absorção dos hidrogênios nos espectros foram reportados como: s = simplete, d = duplete, t = triplete, dd = duplo duplete, dt = duplo triplete e m = multiplete. As constantes de acoplamento ( $J$ ) em Hz.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos na faixa de 400 a  $4000\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ , com pastilhas de KBr, utilizando-se um espectrômetro SHIMATZU FT-IR- Prestige-21, localizado no Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para interpretação dos dados de IV

foram analisados os número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção apresentadas nos espectros.

O ponto de fusão foi determinado pelo aparelho digital MQAPF-301 localizado na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

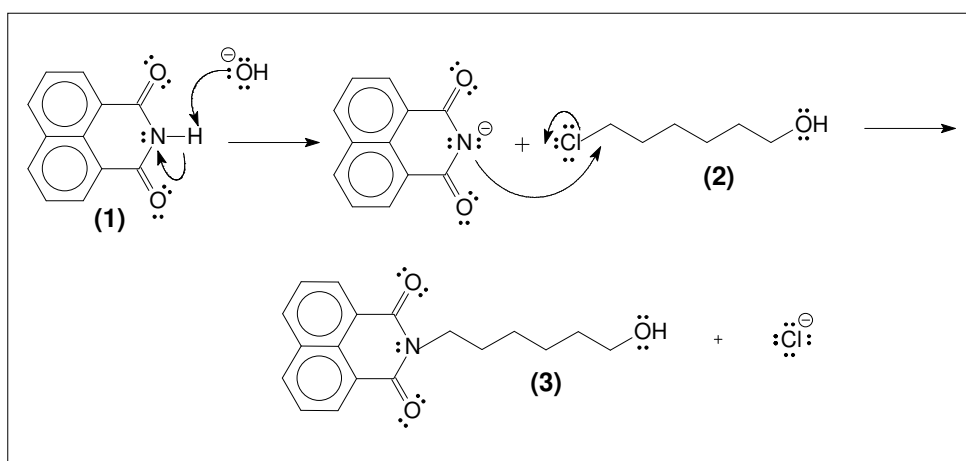
### 4.1 Obtenção da díade NCT

#### 4.1.1 Reação de obtenção do precursor 3

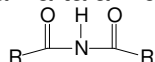
A reação descrita para a primeira etapa da díade NTC (seção 3.2.1.1), teve o objetivo de adicionar uma cadeia lateral contendo seis carbonos  $sp^3$  ao anel aromático através da substituição do hidrogênio do grupo NH, cadeia esta de tamanho 6,542 Å, calculado com o programa Gaussian 03. (FRISCH et al. 2004). Este comprimento tem um valor próximo ao descrito na literatura (entre 7 e 10 Å), onde as feofitinas, porfirinas e ftalocianinas-fulereno tiveram a formação do exciplexo e a transferência de elétrons extremamente rápidas. (LEMMETYINEN, 2011). Este fato sugere que as díades propostas nos Esquemas 1 e 2 deste trabalho poderiam funcionar em células fotovoltaicas, pois a transferência do elétron na separação do exciton seria rápida, diminuindo a sua chance de recombinação e, conseqüentemente, a emissão da luz.

O mecanismo proposto para a obtenção do precursor 3 está demonstrado na Figura 28.

Figura 28 - Mecanismo referente à obtenção do precursor 3.



Fonte: O autor.

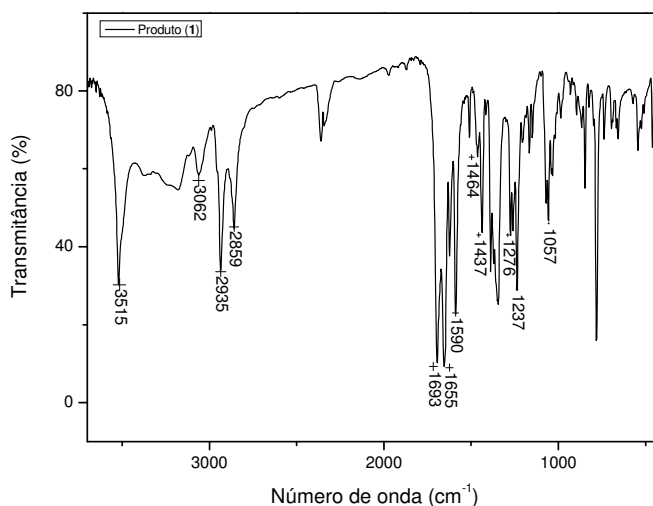
Este mecanismo está baseado na teoria ácido-base de Brönsted-Lowry. Não foi encontrado na literatura o exato  $pK_a$  do hidrogênio do grupo NH da naltalamida, mas estima-se que o mesmo tenha um valor próximo a 13, pois imidas 

possuem este  $pK_a$  para o hidrogênio ligado ao nitrogênio. (CHRIST, 2011; BORDWELL PKA TABLE, 2013). Como a naftalimida possui um hidrogênio ácido, este está sujeito a ser capturado por uma base forte, o KOH, cujo  $pK_a$  é 15,7. (SOLOMONS, 2002). Deste modo, o íon da naftalamida se torna um nucleófilo, pois o nitrogênio, carregado negativamente, reage com o 6-clorohexanol por uma reação de  $SN_2$  havendo a substituição do cloro pelo grupo naftalamida.

Inicialmente, a reação foi realizada utilizando apenas água como solvente, mas pelo fato da naftalamida ser pouco solúvel em água não ocorreu a formação do produto esperado. Apenas depois de adicionar a DMF à reação, na qual a naftalamida possui uma maior solubilidade, ocorreu à formação do produto.

Para verificar a formação do produto proposto foram analisados os dados de IV e RMN de  $^1H$ . O espectro de IV está demonstrado na Figura 29 e as principais absorções observadas, assim como seu tipo de vibração e respectivo número de onda são detalhados na Tabela 1.

Figura 29 – Espectro IV do precursor 3.



Fonte: O autor.

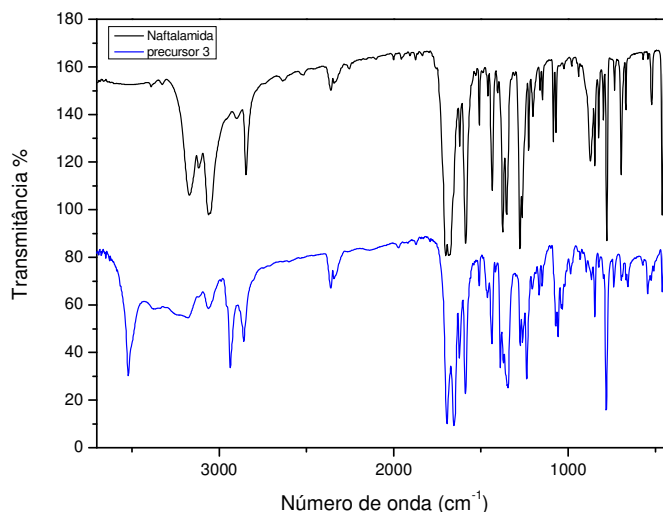
Tabela 1 - Número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do precursor 3. (SILVERSTEIN, 2000; PAVIA, 2010).

Número de onda	Tipo de vibração	Grupo funcional
3515	Deformação axial	O-H
3062	Deformação axial	C-H ( $\text{sp}^2$ )
2935	Deformação axial assimétrica	C-H (metileno)
2859	Deformação axial simétrica	C-H (metileno)
1693 e 1655	Deformação axial	C=O
1590	Deformação axial	C=C (anel aromático)
1464	Deformação angular	C=C (anel aromático)
1437	Deformação angular simétrica	C-H (metileno)
1276	Deformação angular assimétrica	C-H (metileno)
1237	Deformação angular	O-H (C-O-H)
1057	Deformação axial	C-O (C-O-H)

Fonte: O autor.

Para ter uma melhor visualização da formação do precursor 3 foram comparados os espectros de infravermelho deste com o reagente naftalamida (Figura 30).

Figura 30 – Comparação entre os espectros IV do precursor 3 e da naftalamida.



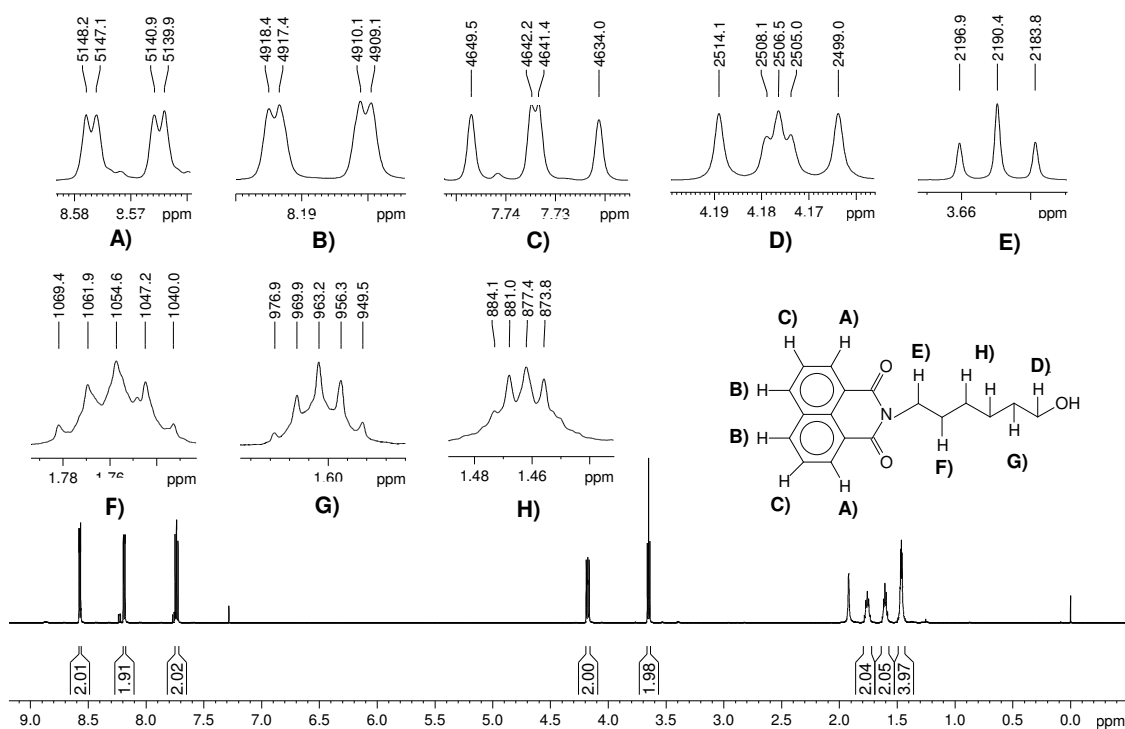
Fonte: O autor.

Ao analisar os valores das bandas obtidas na Tabela 1, e comparar os espectros da Figura 30 observou-se o aparecimento da banda de deformação axial OH na região de  $3515 \text{ cm}^{-1}$ , assim como as bandas que caracterizam a absorção do  $\text{CH}_2$ , as quais não estão presentes no espectro da naftalamida. No espectro do

produto ainda aparecem as bandas de deformação axial do N-H em  $3250\text{ cm}^{-1}$  (quase que sobreposta pela banda de OH) e de deformação angular do N-H em  $1621\text{ cm}^{-1}$ , mostrando que ainda há traços da naftalamida. Nota-se também que não aparece a banda intensa referente à ligação C-Cl no espectro do precursor 3 que fica entre  $780$  e  $540\text{ cm}^{-1}$ . Estes dados indicam uma possível mistura do reagente naftalamida com o precursor 3 no espectro de infravermelho.

A confirmação da formação do precursor ocorreu somente após a análise dos dados de RMN de  $^1\text{H}$ , cujo espectro e respectivas expansões dos sinais estão na Figura 31.

Figura 31- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) e respectivas expansões dos sinais do precursor 3.



Fonte: O autor.



Tabela 2 - Atribuições do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do precursor 3, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)	Integral	Multiplicidade	$J$ (Hz)
A	8,57	2	dd	$J_{AB}= 1,0$ $J_{AC}= 7,3$
B	8,19	2	dd	$J_{AB}= 1,0$ $J_{BC}= 8,3$
C	7,73	2	dd	$J_{AC}= 7,3$ $J_{BC}= 8,3$
D	4,20	2	dt	$J_{D-OH}= 7,6$ $J_{DG}= 6,4$
E	3,65	2	t	$J_{EF}= 6,9$
F	1,76	2	m	$J_{EF}= 6,9$
G	1,60	2	m	$J_{DG}= 6,4$
H	1,46	4	m	-----

Fonte: O autor.

Os três sinais mais desblindados que se encontram entre 7,73 e 8,57 ppm representam os hidrogênios aromáticos, cujas constantes de acoplamento são  $J_{AB}= 1,0$  Hz,  $J_{AC}= 7,3$  Hz e  $J_{BC}= 8,3$  Hz. Estes acoplamentos indicam as orientações *orto* e *meta* que os hidrogênios têm uns com os outros. O sinal em 4,18 ppm corresponde aos hidrogênios mais próximos à hidroxila ( $H_D$ ), os quais acoplam com o hidrogênio da OH ( $J_{D-OH}= 7,6$  Hz), assim como com os  $H_G$  ( $J_{DG}= 6,4$  Hz). O sinal em 3,65 ppm refere-se aos hidrogênios ( $H_E$ ) vicinais ao átomo de nitrogênio, que acoplam com os  $H_F$  com uma constante de acoplamento  $J_{EF}= 6,9$  Hz. O simplete em 1,92 ppm é referente ao hidrogênio da hidroxila e também da água, a qual foi um dos solvente da reação. Finalmente, os sinais entre 1,46 e 1,76 ppm são dos hidrogênios metilênicos F, G e H. Aliado às constantes de acoplamento e multiplicidades dos sinais, as integrais confirmam que houve a conexão da cadeia lateral à naftalimida. Entretanto, uma pequena quantidade de naftalimida também foi observada no espectro como pequenos sinais na região dos hidrogênios aromáticos, confirmando o que foi verificado pela análise do espectro de infravermelho.

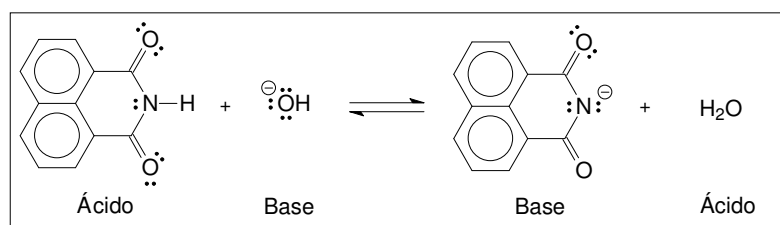
O ponto de fusão do precursor 3 está entre 327 – 336 °C, indicando a formação de um produto, pois este é diferente do ponto de fusão da naftalimida (299 °C).

Com os resultados apresentados pode-se concluir que o produto obtido foi realmente o 2-(6-hidroxi-hexil)-1H-benzo[de]iso-quinolina-1,3(2H)-diona, com um rendimento de 19%.

Este baixo rendimento foi devido a pouca reatividade da naftalamida que dificultou o desenvolvimento da reação, pois próximo ao N estão duas carbonila

retiradoras de elétrons diminuindo a reatividade do hidrogênio ligado ao nitrogênio e também às condições em que a reação ocorreu. Para haver o favorecimento da formação do produto na reação ácido-base, estes devem ser mais estáveis que os reagentes utilizados, ou seja, com uma força ácida ou básica menor que de seus respectivos precursores. Assim, as reações ácido-base sempre favorecem a formação do ácido e da base mais fracos. A razão para isso é que o resultado deste tipo de reação é determinado pela posição do equilíbrio, consequentemente, estas deslocam o equilíbrio no sentido de favorecer a formação de espécies mais estáveis. (SOLOMONS, 2002). Deste modo, um passo importante da reação proposta no trabalho para a formação do precursor 3, descrito na Figura 32, não favorece a formação dos produtos.

Figura 32 – Reação ácido-base



Fonte: O autor.

A explicação para este fato é que a naftalimida ( $pK_a$  próximo a 13) (CHRIST, 2011; BORDWELL PKA TABLE, 2013) atua como ácido, pois a hidroxila ( $pK_a$  igual a 15,7) (SOLOMONS, 2002) é uma base forte, e quanto maior é o  $pK_a$  do ácido conjugado, mais forte é a base. Consequentemente, serão formados uma base mais fraca (base conjugada da naftalamida) e um ácido mais fraco (água) que os respectivos reagentes. Entretanto, como os valores de  $pK_a$  dos reagentes são muito próximos, não há grande diferença de forças entre as espécies, e assim, a reação tem pouco favorecimento na formação do produto.

Outro fator que prejudicou o rendimento da reação foi o fato da naftalamida não ter se solubilizado totalmente durante a reação, permanecendo como um sólido no meio reacional. Por esse motivo, somente a naftalamida em solução reagiu com o 6-clorohexanol. Assim, essa grande dificuldade em encontrar um solvente em que todos os reagentes fossem solúveis e o fato do mesmo não ter sido encontrado acarretou em uma diminuição na eficiência da reação.

Desde modo, as condições em que a reação foi realizada não favoreceu a formação dos produtos, o que acarretou em um rendimento muito baixo. Além disso, outro fator que prejudicou o rendimento da reação deu-se a dificuldade em encontrar o eluente para a purificação, que mesmo após ser realizada não possibilitou a separação total do produto **1** do reagente.

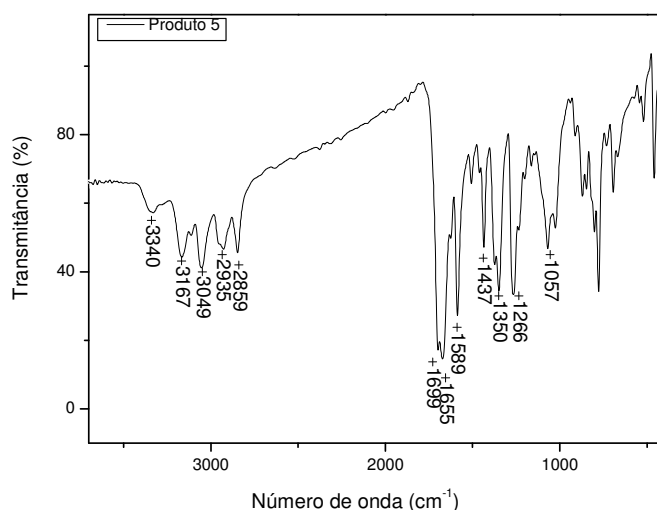
#### 4.1.2 Reação de obtenção do produto **5** (díade NCT)

Com o resultado da síntese do precursor **3** passamos para a próxima etapa, na qual uniremos o composto obtido 2-(6-hidroxi-hexil)-1H-benzo[de]iso-quinolina-1,3(2H)-diona ao tiofeno. O objetivo desta reação foi conectar o oxigênio do grupo OH (da ponta da cadeia lateral do precursor **3**) ao tiofeno, por meio da substituição do bromo do segundo reagente.

A reação teve como solventes a água e a DMF, agitação e refluxo por 24 horas a temperatura de 100°C.

A análise a respeito da formação do produto proposto foi realizada com base nos dados de IV e RMN de  $^1\text{H}$ . O espectro de IV está demonstrado na Figura 33 e as principais absorções no IV observadas, assim como seu tipo de vibração e respectivo número de onda são detalhados na Tabela 3.

Figura 33 – Espectro de IV do produto **5**.



Fonte: O autor.

Tabela 3 - Número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do produto 5. (SILVERSTEIN, 2000; PAVIA, 2010).

Número de onda	Tipo de vibração	Grupo funcional
3400 - 2800	Deformação axial	O-H
3167	Deformação axial	C-H ( $\text{sp}^2$ )
3062	Deformação axial	C-H ( $\text{sp}^2$ )
2935	Deformação axial assimétrica	C-H (metileno)
2859	Deformação axial simétrica	C-H (metileno)
1699 e 1655	Deformação axial	C=O
1589	Deformação axial	C=C (anel aromático)
1437	Deformação angular simétrica	C-H (metileno)
1350	Deformação angular	O-H (C-O-H)
1266	Deformação angular assimétrica	C-H (metileno)
1057	Deformação axial	C-O (C-O-H)

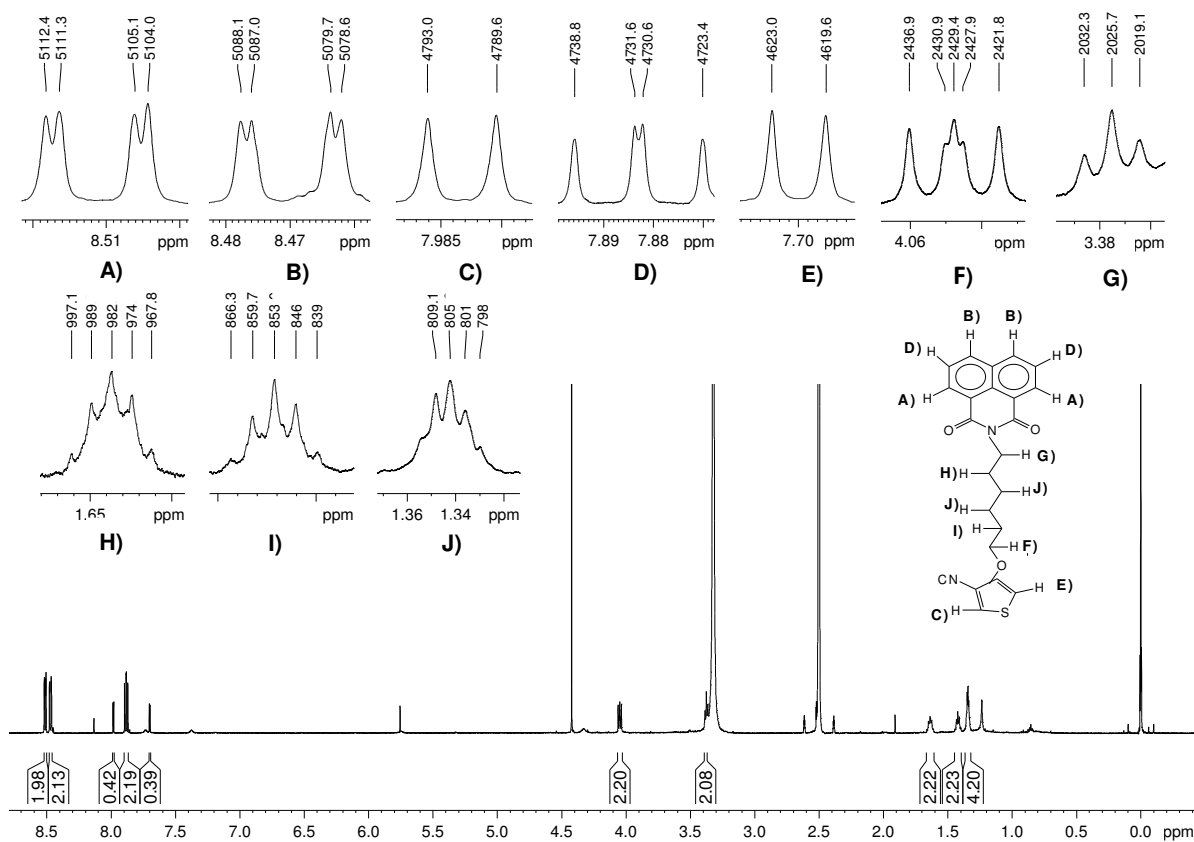
Fonte: O autor.

Ao analisar os valores das bandas obtidas na Tabela 3, nota-se a existência da banda OH na região de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , que possui uma extensão até a região próxima de  $2200 \text{ cm}^{-1}$ . São observadas em  $2935$  e  $2859 \text{ cm}^{-1}$  as bandas que caracterizam a absorção da deformação axial do  $\text{CH}_2$ . No espectro do produto nota-se a ausência das bandas de deformação axial característica da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  na região entre  $2240$  a  $2220 \text{ cm}^{-1}$  e da banda característica da ligação C-O-C do éter, na região de  $1260$  a  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , que estaria presente caso houvesse a formação do produto 5.

Somente com a análise do espectro de IV pode-se prever que não ocorreu a formação do produto 5, ou que o mesmo está em pequena quantidade em relação ao reagente da reação, pois as bandas ( $\text{C}\equiv\text{N}$  e C-O-C) que identificam o produto formado estão ausentes.

Além dos dados de IV, a análise referente à espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  nos permitiu complementar a caracterização deste composto e saber se ocorreu ou não a reação com a formação do produto esperado, cujo espectro e respectivas expansões dos sinais estão na Figura 34.

Figura 34- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 600 MHz) e respectivas expansões dos sinais do produto 5.



Fonte: O autor.

Tabela 4 - Atribuições do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto 5, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)	Integral	Multiplicidade	$J$ (Hz)
A	8,51	2	dd	$J_{AB} = 1,0$ $J_{AD} = 7,3$
B	8,47	2	dd	$J_{AB} = 1,0$ $J_{BD} = 8,3$
C	7,98	0,4	d	$J_{CE} = 3,5$ Hz
D	7,88	2	dd	$J_{AD} = 7,3$ $J_{BD} = 8,3$
E	7,70	0,4	d	$J_{CE} = 3,5$ Hz
F	4,05	2	dt	$J_{F-OH} = 7,5$ $J_{FI} = 6,4$
G	3,38	2	t	$J_{GH} = 6,9$
H	1,64	2	m	$J_{GH} = 6,9$
I	1,42	2	m	$J_{FI} = 6,4$
J	1,34	4	m	-----

Fonte: O autor.

Os dois sinais mais desblindados que se encontram em 8,51 e 8,47 ppm e o sinal em 7,88 representam os hidrogênios aromáticos, cujas constantes de acoplamento são  $J_{AB}= 1,0$  Hz,  $J_{AD}= 7,3$  Hz e  $J_{BD}= 8,3$  Hz. Estes acoplamentos sugerem as orientações *orto* e *meta* que os hidrogênios apresentam uns com os outros. Os sinais em 7,98 e 7,70 ppm correspondem aos hidrogênios C e E do tiofeno, onde sua constante de acoplamento é  $J_{CE}= 3,5$  Hz. Estes sinais e as constantes de acoplamento confirmam que o grupamento tiofeno está presente na amostra. Em aproximadamente 5,7 ppm encontra-se o sinal correspondente ao diclorometano, um dos eluentes utilizado na purificação do composto. O sinal em 4,05 ppm corresponde aos hidrogênios mais próximos à hidroxila ( $H_F$ ), os quais acoplam com o hidrogênio da hidroxila ( $J_{F-OH}= 7,5$  Hz), assim como com os  $H_I$  ( $J_{FI}$  6,4 Hz). O sinal em 3,38 ppm refere-se aos hidrogênios ( $H_G$ ) vicinais ao átomo de nitrogênio, que acoplam com os  $H_H$  com uma constante de acoplamento  $J_{GH}$  igual a 6,9 Hz. O simplete em 1,90 ppm é referente ao hidrogênio da hidroxila e também da água, um dos solventes da reação. Além destes, os sinais em 8,10 e 3,30 ppm são referentes a DMF, o outro solvente da reação. Finalmente, os sinais entre 1,34 e 1,64 ppm são dos hidrogênios metilênicos H, I e J.

O fato de que o sinal em 4,05 ppm corresponde aos hidrogênios ( $H_F$ ) mais próximos à hidroxila, e acoplam com o hidrogênio do OH ( $J_{F-OH}= 7,5$  Hz), indica que o composto possui a hidroxila na sua estrutura.

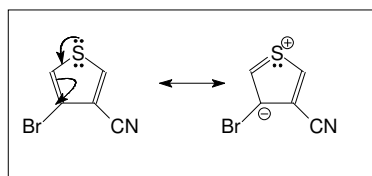
O ponto de fusão do composto 5 encontra-se entre 320 – 331 °C, sendo muito próximo ao valor do ponto de fusão do produto 1, indicando que não há um novo produto. A sua temperatura de fusão deveria ser maior devido ao mesmo possuir uma maior massa.

Aliado às constantes de acoplamento e multiplicidades dos sinais, assim como os valores das integrais dos hidrogênios do tiofeno que são menores em comparação aos dos outros sinais, e com o auxílio da análise do espectro de infravermelho, podemos afirmar que não ocorreu conexão entre os dois compostos, mas, sim, há uma mistura do precursor 3 com o reagente tiofeno.

A justificativa que pode explicar o ocorrido é que reagente tiofeno apresenta uma estabilidade semelhante ao de um anel aromático, devido à sua aromaticidade. Ao observar a ressonância eletrônica do composto (Figura 35) nota-se que em uma das estruturas de ressonância o carbono da ligação C-Br possui uma densidade negativa de elétrons e ao poder retirador do grupo ciano que atrai a densidade de

elétrons do bromo, fazendo assim que o bromo seja pouco reativo dificultando a formação do produto 5.

Figura 35- Estruturas de ressonância



Fonte: O autor.

Devido a este fator e os dados das análises de IV e de RMN de  $^1\text{H}$ , a conclusão é que reação não ocorreu.

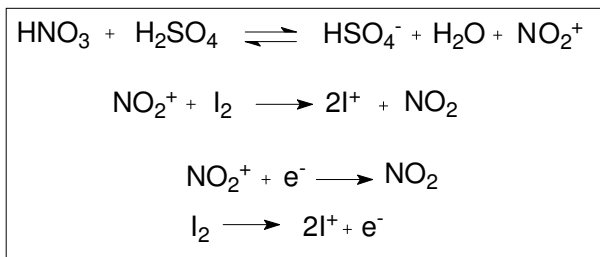
## 4.2 Obtenção da díade NCF

### 4.2.1 Obtenção do produto 7

Nesta etapa, o objetivo da reação foi adicionar átomos de iodo ao reagente fluoreno, não havendo de fato uma posição preferida para qual o iodo deva entrar.

Na reação foi realizada uma mistura dos ácidos nítrico, sulfúrico e acético para ocorrer a formação de  $\text{NO}_2^+$  (Figura 36), um agente oxidante que promoveu a oxidação do iodo molecular a  $\text{I}^+$ , por meio de uma reação de oxi-redução. Esta espécie, sendo um eletrófilo, tornou-se suscetível a reagir com as ligações dos anéis aromático do fluoreno.

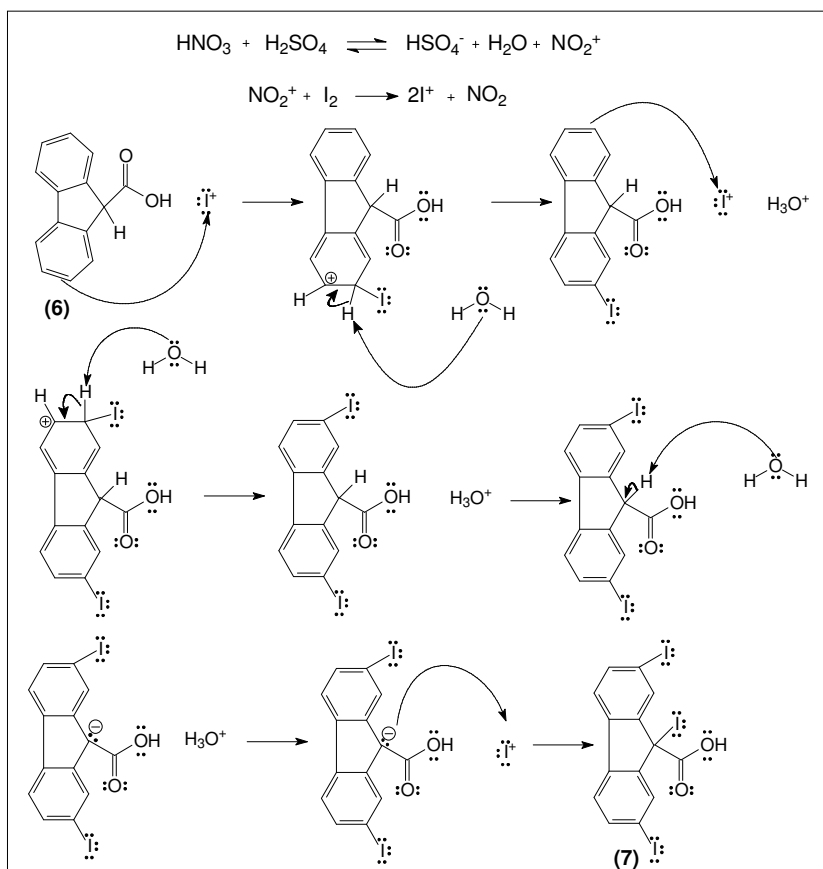
Figura 36 – Reações de formação do  $\text{I}^+$ , e semi-reações.



Fonte: O autor.

O mecanismo proposto para obtenção do produto 7 está descrito na Figura 37.

Figura 37 – Mecanismo referente à obtenção do produto 7.



Fonte: O autor.

Deste modo os elétrons da ligação  $\pi$  do anel aromático atacam o iodo (eletrófilo, que está deficiente de elétrons) o adicionando ao anel aromático. Isto se repete para a adição do segundo iodo na estrutura. Por fim, o hidrogênio ácido do fluoreno é capturado pela água (que se comporta como base), tornando o seu respectivo carbono com a carga negativa rico em elétrons, o qual reage novamente com o iodo para formar a ligação C-I.

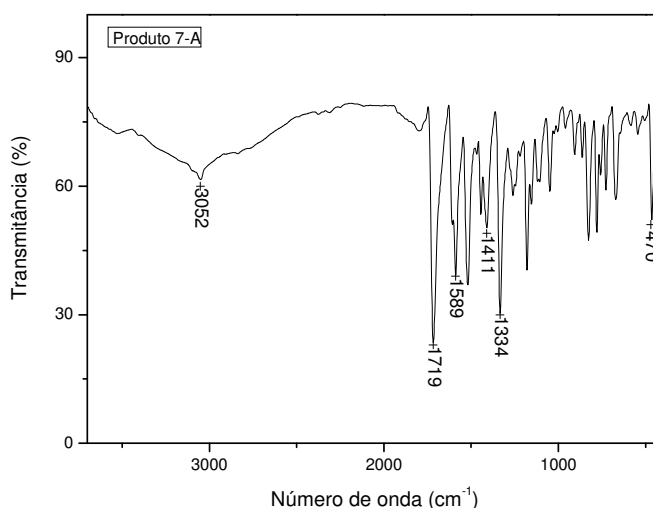
A reação foi realizada pela adição gota a gota da solução dos ácidos nítrico, sulfúrico e acético ao balão, o qual já possuía o fluoreno, o iodo e o  $\text{CCl}_4$ , utilizado como solvente, sob agitação e refluxo por 6 horas, mantendo a temperatura constante em  $110^\circ\text{C}$ . Em seguida, a solução foi filtrada sob vácuo, e ao sólido resultante foi adicionada uma solução aquosa de  $\text{NaHSO}_3$  com o objetivo de retirar o



iodo que não participou da reação. O sólido obtido foi purificado por meio de uma coluna cromatográfica, resultando dois produtos distintos 7-A e 7-B, que foram analisados por IV e RMN de  $^1\text{H}$  e estão demonstrados a seguir.

O espectro de IV do produto 7-A está demonstrado na Figura 38, onde as principais absorções são detalhadas na Tabela 5.

Figura 38 – Espectro IV do produto (7-A).



Fonte: O autor.

Tabela 5 - Número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do produto (7-A). (SILVERSTEIN, 2000; PAVIA, 2010).

Número de onda	Tipo de vibração	Grupo funcional
3130-2623	Deformação axial	O-H
3052	Deformação axial	C-H ( $\text{sp}^2$ )
1719	Deformação axial	C=O
1589	Deformação axial	C=C (anel aromático)
1411	Deformação angular	O-H (C-O-H)
1334	Deformação axial	C-O (C-O-H)
470	Deformação axial	C-I

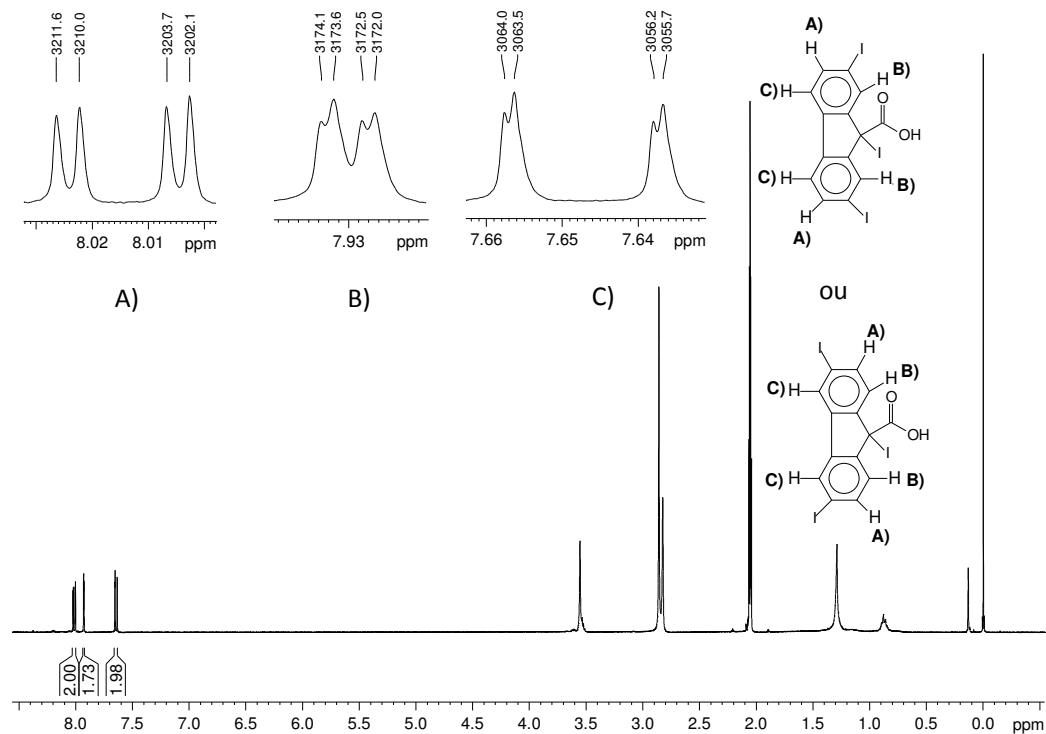
Fonte: O autor.

Ao observar o espectro da Figura 40 e os dados da Tabela 5 notam-se as bandas características do fluoreno, como a da hidroxila na faixa de  $3130\text{-}2623\text{ cm}^{-1}$ , assim como as absorções das bandas da carbonila e C=C nas regiões de  $1719$  e  $1589\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A mudança observada no espectro do produto 7-A com

relação ao do reagente foi o surgimento da banda referente a ligação C-I em  $470\text{ cm}^{-1}$ , que sugere que um ou mais iodios foram adicionados à estrutura do fluoreno.

Para avaliar quantos iodios foram ligados à estrutura, assim como suas posições, foi analisado o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , demonstrado na Figura 39.

Figura 39 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 600 MHz) e respectivas expansões dos sinais do produto 7-A.



Fonte: O autor.

Tabela 6 - Atribuições do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto 7-A, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)	Integral	Multiplicidade	$J$ (Hz)
A	8,01	2	dd	$J_{AB} = 1,6$ $J_{AC} = 7,8$
B	7,93	2	dd	$J_{AB} = 1,6$ $J_{BC} = 0,5$
C	7,64	2	dd	$J_{AC} = 7,8$ $J_{BC} = 0,5$

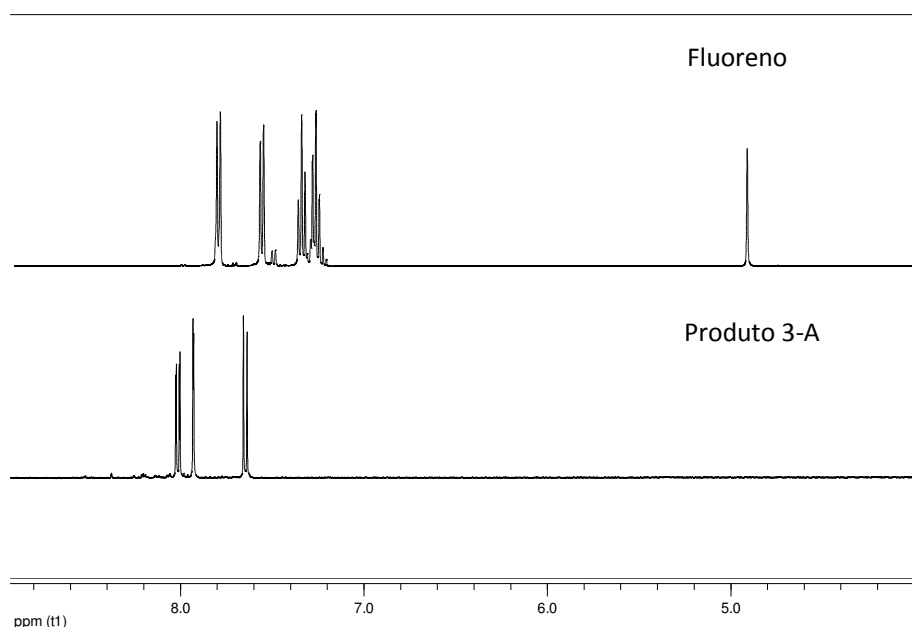
Fonte: O autor.

Ao avaliar as integrais dos sinais do espectro e os dados da Tabela 6, observaram-se três sinais na região de hidrogênios aromáticos, sendo suas integrais correspondentes a dois hidrogênios cada. Isto demonstra que dois iodios se ligaram à estrutura do fluoreno, um em cada anel aromático em posições equivalentes. O

sinal mais desblindado em 8,01 ppm é referente aos  $H_A$  estando em posição *meta* em relação ao  $H_B$  e *orto* ao  $H_C$ , com constantes de acoplamento  $J_{AB} = 1,6$  e  $J_{AC} = 7,8$  Hz. O  $H_B$  é correspondente ao sinal em 7,93 ppm que acopla em *meta* com  $H_A$  ( $J_{AB} = 1,6$  Hz) e em *para* com o  $H_C$  ( $J_{BC} = 0,5$  Hz). Finalmente, o sinal em 7,64 ppm pertence ao  $H_C$  que acopla em *orto* com  $H_A$  ( $J_{AC} = 7,8$  Hz) e em *para* com o  $H_B$  ( $J_{BC} = 0,5$  Hz). A impureza no sinal em 3,44 ppm é referente à água e, em 2,85 ppm, aos hidrogênios do ácido acético. Os demais sinais na região entre 0,1 e 1,5 ppm são equivalentes aos deslocamentos da graxa presente em algumas vidrarias empregadas na reação.

Comparando os espectros de RMN de  $^1H$  do reagente e do produto 7-A na Figura 40 observa-se que há um sinal na região de 4,96 ppm no espectro do fluoreno equivalente ao hidrogênio ligado ao carbono da posição 9 do composto. Este sinal foi substituído pelo iodo nesta posição.

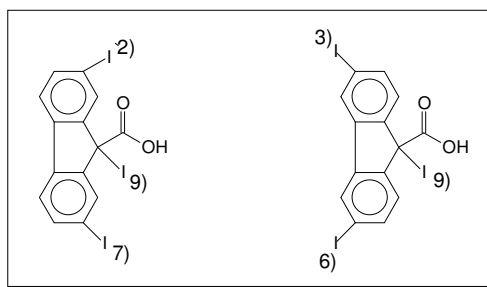
Figura 40 - Comparação dos espectros de RMN de  $^1H$  do fluoreno e do produto 7-A com suas respectivas expansões.



Fonte: O autor.

Analisando as constantes de acoplamento e multiplicidades dos sinais, assim como os valores das integrais não foi possível determinar com certeza as posições em que ocorreu a substituição pelo iodo nos anéis aromáticos, chegando a duas possibilidades de estruturas com os iodios nas posições 2, 7 e 9 ou 3, 6 e 9.

Figura 41 – Estruturas possíveis do produto 7-A.



Fonte: O autor.

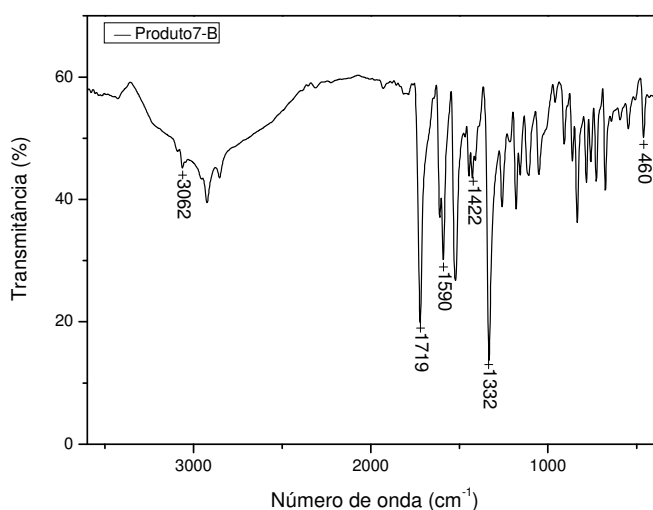
As duas possibilidades dos produtos são 2,7,9-tri-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico e o 3,6,9-tri-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico.

O ponto de fusão do produto 7-A está em uma faixa entre 285 – 302 °C, que possui um valor bem mais elevado que o do fluoreno que é de 228 °C, confirmando que há realmente um produto diferente do reagente.

Após definida a estrutura do produto 7-A foram analisados os dados obtidos das espectroscopias de IV e RMN de  $^1\text{H}$  para o produto 7-B.

O espectro de IV do produto 7-B está demonstrado na Figura 42, onde as principais absorções são detalhadas na Tabela 7.

Figura 42 – Espectro IV do produto (7-B).



Fonte: O autor.

Tabela 7 - Número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do produto (7-B). (SILVERSTEIN, 2000; PAVIA, 2010).

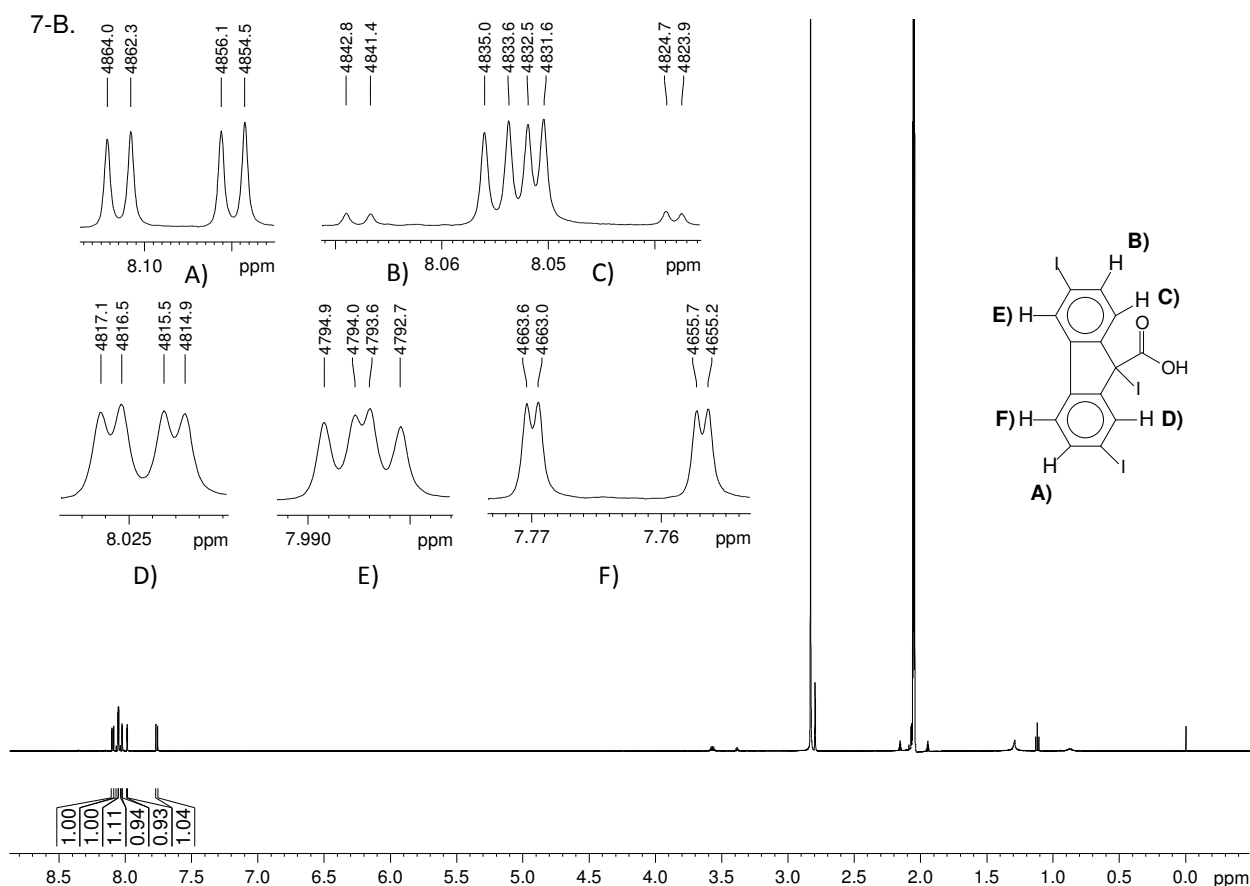
<b>Número de onda</b>	<b>Tipo de vibração</b>	<b>Grupo funcional</b>
3237-2680	Deformação axial	O-H
3062	Deformação axial	C-H ( $\text{sp}^2$ )
1719	Deformação axial	C=O
1590	Deformação axial	C=C (anel aromático)
1422	Deformação angular	O-H (C-O-H)
1332	Deformação axial	C-O (C-O-H)
460	Deformação axial	C-I

Fonte: O autor.

Ao observar o espectro da Figura 42 e os dados da Tabela 7 observam-se novamente as bandas características do fluoreno, como a OH na faixa de 3112-2823  $\text{cm}^{-1}$ , assim como as absorções das bandas C=O e C=C em 1719 e 1590  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Finalmente, a adição do iodo é sugerida pela presença da banda de estiramento referente à ligação C-I em 460  $\text{cm}^{-1}$ .

Para verificar as posições e quantos iodios se encontram na nova estrutura, foi analisado o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

Figura 43 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 600 MHz) e respectivas expansões dos sinais do produto



Fonte : O autor.

Tabela 8 - Atribuições do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto 7-B, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)	Integral	Multiplicidade	$J$ (Hz)
A	8,10	1	dd	$J_{AD} = 1,6$ $J_{AF} = 7,8$
B	8,06	1	dd	$J_{BC} = 7,7$ $J_{BE} = 1,3$
C	8,05	1	dd	$J_{BC} = 7,7$ $J_{CE} = 0,9$
D	8,02	1	dd	$J_{AD} = 1,6$ $J_{DF} = 0,5$
E	7,99	1	dd	$J_{BE} = 1,3$ $J_{CE} = 0,9$
F	7,76	1	dd	$J_{AF} = 7,8$ $J_{DF} = 0,5$

Fonte: O autor.

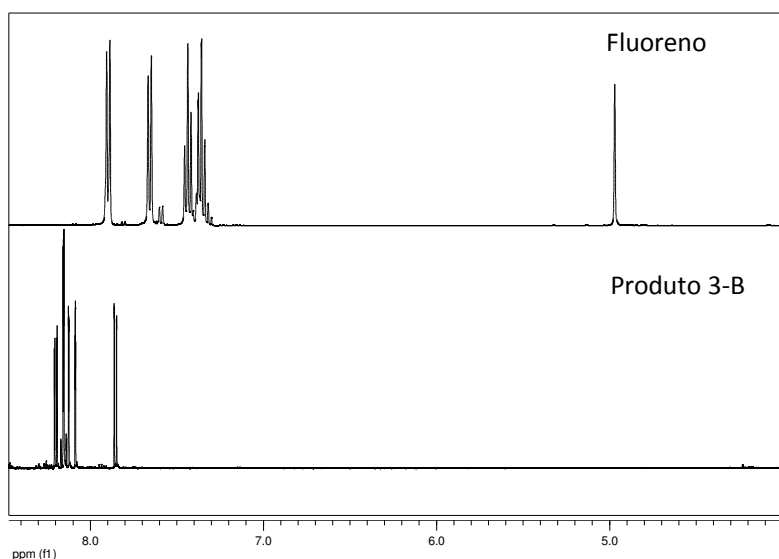
A principal diferença dos produtos 7-A e 7-B é verificada ao observar os dados da Tabela 8. Este último composto possui seis sinais na região referente dos hidrogênios aromáticos, sendo que cada sinal possui a integral igual a 1, indicando que o composto apresenta seis hidrogênios não equivalentes. O sinal mais desblindado em 8,10 ppm equivale ao hidrogênio  $\text{H}_A$  que acopla com o  $\text{H}_D$  em *meta*

( $J_{AD} = 1,6$  Hz) e em *orto* com o  $H_F$  ( $J_{AF} = 7,8$  Hz). O sinal em 8,06 ppm representa o  $H_B$  que está acoplando em *orto* com o  $H_C$  ( $J_{BC} = 7,7$  Hz) e em *meta* com o  $H_E$  ( $J_{BE} = 1,3$  Hz). Assim, determinamos as posições dos hidrogênios  $H_C$  e  $H_E$  que acoplam na posição *para* ( $J_{CE} = 0,9$  Hz) e do  $H_B$ , indicando que estão no mesmo anel aromático. De modo semelhante identificamos que os hidrogênios  $H_A$ ,  $H_D$  e  $H_F$  estão presentes no outro anel aromático, pois estes acoplam entre si.

O sinal em 3,60 ppm é da água, enquanto que em 2,70 ppm é observado o sinal referente aos hidrogênios do ácido acético, utilizados na reação e que não foram totalmente eliminados da amostra.

Ao comparar o espectro do fluoreno com o do produto 7-B na Figura 44 nota-se novamente que o sinal na região de 4,98 ppm só está presente no espectro do reagente.

Figura 44 - Comparação dos espectros de RMN de  $^1H$  do fluoreno e do produto **7-B** com suas respectivas expansões.



Fonte: O autor.

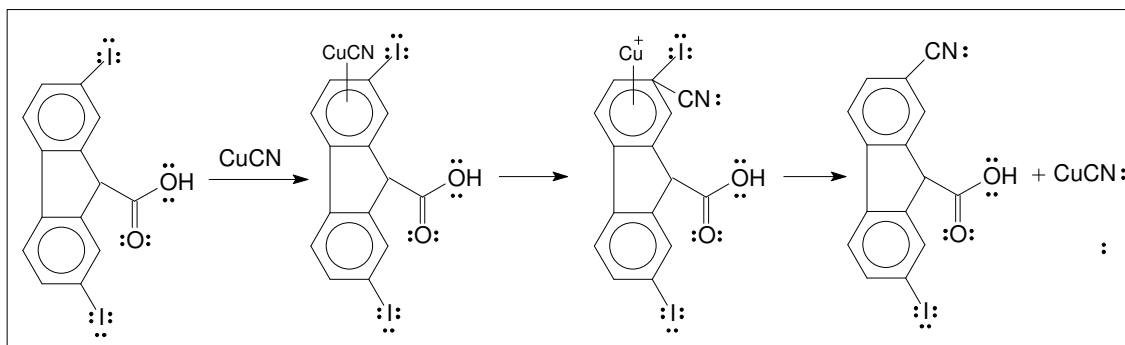
Com a análise de RMN de  $^1H$  podemos dizer que o iodo foi adicionado à estrutura do fluoreno nas posições 2, 6 e 9 formando o produto 2,6,9-tri-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico. O ponto de fusão do produto 7-B está entre 301 – 317 °C, diferente tanto do produto 7-A como do fluoreno, demonstrando que este é um outro produto.

O rendimento da reação foi de 60%, com uma proporção maior do produto 7-B.

#### 4.2.2 Obtenção do produto 8

A partir do resultado da síntese dos produtos 7-A e 7-B passamos à próxima etapa, na qual substituímos o iodo do produto formado pelo grupo  $C\equiv N$ . O mecanismo proposto para a obtenção do produto 8 é sugerido pela reação de Rosemund Von-Braun (ELLIS; ROMNEY-ALAXANDER, 1987) que está demonstrado na Figura 45.

Figura 45 – Mecanismo referente à obtenção do produto 8.

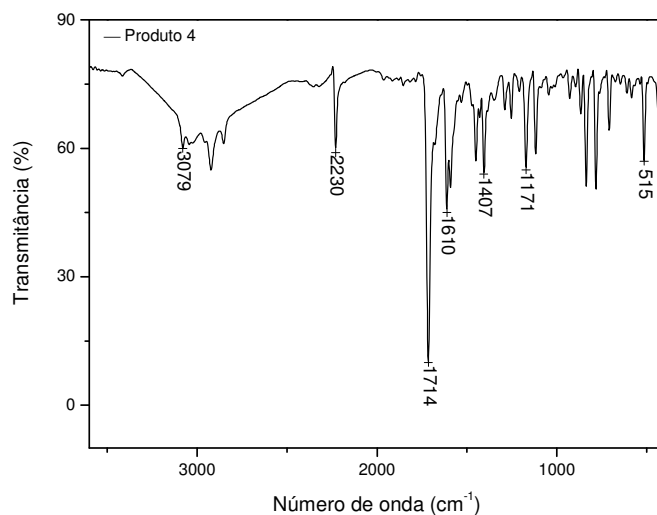


Fonte: O autor.

A reação ocorreu utilizando como reagente a mistura dos produtos 7-A e 7-B antes de serem purificados (devido à falta da vidraria correta para realizar a coluna cromatográfica) e procedeu-se em atmosfera inerte de nitrogênio, agitação, aquecimento e refluxo durante 24 horas. No decorrer da reação o cobre do reagente reage com o iodo formando o iodeto de cobre e o EDTA foi adicionado à mistura para complexar os átomos de cobre em solução que não reagiram. Ao realizar a purificação com uma coluna cromatográfica verificaram-se dois produtos: um deles foi o produto 7-A utilizado como reagente que não reagiu com o grupo  $C\equiv N$ , e o outro produto foi analisado por IV e RMN de  $^1H$  para verificar se houve a troca do iodo pela nitrila. Os dados deste segundo produto são demonstrados a seguir. O espectro de IV do produto 8 está demonstrado na Figura 46, e suas bandas são detalhadas na Tabela 9.



Figura 46 - Espectro de IV do produto 8.



Fonte: O autor.

Tabela 9 - Número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do produto (8). (SILVERSTEIN, 2000; PAVIA, 2010).

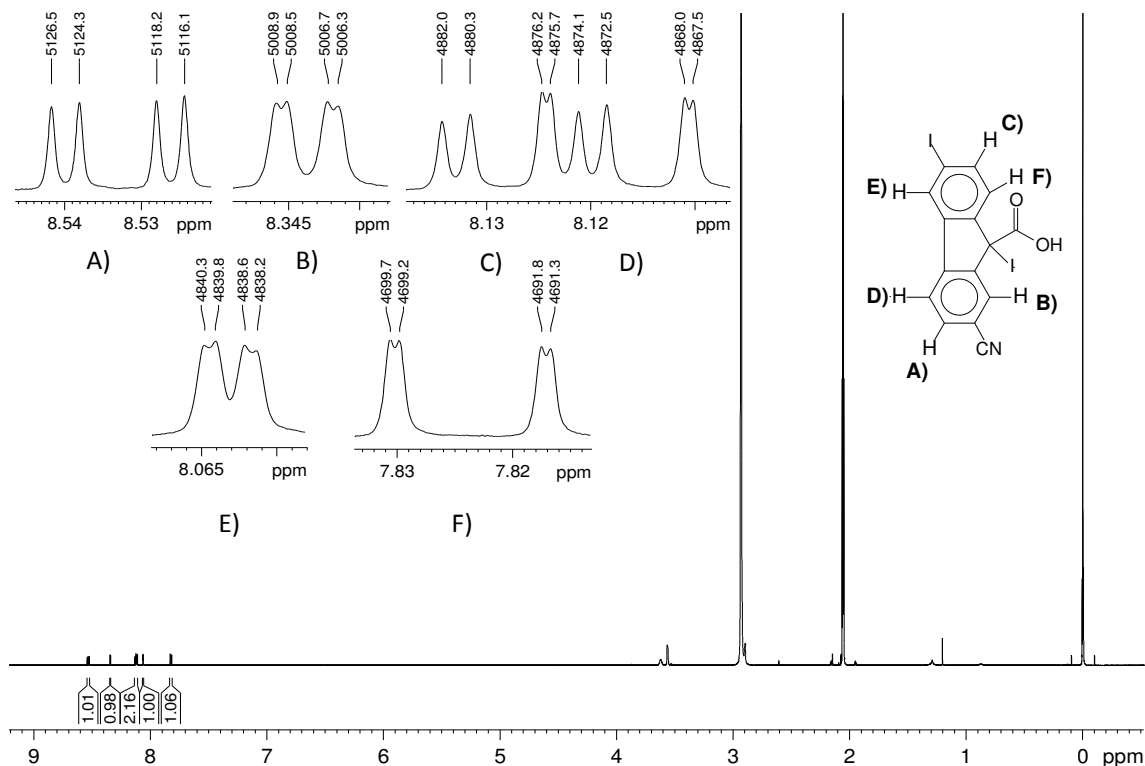
Número de onda	Tipo de vibração	Grupo funcional
3389-2610	Deformação axial	O-H
3079	Deformação axial	C-H ( $\text{sp}^2$ )
2230	Deformação axial	$\text{C}\equiv\text{N}$
1714	Deformação axial	C=O
1610	Deformação axial	C=C (anel aromático)
1407	Deformação angular	O-H (C-O-H)
1171	Deformação axial	C-O (C-O-H)
515	Deformação axial	C-I

Fonte: O autor.

Ao observar o espectro da Figura 46 e os dados da Tabela 9 observa-se novamente as bandas características do fluoreno, como o OH na faixa de 3389-2610  $\text{cm}^{-1}$ , assim como as absorções das bandas de C=O e C=C em 1714 e 1610  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. No espectro, ainda é observada a banda referente ao estiramento da ligação C-I em 515  $\text{cm}^{-1}$ , que sugere que o iodo ainda está presente na estrutura do fluoreno. A principal mudança verificada com relação aos espectros dos produtos 7-A e 7-B foi o surgimento da banda característica da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , em 2230  $\text{cm}^{-1}$ .

Com base nesses dados pode-se concluir que houve a formação do produto 8, mas para complementar a análise de IV foi analisado o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

Figura 47 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 600 MHz) e respectivas expansões dos sinais do produto **8**.



Fonte: O autor.

Tabela 10 - Atribuições do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto **8**, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)	Integral	Multiplicidade	$J$ (Hz)
A	8,53	1	dd	$J_{AB} = 2,1$ $J_{AD} = 8,2$
B	8,34	1	dd	$J_{AB} = 2,1$ $J_{BD} = 0,4$
C	8,12	1	dd	$J_{CE} = 1,6$ $J_{CF} = 7,8$
D	8,11	1	dd	$J_{AD} = 8,2$ $J_{BD} = 0,4$
E	8,06	1	dd	$J_{CE} = 1,6$ $J_{EF} = 0,3$
F	7,02	1	dd	$J_{CF} = 7,8$ $J_{EF} = 0,3$

Fonte: O autor.

O sinal mais desblindado em 8,53 ppm é referente ao hidrogênio  $\text{H}_A$  que acopla em *meta* com o  $\text{H}_B$  com um valor de  $J_{AB} = 2,1\text{Hz}$  e com o  $\text{H}_D$  em *orto* com o valor em  $J_{AD} = 8,2\text{Hz}$ . O sinal referente ao  $\text{H}_B$  em 8,34 ppm além de acoplar em *meta* com o  $\text{H}_A$  acopla-se em *para* com o  $\text{H}_D$  ppm com o valor de  $J_{BD} = 0,4\text{Hz}$  que possui o deslocamento químico de 8,11 ppm. Com os valores das constantes de acoplamento e das integrais sugerem que estes três hidrogênios estão no mesmo anel aromático.

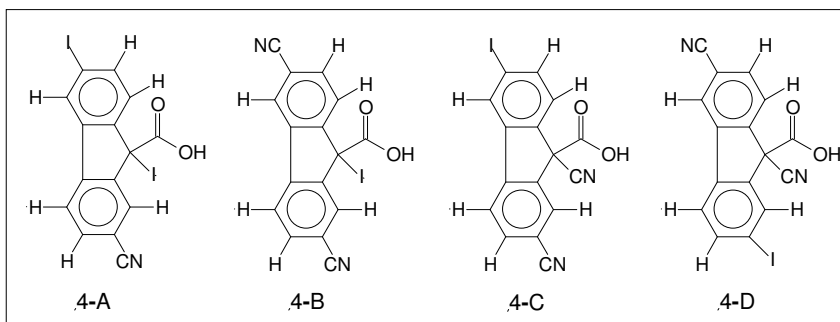
O segundo anel aromático do composto possui os outros três hidrogênios 8,12, 8,06 e 7,02 ppm, sendo H<sub>C</sub>, H<sub>E</sub> e H<sub>F</sub>, respectivamente. O H<sub>C</sub> esta acoplado em *meta* com o H<sub>E</sub>,  $J_{CE} = 1,6$  Hz e em *orto* com o H<sub>F</sub>,  $J_{CF} = 7,8$  Hz, e o H<sub>E</sub> acopla em *meta* com o H<sub>C</sub>,  $J_{CE} = 1,6$  Hz e em *para* com o H<sub>F</sub> com a  $J_{EF} = 0,3$  Hz, e finalmente o H<sub>F</sub> em *orto* com H<sub>C</sub>,  $J_{CF} = 7,8$  Hz e em *para* com H<sub>E</sub>,  $J_{EF} = 0,3$  Hz. Assim definindo as posições dos seis hidrogênios aromáticos. Como os sinais dos H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub> e H<sub>D</sub> estão mais desblindados do que os sinais dos H<sub>C</sub>, H<sub>E</sub> e o H<sub>F</sub> isto sugere que os primeiros estão mais próximos da nitrila um retirador de elétrons mais forte do que o iodo, o qual se encontram os hidrogênios menos desblindados.

As mesmas impurezas que estavam presentes nos espectros dos compostos somente com o iodo apareceram neste espectro do produto 8, sendo o sinal em 3,50 ppm referente à água e o em 2,89 ppm dos hidrogênios do ácido acético. Os demais sinais na região entre 0,1 e 1,4 ppm são equivalentes aos deslocamentos dos hidrogênios de hidrocarbonetos característicos de graxa.

O ponto de fusão do produto 8 é entre 264 – 272 °C confirmando que houve alteração da estrutura em relação aos reagentes utilizados.

A partir dos dados de ponto de fusão, de RMN de <sup>1</sup>H e com o auxílio da banda no IV que aparece em 2230 cm<sup>-1</sup>, é possível indicar que o C≡N foi adicionado à estrutura do reagente utilizado. Entretanto, como a banda do estiramento da ligação C-I ainda aparece no espectro de IV e o espectro de RMN de <sup>1</sup>H indica a existência de seis hidrogênios não equivalentes, podemos concluir que ainda há iodo na estrutura de 8, ou seja, os iodios não foram todos substituídos pelo grupo nitrila, restando iodo no dado composto. Além disso, não é possível afirmar se foram adicionados um ou dois grupos CN ao composto 8, mas as possíveis estruturas estão demonstradas na Figura 48.

Figura 48 – Possíveis estruturas do produto 8.



Fonte: O autor.

Os nomes das possíveis estruturas são:

- **8-A:** 2-ciano-6,9-di-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico
- **8-B:** 2,6-diciano-9-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico
- **8-C:** 2,9-diciano-6-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico
- **8-D:** 6,9-diciano-2-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico

O rendimento da reação foi abaixo dos 20%, utilizando como produto qualquer uma das estruturas acima. Um dos motivos para explicar esta baixa porcentagem é que não foi possível manter a atmosfera de nitrogênio durante o tempo inteiro da reação, pois não havia um sistema adequado para manter a atmosfera inerte, podendo assim ter ocorrida a oxidação e a formação do óxido de cobre havendo uma competição entre as reações e este não reagindo com o iodo dificultando a substituição do grupo CN. Outra possível explicação para esse baixo rendimento é que pelo fato da DMF não ter sido tratada, possivelmente continha água, a qual também pode ter reagido com o cobre formando hidróxido de cobre, dificultando assim, novamente a substituição do iodo pelo grupo CN.

#### 4.2.3 Reação do produto 9 e 10

A realização das etapas da rota sintética do Esquema 7 (seção 3.2.2) para a formação dos produtos 9 e 10 não foram realizados até o momento. O objetivo da reação de preparação do produto 9 era formar um haleto de ácido pela substituição da hidroxila do grupo ácido COOH por um cloreto aumentando, assim, a reatividade do produto 9.

Na etapa seguinte, para a formação do produto 10 (díade NCF) os reagentes utilizados seriam os precursor 3 e o 9 com o objetivo de ligar um ao outro por meio da substituição do cloro do produto 9 pelo oxigênio da hidroxila do precursor 3.

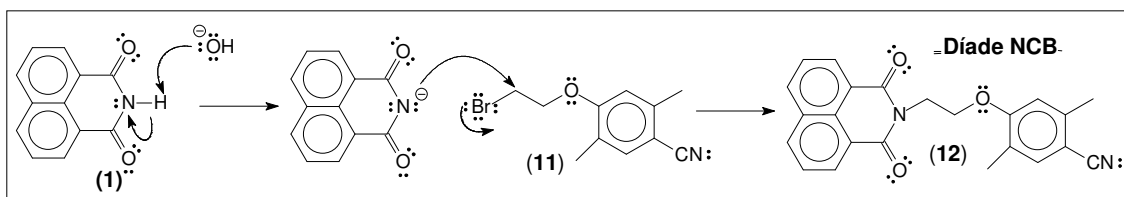
#### 4.3 Obtenção da díade NCB

Na síntese da díade descrita abaixo se optou em mudar o solvente da reação de H<sub>2</sub>O e DMF para H<sub>2</sub>O e THF para resolver o problema da solubilidade dos reagentes das etapas descritas nas seções 3.2.1, onde permaneceu um precipitado no meio reacional devido a pouca solubilidade da naftalamida em água e a não

solubilidade do KOH em DMF, dificultando assim a interação entre esses reagentes. Isto fez com que encontrássemos uma mistura de solventes, a qual os reagentes tivessem uma melhor solubilidade, assim o DMF foi substituído pelo THF na reação. Para isto utilizou como doador de elétrons a naftalamida e como aceitador de elétrons a benzonitrila

O objetivo da reação foi conectar a naftalamida a benzonitrila por meio da substituição do bromo pela naftalamida através do ataque do nitrogênio do grupo NH em uma reação  $S_N2$ .

Figura 49 - Mecanismo referente à obtenção da díade NCB.

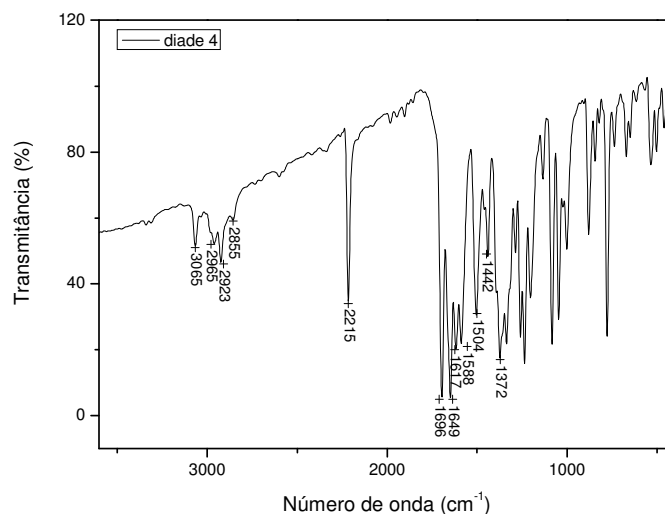


Fonte: O autor.

Nesta reação, o mecanismo é baseado em reações ácido-base, como a descrito anteriormente a naftalimida possui um hidrogênio ácido, que é capturado pelo KOH, a base forte. Deste modo, a naftalamida se torna um íon, agindo como um nucleófilo, assim o nitrogênio que esta rico em elétrons reage com a benzonitrila por uma reação  $S_N2$  substituindo o bromo, um bom grupo de saída, pois deixa o substrato na forma de um ânion fracamente básico.

Para verificar a formação da díade NCB foram realizadas as análise de IV e RMN de  $^1\text{H}$ . O espectro de IV da díade NCB está demonstrado na Figura 50.

Figura 50 – Espectro IV da díade NCB.



Fonte: O autor.

Tabela 11 - Número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV da díade NCB. (SILVERSTEIN, 2000; PAVIA, 2010).

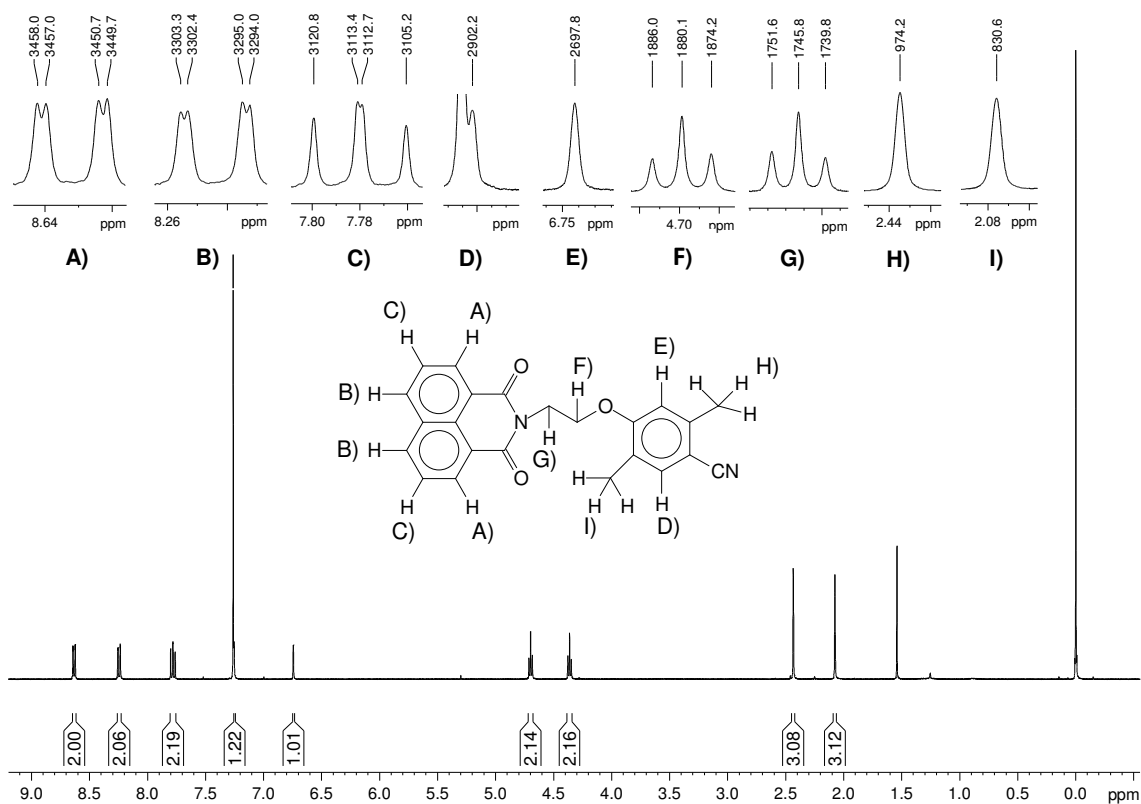
Número de onda	Tipo de vibração	Grupo funcional
3065	Deformação axial	C-H ( $\text{sp}^2$ )
2965	Deformação axial	C-H ( $\text{CH}_3$ )
2923	Deformação axial assimétrica	C-H (metileno)
2855	Deformação axial simétrica	C-H (metileno)
2215	Deformação axial	$\text{C}\equiv\text{N}$
1696 e 1649	Deformação axial	$\text{C}=\text{O}$
1617 e 1588	Deformação axial	$\text{C}=\text{C}$ (anel aromático)
1504	Deformação angular simétrica	C-H (metileno)
1442	Deformação angular assimétrica	C-H ( $\text{CH}_3$ )
1372	Deformação angular simétrica	C-H ( $\text{CH}_3$ )

Fonte: O autor.

Ao analisar os dados da Tabela 11 e o espectro da Figura 50, se observa as bandas características da naftalamida como das carbonilas em  $1696$  e  $1649 \text{ cm}^{-1}$ , a banda da ligação  $\text{C}=\text{C}$  em  $1617 \text{ cm}^{-1}$ . Assim como as bandas características do fenol em  $2965$ ,  $1442$  e  $1372 \text{ cm}^{-1}$  referentes as metilas e a banda referente a nitrila em  $2215 \text{ cm}^{-1}$ . No entanto é difícil confirma o desaparecimento da banda C-Br, porém pode se verificar o desaparecimento da banda característica da ligação N-H (ver Figura 30). Deste modo os dados de IV sugerem que realmente ocorreu à formação da díade **NCB**.

Para complementar os dados de IV e confirmar a formação da díade NCB, foi analisado o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

Figura 51 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) e respectivas expansões dos sinais da díade NCB.



Fonte: O autor

Tabela 12 - Atribuições do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da díade **NCB**, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)	Integral	Multiplicidade	$J$ (Hz)
A	8,64	2	dd	$J_{AB}= 1,0$ $J_{AC}= 7,3$
B	8,25	2	dd	$J_{AB}= 1,0$ $J_{BC}= 8,3$
C	7,78	2	dd	$J_{AC}= 7,3$ $J_{BC}= 8,3$
D	7,20	1	s	-----
E	6,64	1	s	-----
F	4,70	2	t	$J_{FG}= 5,9$
G	4,35	2	t	$J_{FG}= 5,9$
H	2,44	3	s	-----
I	2,08	3	s	-----

Fonte: O autor

Ao analisar o espectro da Figura 51 e os dados da Tabela 12 se observa que os três sinais mais desblindados do espectro nas regiões de 8,64, 8,25 e 7,78 ppms são os hidrogênios H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub> e H<sub>C</sub> respectivamente. O valor das suas constantes de acoplamento  $J_{AB}= 1,0$ ,  $J_{AC}= 7,3$  e  $J_{BC}= 8,3$  Hz indicam as orientações *orto* e *meta* que os hidrogênios têm uns com os outros. O sinal em 6,64 ppm corresponde ao H<sub>E</sub> que esta com a mesma intensidade e a integral semelhante ao sinal em 7,20 ppm que corresponde ao H<sub>D</sub> que se encontra na mesma região do solvente CD<sub>3</sub>Cl dificultando assim sua análise.

O sinal em 4,70 ppm corresponde aos hidrogênios mais próximos ao oxigênio, os quais acoplam com o hidrogênio H<sub>G</sub> ( $J_{FG}= 5,9$  Hz) vicinais ao átomo de nitrogênio na região de 4,25 ppm. Finalmente, os sinais em 2,44 e 2,08 ppms são os hidrogênios H e I referentes às metilas. O sinal em 1,55 ppm é referente a água.

O ponto de fusão da díade NCB foi entre 229 – 234 °C, diferente da naftalamida indicando assim a formação de um novo composto. Esse baixa temperatura em relação ao reagente se deve a díade NCB não possuir mais ligação de hidrogênio diminuindo assim seu ponto de fusão.

Ao avaliar às constantes de acoplamento, multiplicidades dos sinais e as integrais, assim como o ponto de fusão e os dados IV se confirma a conexão da naftalimida a benzonitrila realmente ocorreu.

#### 4.4 Obtenção da díade NT

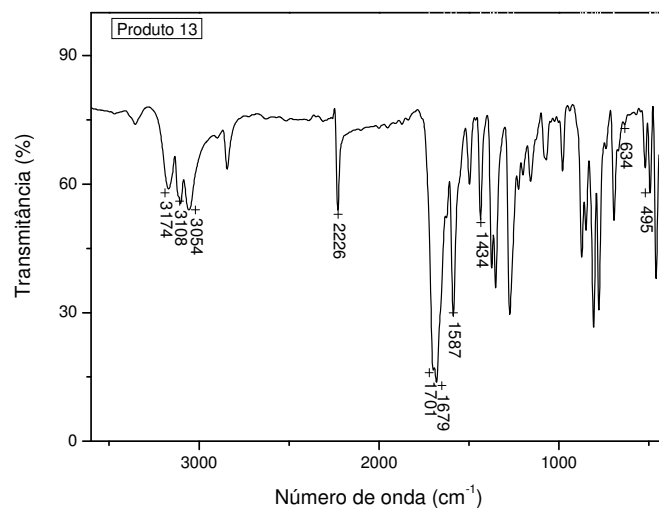
Para a síntese da díade NT foram utilizados como reagentes a naftalamida e o tiofeno, com objetivo de ligar o nitrogênio do grupo NH da naftalamida diretamente ao tiofeno por meio da substituição do bromo pelo reagente naftalamida em uma reação SN<sub>2</sub>. A diferença deste produto para o produto 5 da etapa 2 da díade NCT (seção 4.1.2) é que os reagentes são conectados diretamente um ao outro, sem a cadeia hidrocarbônica saturada.

A reação foi realizada utilizando água e DMF como solventes, agitação e refluxo por 24 horas a temperatura de 100°C.

Para verificar se houve a formação do produto proposto foram analisados os dados de IV e RMN de <sup>1</sup>H. O espectro de IV está demonstrado na Figura 52, onde são detalhadas na Tabela 13 as principais bandas.



Figura 52 – Espectro IV do produto (13).



Fonte: O autor.

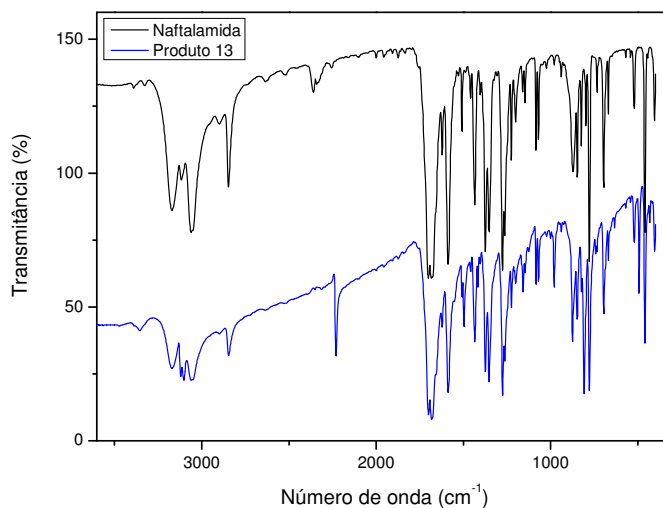
Tabela 13 - Número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e ligação química das principais bandas de absorção na região do IV do produto (13). (SILVERSTEIN, 2000; PAVIA, 2010).

Número de onda	Tipo de vibração	Grupo funcional
3108	Deformação axial	C-H ( $\text{sp}^2$ – tiofeno)
3054	Deformação axial	C-H ( $\text{sp}^2$ )
2226	Deformação axial	$\text{C}\equiv\text{N}$
1700 e 1679	Deformação axial	$\text{C}=\text{O}$
1587	Deformação axial	$\text{C}=\text{C}$ (anel aromático)
1434	Deformação angular	$\text{C}=\text{C}$ (anel aromático)
634	Deformação angular	C-S

Fonte: O autor.

Com o objetivo de ter uma melhor visualização da formação do produto (13) foram comparados os espectros de infravermelho deste com o reagente naftalamida (Figura 53).

Figura 53 – Comparação entre os espectros IV do produto (13) e da naftalamida.



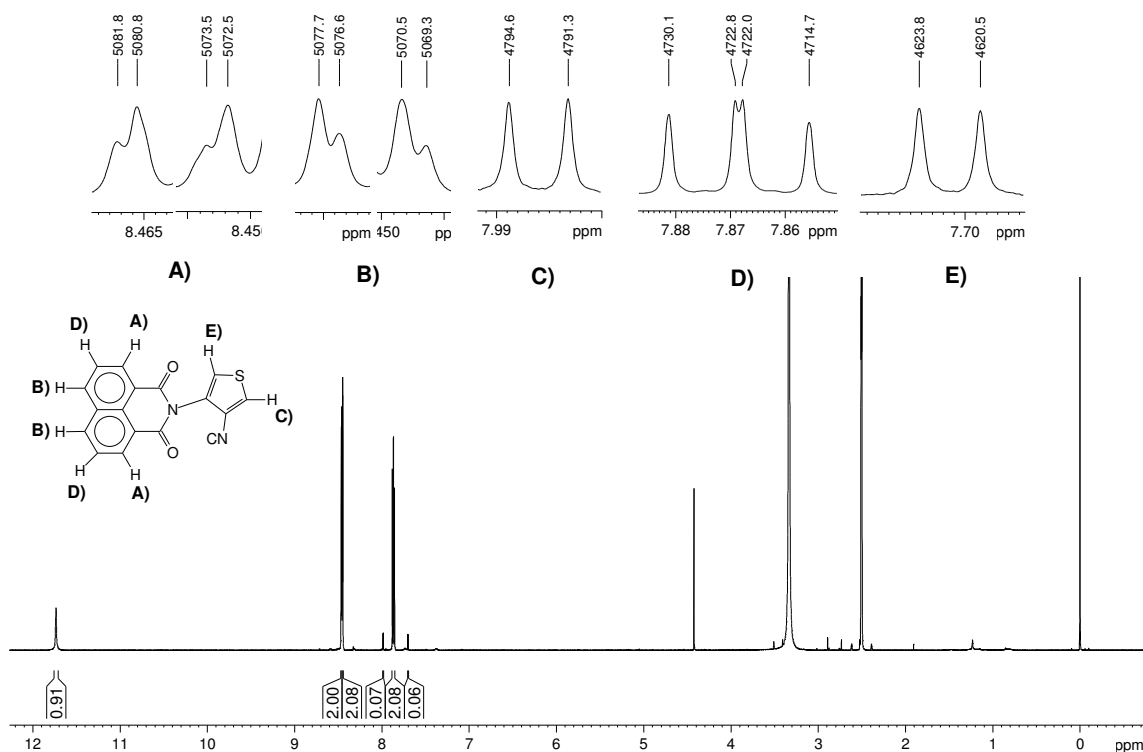
Fonte: O autor.

Ao analisar os valores das bandas obtidas na Tabela 13, e comparar os espectros do produto 13 com o da naftalamida (Figura 53) nota-se o aparecimento das bandas características do composto de tiofeno, como a banda de deformação axial da nitrila  $C\equiv N$  em  $2226\text{ cm}^{-1}$ , assim como as bandas características de absorção de  $C-H$  ( $sp^2$ -tiofeno) em  $3108\text{ cm}^{-1}$  e da ligação  $C-S$  em  $634\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, em  $495\text{ cm}^{-1}$  no espectro da Figura 52 há uma banda que pode ser relacionada à ligação  $C-Br$ , mas como esta possui uma pequena intensidade não pode-se afirmar com certeza se ela corresponde a este grupo. Ainda neste espectro é observada a banda de estiramento da ligação  $N-H$  em  $3174\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de naftalamida amostra.

Com base nos dados do espectro de IV pode-se dizer que há uma mistura do reagente naftalamida, tiofeno e, possivelmente, o produto 13.

Para confirmar se houve a formação do produto 13, foi obtido o espectro de RMN de  $^1H$  para uma análise mais detalhada e complementar às conclusões do espectro de IV.

Figura 54 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 600 MHz) e respectivas expansões dos sinais do produto 13.



Fonte: O autor.

Tabela 14 - Atribuições do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto 13, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)	Integral	Multiplicidade	$J$ (Hz)
A	8,46	2	dd	$J_{AB}= 1,0$ $J_{AD}= 8,2$
B	8,45	2	dd	$J_{AB}= 1,0$ $J_{BD}= 7,2$
C	7,98	0,07	d	$J_{CE}= 3,3$
D	7,86	2	dd	$J_{AD}= 8,2$ $J_{BD}= 7,2$
E	7,70	0,07	D	$J_{CE}= 3,3$

Fonte: O autor.

Ao analisar o espectro da Figura 54 e os dados da Tabela 12 observa-se na em 11,7 ppm um sinal equivalente ao hidrogênio do grupo N-H, demonstrando que realmente há naftalamida no amostra analisada. Os dois próximos sinais em 8,46 e 8,45 ppm são os hidrogênios aromáticos A e B, ambos acoplado em posição *meta* com uma constante de acoplamento igual a  $J_{AB}= 1,0$  Hz. O outro hidrogênio aromático  $H_D$  está em 7,86 ppm em posição *orto* aos  $H_A$  e  $H_B$  com as constantes de acoplamento  $J_{AD}= 8,2$  e  $J_{BD}= 7,2$ . Os sinais em 7,98 e 7,70 ppm correspondem aos

hidrogênios C e E do tiofeno, onde sua constante de acoplamento é  $J_{CE} = 3,5$  Hz. Estes sinais e as constantes de acoplamento afirmam que o grupamento tiofeno também está presente na amostra. O sinal em 3,30 ppm é referente ao DMF, um dos solventes da reação.

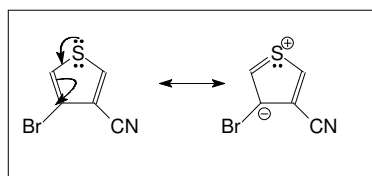
O ponto de fusão do produto obtido foi entre 300 – 306 °C, um ponto de fusão semelhante a da naftalimida (299°C) sugerindo que a reação não ocorreu.

Ao analisar os dados dos espectros de IV e RMN de  $^1\text{H}$ , podemos dizer que estes indicam que não ocorreu a ligação entre os dois reagentes, mas sim, há uma mistura entre os dois sem reagir.

A justificativa que pode explicar o ocorrido é devido a pouca reatividade da naftalamida que dificultou o desenvolvimento da reação, pois próximo ao N estão duas carbonila retiradoras de elétrons diminuindo a reatividade do hidrogênio ligado ao nitrogênio.

Outro fator é que reagente tiofeno apresenta uma estabilidade semelhante ao de um anel aromático, devido à sua aromaticidade. Ao observar a ressonância eletrônica do composto (Figura 55) nota-se que em uma das estruturas de ressonância o carbono da ligação C-Br possui uma densidade negativa de elétrons e ao poder retirador do grupo ciano que atrai a densidade de elétrons do bromo, fazendo assim que o bromo seja pouco reativo dificultando a formação do produto 13.

Figura 55 - Estruturas de ressonância



Fonte: O autor.

Apesar de que na etapa 1, (seção 4.1.1) a reação ter ocorrido, neste caso devido as integrais do hidrogênios ter sido muito pequenas em relação ao da naftalamida, e o ponto de fusão ser muito semelhante a este reagente, a probabilidade do produto 13 ter se formado é mínima.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram apresentadas as rotas sintéticas de três estruturas díades visando à aplicação em dispositivos fotovoltaicos. A rota para díade **NCT** teve duas etapas, com o objetivo da primeira de adicionar uma cadeia lateral de carbonos ao grupo naftalimida por meio de uma reação  $SN_2$ . O produto obtido 2-(6-hidroxi-hexil)-1H-benzo[de]iso-quinolina-1,3(2H)-diona foi confirmado por meio da RMN de  $^1H$  com o desaparecimento do sinal da ligação N-H e o surgimento dos sinais da cadeia hidrocarbonica na região de 1,5 a 3 ppm. Na segunda etapa, na qual o 2-(6-hidroxi-hexil)-1H-benzo[de]iso-quinolina-1,3(2H)-diona se uniria ao tiofeno, o mesmo não foi sintetizado, os resultados no infravermelho não desmonstraram que a ligação de éter C-O-C, como esperado. Além disso, a avaliação das integrais e constantes de acoplamento não foram compatíveis com o esperado. Finalmente, os pontos de fusão do precursor 3 da segunda e da primeira etapa foram semelhantes, confirmando que esta reação realmente não ocorreu.

A rota sintética da díade **NCF** teria cinco etapas inicialmente, mas apenas as três primeiras foram realizadas. A primeira etapa foi a mesma da díade anterior, com a adição da cadeia de carbonos a naftalamida, formando o produto 2-(6-hidroxi-hexil)-1H-benzo[de]iso-quinolina-1,3(2H)-diona. A etapa seguinte teve como reagente principal o fluoreno, com objetivo de adicionar iodo à sua estrutura por meio de uma reação eletrofílica. Os resultados analisados desta síntese provaram que realmente ocorreu a adição de iodo ao fluoreno: por meio da análise de IV foi demonstrado o surgimento da banda da ligação C-I no espectro, além da confirmação através das integrais e das constantes de acoplamento dos espectros de RMN de  $^1H$ . Na segunda etapa foram sintetizados dois produtos contendo três iodios cada em sua estrutura: para o primeiro composto obtido não foi possível identificar as posições corretas dos iodios na estrutura, mas duas possibilidades são: 2,7,9-tri-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico ou 3,6,9-tri-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico. Já o segundo produto formado desta reação foi o 2,6,9-tri-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico. Na última etapa realizada o objetivo da reação foi a substituição do iodo pelo grupo ciano por meio da reação de Rosemund von-braun. Para isto foram utilizados os dois produtos da reação anterior como precursores a fim de se obter esta substituição do iodo pelo cianeto. No produto obtido foi confirmado a substituição proposta pelo surgimento da banda de  $C\equiv N$  nos espectros de IV, além

do ponto de fusão que foi diferente dos reagentes. Entretanto, com base nas análises realizadas não foi possível saber quantos iodios foram substituídos nem também a posição em que ocorreu a substituição. As possibilidades ficaram entre os relacionados abaixo:

- 2-ciano-6,9-di-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico
- 2,6-diciano-9-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico
- 2,9-diciano-6-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico
- 6,9-diciano-2-iodo-9H-fluoreno-9-carboxílico

Uma alternativa para saber em quais posições entraram os iodios e o CN seria a realização de análises de RMN 2D.

A rota sintética da díade **NCB** teve somente uma etapa, com o objetivo de se conectarem os reagentes naftalamida e a benzonitrila por meio de uma reação  $S_N2$ . A díade **NCB** foi confirmada pela análise de IV com a presença de todas as bandas características do composto com as carbonilas em  $1696$  e  $1649\text{ cm}^{-1}$ , como as bandas características do fenol em  $2965$ ,  $1442$  e  $1372\text{ cm}^{-1}$  referentes as metilas e a banda referente a nitrila em  $2215\text{ cm}^{-1}$ . Assim como o espectro de RMN que mostra dos os sinais dos hidrogênios da estrutura da díade e por fim seu ponto de fusão  $229 - 234\text{ }^\circ\text{C}$ , diferente dos dois reagentes.

A mudança das misturas de solventes da reação de  $\text{H}_2\text{O}$  e DMF para  $\text{H}_2\text{O}$  e THF resolveu o problema de solubilidade da naftalamida no meio reacional possibilitando que a base possa reagir com este reagente, formando o íon para a continuidade da reação. Esta mudança na reação pode ser testada para as reações das seções **3.2.1.1** e verificar se o produto esperado é formado.

A última rota sintética, da díade **NT**, teve uma única etapa com objetivo da conexão entre a naftalamida e o tiofeno sem estarem separados por uma ponte formada por carbonos como nas díades anteriores. Foi observado por meio das análises realizadas que a reação não ocorreu, pois a banda de IV de um do reagente, a C-Br ainda estava presente, e no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  estava o sinal da ligação N-H do outro reagente. Ainda ao avaliar as integrais dos sinais estes não foram compatíveis com a estrutura da díade **NT**.

A explicação é que uma das estruturas de ressonância do tiofeno tem o carbono da ligação C-Br com densidade negativa de elétrons e também ao poder retirador do grupo ciano que atrai a densidade de elétrons do bromo, fazendo assim que o bromo seja pouco reativo dificultando assim a formação do produto

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, W.G.; DAY, R.E. The Action of Light on Selenium, **Proceedings of the Royal Society**, v. 25, p.113, 1877.

AJAX, A. et. al. Organic semiconductor growth and morphology considerations for organic thin-film transistors. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3857–3875, 2010.

AVIRAM, A.; RATNER, M. A. Molecular rectifiers. **Chemical Physics Letters**, v. 29, p. 277 – 283, 1974.

BECQUEREL, E. Memoires sur les effets electriques produits sous l'influence des rayon. **Comptes Rendues**, v.9, p. 561, 1839.

BENNISTON, A. C.; HARRIMAN, A. Charge on the move: how electron-transfer dynamics depend on molecular conformation. **Chemical Society Reviews**, v.35, p. 169–179, 2006.

BERNEDE, J. C.; Organic photovoltaic cells: history, principle and techniques. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 53, p.1549-1564, 2008.

BHATTACHARYA, S.; CHOWDHURY, J.; GANGULY, T. Nature of charge separation and recombination processes within an organic dyad having short spacer. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 1924 – 1934, 2010.

BLAS-FERRANDO, V. M. et. al. Rational design of a phthalocyanine–perylene diimide dyad with a long-lived charge-separated state. **Chemical Communication**, v. 48, p. 6241 – 6243, 2012.

BOLDUC, A. et. al. Synthesis, photophysics, and electrochemistry of thiophene-pyridine and thiophene pyrimidine dyad comonomers. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 88, p. 236 – 246, 2010.

BORDWELL PKA TABLE, Disponível em: <<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>> Acesso em 30 de janeiro de 2013.

BRUICE, P. Y, **Organic Chemistry**, 4. ed., Santa Barbara: Prentice Hall, p. 1344, 2003.

CANESTRARO, C. D. **Dispositivos fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos**. 2010, 103 f. Tese ( Doutorado em Engenharia de Materiais ) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CARVALHO, E. F. A.; CALVETE, M. J. F. Energia solar: um passado, um presente... um futuro auspicioso. **Revista Virtual de Química**, v. 2, p. 192-203, 2010.

CAO, Z. et. al. N-aryl arenedicarboximides as tunable panchromatic dyes for molecular solar cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 1, p. 1 – 7, 2010.

CHAAR, L.E.; LAMONTA, L. A; ZEIN, N. E. Review of photovoltaic Technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p. 2165–2175, 2011.

CHANG H.; LEE, H.; YEH, M.; Synthesis and characterization of the soluble luminescent poly [2-decyloxy-5-(4'-ethoxyphenyl)-1,4-phenylenevinylene] **Polymer Bulletin**, 2006, p. 921-932.

CHANG, Y. J.; CHOW, T. J. Dye-sensitized solar cell utilizing organic dyads containing triarylene conjugates. **Tetrahedron**, v.65, p. 4726–4734, 2009.

CHAMBERLAIN, G. A. Organic solar cells: a review. **Solar Cells**, v. 8, p. 47-83, 1983.

CHAPIN, D.M.; FULLER, C.S.; PEARSON, G.L., A New Silicon *P-N* Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. **Journal of Applied Physics**, v. 25, p. 676-677, 1954.

CHEN, H. et. al. Porphyrin-perylene dyes for dye-sensitized solar cells. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 57, p. 1141 – 1146, 2010.

CHEN, K. et. al. Photoinduced electron transfer reactions across rigid linear spacer groups of high symmetry. **Tetrahedron Letters**, v. 43, p. 8115 - 81119, 2002.

CHO, D. W. et. al. Photoinduced electron transfer processes in 1,8-Naphthalimide-linker-phenothiazine dyads. **Journal of Physics Chemical B**, v. 110, p. 11062 – 11068, 2006.

CHRIST, P., et al.  $pK_a$  values of chiral brønsted acid catalysts: phosphoric acids/amides, sulfonyl/sulfuryl imides, and perfluorinated **Chemistry Europa. Journal**, v.17, p. 8524 – 8528, 2011.

DELACOTE, G. M.; FILLARD, J. P.; MARCO, F. Electron injection in thin films of copper phtalocyanine. **Solid State Communications**, v. 2, p. 373 – 376, 1964.

DÖSSEL, L. F. et. al. Synthesis and controlled self-assembly of covalently linked hexaperi-hexabenzocoronene/perylene diimide dyads as models to study fundamental energy and electron transfer processes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 5876–5886, 2012.

ELLIS, G. P.; ROMNEY-ALAXANDER, T. M. Cyanation of Aromatic Halides, **Chemical Reviews**, v. 4, p. 779 – 794, 1987.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 03**, Revision C.02. Pittsburgh: Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.

GARCIA, J.R. **Preparação e Caracterização do poli(2,5-diciano- fenilenovinileno) ou DCNPPV**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, área de concentração Físico Química, São Carlos, 2002.



GRÄTZEL, M. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. **Philosophical Transactions The Royal Society**, v. 365, p. 993 –1005, 2007.

GUPTA, I.; RAVIKANTH, M. Synthesis and photophysical studies of covalently linked porphyrin-21-thiaporphyrin dyads. **Inorganica Chimica Acta** v. 360, p. 1731 - 1742, 2007.

HALLS, J. J. M.; FRIEND, R. H. The photovoltaic effect in a poly(p-phenylenevinylene) / perylene heterojunctio. **Synthetic Metals**, v.85, p. 1307-1308, 1997.

HARRISON, M. G.; SPENCER, G. C. W. Analysis of the photocurrent action spectra of MEH-PPV polymer photodiodes. **Physical Review B**, v. 55, p. 7831, 1997.

HEEGER, A.J. et. al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098 -1101, 1977.

HOEGEL, H. On Photoelectric effects in polymers and their sensitization by dopants. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, p. 755 – 756, 1965.

HOFMANN, C. et. al. Energy and charge-transfer processes in flexible organic donor-acceptor dyads. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, p. 1 – 10, 2009.

IBALDO, A. P. **Estudo de Materiais, Estrutura de Dispositivos e Fenômenos de Transporte em Sistemas Fotovoltaicos Híbridos Orgânicos – Inorgânicos**. 2010, 190 f. Tese ( Doutorado em Engenharia de Materiais ) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

IZAWA, S.; HASHIMOTO, K.; TAJIMA, K. Efficient charge generation and collection in organic solar cells based on low band gap dyad molecules. **Chemical Communication**, v. 47, p. 6365- 6367, 2011

JOSHI, A. S.; DINCER, I.; REDDY, B. V.; Performance analysis of photovoltaic systes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1884–1897, 2009.

KEARNS, D.; CALVIN, M. J. Photovoltaic effect and photoconductivity in laminated organic systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 29, p. 950, 1958

KOLTUN, M. M. History of solar cell development in the Soviet space program and the terrestrial potential for this technology. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 44, p. 293 - 317, 1996.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. **Química Geral e Reações Químicas**, 1. ed., São Paulo: Cengage, p. 562 - 567, 2010.

LAZARIDES, T. et. al. Promising fast energy transfer system via an easy synthesis: bodipy\_porphyrin dyads connected via a cyanuric chloride bridge, their synthesis, and electrochemical and photophysical investigations. **Inorganic. Chemical**. v. 50, p. 8926 – 8936, 2011.

LEMMETYINEN, H. Photoinduced intra and intermolecular electron transfer in solutions and in solid organized molecular assemblies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.13, p. 397 – 412, 2011.

MESSENGER, R. A.; VENTRE, J.; VENTRE, G. **Photovoltaic system engineering**, 2. Ed., Londres: Taylor & Francis e-Library, p. 15–16, 2005.

METZGER, R. M. All about (N-hexadecylquinolin-4-ium-1-yl) methylenetricyanoquinodimethanide, a unimolecular rectifier of electrical current. **Journal of Materials Chemical**, v. 10, p. 55 – 62, 2000.

NISHIZAWA, T. et. al. Efficient dyad-based organic solar cells with a highly crystalline donor group. **Chemical Communication**, v. 47, p. 6365 – 6367, 2011.

NODARI, M. F. **Propriedades Opto-Elétricas de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos em Bicamadas**. 2005, 95 f. Dissertação ( Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NUNZI, J. M. Organic photovoltaic materials and devices. **Comptes Rendus Physique**, v. 3, p. 523–542, 2002.

O'REAGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, v. 335, p. 735, 1991.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**, 4. ed., São Paulo: Cengage Learning, p. 225-227 e 245, 2010.

PEETERS, E. et. al. Synthesis, photophysical properties, and photovoltaic devices of oligo(*p*-phenylenevinylene)-fullerene dyads. **Journal of Physics Chemical B**, v. 104, p. 10174 – 10190, 2000.

PEREIRA, E. P.; MARTINS, F. R.; ABREU, S. L.; RUTHER, R. **Atlas Brasileiro de Energia Solar**, 1. Ed., São José dos Campos: INPE, p. 60, 2006.

PERUMATTAN, J.; SHAO, C.; CONFER, W. L. Studies on the alkylation and chlorination of fluorenes: preparation of 9-(2-hydroxyethyl)fluorene and 2,7-dichloro-9(2-hydroxyethyl)fluorene. **Scios Nova**, v. 2 p.1181–1184, 1994.

PUNZI, A. et al. Photoinduced interfacial electron transfer and lateral charge transport in molecular donor–acceptor photovoltaic systems, **Chimia**, v. 65, p. 353–355, 2011.

REZENDE, S. M, **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**, 2. ed., São Paulo: Livraria da Física, p. 117- 150, 2006.

RIFFAT, S. B.; CUCE, E. A review on hybrid photovoltaic/thermal collectors and Systems. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v.5, p. 212 – 241, 2011.

RONCALI, J. Single material solar cells: the next frontier for organic photovoltaics?. **Advance Energy Material**, v. 1, p. 147 – 160, 2011.

RUSSELL, J. B. **Química Geral**, 2. ed., São Paulo: Pearson, p. 444 – 446, 1994.

SCHUSTER, D. I. et. al. Synthesis and photophysics of porphyrin–fullerene donor–acceptor dyads with conformationally flexible linkers. **Tetrahedron**, v. 60, p. 1928 – 1936, 2006.

SEGURA, J. L.; HERRERA, H.; BÄUERLE, P. Oligothiophene-functionalized naphthalimides and perylene imides: design, synthesis and applications. **Journal of Materials Chemical**, v. 22, p. 8717 – 8733, 2012.

SEMICONDUCTORES. Disponível em: <<http://www.cresesb.cepel.br/content.php? 1>>. Acesso em 15 de janeiro de 2012.

SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Infrared Spectra of Poly(acetylene), **Polymer Journal**, v. 2, p. 231 – 244, 1971.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000, p. 173- 174.

SOLOMONS, G. T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, v.1, 7 ed., LTC: Rio de Janeiro, p. 90 – 100, 2002.

SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 83, p. 125 –146, 2004.

STANEVA, D. et. al. Synthesis and spectroscopic studies of a new 1,8-naphthalimide dyad as detector for metal cations and protons. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 76, p. 150 – 154, 2010.

TANG, C.W. Two layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, p.183, 1986.

TIWARI, G.N. et al. Photovoltaic modules and their applications: A review on thermal modeling. **Applied Energy**, v. 88, p. 2287–2304, 2011.

TKACHENKO, N. V.; EFIMOV, A.; LEMMETYINEN, H. Covalent phthalocyanine–fullerene dyads: synthesis, electron transfer in solutions and molecular films. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 15, p. 781 - 790, 2011.

TOKITO, S. et. al. High-efficiency phosphorescent polymer light-emitting devices . **Organic Electronics**, v. 4, p. 105, 2003.

VALLÊRA, A. M. Meio século de história fotovoltaica. **Gazeta da física**, v. 29, p.10-15, 2006.

YAMADA, H. et. al. Synthesis, crystal structure, and photodynamics of  $\pi$ -expanded porphyrin-fullerene dyads synthesized by diels-alder reaction. **Journal of Physics Chemical B**, v. 114, p. 14717 – 14728, 2010.

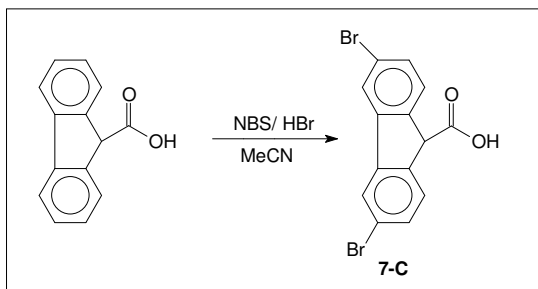
YAMAMOTO, N. A. D. **Propriedades Ópticas e Elétricas de Copolímeros Baseados em Unidades de Tiofeno, Fluoreno e Fenileno para Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos**. 2010, 102 f. Dissertação ( Mestrado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

YU, G. et. al. Polymer photovoltaic cells : enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. **Science**, v. 270, p. 1789-1791, 1995.

## APÊNDICE A

Esta síntese descrita abaixo foi realizada de forma alternativa para a segunda etapa da rota de sintética do Esquema 7, referente a díade NCF na seção (3.2.2). Entretanto, devido à dificuldade de interpretar seus resultados por falta de análises, as quais não estavam disponíveis na época da realização desta síntese, ela foi substituída pela reação da seção (3.2.2.2). Somente nos últimos meses deste trabalho esta foi retomada devido à disponibilidade de novos recursos caracterização.

Esquema 13 – Rota sintética do intermediário 7-C.



Fonte: O autor.

Em um balão de duas bocas de 50 mL adicionou-se (0,5 g, 0,0022 mol) fluoreno e (0,55 g, 0,00309 mol) de *N*-bromosuccinimida (NBS), os quais foram dissolvidos em 10 mL de acetonitrila. Esta solução foi levada a um banho de gelo e resfriada até aproximadamente 0°C, onde, então, iniciou-se a adição gota a gota de 1,6 mL de uma solução 48% de ácido bromídrico (HBr), sob agitação magnética constante. Após a completa adição de HBr na solução, esta foi deixada sob agitação durante 12 horas. (adptado PERUMATTAN; SHAO; CONFER, 1994).

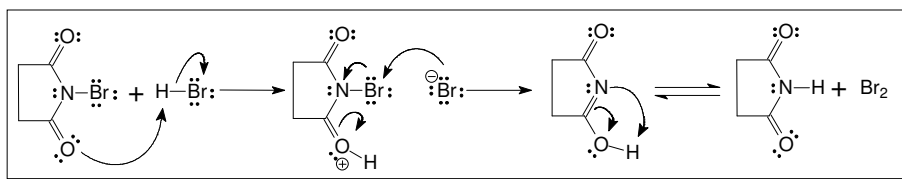
A solução foi filtrada e, em seguida, a purificação foi realizada por meio de cromatografia em coluna (eluente CHCl<sub>3</sub>) resultando em 0,132g do produto **7-C** com rendimento de 16%.

A reação descrita por esta etapa teve o objetivo de adicionar um bromo em cada anel aromático da estrutura do derivado do fluoreno.

Esta reação teve que ser realizada em banho de gelo, pois ao adicionar o HBr no meio reacional se torna exotérmica e o banho de gelo serviu para manter a temperatura da acetonitrila abaixo do seu ponto de ebulição. Ao adicionar o HBr no meio reacional este reagiu primeiramente com o NBS afim de formar o bromo

molecular,  $\text{Br}_2$ , para este reagir depois com o fluoreno. Nesta etapa junto com o  $\text{Br}_2$  formou-se um subproduto: a succinimida, Esquema 13.

Figura 56 - Mecanismo referente à formação do bromo molecular quando o HBr reage com o NBS.



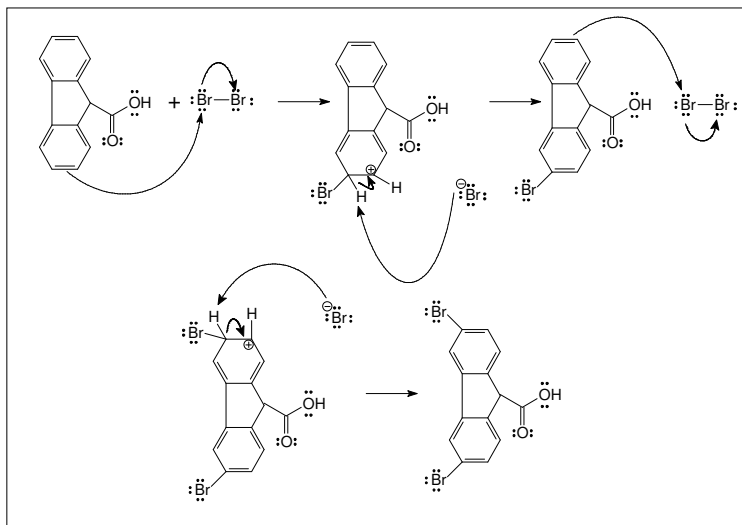
Fonte: O autor.

À medida que os elétrons do anel aromático aproximam-se da molécula de bromo, os elétrons da ligação Br-Br acumulam-se no sentido do átomo de bromo mais distante do anel aromático que se aproxima, com isso a molécula do bromo torna-se polarizada como resultado. O bromo mais distante desenvolve uma carga parcial negativa, e o bromo mais próximo torna-se parcialmente positivo, essa polarização enfraquece a ligação Br-Br fazendo que o Br parcialmente positivo fique suscetível ao ataque dos elétrons  $\pi$  do anel aromático.

Quando formou-se o  $\text{Br}_2$  este reagiu, simultaneamente, com o derivado do fluoreno formando uma suspensão de cor alaranjada.

O mecanismo proposto para obtenção do produto 7-C está descrito na Figura 57.

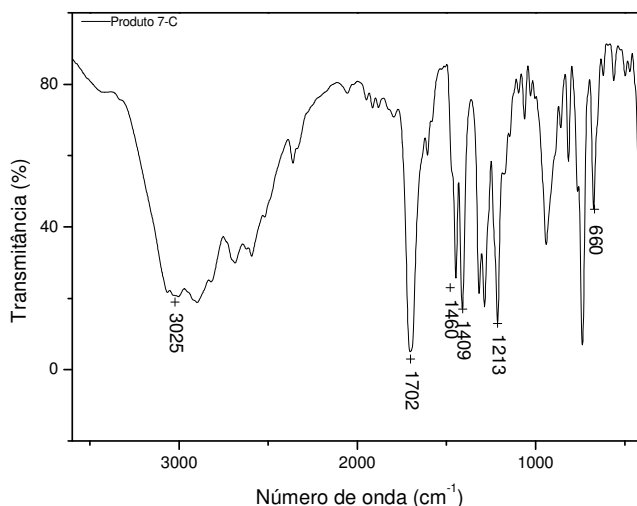
Figura 57 - Mecanismo referente à obtenção do produto 7-C



Fonte: O autor.

Para verificar a formação do produto proposto foram analisados os dados de IV e RMN de  $^1\text{H}$ . O espectro de IV do produto 7-C está demonstrado na Figura 58, e suas bandas são detalhadas na Tabela 15.

Figura 58 – Espectro IV do produto (7-C).



Fonte: O autor.

Tabela 15 - Número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), tipo de vibração e grupo funcional das principais bandas de absorção na região do IV do produto (7-C). (SILVERSTEIN, 2000; PAVIA, 2010).

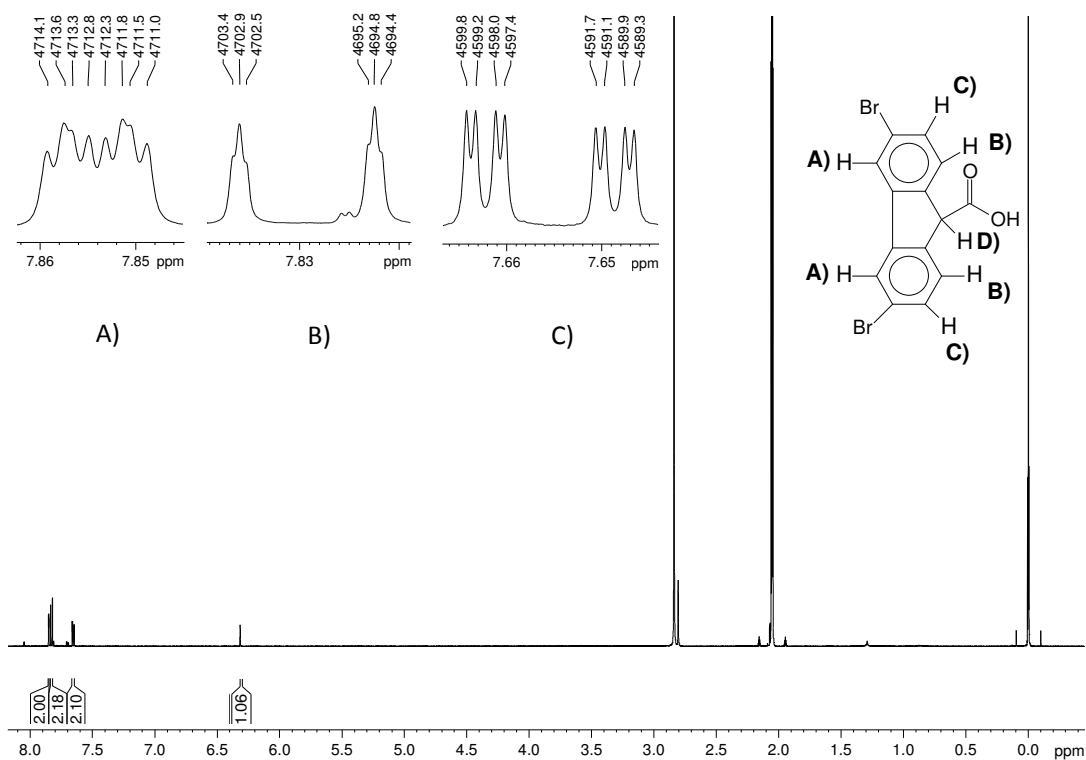
Número de onda	Tipo de vibração	Grupo funcional
3127 – 2500	Deformação axial	O-H
3025	Deformação axial	C-H ( $\text{sp}^2$ )
1702	Deformação axial	C=O
1460	Deformação axial	C=C (anel aromático)
1409	Deformação angular	O-H (C-O-H)
1213	Deformação axial	C-O (C-O-H)
660	Deformação axial	C-Br

Fonte: O autor.

Ao analisar o espectro da Figura 58 e os dados da Tabela 15 observam-se as bandas características do fluoreno, como a da hidroxila na faixa de 3127-2500  $\text{cm}^{-1}$ , assim como as absorções das bandas da C=O e C=C nas regiões de 1702 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A adição do bromo a estrutura do reagente pode ser atribuída à banda na região de 660  $\text{cm}^{-1}$ , referente a ligação C-Br.

Para a confirmação desta adição foi realizada a análise de RMN de  $^1\text{H}$  e a interpretação do seu espectro adquirido. (Figura 59)

Figura 59 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) e respectivas expansões dos sinais do produto 7-C.



Fonte: O autor.

Tabela 16 - Atribuições do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto 7-C, com respectivos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), integrais, multiplicidades e constantes de acoplamento ( $J$ ).

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)	Integral	Multiplicidade	$J$ (Hz)
A	7,85	2	dd	$J_{AB} = 0,7$ $J_{AC} = 1,8$
B	7,83	2	dd	$J_{AB} = 0,7$ $J_{BC} = 8,1$
C	7,63	2	dd	$J_{AC} = 1,8$ $J_{BC} = 8,1$
D	6,30	1	s	-

Fonte: O autor.

Ao analisar o espectro e os dados da Tabela 16, avaliando a região de hidrogênios aromáticos observaram-se três sinais com suas integrais referentes a dois hidrogênios cada. Isto demonstra que dois bromos se ligaram à estrutura do fluoreno, um em cada anel aromático em posições equivalentes. O sinal mais desblindado na região de 7,85 ppm é correspondente ao  $\text{H}_A$  que acopla em *meta*  $\text{H}_C$  com e em *para* com  $\text{H}_B$ , com constantes de acoplamento  $J_{AB} = 0,7$  e  $J_{AC} = 1,8$  Hz. O  $\text{H}_B$  é referente ao sinal em 7,83 ppm que acopla em *para* com  $\text{H}_A$  ( $J_{AB} = 0,7$  Hz) e em *orto* com o  $\text{H}_C$  ( $J_{BC} = 8,1$  Hz). Finalmente, o sinal em 7,65 ppm pertence ao  $\text{H}_C$  acopla

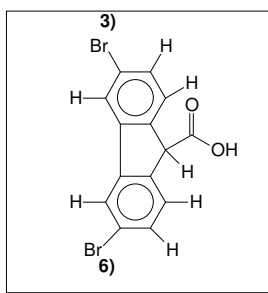


em meta com  $H_A$  ( $J_{AC} = 1,8$  Hz) e em *orto* com o  $H_B$  ( $J_{BC} = 8,1$  Hz). Ainda os três hidrogênios aromáticos possuem uma interação com o  $H_D$  acoplado com as constantes iguais à  $J_{AD} = 0,5$  Hz,  $J_{BD} = 0,4$  Hz e  $J_{CD} = 0,6$  Hz.

O sinal na região de 6,3 ppm, que tem a sua integral igual a um, complementado pelas interação dos  $H_A$ ,  $H_B$  e  $H_C$  com o mais um hidrogênio sugerem que este sinal é referente ao  $H_D$ , indicando que realmente não ocorreu a substituição do bromo por este último hidrogênio diferentemente da reação a qual foi adicionado iodo ao fluoreno na seção (4.2.1).

Os valores das constantes de acoplamento indicam que o bromo entrou nas posições 3 e 6 do anel aromático do reagente fluoreno demonstrado na Figura a seguir.

Figura 60 – Posições as quais o bromo foi adicionado ao fluoreno



Fonte: O autor.

A impureza no sinal em 2,80 ppm é referente à água, devido a umidade do ar durante os meses que amostra esteve sujeita.

O ponto de fusão do produto 7-C é entre 255 – 271 °C confirmando que houve alteração da estrutura em relação aos reagentes utilizados.

Ao analisar o ponto de fusão sendo mais elevado que o do fluoreno, os espectros de IV (banda C-Br) e RMN de  $^1H$  às constantes de acoplamento e multiplicidades dos sinais, as integrais confirmam que o bromo foi adicionado ao fluoreno formando o produto 3,6-dibromo-9H-fluoreno-9-carboxílico.