

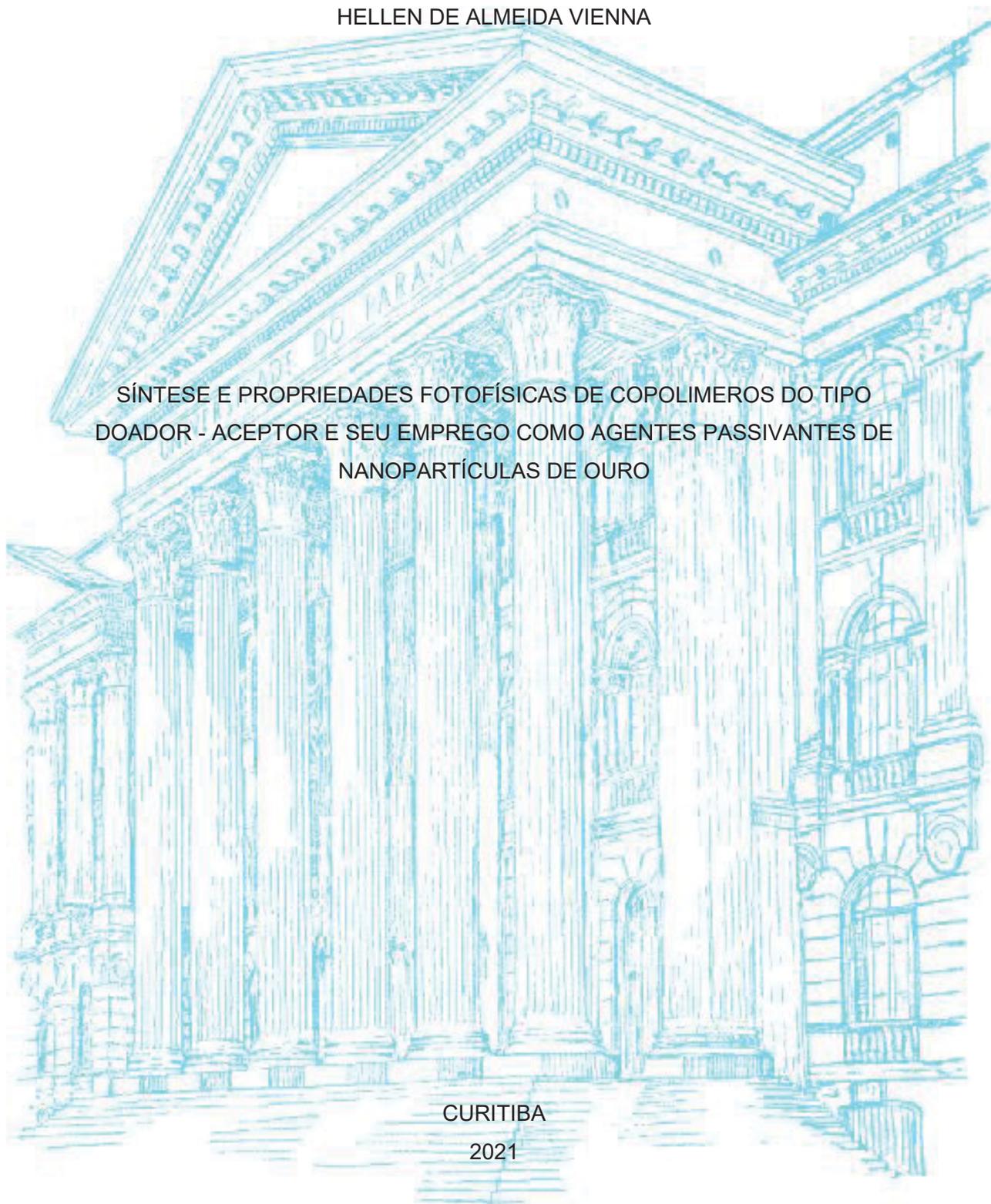
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HELLEN DE ALMEIDA VIENNA

SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE COPOLÍMEROS DO TIPO  
DOADOR - ACEPTOR E SEU EMPREGO COMO AGENTES PASSIVANTES DE  
NANOPARTÍCULAS DE OURO

CURITIBA

2021



HELLEN DE ALMEIDA VIENNA

SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE COPOLÍMEROS DO TIPO  
DOADOR - ACEPTOR E SEU EMPREGO COMO AGENTES PASSIVANTES DE  
NANOPARTÍCULAS DE OURO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Leni Campos Akcelrud

Coorientador: Dr. Denis Augusto Turchetti

CURITIBA

2021

---

V662s

Vienna, Hellen de Almeida

Síntese e propriedades fotofísicas de copolímeros do tipo doador - acceptor e seu emprego como agentes passivantes de nanopartículas de ouro [recurso eletrônico] / Hellen de Almeida Vienna. – Curitiba, 2021.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2021.

Orientadora: Leni Campos Akcelrud.

Coorientador: Denis Augusto Turchetti.

1. Nanopartículas. 2. Polímeros. 3. Ressonância. 4. Refração. 5. Ouro.  
I. Universidade Federal do Paraná. II. Akcelrud, Leni Campos. III. Turchetti, Denis Augusto. IV. Título.

CDD: 620.5

---

Bibliotecária: Vanusa Maciel – CRB9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de HELLEN DE ALMEIDA VIENNA intitulada: **Síntese e propriedades fotofísicas de copolímeros do tipo doador-aceptor e seu emprego como agentes passivantes de nanopartículas de ouro, sob orientação da Profa. Dra. LENI CAMPOS AKCEL RUD**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as Indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

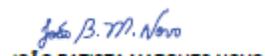
CURITIBA, 31 de Agosto de 2021.

  
LENI CAMPOS AKCEL RUD

Presidente da Banca Examinadora

  
LUCIMARA STOLZ ROMAN

Avallador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

  
JOÃO BATISTA MARQUES NOVO

Avallador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*Àqueles que me ensinaram a manter os pés no chão e a cabeça nos sonhos,  
aos corajosos: Braulio, Elaine, Lucas e Daniella; minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, pelo dom da vida, pela graça, amor e sabedoria, pois os Teus planos são infinitamente maiores e melhores do que os meus.

Aos meus pais, Bráulio e Elaine, por todo o investimento que fizeram na minha vida, sempre mirando no futuro e não no meu momento presente. Obrigada me incentivar a concretizar os meus sonhos mais ousados. Essa conquista é de vocês também.

Ao meu irmão, Lucas, você é um grande homem, uma inspiração de profissional e o parceiro das aventuras mais incríveis. Obrigada pelo incentivo durante a minha jornada acadêmica e por me mostrar as aplicações mais inusitadas da minha pesquisa. E à Daniella, nossa princesa, a sua alegria mais sincera me inspira e me mostra o lado simples da vida, maninha. Eu amo e admiro muito vocês dois, meus *diguiriguisions*.

À minha família Vienna, Almeida, Barreto, Dutra e Maia. Vocês são as cápsulas de sabedoria infinita. São as pessoas mais engraçadas e incríveis do meu mundo, com os melhores lemas de vida também: "Foco e pé na porta!". Obrigada por serem a melhor base e os maiores incentivadores de sonhos.

Às minhas irmãs de vida, Geisany e Gabriela. Sabemos bem os mares que atravessamos e a sintonia que compartilhamos. Crescer ao lado de mulheres fortes e excelentes em tudo, como vocês, é uma grande inspiração e uma das maiores alegrias da vida. Tem muito de vocês duas nessa conquista. Obrigada pela nossa trajetória e por toda sororidade que envolve a nossa irmandade de pelo menos quinze anos.

À Profe. Dra. Leni Akcelrud. É uma honra ser sua discente e aprender, com a referência em polímeros do Brasil, a arte de "*cooking some polymers*". Obrigada pela orientação desde a minha graduação até o meu mestrado. Sou muito grata pelo incentivo, confiança, paciência e pelos conhecimentos valiosos que me transmitiu e os momentos de música clássica e orquestras sinfônicas que compartilhamos.

Ao Dr. Denis Turchetti. Agradeço pela coorientação da minha pesquisa desde a minha graduação. Foi um grande aprendizado trabalhar com você.

À M. Sc. Carla Klimpovuz e à Profa. Dra. Marcela Mohallem e ao Prof. Dr. Alexandre Marletta, o entusiasmo de vocês pela minha pesquisa e as valiosas contribuições que fizeram toda a diferença para a compreensão dos resultados. Sou grata a todos os que me deram sugestões e feedback, mas em especial aos cientistas do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa. Vocês fazem parte da minha trajetória profissional e sou grata por ter trabalhado e aprendido com pessoas tão admiráveis como vocês.

Aos professores membros da banca, a Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman e ao Prof. Dr. João Batista Novo. É uma honra ter minha pesquisa avaliada pelos senhores(as). Agradeço também ao Prof. Dr. Leandro Piovan e a Prof. Dra. Sonia Faria Swadzki pelas contribuições e correções desta pesquisa na minha banca do exame de qualificação e no relatório anual.

Ao Centro de Microscopia e Eletrônica da UFPR e ao Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia do CBPF no Rio de Janeiro. Em especial, ao Prof. Dr. André Linhares Rossi (LABNANO) e ao Érico Sito Szameitat (CME) pelo apoio, sempre solícito, nas técnicas de microscopia.

À Universidade Federal do Paraná e ao Departamento de Química, por toda a minha formação profissional desde a Graduação. Em especial aos Professores e Técnicos do Departamento de Química, e aos colegas da Pós-graduação a Ariane, Ana Serbena, Morgana, Talita e o Kaike, pela colaboração nas medidas de DRX, perfilometria e condutividade. Também quero agradecer às organizações que deram apoio à pesquisa: CAPES, ao INEO, CNPq, CBPF, CME e UFPR.

Agradeço a todos que fizeram da minha trajetória em Curitiba mais feliz: a Gabriela Martinez e ao Luiz, a Ana Munaro e a Bruna, a Larissa e Marina, ao Sávio, Raphael, Iago, Luan, José e aos amigos do Dragan's. Vocês são especiais demais, obrigada por dividirem comigo essa jornada que é morar em uma cidade longe de casa.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

*"Você deve decidir se vai roubar o mundo ou abençoá-lo com os ricos, valiosos, potentes e inexplorados recursos trancados dentro de você."*

Myles Munroe (1954 – 2014).

## RESUMO

A passivação de nanopartículas de ouro (AuNPs) com sistemas poliméricos conjugados ocorreu até agora pela mistura física de ambos os componentes, o polímero as nanopartículas já passivadas. Apresentamos um método químico para ligar diretamente as AuNPs à cadeia do polímero, por meio da funcionalização adequada, transformando o próprio polímero no passivante. A preparação de um derivado intermediário fornecendo os sítios para a inserção das AuNPs é a etapa mais expressiva do método proposto. A passivação *in situ* dos AuNPs seguiu uma adaptação do método de Brust, criando AuNPs com tamanho  $3,5 \pm 1,3$  nm, embebidos diretamente na matriz polimérica, formando um nanocompósito conjugado com uma rede supramolecular fibrilar em forma de fita interconectada. Os seguintes sistemas foram estudados e caracterizados: o precursor polifluoreno (hexil-substituído) LaPPS10, seu derivado tiol como o composto intermediário (LaPPS79.10), o nanocompósito com as nanopartículas de ouro inseridas (LaPPS79.10 + AuNPs), o copolímero fluoreno-benzotiadiazol com tiol em 10% de suas ramificações e o seu respectivo nanocompósito (LaPPS89.10+AuNPs). O precursor de polifluoreno apresentou uma morfologia “tipo pacote” que ocasionou uma emissão induzida por agregação (AIE) no estado sólido, enquanto a introdução de grupos tiol na estrutura intermediária levou a uma maior organização da cadeia polimérica, apresentando-se em forma de “palha” e morfologia de “folha lenticular”. As diferenças encontradas foram responsáveis por diferentes configurações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , levando às interações intra e intercadeia. A proximidade da nuvem  $\pi$ - $\pi$  à Au-LSPR causou a extinção da emissão do LaPPS79.10+AuNPs e o aumento da eficiência de emissão no LaPPS89.10+AuNPs no estado sólido, devido aos efeitos de ressonância plasmon dependente do índice de refração e acoplamento de ressonância plasmon-molecular, respectivamente. Este método de síntese forneceu sistemas mais estáveis do que o convencional, sem agregação das AuNPs com baixo efeito de auto-absorção e de emissão, tornam os nanocompósitos desenvolvidos bem adequados para aplicações de OPV.

**Palavras-Chave:** nanopartículas de ouro; nanocompósito conjugado; ressonância plasmon dependente do índice de refração; acoplamento de ressonância plasmon-molecular, emissão induzida por agregação e fluorescência intensificada por plasmon.

## ABSTRACT

The passivation of gold nanoparticles (AuNPs) with conjugated polymeric systems has occurred so far by the physical mixture of both components, the polymer, and the already passivated nanoparticles. We present a chemical method for transforming the polymer itself into a passivating agent with AuNPs directly linking to the polymer chain through proper functionalization. The preparation of an intermediate derivative providing the sites for the insertion of AuNPs is the most expressive step of the proposed method. The in-situ passivation's of AuNPs followed an adaptation of the Brust method, creating AuNPs with a size of  $3.497 \pm 1.305$  nm, embedded directly in the polymer matrix, forming a nanocomposite conjugated with a supramolecular fibrillar network in the form of an interconnected ribbon. The following systems were studied and characterized: the polyfluorene precursor (hexyl-substituted) LaPPS10, its thiol derivative as the intermediate compound (LaPPS79.10), the nanocomposite with embedded gold nanoparticles (LaPPS79.10 + AuNPs), the fluorene copolymer -benzothiadiazole with thiol in 10% of its branches and its respective nanocomposite (LaPPS89.10+AuNPs). The polyfluorene precursor presented bundle-like morphology that caused an aggregation-induced emission (AIE) in the solid-state, while the introduction of thiol groups in the intermediate structure led to a greater organization of the polymer chain, presenting itself in the form of a straw-like and lenticular-sheaf morphology. The differences found were responsible for different  $\pi-\pi$  stacking configurations, leading to intra- and inter-chain interactions. The proximity of the  $\pi-\pi$  cloud to the Au-LSPR caused the extinction of the emission of LaPPS79.10+AuNPs and, an increase in the emission efficiency of the LaPPS89.10+AuNPs in the solid-state, due to the effects of plasmon resonance dependent on the index of refraction and plasmon-molecular resonance coupling, respectively. This synthesis method provided more stable systems than the conventional one, without aggregation of AuNPs with low self-absorption effect and emission, making the developed nanocomposites well suited for OPV applications.

**Key words:** gold nanoparticles; conjugated nanocomposite; refractive index-dependent plasmon resonance; plasmon-molecular resonance coupling, aggregation-induced emission, and plasmon-enhanced fluorescence.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) O nanomaterial mais antigo já sintetizado, a taça de <i>Lycurgus</i> de Esparta, sob diferentes ângulos de incidência da luz (o vidro aparece verde na luz direta e vermelho-púrpura quando a luz brilha através do vidro. As nanopartículas de ouro produzem a cor vermelha enquanto a combinação de nanopartículas de prata com 10% de cobre é a responsável pela cor verde na taça.). (b) Painel transparente OLED Touch LG, que permite interação do usuário com o conteúdo tocando na tela, pode ser instalado em diferentes formas e se ajustar à diferentes estruturas e espaços. (c) O projeto do elevador para o espaço construído à base de nanotubos de carbono, que está sendo desenvolvido desde 2015 pela indústria Japonesa, com meta de inauguração em 2050, sendo elevador de nanotubos de carbono (na imagem c) que conecta o planeta terra com a plataforma no espaço.....	18
Figura 2 – Estruturas da molécula do antraceno e dos polímeros conjugados: poliacetileno e poli (p-fenileno vinileno).....	19
Figura 3 – Estimativa do tamanho do mercado de tecnologia fotônica: (a) mercado global de fotônica em 2015, (b) produção mundial por segmentos em 2015, (c) distribuição do investimento de eletrônica orgânica em 2019 e (d) previsão de investimento mundial em eletrônica orgânica até 2030. ....	20
Figura 4 – Estrutura química dos copolímeros de fluoreno LaPPS79.10 (emissão azul) e o derivado doador-aceptor LaPPS89.10 (emissão verde), evidenciando o grupamento tiol (para a passivação de nanopartículas de ouro in-situ), e as suas respectivas soluções poliméricas sob excitação de luz ambiente e luz UV (solvente: tolueno). ....	21
Figura 5 - Condutividade dos polímeros conjugados em comparação com metais, semicondutores e isolantes.....	23
Figura 6 – Representação da sobreposição dos orbitais $p_z$ paralelos e da hibridização $sp^2$ do átomo de carbono na estrutura do poliacetileno. ....	24
Figura 7 – Estruturas de polímeros conjugados e suas respectivas condutividades.....	25
Figura 8 – (a) Representação da sobreposição dos orbitais $p_z$ de monômeros, dímeros e em polímeros conjugados, formando as bandas de energia. (b) Representação do band-gap ( $\Delta E$ ) entre materiais condutores, semicondutor e isolantes. ....	26
Figura 9 – Estruturas químicas de: (a) LaPPS18, com conjugação confinada na cadeia principal; (b) LaPPS03, com conjugação confinada de derivados de antraceno em segmentos da cadeia lateral; (c) LaPPS29, cadeia principal totalmente conjugada. Evidenciando em azul a conjugação $\pi$ presente nos anéis aromáticos condensados da estrutura polimérica. ....	27
Figura 10 - Estrutura química do fluoreno, evidenciando sua planaridade molecular e o C9. ....	27
Figura 11 – Estrutura química de polifluoreno, evidenciando algumas alquilas que podem substituir na posição do C9. ....	28
Figura 12 – Imagens de microscopia de força atômica (AFM) na formação de estruturas ordenadas de polifluoreno, ilustrando a influência do solvente. ....	29
Figura 13 – (a) Correlação entre as conformações $\alpha$ e $\beta$ e o ângulo diedro entre os meros de fluoreno (b) com os espectros de absorção (c), emissão (PL) e o (d) DRX das amostras. Sendo a fase N correspondente ao polímero amorfo e a fase $\alpha'$ corresponde a um arranjo secundário entre as fases $\alpha$ e $\beta$ . ....	30
Figura 14 - Regimes termodinâmicos de um sistema químico. (a) Equilíbrio termodinâmico. O estado final é determinado pela distribuição de Boltzmann e o caminho através do qual esse estado final é alcançado é irrelevante. (b) controle cinético. A distribuição do produto final depende da via sintética e da os produtos são presos cineticamente em seu estado final. (c) sistemas fora de equilíbrio. Sistemas cineticamente controlados e dissipativos nos quais o resultado final a distribuição do produto é um estado que reflete o equilíbrio entre a síntese contínua e as vias de degradação. ....	31
Figura 15- Regiões de fluorescência de vários tipos de meros de um copolímero alternado de fluoreno (considerando o máximo de emissão em solução). ....	32

Figura 16 - Estrutura química do 2,1,3-benzotiadiazol (BT), evidenciando sua planaridade molecular do mero BT e a conformação mais estável, quando perfeitamente alternado com o mero de fluoreno (ângulo diedro: $\theta_1$ e $\theta_2 = 140^\circ$ ).....	33
Figura 17 - Orbitais de fronteira selecionados da estrutura do dímero fluoreno-benzotiadiazol (FBT)..	34
Figura 18 – Representação do fenômeno da SPR.....	35
Figura 19 - Princípio de Frank-Condon: Transições eletrônicas permitidas entre o estado fundamental e o excitado e, suas atribuições às bandas de absorção e fluorescência. ....	37
Figura 20 - Diagrama de Perrin-Jablonski: Possíveis transições que podem ocorrer em moléculas orgânicas. Representando o cruzamento intersistemas (CIS) e a conversão interna (CI). $S_0$ representa o estado fundamental HOMO, $S_1$ e $S_2$ estados singletos e os estados tripletos $T_1$ e $T_2$ do LUMO.....	38
Figura 21 – Representação molecular do fenômeno ACQ (aggregation-caused quenching) e AIE (restriction of intramolecular movement).....	39
Figura 22 – (a) Razão superfície volume, ilustrando o % de átomos em superfície; (b) Diagrama de níveis de energia para metais em diferentes escalas, ilustrando o aumento de densidade de estados do átomo para partículas e o nível de Fermi ( $E_F$ ). ....	40
Figura 23 – (a) Diagrama representativo do efeito de foto-oxidação de um polímero luminescente que forma blendas com AuNPs e (b) representação do mecanismo de transferência de carga entre AuNPs e polímeros doador de elétrons e aceitador de elétrons.....	41
Figura 24 – Representação esquemática do efeito de ressonância plasmon dependente do índice de refração (refractive index-dependent plasmon resonance).....	41
Figura 25 – Representação esquemática do efeito de acoplamento de ressonância plasmon-molécula (plasmonic—molecular resonance coupling). ....	42
Figura 26 – Representação esquemática do efeito de fluorescência intensificada pela plasmon (Plasmon-enhanced fluorescence). ....	43
Figura 27 – Representação esquemática do efeito de supressão da intensidade de Fluorescência pela plasmon.....	43
Figura 28 – Esquema de síntese dos monômeros de fluoreno alquilados na posição 9 e dibromados nas posições 2 e 7, dando origem às estruturas do VN01, VN02 e VN03.....	47
Figura 29 – Proposta de síntese de polimerização Suzuki, para a obtenção dos polímeros poli [(6,6'-(9',9'-dihexil-9H, 9'H-[2,2'-bifluoreno-(0,9:0,1)]-9,9-diiil)bis-(hexano-1 -tiol)] (LaPPS79.10) e do poli[(6,6'-(2-(7-(9,9-di-hexil-9H-fluoreno-2-il) [0,4] benzo[c] [1,2,5] tiadiazol-4-il)[0,5]-9H-fluoreno-9,9-diiil)[0,1]bis(hexano-1-tiol)] (LaPPS89.10).....	50
Figura 30 - Método para a síntese dos nanocompósitos (a) LaPPS79.10+AuNPs e (b) LaPPS89.10+AuNPs, pela adaptação do método de Brust.....	52
Figura 31 – Comparação entre as soluções dos polímeros LaPPS79.10 e LaPPS89.10 com as dispersões dos nanocompósitos LaPPS79.10+AuNPs e LaPPS89.10+AuNPs (solvente: tolueno, em todas as soluções e dispersões). ....	53
Figura 32 - Esquema representativo do método do preparo da lamínula de vidro + FTO (a) após a corrosão (b), ilustrando a região onde o filme de é depositado (c) para as medidas de condutividade. ....	54
Figura 33 – Esquema representativo do método drop-casting e secagem do solvente para a obtenção dos filmes dos polímeros e dos nanocompósitos. Ilustrando a formação de estruturas fibrilares. ....	55
Figura 34 – Imagem digital da medida de condutividade (a), representação esquemática dos parâmetros do filme polimérico utilizados nas contas da condutividade (b) e em (c) o método de obtenção do valor da resistência, $R$ . ....	60
Figura 35 – Mecanismo proposto para a alquilação do monômero de fluoreno por $S_N1$ , para a obtenção dos monômeros VN01 e VN03.....	62
Figura 36 - Mecanismo reacional de tiol, elucidando a formação da base conjugada alcanotiolato, sulfetos e dissulfetos. ....	63
Figura 37 - Mecanismo proposto para a obtenção do tiol por meio do tioacetato de potássio. ....	65
Figura 38 – Mecanismo representativo do acoplamento de Suzuki, evidenciando o ciclo de catálise do paládio para a obtenção dos polímeros. ....	66

Figura 39 – Espectro de FTIR dos monômeros VN01,.....	67
Figura 40 - Espectros de FTIR referentes às estruturas poliméricas LaPPS10, PVN04.10, LaPPS79.10 e ao nanocompósito LaPPS79.10 + AuNPs, mantendo a mesma escala no eixo x. Inset na região de 2300-2800cm <sup>-1</sup> . ....	69
Figura 41 - Espectros de FTIR correspondentes às estruturas poliméricas PVN89.10 e LaPPS89.10 e ao nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs, mantendo a mesma escala no eixo x. Inset na região de 2300-2800cm <sup>-1</sup> . ....	71
Figura 42 – Espectro de <sup>1</sup> H do monômero VN01. Inset dos deslocamentos 1,2,3,4 e 5 da Tabela 5. ...	75
Figura 43 – Espectro de <sup>13</sup> C do monômero VN01 correlacionado com a Tabela 6. ....	75
Figura 44 – Espectro de <sup>1</sup> H do monômero VN02. Inset dos deslocamentos 1,2,3 e 6 da Tabela 7. ....	76
Figura 45 - Espectro de <sup>13</sup> C do monômero VN02, correlacionado com a Tabela 8. ....	77
Figura 46 – Espectro de <sup>1</sup> H do monômero VN03. Inset dos deslocamentos 1,2,3 e 5 da Tabela 9. ....	78
Figura 47 - Espectro de <sup>13</sup> C do monômero VN03, correlacionado com a Tabela 10. ....	79
Figura 48 - Espectro de <sup>1</sup> H do polímero LaPPS79.10, correlacionado com a Tabela 11. ....	80
Figura 49- Espectro de <sup>13</sup> C do polímero LaPPS79.10, correlacionado com a Tabela 12. ....	80
Figura 50 - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do polímero PVN89.10, correlacionado com a Tabela 13. ....	82
Figura 51 - Espectro de RMN de <sup>13</sup> C do polímero LaPPS89.10, correlacionado com a Tabela 14. ....	83
Figura 52 - Termogramas de TG (a) e DTG (b) para LaPPS10, LaPPS79.10 e o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs. Inset (a) corresponde a temperatura de decomposição inicial (T <sub>onset</sub> ). ....	86
Figura 53 – Difrátogramas dos filmes dos polímeros LaPPS10, LaPPS79.10 e LaPPS89.10 e dos nanocompósitos LaPPS79.10+AuNPs e LaPPS89.10+AuNPs depositados em substrato de vidro e adquirido com acessório de filme finos. ....	89
Figura 54 – Imagens de MET dos polímeros LaPPS10 e LaPPS79.10 e do nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs, em campo claro (A), a equivalente em campo escuro (B). Ilustrando as diferentes morfologias e a caracterização do diâmetro equivalente das AuNPs em (C) com o overlay de (A). ....	91
Figura 55 – (A) Imagem de MET do nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs, (B) overlay das AuNPs e (C) histograma de distribuição de tamanho das AuNPs contadas no overlay da imagem (B). ....	92
Figura 56 – Imagem de MEV para os polímeros LaPPS10, LaPPS79.10 e para LaPPS79.10+AuNPs, ilustrando o aumento da coerência intracadeias na formação das fibrilas do nanocompósito. ....	94
Figura 57 – Mapeamento químico de ouro (vermelho) e enxofre (verde) por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no MEV para o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs. ....	95
Figura 58 - Espectro de absorção dos polímeros e dos nanocompósitos em estado sólido. ....	97
Figura 59 – Espectro de UV-vis da banda plasmon das AuNPs no nanocompósito do LaPPS79.10+AuNPs. ....	98
Figura 60 – Espectros de PL dos polímeros LaPPS10 (a), LaPPS79.10 (b) e LaPPS89.10 (d) e dos nanocompósitos LaPPS79.10+AuNPs (c) e LaPPS89.10+AuNPs (e). A linha vermelha representa a correção do efeito de auto-absorção na PL (I <sub>0</sub> ) para todos os materiais. ....	101
Figura 61 – Espectro de transmitância (%T) no UV-vis dos filmes depositados em substrato de vidro+FTO. Inset na região de 99 a 90% de transmitância. ....	106
Figura 62 – Estrutura química do LaPPS10, <sup>1</sup> H RMN e <sup>13</sup> C RMN. ....	122
Figura 63 – Fit linear de V x I para o cálculo da condutividade. Corrida de 0 a 1V. ....	123
Figura 64 - Fit linear de V x I para o cálculo da condutividade. Corrida de 0 a 2V. ....	124
Figura 65 – Estrutura química do LaPPS90.10. ....	125

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Concentração das soluções dos polímeros e das dispersões dos nanocompósitos usadas para a preparação dos filmes e caracterização em estado sólido (DRX*, MEV, MET, UV-vis*, PL*, PLE* e condutividade***).</i>	56
<i>Tabela 2 - Vibrações assinaladas no espectro do FTIR dos monômeros VN01, VN02 e VN03 correlacionando com o: estiramento axial (<math>\nu</math>) e deformação angular (<math>\delta</math>).</i>	68
<i>Tabela 3 - Vibrações assinaladas no espectro do FTIR dos polímeros PVN04.10, LaPPS79.10 e do nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs correlacionando com: estiramento axial (<math>\nu</math>) e deformação angular (<math>\delta</math>).</i>	70
<i>Tabela 4 – Vibrações assinaladas nos espectros de FTIR das estruturas poliméricas PVN89.10, LaPPS89.10 e o nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs, correlacionando com as: estiramento axial (<math>\nu</math>) e a, deformação angular (<math>\delta</math>).</i>	72
<i>Tabela 5 – Deslocamento químico observado no espectro de <math>^1\text{H}</math> do monômero VN01.</i>	75
<i>Tabela 6 – Deslocamentos químicos observados no espectro de <math>^{13}\text{C}</math> do monômero VN01</i>	76
<i>Tabela 7 – Deslocamento químico observado no espectro de <math>^1\text{H}</math> do monômero VN02.</i>	77
<i>Tabela 8 – Deslocamento químico observado no espectro de <math>^{13}\text{C}</math> do monômero VN02.</i>	77
<i>Tabela 9 – Deslocamento químico observado no espectro de <math>^1\text{H}</math> do monômero VN03.</i>	78
<i>Tabela 10 - Deslocamento químico observado no espectro de <math>^{13}\text{C}</math> do monômero VN03.</i>	79
<i>Tabela 11 - Deslocamento químico observado no espectro de <math>^1\text{H}</math> do polímero LaPPS79.10.</i>	80
<i>Tabela 12 - Deslocamentos químicos observados no espectro de <math>^{13}\text{C}</math> do polímero LaPPS79.10.</i>	81
<i>Tabela 13 - Deslocamentos químicos de RMN de <math>^1\text{H}</math> do polímero PVN89.10</i>	82
<i>Tabela 14 - Deslocamentos químicos de RMN de <math>^{13}\text{C}</math> do polímero LaPPS89.10.</i>	83
<i>Tabela 15 – Valores de massa molar obtidos por GPC.</i>	84
<i>Tabela 16 – Massa dos polímeros LaPPS10, LaPPS79.10 e do nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs para a TG e DTG.</i>	87
<i>Tabela 17 – Distância interplanar, largura à meia altura, <math>2\theta</math> e tamanho de cristalito observado no DRX para o substrato, os polímeros LaPPS10, LaPPS79.10, LaPPS89.10 e os nanocompósitos LaPPS79.10+AuNPs e LaPPS89.10+AuNPs. (*) devido ao uso do acessório de ângulo rasante.</i>	90
<i>Tabela 18 – Caracterização do nanocompósito LaPPS79.10 + AuNPs de acordo com a seção 4.4.8. e o histograma apresentado na Figura 55.</i>	93
<i>Tabela 19 – Medidas de Perfilometria para os filmes utilizados nas técnicas de espectroscopia no ultravioleta visível, MEV, difratometria de raios-X e espectroscopia de fluorescência, em estado sólido.</i>	96
<i>Tabela 20 - Valores de eficiência de emissão (<math>\eta</math>) e relativa (%) assumindo a eficiência de emissão do LaPPS10 como 100%.</i>	103
<i>Tabela 21 - Parâmetros das medidas de condutividade (<math>\sigma</math>) para o ciclo de 0 a 2V.</i>	105
<i>Tabela 22 – Parâmetros das medidas de condutividade (<math>\sigma</math>) para o ciclo de 0 a 1V.</i>	105

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AuNPs – nanopartículas de ouro

Au-SPR - surface plasmon resonance of gold nanoparticles

$\beta$  – largura à meia altura no DRX

DRX – difratometria de raios X

EDS – espectroscopia de raios X por dispersão em energia

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

$\lambda$  – comprimento de onda

LaPPS – Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa

LaPPS10 – homopolímero de fluoreno com hexilas

LAPPS54 – copolímero de fluoreno-benzotiadiazol com octilas

LaPPS79.10 – copolímero de fluoreno com tiol em 10% nas alquilas

LaPPS79.10+AuNPs – nanocompósito

LaPPS89.10 - copolímero de fluoreno-benzotiadiazol com tiol em 10% nas alquilas

LaPPS89.10+AuNPs – nanocompósito

LSPR – local surface plasmon resonance

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

NPs – nanopartículas

RAMAN – espectroscopia raman, espalhamento inelástico da luz através da matéria

RMN – ressonância magnética nuclear

SPR – surface plasmon resonance

$\theta$  – ângulo de Bragg no DRX

TBAB – brometo de tetrabutilamônio

UV-Vis – ultravioleta-visível

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	22
2.1. OBJETIVO GERAL .....	22
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
3.1. POLÍMEROS CONJUGADOS.....	23
3.2. COPOLÍMEROS TIPO DOADOR-ACEPTOR .....	32
3.3. NANOPARTÍCULAS DE OURO .....	34
3.4. PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM NANOCOMPÓSITOS CONJUGADOS .....	36
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	45
4.1. REAGENTES E SOLVENTES .....	45
4.2. EXPERIMENTAL .....	45
4.2.1. SÍNTESE DOS MONÔMEROS .....	45
4.2.2. SÍNTESE DOS POLÍMEROS .....	47
4.2.3. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO .....	51
4.3. PREPARO DOS FILMES .....	54
4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	56
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	61
5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ESTRUTURAL .....	61
5.2. ESTABILIDADE TÉRMICA .....	85
5.3. ESTRUTURAS SUPRAMOLECULARES EM ESTADO SÓLIDO .....	87
5.4. PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS .....	96
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	107
<b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	109
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	110
<b>9. ANEXO 1: PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO 2019 – 2021</b> .....	121
<b>10. ANEXO 2: INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES À PESQUISA</b> .....	122

## 1. INTRODUÇÃO

A química de materiais é o ramo da ciência que se dedica a estudar a correlação entre composição e estrutura, síntese e processamento, propriedades, aplicação e desempenho dos materiais<sup>1</sup>. Ela está presente no nosso cotidiano desde o início da civilização, na idade da pedra, com o descobrimento do fogo, até os dias de hoje, com os displays flexíveis de televisores e celulares. Esta ciência visa estabelecer correlações entre materiais e as suas aplicabilidades através do elo entre as ciências da química, física, biologia, engenharias, informática entre outras, com o intuito de colocar o foco do conhecimento na estrutura química e processamentos dos materiais. Estes podem ser classificados quanto às suas propriedades de acordo com as cinco áreas correlatas: metais, polímeros, cerâmicas, semicondutores e compósitos [1,2]; sendo a combinação de metais e polímeros a escolhida para a formar o nanocompósito a ser estudado nessa pesquisa.

Nanocompósitos podem ser definidos como a combinação sinérgica das propriedades de pelo menos dois materiais diferentes a fim de obter propriedades únicas, no conjunto final, que são fortemente dependentes do seu tamanho na escala nano. O termo nano é proveniente da escala em que pelo menos um desses materiais se encontra, na faixa dos nanômetros ( $10^{-9}$  metros) [1,2].

O nanomaterial mais antigo já desenvolvido é a taça de Lycurgus<sup>2</sup> [2,3] que por possuir em sua composição química nanopartículas de prata e ouro faz com que a taça de vidro mude de cor quando submetida a diferentes ângulos de inclinação da luz, devido ao efeito de dicroísmo (duas cores) associado à interação da luz (Figura 1a). Hodiernamente tem-se o desenvolvimento dos displays *touch* de vidro transparentes que alinha a tecnologia OLED<sup>3</sup> com as propriedades de nanomateriais [4] (Figura 1b). Para o futuro, os japoneses estabeleceram a meta de até 2050 fabricarem um elevador para o espaço, à base de nanotubos de carbono [5] (Figura 1c). Desse modo, o papel do cientista de materiais é o de modular novas tecnologias a partir da combinação de diferentes propriedades de materiais distintos, para produzir as mais diversas aplicações.

---

<sup>1</sup> Materiais pode ser definido como “substâncias ou misturas de substâncias que possuem propriedades que as tornem úteis para uma aplicação em dispositivos, produtos, máquinas e estruturas” [1]

<sup>2</sup> *Lycurgus* foi um legislador Romano da pólis de Esparta, no entanto, os historiadores não têm certeza se *Lycurgus* foi uma figura histórica real ou não, a pesar de ele ser referido em obras literárias por filósofos antigos como Platão. Se *Lycurgus* viveu, isso teria acontecido na época de 820-730 a.C. [3].

<sup>3</sup> OLED – dispositivos orgânicos emissores de luz, do inglês: *organic light-emitting diode*.

Figura 1 – (a) O nanomaterial mais antigo já sintetizado, a taça de Lycurgus de Esparta, sob diferentes ângulos de incidência da luz (o vidro aparece verde na luz direta e vermelho-púrpura quando a luz brilha através do vidro. As nanopartículas de ouro produzem a cor vermelha enquanto a combinação de nanopartículas de prata com 10% de cobre é a responsável pela cor verde na taça.). (b) Painel transparente OLED Touch LG, que permite interação do usuário com o conteúdo tocando na tela, pode ser instalado em diferentes formas e se ajustar à diferentes estruturas e espaços. (c) O projeto do elevador para o espaço construído à base de nanotubos de carbono, que está sendo desenvolvido desde 2015 pela indústria Japonesa, com meta de inauguração em 2050, sendo elevador de nanotubos de carbono (na imagem c) que conecta o planeta terra com a plataforma no espaço.



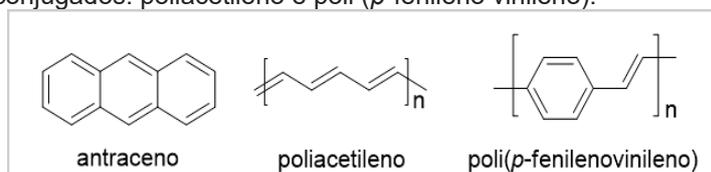
Fonte: Adaptado de [2,4,5].

Nanopartículas de ouro (AuNPs) assumiram posição de destaque no avanço da Ciência dos Materiais principalmente devido à sua capacidade de modular características químicas e físicas de materiais, como catalíticas, ópticas, magnéticas, por meio da modificação de sua morfologia e distribuição de tamanho [6,7]. As aplicações das AuNPs baseiam-se em bandas de absorção no espectro visível, chamadas bandas de plasmon, que são regidas pela oscilação coletiva dos elétrons de superfície devido à interação com o campo eletromagnético, fenômeno denominado ressonância de plasmon de superfície local (LSPR) [8,9] que é diretamente associado ao tamanho e forma das partículas. Contudo, como as AuNPs tendem a se agregar, muitos compostos foram estudados para passivar, tentando mantê-las estáveis por mais tempo. Entre esses compostos estão pequenas moléculas (derivados de álcool, tiol e aminas) [10–12], dendrímeros [13,14], grafeno [15–17], nanotubos de carbono [18,19], fulereno [20–22], polímeros [23–27], etc.

Concomitantemente com o desenvolvimento da área de nanomaterias, surgiam os estudos das primeiras moléculas orgânicas emissoras de luz. Os primeiros estudos datam de 1963, quando Martin Pope, Hartmut P. Kallmann e P. Magnante, com experimentos num dispositivo sob tensão de 400V, estudaram a eletroluminescência (EL) em cristais orgânicos, especificamente o antraceno (Figura 2) [28]. A partir de então iniciou-se a aplicação de pequenas moléculas orgânicas aromáticas visando aplicação em dispositivos eletro-ópticos devido à propriedade de fotoluminescência a elas associadas. Entretanto a baixa massa molar do antraceno ocasionava um curto tempo de vida e baixa eficiência de luminescência. Devido a estes fatores, os dispositivos eletroluminescentes orgânicos, desenvolvidos naquela época, cederam lugar para as pesquisas dos tradicionais materiais eletroluminescentes inorgânicos,

os dispositivos emissores de luz (LEDs), disponíveis comercialmente desde 1960 [29–31]. Com intuito de melhorar a estabilidade morfológica e aumentar o tempo de vida da emissão em LEDs orgânicos (OLEDs), foi proposto o uso de polímeros para que conferissem estas propriedades aos dispositivos [29]. A inovadora descoberta de plásticos condutores de carga elétrica, tais como o poliacetileno e o poli(*p*-fenileno vinileno) chamou a atenção da comunidade científica, e pela descoberta os pesquisadores Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa foram laureados com prêmio Nobel de Química no ano 2000 [32] (Figura 2).

Figura 2 – Estruturas da molécula do antraceno e dos polímeros conjugados: poliacetileno e poli (*p*-fenileno vinileno).



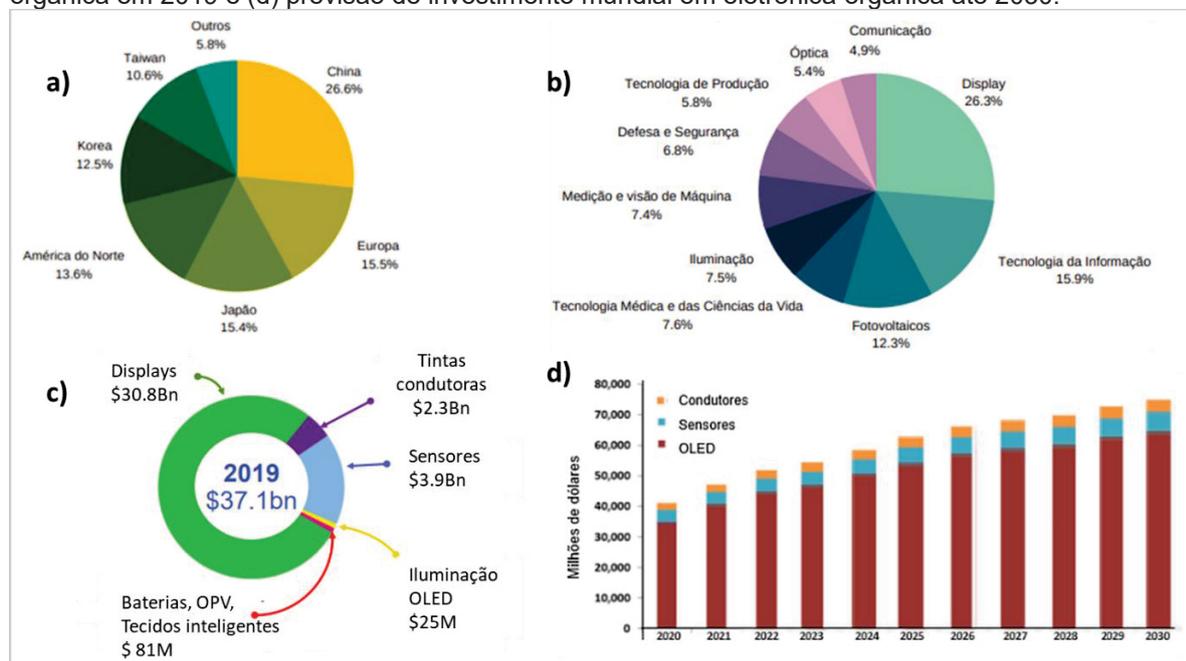
Fonte: A Autora (2021).

O avanço das pesquisas de polímeros conjugados revelou as características intrínsecas desses materiais, como a transferência de carga, emissão de luz, variação de cor de emissão, transformação de energia absorvida em energia elétrica e a absorção de radiação [29–31]. A partir de então iniciou-se a era dos polímeros semicondutores, com avanços das pesquisas e o início da produção industrial de plásticos, fibras têxteis, células fotovoltaicas para painéis solares, armazenagem de informação, janelas inteligentes, OLEDs, em sensores químicos e biossensores ou ainda nanopartículas de polímeros conjugados luminescentes. Este último aspecto recebeu atenção mais recentemente, com os primeiros relatórios datando essencialmente para a década passada [1,29–35], sendo a área de desenvolvimento chamada de Fotônica<sup>4</sup>.

O mercado da fotônica em 2015 movimentou cerca de 447 milhões de euros [36], com o desenvolvimento de tecnologias inovadoras e baseadas em polímeros condutores e outros materiais da escala nanométrica, que estão ilustrados na Figura 3b. Um dos países pioneiros no desenvolvimento e aplicação da tecnologia de polímeros conjugados é a China, que deteve em 2015 cerca de 26% da produção industrial mundial, como mostra a Figura 3a. Em 2019, o mercado de fotônica movimentou cerca de 37.1 bilhões de dólares (\$ bn). Destes, cerca de \$30.88 bilhões corresponde apenas a produção de displays (Figura 3c). A expectativa para 2030 é de escalar o tamanho total do mercado por componente da tecnologia fotônica, como mostra a Figura 3d [37,38].

<sup>4</sup> Fotônica, derivada do grego “fótons” que significa luz, “é o campo da ciência que estuda a luz e suas aplicações abordando sua geração, emissão, detecção, transmissão, processamento, modulagem e amplificação” [36].

Figura 3 – Estimativa do tamanho do mercado de tecnologia fotônica: (a) mercado global de fotônica em 2015, (b) produção mundial por segmentos em 2015, (c) distribuição do investimento de eletrônica orgânica em 2019 e (d) previsão de investimento mundial em eletrônica orgânica até 2030.

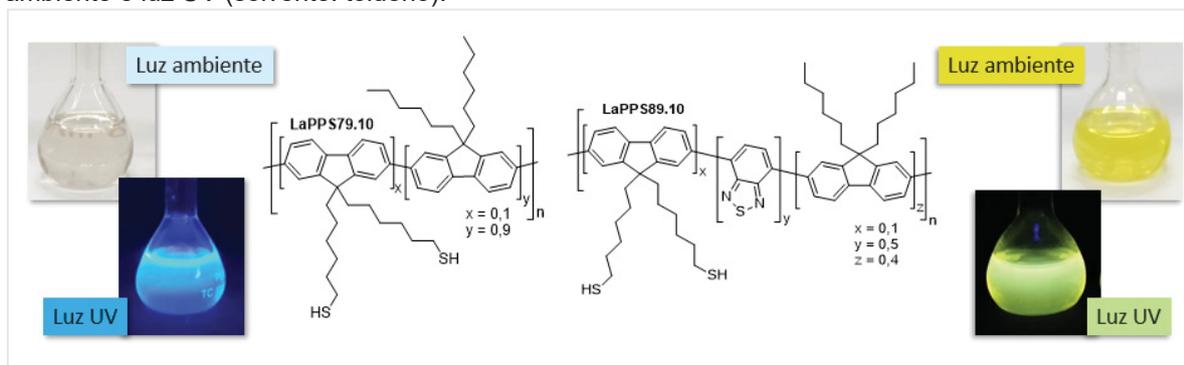


FONTE: Adaptado de [36–39].

A sinergia obtida com a junção das propriedades ópticas de polímeros conjugados e nanopartículas de ouro produzem materiais com propriedades fotofísicas e elétricas intrínsecas e distintas dos materiais precursores. As relações entre as características químicas e físicas do polímero passivante com as propriedades ópticas de AuNPs favorece uma ampla aplicação em diferentes áreas, como biologia [40–44], catálise [13,27,45,46], células solares [17,26,47,48] e a blindagem eletromagnética [25,49–52], por exemplo.

Visando o desenvolvimento de uma nova classe de nanocompósitos para a camada ativa de células solares, foram sintetizados dois polímeros conjugados inéditos (Figura 4): o LaPPS79.10 que é um copolímero de fluoreno com absorção em torno de 360 nm e emissão em 430 nm, e o LaPPS89.10, que é um copolímero doador-aceptor com absorção em torno de 400 nm e emissão entre 400 a 530 nm, proporcionando uma sobreposição espectral com as bandas plasmon das AuNPs, que se apresenta na região de 500 nm no espectro visível.

Figura 4 – Estrutura química dos copolímeros de fluoreno LaPPS79.10 (emissão azul) e o derivado doador-aceptor LaPPS89.10 (emissão verde), evidenciando o grupamento tiol (para a passivação de nanopartículas de ouro in-situ), e as suas respectivas soluções poliméricas sob excitação de luz ambiente e luz UV (solvente: tolueno).



FONTE: A autora (2021).

Os nomes dos polímeros referem-se a ordem temporal de sua preparação, neste caso os polímeros foram o 79° e 89° feitos no LaPPS e o número 10 refere-se à proporção molar de meros de fluoreno que possuem grupamentos tiol (SH) ao longo da cadeia polimérica. Esta proporção baseou-se em estudos anteriores da própria autora, onde foram usados valores maiores (50% de meros de fluoreno contendo grupamento tiol). Estes resultaram em dispersões polímero+AuNPs sem estabilidade, com precipitação. Valores baixos de SH forneceram os melhores resultados. A inclusão do mero de fluoreno com hexilas tem o intuito propiciar a solubilidade dos polímeros quando adsorvidos na superfície das AuNPs.

A presente pesquisa trata da síntese e caracterização de copolímeros conjugados que possuem propriedades intrínseca de absorção, emissão de luz visível e condutividade; modular suas propriedades eletro-ópticas para obter a melhor sinergia com as nanopartículas de ouro; e estudar as propriedades resultantes da combinação desses materiais, visando aplicação em camada ativa de células solares.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Estudo das propriedades fotofísicas e morfológicas de polímeros do tipo doador – aceptor, que atuem como agente passivantes diretamente ligados às nanopartículas de ouro, obtidas por síntese *in-situ*, visando proporcionar um maior acoplamento eletrônico entre o copolímero e as AuNPs.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar as sínteses dos monômeros de fluoreno, e dos copolímeros poli [(6,6'-(9',9'-dihexil-9H, 9'H-[2,2'-bifluoreno-(0,9:0,1)]-9,9-diil)bis-(hexano-1 -tiol)] (LaPPS79.10), e do poli[6,6'-(2-(7-(9,9-di-hexil-9H-fluoren-2-il) [0,4] benzo[c] [1,2,5] tiadiazol-4-il)[0,5]-9H-fluoreno-9,9-diil)[0,1]bis(hexano-1-tiol)] (LaPPS89.10). Estruturas já apresentadas na Figura 4 acima.

Caracterizar as estruturas sintetizadas por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e carbono ( $^{13}\text{C}$ );

Avaliar as propriedades térmicas dos polímeros através da análise termogravimétrica (TGA) e o tamanho macromolecular dos polímeros através de cromatografia de permeação em gel (GPC);

Preparar dispersões de nanopartículas de ouro passivadas com os copolímeros sintetizados (LaPPS79.10 e LaPPS89.10).

Caracterizar os materiais obtidos e as dispersões através de técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV), e pela difratometria de raios-X (DRX);

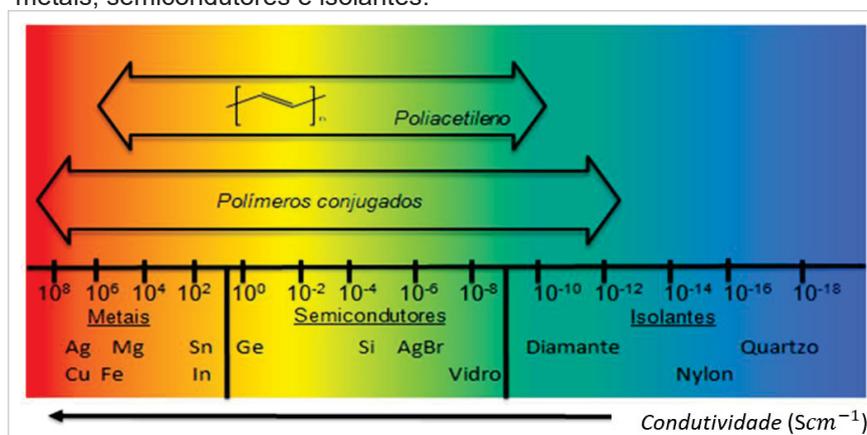
Correlacionar as propriedades fotofísicas de absorção no ultravioleta visível (UV-vis) e fotoluminescência dos copolímeros com as características dos nanocompósitos e potenciais aplicações deste sistema.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. POLÍMEROS CONJUGADOS

No final da década de 1970, alguns polímeros chamaram a atenção da comunidade científica por apresentarem condutividade elétrica, e assumiram na época a alcunha de “metal orgânico”, por possuírem propriedades elétricas magnéticas e ópticas dos metais e semicondutores. Os pioneiros no estudo desses materiais foram os pesquisadores Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa que começaram a estudar a condutividade em materiais orgânicos como o poliacetileno (PA), e descobriram que, sob certas condições, a condutividade elétrica desses polímeros totalmente conjugados pode dar um salto de até 10 ordens de grandeza, como na Figura 5, através de um processo chamado de dopagem (oxidação com cloro, bromo ou vapor de iodo), tornando possível a semelhança com materiais isolantes, semicondutores e metais (materiais condutores). Para os polímeros conjugados, os valores de condutividade podem variar de  $10^{-12}$  a  $10^8$   $\text{Scm}^{-1}$ .

Figura 5 - Condutividade dos polímeros conjugados em comparação com metais, semicondutores e isolantes.

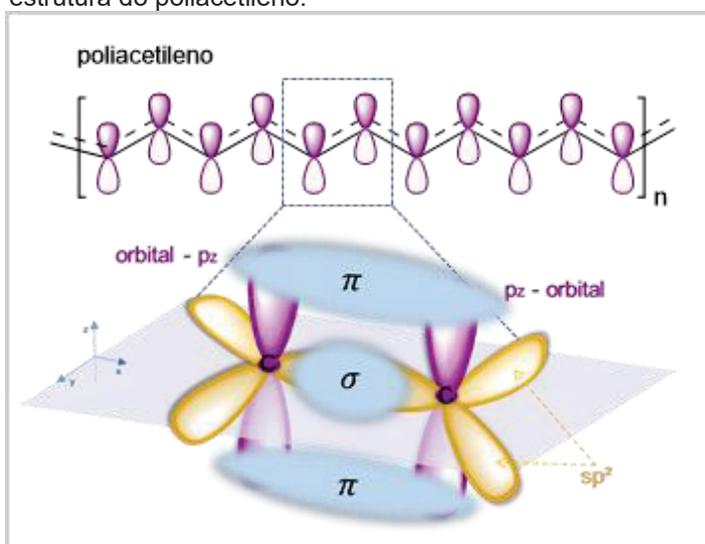


FONTE: Adaptado de [32,33].

Polímeros condutores são caracterizados por conterem ligações C=C conjugadas, ou seja, alternâncias de ligações  $\sigma$  ( $\sigma$ ) e  $\pi$  ( $\pi$ ) ao longo de sua cadeia, e por este motivo o termo mais adequado seria chamá-los de polímeros conjugados [31]. A alternância da ligação  $\pi$  num sistema conjugado ocorre devido a dois fatores: a combinação de orbital molecular e planaridade gerada pelas ligações duplas numa molécula. Num sistema conjugado, os átomos de carbono estão com hibridização  $sp^2$ , devido alternância das ligações  $\sigma$  e  $\pi$ . A formação da ligação  $\pi$  é explicada pela sobreposição dos orbitais  $p_z$  de átomos vizinhos de carbono

(Figura 6) gerando uma deslocalização da nuvem eletrônica por toda a cadeia conjugada. Entretanto, torções angulares, diferenças de cargas de heteroátomos presentes na cadeia, diferença de densidade de carga entre carbonos vizinhos e o efeito estérico, desfavorecem a planaridade interrompendo a conjugação, e são chamados de deformação Jhan-Teller de segunda ordem para moléculas pequenas. Em polímeros conjugados este efeito é conhecido como distorção Peierls e, por isso apenas ligações simples e duplas não são suficientes para caracterizar este sistema conjugado, há de se considerar a variável da planaridade, pois a planaridade influencia o comprimento de conjugação efetivo<sup>5</sup> da cadeia polimérica [29–34].

Figura 6 – Representação da sobreposição dos orbitais  $p_z$  paralelos e da hibridização  $sp^2$  do átomo de carbono na estrutura do poliacetileno.



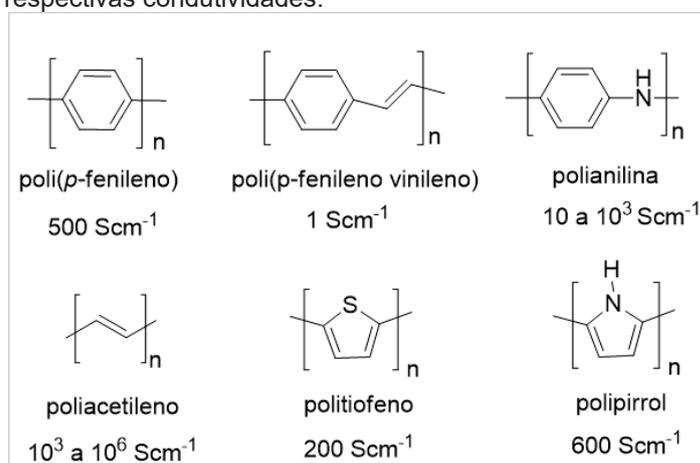
FONTE: A Autora (2021).

O primeiro trabalho que relacionou o comportamento semicondutor, considerando os orbitais moleculares  $\pi$  deslocalizados ao longo da cadeia principal de um polímero conjugado, data do ano de 1990, pela equipe do pesquisador de Cambridge, J. H. Burroughes. O estudo mostrou a síntese e discussão das propriedades de emissão de luz do poli(p-fenileno vinileno) [1,29–34], e ressalta o seu uso em displays emissores de luz devido a condutividade intrínseca que está atrelada a esta classe de polímeros conjugados, que atualmente também é conhecida para outros materiais, como ilustra a Figura 7. Contudo, para que polímeros conjugados se tornem condutores, é necessário que sofram perturbação da inclusão de um agente de

<sup>5</sup> “O comprimento de conjugação efetiva de uma cadeia polimérica é o ponto em que mesmo com a sobreposição de mais orbitais “ $p_z$ ”, as características eletrônicas permanecem constante. Ou seja, não há mais modificações das propriedades eletrônicas do polímero com a adição de mais monômeros à cadeia.” [39].

transferência de carga (aceptor ou doador de elétrons), esses agentes são chamados de “dopantes” pois tem a capacidade e promover a oxidação/redução da cadeia polimérica (remoção ou ganho de elétrons respectivamente) ou seja, são capazes de fazer com que um elétron se desloque, criando um espaço vazio para outro elétron ocupar. A proximidade dos átomos de carbono numa cadeia conjugada, forma uma nuvem eletrônica e esse processo permite a passagem de uma corrente elétrica, que pode variar de materiais isolante até aos metálicos, passando pelos semicondutores, podendo compreender a região  $10^{-12}$  a  $10^8 \text{ Scm}^{-1}$ , por exemplo o poliacetileno ( $10^3$  a  $10^6 \text{ Scm}^{-1}$ ), politiofeno ( $200 \text{ Scm}^{-1}$ ) e o poli(*p*-fenileno vinileno) com condutividade igual a  $1 \text{ Scm}^{-1}$  e outros polímeros conjugados ilustrados na Figura 7 [31].

Figura 7 – Estruturas de polímeros conjugados e suas respectivas condutividades.



Fonte: Adaptado de [31].

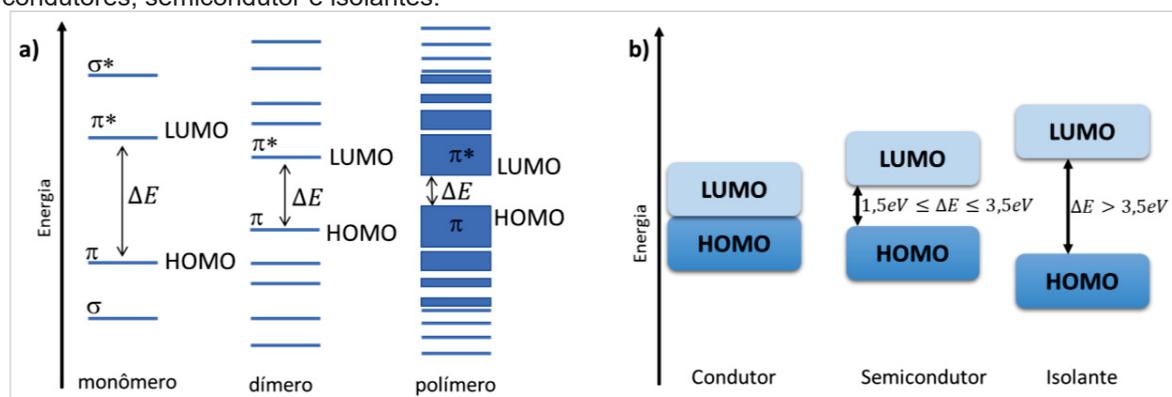
A condutividade elétrica de polímeros foi explicada inicialmente pelo modelo de bandas, semelhante à de semicondutores, contudo a contínua sobreposição de orbitais  $p_z$  na cadeia de polímeros conjugados, ocasiona os orbitais moleculares  $\pi$  ligantes e antiligantes ( $\pi$  e  $\pi^*$ , respectivamente), também chamados de HOMO<sup>6</sup> e LUMO<sup>7</sup> (Figura 8). O estado fundamental, nível mais alto ocupado pelos elétrons, é chamado de banda de valência (HOMO) e o estado excitado, orbital de menor energia não ocupado, é chamado de banda de condução (LUMO), a diferença energética entre HOMO e LUMO é chamada de energia de banda proibida ou *band-gap* ( $\Delta E$ ). Essa lacuna energética é bem característica em moléculas pequenas devido à diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes. E, à medida que o comprimento de conjugação é aumentado, como nos polímeros, ocorre uma maior

<sup>6</sup> Do inglês: *Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia).

<sup>7</sup> Do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO (orbital molecular não ocupado de mais baixa energia).

interação entre os orbitais  $p_z$  dos átomos vizinhos o que gera a degenerescência<sup>8</sup> dos níveis de energia, apresentando um conjunto de microestados, que são chamados de bandas (ou níveis) de energia [1,29,30,53–55].

Figura 8 – (a) Representação da sobreposição dos orbitais  $p_z$  de monômeros, dímeros e em polímeros conjugados, formando as bandas de energia. (b) Representação do *band-gap* ( $\Delta E$ ) entre materiais condutores, semicondutor e isolantes.

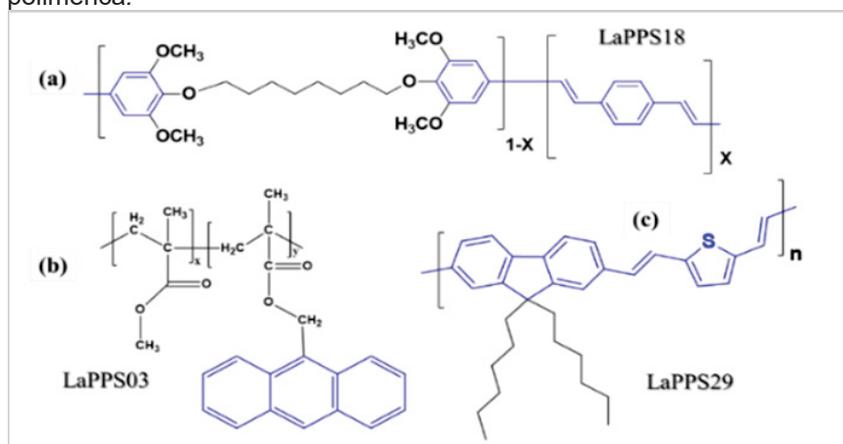


FONTE: Adaptada de [32,33,39].

Em cadeias aromáticas a planaridade da conjugação  $\pi$  favorece o empilhamento dos anéis aromáticos e torna o material insolúvel em solventes orgânicos, dificultando o processamento e aplicação desses materiais. Uma metodologia desenvolvida para evitar o empilhamento dos anéis aromáticos, é a substituição de pelo menos um hidrogênio do anel aromático por ramificações que favoreça a solubilidade por impedimento estérico. Entretanto, o uso de alquilas nas ramificações podem ocasionar torções nos anéis aromáticos e alterar drasticamente as propriedades ópticas e eletrônicas, deslocando a região de absorção, emissão e a condutividade para o azul no espectro visível (região de alta energia e baixa condutividade) [32,33,39]. A partir de então o uso de anéis aromáticos condensados e com ramificações passaram a ser largamente utilizados, por manterem estáveis as suas propriedades intrínsecas de condutividade de polímeros semicondutores e favorecer as propriedades físicas de processabilidade, solubilidade, propriedades mecânicas reguláveis, flexibilidade e os processos fotofísicos. Pelo controle do desenho macromolecular e engenharia de polimerização, é possível fabricar materiais com propriedades determinadas à uma utilidade específica. Existem diversos tipos de polímeros conjugados sendo empregados na indústria atualmente, os mais estudados são os derivados de fluoreno, naftaleno, carbazol, etc. [32,33,39]. A Figura 9 ilustra alguns polímeros do LaPPS com anéis condensados.

<sup>8</sup> Degenerescência: Número de estados que tem a mesma energia [53].

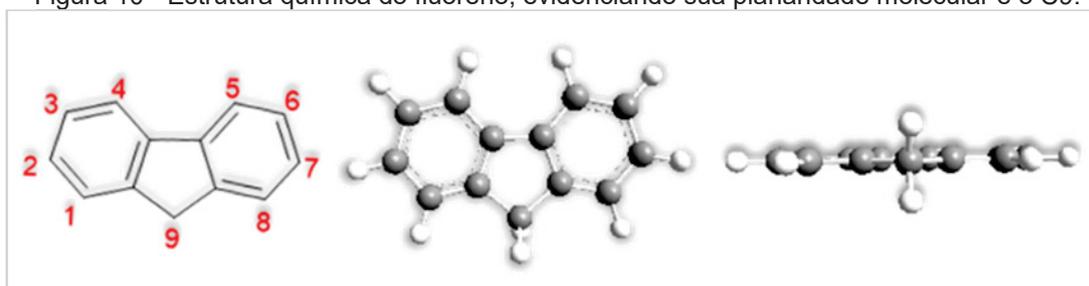
Figura 9 – Estruturas químicas de: (a) LaPPS18, com conjugação confinada na cadeia principal; (b) LaPPS03, com conjugação confinada de derivados de antraceno em segmentos da cadeia lateral; (c) LaPPS29, cadeia principal totalmente conjugada. Evidenciando em azul a conjugação  $\pi$  presente nos anéis aromáticos condensados da estrutura polimérica.



FONTE: Adaptado de [56–58].

Os polifluorenos vêm alcançando um grande avanço nas pesquisas mais recentes, devido a estrutura rígida e planar da molécula de fluoreno (Figura 10), que garante aos materiais boa estabilidade química, térmica e oxidativa, altos valores de rendimento quântico de fluorescência<sup>9</sup> (em solução e no estado sólido) e a possibilidade de formação de fase líquido-cristalina. Estas propriedades permitem o uso destes materiais na fabricação de dispositivos com emissão de luz altamente polarizada, e também, a fabricação de nanocápsulas que funcionem como transportadoras de fármacos pelas células do corpo humano, conhecidas como “*Drug-Delivery*” [30,35,59].

Figura 10 - Estrutura química do fluoreno, evidenciando sua planaridade molecular e o C9.

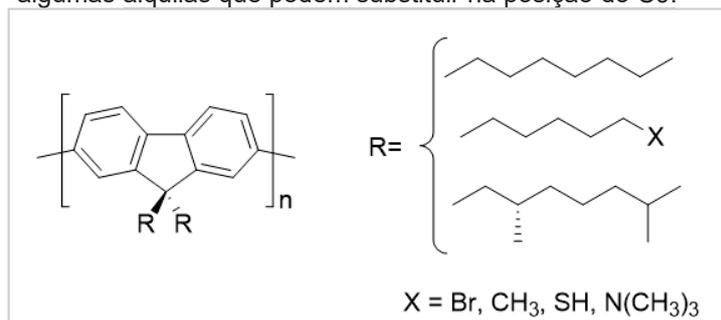


FONTE: A Autora (2021).

<sup>9</sup> Rendimento quântico de fluorescência: a eficiência de emissão de um dado fluoróforo. É tida como a razão de fótons emitidos por fótons absorvidos de uma estrutura molecular fluorescente [34].

A molécula de fluoreno possui ligados ao carbono da posição 9 (C9) dois hidrogênios com hibridização  $sp^3$  e de caráter ácido, e as substituições que ocorrem nesta posição conferem solubilidade, sem afetar as interações dos orbitais  $P_z$  paralelos do anel aromático. Já as posições 2 e 7 quando funcionalizadas, com bromo ou iodo por exemplo, por meio de reações de substituição eletrofílica aromática, permitem a polimerização. A alquilação (Figura 11) na posição do carbono 9, melhora a solubilidade, por evitar o empilhamento do anel aromático e a consequente interação intercadeia, além de poder modular as interações com centros metálicos como nanopartículas de ouro. Esse tipo de sistema tem como foco a combinação entre as propriedades da parte orgânica, como formação de filmes, fácil processabilidade e uma alta mobilidade dos portadores de carga em sua estrutura molecular, e as provenientes da parte inorgânica, como bandas plasmon e a melhoria da condutividade no filme [60,61], resultando em estabilidade química, térmica e oxidativa dos polifluorenos, e permitindo a sua solubilização em diversos solventes [55,62].

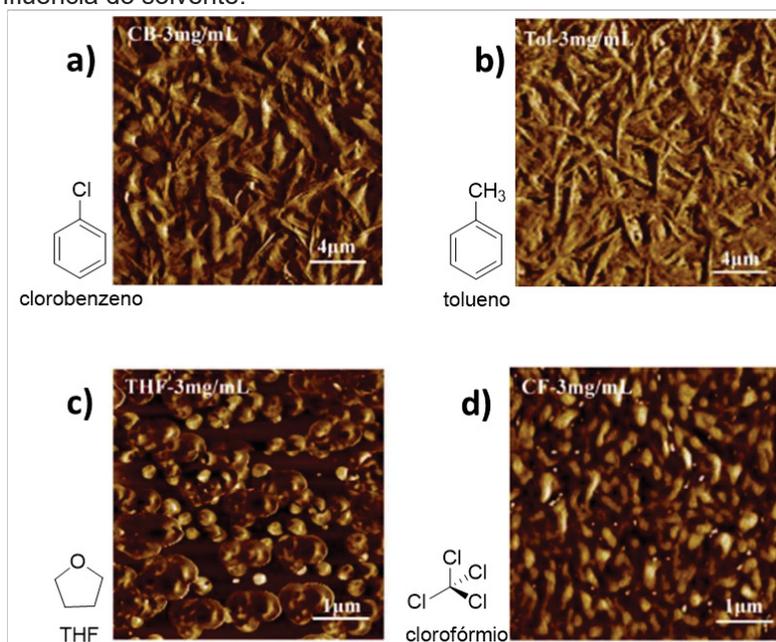
Figura 11 – Estrutura química de polifluoreno, evidenciando algumas alquilas que podem substituir na posição do C9.



FONTE: A Autora (2021).

O efeito do solvente na formação de filmes de derivados de polifluorenos em estado sólido é bem ilustrado no recente trabalho de Bin Liu, *et al.*[63] que estudou a influência da aromaticidade de solventes na formação das estruturas supramoleculares de polifluoreno em estado sólido. Quando submetido a um solvente aromático como clorobenzeno (CB) e tolueno (Tol) apresentou a conformação de cadeia estendida e conformação de fase  $\beta$  formada facilmente. Já em solventes que não apresentam aromaticidade como o THF e o clorofórmio (CF) foi observado a formação da morfologia de folha circular (Figura 12). O estudo concluiu que a aromaticidade do solvente tende formar filmes mais ordenados, com conformação mais estendida e facilidade de observar a fase  $\beta$  nas imagens de microscopia de força atômica (AFM), como mostra a Figura 12 a seguir.

Figura 12 – Imagens de microscopia de força atômica (AFM) na formação de estruturas ordenadas de polifluoreno, ilustrando a influência do solvente.



FONTE: Adaptado de [63].

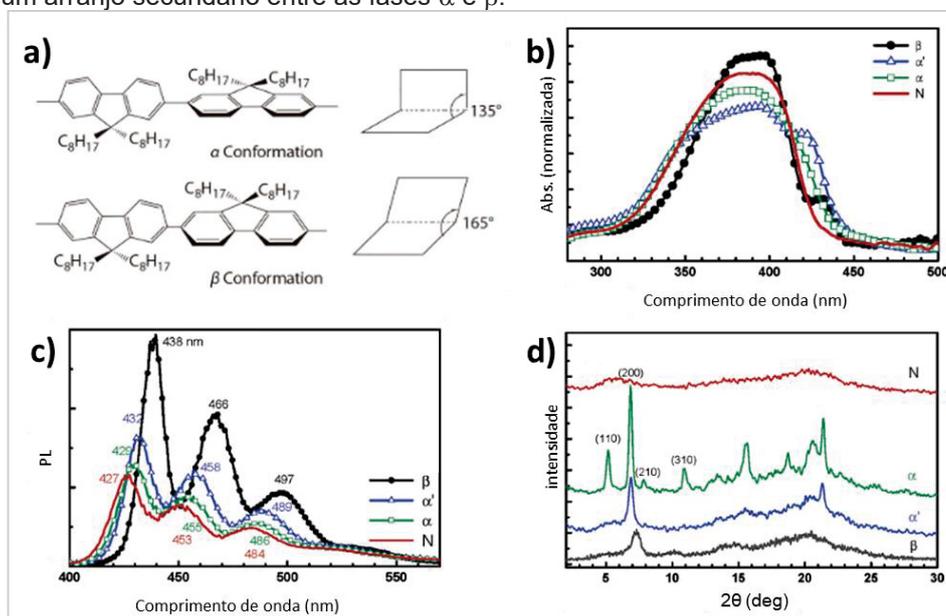
A formação de estruturas no estado sólido pode ser confirmada por técnicas de microscopia como o AFM, MEV<sup>10</sup>, MET<sup>11</sup> como também nos espectros de absorção e emissão desses materiais. Estudos esclarecem que o bom controle da taxa de evaporação do solvente pode favorecer os derivados de polifluorenos a adotarem conformações preferenciais com ângulos de torções entre os meros, que permitem a planaridade dos anéis aromáticos ou a quebra da planaridade [63–67]. No geral a lenta evaporação do solvente e solventes aromáticos (como o tolueno), favorecem uma melhor planarização dos anéis aromáticos, com ângulo diedro em torno de 165°, e essa planarização favorece o aparecimento da fase β nos espectros de absorção e emissão, como uma banda distinta ou um deslocamento característico. Estes estudos são muito recentes [63–67], e o uso de técnicas acessórias como o DRX<sup>12</sup> tem sido um excelente aliado na hora que elucidar os resultados, pois as diferenças de morfologias da automontagem (*self-assembly*) dos polímeros é identificada com o desdobramento de picos no DRX e na absorção, e também no deslocamento das bandas de emissão de polifluorenos, como é mostrado na Figura 13 a seguir.

<sup>10</sup> MEV – microscopia eletrônica de varredura

<sup>11</sup> MET – microscopia eletrônica de transmissão

<sup>12</sup> DRX – difratometria de raios-X

Figura 13 – (a) Correlação entre as conformações  $\alpha$  e  $\beta$  e o ângulo diedro entre os meros de fluoreno (b) com os espectros de absorção (c), emissão (PL) e o (d) DRX das amostras. Sendo a fase N correspondente ao polímero amorfo e a fase  $\alpha'$  corresponde a um arranjo secundário entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ .



FONTE: Adaptado de [64,68].

Considerando que a formação de estruturas supramoleculares [69] é regida pelas interações não-covalentes intermoleculares e conexões reversíveis, manter estas estruturas formadas e estáveis no processo de reconhecimento se tornou um objetivo a ser alcançado. Dizer que as interações intermoleculares possuem um caráter não-covalente, significa afirmar que estas podem formar-se e quebrar-se sem barreiras de ativação, ou seja, são interações fracas e por isso o estudo de estabilização da química supramolecular<sup>13</sup> passou a envolver três diferentes regimes [70–74]:

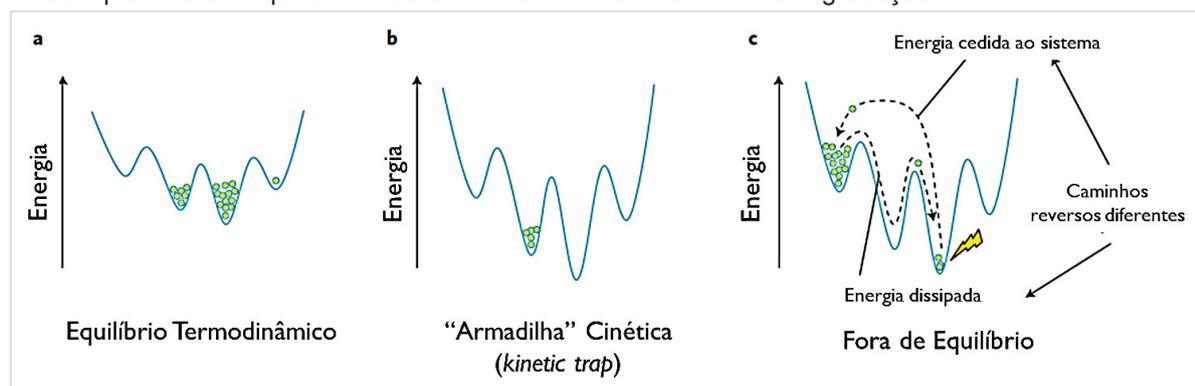
- I. Sistemas em equilíbrio: regidos pela sua estabilidade termodinâmica e por isso tendem a durar por mais tempo;
- II. Sistemas controlados cineticamente, regido pelo caminho de *self-assembly* e pela energia livre final do processo, e, portanto, precisaria de mais tempo para serem convertidos em estruturas mais estáveis;

<sup>13</sup> Química supramolecular é o ramo da Química que estuda interação que ocorre entre os agregados de moléculas ou íons. Enquanto que o grande desafio das demais áreas é o de diminuir a dimensionalidade até chegar na escala nano (*top-down*), o grande desafio da Química Supramolecular é o de aumentar o número de componentes moleculares e manter a escala nanométrica (*bottom-up*), controlando as interações e a complexidade estrutural para elaborar materiais com novas funcionalidades e propriedades [69].

- III. Sistemas fora de equilíbrio, que precisam de energia continuamente para persistir, o que permite que elas tenham funções imprevisíveis e dependentes da energia cedida ao sistema.

A inclusão dos regimes controlados cineticamente e dos sistemas fora de equilíbrio, permite a formação de fenômenos mais complexos, devido a interconversão contínua entre múltiplas estruturas, quando comparado ao regime termodinâmico em equilíbrio [70]. A Figura 14 a seguir exemplifica os regimes termodinâmicos de um sistema químico supramolecular, fazendo a comparação entre os três tipos.

Figura 14 - Regimes termodinâmicos de um sistema químico. (a) Equilíbrio termodinâmico. O estado final é determinado pela distribuição de Boltzmann e o caminho através do qual esse estado final é alcançado é irrelevante. (b) controle cinético. A distribuição do produto final depende da via sintética e da os produtos são presos cineticamente em seu estado final. (c) sistemas fora de equilíbrio. Sistemas cineticamente controlados e dissipativos nos quais o resultado final a distribuição do produto é um estado que reflete o equilíbrio entre a síntese contínua e as vias de degradação.



FONTE: Adaptado de [70].

As propriedades de um sistema químico supramolecular estão intrinsicamente relacionadas à estrutura adotada. A princípio, muitos estados diferentes cineticamente presos podem existir para um determinado sistema e cada um desses podem possuir propriedades diferentes das que encontradas no estado de equilíbrio. Logo, a capacidade de controlar as possíveis transições no decorrer da formação da estrutura supramolecular pode favorecer as transições cinéticas para o valor mínimo termodinâmico. Este domínio sobre as transições conduziria a sistemas com novas propriedades [70,73,75]. Dependendo das condições de formação, a forma e o tamanho das estruturas podem ser controladas, refletindo diferentes estados cineticamente presos [70].

A cinética da formação de um sistema supramolecular pode também ser caracterizada por caminhos complexos ao longo dos quais o *self-assembly* rege a formação do sistema. A taxa de evaporação do solvente por exemplo, pode ser uma delas, como já ilustrado pelo

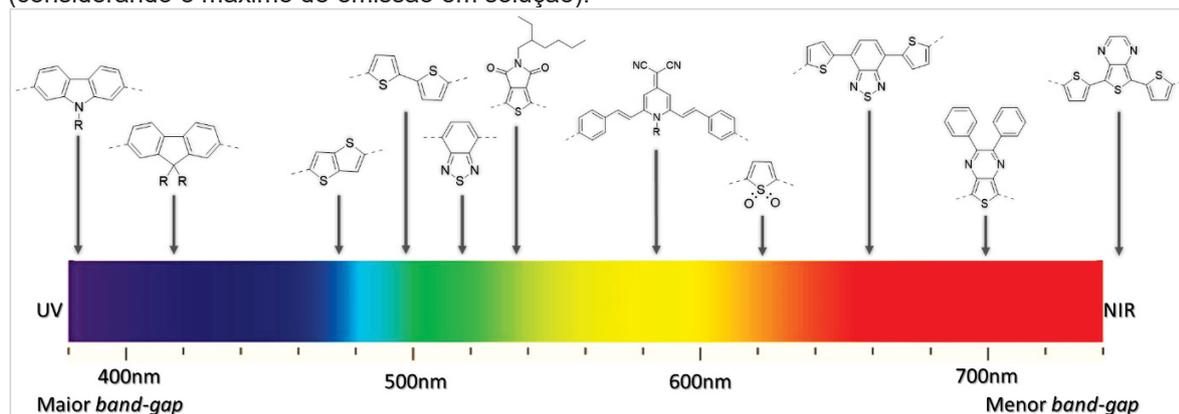
trabalho de Bin Liu, *et al.*[63], e de outros autores da literatura [64–67], que ressaltam a necessidade de uma evaporação lenta da solução do polímero, sob o atmosfera de solvente, sendo regido pelo caminho de *self-assembly* do polímero e pela energia livre final do processo, formando estruturas em estado sólido cineticamente estáveis e controladas pela aromaticidade do solvente.

É importante compreender o efeito do solvente na formação de estruturas em estado sólido, para modular a melhor maneira de se obter filmes estáveis e reprodutíveis, selecionando o solvente ideal para obter dispositivos fotoelétricos com alta mobilidade, eficiência e estabilidade dos portadores de carga.

### 3.2. COPOLÍMEROS TIPO DOADOR-ACCEPTOR

Ao contrário do homopolímero de fluoreno, que possui um *band-gap* alto (2,0 eV a 3,6 eV) [61], copolímeros do tipo doador-aceptor (D-A), permitem o controle do *band-gap* e de suas propriedades fotofísicas pela a atuação de moléculas que alterem o deslocamento de elétrons ao longo da cadeia influenciando diretamente a redução dos valores de *band-gap* e na emissão destes copolímeros de fluoreno do tipo D-A [61]. São conhecidos como aceitadores (ou aceptores) de elétrons, unidades que possuem uma diminuição da energia do LUMO, devido ao aumento do momento dipolo da molécula [61], alguns exemplos destes grupamentos ou unidades estruturais são mostrados na Figura 15 a seguir.

Figura 15- Regiões de fluorescência de vários tipos de meros<sup>14</sup> de um copolímero alternado de fluoreno (considerando o máximo de emissão em solução).



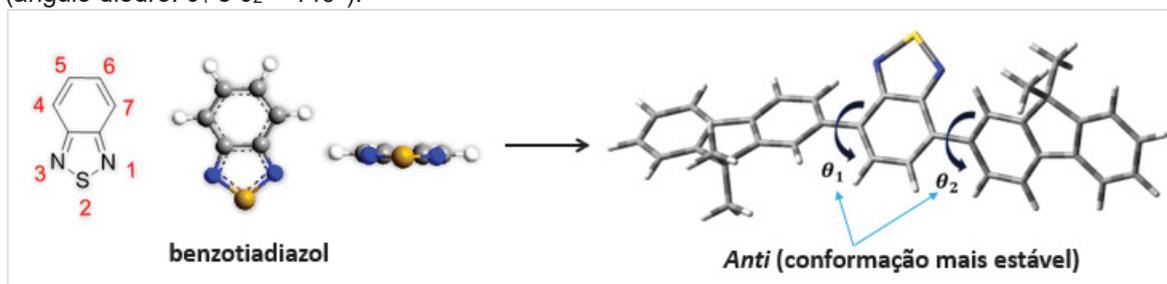
FONTE: Adaptado de [61].

<sup>14</sup> Da esquerda para a direita, meros derivados de: (I) carbazol, (II) fluoreno, (III e IV) tiofeno, (V) benzotiadiazol, (VI) 5-(2-etilhexil)-4H-tieno[3,4-c]pirrol-4,6(5H)-diona, (VII) 2-(2,6-di((E)-stiril)piridin-4(1H)-ilideno)malononitrila, (VIII) tiofeno 1,1-dióxido, (IX) 4,7-di(tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol, (X) 2,3-difeniltieno[3,4-b]pirazina, (XI) 5,7-di(tiofen-2-il)tieno[3,4-b]pirazina.

A redução de *band-gap* de copolímero doador-aceptor (D-A) é explicada pela interação entre orbitais dos meros doadores e aceptores de elétrons devido à diferença de momento dipolo na molécula, ocasionando um deslocamento batocrômico (sentido da região do vermelho), conhecido como *redshift* [61,76,77]. Esse efeito ocorre melhor em copolímeros perfeitamente alternados, pois por possuírem unidades de repetição bem definidas, os meros com caráter aceitador de elétrons aumentam a contribuição das estruturas de ressonância, diminuindo o grau de alternância do comprimento das ligações, relacionado ao efeito de distorção de Peierls<sup>15</sup> [61,76,77].

O interesse em copolímeros com estrutura perfeitamente alternada do tipo D-A deve-se a modulação de suas propriedades optoeletrônicas de forma eficiente por transferência de carga intramolecular, formando um complexo interno de transferência de carga (*Internal Charge Transfer*, ICT) [78–80]. O 2,1,3-benzotiadiazol (BT) (Figura 16), é um dos precursores do estudo de polímeros do tipo D-A e devido à sua planaridade, aromaticidade e característica de aceitador de elétrons. Chamado de sintonizador de *gap*, possibilitando a formação de estruturas bem cristalinas e ordenadas [55]. Quando funcionalizado nas posições 4 e 7, o BT pode sofrer polimerização.

Figura 16 - Estrutura química do 2,1,3-benzotiadiazol (BT), evidenciando sua planaridade molecular do mero BT e a conformação mais estável, quando perfeitamente alternado com o mero de fluoreno (ângulo diedro:  $\theta_1$  e  $\theta_2 = 140^\circ$ ).



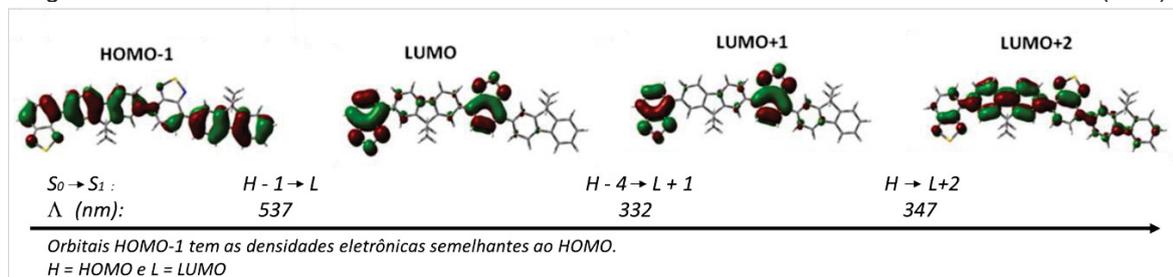
FONTE: Adaptado de [78,80].

Polímeros e oligômeros que contém o BT em sua estrutura são largamente utilizados como dispositivos fotoluminescentes, pelo fato do BT apresentar em sua estrutura uma forte interação de Peierls entre os heteroátomos e a conjugação  $\pi$  presente em seu anel aromático que favorece o fenômeno de transferência de carga, ICT [55,61,76,83–85] por um processo de separação de carga por foto-indução (devido ao momento dipolo associado ao ICT) [78,82], sendo o FBT (fluoreno-benzotiadiazol) um comonômero em potencial para fabricação de

<sup>15</sup> Efeito de distorção de Peierls: distorção natural das ligações da molécula necessária para a sua estabilização. Este efeito é mais pronunciado quando as partes aceitadora e doadora se alternam na cadeia principal do polímero [61].

dispositivos fotovoltaicos, como é mostrado (Figura 17) nos cálculos de densidade eletrônica para o par do FBT [78,80].

Figura 17 - Orbitais de fronteira selecionados da estrutura do dímero fluoreno-benzotiadiazol (FBT).



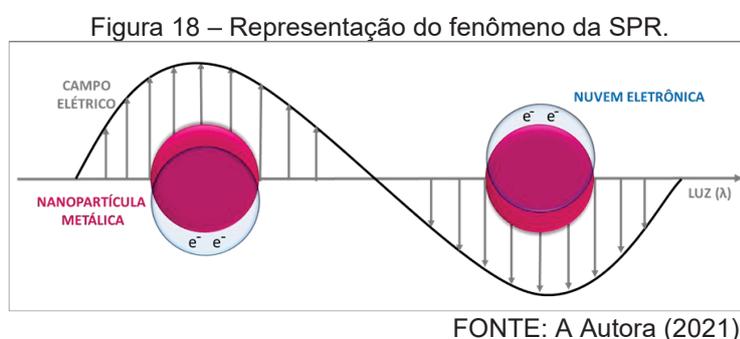
FONTE: Adaptado de [78].

Como pelo menos dois comonômeros são usados para a fabricação de um copolímero do tipo D-A, o espectro resultante da absorção de fótons nesse material se apresenta com duas bandas de absorção, onde geralmente a banda de maior energia é associada a transições  $\pi-\pi^*$  do cromóforo emissor e, a segunda, centrada numa região de menor energia, é associada ao ICT [80,81]. Sabe-se que para se obter o máximo aumento da transferência de carga intramolecular (ICT) é necessário que a estrutura do copolímero seja perfeitamente alternada, pois quanto mais forte for a interação entre o acceptor e o doador de elétrons maior será o processo de separação de cargas por foto-indução em dispositivos fotovoltaicos [80,81]. Em copolímeros que possuem uma funcionalização com grupamento tiol (-SH) podem ser inseridos na superfície de nanopartículas de ouro (AuNPs) por meio de uma interação que favorece sua estabilização e a formação de processos fotofísicos intrínsecos às características do nanocompósito, o estudo da sinergia deste sistema é o objetivo de estudo desta pesquisa.

### 3.3. NANOPARTÍCULAS DE OURO

Dentre as diversas nanopartículas, destacam-se as de ouro por serem formadas a partir de um metal “estável” à oxidação e apresentarem capacidade de montagem em diversas formas, pois sendo materiais da ordem de nanoescala ( $10^{-9}$  m), para cada tamanho crítico de partícula distinto há uma propriedade e, portanto, suas características químicas e físicas (catalíticas, óticas, magnéticas, etc.) têm relação intrínseca com o controle do tamanho e o formato das partículas, que conseqüentemente influenciam diretamente a banda plasmon no espectro de absorção visível.

A banda *plasmon* é compreendida como bandas de absorção que são originadas pela oscilação dos elétrons da superfície da nanopartícula em resposta a ação de um campo eletromagnético externo, como mostrado na Figura 18. Esse fenômeno é conhecido como ressonância plasmon de superfície local (LSPR – *local surface plasmon resonance*), e também pode ser interpretado pela geração de dipolo em resposta à ação do campo eletromagnético externo [87] que leva à formação de uma força restauradora que acarreta em ressonância dos elétrons na superfície, também chamada de ressonância *plasmon* dipolar. Além dessa, pode ocorrer também a ressonância plasmon quadrupolar, em que metade dos elétrons se moverá no sentido antiparalelo ao campo externo e outra metade paralelamente ao campo externo (gerando bandas de absorção de menor intensidade no ultravioleta) [87].



AuNPs podem ser obtidas por processos físicos ou químicos [27,40,46,88,89]. O processo físico, conhecido como *top-down*, envolve a quebra de ouro *bulk* e a deposição do metal por pulverização catódica, [90,91] ablações a laser [92,93] radiações UV e IR [94,95] tecnologias de aerossol [96,97] entre outros. O método químico, de *bottom-up*, envolve a redução química de íons de ouro em solução ( $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$ ), em duas etapas: (I) redução do ouro precursor e (II) formação e estabilização de AuNPs, que são protegidos por agentes passivantes, evitando sua agregação (coalescência) com a formação de precipitados de metal [6,10,11,98]. Porém, por possuírem tendência à aglomeração, são usados compostos capazes de estabilizá-las cineticamente (impedindo a separação de fase, precipitação ou agregação por mais tempo), preservando as propriedades ópticas das bandas plasmon por um processo chamado de passivação.

A síntese de AuNPs de alta qualidade envolve o controle de tamanho, forma e distribuição, passivação efetiva, estabilização, funcionalização de superfície e reprodutibilidade do método [27,40,46,88]. Os métodos de síntese de *bottom-up* mais relatados são o método de Turkevich e o de Brust. O método de Turkevich [99], descrito em 1951 produzindo AuNPs, com tamanhos variando de 16 nm a 147 nm, que é modulado por

proporções variáveis de agentes redutores/estabilizadores, pH, temperatura e a concentração da solução de citrato [99–101]. O método de Brust [98], enunciado em 1994, que formou AuNPs esféricas com tamanhos entre 1,5 nm e 5,2 nm usando solventes orgânicos em um sistema bifásico, envolvendo a transferência de sal de ouro do fase aquosa para a orgânica através de um agente de transferência de fase. O íon ouro é então reduzido a NPs sob condições específicas [6,10,11,98]. Outras estratégias incluem o método de “crescimento semente” [102–105] e o de “amadurecimento digestivo” [9,106–108] para citar os mais relevantes.

Muitos compostos têm sido usados como agentes passivantes, como por exemplo, uso de citrato de sódio, dendrímeros, aminas, fosfinas, etc. Polímeros como a polialilamina (PAH), poli (vinil álcool) (PVA), poli(vinil pilorridona) (PVP), polietilenoglicol e polifluorenos [1,86,109–111]. A classe de polímeros conjugados possui características singulares, como a possibilidade de modulação da região de absorção e emissão do polímero pela engenharia de fabricação de copolímeros do tipo D-A de fluoreno, já descrita, e que também podem ser usadas para a passivação de AuNPs.

O uso de polímeros conjugados como uma matriz para AuNPs é visto como uma nova abordagem *bottom-up* para a síntese de nanocompósitos [23,48,112–114]. De uma forma geral, isso é realizado pela junção do polímero com um *self-assembly* das AuNPs passivadas por um agente intermediário de baixo peso molecular, como o dodecanotiol [48,115]. Nesta pesquisa relatamos o uso de um polímero conjugado diretamente ligado à nanopartícula de ouro, sem nenhum outro agente de baixo tamanho molecular. A passivação *in-situ* das nanopartículas de Au seguiu a adaptação do método de Brust, citado acima [6,7]. Desta forma, a interação eletrônica do sistema  $\pi$  do polímero com as bandas plasmon das AuNPs seria mais efetiva e evidente nos processos fotofísicos do nanocompósito conjugado. Até o momento, não encontramos nenhuma abordagem semelhante na literatura.

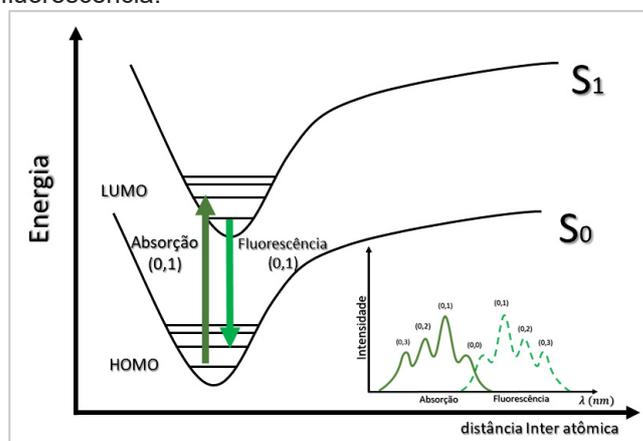
### 3.4. PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM NANOCOMPÓSITOS CONJUGADOS

Processos fotofísicos em polímeros conjugados são regidos pelo princípio de Frank-Condon, o qual postula que a transição mais favorável é aquela onde as configurações nucleares no estado fundamental e excitado são as mesmas. O processo fotofísico envolve a transição do estado fundamental (HOMO) para o estado excitado (LUMO) através de absorção de energia eletromagnética (fóton) e o retorno ao estado fundamental (HOMO) produzindo a emissão de luz no espectro do visível, relacionadas à excitação do material por radiação

luminosa (fotoluminescência<sup>16</sup>) ou por ação de um campo elétrico (eletroluminescência<sup>17</sup>), além de possuírem condutividade elétrica [34,116].

O fenômeno de absorção de fótons pode ser entendido pela combinação de energia cinética e potencial que ocorre numa molécula quando excitada por uma fonte de radiação luminosa. Os fótons incidentes provocam a promoção dos elétrons que estão no estado eletrônico de menor energia (HOMO) para um estado eletrônico de maior energia (LUMO) e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico, como ilustrado na Figura 19.

Figura 19 - Princípio de Frank-Condon: Transições eletrônicas permitidas entre o estado fundamental e o excitado e, suas atribuições às bandas de absorção e fluorescência.



FONTE: Adaptado de [34,117].

O espectro de absorção apresenta uma combinação de bandas associadas a esses diversos tipos de transições existentes na molécula. Portanto, o fenômeno de absorção e o de emissão, dependerá da concentração das soluções e das regras de seleção espectroscópicas relacionadas com as propriedades de simetria de cada estado. Em polímeros conjugados os processos fotofísicos, como a absorção de energia, resultam de transições entre níveis

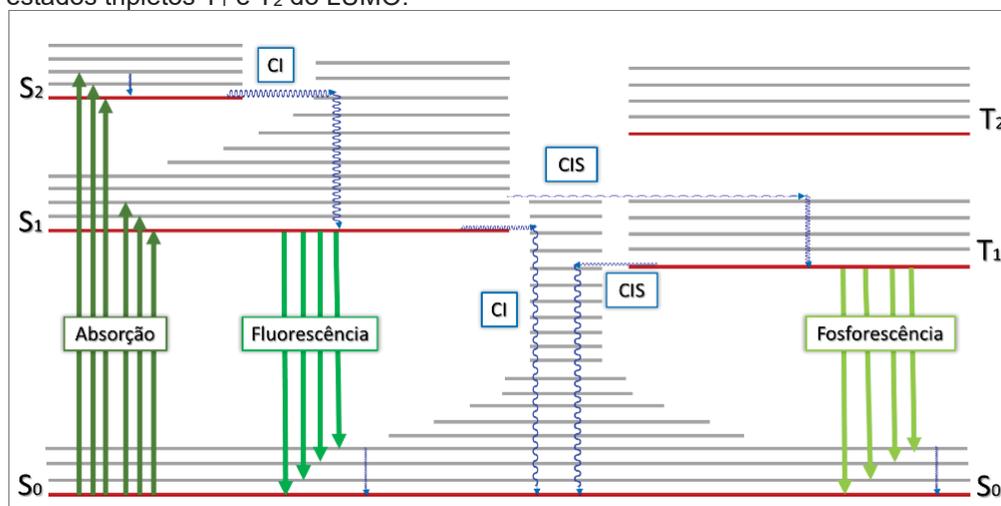
<sup>16</sup> Fotoluminescência: Emissão (de luz UV-vis) de uma espécie emissora energeticamente excitada por fótons (luz). É considerada também o requisito primordial para haver eletroluminescência [34].

<sup>17</sup> Eletroluminescência: Emissão de luz quando uma espécie emissora é excitada por corrente elétrica (injeção de elétrons no material); Processo regido por: I) a injeção de cargas positivas (também chamadas de buracos) na banda de valência e elétrons na banda de condução da matriz emissora, que se recombinam gerando o éxciton que decai na forma radiativa, emitindo luz; II) transporte de cargas injetadas; III) Fotoluminescência (emissão de luz ao final do processo). Desta forma, todo material eletroluminescente é fotoluminescente, mas a recíproca não é verdadeira, pois o material deve ser passível de injeção de elétrons e buracos e o transporte das cargas deve ser favorável [34].

eletrônicos e vibracionais muito próximos e de baixa energia<sup>18</sup>, chamados singleto (S) e tripleto (T), apresentando uma banda de absorção larga no espectro do UV-vis característica desses materiais [34,116,117].

Quando o elétron que está no LUMO retorna ao seu estado fundamental (HOMO), ocasionado pelo decaimento radiativo, há a emissão de luz. O processo de emissão pode ocorrer por diversos tipos de transições que são associados pelo diagrama de Perrin-Jablonski, mostrados na Figura 20, dentre eles a absorção, conversão interna (CI – representam transições internas envolvendo a mesma multiplicidade de *spin*), fluorescência, cruzamento Intersistemas (CIS – representam transições não radiativas, isoenergéticas, envolvendo estados de multiplicidade de *spin* diferentes), fosforescência e fluorescência atrasada na transição T-T (tripleto – tripleto)<sup>19</sup>. No geral, processos permitidos por *spin* ocorrem mais rapidamente, como o caso da Absorção ( $10^{-15}$  s), fluorescência ( $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  s), conversão interna ( $10^{-13}$  a  $10^{-11}$  s) e relaxação vibracional ( $10^{-15}$  a  $10^{-13}$  s). Já os processos que são proibidos por *spin*, ocorrem mais devagar, como é o caso da fosforescência ( $10^{-3}$  a 1s) e o cruzamento intersistemas ( $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  s) [34,116,117].

Figura 20 - Diagrama de Perrin-Jablonski: Possíveis transições que podem ocorrer em moléculas orgânicas. Representando o cruzamento intersistemas (CIS) e a conversão interna (CI).  $S_0$  representa o estado fundamental HOMO,  $S_1$  e  $S_2$  estados singletos e os estados tripletos  $T_1$  e  $T_2$  do LUMO.



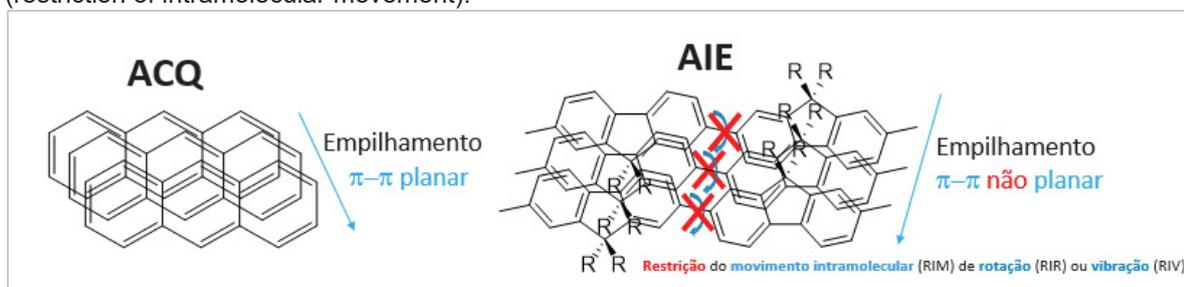
FONTE: Adaptado de [34,117].

<sup>18</sup> Desde que a cadeia polimérica tenha liberdade rotacional entre os meros, formando níveis roto-vibracionais (com componentes rotacionais, podendo ser vistas em medidas de FTIR de alta resolução).

<sup>19</sup> Fluorescência atrasada na transição T-T (tripleto – tripleto): é uma transição originada do estado tripleto  $T_1$  (estado armazenador de energia) e cineticamente possui característica da transição CIS ( $T_1 \rightarrow S_1$ ), porém com as mesmas características da fluorescência (e as mesmas bandas vibrônicas da fluorescência:  $S_1 \rightarrow S_0$ ).

A habilidade de absorver e emitir luz visível modula as propriedades fotofísicas deste material, tanto em solução como em estado sólido. Em geral, a emissão das espécies agregadas é menor do que a do cromóforo isolado, este fenômeno fotofísico é conhecido como extinção causada por agregação (ACQ - *aggregation-caused quenching*) [118]. A IUPAC definiu agregação, em tradução literal, como um “processo no qual moléculas dispersas ou partículas se agregam em vez de permanecer como moléculas isoladas ou partículas únicas” [53,119]. ACQ é um processo mais aceito pela comunidade científica e nos livros de fotofísica, devido às estruturas aromáticas dos luminóforos<sup>20</sup> que favorecem o empilhamento  $\pi - \pi$  planar quando agregado, tanto em estado sólido quanto em solução [118,120], como é ilustrado na Figura 21 a seguir.

Figura 21 – Representação molecular do fenômeno ACQ (*aggregation-caused quenching*) e AIE (*restriction of intramolecular movement*).



Fonte: Adaptado [118,120–124].

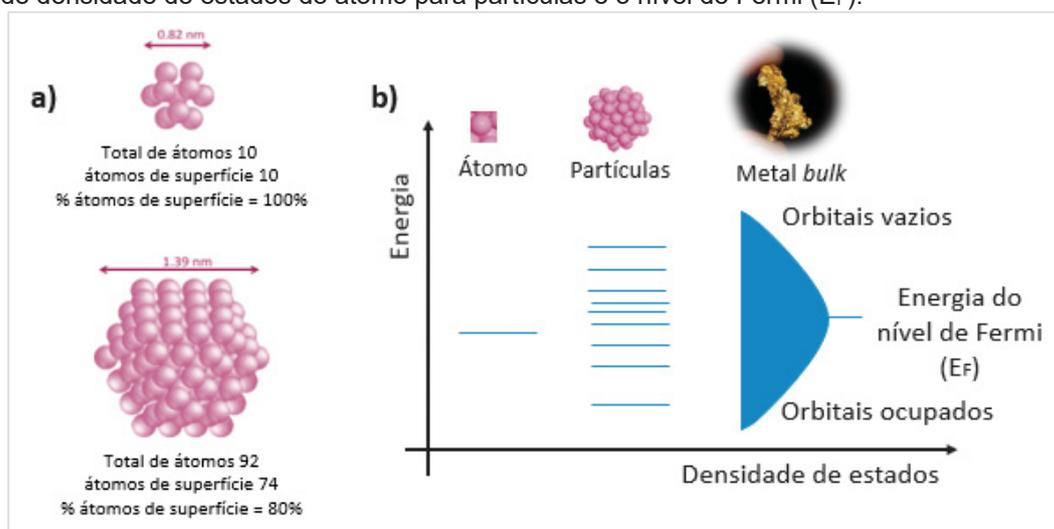
No entanto, o efeito oposto ao ACQ é conhecido desde 2001, quando cientistas propuseram a inibição das perdas de energia não radiativa de um cromóforo devido à restrição do movimento intramolecular (RIM - *restriction of intramolecular movement*) [121], um efeito denominado emissão induzida por agregação (AIE - *aggregation-induced emission*). AIE ocorre com moléculas no estado agregado (estado sólido ou meio mau solvente). Um estudo recente do LaPPS ilustrou este caso de AIE de polímero em meio a um mau solvente [122]. AIE é uma exceção à regra estabelecida anteriormente porque esse mecanismo é considerado um efeito construtivo que ocorre com estruturas aromáticas não planar [118,120–124]. É governado por restrição de movimento intramolecular (RIM) de rotação (RIR) ou vibração (RIV), conferindo alta rigidez às cadeias de polímero e forte luminescência em um estado agregado não planar de alta ordenação supramolecular (Figura 21).

Os processos fotofísicas em nanocompósitos de polímeros conjugados e nanopartículas metálicas podem ser controlados pela engenharia da polimerização. A interação entre os polímeros condutores e as NPs vem sendo investigada abordando o

<sup>20</sup> Luminóforos ou fluoróforo, é tido como material que produz luminescência.

comportamento da SPR das NPs devido [125,126]: I) A alta razão de superfície/volume, pois em nanomateriais a quantidade de átomos na superfície pode ser igualada à quantidade de átomos presentes no interior da NP; II) O efeito de confinamento quântico (análogo à partícula na caixa, com o tamanho da caixa definido pelas dimensões do nanomaterial), que resulta em níveis eletrônicos discretos com maior densidade de estados quando comparado aos átomos (Figura 22). A banda plasmon (SPR) está correlacionada a alta razão superfície/volume e depende do tamanho, composição, propriedades dielétricas do material e do meio que cerca a nanopartícula.

Figura 22 – (a) Razão superfície volume, ilustrando o % de átomos em superfície; (b) Diagrama de níveis de energia para metais em diferentes escalas, ilustrando o aumento de densidade de estados do átomo para partículas e o nível de Fermi ( $E_F$ ).

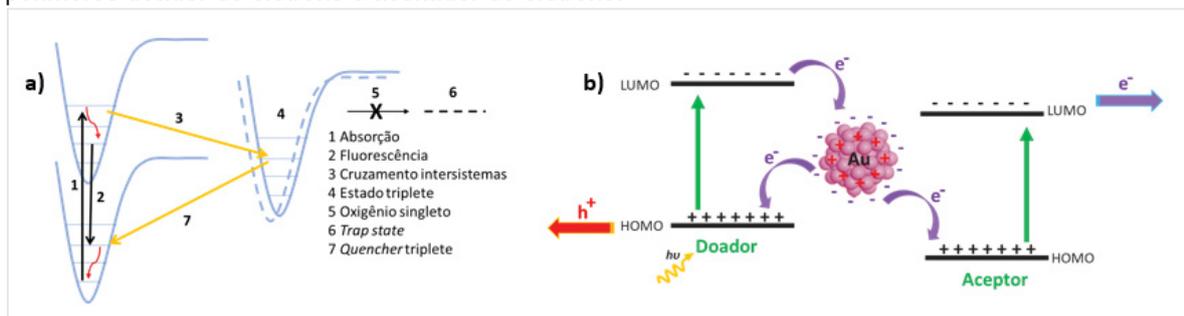


FONTE: Adaptado de [125,126].

Estudos mostraram que a inclusão de NPs pode favorecer uma maior estabilidade de foto-oxidação<sup>21</sup>, óptica e elétrica de polímeros semicondutores, pois quando as NPs estão bem dispersas na matriz polimérica passaram a agir como inibidores de éxcitons tripletos dificultando o processo de foto-oxidação na interface do polímero conjugado num OPV (Figura 23a). Contudo, quando as NPs se agregam ou estão em alta concentração na matriz polimérica, ocorre a segregação do polímero acarretando no aumento na taxa de recombinação de carga na superfície da NP, pois os portadores se moveram do polímero conjugado para a rede de NP agregadas (Figura 23b) diminuindo a eficiência do OPV [48,130].

<sup>21</sup> Foto-oxidação de polímeros conjugados: é definido na literatura [48] como um processo que "tem origem na formação do oxigênio singlete por meio da transferência de energia dos éxcitons tripletos, ele reage com o polímero para gerar a armadilha de éxcitons. Como resultado, um canal não radiativo para os éxcitons singletos do polímero é criado, o que induz o quenching de luminescência do polímero" como mostra a Figura 23a.

Figura 23 – (a) Diagrama representativo do efeito de foto-oxidação de um polímero luminescente que forma blends com AuNPs e (b) representação do mecanismo de transferência de carga entre AuNPs e polímeros doador de elétrons e aceitador de elétrons.

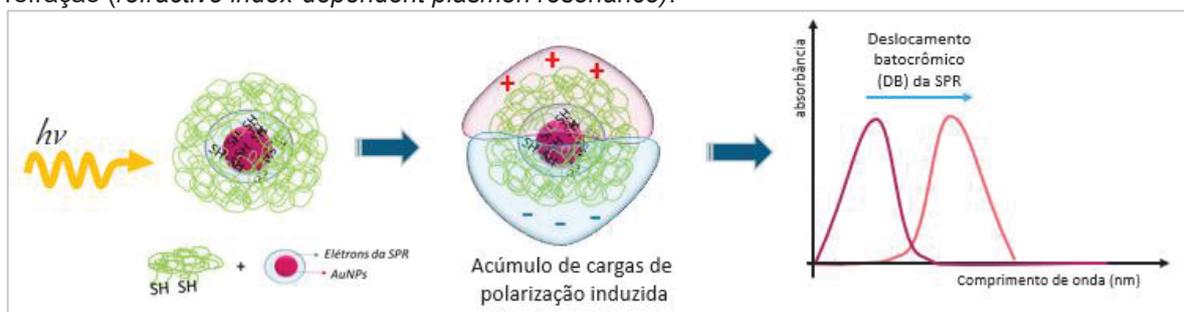


FONTE: Adaptado de [48,130].

Em especial, os efeitos de NPs quando associados aos princípios que regem as propriedades fotofísicas de compostos moleculares, podem favorecer quatro fenômenos fotofísicos ilustrados a seguir:

- I) Mudança no índice de refração e na constante dielétrica da NP (Figura 24), devido a adsorção da molécula (sem sobreposição espectral) à sua superfície, resultando num deslocamento batocrômico. Efeito conhecido como ressonância plasmon dependente do índice de refração (*refractive index-dependent plasmon resonance*) [127], em que a quantidade de cargas de polarização induzida é determinada pela distribuição do campo eletromagnético local em torno da NP e pela facilidade com que NP pode ser polarizada;

Figura 24 – Representação esquemática do efeito de ressonância plasmon dependente do índice de refração (*refractive index-dependent plasmon resonance*).

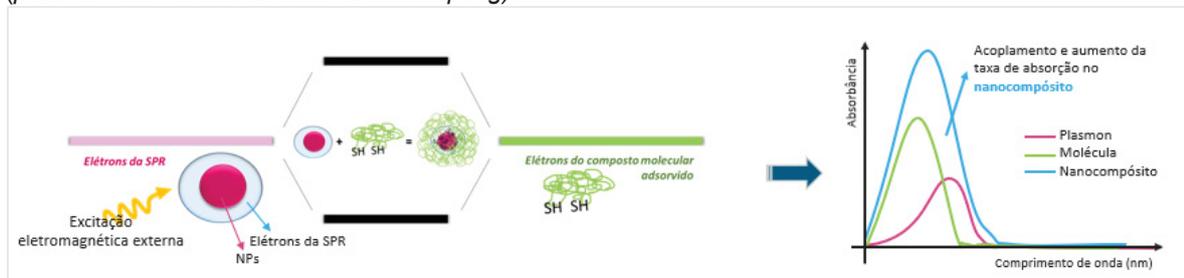


FONTE: Adaptado de [127].

- II) A formação de estados hibridizados entre a NP e a molécula adsorvida (Figura 25), quando há sobreposição espectral da banda de absorção com a banda da SPR, levando a alterações na absorção e na ressonância plasmon, muitas vezes ocasionando o surgimento de outras bandas no perfil espectral original. Esse efeito é

conhecido como acoplamento de ressonância plasmon-molécula (*plasmonic—molecular resonance coupling*) [127,128].

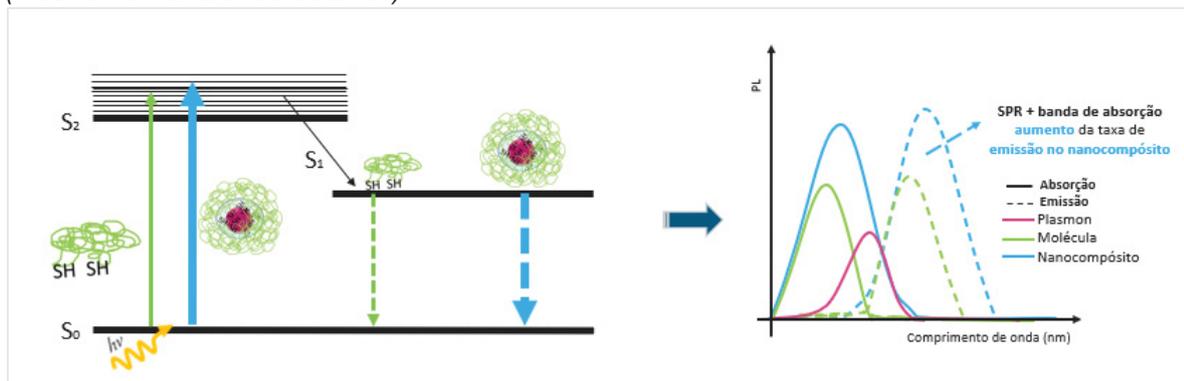
Figura 25 – Representação esquemática do efeito de acoplamento de ressonância plasmon-molécula (*plasmonic—molecular resonance coupling*).



FONTE: Adaptado de [127,128].

III) A Intensidade de emissão é fortemente aumentada, devido à ação do campo elétrico próximo à nanopartícula (NP), que gera um aumento da taxa de excitação da molécula e/ou devido ao aumento da taxa de emissão radiativa, que como consequência, aumenta a densidade de estados fotônicos próximo a NP, acarretando tempos de vida mais curtos e maior número de fótons emitidos por tempo (Figura 26). Efeito conhecido como fluorescência intensificada pela plasmon (*Plasmon-enhanced fluorescence*) [127,129] e tanto a excitação quanto a emissão do fluoróforo podem ser aumentadas pela ação da SPR. De um modo geral o efeito acontece de dois modos: quando o passivante apresenta pelo menos uma banda de emissão que se sobrepõem à SPR e vice-versa, quando a SPR apresenta com mais de uma banda no espectro de absorção, e pelo menos uma delas está sobreposta ao espectro à banda de emissão da molécula. E por isso, o estudo desse efeito, em especial, é considerado a mais importante técnica sobre espectroscopia aprimorada para superfície atualmente, pois também relaciona a eficiência de emissão e os longos tempos de vida, com o acoplamento plasmon-molécula nos comprimentos de onda de emissão, a fronteira do conhecimento na área de nanocompósitos conjugados.

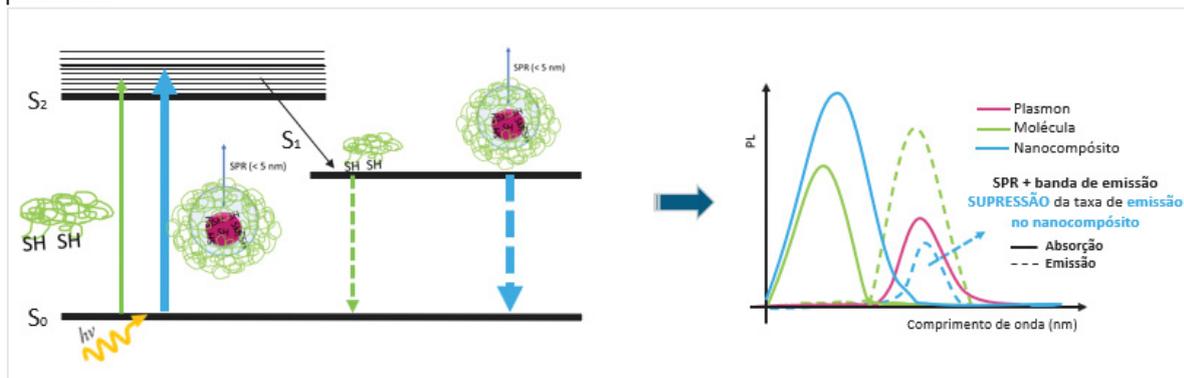
Figura 26 – Representação esquemática do efeito de fluorescência intensificada pela plasmon (*Plasmon-enhanced fluorescence*).



FONTE: Adaptado de [127,129].

IV) O favorecimento da supressão de fluorescência (Figura 27), devido a interação da SPR com a banda de emissão do polímero, que devido à proximidade (< 5 nm) dos elétrons da SPR com o polímero adsorvido à superfície da NP, pode favorecer que os elétrons do processo de excitação e do processo de transição radiativa, interajam com os elétrons da SPR, causando a supressão de emissão da molécula adsorvida. Esse efeito é mais comum de ocorrer quando não há o acoplamento plasmon-molécula nos espectros de absorção e/ou na emissão [48,130].

Figura 27 – Representação esquemática do efeito de supressão da intensidade de Fluorescência pela plasmon.



FONTE: Adaptado de [48,130].

Esses efeitos fotofísicos intrínsecos e resultantes da combinação de estruturas macromoleculares e nanopartículas de ouro, são revelados na literatura como uma potencial aplicação em células solares [47,48,131], sensores de fibra óptica baseado em LPG (*long period grating* - LPG) [111,132], em blindagem eletromagnética [50,133], devido ao aumento

da absorção de radiação (que diminui a interferência nos equipamentos eletrônicos) ou ainda em biossensores [130,134].

O presente trabalho aborda a síntese de polímeros do tipo Doador-Aceptor (D-A) (LaPPS89 10 e LaPPS90 10) com emissão entre 500 nm a 550 nm capaz de passivar, na síntese *in-situ*, as nanopartículas de ouro. Estudar os efeitos fotofísicos associados à sobreposição espectral da emissão e absorção dos copolímeros D-A com o efeito da SPR das AuNPs, e as alterações de morfologia, induzida pela inclusão das AuNPs, à matriz polimérica, visando o potencial aumento do efeito de dissociação de cargas e de eficiência na aplicação desse sistema em dispositivos fotovoltaicos.

Até o momento da escrita desta pesquisa não foi encontrada na literatura abordagem similar, onde o polímero conjugado agisse como passivante diretamente ligado a nanopartícula. O trabalho mais próximo usou um passivante inicial, o dodecanotiol, e o polímero conjugado sem funcionalização foi adicionado sobre esse sistema já previamente passivado [84]. A estratégia proposta visa proporcionar uma interação polímero-NP muito mais eficiente, devido à proximidade dos componentes.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Visando obter sobreposição espectral entre a banda de emissão do copolímero D-A e a banda de absorção das nanopartículas de ouro, foram realizados experimentos para a síntese dos monômeros e dos copolímeros LaPPS79.10 e LaPPS89.10, seguindo a metodologia de polimerização de Suzuki, [135–138] funcionalizados com grupamento tiol em sua cadeia lateral, para a posterior passivação e síntese das AuNPs *in-situ*.

### 4.1. REAGENTES E SOLVENTES

Para as sínteses dos monômeros e polímeros, foram utilizados os solventes: diclorometano, hexano e acetato de etila que foram adquiridos da Synth. Os reagentes: 2,7- dibromofluoreno, 1,6-dibromohexano, brometo de tetrabutilamônio, tioacetato de potássio, o ácido (9,9-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil) diborônico e o THF, foram adquiridos da Aldrich. A sílica gel 60-200  $\mu\text{m}$  foi adquirida da BDH. Éter etílico foi adquirido da Cetus. O clorofórmio deuterado para RMN foi adquirido na *Cambridge Isotope Laboratories*.

Para a síntese das nanopartículas os reagentes: ácido tetracloroáurico (III)trihidratado ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) comercializado pela Aldrich, o tolueno e etanol são da Neon, o brometo de tetraoctilamônio ( $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ ) e o borohidreto de sódio, da Acros, foi cedido pelo Laboratório de Síntese Química e Enzimática (LaSQuE/UFPR).

As sínteses e purificações dos monômeros foram monitoradas por cromatografia de camada delgada (CCD) em placas cromatográficas de 2x7cm feitas com sílica gel 60 comercializadas pela Aldrich, utilizando a fase móvel hexano:diclorometano na proporção (95:5).

### 4.2. EXPERIMENTAL

O procedimento de síntese dos monômeros para a obtenção dos polímeros pelo método de policondensação cruzada de Suzuki [135–138] e a metodologia experimental para produzir as nanopartículas de ouro a partir do método de Brust [6,7] é descrito a seguir.

#### 4.2.1. SÍNTESE DOS MONÔMEROS

A metodologia da síntese dos monômeros inicia-se na molécula do 2,7-dibromo-9H-fluoreno, que sofre alquilação nos dois hidrogênios do carbono 9, como ilustrado na Figura 28 [62,110,139,140]. A função tioacetato no monômero VN02 é a proteção do enxofre na polimerização, [141] tendo em vista evitar a formação de sulfetos na cadeia lateral do polímero.

#### 4.2.1.1. Síntese do 2,7-dibromo-9,9'-bromohexano-fluoreno (VN01)

Em um balão de uma boca foram adicionados 400 mg de 2,7-dibromofluoreno (1,234 mmol), 2,0 mL de 1,6-dibromohexano (12,43 mmol), 39,8 mg de brometo de tetrabutilamônio – TBAB (0,0124 mmol) e 1,2 mL da solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH, 45 %, 8,0 molL<sup>-1</sup>) sob atmosfera de argônio, agitação vigorosa e temperatura de 75 °C durante 20 horas. Após, o produto da reação foi vertido em um funil de separação, extraído com 10 mL de diclorometano e água destilada (1:1), a fase orgânica contendo o produto de interesse foi rotaevaporado até a secura total do solvente. Para a purificação, foi usada uma coluna de separação cromatográfica usando sílica gel como fase estacionária e uma solução de hexano:diclorometano na razão de 95:5 como fase móvel. As frações contendo o produto de interesse foram agrupadas e rotaevaporadas. Como produto final obteve-se um sólido transparente com rendimento de 87,0 % em mol, cerca de 700 mg produzidos de VN01.

#### 4.2.1.2. Síntese do Ácido tioacético 6-[9- (6-acetilsulfanil-hexil)-2,7-dibromo-9H-fluoren-9-il]-hexil éster (VN02)

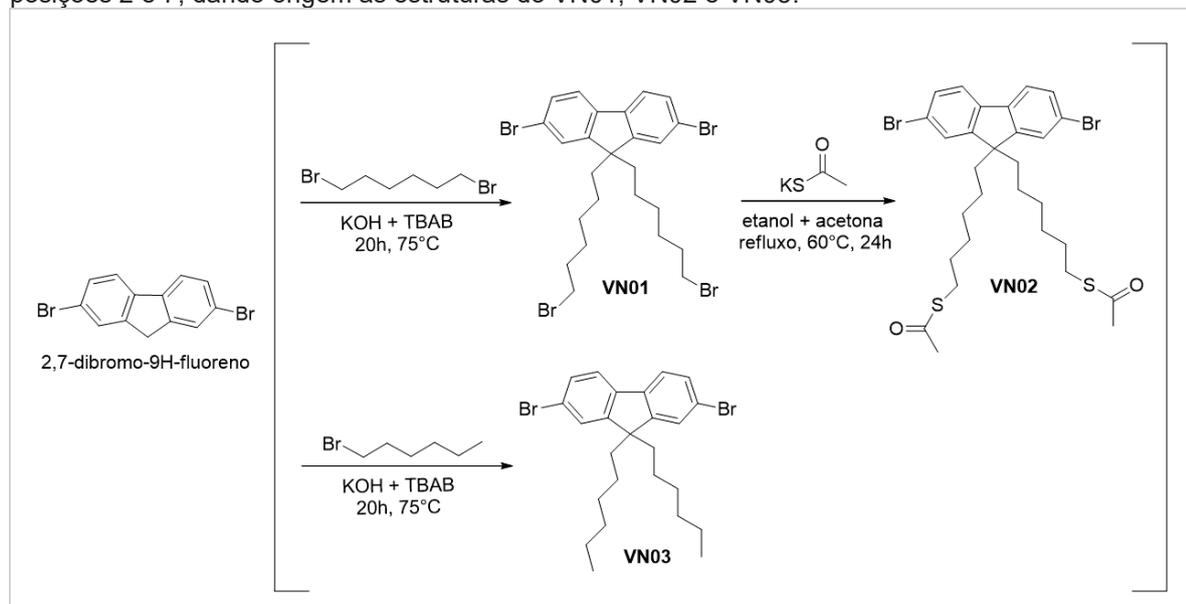
Sob atmosfera de argônio e em um balão de uma boca, adiciona-se 550,0 mg VN01 (0,851 mmol) para 242,4 mg de tioacetato de potássio (2,13 mmol), com 22 mL de acetona e 22 mL de etanol, sob agitação e temperatura constante de 60 °C por 24 horas. Para evitar evaporação do solvente com o aquecimento, foi acoplado um condensador ao balão de reação, mantendo a reação sob refluxo. Houve a precipitação de um pó branco no balão de reação que apresentava a solução de cor laranja translúcida. A solução foi rotaevaporada até a secura do material. Em seguida, foi feita a extração com 10 mL diclorometano e água destilada (1:1), observou-se que o precipitado branco foi solúvel apenas em água. A fase orgânica foi lavada com água destilada por 3x e rotaevaporada para a secura total do solvente. Obteve-se o produto final VN02, em pó de cor alaranjada e com rendimento de 96,3 % em mol, cerca de 521,6 mg.

#### 4.2.1.3. Síntese do 2,7-dibromo-9,9'-dihexil-fluoreno (VN03)

Em um balão de uma boca foram adicionados 2,7-dibromofluoreno (1,62 g, 5,22 mmol), 2,5 mL de 1-bromohexano (15,7 mmol), 168,0 mg brometo de tetrabutilamônio (TBAB, 0,528 mmol), após 10 min de agitação sobre atmosfera de argônio a solução apresentava-se na cor amarela translúcida com corpo de fundo. A adição de 2,5 mL de uma solução de hidróxido de potássio (KOH, 45 %, 8,0 molL<sup>-1</sup>) no sistema à 75 °C, apresentou uma cor laranja translúcida com todos os materiais solúveis, iniciando assim a reação sob agitação e temperatura constante de 75 °C por 20 horas. O produto da reação é vertido num funil de

separação para a extração com diclorometano e a fase orgânica é rotaevaporada e recristalizada em etanol. O rendimento da reação foi de 80,0 % em mol, produzindo uma massa de 2,05 g de VN03.

Figura 28 – Esquema de síntese dos monômeros de fluoreno alquilados na posição 9 e dibromados nas posições 2 e 7, dando origem às estruturas do VN01, VN02 e VN03.



FONTE: A autora (2021).

#### 4.2.2. SÍNTESE DOS POLÍMEROS

A reação de Suzuki, também conhecida como policondensação cruzada de Suzuki, leva o nome do pesquisador japonês laureado com o Prêmio Nobel de Química em 2010, o Dr. Akira Suzuki, que desenvolveu o acoplamento entre arilas organoboradas e arilas halogenadas catalisadas por paládio(0) e possibilitou a síntese de homopolímeros e copolímeros perfeitamente alternados, unidos por ligações simples entre as unidade repetitivas conjugadas [137,138]. Desse modo observou-se que as arilas dibromadas ou diboronadas não homopolimerizam, logo, quando acopladas arilas dibromadas e diboronadas iguais haverá a formação de um homopolímero; e quando forem diferentes, será obtido um copolímero perfeitamente alternado [30,62].

A escolha pela reação de acoplamento Suzuki em comparação com as sínteses de Wittig, Knoevenagel e Gilch [142–144], que formam ligações vinílicas; baseou-se na formação de ligação simples entre os meros, a qual pode a princípio, favorecer a livre rotação das unidades aromáticas da cadeia principal do polímero, à estrutura polimérica uma melhor conformação da cadeia principal, quando empregadas como agente passivantes na síntese

de nanopartículas. Além disso, a síntese de Suzuki tem sido aplicada não só em laboratórios de pesquisas como em processos industriais, por apresentar outras vantagens como: tolerância de uma ampla gama de grupos funcionais; alta regioseletividade<sup>22</sup> e estereosseletividade<sup>23</sup> da reação; efeito insignificante de impedimento estérico; uso de pequenas quantidades de catalisadores; reação não tóxica e processo ambientalmente correto; possibilidade de separação do Boro como composto inorgânico; altos rendimento de produto [30,62,137]. O procedimento experimental dos copolímeros LaPPS79.10 e LaPPS89.10 são descritos a seguir e o mecanismo de síntese é ilustrado, posteriormente, na Figura 29.

#### 4.2.2.1. Síntese do poli [(6,6'-(9',9'-dihexil-9H, 9'H-[2,2'-bifluoreno-(0,9:0,1)]-9,9-diil)bis-(hexano-1 -tiol)] (LaPPS79.10)

A um frasco de Kjeldahl o VN02 (0,0872 g, 0,137 mmol), VN03 (0,279 g, 0,571 mmol) e o ácido 9,9-dihexilfluoreno-2,7-diborônico (0,299 g, 0,709 mmol) foram adicionados e reagiram sob atmosfera de argônio por aproximadamente 20 min. Em seguida, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (aq) (2 M, 15 mL), 35mL de tolueno e seis gotas de Aliquat 336 foram adicionados. O catalisador Tetraquis(trifenilfosfina)-paládio (0) (0,048 g, 0,042 mmol) foi dissolvido em tolueno (3 mL) e adicionado imediatamente à solução, através de uma seringa. A mistura foi mantida em atmosfera de argônio a 90°C por 72 horas, sob agitação. A extração foi feita com 20 mL de diclorometano e água destilada (1:1). A fase orgânica foi lavada três vezes com água destilada, e após a remoção do solvente, foi precipitada em água gelada e metanol (1:10), produzindo um pó fino de cor cinza, que persistiu até após purificação em Soxhlet por 24 horas. Foi obtido 414,92 mg de PVN79.10 com rendimento de 84% em mol. Para obter a funcionalização tiol, 300 mg de PVN79.10 (0,864 mmol), 1,8 mL de uma solução de hidróxido de sódio (1,25 molL<sup>-1</sup>) e 10 mL de THF foram adicionados a um balão de uma boca e deixados reagir em atmosfera inerte de argônio a 40°C por 24 horas. Após, a mistura foi neutralizada com uma solução aquosa de ácido acético (25 % v/v) até pH = 7,0 e depois extraído com 20 mL de diclorometano

---

<sup>22</sup> Regioseletividade: Uma reação regioseletiva é aquela em que uma direção de formação ou quebra de ligação ocorre preferencialmente em relação a todas as outras direções possíveis. Podem ser completamente (100%) ou parcialmente (x%) regioseletiva [53].

<sup>23</sup> Estereosseletividade: A formação preferencial, em uma reação química, de um estereoisômero sobre outro. Na polimerização, é o efeito no qual uma molécula de polímero é formada a partir de uma mistura de moléculas de monômero estereoisomérica por incorporação de apenas uma espécie estereoisomérica. Estereoisômeros são isômeros que possuem constituição idêntica\*, mas que diferem na disposição de seus átomos no espaço [53].

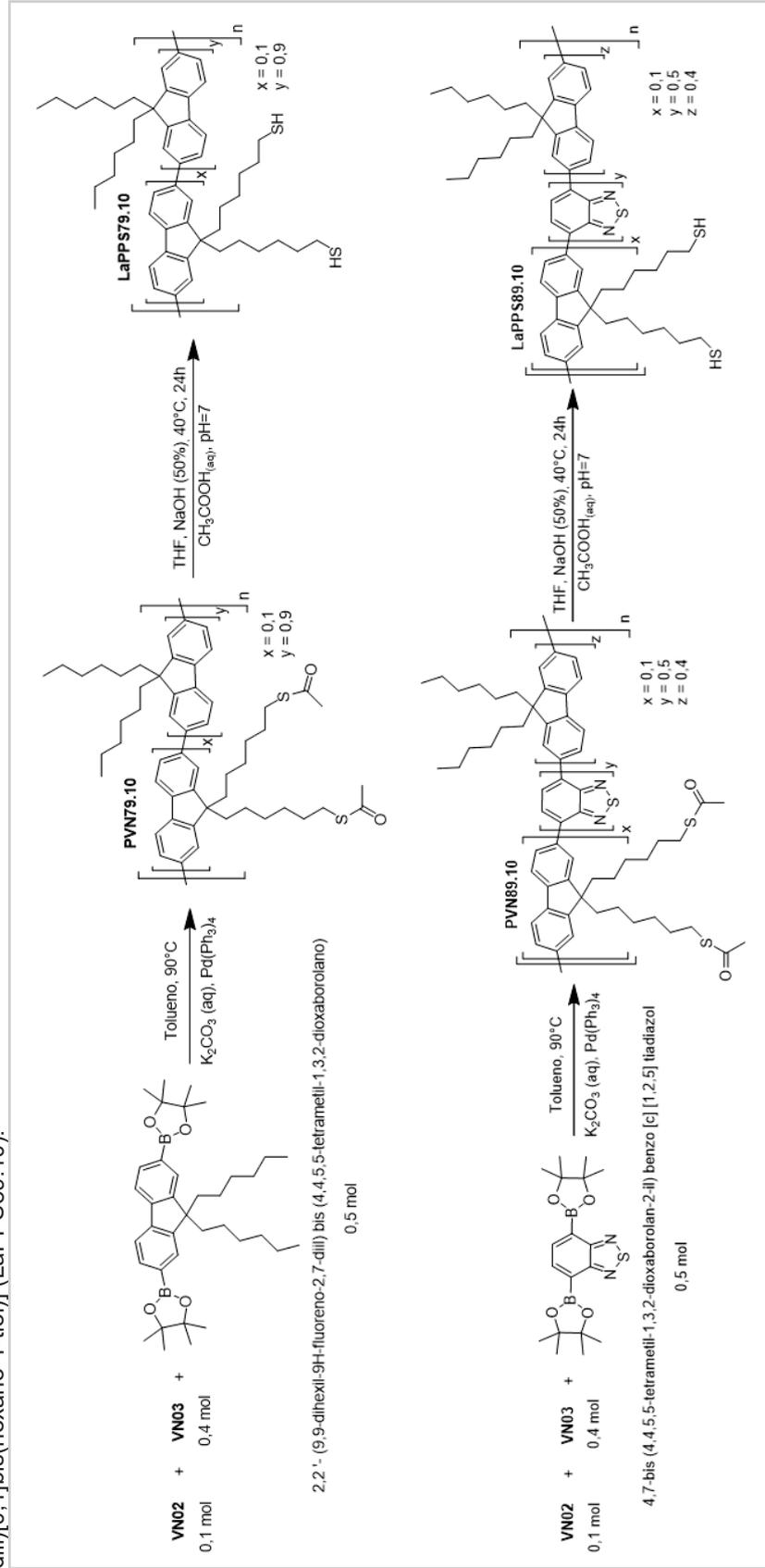
\* Constituição idêntica: mesma fórmula molecular e mesma conectividade entre os átomos [53].

e água destilada (1:1). A fase orgânica foi lavada três vezes com água destilada e após a remoção do solvente foi obtido um filme preto, com 238,4 mg de LaPPS79.10 com rendimento de 71 % em mol.

4.2.2.2. *Síntese do poli[6,6'-(2-(7-(9,9-di-hexil-9H-fluoren-2-il) [0,4] benzo[c] [1,2,5] tiadiazol-4-il)[0,5]-9H-fluoreno-9,9-dii)[0,1]bis(hexano-1-tiol)] (LaPPS89.10)*

Sob atmosfera inerte de argônio, foi adicionado ao frasco de Kjeldahl 104,73 mg do monômero comercial 4,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[c] [1,2,5]tiadiazol (BT, 0,269 mmol), 104,78 mg do VN05 (0,217 mmol) e 33,92 mg do VN04 (0,0529 mmol) em 15 mL de tolueno, em seguida foi adicionado 5 mL de uma solução de  $K_2CO_3$  ( $2,0 \text{ molL}^{-1}$ ). Após 30 minutos de agitação, 12,48 mg do catalisador tetrakis-(trifenilfosfina)paládio(0) ( $0,00108 \text{ mmol}$ ) foi rapidamente adicionado e a mistura foi elevada a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  permanecendo assim por três dias. A solução bifásica de cor esverdeada foi extraída três vezes com 20 mL de diclorometano e água destilada (1:1). A fase orgânica foi rotaevaporada e o produto vertido em uma placa de Petri até a secura. Em seguida, usando metanol quente como solvente, o produto foi purificado por Soxhlet durante 24 horas. Produzindo com 92% de rendimento do polímero PVN89.10 cerca de 240 mg. Para obter a funcionalização tiol, o PVN89.10 (100 mg,  $0,403 \text{ mmol}$ ) é adicionado ao balão de uma boca sob atmosfera inerte de argônio, com 10 mL de THF sob agitação vigorosa. Em seguida é adicionado 2 mL da solução de NaOH ( $1,25 \text{ molL}^{-1}$ ), na temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , permanecendo assim por 24 horas. Após mistura foi neutralizada com uma solução aquosa de ácido acético (25 % v/v) até pH = 7,0. A fase orgânica foi extraída com diclorometano e água destilada, agrupada e rotaevaporada. O rendimento da síntese foi de 90 % produzindo cerca de 86 mg do LaPPS89.10 sem necessitar mais de purificações.

Figura 29 – Proposta de síntese de polimerização Suzuki, para a obtenção dos polímeros poli [(6,6'-(9',9'-dihexil-9H, 9'H-[2,2'-bifluoreno-(0,9;0,1)]-9,9-dii)bis-(hexano-1-íol)] (LaPPS79.10) e do poli[(6,6'-(2-(7-(9,9-di-hexil-9H-fluoreno-2-ii) [0,4] benzo[c] [1,2,5] tiadiazol-4-ii)[0,5]-9H-fluoreno-9,9-dii)[0,1]bis(hexano-1-íol)] (LaPPS89.10).



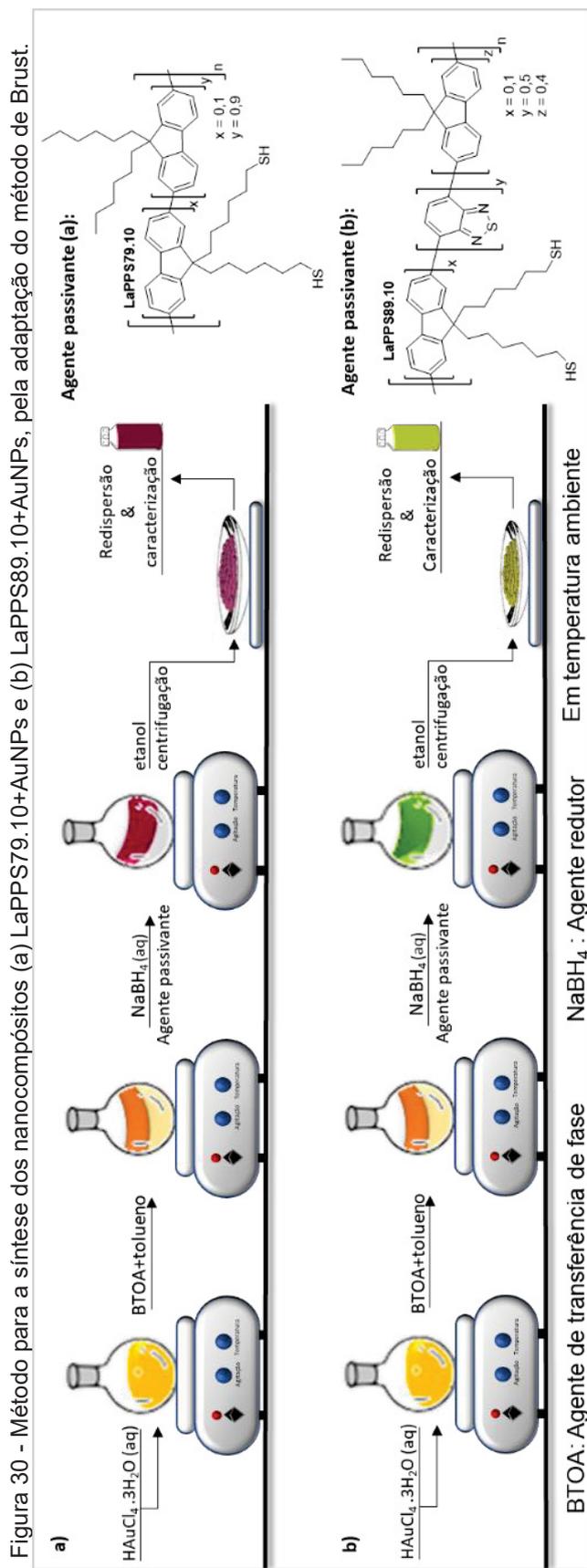
FONTE: A autora (2021).

#### 4.2.3. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO

Para síntese dos nanocompósitos LaPPS79.10+AuNPs e LaPPS89.10+AuNPs, foi feita uma adaptação da metodologia de Brust, que é mais utilizada para passivação de nanopartículas de ouro por moléculas (não poliméricas) [6,7]. A escolha por este método de produção de AuNPs é justificada por a síntese ocorrer em sistemas bifásico de tolueno e água deionizada, sendo o tolueno considerado um bom solvente para os polímeros LaPPS79.10 e LaPPS89.10. A síntese dos nanocompósitos são descritas seguir e na Figura 30 têm-se a representação geral para a produção de AuNPs *in-situ*, em que o agente passivante das nanopartículas de ouro são os polímeros LaPPS79.10 e LaPPS89.10.

##### 4.2.3.1. Síntese do nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs

Em um balão de uma boca, 0,275 mL de uma solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  de Au) foi misturado lentamente (gota a gota) com 0,100 mL de uma solução de brometo de tetraoctilamônio (BTOA,  $0,628 \text{ molL}^{-1}$ ) em tolueno, com a solução BTOA sendo gotejada na solução de  $\text{HAuCl}_4$ , sob agitação. Após 20 minutos, 0,250 mL de uma solução aquosa recém preparada de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ,  $0,370 \text{ molL}^{-1}$ ) foi adicionado rapidamente. Após 30 segundos e mantendo a agitação vigorosa (590 rpm), 0,500 mL de uma solução  $0,349 \text{ molL}^{-1}$  de LaPPS79.10 foram adicionados ao meio de reação. Neste momento a mistura bifásica mudou da cor laranja para vinho. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 2 horas e 30 minutos e, posteriormente, a fase orgânica foi separada. Cerca de 4 mL de etanol foram adicionados à fase orgânica (que continha o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs) e a mistura foi colocada sob refrigeração por 1 hora para induzir a precipitação do nanocompósito. O nanocompósito foi separado por centrifugação, lavado duas vezes com etanol, redisperso em 10 mL de tolueno e armazenado em frasco âmbar, sem sinais de precipitação após um período de armazenamento superior a 24 meses.



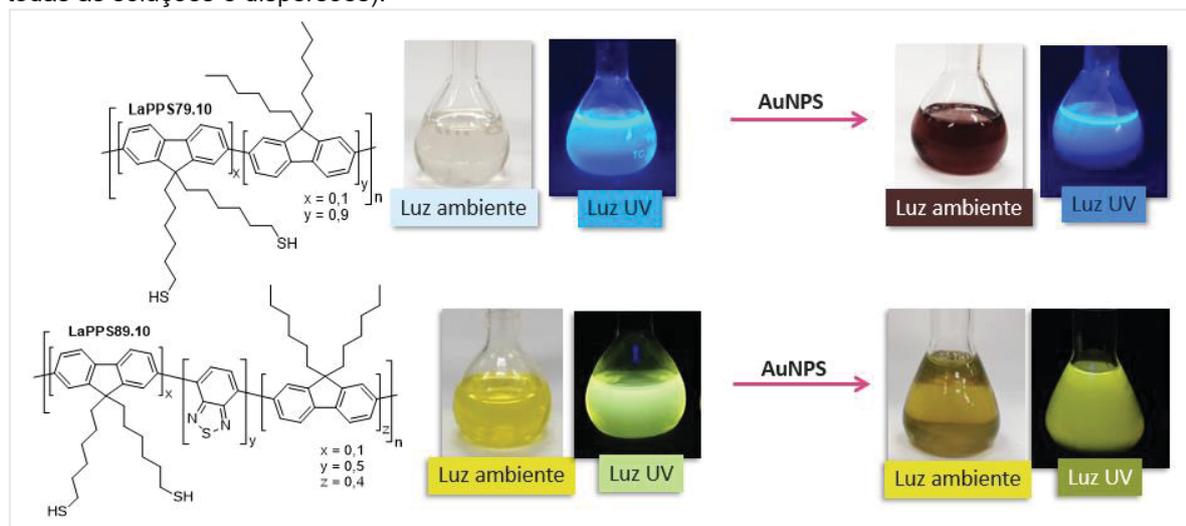
FONTE: A autora (2021).

#### 4.2.3.2. Síntese do nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs

Em um balão de uma boca, 0,76 mL de uma solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  de Au) foi misturado lentamente (gota a gota) com 1,00 mL de uma solução de brometo de tetraoctilamônio (BTOA,  $0,165 \text{ molL}^{-1}$ ) em tolueno e com a solução BTOA sendo gotejada na solução de  $\text{HAuCl}_4$ , sob agitação. Após 20 minutos, 0,639 mL de uma solução aquosa recém preparada de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ,  $0,376 \text{ molL}^{-1}$ ) foi adicionado rapidamente. Após 30 segundos e mantendo a agitação vigorosa (590 rpm), 1,00 mL de uma solução  $0,308 \text{ molL}^{-1}$  de LaPPS89.10 foi adicionado ao meio de reação. Neste momento a mistura bifásica mudou da cor laranja para um tom de verde escuro. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 2 horas e 30 minutos e, posteriormente, a fase orgânica foi separada. Cerca de 10 mL de etanol foram adicionados à fase orgânica (que continha o nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs) e a mistura foi colocada sob refrigeração por 1 hora para induzir a precipitação do nanocompósito. O nanocompósito foi separado por centrifugação, lavado duas vezes com etanol, redisperso em 10 mL de tolueno e armazenado em frasco âmbar, sem sinais de precipitação após um período de armazenamento superior a 20 meses.

A Figura 31 a seguir revela a formação dos nanocompósitos em dispersão de tolueno, sob excitação de luz ambiente e luz UV, mostrando a diferença das dispersões após a síntese e incorporação das AuNPs à matriz polimérica do LaPPS79.10 e do copolímero D-A LaPPS89.10.

Figura 31 – Comparação entre as soluções dos polímeros LaPPS79.10 e LaPPS89.10 com as dispersões dos nanocompósitos LaPPS79.10+AuNPs e LaPPS89.10+AuNPs (solvente: tolueno, em todas as soluções e dispersões).



FONTE: A Autora (2021).

### 4.3. PREPARO DOS FILMES

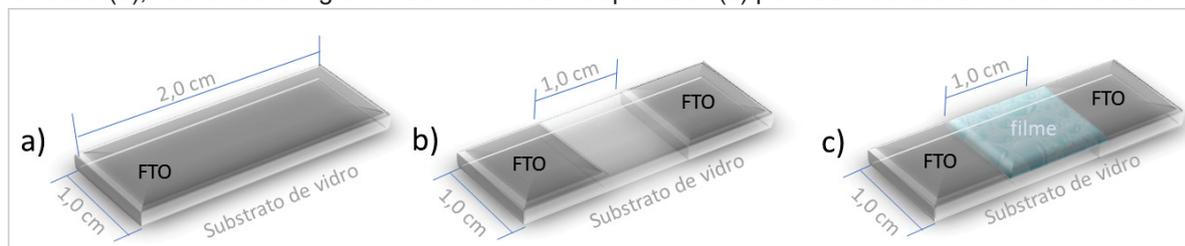
Os filmes foram preparados em substrato de vidro + ITO para as medidas de condutividade, e em lamínulas de vidro para as medidas fotofísicas e morfológicas, de acordo com a metodologia descrita abaixo.

#### 4.3.1. Preparo dos substratos

As lamínulas de vidro de microscopia óptica foram lavadas com detergente neutro comum, enxaguadas com água destilada e etanol, e armazenadas de molho em uma solução de  $\text{HNO}_3$  ( $0,2 \text{ molL}^{-1}$ ). Antes da deposição dos filmes, as lamínulas foram enxaguadas com água destilada e etanol e também com o tolueno 99% (o mesmo utilizado nas soluções e dispersões), foram colocadas sobre uma placa de Petri na estufa para secagem a  $100^\circ\text{C}$ . Antes da deposição dos filmes realizamos medidas tanto no fluorímetro como no equipamento de absorção, para evitar que pequenas frações de impurezas causem interferências nos espectros ocasionando a dissipação de energia da amostra. As lamínulas não apresentaram espectros de absorção e de emissão, indicando que estavam de fato limpas.

Os substratos de vidro com FTO<sup>24</sup> utilizados para as medidas de condutividade, com dimensões  $2,0 \times 1,0 \text{ cm}^2$ , foram corroídas no centro ( $1,0 \text{ cm}^2$ ) por uma mistura de zinco e  $\text{HCl}$  (aq), (1:1 v/v), separando o FTO em dois polos opostos (Figura 32). Em seguida, os substratos são enxaguados com água destilada e submetidos a dois ciclos de banho no ultrassom: 15 + 5 minutos em acetona, e submetidos ao processo de limpeza, sendo imersas por 30 minutos a  $100^\circ\text{C}$  na solução de água destilada + hidróxido de amônio + peróxido de hidrogênio (1: 0,2: 0,2 v/v), enxaguadas com água destilada e isopropanol e colocada na estufa a  $100^\circ\text{C}$  para secagem completa.

Figura 32 - Esquema representativo do método do preparo da lamínula de vidro + FTO (a) após a corrosão (b), ilustrando a região onde o filme de é depositado (c) para as medidas de condutividade.



FONTE: A autora (2021).

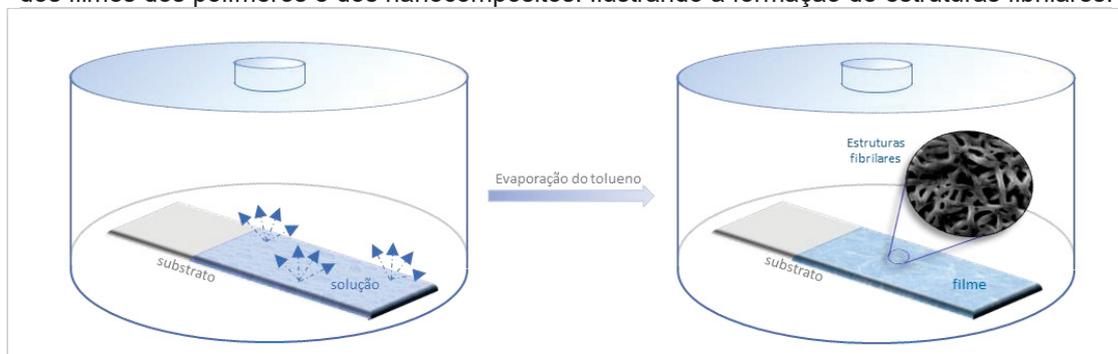
<sup>24</sup> FTO (do inglês: *Fluorine doped Tin Oxide*) é o óxido de estanho dopado com flúor. [178]

### 4.3.2. Deposição dos filmes

Os filmes foram preparados pelo método de *drop – casting*<sup>25</sup> [65] e depositados nos diversos substratos (lamínula de vidro, vidro + ITO). As dispersões dos nanocompósitos (LaPPS79.10+AuNPs e LaPPS89.10+AuNPs) e as soluções dos polímeros em tolueno (99%) (LaPPS79.10 e LaPPS89.10), foram preparadas com concentrações semelhantes (m / v) e depositadas na superfície dos filmes, e uma gota no grid de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras foram tampadas e para secagem do solvente ser a mais lenta possível e até a evaporação completa, conforme ilustrado na Figura 33.

À medida que o solvente evapora lentamente em temperatura ambiente (~ 30 ° C) por 8 horas, o polímero começa a formar um filme no substrato, adotando sua conformação molecular mais estável. A concentração da solução e o tipo de solvente podem influenciar os arranjos das estruturas organizadas [63,65,145,146], no geral, quanto menos concentrada for a solução e/ou a dispersão, menor a densidade das estruturas supramoleculares no estado sólido. A relação entre a concentração da solução e a taxa de evaporação do solvente colabora para a obtenção de formas de equilíbrio do polímero na montagem do arranjo supramolecular, e por isso o método de *drop-casting* foi escolhido para a fabricação dos filmes (Figura 33).

Figura 33 – Esquema representativo do método *drop-casting* e secagem do solvente para a obtenção dos filmes dos polímeros e dos nanocompósitos. Ilustrando a formação de estruturas fibrilares.



FONTE: A autora (2021).

<sup>25</sup> *Drop-casting* (do Inglês) é uma técnica de deposição de filmes considerada simples e de baixo custo. Por meio desta técnica é possível produzir filmes pelo gotejamento da solução/dispersão na superfície do substrato, seguindo da evaporação do solvente. É dependente da ação das forças de Van der Waals entre: o solvente\* utilizado na solução/dispersão; as propriedades de interação molecular do material que fabricará o filme depositado; e as características e funcionalidades da superfície do substrato. [63,65,146]

\*solvente: polaridade, taxa de evaporação e molhabilidade do solvente em relação ao substrato escolhido na fabricação do filme. O efeito do solvente na formação de filmes de derivados de polifluorenos é bem ilustrado no trabalho de Bin Liu, et all. que estudou a influência da aromaticidade de solventes na formação das estruturas supramoleculares de polifluoreno em estado sólido. [63]

A Tabela 1 a seguir, ilustra a razão m/v utilizados para a fabricação dos filmes de polímeros e dos nanocompósitos. Em relação ao volume utilizado para fabricação dos filmes pelo método drop-casting, visando obter filmes com espessuras semelhantes a partir das soluções poliméricas com contração molar, foi necessário depositar duas vezes mais o volume da solução do polímero LaPPS89.10 (\*) em comparação com o volume de 900  $\mu\text{L}$  utilizados nos outros materiais. Para os nanocompósitos (\*\*), ficou escolhido o uso da mesma massa utilizada na solução  $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  dos polímeros, para padronização das espessuras dos filmes. O volume de 100  $\mu\text{L}$  (\*\*\*) foi utilizado exclusivamente para as medidas de condutividade nos filmes depositados em vidro + FTO. A inclusão do homopolímero poli(fluoreno-hexil), LaPPS10, é apenas para favorecer um entendimento de modo complementar do que acontece nos polímeros após a inclusão do SH e das AuNPs. As informações pertinentes ao LaPPS10 podem ser encontradas no Anexo 3, seção 10.1.

Tabela 1 – Concentração das soluções dos polímeros e das dispersões dos nanocompósitos usadas para a preparação dos filmes e caracterização em estado sólido (DRX\*, MEV, MET, UV-vis\*, PL\*, PLE\* e condutividade\*\*\*).

Amostras	Solução dos polímeros e dispersão dos nanocompósitos			Drop-casting		
	Mass (mg)	Vol. (mL)	Conc. ( $\text{molL}^{-1}$ )	Vol. ( $\mu\text{L}$ )	Vol. ( $\mu\text{L}$ ) ***	
polímeros	LaPPS10	3,34	10	$10^{-3}$	900	100
	LaPPS79.10	3,42	10	$10^{-3}$	900	100
	LaPPS89.10	2,59	10	$10^{-3}$	1800*	100
Nanocompósitos **	LaPPS79.10+AuNPs	3,42	10	-	900	100
	LaPPS89.10+AuNPs	2,59	10	-	1800*	100

FONTE: A autora (2021).

#### 4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para elucidar as estruturas químicas provenientes das sínteses, foram utilizadas as técnicas de caracterização de acordo com a descrição experimental abaixo.

##### 4.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros foram obtidos pela autora através de pastilhas de KBr, sem atmosfera inerte, utilizando a faixa espectral de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  com  $32 \text{ scans min}^{-1}$  e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  no equipamento BRUER Vertex 70 do Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho do Departamento de Química (DQUI) da UFPR. O background com pastilha de KBr foi feito imediatamente antes de cada uma das amostras, para diminuir o máximo possível a interferência do  $\text{CO}_2$  do meio. O preparo da amostra, operação do equipamento e a interpretação dos resultados foi realizada pela autora e realizada pela a autora.

#### 4.4.2. *Espectroscopia de ressonância magnética nuclear*

Os espectros de ressonância magnética nuclear, RMN, com  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , usando TMS como padrão interno e o  $\text{CDCl}_3$  como solvente em 400 MHz para os monômeros e em 200 MHz para os polímeros, sendo realizados respectivamente no Departamento de Biologia da UFPR e no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LabRMN) no DQUI/UFPR, o preparo da amostra, operação do equipamento e a interpretação dos resultados foi realizada pela autora e realizada pela a autora.

#### 4.4.3. *Cromatografia de permeação em gel*

A massa molar dos polímeros foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC) usando poliestireno como padrões e THF como eluente com  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  de taxa de fluxo, em um sistema de cromatografia líquida Agilent 1100 com Plgel Mixed-B e colunas Mixed-C, no DQUI/UFPR, sendo o preparo da amostra, operação do equipamento e a interpretação dos resultados realizada pela autora.

#### 4.4.4. *Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica foi realizada à uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente a  $600^\circ \text{C}$  em gás nitrogênio e de  $600$  a  $800^\circ \text{C}$  usando oxigênio gasoso no equipamento: TGA - NETZSCH STA 449F3 do DQUI/UFPR. Essa medida foi realizada pelo técnico M. Sc. Ângelo R. dos S. Oliveira com o acompanhamento da autora, que preparou as amostras, interpretou e aplicou todos os dados obtidos pelo TGA.

#### 4.4.5. *Perfilometria*

As medidas de espessura dos filmes depositados sobre vidro e o vidro + FTO foi realizada com um perfilômetro da marca Bruker, modelo Dektak XT no Grupo de Dispositivos optoeletrônicos orgânicos (GOOD) do Departamento de Física da UFPR. A medida foi realizada em triplicata nos filmes pela técnica Ana Serbena com o acompanhamento da autora, que preparou as amostras, interpretou e aplicou todos os dados obtidos pelo perfilômetro.

#### 4.4.6. *Difratometria de raios-x*

Os filmes nos substratos de vidro foram caracterizados por DRX no equipamento Shimadzu XRD-6000 do DQUI da UFPR, com acessório de ângulo de descarga THA 1101,  $\theta = 0,1$  graus, Fonte de Raios-X  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , Velocidade de varredura  $0,02 \text{ graus min}^{-1}$  e faixa de varredura de  $5$  a  $45$  graus. A medida foi realizada pela M. Sc. Ariane Schmidt dos Santos com o acompanhamento da autora, que interpretou e tratou todos os dados obtidos no

DRX. Para o cálculo da distância interplanar utilizou-se a *equação de Bragg*, para obter a distância entre os planos em termos de  $\theta$  [65,66], como ilustrado na equação (1):

$$d_{hkl} = \frac{n \lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (1)$$

que relaciona os ângulos ( $\theta$ ), nos quais ocorre interferência construtiva para raios-x de comprimento de onda  $\lambda$ , com o espaçamento ( $d_{hkl}$ ) das camadas dos átomos nos filmes poliméricos, considerando  $n = 1$  de acordo com a literatura [65,66]. A estimativa do tamanho do cristalito das AuNPs foi feita pela *equação de Scherrer*, descrita a seguir na equação (2):

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

que também relaciona o ângulo de Bragg do pico (111) das AuNPs em  $2\theta = 38,2^\circ$ , com o tamanho médio do cristalito ( $D_{hkl}$ ) e o fator de forma (K, usualmente 0,9 para partículas esféricas), sendo  $\beta$  ao valor de largura à meia altura do pico em radianos e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente nos filmes do nanocompósito, em nanômetros.

#### 4.4.7. Microscopia eletrônica de transmissão

Os polímeros e AuNPs foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), no centro de microscopia eletrônica (CME) da UFPR, utilizando o equipamento JEOL JEM 1200EX-II. O registro das imagens foi feito pelo técnico Érico Sito Szameitat sob acompanhamento da autora, através da câmera CCD Gatan (BioScan) e da câmera de alta resolução CCD Gatan (Orius SC1000B). Os diâmetros equivalentes das AuNPs individuais foram calculados a partir das suas áreas projetadas nas imagens de MET, e foi obtido através do histograma das AuNPs, usando os softwares ImageJ e Origin de acordo com a equação (3): [147–150]

$$d_{\text{ECD}} = xc \pm \left(\frac{w}{2}\right) \quad (3)$$

onde  $xc$  representa o tamanho da partícula e o desvio padrão da amostragem  $\left(\frac{w}{2}\right)$  obtida no histograma. A partir dos valores de  $xc$  é possível estimar a polidispersividade (PDI) da amostra pela equação (4): [147–150]

$$\text{Polidispersividade (\%)} = \left(\frac{\frac{w}{2}}{xc} * 100\right) \quad (4)$$

quanto menor for a polidispersividade, mais estreita será a distribuição dos tamanhos das partículas observadas nas imagens de MET. Para saber a quão alongada é a partícula foi realizado o cálculo do fator de forma, obtido pelo inverso do valor da razão de aspecto (AR), gerado pelo *software ImageJ*, conforme mostrado na equação (5): [147–150]

$$\text{Fator de forma} = \left( \frac{1}{AR} \right) \quad (5)$$

o AR é dado pela razão entre o diâmetro mínimo e máximo de Feret, definido como sendo "a relação de aspecto da elipse ajustada da partícula." [147] Considerando a rugosidade ou suavidade do perímetro (P) e a área projetada da partícula (A), é possível medir o quão semelhante a um círculo a área projetada da partícula é, pela equação (6): [147–150]

$$\text{Circularidade} = \left( 4 \pi * \frac{[A]}{[P]^2} \right) \quad (6)$$

valores próximos a 1,0 indicam um círculo perfeito e, valores próximos a zero indicam um alongamento na forma de nanopartículas (tipo nanobastões), os valores de área e perímetro são dados pelo software ImageJ. Para indicar o quão compacta são as partículas analisadas nas imagens de MET, o valor de solidez é obtido pela equação (7): [147–150]

$$\text{Solidez} = \left( \frac{[\text{Área}]}{[\text{Área convexa}]} \right) \quad (7)$$

a área convexa fornece informações sobre a rugosidade da borda da área projetada da partícula. "O casco convexo pode ser pensado como um elástico firmemente enrolado em torno dos pontos que definem a seleção é determinado pelo algoritmo de embrulho" [147]. A solidez é um valor calculado também pelo software ImageJ. [147–150] A autora acompanhou todas as medidas, interpretou e tratou todos os dados obtidos no MET.

#### 4.4.8. *Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva*

Para imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) os filmes poliméricos depositados em substrato de vidro foram cobertos com uma fina camada de carbono por evaporação de carbono usando um *Desk V Denton*. As imagens de MEV foram obtidas no microscópio Jeol 7100FT, equipado com detector Oxford EDS no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO) do Centro brasileiro de pesquisas físicas (CBPF) no Rio de Janeiro – RJ. As medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. André Rossi sob acompanhamento da autora, que realizou acompanhou todas as medidas, interpretou e tratou todos os dados desta técnica.

#### 4.4.9. *Espectroscopia no ultravioleta visível*

A medida de espectroscopia de região ultravioleta-visível (UV-Vis) foi realizada no modo de absorbância (Abs.) e transmitância (%T), na faixa de 300 a 800 nm, com intervalo de dados de 1,0 nm e velocidade de varredura de 266,75 nm min<sup>-1</sup>, para os filmes utilizamos nos substratos de vidro e vidro + FTO (%T), no espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050 UV-Vis-NIR do Laboratório Multiusuário do DQUI da UFPR. A autora realizou todas as

medidas, tratou todos os dados desta técnica e interpretou os resultados juntamente com o Prof. Dr. Alexandre Marletta.

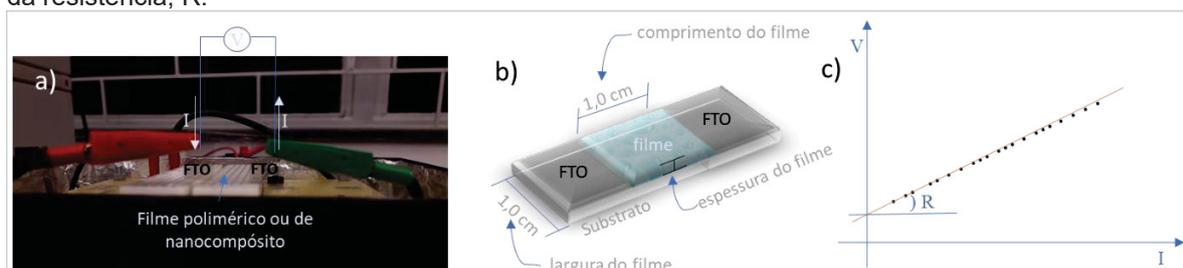
#### 4.4.10. Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de fotoluminescência (PL e PLE) foram obtidos com: controle HV desligado, velocidade de varredura média, intervalo de amostra 1,0 nm, largura da fenda de EX = 1,5 nm e EM = 1,5 nm, com sensibilidade alta e, o tempo de resposta = 0,02 sec. Os filmes em estado sólido foram medidos utilizando suporte de filme próprio do espectrofotômetro Shimadzu RF (5301 PC), do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS) da UFPR. A autora realizou todas as medidas, tratou todos os dados desta técnica e interpretou os resultados juntamente com o Prof. Dr. Alexandre Marletta.

#### 4.4.11. Condutividade

O estudo da condutividade foi realizado variando-se a diferença de potencial elétrico (V) em dois ciclos (0 – 1V e de 0 – 2V) e monitorando a corrente (I) que fluía entre os eletrodos pelos filmes dos polímeros e dos nanocompósitos. As medidas foram realizadas no equipamento analisador de parâmetro (*Semiconductor Device Analyzer, B1500A, Agilent Technologies*) pela técnica de medição a duas pontas da resistência da folha em parceria com o Grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DINE) da UFPR, em parceria com a Discente de Mestrado Morgana Müller de França e sob o acompanhamento da autora. A autora interpretou e tratou todos os dados desta técnica. Um esquema da medida é representado na Figura 34.

Figura 34 – Imagem digital da medida de condutividade (a), representação esquemática dos parâmetros do filme polimérico utilizados nas contas da condutividade (b) e em (c) o método de obtenção do valor da resistência, R.



FONTE: A Autora (2020).

O cálculo da condutividade ( $\sigma$ ) foi feito pelo inverso da resistividade ( $\rho$ ), a partir da equação (8):

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (8)$$

Isolando a de resistividade ( $\rho$ ), obtemos o a condutividade ( $\sigma$ ) pela equação (9), a seguir:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA} \quad (9)$$

em que, para ambas as equações,  $l$  é a largura do filme (1,0 cm),  $A$  é o produto do comprimento do filme pelo valor de espessura do filme (obtida no perfilômetro) e,  $R$  é o valor da resistência obtida pelo gráfico representado na Figura 34.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa serão apresentados a seguir junto com as interpretações e correlações entre as técnicas de caracterização; e para isto, este capítulo foi dividido em quatro partes. A primeira consiste na caracterização química e estrutural dos materiais sintetizados ilustrando seus respectivos métodos de obtenção. A segunda diz respeito ao estudo de estabilidade térmica dos polímeros comparados com os do nanocompósito. Na terceira parte é apresentada a caracterização das estruturas supramoleculares em estado sólido. E por fim, na quarta parte, são apresentadas as propriedades ópticas e elétricas dos materiais sintetizados. Para assegurar a reprodutibilidade dos resultados, as medidas de caracterização foram realizadas por mais de uma vez mantendo o mesmo padrão operacional no preparo dos filmes em estado sólido.

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ESTRUTURAL

Na síntese dos materiais, três métodos distintos são utilizados para a obtenção dos monômeros e dos polímeros, à saber, a alquilação do fluoreno, que garante uma melhor solubilidade nos solventes orgânicos minimizando as interações intermacromoleculares; a polimerização pelo método de acoplamento de Suzuki e; a inserção do grupamento tiol na cadeia lateral do polímero, que propicia o uso deste como o agente passivante das nanopartículas de ouro. Estes três métodos e as suas rotas de síntese serão ilustradas a seguir e servirão como base para a caracterização estrutural dos materiais.

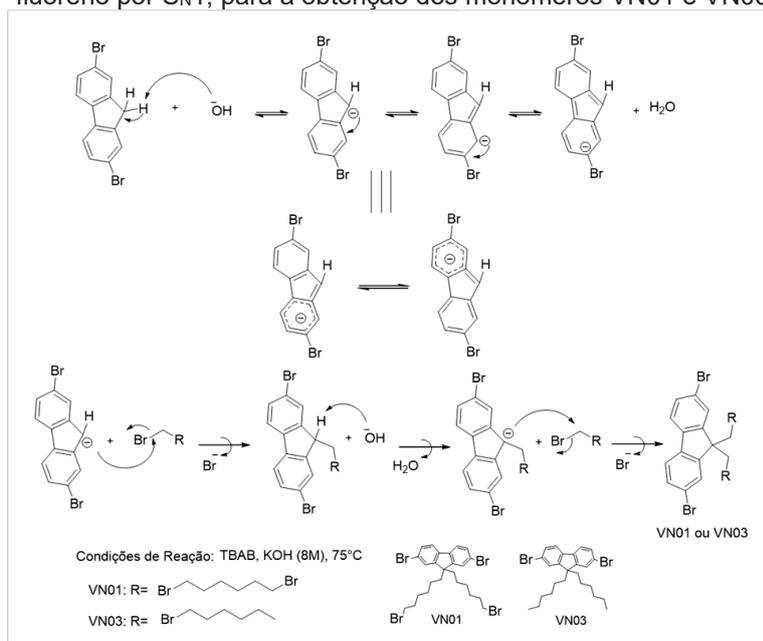
#### 5.1.1. Métodos de síntese

O mecanismo da alquilação do 2-7-dibromofluoreno para a síntese dos compostos VN01 e VN03 está ilustrado na Figura 35. A primeira etapa, em meio básico é determinante da velocidade de reação. Nesta, o hidróxido de potássio é utilizado para abstrair os hidrogênios ( $sp^3$ ) de caráter ácido do carbono 9 do 2,7-dibromofluoreno, formando a base conjugada do fluoreno. Este carbânions secundário é relativamente estável e estabilizado pelo processo de

rehibridização  $sp^2$  devido à presença dos orbitais  $p_z$  paralelos que garantem a estabilidade dos anéis de fluoreno, ilustrado pelos híbridos de ressonância<sup>26</sup> na Figura 35. Importante notar que nesta etapa deve-se evitar a presença de oxigênio atmosférico na reação, que provocaria a formação de fluorenona através da oxidação do fluoreno [28]. A reação prosseguiu em atmosfera de argônio.

Na segunda etapa, etapa rápida, ocorre uma substituição nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ )<sup>27</sup>. A base conjugada do fluoreno passa a atuar como um nucleófilo e ataca o carbono vizinho (carbono alfa) ao haleto de alquila, que pode ser o 1,6-dibromohexano (VN01) ou o 1-bromohexano (VN03) e conseqüentemente a base é reestabelecida. Sob a ação do catalisador da reação, o TBAB (brometo de tetrabutilamônio), o mecanismo se repete e o segundo átomo de hidrogênio do carbono 9 do fluoreno é abstraído, formando no fim a espécie bi substituída no carbono 9 do fluoreno, a saber os monômeros VN01 e VN03.

Figura 35 – Mecanismo proposto para a alquilação do monômero de fluoreno por  $S_N1$ , para a obtenção dos monômeros VN01 e VN03.



FONTE: A Autora (2021).

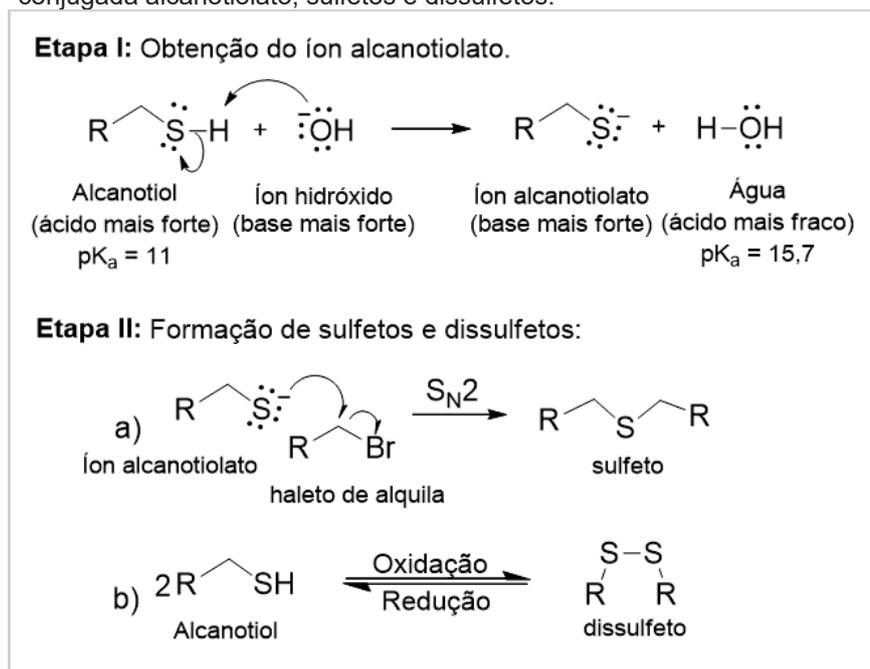
<sup>26</sup> Ressonância é um método de representação da deslocalização eletrônica e geralmente é ilustrada a partir das estruturas de Lewis. A representação verdadeira da molécula é chamada de “híbridos de ressonância”. [151]

<sup>27</sup> Substituição nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ): é definida pela literatura [151] como “um processo concertado de uma etapa, no qual o haleto de alquila e o nucleófilo estão envolvidos no mesmo estado de transição. A clivagem (quebra) da ligação entre carbono e o grupo de saída é auxiliada pela formação de uma ligação entre o carbono e o nucleófilo [...] à medida que o nucleófilo começa a compartilhar um par de seus elétrons com o carbono e que o íon haleto sai, levando consigo o par de elétrons.”

O VN03 se destina a regular a composição do copolímero com unidades bromadas e não bromadas, enquanto VN01 é o intermediário para inserção posterior da função tiol nas hexilas laterais do polímero, através dos brometos terminais.

O tiol (RS-H) é considerado o análogo de enxofre do álcool (RO-H), contudo a ligação S-H é menos polar que a ligação O-H, e essa menor polaridade da ligação S-H diminui o caráter positivo do próton ocasionando a ausência de ligação de hidrogênio no grupamento tiol. Porém os tióis são ácidos mais fortes<sup>28</sup>, apesar de serem menos polares que os álcoois, e por isso, os tióis podem ser convertidos quantitativamente em sua base conjugada alcanotiolato (RS<sup>-</sup>) pelo íon hidróxido (Figura 36, Etapa I), como resultado, tióis são solúveis em base aquosa. Uma vez convertido em sua base conjugada RS<sup>-</sup>, por meio de uma reação do tipo S<sub>N</sub>2 (Substituição nucleofílica bimolecular) de tiol com haletos de alquila primários, ocorre a formação de sulfetos (Figura 36, Etapa II a). [151,152]

Figura 36 - Mecanismo reacional de tiol, elucidando a formação da base conjugada alcanotiolato, sulfetos e dissulfetos.



FONTE: Adaptado de [151,152].

<sup>28</sup> RS - H é menos polar, porém, possui caráter ácido maior do que RO - H, isso é justificado porque a força de ligação do S - H é menor que a da ligação O - H, pois o raio do enxofre é maior que o raio do oxigênio, fazendo com que a ligação S - H se torne mais longa e mais fraca. Esse efeito influencia diretamente nos valores de  $pK_a$ \* como mostra a Etapa I da Figura 36. [151]

\* $pK_a$  é a medida da força de um ácido, definida como o logaritmo da constante de dissociação do ácido,  $K_a$ . Quanto mais forte for o ácido, menor é o valor de  $pK_a$  ( $pK_a = -\log K_a$ ). [151]

A principal diferença entre RSH e ROH, é que o último quando oxidado produz compostos carbonílicos (C=O)<sup>29</sup>, enquanto que no tiol apenas o enxofre é oxidado, e não o carbono. Como consequência podem ser produzidos ácidos sulfênicos, sulfínicos e sulfônicos. Contudo, a oxidação mais importante em funções biológicas é a conversão que pode ocorrer facilmente pelo oxigênio do ar, a conversão de tiol em dissulfetos (R'S – SR'') que conectam segmentos remotos de moléculas que normalmente estariam distantes, ou seja, ditióis produzem dissulfetos cíclicos, que fornecem maior estabilidade estrutural que as ligações de hidrogênio, porém pela reversibilidade do processo, podem ser quebradas deixando a estrutura covalente íntegra.

A reversibilidade da formação de dissulfetos é explicada pela comparação entre as forças de ligações covalentes típicas como C, N, O e H (330 – 420 kJ mol<sup>-1</sup>) e a força de ligação de hidrogênio (geralmente abaixo 30 kJ mol<sup>-1</sup>), enquanto que as forças de ligação de dissulfetos (R'S – SR'') estão na ordem de 220 kJ mol<sup>-1</sup> [151,152]. Essas diferenças de energia garantem a reversibilidade e a estabilização dos compostos a base de tiol, como ilustrado na Etapa II b da Figura 36 acima.

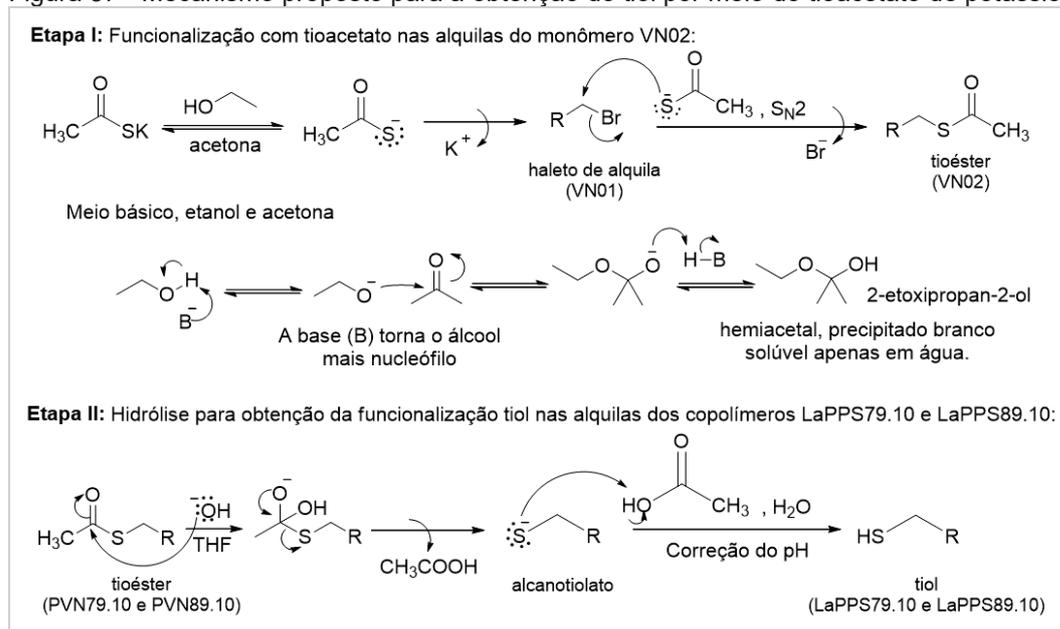
Para se evitar a formação de sulfetos e dissulfetos na cadeia lateral dos polímeros LaPPS79.10 e LaPPS 89.10, foi escolhido o uso de tioacetato como nucleófilo para síntese do tiol, pois os grupamentos tioacetato atuam como um grupo protetor do enxofre na rota de polimerização de Suzuki. [139,141,153]

O mecanismo de reação para a obtenção do tioacetato na cadeia lateral do monômero VN02 e o mecanismo de obtenção do grupamento tiol nos polímeros LaPPS79.10 e LaPPS89.10 são apresentados na Figura 37 a seguir, ilustrando o mecanismo exemplificado da reação que ocorre nas alquilas. Para que o tioacetato de potássio atue como nucleófilo da reação, é necessário um equilíbrio de meio básico entre o etanol e acetona. No final da síntese experimental do VN02 foi observado um sólido branco que foi insolúvel em solventes orgânicos, a presença desse sólido branco pode ser justificada pelo produto hemiacetal, proveniente do equilíbrio etanol e acetona em meio básico. A hidrólise seguida de correção de pH, acontece apenas após a polimerização, na cadeia lateral dos polímeros que inicialmente estão funcionalizados com tioacetato de potássio (PVN79.10 e PVN89.10) e após a correção de pH ficam com a funcionalização tiol desejada.

---

<sup>29</sup> Álcool primário sofre oxidação, tornando-se aldeído. Aldeído sofre oxidação tornando-se ácido carboxílico. Alcoois secundários são oxidados tornando-se cetonas. E alcoois terciários não sofrem oxidação facilmente, pois não tem hidrogênio no carbono que leva a hidroxila e, portanto, permanecem como álcool terciário. Apenas na presença de fortes agentes oxidantes e a temperaturas elevadas, que favorecem a clivagem (quebra) das diversas ligações do carbono terciário que leva a hidroxila (álcool terciário), formando uma mistura complexa dos produtos de reação. [151]

Figura 37 - Mecanismo proposto para a obtenção do tiol por meio do tioacetato de potássio.

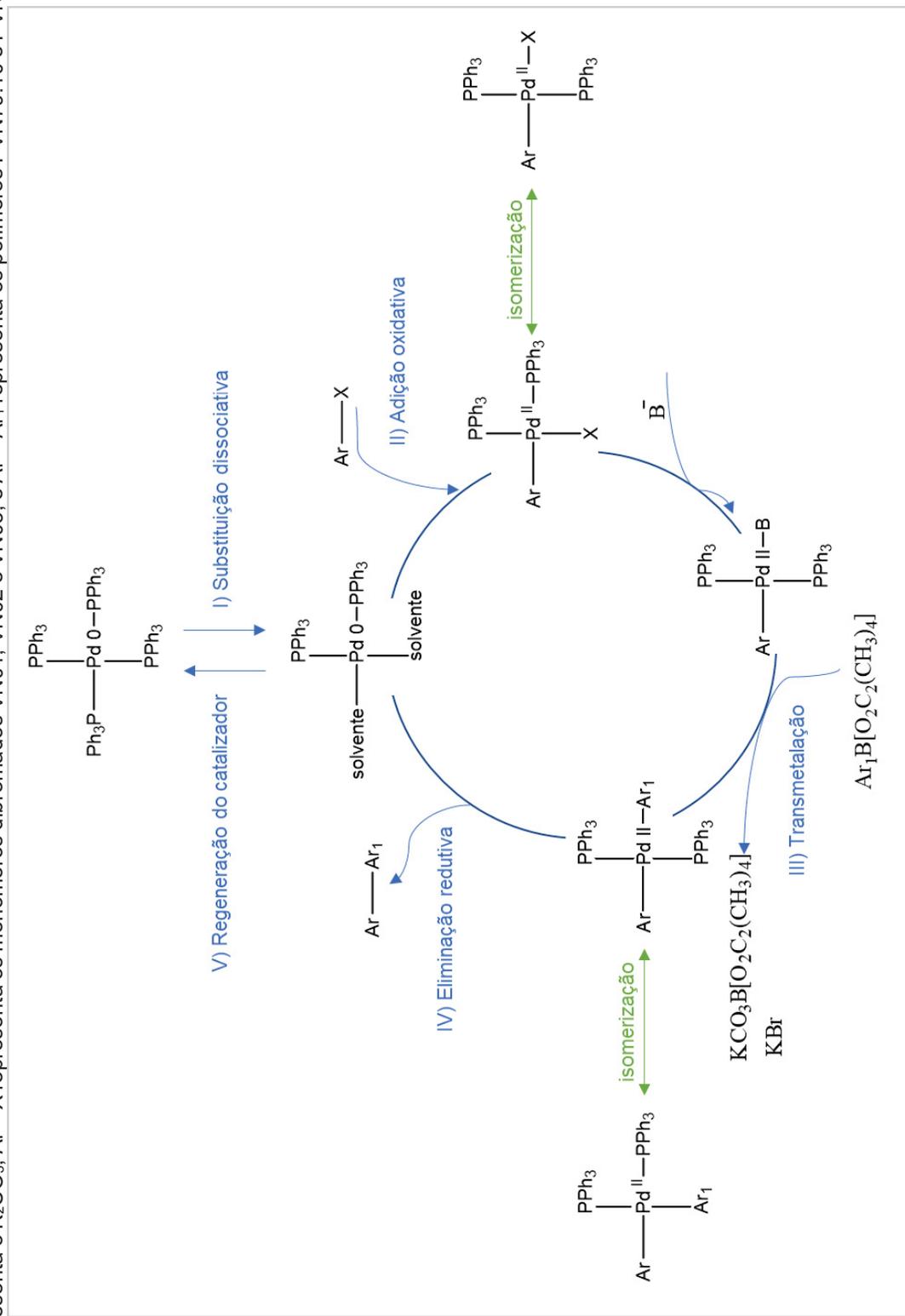


O método de polimerização por acoplamento Suzuki pode ser descrito nas cinco etapas ilustradas na Figura 38. A primeira etapa envolve a substituição dissociativa, que a formação da espécie ativa do catalizador de paládio, deixando o catalizador susceptível a reações devido a troca da trifenílfosfina por moléculas do solvente. A segunda etapa é a adição oxidativa do paládio (0) em presença do haleto de arila ( $\text{Ar} - \text{X}$ ), sendo esta a etapa determinante da velocidade da reação, formando o complexo organo-paládio ( $\text{Ar} - \text{Pd}(\text{II}) - \text{X}$ ). Se a adição oxidativa acontecer na posição *trans*, o intermediário do complexo organo-paládio deve sofrer isomerização, para a posição mais estável *cis*, para que a eliminação ocorra.

Na terceira etapa acontece a transferência do grupo arila do ácido arilborônico ( $\text{Ar}_1\text{B}[\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4]$ ) para o centro metálico formando o intermediário arila-paládio-arila ( $\text{Ar} - \text{Pd}(\text{II}) - \text{Ar}_1$ ), conhecido como transmetalização. A quarta etapa corresponde a eliminação redutiva para dar o produto de acoplamento ( $\text{Ar} - \text{Ar}_1$ ) e em seguida acontece a regeneração da espécie de paládio cataliticamente ativa ( $\text{Pd}(0)$ , etapa cinco) conforme é descrito na literatura. [62,136,154,155]

A polimerização foi conduzida com os monômeros dibromados e diboronados nas posições 2 e 7 do fluoreno que também é funcionalizado com tioacetato nas alquilas. Após a polimerização foi realizada a hidrólise seguida da correção do valor de pH do meio reacional, obtendo o grupamento tiol na cadeia lateral dos polímeros, a última etapa de síntese.

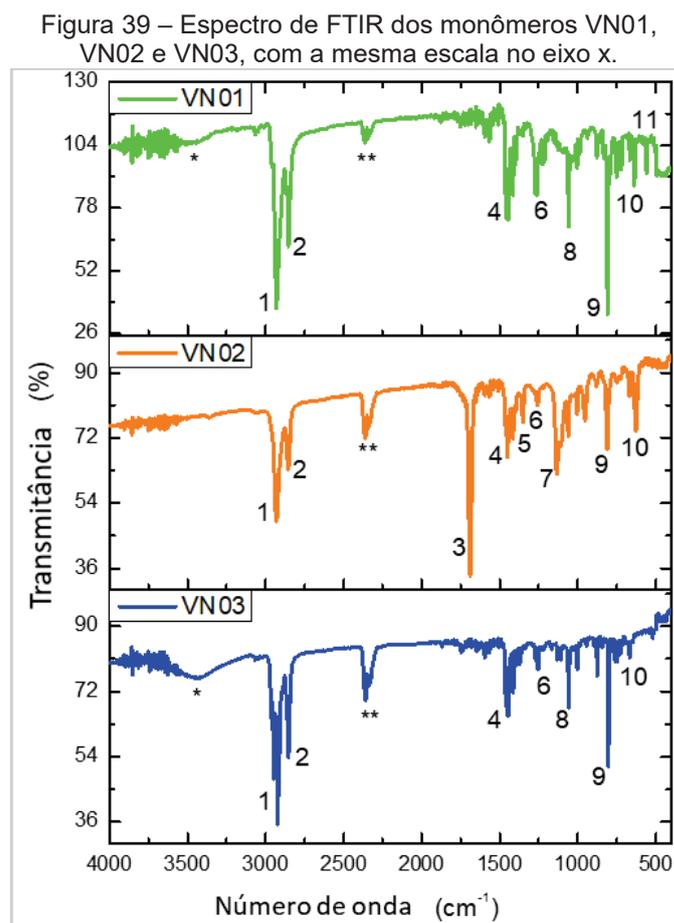
Figura 38 – Mecanismo representativo do acoplamento de Suzuki, evidenciando o ciclo de catálise do paládio para a obtenção dos polímeros. (B<sup>-</sup> representa o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ar – X representa os monômeros dibromados VN01, VN02 e VN03, e Ar – Ar<sub>1</sub> representa os polímeros PVN79.10 e PVN89.10).



FONTE: Adaptado de [62, 155].

### 5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região IR na Figura 39 mostraram as bandas correspondentes ao trecho C-Br alifático ( $559\text{ cm}^{-1}$ ) e C-Br aromático ( $663\text{ cm}^{-1}$ ), comprovando assim a substituição dos hidrogênios do carbono 9 do fluoreno e a obtenção do monômero VN01. O modo de vibração de estiramento das cetonas é visto em  $1690\text{ cm}^{-1}$  e a banda correspondente aos tiocarbonilas em  $1130\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a obtenção do monômero VN02. A falta de banda correspondente ao trecho C-Br do alifático ( $559\text{ cm}^{-1}$ ) confirmou a estrutura do monômero VN03. As regiões marcadas com \* e \*\* correspondem respectivamente ao OH em ligações de hidrogênio intermoleculares ( $3337\text{ cm}^{-1}$ ), o que indica a presença de alguma umidade na amostra, e a banda tradicionalmente identificada como  $\text{CO}_2$ , presente na atmosfera.[156,157] A Tabela 2 identifica os modos de vibração com as bandas marcadas no espectro de FTIR da Figura 38, de acordo com a literatura [151,152,156,157], indicando que as sínteses dos monômeros VN01, VN02 e VN03 foram bem-sucedidas.



FONTE: A Autora (2021).

Tabela 2 - Vibrações assinaladas no espectro do FTIR dos monômeros VN01, VN02 e VN03 correlacionando com o: estiramento axial ( $\nu$ ) e deformação angular ( $\delta$ ).

Região	Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional [156,157]
1	2929	$\nu$ C-H alifático
2	2852	$\nu$ C-H alifático
3	1689	$\nu$ C=O
4	1448	$\delta$ CH <sub>2</sub>
5	1352	$\delta$ CH <sub>2</sub> e $\delta$ CH <sub>2</sub> (1350 – 1150 $\text{cm}^{-1}$ )
6	1253	$\delta$ CH <sub>2</sub> e $\delta$ CH <sub>2</sub> (1350 – 1150 $\text{cm}^{-1}$ )
7	1130	$\nu$ tiocarbonilas
8	1056	$\delta$ C-H aromático
9	804 e 753	$\delta$ CH <sub>2</sub> (em 800 $\text{cm}^{-1}$ ), $\delta$ C-H aromáticos
10	663	$\nu$ C - Br aromáticos
11	559	$\nu$ CH <sub>2</sub> - Br alifáticos

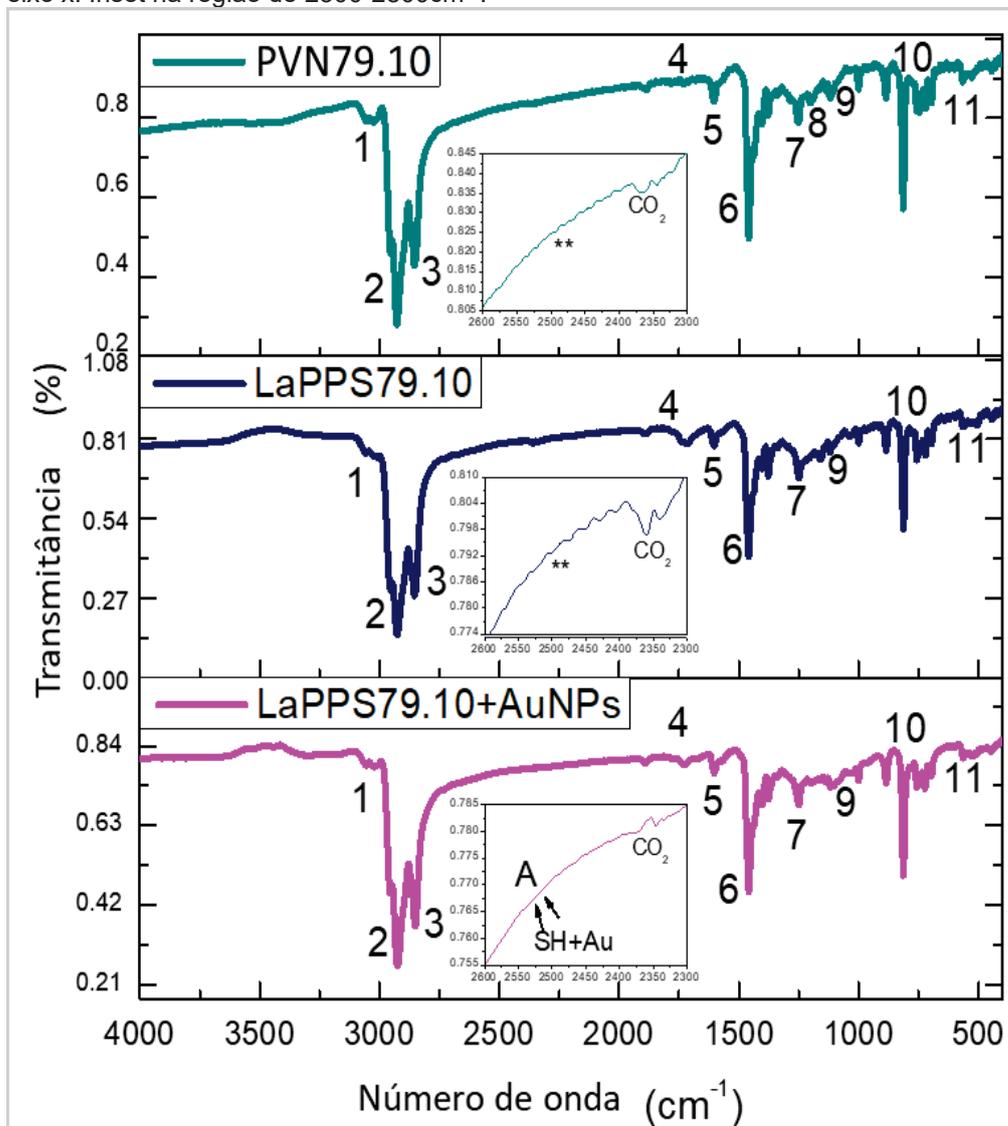
FONTE: A Autora (2021).

As vibrações que dão mais informações sobre a estrutura de compostos aromáticos são encontradas nas regiões de baixa frequência compreendida entre 900 – 675  $\text{cm}^{-1}$ , que ocorrem da deformação angular fora do plano de C-H do anel e são fortemente acopladas entre si e podem estar relacionadas ao número de átomos de hidrogênio adjacentes nos diferentes anéis.

Os espectros na região IR dos polímeros PVN79.10, LaPPS79.10 e o do nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs, mostrados na Figura 40, permitem a identificação das bandas correspondentes aos grupos C–H aromáticos derivados de benzeno (541  $\text{cm}^{-1}$ ) e dos anéis aromáticos (890  $\text{cm}^{-1}$ ) em fase e fora de fase, respectivamente, e a deformação C–H de anéis aromáticos com 8 átomos de hidrogênio adjacentes ao fluoreno (890, 754, 723, 694  $\text{cm}^{-1}$ ), comprovando a obtenção dos polímeros PVN79.10 e LaPPS79.10.

O modo vibracional dos grupos tiocarbonila é mostrado com baixo sinal em 1197  $\text{cm}^{-1}$ , presente apenas no PVN79.10, devido à baixa proporção dos meros com tioacetato na cadeia lateral (10%) utilizada na síntese. O mesmo resultado de baixa intensidade é observado para o grupo tiol no nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs, visto em 2550 - 2500  $\text{cm}^{-1}$ . A presença de CO<sub>2</sub> no ar ambiente pode causar uma sobreposição de bandas do CO<sub>2</sub> com a da amostra (visto em \*\*). Para que a região SH seja favorável à detecção, a relação sinal-ruído deve ser a menor possível, devido à intensa absorção do grupo carboxila (CO<sub>2</sub>), conforme mostrado pelo inset dos espectros do nanocompósito (Figura 40) [156,157]. A Tabela 3 identifica os modos de vibração com as bandas marcadas no espectro de FTIR da Figura 40, de acordo com a literatura [151,152,156,157], indicando que a síntese dos polímeros PVN04.10, LaPPS79.10 e do nanocompósito LaPPS79.10 + AuNPs, foram bem-sucedidas.

Figura 40 - Espectros de FTIR referentes às estruturas poliméricas LaPPS10, PVN04.10, LaPPS79.10 e ao nanocompósito LaPPS79.10 + AuNPs, mantendo a mesma escala no eixo x. Inset na região de 2300-2800 $\text{cm}^{-1}$ .



FONTE: A Autora (2021).

Tabela 3 - Vibrações assinaladas no espectro do FTIR dos polímeros PVN04.10, LaPPS79.10 e do nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs correlacionando com: estiramento axial ( $\nu$ ) e deformação angular ( $\delta$ ).

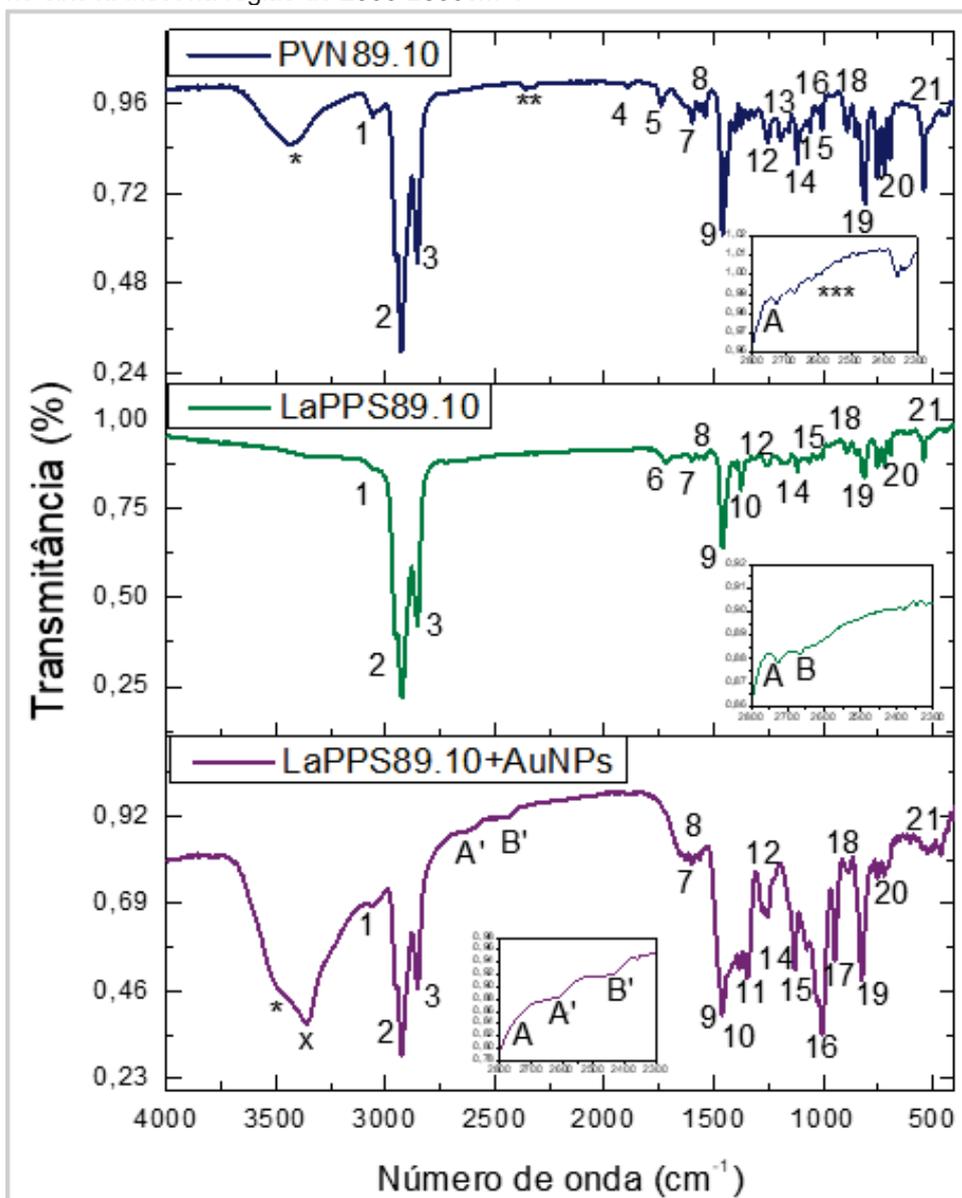
Região	Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo Vibracional [156,157]
1	3047	$\nu$ C-H aromáticos
2	2929	$\nu$ C-H alifáticos
3	2850	$\nu$ C-H alifáticos
4	1890	Harmônicos (C=C, combinação de frequências de anéis aromáticos)
5	1614 - 1600	$\nu$ C-H conjugados
6	1480 - 1355	$\delta$ CH <sub>2</sub> and CH <sub>3</sub> alifáticos
7	1250	$\delta$ C-H aromáticos e $\delta$ CH <sub>2</sub> alifáticos (1350 – 1150 $\text{cm}^{-1}$ )
8	1197	$\nu$ tiocarbonila do PNV79.10
9	1160 - 1050	$\delta$ C-H aromáticos
10	890, 754, 723, 694	modo de deformação C-H em fase e fora de fase, correspondem às 4 bandas apresentadas no espectro de moléculas aromáticos e, correspondem aos 8 átomos de hidrogênio adjacentes do fluoreno
11	541	$\delta$ C-H aromáticos (derivados de benzeno)
A	2550 - 2500	$\nu$ S-H
*	3433	$\nu$ O-H intramolecular
-	2360	$\nu$ CO <sub>2</sub>
**	-	Alta relação entre sinal e ruído, devido à sobreposição de bandas do CO <sub>2</sub> com a da amostra

FONTE: A Autora (2021).

Na caracterização das estruturas poliméricas, PVN89.10 e o LaPPS89.10, a ausência da banda em 663  $\text{cm}^{-1}$  (C-Br aromáticos), indica que houve a polimerização. Além disto, é possível observar a banda, pouco intensa de C=O na região de 1745  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao fato do PVN89.10, possuir apenas 10% em mol do mero VN02 em sua estrutura [156,157]. As três vibrações presentes na região de 754  $\text{cm}^{-1}$ , 723  $\text{cm}^{-1}$  e 694  $\text{cm}^{-1}$  são decorrentes das deformações angulares fora do plano de C-H, que correspondem a um átomo de hidrogênio isolado e dois átomos de hidrogênio adjacentes no outro anel [156], como pode ser visto na alternância dos meros derivados do fluoreno e do benzotiadiazol vista na estrutura do polímero PVN89.10 e mantida no espectro e estrutura do LaPPS89.10 e do LaPPS89.10+AuNPs, indicando que os copolímeros estão perfeitamente alternados, decorrente da rota de polimerização pelo método de Suzuki [156,157].

A Figura 41, a seguir, ilustra os espectros dos polímeros PVN89.10, LaPPS89.10 e do nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs. Na sequência, a Tabela 4 apresenta as vibrações associadas à Figura 41, para as estruturas poliméricas e o nanocompósito, que foram correlacionadas aos modos vibracionais de acordo com a literatura [156,157].

Figura 41 - Espectros de FTIR correspondentes às estruturas poliméricas PVN89.10 e LaPPS89.10 e ao nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs, mantendo a mesma escala no eixo x. Inset na região de 2300-2800cm<sup>-1</sup>.



FONTE: A Autora (2021).

Tabela 4 – Vibrações assinaladas nos espectros de FTIR das estruturas poliméricas PVN89.10, LaPPS89.10 e o nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs, correlacionando com as: estiramento axial ( $\nu$ ) e a, deformação angular ( $\delta$ ).

Região	Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo Vibracional [156,157]
1	3060	$\nu$ C-H aromático
2	2929 - 2927 - 2923	$\nu$ C-H alifático
3	2856	$\nu$ C-H alifático
4	1890	Harmônicas ou frequências de combinação C=C anel aromático
5	1745	$\nu$ C=O
6	1720	Harmônicas ou frequências de combinação C=C anel aromático
7	1600	$\nu$ C-H conjugados
8	1540	C=S ligado a N
9	1469 - 1456	$\delta$ CH <sub>2</sub>
10	1375 - 1377 - 1382	$\delta$ CH <sub>3</sub>
11	1348	$\nu$ C <sub><math>\beta</math></sub> - C <sub><math>\beta</math></sub> no anel (em presença de AuNPs [158])
12	1253	$\delta$ $\equiv$ C-H, CH <sub>2</sub> (1350 – 1150 $\text{cm}^{-1}$ )
13	1197	$\nu$ tiocarbonila
14	1120	$\nu$ tiocarbonilas (PVN89 10%)
15	1060	$\delta$ C-H aromático (LaPPS89 10%)
16	1004	$\delta$ e $\zeta$ C-H aromático (PVN89 10% e LaPPS89 10%+AuNPs)
17	946	$\delta$ e $\zeta$ O-H (etanol da lavagem das AuNPs)
18	890	Anéis aromáticos trissubstituído
19	825 - 810	Deformação em fase fora do plano C-H de aromáticos, átomo de H isolado
20	754, 723 e 694	modo de deformação C-H em fase e fora de fase, correspondem às 3 bandas apresentadas no espectro de moléculas aromáticos, aos 6 átomos de hidrogênio adjacentes do par fluoreno-benzotiadiazol
21	541	$\delta$ C-H do anel (derivados de benzeno)
A	2723	$\nu$ compostos aromáticos contendo enxofre
A'	2617	$\nu$ S-H
B	2617	$\nu$ S-H
B'	2437	$\nu$ S-H
x	3361	$\nu$ O-H em ligações de hidrogênio intermolecular
*	3337	$\nu$ O-H em ligações de hidrogênio intermolecular
**	2350	$\nu$ CO <sub>2</sub>
***	-	Alta relação entre sinal e ruído, devido à sobreposição de bandas do CO <sub>2</sub> com a da amostra

FONTE: A Autora (2021).

Para a ligação C-S, as vibrações de deformações axiais são baixas e a banda, que se apresenta na região de 700 a 600 $\text{cm}^{-1}$ , pode variar muito de posição, fazendo com que esta região tenha pouco valor na determinação da estrutura, necessitando, portanto, de técnicas complementares para comprovar a ocorrência da ligação C-S na estrutura, como por exemplo XPS. O mesmo motivo pode ser explicado para a formação de sulfetos (S-S), pois a vibração

de deformação axial de S-S, que ocorre na faixa de 550 a 400 $\text{cm}^{-1}$ , também é muito fraca [156,157]. Porém, é apresentada na região de 541  $\text{cm}^{-1}$  uma banda de intensidade média/baixa que está presente nos três espectros dos polímeros, e por este motivo ela não pode ser associada a formação de dissulfetos no material, pois a única etapa de síntese que poderia favorecer o aparecimento de S-S na estrutura seria na correção de pH do LaPPS89.10, para a obtenção do tiol. Contudo, como o espectro do LaPPS89.10 apresenta uma banda correspondente a S-H visível na região 2723  $\text{cm}^{-1}$  (A) que desaparece na formação do nanocompósito LaPPS89 10%+AuNPs, e como a banda apresentada em 541  $\text{cm}^{-1}$  se repete em todos os espectros, pode-se afirmar que a síntese do polímero com grupamento tiol (SH) nas alquilas teve sucesso. Assim, a banda em 541 $\text{cm}^{-1}$  foi associada à deformação angular dos átomos de hidrogênio presentes na ligação C-H no anel aromático, que também é visível nesta região [156,157].

Se tratando do efeito da passivação das nanopartículas de ouro pelo polímero, pode-se observar a presença das bandas de absorção 9, 10 e 11 do nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs. Essas bandas foram respectivamente associadas à deformação angular simétrica no plano de  $\text{CH}_2$  (1456  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{CH}_3$  (1382  $\text{cm}^{-1}$ ), e a banda 11 em 1348  $\text{cm}^{-1}$  que evidencia uma deformação axial no  $\text{C}_\beta$  do anel aromático que contém enxofre [158]. É possível dizer então que estão diretamente associadas à proximidade de nanopartículas de ouro à cadeia lateral e principal do polímero, pois os três resultados ilustram um forte acoplamento na região, pelo acoplamento da banda 9 com a 10 e a 11. Em especial o alargamento da banda 9 e o aparecimento da banda 11, se justificam devido as AuNPs atuarem como “âncora” para a cadeia polimérica, podendo induzir um forte acoplamento resultante da interação ainda não esclarecida na literatura, do tiol presente na alquila do LaPPS89.10 com a superfície da AuNP, resultando no alargamento da banda 9. Além disso, a principal diferença entre os espectros do LaPPS89.10 e do LaPPS89.10+AuNPs é a presença das duas bandas harmônicas mais intensas: o duplete A' (2617 $\text{cm}^{-1}$ ) e B' (2437  $\text{cm}^{-1}$ ), resultantes da forte interação SH+Au, comprovando não só que o efeito da passivação das AuNPs pelo polímero é muito intensa, mas indicando também que a indução de uma conformação preferencial do polímero pelas AuNPs pode se verídica, pois a proximidade as AuNPs à uma conjugação pode mover a banda para uma frequência mais baixa [156,157], como observado na comparação com ao duplete A (2723  $\text{cm}^{-1}$ ) e B (2617  $\text{cm}^{-1}$ ) do polímero puro, LaPP89 10%, comprovando assim ocorrência da passivação das AuNPs pelo polímero LaPP89 10%.

### 5.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica extremamente informativa sobre a estrutura da matéria. Por meio desta técnica é possível identificar a composição, conformação e interações intermoleculares em moléculas, proteínas, polímeros, misturas, etc. Ela é entendida como um fenômeno que ocorre quando uma amostra que está sob em um campo magnético intenso (200 a 400 MHz) e recebe pulsos de radiofrequência, dessa forma, os sinais obtidos por esta técnica são dependentes do ambiente eletrônico do núcleo ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) e do movimento das moléculas da amostra [156,157].

Os sinais do RMN podem ser interpretados pelo número, localização, intensidade e desdobramento. No caso do RMN de  $^1\text{H}$  de uma amostra, o número de sinais mostra quantos tipos de diferentes átomos de hidrogênio estão presentes, a localização dos sinais mostra como o núcleo do hidrogênio é protegido ou desprotegido (quanto mais próximo de 0 ppm mais blindado/protegido), a intensidade do sinal mostra o número de hidrogênios do mesmo tipo e o desdobramento do sinal mostra o número de hidrogênios dos átomos adjacentes ou seja, do ambiente químico que aquele átomo se encontra e portanto, uma boa resolução espectral depende da concentração da amostra, sendo o RMN uma média do espectro de todas as possíveis orientações dos átomos de uma amostra [156,157].

A Figura 42 mostra o espectro de  $^1\text{H}$  RMN do monômero VN01. Todos os sinais foram identificados e correlacionados com os átomos de hidrogênio da molécula, conforme mostrado na Tabela 5. O sinal mais importante é o hidrogênio 4, que indica a ligação alquila no carbono 9 do fluoreno. A ausência de um sinal a 3,8 ppm referente ao C-9 monossustituído de fluoreno, prova que o composto monoalquilado não foi formado. O sinal de hidrogênio 3 indica que a ligação  $\text{H}_2\text{C}-\text{Br}$  na alquila em fluoreno foi formada, sendo este usado como referência na integração. Por integração dos sinais, o número de hidrogênios ficou de acordo com o esperado, comprovando que o composto dialquilado foi obtido. A presença de um multiplete a 0,5 ppm é referente à presença de hexano residual do processo de purificação. A Figura 43 mostra o espectro  $^{13}\text{C}$  de VN01. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os átomos de carbono da molécula, como mostrado na Tabela 6.

Figura 42 – Espectro de  $^1\text{H}$  do monômero VN01. Inset dos deslocamentos 1,2,3,4 e 5 da Tabela 5.

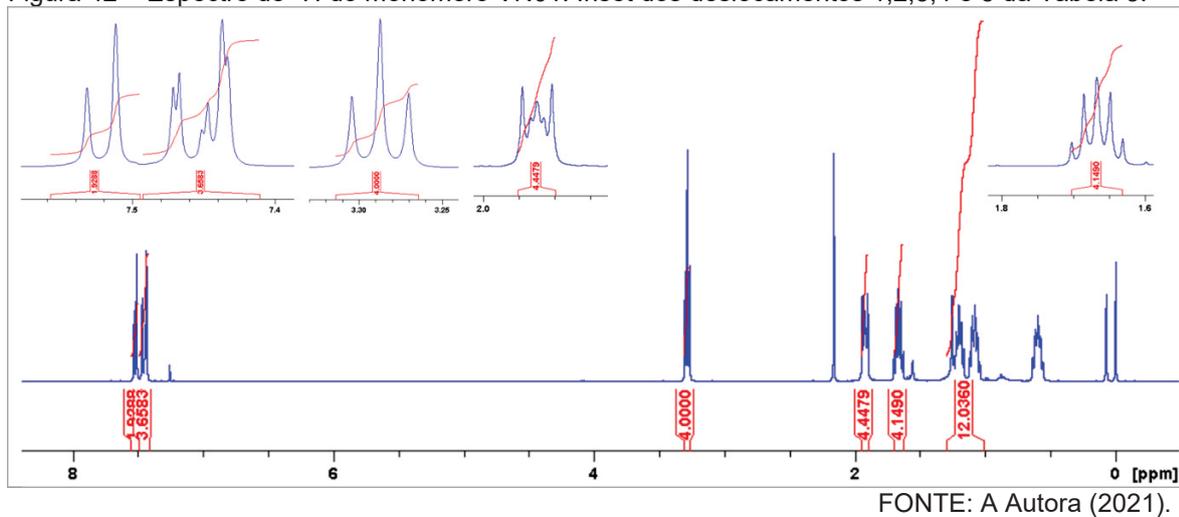
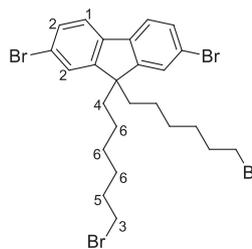


Tabela 5 – Deslocamento químico observado no espectro de  $^1\text{H}$  do monômero VN01.

Nº	$\delta(\text{ppm})$ [156,157]	JExp.
1	7.52	1.93 H
2	7.45	3.66 H
3	3.28	4.00 H
4	1.93	4.44 H
5	1.67	4.15 H
6	1.16	12.03 H



Fonte: A Autora (2021).

Figura 43 – Espectro de  $^{13}\text{C}$  do monômero VN01 correlacionado com a Tabela 6.

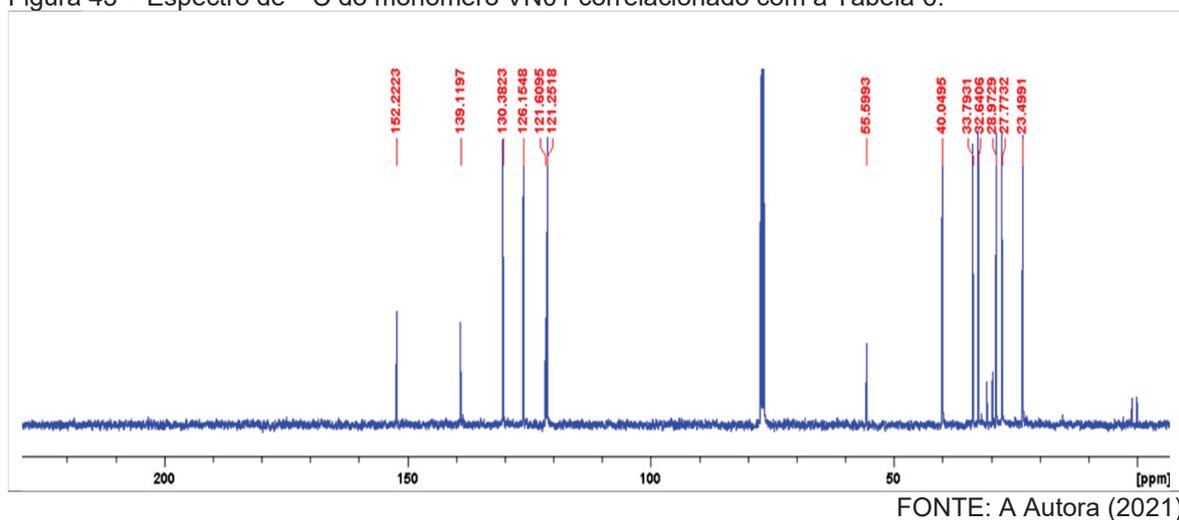
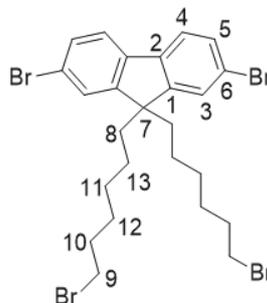


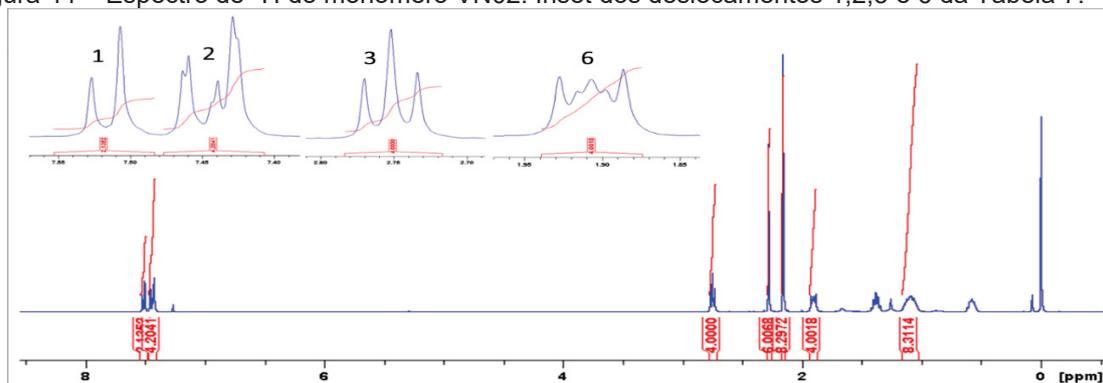
Tabela 6 – Deslocamentos químicos observados no espectro de  $^{13}\text{C}$  do monômero VN01

Nº	$\delta(\text{ppm})$ [156,157]
1	152.2
2	139.2
3	130.4
4	126.2
5	121.6
6	121.3
7	55.6
8	40.1
9	33.8
10	32.7
11	28.9
12	27.8
13	23.5



FONTE: A Autora (2021).

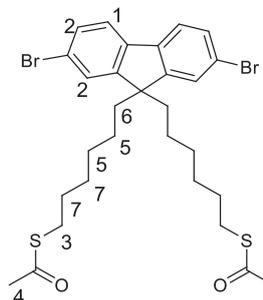
A Figura 44 mostra o espectro de  $^1\text{H}$  de VN02. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os átomos de hidrogênio da molécula, conforme mostrado na Tabela 7. O sinal mais importante sendo o tripleto de hidrogênio 3 (2,75 ppm) indica a presença da tiocarbonila do VN02, sendo este sinal usado como referência de integração no espectro de  $^1\text{H}$ . Algumas impurezas também foram identificadas, como a presença de um multipeto a 0,5 ppm referindo-se à presença de hexano residual do processo de purificação, a presença de uma pequena quantidade de água identificada pelo sinal a 1,56 ppm. Essas impurezas não interferem na próxima etapa de síntese, pois não reagem com a trifenilfosfina. A Figura 45 mostra o espectro  $^{13}\text{C}$  de VN02. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os átomos de carbono do VN02, como mostrado na Tabela 8.

Figura 44 – Espectro de  $^1\text{H}$  do monômero VN02. Inset dos deslocamentos 1,2,3 e 6 da Tabela 7.

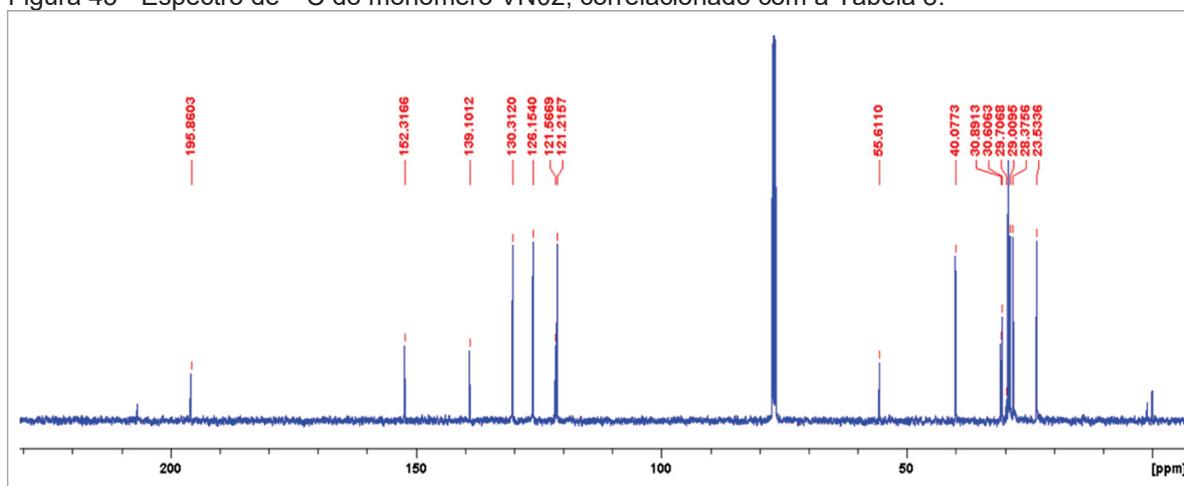
FONTE: A Autora (2021).

Tabela 7 – Deslocamento químico observado no espectro de  $^1\text{H}$  do monômero VN02.

Nº	$\delta(\text{ppm})$ [156,157]	fExp.
1	7.52	2.1 H
2	7.44	4.2 H
3	2.75	4.0 H
4	2.28	6.0 H
5	2.16	8.3 H
6	1.91	4.0 H
7	1.09	8.3 H



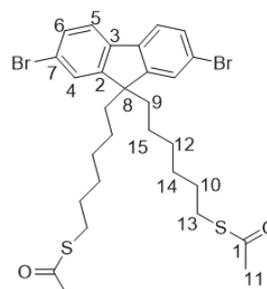
FONTE: A Autora (2021).

Figura 45 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  do monômero VN02, correlacionado com a Tabela 8.

FONTE: A Autora (2021).

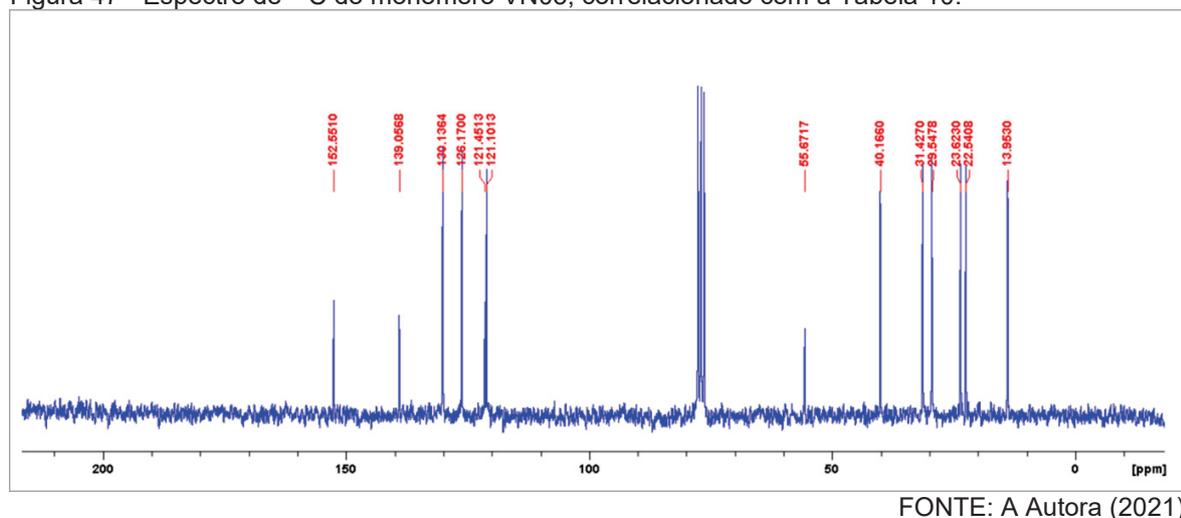
Tabela 8 – Deslocamento químico observado no espectro de  $^{13}\text{C}$  do monômero VN02.

Nº	$\delta(\text{ppm})$ [156,157]
1	195.86
2	152.32
3	139.10
4	130.31
5	126.15
6	121.57
7	121.22
8	55.61
9	40.08
10	30.89
11	30.61
12	29.71
13	29.01
14	28.38
15	23.53

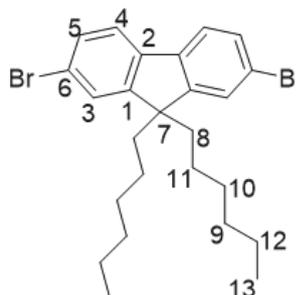


FONTE: A Autora (2021).



Figura 47 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  do monômero VN03, correlacionado com a Tabela 10.Tabela 10 - Deslocamento químico observado no espectro de  $^{13}\text{C}$  do monômero VN03.

Nº	$\delta(\text{ppm})$ [156,157]
1	152.6
2	139.1
3	130.1
4	126.2
5	121.5
6	121.1
7	55.7
8	40.2
9	31.4
10	29.5
11	23.6
12	22.5
13	13.9



FONTE: A Autora (2021).

O espectro de  $^1\text{H}$  NMR de LaPPS79.10 é mostrado na Figura 48. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os átomos de hidrogênio do polímero, como mostrado na Tabela 11. O sinal com o deslocamento químico a 2,17 ppm foi utilizado como referência, correspondendo aos hidrogênios vizinhos ao fluoreno, com sua integral igual a 8 H. Os demais sinais entre 0,5 ppm e 1,8 ppm estão sobrepostos, correspondendo aos 44 hidrogênios do lado das cadeias alifáticas, incluindo os hidrogênios do grupamento tiol. A Figura 49 mostra o espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR de LaPPS79.10. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os átomos de carbono do polímero, como mostrado na Tabela 12. Para as unidades fluoreno-hexila, os picos de carbono são mais intensos que os picos relacionados ao fluoreno que contém o grupo tiol, de acordo com a variação da proporção estequiométrica do polímero

na síntese do LaPPS79.10. Os carbonos vizinhos ao fluoreno são vistos em 40,37 com a mesma intensidade do carbono quaternário visto em 55,33 ppm, indicando que todos meros de fluoreno são dissustituídos com alquila em toda a cadeia do polímero. O grupo metila das hexilas é identificado em 14,03 ppm e o pico correspondente à ligação carbono-tiol na faixa de 26,72 ppm, caracterizando assim a estrutura desejada.

Figura 48 - Espectro de  $^1\text{H}$  do polímero LaPPS79.10, correlacionado com a Tabela 11.

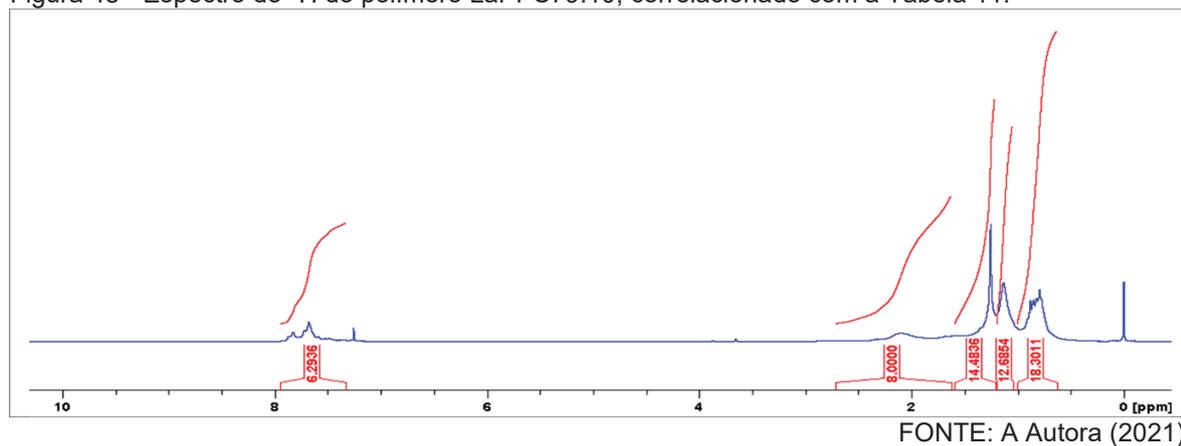
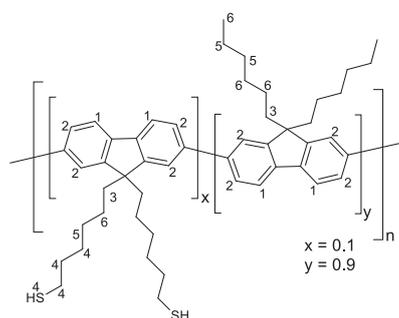


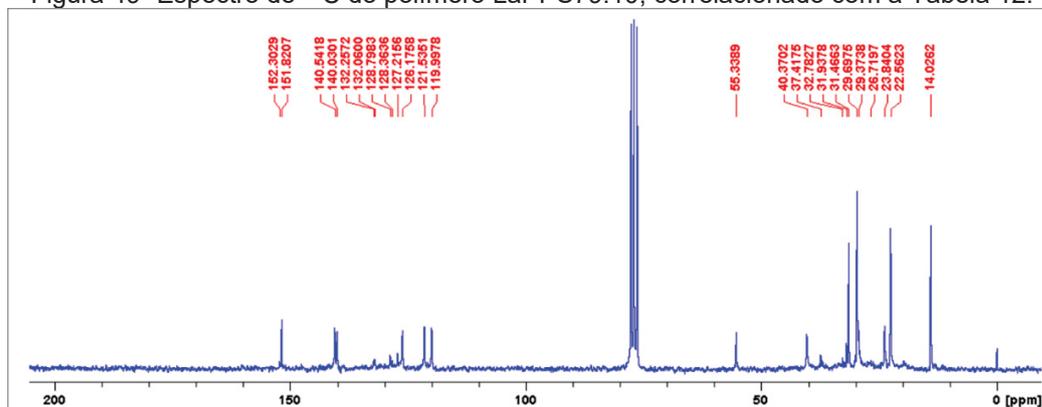
Tabela 11 - Deslocamento químico observado no espectro de  $^1\text{H}$  do polímero LaPPS79.10.

N°	$\delta(\text{ppm})$ [156,157]	JExp.
1, 2	7.64	6.29
3	2.17	8.00
4	1.40	14.48
5	1.12	12.68
6	0.82	18.30



FONTE: A Autora (2021).

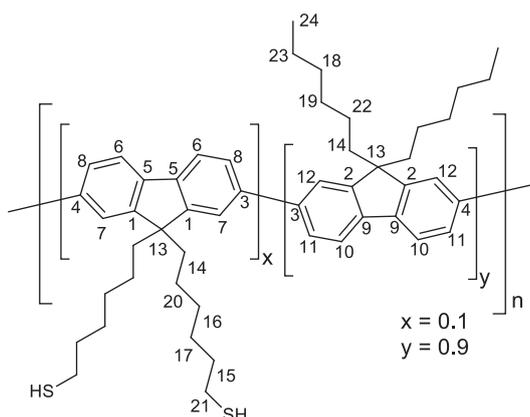
Figura 49- Espectro de  $^{13}\text{C}$  do polímero LaPPS79.10, correlacionado com a Tabela 12.



FONTE: A Autora (2021).

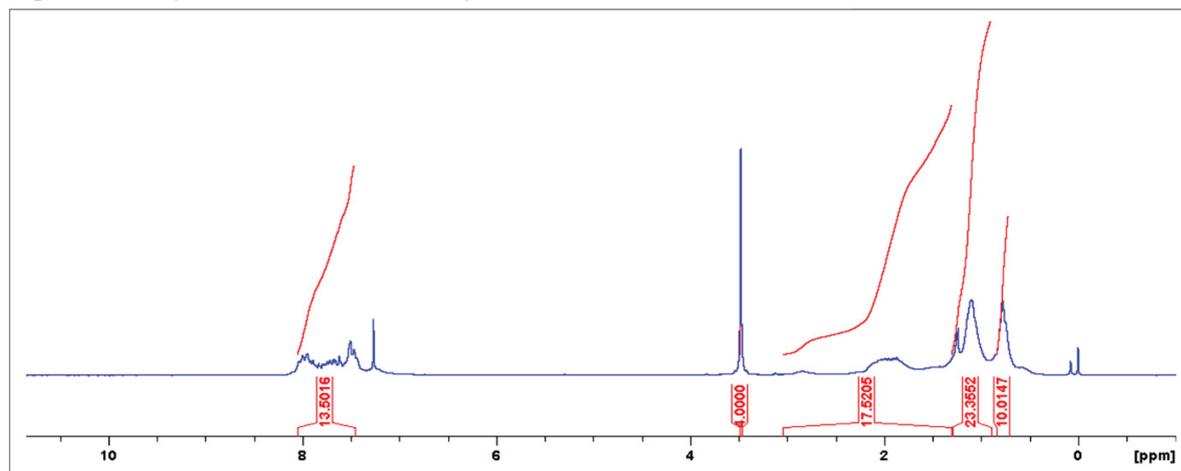
Tabela 12 - Deslocamentos químicos observados no espectro de  $^{13}\text{C}$  do polímero LaPPS79.10.

N°	$\delta(\text{ppm})$ [156,157]
1	152.30
2	151.82
3	140.54
4	140.03
5	132.26
6	132.06
7	128.79
8	128.36
9	127.21
10	126.17
11	121.53
12	119.99
13	55.34
14	40.37
15	37.41
16	32.78
17	31.93
18	31.47
19	29.69
20	29.37
21	26.72
22	23.84
23	22.56
24	14.02



FONTE: A Autora (2021).

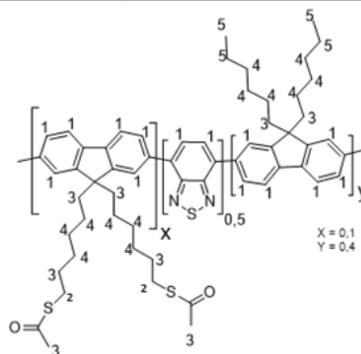
A caracterização do LaPPS89.10 inicia-se pela caracterização do PVN89.10 pelo RMN de  $^1\text{H}$ , que confirma a estrutura devido à presença dos hidrogênios do carbono adjacente ao grupamento tioacetato e as metilas ligada à tiocarbonila, que são identificadas na região 3.47 ppm, e não apresentam sobreposição de sinal. Além disto, é possível observar os deslocamentos químicos entre 7.93 e 7.35 ppm dos dois hidrogênios do anel do benzotriazol, que quando alternado com fluoreno acarreta a presença de 14H na parte aromática do polímero, como previsto pela rota de Suzuki. Esta região foi então escolhida como base para fazer a integração dos sinais do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o PVN89.10, como mostra a Figura 50 que é elucidada na Tabela 13 a seguir.

Figura 50 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do polímero PVN89.10, correlacionado com a Tabela 13.

FONTE: A Autora (2021).

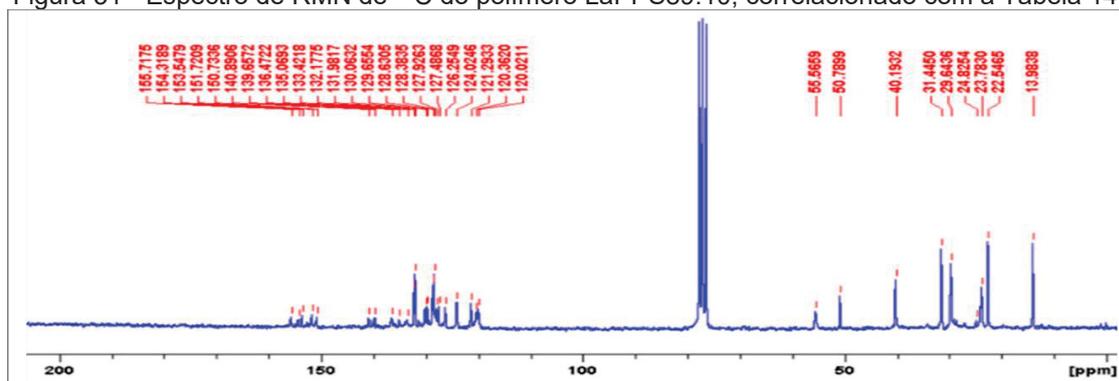
Tabela 13 - Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  do polímero PVN89.10

N°	$\delta(\text{ppm})$ [156,157]	$\int\text{Exp.}$
1	7.75	13.5 H
2	3.47	4.00 H
3	2.16	17.5 H
4	1.10	23.4 H
5	0.77	10.0 H



FONTE: A Autora (2021).

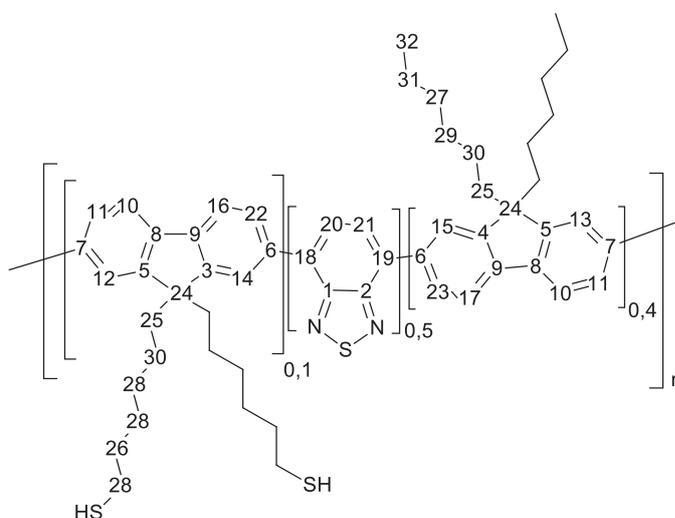
No espectro de  $^1\text{H}$ , a região em que a presença do grupamento tiol é reconhecida em 1.50 ppm. No entanto, aqui os deslocamentos químicos de interesse se sobrepõem aos das alquilas do polímero, tornando necessária a confirmação da funcionalização por  $^{13}\text{C}$  RMN, uma vez que o pico mais conhecido para a confirmação do produto esperado, se apresenta entre a região de 26.72 ppm para as ligações C-SH no LaPPS79.10. A análise do  $^{13}\text{C}$  RMN do LaPPS89.10 (Figura 51 e Tabela 14) evidencia o pico correspondente à ligação carbono tiol, na faixa de 29,64 ppm, devido a maior ocorrência do átomo de enxofre na cadeia polimérica, elucidando a estrutura do LaPPS89.10.

Figura 51 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do polímero LaPPS89.10, correlacionado com a Tabela 14.

FONTE: A Autora (2021).

Tabela 14 - Deslocamentos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  do polímero LaPPS89.10

N°	$\delta(\text{ppm})$ [156,157]
1	155.71
2	154.31
3	153.54
4	151.72
5	150.73
6	140.89
7	139.65
8	136.47
9	135.06
10	133.42
11	132.17
12	131.98
13	130.06
14	129.65
15	128.63
16	128.38
17	127.92
18	127.48
19	126.25
20	124.02
21	121.29
22	120.36
23	120.02
24	55.56
25	50.78
26	40.19
27	31.44
28	29.64
29	24.82
30	23.78
31	22.54
32	13.98



FONTE: A Autora (2021).

#### 5.1.4. Cromatografia de permeação em gel

A massa molar dos polímeros foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC), os valores obtidos estão dispostos na Tabela 15 a seguir.

Tabela 15 – Valores de massa molar obtidos por GPC.

Polímero	$M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	PDI ( $M_w / M_n$ )
PVN79.10	1708	12160	7,1
LaPPS79.10	7986	21500	2,6
PVN89.10	222	1442	6,5
LaPPS89.10	293	22542	76,8
LaPPS10	20270	50900	2,5

FONTE: A Autora (2021).

Os resultados de GPC mostraram que o polímero LaPPS89.10 possui a maior polidispersividade (PDI), ou seja, há predominantemente cadeias maiores, tendo em vista o valor obtido de  $M_w$ . Esse resultado pode indicar que as cadeias menores foram retiradas durante os processos de purificação do polímero, refletindo no valor obtido de PDI.

Apesar de possuírem o valor de PDI diferentes, os polímeros LaPPS79.10 e LaPPS89.10 apresentam valores de  $M_w$  próximos, indicando que estamos trabalhando com cadeias poliméricas grandes, ou seja, para efeito de passivação das AuNPs esse é um bom resultado, pois uma mesma cadeia polimérica pode interagir com mais de uma AuNP na dispersão. Dessa forma, os resultados obtidos de  $M_w$  para os polímeros LaPPS10, LaPPS79.10 e LaPPS89.10, colaboram com as futuras comparações de morfologia pelas técnicas de MET e MEV e no DRX apresentado nos tópicos a seguir [62,159].

#### 5.1.5. Conclusão da parte de caracterização química estrutural

As sínteses dos monômeros e polímeros foram realizadas de acordo com o mecanismo proposto, e produziram valores satisfatórios de rendimento, acima de 70%. A síntese dos polímeros intermediários PVN79.10 e PVN89.10 foi executada apenas para proteger o átomo de enxofre na polimerização de Suzuki, evitando a formação de dissulfetos. Os rendimentos das sínteses do LaPPS79.10 (copolímero de fluoreno) e do LaPPS89.10 (copolímero D-A, fluoreno-benzotiadiazol) foram satisfatórios e apresentaram valores de 71% e 90% respectivamente.

As caracterizações estruturais dos monômero e dos polímeros por FTIR e RMN apresentaram concordância com os deslocamentos e bandas apresentados na literatura [156,157]. No entanto, para o copolímero D-A, LaPPS89.10 a elucidação por RMN apresentou-se complicada devido a estequiometria dos meros na cadeia polimérica, alguns picos estão sobrepostos ou com intensidades baixas como também observado na determinação do LaPPS79.10. Contudo a integração de sinais correspondeu ao número de hidrogênios aromáticos, confirmando as estruturas esperadas dos polímeros e dos monômeros.

Por FTIR foi possível observar que os efeitos da inclusão das AuNPs na matriz polimérica foram mais intensos para o copolímero D-A do que para o copolímero de fluoreno. Esse resultado pode ser um indicativo que as AuNPs têm mais influência na cadeia principal do copolímero D-A devido ao mero benzotiadiazol estar perfeitamente alternado com o mero de fluoreno, ocasionando o maior acoplamento e efeito âncora em comparação com o copolímero de fluoreno (LaPPS79.10), que por consequência reflete numa menor intensidade vibracional no FTIR para o grupamento tiol presente no LaPPS79.10, por este polímero ter apenas dois grupamentos tiol (SH) a cada 10 meros do polímero. É importante ressaltar o efeito de polaridade do BT confere maior densidade eletrônica, momento dipolar para o polímero, que se reflete no desdobramento das vibrações detectadas no espectro de FTIR da amostra.

## 5.2. ESTABILIDADE TÉRMICA

O estudo da estabilidade térmica dos polímeros foi baseado na técnica de análise termogravimétrica (TGA), para compreender o efeito das AuNPs na matriz polimérica sob a influência de altas temperaturas. Para o TGA foi necessário incluir o homopolímero poli(fluoreno-hexil), LaPPS10, para favorecer um entendimento do que acontece nos polímeros após a inclusão do SH e das AuNPs, caracterizando por comparação os polímeros LaPPS10, LaPPS79.10 e o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs. As informações pertinentes ao LaPPS10 podem ser encontradas no Anexo 3, seção 10.1.

Devido à pandemia de Covid-19 não foi possível realizar a caracterização do LaPPS89.10 e do nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs, ficando como trabalho futuros a caracterização por TGA desses materiais.

### 5.2.1. Análise termogravimétrica

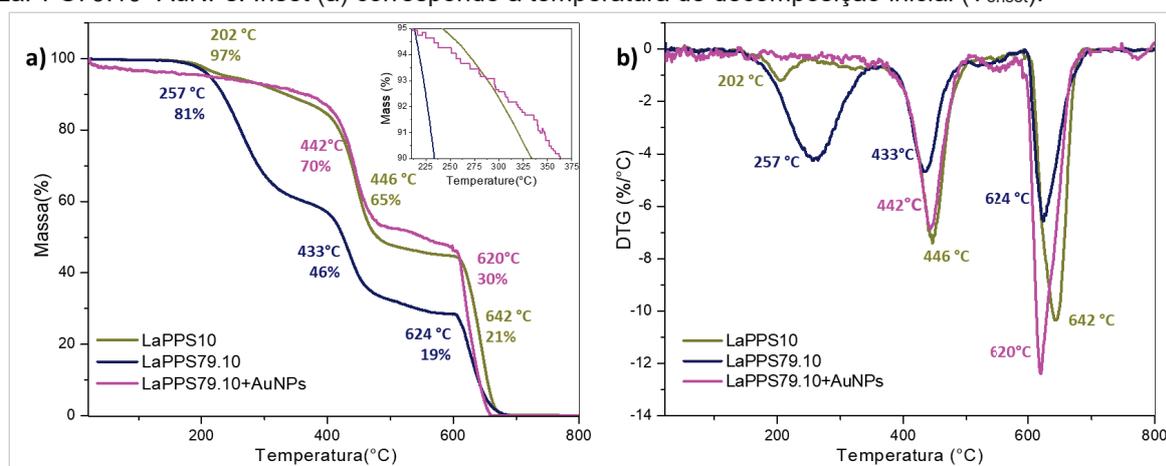
Para investigar a estabilidade térmica dos polímeros e do nanocompósito análises de TG e DTG foram executadas, e a Figura 52 mostra os termogramas correspondentes. Foi

observado que para os polímeros LaPPS10 e LaPPS79.10 há três estágios de decomposição térmica, enquanto para o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs ocorrem apenas dois. A temperatura de perda de 10% de massa em degradação térmica, que é definida como temperatura de decomposição inicial ( $T_{\text{onset}}$ ) [160] foi de 334°C e 234°C, para os LaPPS10 e LaPPS79.10 respectivamente, valores obtidos pelo *inset*. Para o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs o valor da  $T_{\text{onset}}$  encontrado foi de 363°C. Após o aquecimento, a massa da amostra LaPPS79.10+AuNPs diminui lentamente, mas a taxa de perda de massa aumenta drasticamente perto da temperatura de degradação do polímero.

A temperatura de maior taxa de decomposição ( $T_{\text{máx1}}$ ) encontrada para o LaPPS10 foi de 446 °C e para o LaPPS79.10 a  $T_{\text{máx1}} = 433$  °C, enquanto para o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs  $T_{\text{máx1}} = 442$  °C. Estes valores correspondem às perdas de massa de aproximadamente 35%, 54% e 30% respectivamente. O nanocompósito (LaPPS79.10+AuNPs) apresentou uma resistência maior à perda de massa devido a inserção das AuNPs na matriz do polímero, tornando a cadeia mais rígida em comparação ao LaPPS10 e LaPPS79.10.

Em temperaturas acima de 400 °C ocorre a perda de produtos mais voláteis, como no caso das hexilas presentes na cadeia lateral dos polímeros. Sabe-se também que compostos ditióis quando sofrem oxidação tendem a formar dissulfetos cíclicos e que nanopartículas de ouro com diâmetros de até 5 nm possuem temperatura de fusão entre 300-500°C aproximadamente, [161,162] portanto diferentes energias de ligação dos grupos químicos podem influenciar nas pequenas diferenças de temperaturas de degradação apresentadas na região de 202 °C e 257 °C.

Figura 52 - Termogramas de TG (a) e DTG (b) para LaPPS10, LaPPS79.10 e o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs. Inset (a) corresponde a temperatura de decomposição inicial ( $T_{\text{onset}}$ ).



FONTE: A Autora (2021).

A temperatura de oxidação ( $T_{m\acute{a}x2}$ ) observada foi de 642 °C, 624 °C e 620 °C para o LaPPS10, LaPPS79.10 e LaPPS79.10+AuNPs, chegando a 0% de perda de massa, o que indica que os polímeros foram degradados em sua totalidade e também foi observado o efeito de sinterização das AuNPs [161] presente na matriz do polímero.

A Tabela 16 ilustra as massas (mg) dos materiais utilizada na caracterização de TGA e DTG. Usou-se a temperatura de 442°C para comparação entre as amostras sendo esta, a maior taxa de decomposição ( $T_{m\acute{a}x1}$ ), para o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs nas curvas de TG e DTG.

Tabela 16 – Massa dos polímeros LaPPS10, LaPPS79.10 e do nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs para a TG e DTG.

Amostras	TG e DTG			
	Massa inicial (mg)	Massa em 442°C (%)	AuNPs em 442°C (%)	AuNPs em 442°C (mg)
LaPPS10	4,294	68,02	-	-
LaPPS79.10	4,577	42,23	-	-
LaPPS79.10+AuNPs	1,010	70,39	28,16	0,284

FONTE: A Autora (2021).

Foi possível estimar a proporção polímero:ouro presente no nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs, calculada pela fórmula  $\% m_{LaPPS79,10+AuNPs} - \% m_{LaPPS79.10} = \% m_{AuNPs}$ , o resultado foi de cerca de 28% de AuNPs (m/m). Uma determinação semelhante a esta para o nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs é um objetivo para trabalhos futuros, pois foi possível observar que a inclusão das nanopartículas proporcionou uma resistência térmica melhorada em comparação com os polímeros LaPPS10 e LaPPS79.10.

### 5.3. ESTRUTURAS SUPRAMOLECULARES EM ESTADO SÓLIDO

A caracterização das estruturas supramoleculares dos polímeros e nanocompósitos em estado sólido foi realizada por três técnicas. A primeira foi a difratometria de raios-x, onde os filmes são expostos a um feixe de raios-x sendo possível determinar a distância entre os planos e o tamanho dos cristalitos das AuNPs, de acordo com as equações (1) e (2) já apresentadas na Seção 4.4.7.

Por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi possível identificar a formação das estruturas poliméricas supramoleculares, visualizar sua forma e quantificar o tamanho das AuNPs através das imagens geradas pelo feixe de elétrons que atravessa a amostra no microscópio eletrônico de transmissão. A quantificação do tamanho das AuNPs foi feita por meio das equações (3) a (7) descritas na Seção 4.4.8.

Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar a morfologia adotada pelos polímeros e nanocompósitos no estado sólido, nos mesmos substratos utilizados nas medidas de DRX.

A caracterização por MET e MEV do copolímero D-A (LaPPS89.10) e do nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs não foi possível de ser realizada, pois os centros de microscopia estavam fechados devido à pandemia de COVID-19, ficando estas caracterizações como trabalhos futuros.

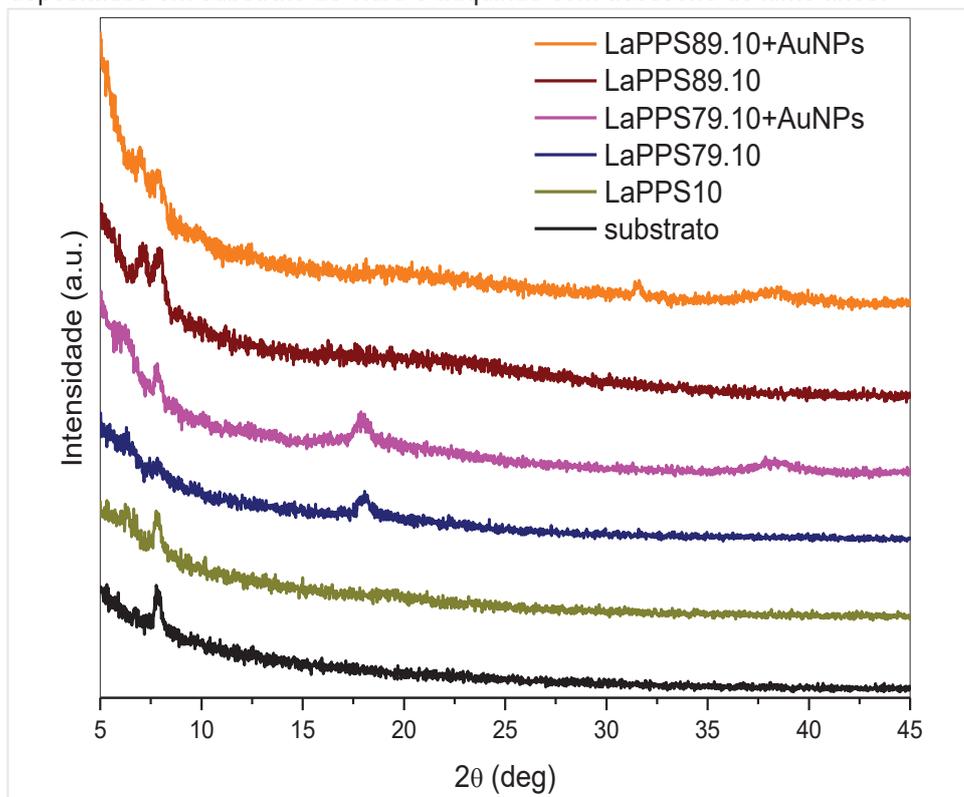
### 5.3.1. Análise de filmes finos por técnica de difratometria de raios-X

As medidas de DRX, foram realizadas para identificar a formação das estruturas poliméricas e das nanopartículas de ouro. O difratograma apresentado na Figura 53 a seguir, mostra o DRX para todas as amostras (LaPPS10, LaPPS79.10, LaPPS79.10+AuNPs, LaPPS89.10, LaPPS89.10+AuNPs) e também para o substrato de vidro. Comparando os difratogramas é observado o pico em  $2\theta = 7,8^\circ$  devido ao uso do acessório de ângulo rasante, não sendo característico dos filmes poliméricos. Os polímeros LaPPS10, LaPPS79.10 e o nanocompósito, apresentaram um pico em  $2\theta = 6,4^\circ$  e com distância interplanar correspondente a 13,8 Å. Esse pico é identificado na literatura como a interdigitação das alquilas, também chamada de “*lamellar-stacking*” [65,66].

Para o LaPPS89.10 e LaPPS89.10+AuNPs houve um pequeno deslocamento do pico correspondente à interdigitação para  $2\theta = 7,1^\circ$  e  $2\theta = 6,9^\circ$  respectivamente alterando a distância interplanar de 12,5 Å para 12,8 Å. O deslocamento do pico pode estar associado à conformação preferencial do LaPPS89.10 em que as unidades de benzotiadiazol se arranjam em sua posição mais estável (posição *anti* ao mero de fluoreno) [39] diminuindo a distância interplanar da interdigitação das alquilas do fluoreno (de 13,8 Å para 12,5 Å), e que após a inclusão das AuNPs é ligeiramente aumentada de 12,5 Å para 12,8 Å, a distância de interdigitação das alquilas presentes no mero de fluoreno [64–67].

A inclusão das AuNPs na matriz do polímero LaPPS89.10 favoreceu uma provável alteração de conformação no copolímero D-A, sendo a única amostra (LaPPS89.10+AuNPs) a apresentar um pico em  $2\theta = 31,6^\circ$  com distância interplanar de 2,8 Å. Até o momento não foram encontradas referências que atribuam esse pico à uma morfologia preferencial do copolímero(fluoreno-benzotiadiazol) (FBT, LaPPS89.10) e nem para as AuNPs. Este resultado inédito colabora com a hipótese de que inclusão das AuNPs pode estar favorecendo uma mudança de conformação em estado sólido no nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs, em relação aos polímeros puros LaPPS89.10 e LaPPS10.

Figura 53 – Difrátogramas dos filmes dos polímeros LaPPS10, LaPPS79.10 e LaPPS89.10 e dos nanocompósitos LaPPS79.10+AuNPs e LaPPS89.10+AuNPs depositados em substrato de vidro e adquirido com acessório de filme finos.



FONTE: A Autora (2021).

O pico sobreposto ao halo amorfo e identificado em  $2\theta = 18,1^\circ$  para o LaPPS79.10 e o LaPPS79+AuNPs possui distância interplanar de 4,9 Å e é caracterizado na literatura [64–67] como o empilhamento  $\pi - \pi$  dos anéis aromáticos de polifluorenos. As outras amostras apresentaram um halo amorfo em  $2\theta = 20^\circ$  com distância interplanar igual a 4,4 Å, também característica também de empilhamento  $\pi - \pi$ . A diminuição da distância interplanar causa o alargamento do pico no espectro de DRX. Esses resultados reforçam a hipótese de que o empilhamento  $\pi - \pi$  prevalece mais nos filmes que contém o polímero LaPPS79.10 indicando que o grupamento tiol, pode favorecer uma conformação preferencial na matriz do copolímero de fluoreno, e que possivelmente seja correspondente a uma fase de transição entre a fase  $\alpha$  e  $\beta$  de filmes de polifluorenos associada com o ângulo diedro presente entre os meros de fluoreno. A Tabela 17 a seguir sumariza os resultados obtidos nos espectros de DRX para todas as amostras.

Tabela 17 – Distância interplanar, largura à meia altura,  $2\theta$  e tamanho de cristalito observado no DRX para o substrato, os polímeros LaPPS10, LaPPS79.10, LaPPS89.10 e os nanocompósitos LaPPS79.10+AuNPs e LaPPS89.10+AuNPs. (\*) devido ao uso do acessório de ângulo rasante.

Amostras	$2\theta$	Distância interplanar	Identificação	Tamanho do cristalito (AuNPs)	Largura à meia altura (AuNPs)
Substrato	7,8°	-	* presente em todas as amostras	-	-
LaPPS10	6,4°	13,8 Å	<i>lamellar-stacking</i>	-	-
	20°	4,4 Å	empilhamento $\pi$ - $\pi$	-	-
LaPPS79.10	6,4°	13,8 Å	<i>lamellar-stacking</i>	-	-
	18,1°	4,9 Å	empilhamento $\pi$ - $\pi$	-	-
LaPPS79.10+AuNPs	6,4°	13,8 Å	<i>lamellar-stacking</i>	-	-
	18,1°	4,9 Å	empilhamento $\pi$ - $\pi$	-	-
	38,2°	-	plano (111) de Au <sup>0</sup>	3,25 nm	2,6°
LaPPS89.10	7,1°	12,5 Å	<i>lamellar-stacking</i>	-	-
	20°	4,4 Å	empilhamento $\pi$ - $\pi$	-	-
LaPPS89.10+AuNPs	6,9°	12,8 Å	<i>lamellar-stacking</i>	-	-
	20°	4,4 Å	empilhamento $\pi$ - $\pi$	-	-
	31,6°	2,8 Å	mudança de conformação do FBT	-	-
	38,2°	-	plano (111) de Au <sup>0</sup>	2,82 nm	3,0°

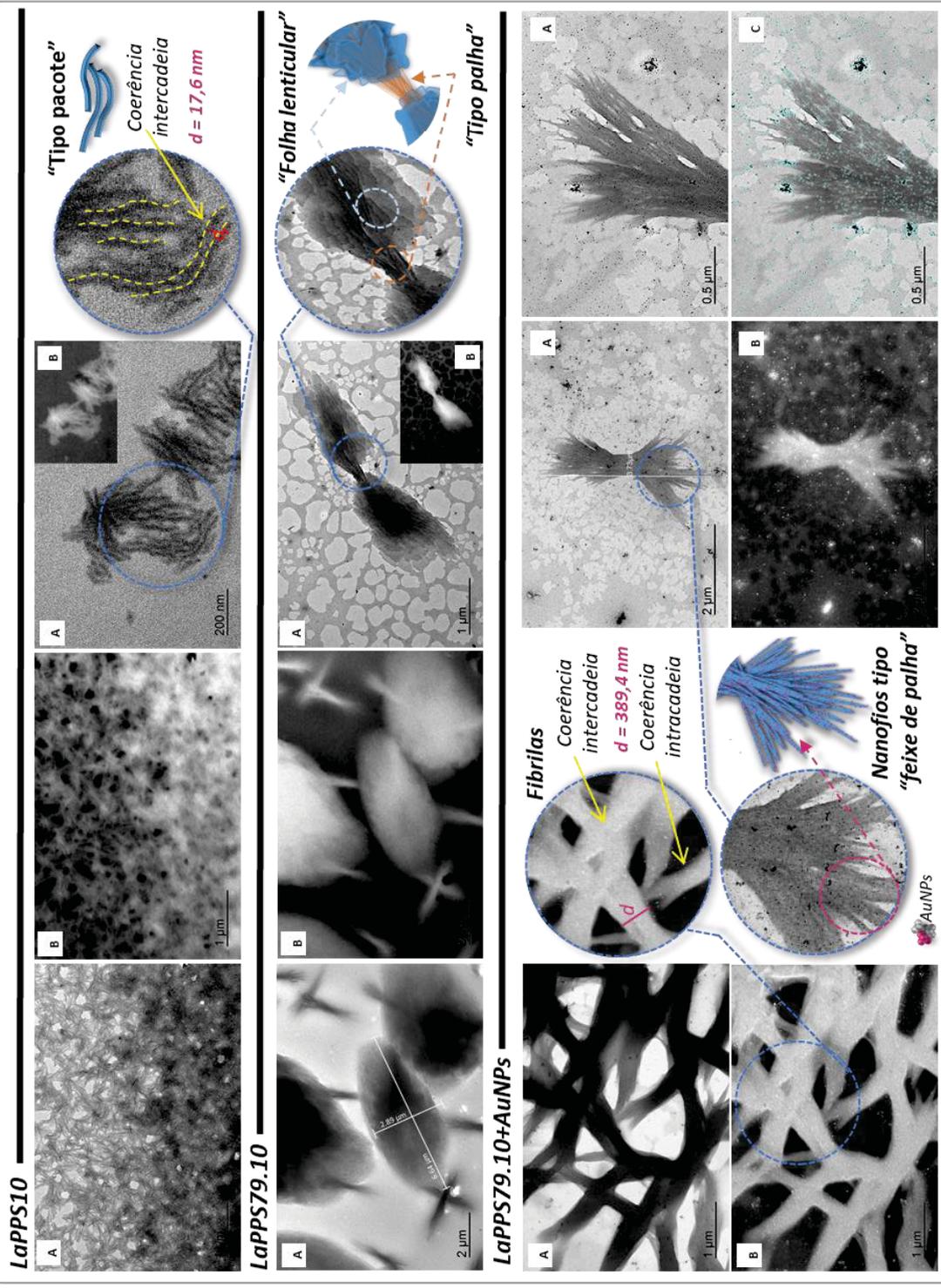
FONTE: A Autora (2021).

Para os nanocompósitos LaPPS79.10+AuNPs e LaPPS89.10+AuNPs, os difratogramas mostraram um pico centrado em  $2\theta = 38,2^\circ$  indexado como plano (111) de Au<sup>0</sup> com estrutura cúbica de fase centrada (FCC, JCPDS no. 04-0784) e apresentaram largura à meia altura de aproximadamente 2,6° e 3,0° respectivamente. Pela equação de Sherrer, (descrita na seção 4.4.7.) foi possível estimar o tamanho do cristalito ( $D_{hkl}$ ), sendo de 3,25 nm para o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs e de 2,82 nm para o LaPPS89.10+AuNPs. Os valores do tamanho crítico do cristalito, possuem relação direta com a alta pressão superficial das AuNPs e faz com que as dimensões do retículo cristalino sejam ligeiramente menores, podendo representar valores anômalos aos obtidos para o tamanho de partícula no MET, conforme exposto a seguir [125,158,163–165].

### 5.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão

A caracterização morfológica por imagens de MET (Figura 54) revelou a alteração de morfologia observada no DRX pela inclusão do grupamento tiol na cadeia lateral, saindo de uma conformação “tipo pacote” (LaPPS10) para duas outras morfologias no LaPPS79.10, a combinação de estruturas tipo “feixe de palha” (empacotamento  $\pi$ - $\pi$  não planar) com uma morfologia de “folha lenticular” (empacotamento  $\pi$ - $\pi$  planar). [65,166]

Figura 54 – Imagens de MET dos polímeros LaPPS10 e LaPPS79.10 e do nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs, em campo claro (A), a equivalente em campo escuro (B). Ilustrando as diferentes morfologias e a caracterização do diâmetro equivalente das AuNPs em (C) com o overlay de (A).



Fonte: A Autora (2021).

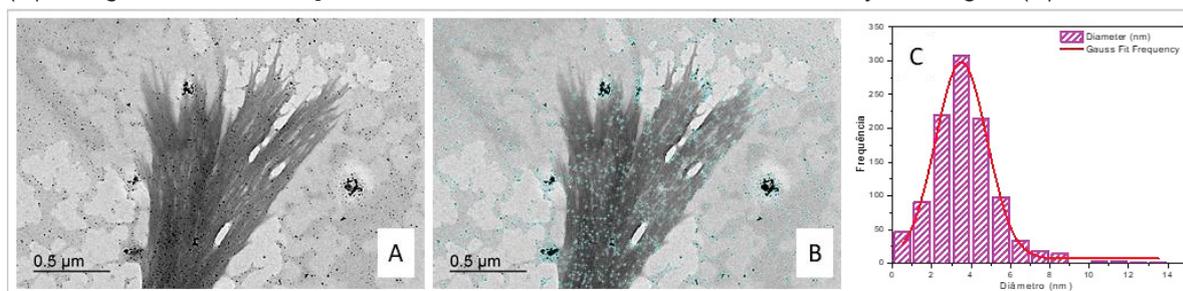
No nanocompósito, devido à inclusão de AuNPs, a matriz polimérica passa a adotar uma morfologia de “nanofios tipo feixe de palha” (empacotamento  $\pi$ - $\pi$  não planar). Em alta concentração de massa, essa estrutura forma uma rede fibrilar supramolecular interconectada pela presença de AuNPs (em forma de fita, [146] com empacotamento  $\pi$ - $\pi$  não planar), uma morfologia diferente das que são normalmente citadas na literatura para nanocompósitos, sendo possível observar a presença de AuNPs apenas na matriz polimérica, indicando que as cadeias poliméricas circundam os AuNPs (Figura 54).

A formação de estruturas supramoleculares pode ser explicada por vários fatores, como o empilhamento  $\pi$ - $\pi$  dos anéis de fluoreno, a interação intermolecular das cadeias laterais do polímero (empilhamento lamelar) e a ação do solvente [68,167]. Nesse caso, a sinergia entre esses três fatores permitiu que polímeros e nanocompósitos interagissem intermolecularmente para formar estruturas altamente ordenadas. É possível que a cadeia principal esteja localizada ao longo do eixo principal da fibrila, com interações intra e intermoleculares entre os grupos hexila da cadeia lateral, em conexão com o efeito da evaporação do tolueno, que influencia a conformação da cadeia.

A principal diferença entre as morfologias pode estar associada aos grupos químicos que compõem a cadeia lateral dos polímeros (-SH e AuNPs). Esse tipo de orientação também é relatado na literatura para a formação de estruturas ordenadas de polifluorenos (PFs) [65,68,168], e também é observado em PFs com derivados de enxofre [167]. Isso explica a formação preferencial dos nanofios com AuNPs totalmente envolvidos pela matriz polimérica.

A análise dimensional das nanopartículas de ouro no nanocompósito (Figura 55) foi feita medindo os diâmetros equivalentes das AuNPs individualmente, de acordo com a seção 4.4.8. O histograma a seguir mostra a distribuição de tamanho pelo diâmetro das AuNPs com amostragem de 1052 unidades de AuNPs que foram contados pelo software ImageJ e estão ilustradas com overlay em azul na Figura 55 B.

Figura 55 – (A) Imagem de MET do nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs, (B) overlay das AuNPs e (C) histograma de distribuição de tamanho das AuNPs contadas no overlay da imagem (B).



Fonte: A Autora (2021).

É possível ver que AuNPs estão presentes apenas onde há um filme amorfo ou estrutura polimérica ordenada do nanocompósito, em que os pontos pretos são AuNPs, o cinza mais claro é o fundo da grade de microscopia e o cinza mais escuro é a matriz do polímero, que pode ser ordenada ou amorfa. A Tabela 18 mostra resultado da análise dimensional das AuNPs pelo tratamento da imagem de MET no software ImageJ combinada ao histograma da Figura 55c.

Tabela 18 – Caracterização do nanocompósito LaPPS79.10 + AuNPs de acordo com a seção 4.4.8. e o histograma apresentado na Figura 55.

<i>nanocompósito</i>	$d_{ECD}$	$N_{particula}$	<i>PDI</i>	<i>Fator de forma</i>	<i>circularidade</i>	<i>Solidez</i>
LaPPS79.10+AuNPs	$3.5 \pm 1.3$ nm	$1321.3 \pm 68.7$	37.3%	0.837	0.966	0.831

Fonte: A Autora (2021).

A partir dos resultados obtidos na Tabela 18, é possível afirmar que os AuNPs são sólidos esféricos indexados no DRX como estruturas cúbicas de face centrada (FCC) (JCPDS nº 04-0784) com 3,25 nm tamanho do cristalito ( $D_{hkl}$ ), valor muito próximo ao valor obtido de diâmetro equivalente ( $d_{ECD}$ ). Devido à complementaridade dos resultados de DRX (seção 5.3.1.) com a caracterização completa do diâmetro equivalente ( $d_{ECD}$ ), foi possível calcular o número de átomos de ouro por partícula ( $N_{particula}$ ) a partir da equação (10):

$$N_{particula} = \left( \frac{\pi \rho (d_{ECD}^3)}{6 M} * N_A \right) \quad (10)$$

onde M representa a massa molar do ouro ( $196,96657$  g mol<sup>-1</sup>),  $\rho$  é a densidade do ouro na FCC ( $19,30$  g cm<sup>-3</sup>) e  $N_A$  é a constante de Avogadro ( $6,02214086 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>). É importante frisar que esta fórmula é especificamente para calcular AuNPs esféricas com célula unitária FCC. Outros métodos de identificação de átomos de ouro são divulgados na literatura [149,150].

A quantidade de átomos de ouro nas nanopartículas do LaPPS79.10 + AuNPs foi de  $1321.3 \pm 68.7$ , valor maior do que as AuNPs produzidas pelas moléculas passivantes usuais (como dodecanotiol). Contudo, a quantidade de átomos de ouro pode ser justificada por dois fatores: o primeiro é o tamanho de conjugação da cadeia de polímero passivante de LaPPS79.10 (que para cada dez meros de fluoreno, um contém tiol na cadeia lateral), fazendo com que AuNPs cresçam mais em comparação com AuNPs de uma molécula simples de dodecanotiol. O segundo é o valor do desvio padrão de amostragem devido aos poucos aglomerados de partículas primárias que aparecem nesta imagem MET para o LaPPS79.10 + AuNPs (Figura 55). No entanto, esses valores são bastante satisfatórios, uma vez que o polímero está permitindo maior circularidade e estabilidade termodinâmica de tamanho dos AuNPs por mais

de 24 meses sem sinais de agregação e precipitação de AuNPs em tolueno e em estado sólido.

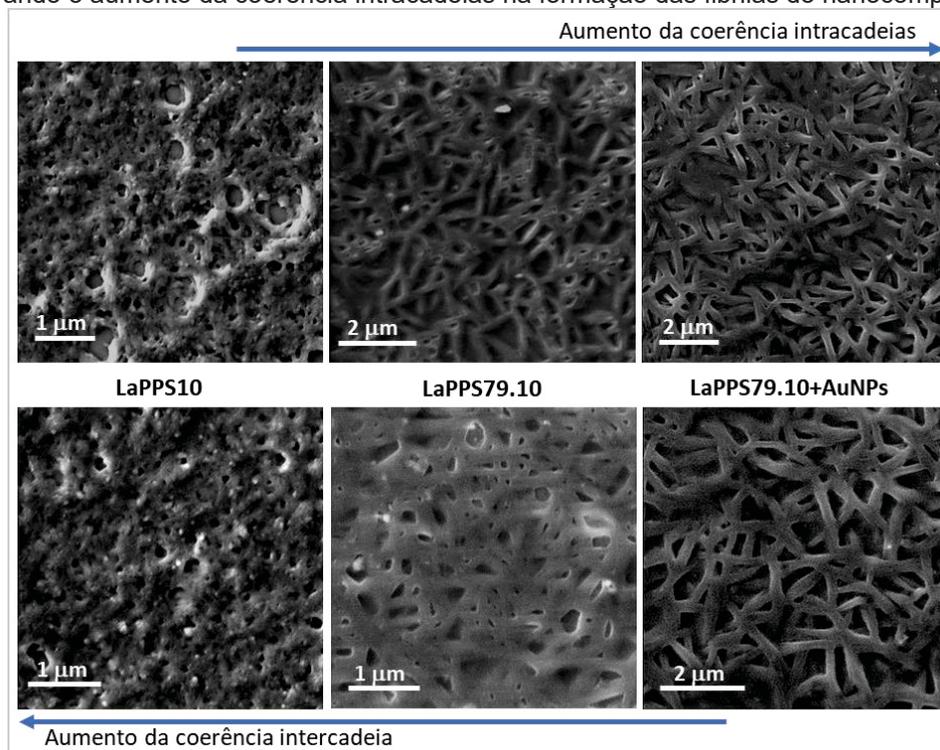
Como os centros de microscopia estavam fechados devido à pandemia de Covid-19, esperamos obter resultados semelhantes a estes para o nanocompósito do copolímero D-A (LaPPS89.10+AuNPs) no futuro, pois a dispersão do mesmo também permanece sem sinais de agregação e já fazem 20 meses da sua síntese.

### 5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva

De modo comparativo as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram as diferentes morfologias observadas nas imagens do microscópio de transmissão (MET) só que numa escala maior e mostrando apenas a superfície do filme (Figura 56), sendo complementar as imagens de MET e aos resultados de DRX.

O LaPPS79.10 apresentou morfologia “tipo palha” quando comparado a regiões amorfas de LaPPS10 (homopolímero de fluoreno com hexilas), indicando que grupos tiol nas cadeias laterais de polímero LaPPS79.10 podem induzir a formação de estruturas mais organizadas, favorecendo a coerência intracadeias, como mostra a Figura 56 a seguir.

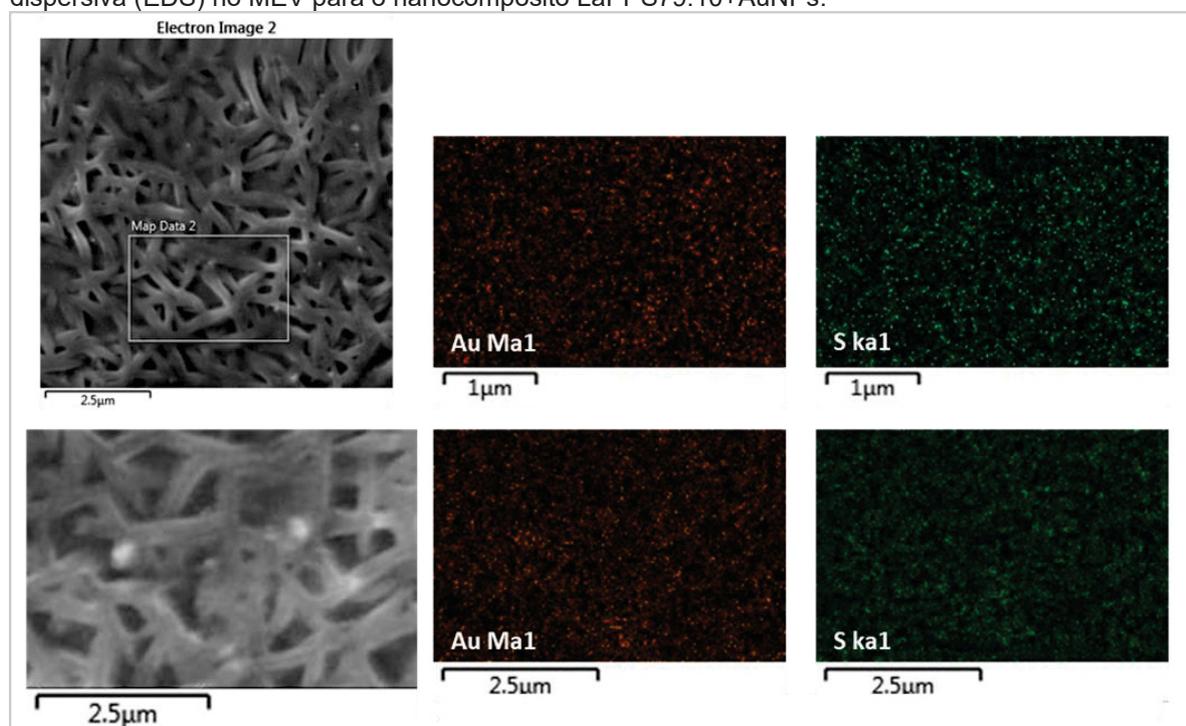
Figura 56 – Imagem de MEV para os polímeros LaPPS10, LaPPS79.10 e para LaPPS79.10+AuNPs, ilustrando o aumento da coerência intracadeias na formação das fibrilas do nanocompósito.



Fonte: A Autora (2021).

Comparando as imagens de filmes poliméricos com o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs, observa-se a formação de estruturas semelhantes a fitas, as fibrilas. Além disso, a presença de AuNPs induziu uma organização ainda maior, com fibrilas mais definidas do que as observadas no filme LaPPS79.10, devido ao aumento da coerência intra cadeias, enfatizando a importância dos AuNPs para a formação de estruturas poliméricas altamente organizadas. A presença de ouro e enxofre no LaPPS79.10+AuNPs foi confirmada por medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e não foi encontrada agregação das AuNPs no nanocompósito (Figura 57).

Figura 57 – Mapeamento químico de ouro (vermelho) e enxofre (verde) por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no MEV para o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs.



Fonte: A Autora (2021).

Como os centros de microscopia estavam fechados devido à pandemia de COVID-19, esperamos obter para o nanocompósito do copolímero D-A (LaPPS89.10+AuNPs) e o polímero LaPP89.10, resultados semelhantes a esses, pois apresentaram uma caracterização tão interessante quanto o do LaPPS79.10+AuNPs no DRX. Visando uma aplicação futura em OPV, é importante realizar o mapeamento por MET e MEV para compreender como a morfologia das estruturas do polímero e do nanocompósito se apresentam no estado sólido.

#### 5.4. PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS

Todos os polímeros e nanocompósitos foram caracterizados quanto as suas propriedades ópticas por técnicas de espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) e pela espectroscopia de fluorescência (PL). Por essas duas técnicas foi possível estimar a eficiência de emissão dos polímeros e dos nanocompósitos, considerando a eficiência de emissão do homopolímero LaPPS10 como a referência. E através das medidas elétricas calculou-se o valor de condutividade de cada material em estado sólido, sendo esses resultados apresentados nas seções a seguir.

As medidas em solução com concentrações variando de  $10^{-3}$  a  $10^{-9}$  molL<sup>-1</sup> dos polímeros e dispersão dos nanocompósitos foram realizadas. Entretanto, observou-se que o nanocompósito do copolímero D-A (LaPPS89.10+AuNPs) não obedece a Lei de Lambert-Beer nos espectros de absorção, enquanto que o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs acompanha a Lei de Lambert-Beer e apresenta um possível mecanismo de transferência de energia nos espectros de emissão. Contudo, não foi possível elucidar o processo fotofísico e o estudo de transferência de energia observado inicialmente na espectroscopia de fluorescência em meio à solventes orgânicos, pois necessitaríamos de medidas com as técnicas acessórias de RAMAN, XPS e de espectroscopia resolvida no tempo, e não foi possível de realizar pois os centros de pesquisa permaneceram fechados devido à pandemia de COVID-19, ficando esse estudo como trabalhos futuros.

Por esse motivo, toda o estudo e caracterização realizado a seguir será com os materiais em estado sólido, especificamente com os mesmos filmes utilizados na medida de DRX, como comentado nas seções 4.3.2. e 4.4.5. Foi possível observar que os filmes apresentaram espessuras semelhantes, como mostra a Tabela 19 abaixo, o que favorece a comparação dos processos fotofísicos em estado sólido apresentados nas seções a seguir.

Tabela 19 – Medidas de Perfilometria para os filmes utilizados nas técnicas de espectroscopia no ultravioleta visível, MEV, difratometria de raios-X e espectroscopia de fluorescência, em estado sólido.

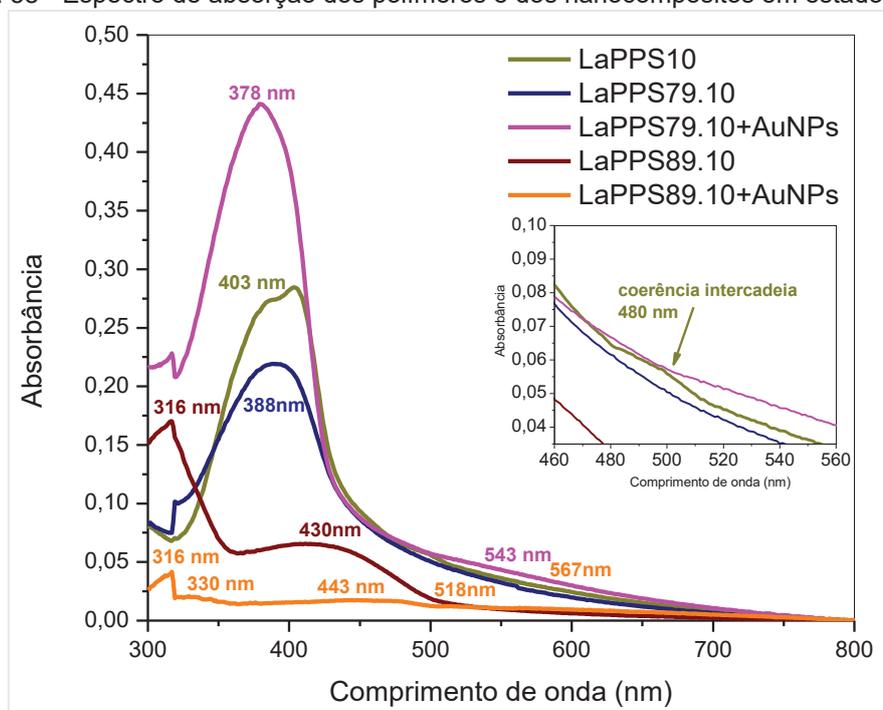
<i>Amostras</i>	<b>Espessura média (nm)</b>	<b>Desvio padrão (nm)</b>
LaPPS10	751,2	259,7
LaPPS79.10	612,1	58,9
LaPPS79.10+AuNPs	638,8	120,7
LaPPS89.10	636,9	158,3
LaPPS89.10+AuNPs	627,7	237,3

FONTE: A autora (2021).

#### 5.4.1. Espectroscopia no ultravioleta visível

A Figura 58 apresenta o espectro de absorção dos polímeros e dos nanocompósitos. Todos os filmes caracterizados aqui são os mesmos filmes utilizados nas medidas de DRX e MEV, para manter o rigor da caracterização em estado sólido. A banda característica de fase  $\beta$  de polifluorenos em estado sólido [64–67,169] não foi observada em nenhuma das amostras dos copolímeros de fluoreno, a saber o LaPPS10, LaPP79.10 e nem para o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs, a única banda de absorção presente nesses materiais corresponde a transição  $\pi-\pi^*$  ( $HOMO \rightarrow LUMO$ ) e está centrada em 403 nm, 388 nm e 378 nm respectivamente.

Figura 58 - Espectro de absorção dos polímeros e dos nanocompósitos em estado sólido.



Fonte: A Autora (2021).

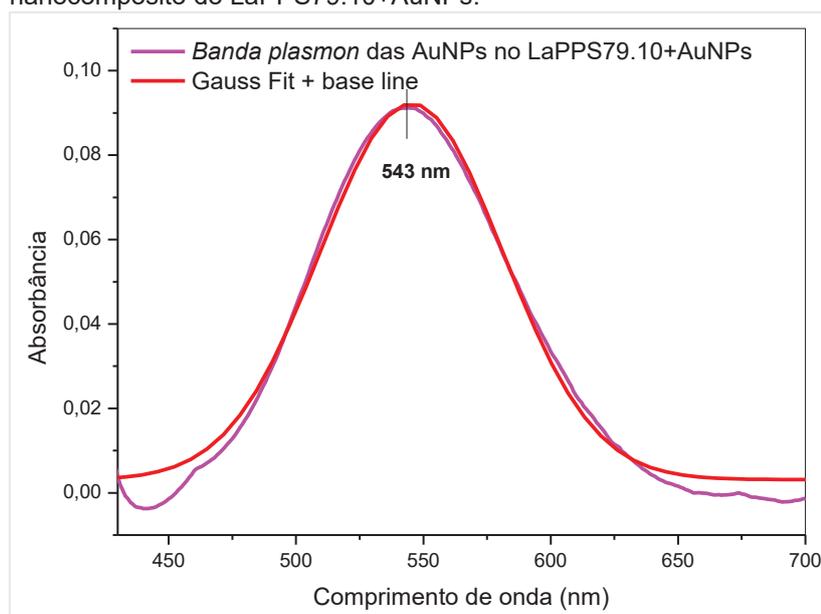
O copolímero D-A (LaPPS89.10) e o nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs apresentam duas bandas de absorção. A primeira centrada em 316 nm para ambos os materiais, relativa à transição  $\pi-\pi^*$  do cromóforo ( $HOMO \rightarrow LUMO$ ) e, a segunda, centrada em 430 nm para o LaPPS89.10 e em 433 nm para o LaPPS89.10+AuNPs, sendo correspondente a transferência de carga interna (ICT, transição  $HOMO \rightarrow LUMO + 4$ ) [41,49–51].

A diferença de formato das bandas de absorção  $\pi-\pi^*$  ( $HOMO \rightarrow LUMO$ ) do LaPPS10 para os outros polímeros que apresentam banda com perfil de gaussiana, é justificada pelas

mudanças de morfologia causada pela interdigitação das alquilas (*lamellar-staking*) [66] devido a inclusão do grupamento -SH e das AuNPs nos polímeros. O alargamento da transição  $\pi-\pi^*$  para a região de 500 nm pode ser justificado pelo aumento na coerência intercadeia [65,67], mais pronunciado para LaPPS10, conforme ilustrado nas imagens de MEV (Figura 56).

No nanocompósito de copolímero de fluoreno (LaPPS79.10+AuNPs), é observado um aumento de intensidade de absorção e um deslocamento da transição  $\pi-\pi^*$  para a região de maior energia (*blue-shift*), além da presença da banda plasmon das AuNPs, centrada em 543nm (Figura 59). Quanto ao *blue-shift* das principais transições  $\pi-\pi^*$ , centradas em 403 nm (LaPPS10), 388 nm (LaPPS79.10) e 378 nm (LaPPS79.10+AuNPs) o efeito é justificado pela diminuição do efeito de coerência intercadeia [65,67] simultaneamente com o aumento da coerência intracadeia no estado sólido, favorecido pela inclusão dos AuNPs dando origem à sinergia já discutida nas seções 5.3.2 e 5.3.3.

Figura 59 – Espectro de UV-vis da banda plasmon das AuNPs no nanocompósito do LaPPS79.10+AuNPs.



Fonte: A Autora (2021).

Devido ao pequeno tamanho dos AuNPs ( $3,5 \pm 1,3$  nm) no LaPPS79.10+AuNPs a Au-SPR pode induzir um efeito de campo próximo após a foto excitação, levando a um aumento na absorção. Esse efeito é conhecido “*refractive index-dependent plasmon resonance*” [127] (ressonância plasmon dependente do índice de refração) que acontece quando a absorção do polímero adsorvido não possui sobreposição espectral com a banda plasmon, essa adsorção acarreta numa maior polarização induzida na superfície das AuNPs,

causando um aumento no índice de refração ao redor das nanopartículas, devido à proximidade da nuvem  $\pi$  com a superfície do ouro metálico. Como consequência a absorção do nanocompósito ( $\pi-\pi^*$ ) é aumentada e a banda plasmon são mais deslocadas para a região do vermelho no espectro visível (543 nm).

Já no copolímero D-A perfeitamente alternado (LaPPS89.10) a presença das AuNPs proporcionou o surgimento de outras bandas de absorção para o nanocompósito no estado sólido, centradas em 330 nm, 518 nm e em 567 nm (Figura 59), não sendo possível identificar unicamente a banda plasmon no LaPPS89.10+AuNPs, como foi feito para o LaPPS79.10+AuNPs (Figura 59). Neste caso, o efeito que acontece é conhecido como “*plasmonic-molecular resonance coupling*” [127,128] (acoplamento de ressonância plasmon-molécula), ele ocorre devido ao LaPPS89.10 possuir a banda de ICT em 430 nm, próximo a região da banda plasmon (geralmente vista em  $\sim 500$  nm para AuNPs esféricas) ocasionando uma mudança abrupta perto da banda de absorção do polímero, devido ao forte acoplamento da ressonância plasmon (Au-SPR) com a transição de carga interna ( $HOMO \rightarrow LUMO + 4$ ) do polímero, produzindo estados hibridizados e também comportamento anti-cruzamento no diagrama de energia de acoplamento que podem alterar drasticamente as propriedades de absorção do nanocompósito [127,128]. Um modo mais simples de interpretar esse fenômeno de acoplamento de ressonância plasmon-molécula consiste em considerar os elétrons da Au-SPR como elétrons “não-ligantes” (elétrons  $n$ ) em orbitais de energia semelhantes aos orbitais  $HOMO$  do polímero, desse modo é possível que ocorra a transição  $n - \pi^*$  ( $n \rightarrow LUMO$ ) e também a transição  $n - ICT$  ( $n \rightarrow LUMO + 4$ ), ocasionando o aparecimento de mais bandas no espectro visível e no deslocamento de bandas primárias e secundárias, tanto na região de alta energia (330 nm) como na região de mais baixa energia (518 nm e em 567 nm) [157]. Sabe-se que quanto mais próximo for elétrons da Au-SPR da nuvem  $\pi$  do polímero maior acoplamento Au-SPR com as transições  $\pi - \pi^*$  ou a ICT, e portanto mais efetivo será o efeito de acoplamento de ressonância plasmon-molécula [127,128].

#### 5.4.2. Espectroscopia de fluorescência

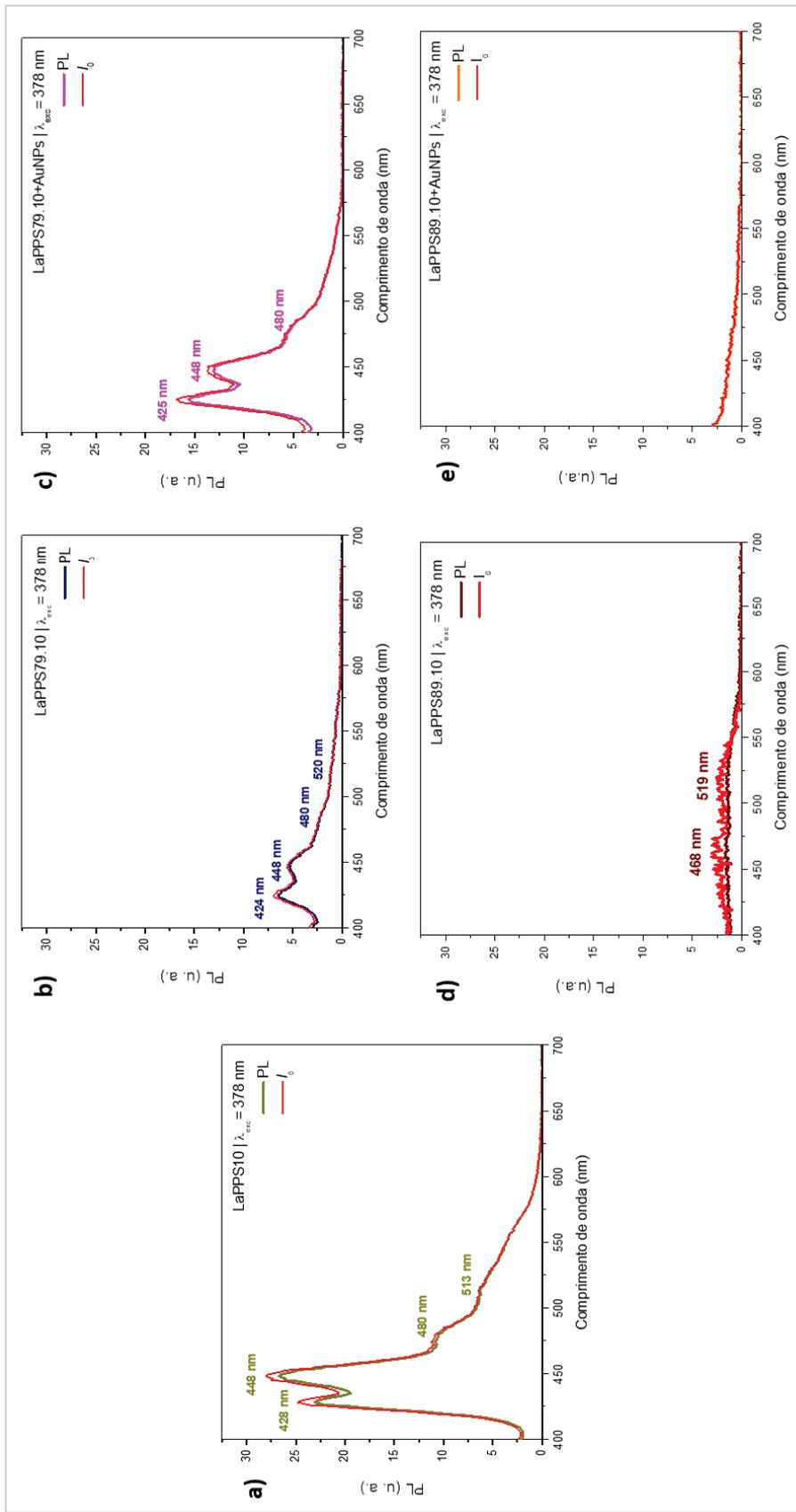
O impacto das AuNPs na eficiência de emissão (PL) foi avaliado. Para tal, foi necessário escolher um comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{exc}$ ) e manter fixo em todas as medidas juntamente com os modos de varredura da absorção e da PL, como descrito nas seções 4.4.4.10 e 4.4.11. O comprimento de onda escolhido como referência para a excitação dos cinco filmes foi do nanocompósito que apresentou a maior intensidade de absorção, a saber a transição  $\pi-\pi^*$  ( $HOMO \rightarrow LUMO$ ) centrada em 378 nm. Esse comprimento de onda

também abrange a banda de absorção da ICT ( $HOMO \rightarrow LUMO + 4$ ) do copolímero D-A e de seu nanocompósito. Os espectros correspondentes a emissão dos materiais com  $\lambda_{exc} = 378$  nm são mostrados na Figura 60 a seguir, e novamente as bandas correspondentes às fases  $\alpha$  e  $\beta$  de polifluorenos estão ausentes nesses filmes.[64–67,169]

No entanto, em contraste com as diferenças encontradas em DRX, o perfil de espectros PL para LaPPS10 (Figura 60 b), LaPPS79.10 (Figura 60 c) e, LaPPS79.10 + AuNPs (Figura 60 d) foram muito semelhantes, com bandas de emissão em torno de 425 nm, 448 nm, 480 nm e 513 nm. As principais diferenças observadas entre o perfil espectral PL desses três materiais foram (I) a maior intensidade geral para LaPPS10 em comparação com LaPPS79.10 e o nanocompósito; (II) a inversão de intensidade para a emissão no lado de alta energia (448/424 - 428 nm) em relação ao LaPPS10 e as outras duas amostras. Isto indica que o acoplamento elétron-modo vibracional é menor para o LaPPS79.10 quando comparado ao LaPPS10. Efetivamente, o modo vibracional óticamente ativo mais significativo para o LaPPS10 (448 nm) foi de  $\sim 1043\text{cm}^{-1}$  está relacionado a uma vibração no FTIR de C-H aromáticos e para o LaPPS79.10 (424 nm) ou nanocompósito o modo de  $\sim 1235\text{cm}^{-1}$  devido a vibrações moleculares de  $\text{CH}_2$  (seção 5.1.2). Isto mostra que o LaPPS10 tem maior influência nas transições eletrônicas-vibracionais devido aos anéis aromáticos, ou seja, a cadeia principal do polímero, enquanto que o LaPPS79.10 e o seu respectivo nanocompósito devido às interações entre cadeias poliméricas adjacentes. Este último caso é corroborado com os resultados das imagens de MET (seção 5.3.2).

Uma combinação de fatores, como tamanho molecular e interação polímero-solvente desempenham um papel na modulação da interação  $\pi$ - $\pi$  entre as cadeias de polímero [63,68,170]. Solventes aromáticos como o tolueno, o solvente utilizado aqui, mostraram a capacidade de promover a organização de cadeias poliméricas com conformação rígida estendida favorecendo uma morfologia fibrilar com empilhamento  $\pi - \pi$ . [63,68,170] No entanto, é importante considerar o efeito dos grupos laterais no empilhamento. [66] Supõe-se que quanto maior o empilhamento, mais fina seria a fibrila, favorecendo uma coerência intracadeia, e o oposto também, quanto menos empilhamento, mais espessa a fibrila, com uma maior coerência intercadeia. Essas diferenças morfológicas vistas nas imagens MET e MEV concordam com as conclusões retiradas dos espectros de PL, e podem representar uma fase de transição entre as fases cristalinas  $\beta$  e  $\alpha$  de polifluorenos, [64–67] como ilustrado nos traços de DRX, indicando a formação de interação da rede supramolecular lamelar e de  $\pi - \pi$  empilhamento nos filmes. [63–68,170–172]

Figura 60 – Espectros de PL dos polímeros LaPPS10 (a), LaPPS79.10 (b) e LaPPS89.10 (d) e dos nanocompósitos LaPPS79.10+AuNPs (c) e LaPPS89.10+AuNPs (e). A linha vermelha representa a correção do efeito de auto-absorção na PL (I<sub>0</sub>) para todos os materiais.



FONTE: A autora (2021).

Para o LaPPS10, os dois tipos de interação de cadeias coexistem (morfologia “tipo pacote”), justificando a maior intensidade da banda centrada em 448 nm, e a presença da cauda longa em direção à região vermelha (~ 600 nm). Com a inserção dos substituintes (SH e AuNPs), essa cauda começa a encurtar até o desaparecimento do ombro em torno de ~500 nm. Isso é indicativo da preferência progressiva por interação intracadeia na ordem LaPPS79.10+AuNPs > LaPPS79.10 > LaPPS10, mostrado no MEV (seção 5.3.3). O pico na região de maior energia ( $\lambda_{emi} = 425$  nm) torna-se a transição principal para LaPPS79.10 (Figura 60 c) e para o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs (Figura 60 d).

Para o copolímero D-A o perfil dos espectros do LaPPS89.10 (d) e do nanocompósito (e), foram bem diferentes. O LaPPS89.10 apresentou duas bandas de emissão em 468 nm e 519 nm com intensidades muito similares, enquanto o nanocompósito LaPP89.10+AuNPs não apresentou o perfil de bandas de emissão. Esse resultado em particular é justificado pelo acoplamento da Au-SPR com as transições de emissão eletrônica do polímero adsorvido à superfície das AuNPs, devido a emissão do LaPPS89.10 estar numa região muito próxima à banda plasmon das AuNPs (entre 468 nm e 519 nm), e, portanto, tanto o processo de excitação dos elétrons do *HOMO* → *LUMO* + 4 quanto a transição radiativa do estado excitado para o fundamental, podem sofrer interferência da Au-SPR. A emissão é fortemente dependente da distância da superfície das AuNPs com a molécula adsorvida, no geral quando a distância do fluoróforo é muito próxima à superfície das AuNPs o decaimento não radiativo é aumentando, resultando na extinção de emissão. Contudo, em uma determinada distancia (geralmente maior que 5 nm) a influência das Au-SPR pode favorecer o aumento da intensidade de fluorescência. Além disso, é possível que o acoplamento da Au-SPR possa ser tão efetivo de modo a modificar a direção da emissão e a forma espectral dos fluoróforo. Todos os processos dependem da morfologia e da distância adotada pelo sistema no nanocompósito [8,173,174] por isso técnicas complementares como MET, MEV e XPS certamente irão colaborar na elucidação dos fenômenos fotofísicos observados para o nanocompósito LaPP89.10+AuNPs.

Para melhor compreender a influência das NPs nas propriedades do estado sólido no comportamento fotoluminescente dos materiais, avaliou-se o rendimento quântico das estruturas. Primeiramente, estimou-se o efeito de auto-absorção na PL, seguindo a equação (11): [175,176]

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \frac{1 - e^{-A(\lambda)}}{A(\lambda)} \quad (11)$$

em que  $I_0(\lambda)$  representa a auto-absorção corrigida do espectro de PL,  $A(\lambda)$  para a curva de absorvância na faixa do comprimento de onda do experimento PL ( $\lambda_{exc} = 378$  nm) e  $I(\lambda)$  para a intensidade do espectro de PL experimental. A linha vermelha ao longo da Figura 60 representa os espectros de PL corrigidos para auto-absorção usando a equação (11). Foi observado um aumento não significativo para a transição eletrônica pura, indicando que o modo elétron-vibracional foi mantido. Considerando a mesma intensidade de excitação ( $\lambda_{exc} = 378$  nm), a eficiência de emissão relativa ( $\eta$ ) foi calculada usando a equação (12): [175,176]

$$\eta = \frac{IPL}{1 - e^{-A(\lambda)}} \quad (12)$$

IPL representa a área PL e o denominador representa a potência absorvida (AP). Para tal, nos experimentos de PL a geometria, os componentes óticos e os parâmetros de detecção foram mantidos constantes para todas as amostras.

Na Tabela 20 são apresentados os valores da eficiência de emissão ( $\eta$ ), e relativa (%) assumindo o LaPPS10 como 100% de eficiência de emissão, pois foi o polímero que apresentou maior intensidade de emissão em comparação com todos os outros quatro materiais.

Tabela 20 - Valores de eficiência de emissão ( $\eta$ ) e relativa (%) assumindo a eficiência de emissão do LaPPS10 como 100%.

<i>Filmes</i>	<i>A</i> ( $\lambda = 378nm$ )	<i>AP</i> ( $1 - e^{-A(\lambda)}$ )	<i>IPL</i>	<i>Eficiência de emissão</i> ( $\eta$ )	<i>Eficiência de emissão relativa</i> (%)
LaPPS10	0,26301	0,2313	1778,696	7690	100%
LaPPS79.10	0,21354	0,1923	467,919	2433	32%
LaPPS79.10+AuNPs	0,43942	0,3556	944,297	2656	35%
LaPPS89.10	0,06032	0,0585	313,827	5361	67%
LaPPS89.10+AuNPs	0,01460	0,0145	168,001	11586	150%

Fonte: A Autora (2021).

Foi observado que todos os materiais apresentaram baixo efeito de auto-absorção. O alto valor para LaPPS10 era esperado, devido à interdigitação das cadeias (morfologia “tipo pacote” com empilhamento  $\pi - \pi$  não planar) e a restrição do movimento intramolecular RIR e RIV (estado sólido), ocasionando uma luminescência interpolimérica governada por AIE<sup>30</sup>.

A inclusão dos grupos tiol às cadeias laterais favoreceu a formação de dois tipos de estruturas ordenadas e interconectadas, conforme observado nas imagens MET (a morfologia

<sup>30</sup> AIE – aumento de emissão induzida pela agregação (Seção 3.4)

“tipo palha” e lenticular) interrompendo o empilhamento  $\pi - \pi$  não planar (morfologia “tipo palha”) e assim extinguindo a emissão, um caso de ACQ<sup>31</sup> no estado sólido.

No que diz respeito aos nanocompósitos, a extinção da emissão é governada pelo efeito Au-SPR. A rede fibrilar interconectada formada devido à presença das nanopartículas, conforme observado nas imagens MET e MEV (morfologia “tipo fita” com empacotamento  $\pi - \pi$  não planar), nos permite assumir que os AuNPs estão totalmente passivados e incorporados na matriz polimérica. Isso significa que o espaçamento entre as AuNPs e a nuvem  $\pi - \pi$  é exatamente o comprimento da ramificação da alquila (seis átomos de carbono).

Portanto, para a passivação de uma nanopartícula, vários grupos tiol são necessários, muito provavelmente várias cadeias de polímero, trazendo a conjugação  $\pi - \pi$  muito perto da superfície das nanopartículas. Esta proximidade provoca um aumento drástico na degradação não radiativa do fluoróforo que não apresenta acoplamento de ressonância-plasmon (LaPPS79.10+AuNPs), causando a extinção pelo efeito Au-SPR de 75% em comparação com a estrutura precursora, LaPPS10, resultado inédito, tendo em vista que a passivação das AuNPs ocorre diretamente pela cadeia polimérica in-situ, ou seja, a distância entre a superfície das AuNPs é de exatamente seis átomos de carbono do 1-hexanotiol, presente na cadeia lateral dos polímeros LaPPS79.10 e do LaPPS89.10.

O efeito contrário é observado para o LaPPS89.10+AuNPs, a explicação proposta na literatura [127,129,177] para o aumento de emissão associado à incorporação das AuNPs pode ser tanto pelo aumento na taxa de excitação ocasionada pela intensificação do campo elétrico próximo à AuNP ou por meio do aumento da taxa de emissão radiativa, que acarreta no aumento da densidade de estados fotônicos próximos a AuNP, levando a maior unidades de fótons emitidos por unidade de tempo, ocasionando assim o fenômeno reportado como *plasmon-enhanced fluorescence* (PEF) [127,129], o que pode colaborar com a interpretação do aumento em 50% do nanocompósito em relação ao LaPPS10, mesmo não apresentando perfil espectral de emissão.

Como já explicado na Seção 3.4, o aumento da emissão em nanocompósitos que apresentam acoplamento plasmon-emissão e/ou plasmon-absorção é considerada a fronteira do conhecimento científico que há atualmente para nanocompósitos conjugados. Técnicas de caracterização como Raman, XPS, MEV e MET podem ser de grande valia para confirmar as hipóteses observadas na caracterização fotofísica do nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs, ficando como trabalhos futuros para elucidar a transferência de energia plasmon-polímero D-A.

---

<sup>31</sup> ACQ – supressão de emissão causada pela agregação (Seção 3.4)

### 5.4.3. Medidas de condutividade

Os filmes para as medidas de condutividade foram preparados de acordo com as seções 4.3.1 e 4.3.2 e a técnica para a medida foi realizada de acordo com a seção 4.4.12 desta dissertação. Todos os filmes foram preparados com o mesmo volume de 100  $\mu\text{L}$  à temperatura de 30°C controlada na estufa. As medidas foram realizadas em dois ciclos, no primeiro variamos a tensão de 0 a 2 volts e, no segundo de 0 a 1 volts, monitorando a variação da corrente (A). Os resultados experimentais obtidos podem ser vistos na Seção 10.2. Os valores de condutividade calculados para o primeiro e segundo ciclo estão apresentados na Tabela 21 e na Tabela 22 a seguir.

Tabela 21 - Parâmetros das medidas de condutividade ( $\sigma$ ) para o ciclo de 0 a 2V.

Amostras	Espessura média (nm)	Desvio padrão (nm)	0 a 2V		
			R T ( $\Omega$ )	$\rho$ M ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$\sigma$ $\mu$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
LaPPS 10	75,8	38,1	0,378	2,86	0,349
LaPPS79.10	32,7	6,5	0,0657	0,215	4,66
LaPPS79.10+AuNPs	43,8	13,4	0,230	1,01	0,922
LaPPS89.10	31,6	8,7	0,0502	0,159	6,31
LaPPS89.10+AuNPS	31,1	13,1	0,421	1,31	0,765

Fonte: A Autora (2021).

Tabela 22 – Parâmetros das medidas de condutividade ( $\sigma$ ) para o ciclo de 0 a 1V.

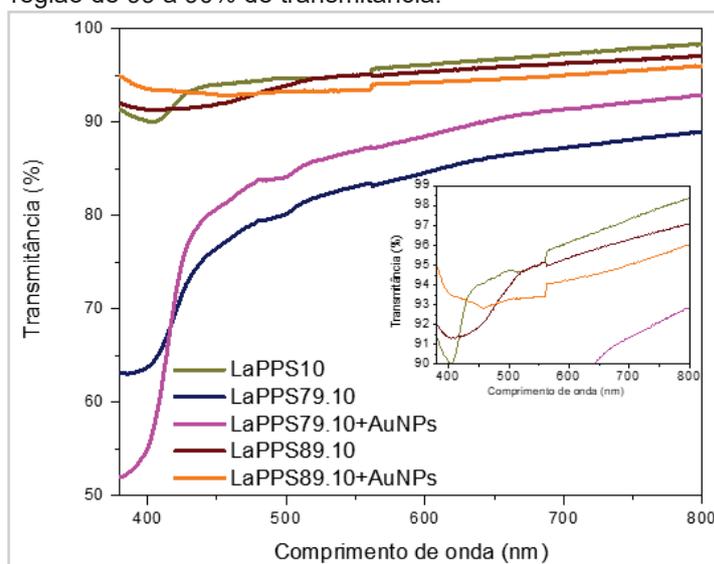
Amostras	Espessura média (nm)	Desvio padrão (nm)	0 a 1V		
			R T ( $\Omega$ )	$\rho$ M ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$\sigma$ $\mu$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
LaPPS 10	75,8	38,1	0,263	1,99	0,502
LaPPS79.10	32,7	6,5	0,461	2,86	0,665
LaPPS79.10+AuNPs	43,8	13,4	0,386	1,69	0,592
LaPPS89.10	31,6	8,7	0,246	0,78	0,129
LaPPS89.10+AuNPS	31,1	13,1	0,445	1,38	0,723

Fonte: A Autora (2021).

Sabe-se que a espessura e interação interfacial das camadas ativas influenciam consideravelmente a eficiência do dispositivo fotovoltaico orgânico [158,178]. Além disso a massa molar dos polímeros pode exercer influência no transporte de carga, uma vez que estão diretamente associadas ao alargamento da banda de absorção do espectro visível, que ocorreu para os copolímeros de fluoreno. Como já apresentado, a escolha do solvente, o método de deposição dos filmes e os substituintes que há nos polímeros pode influenciar na formação das estruturas ordenadas e na transparência do material. A importância de saber modular esses parâmetros, para garantir a reprodutibilidade do método, é o que permite a aplicação de um polímero em OPV de escala industrial. Nos testes iniciais a monocamada

dos filmes apresentou espessura com aproximadamente 30 nm, e com uma transmitância na ordem variando de 80% a 90%, como mostra a Figura 61 a seguir.

Figura 61 – Espectro de transmitância (%T) no UV-vis dos filmes depositados em substrato de vidro+FTO. Inset na região de 99 a 90% de transmitância.



Os resultados das medidas de condutividade e de transmitância mostram que os polímeros e nanocompósitos sintetizados possuem caráter de um semicondutor, pois os valores de condutividade estão da ordem de  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para os filmes finos e transparentes, que possuem %T acima de  $\sim 80\%$  em 550 nm. Os dois nanocompósitos apresentaram valores mais reproduzíveis nos dois ciclos, indicando que as AuNPs podem estar estabilizando melhor o transporte de carga no material, e mantendo a condutividade relativamente constante nos ciclos de tensão sob a variação da corrente. Todos os materiais apresentam bandas de absorção e emissão na região do espectro visível, o que favorece a aplicação em dispositivos OPV. Sabe-se que a morfologia fibrilar supramolecular e interconectada, adotada pelo nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs, pode favorecer o transporte de carga do OPV devido a melhor interação polímero:ouro, que se traduz na melhor estabilização dos valores de condutividade, quando comparado com os polímeros LaPPS79.10 e LaPPS89.10 (que podem ter sofrido degradação no primeiro ciclo e diminuíram o valor da condutividade no segundo ciclo). De um modo geral, os resultados obtidos nesta pesquisa traduzem excelentes valores para um primeiro teste de aplicação dos nanocompósitos em OPV devido à constância nos resultados obtidos e discutidos nesta dissertação.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um novo método sintético para a inclusão direta de AuNPs em uma cadeia polimérica é apresentado. Nanopartículas de ouro (AuNPs) passivadas por ligação direta aos copolímeros de fluoreno perfeitamente alternados foram sintetizadas e exaustivamente caracterizadas quanto à sua estrutura química, morfologia, propriedades térmicas e fotofísicas no estado sólido.

Cinco estruturas foram usadas no estudo:

- a) o precursor de polifluoreno poli [(9,9-dihexil-9H-fluoreno)] (LaPPS10)
- b) seu derivado de tiol poli [(6,6'-(9',9'-dihexil-9H,9'H-[2,2'-bifluoreno-(0,9:0,1)]-9,9-diil)bis-(hexano-1-tiol)] (LaPPS79.10),
- c) o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs,
- d) O copolímero D-A poli[6,6'-(2-(7-(9,9-di-hexil-9H-fluoren-2-il) [0,4] benzo[c] [1,2,5] tiadiazol-4-il) [0,5] -9H-fluoreno-9,9-diil) [0,1] bis(hexano-1-tiol)] (LaPPS89.10)
- e) O nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs.

Os grupos tiol ligados às ramificações de hexil do precursor de polifluoreno forneceram o sítio para a fixação de AuNPs. As AuNPs com tamanho ( $3,5 \pm 1,3$  nm) foram sintetizadas diretamente na matriz do polímero LaPPS79.10 formando uma rede supramolecular fibrilar interconectada (semelhante a uma fita) através da adaptação do método de Brust. A incorporação das nanopartículas proporcionou uma resistência térmica e estabilização da condutividade ao polímero puro.

Em resumo, os resultados mais expressivos são os seguintes: (I) O método sintético é simples e reproduzível. (II) A inclusão dos AuNPs trouxe modificações drásticas na morfologia em relação ao polímero original (LaPPS10), incluindo a indução de uma rede supramolecular apresentando diversos micro domínios organizados, tanto no derivado intermediário de tiol (LaPPS79.10) como no nanocompósito final (LaPPS79.10 + AuNPs). Estes consistiam em morfologias do tipo: pacote, palha, folha lenticular, fibrilas e nanofios tipo feixe de palha, tudo devido aos diferentes arranjos adotados pelas cadeias com o empilhamento  $\pi - \pi$ , levando à interação intra e intercadeia como descritas e correlacionadas por medidas de DRX, MEV e MET.

Para o LaPPS10, um mecanismo AIE forneceu a forte emissão no estado sólido, mas para o derivado de tiol, a organização da cadeia com morfologia de “folha lenticular” levou a um mecanismo ACQ. Para o nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs, o efeito de acoplamento da ressonância plasmônica-molecular foi predominante na absorção, enquanto uma extinção de emissão foi processada e justificada devido ao efeito Au-SPR.

Em relação do copolímero D-A LaPPS89.10 foi possível observar o perfil espectral de duas bandas de absorção referentes a transição  $\pi - \pi^*$  (316 nm) e a ICT (430 nm), apresentando também duas bandas de emissão quando excitado em 378 nm, a saber: 468 nm e 569 nm. Foi observado um forte efeito de auto-absorção associado à correção do espectro de PL pelo  $I_0$ . No DRX os picos correspondentes a ordenação do LaPPS89.10 se assemelha ao polímero precursor, LaPPS10.

A inclusão das AuNPs ocasionou no acoplamento da Au-SPR à ICT no nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs, levando à formação de outras bandas de absorção em 330 nm, 518 nm e em 567 nm, devido ao forte acoplamento de ressonância plasmon-molécula. Contudo, um efeito muito interessante e ainda considerado fronteira do conhecimento na literatura foi observado para o LaPP89.10+AuNPs, que não apresentou o perfil de bandas de emissão no espectro da PL. Esse efeito pode indicar que a interferência da Au-SPR ocorre de modo tão efetivo que ocasiona na modificação na forma espectral de emissão do fluoróforo, ou seja, tanto a ICT (processo de excitação dos elétrons do HOMO→LUMO+4) quanto a transição radiativa do estado excitado para o fundamental, podem sofrer com a interação da Au-SPR. Outro efeito muito interessante foi o aumento em 50% da eficiência de emissão do LaPP89.10+AuNPs ao homopolímero precursor LaPPS10, o fenômeno conhecido como *plasmon-enhanced fluorescence* e considerado a fronteira do conhecimento na modulação dos efeitos de acoplamento de plasmon-molécula na absorção e ou na emissão.

Quanto à morfologia, as AuNPs na matriz do LaPPS89.10 favoreceram o surgimento um pico no DRX em  $2\theta = 31,6^\circ$  com distância interplanar de 2,8 Å. Até o momento não foram encontradas referências que atribuam esse pico à uma morfologia preferencial do copolímero(fluoreno-benzotiadiazol) e nem às AuNPs. O tamanho do cristalito das AuNPs foi calculado e apresentou um tamanho de 2,82 nm.

Estes resultados inéditos colaboram com a hipótese de que inclusão das AuNPs pode estar favorecendo uma mudança de conformação em estado sólido do nanocompósito LaPPS89.10+AuNPs de um modo tão efetivo que reflete nas propriedades fotofísica e morfológicas do nanocompósito. O uso de mais técnicas de caracterização como MEV e MET para o estudo da morfologia adotada pelos polímeros e nanocompósitos, e as medidas de RAMAM e XPS podem colaborar para o melhor entendimento do efeito da transmissão de energia e da formação dos estados hibridizados, podendo gerar mais informações sobre os nanocompósitos e esclarecer as hipóteses observadas nesta pesquisa para o LaPP89.10+AuNPs.

Em especial, a ordenação fibrilar com alta absorção no estado sólido, a auto-absorção desprezível, a eficiência de baixa emissão e a ausência de agregação no LaPPS79.10+AuNPs tornam este produto um forte candidato para dispositivos OPV, porque juntos podem colaborar para reduzir a recombinação dos portadores de carga dos éxcitons dissociados, favorecendo o transporte da carga pelo dispositivo.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante dos resultados obtidos nesta pesquisa, e das potencialidades que os filmes dos nanocompósitos LaPPS79.10+AuNPs e LaPPS89.10+AuNPs em futuras aplicações de dispositivos OPV, faz-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- a) Realizar a síntese e caracterização do nanocompósito LaPPS90.10+AuNPs, tendo em vista que era o objetivo de estudo desta dissertação, mas por motivos que fogem ao nosso controle não foi possível realizá-la. As informações correspondentes ao LaPPS90.10 encontram-se na Seção 10.3.
- b) Estudo complementar das morfologias do LaPPS89.10+AuNPs e do polímero LaPPS89.10, comparando com o polímero sem tiol LaPPS10 e o LaPPS54 (copolímero D-A de fluoreno-benzotiadiazol com hexilas) por MEV, MET e EDS;
- c) Estudo do mecanismo de transferência de energia que ocorre nos nanocompósitos pelas técnicas de RAMAN, XPS e medidas fotofísicas;
- d) Estudo da aplicação do nanocompósito LaPPS79.10+AuNPs em blindagem eletromagnética de equipamentos e aeronaves, devido ao efeito de aumento da absorção observado para este nanocompósito.;
- e) Estudo de diferentes arquiteturas de células solares aplicando os materiais sintetizado como camada ativa. Variando a espessura e calculando a eficiência de conversão da energia absorvida em energia elétrica;
- f) Estudo dos nanocompósitos em sensores de gases e líquidos à base de fibra óptica, monitorando as variações do índice de refração da fibra quando recoberta com os nanocompósitos e em contato com os analitos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zarbin, A.J.G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- [2] Bayda, S.; Adeel, M.; et al. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine. **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 1–15, 2020.
- Jennifer Williams Lycurgus of Sparta: Life & Laws.
- Solutions, L.B. Transparente OLED Signage Toucscreen.
- Corporation, O. The Space Elevator Construction Concept | News | Obayashi Global.
- [6] Brust, M.; Fink, J.; et al. Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. **J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.**, p. 1655–1656, 1995.
- [7] Brust, M.; Walker, M.; et al. Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 801–802, 1994.
- [8] Chen, H.; Ming, T.; et al. Plasmon-molecule interactions. **Nano Today**, v. 5, n. 5, p. 494–505, 2010.
- [9] Murphy, C.J.; Sau, T.K.; et al. Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 29, p. 13857–13870, 2005.
- [10] Hamamoto, M.; Yagyu, H. Two-phase Brust-Schiffrin synthesis of gold nanoparticles dispersion in organic solvent on glass microfluidic device. **2017 IEEE 17th International Conference on Nanotechnology, NANO 2017**, n. d, p. 632–635, 2017.
- [11] Tianimoghadam, S.; Salabat, A. A microemulsion method for preparation of thiol-functionalized gold nanoparticles. **Particuology**, v. 37, p. 33–36, 2018.
- [12] Priyadarshini, E.; Pradhan, N. Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: A review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 238, p. 888–902, 2017.
- [13] Astruc, D.; Daniel, M.C.; et al. Dendrimers and gold nanoparticles as exo-receptors sensing biologically important anions. **Chemical Communications**, n. 23, p. 2637–2649, 2004.
- [14] Shi, X.; Wang, S.; et al. Dendrimer-entrapped gold nanoparticles as a platform for cancer-cell targeting and imaging. **Small**, v. 3, n. 7, p. 1245–1252, 2007.
- [15] Kong, B.S.; Geng, J.; et al. Layer-by-layer assembly of graphene and gold nanoparticles by vacuum filtration and spontaneous reduction of gold ions. **Chemical Communications**, n. 16, p. 2174–2176, 2009.
- [16] Goncalves, G.; Marques, P.A.A.P.; et al. Surface modification of graphene nanosheets with gold nanoparticles: The role of oxygen moieties at graphene surface on gold nucleation and growth. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 20, p. 4796–4802, 2009.
- [17] Jawad, M.; Khan, A.F.; et al. Effect of gold nanoparticles on transmittance and conductance of graphene oxide thin films and efficiency of perovskite solar cells. **Applied Nanoscience (Switzerland)**, v. 10, n. 2, p. 485–497, 2020.
- [18] Mohan, K.; Sundararaj, S.; et al. Experimental analysis on refrigeration system using CNT, gold & HAUCL4 nano fluids. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2020.

- [19] Jiang, L.; Gao, L. Modified carbon nanotubes: An effective way to selective attachment of gold nanoparticles. **Carbon**, v. 41, n. 15, p. 2923–2929, 2003.
- [20] Brust, M.; Kiely, C.J.; et al. C60 mediated aggregation of gold nanoparticles [9]. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 47, p. 12367–12368, 1998.
- [21] Sudeep, P.K.; Ipe, B.I.; et al. Fullerene-Functionalized Gold Nanoparticles. A Self-Assembled Photoactive Antenna-Metal Nanocore Assembly. **Nano Letters**, v. 2, n. 1, p. 29–35, 2002.
- [22] Jia, H.; Guo, Q.; et al. Thermally Driven Diffusion of a Magic Number Gold–Fullerene Cluster on a Au(111) Surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 18, p. 9990–9995, 2020.
- [23] Shenhar, R.; Norsten, T.B.; et al. Polymer-mediated nanoparticle assembly: Structural control and applications. **Advanced Materials**, v. 17, n. 6, p. 657–669, 2005.
- [24] Inagaki, C.S.; Oliveira, M.M.; et al. Direct and one-step synthesis of polythiophene/gold nanoparticles thin films through liquid/liquid interfacial polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 516, p. 498–510, 2018.
- [25] Alexandridis, P. Gold Nanoparticle Synthesis, Morphology Control, and Stabilization Facilitated by Functional Polymers. **Chemical Engineering and Technology**, v. 34, n. 1, p. 15–28, 2011.
- [26] Nadal, E.; Barros, N.; et al. In situ synthesis of gold nanoparticles in polymer films under concentrated sunlight: Control of nanoparticle size and shape with solar flux. **Reaction Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 2, p. 330–341, 2020.
- [27] Online, V. 2008 Gold : Chemistry , Materials and Catalysis Issue Please take a look at the full table of contents to access the. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 1909–30, 2008.
- [28] Sano, M.; Pope, M.; et al. Electroluminescence and Band Gap in Anthracene. **J. Chem. Phys.**, v. 43, p. 2920–2021, 1964.
- [29] Akcelrud, L. Electroluminescent polymers. **Polym. Sci.**, v. 28, p. 875–962, 2003.
- [30] Oliveira, H.P.M. De; Cossello, R.F.; et al. Dispositivos Poliméricos Eletroluminescentes. **Quim. Nova**, v. 29, n. 2, p. 277–286, 2006.
- [31] Faez, R.; Reis, C.; et al. Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, v. 11, p. 13–18, 2000.
- [32] Heeger, Alan J. ; MacDiarmid, Alan G. ; Shirakawa, H. Advanced Information - The Nobel Prize in Chemistry 2000. **Nobel Media AB 2019**, p. 1–16, 1974.
- [33] Rocha-filho, R.C. Nobel 2000 - Polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 12, p. 11–14, 2000.
- Nowacki, B.F. (2011). Síntese, Caracterização e Propriedades Fotofísicas de Copolímeros Contendo Unidades Fluoreno, Fenileno e Tiofeno.
- [35] Pecher, J.; Mecking, S. Nanoparticles of conjugated polymers. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 10, p. 6260–6279, 2010.
- [36] Mascheroni, J.M.; Barbosa, A.M.N.; et al. Mapeamento dos principais segmentos do ecossistema de fotônica no Brasil. p. 147, 2020.
- [37] Das, R. Electronics Reshaped : How Flexible , Stretchable and Structural Electronics is Unleashing New Design Freedoms How IDTechEx helps its customers Supporting you at each crucial decision

making step. 2021.

[38] Only, S. Printed , Organic and Flexible Electronics 2020-2030 : Forecasts , Technologies , Markets IDTechEx provides clarity on emerging technologies Reports | Subscriptions | Consulting | Events | Journals | Webinars. 2020.

Glislere, A.P. (2020). Correlações Entre Estrutura , Morfologia E Propriedades Quiro-Ópticas De Copolímeros De Fluoreno.

[40] Das, P.; Fatehbashar zad, P.; et al. Multifunctional Magnetic Gold Nanomaterials for Cancer. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 9, p. 995–1010, 2019.

[41] Cao, J.; Sun, T.; et al. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 195, p. 332–351, 2014.

[42] Dhar, S.; Maheswara Reddy, E.; et al. Natural gum reduced/stabilized gold nanoparticles for drug delivery formulations. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 33, p. 10244–10250, 2008.

[43] Suárez, P.L.; García-Cortés, M.; et al. Functionalized phosphorescent nanoparticles in (bio)chemical sensing and imaging – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1046, p. 16–31, 2019.

[44] Shan, J.; Chen, J.; et al. Optical properties of thermally responsive amphiphilic gold nanoparticles protected with polymers. **Langmuir**, v. 22, n. 2, p. 794–801, 2006.

[45] Akerdi, A.G.; Bahrami, S.H. Journal of Environmental Chemical Engineering Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds : A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103283, 2019.

[46] Alex, S.; Tiwari, A. Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, properties and applications-A review. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 3, p. 1869–1894, 2015.

[47] Wang, D.H.; Kim, D.Y.; et al. Enhancement of Donor-Acceptor Polymer Bulk Heterojunction Solar Cell Power Conversion Efficiencies by Addition of Au Nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 123, n. 24, p. 5633–5637, 2011.

[48] Lim, E.L.; Yap, C.C.; et al. A review of recent plasmonic nanoparticles incorporated P3HT: PCBM organic thin film solar cells. **Organic Electronics**, v. 36, p. 12–28, 2016.

[49] Rajender, I.; Abdullah, B.; et al. **Engineering Materials Self-standing Substrates Materials and Applications**. 2020.

[50] Saini, P., Aror, M. Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers, Graphene and Carbon Nanotubes. In: **New Polymers for Special Applications**. 2012, p. 71–112.

[51] Kim, J.K.; Ahn, H. Fabrication and characterization of polystyrene/gold nanoparticle composite nanofibers. **Macromolecular Research**, v. 16, n. 2, p. 163–168, 2008.

[52] Li, J.; Liu, H.; et al. Flexible, conductive, porous, fibrillar polymer-gold nanocomposites with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 5, p. 1095–1105, 2017.

[53] International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC **Gold Book: Compendium of Chemical Terminology**. 2014.

- [54] Oliveira, H.P.M. De; Cossello, R.F.; et al. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 277–286, 2006.
- [55] Casseiro, S. de M. Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos. **Universidade Federal do Paraná (UFPR)**, p. 144, 2013.
- [56] Bernardinelli, O.D.; Casseiro, S.M.; et al. Correlations between conjugation length, macromolecular dynamics, and photophysics of phenylene-vinylene/aliphatic multiblock copolymers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 20, p. 5993–6002, 2012.
- [57] Deus, J.F. De; Souza, G.P.; et al. Relaxations of poly(methyl methacrylate) probed by covalently attached anthryl groups. **Macromolecules**, v. 37, n. 18, p. 6938–6944, 2004.
- [58] Rodrigues, P.C.; Grova, I.; et al. Photophysical and photovoltaic properties of a PPV type copolymer containing alternated fluorene and thiophene units. **Journal of Polymer Research**, v. 19, n. 3, 2012.
- [59] Tuncel, D.  $\pi$ -Conjugated nanostructured materials: preparation, properties and photonic applications. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 1, p. 19–33, 2018.
- [60] Turchetti, D.A.; Nolasco, M.M.; et al. Light emission of a polyfluorene derivative containing complexed europium ions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 39, p. 26238–26248, 2015.
- [61] Abbel, R.; Schenning, A.P.H.J.; et al. Fluorene-based materials and their supramolecular properties. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 47, n. 17, p. 4215–4233, 2009.
- Nowacki, B.F. (2015). Polímeros Quirais Conjugados para Aplicação em Metamateriais.
- [63] Liu, B.; Zhang, H.; et al. Effect of solvent aromaticity on poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) chain solution behavior and film condensed state structure. **Polymer**, v. 185, n. September, p. 121986, 2019.
- [64] Chen, S.H.; Su, A.G.; et al. Crystalline forms and emission behavior of poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). **Macromolecules**, v. 38, n. 2, p. 379–385, 2005.
- [65] Liu, C.; Wang, Q.; et al. Morphology and structure of the  $\beta$  phase crystals of monodisperse polyfluorenes. **Macromolecules**, v. 46, n. 8, p. 3025–3030, 2013.
- [66] Hayashi, S.; Inagi, S.; et al. Macrostructural order and optical properties of polyfluorene-based polymer films. **Polymer Journal**, v. 42, n. 9, p. 772–775, 2010.
- [67] Grell, M.; Bradley, D.D.C.; et al. Interplay of physical structure and photophysics for a liquid crystalline polyfluorene. **Macromolecules**, v. 32, n. 18, p. 5810–5817, 1999.
- [68] Zhang, H.; Li, T.; et al. Effect and Mechanism of Solvent Properties on Solution Behavior and Films Condensed State Structure for the Semi-rigid Conjugated Polymers. **Chinese J. Polym. Sci.**, n. 39, p. 796–814, 2021.
- [69] Araki, K. Estratégia supramolecular para a nanotecnologia. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1484–1490, 2007.
- [70] Mattia, E.; Otto, S. Supramolecular systems chemistry. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 2, p. 111–119, 2015.
- [71] Purrello, R. Lasting chiral memory. **Nature Materials**, v. 2, n. 4, p. 216–217, 2003.
- [72] Hawkins, S.A. More than the sum of its parts. **Ulster Medical Journal**, v. 77, n. 1, p. 43–50, 2008.

- [73] Badjić, J.D.; Nelson, A.; et al. Multivalency and cooperativity in supramolecular chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, n. 9, p. 723–732, 2005.
- [74] Ahumada, M.; Lazurko, C.; et al. **Fundamental concepts on surface chemistry of nanomaterials**. Elsevier Inc., 2019.
- [75] J.-M. Lehn Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture)\*\*. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 24, n. 10, p. 799–810, 1985.
- [76] Keita, H.; Guzelturk, B.; et al. Construction of multi-layered white emitting organic nanoparticles by clicking polymers. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 39, p. 10277–10284, 2015.
- [77] Mullekom H.A.M., van; J.A.J.M., V.; et al. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 32, p. 1–40, 2001.
- [78] Zanlorenzi, C.; Cassemiro, S.M.; et al. Photophysical Behavior of Block Copolymers Containing EDOT, Thiophene, and Benzodiathiazole Units Linked to Fluorene. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 54, p. 908–915, 2016.
- [79] Cassemiro, S. de M. Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos. p. 144, 2013.
- [80] Rodrigues, P.C.; Berlim, L.S.; et al. Electronic structure and optical properties of an alternated fluorene-benzothiadiazole copolymer: Interplay between experimental and theoretical data. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 14, p. 3681–3690, 2012.
- [81] Beaujuge, P.M.; Amb, C.M.; et al. Spectral engineering in  $\pi$ -conjugated polymers with intramolecular donor-acceptor interactions. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 11, p. 1396–1407, 2010.
- [82] Liu, S.; Bao, X.; et al. Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene and Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Based Donor- $\pi$ -Acceptor Conjugated Polymers for High Performance Solar Cells by Rational Structure Modulation. **Macromolecules**, v. 48, n. 9, p. 2948–2957, 2015.
- [83] Bundgaard, E.; Krebs, F.C. Low-band-gap conjugated polymers based on thiophene, benzothiadiazole, and benzobis(thiadiazole). **Macromolecules**, v. 39, n. 8, p. 2823–2831, 2006.
- [84] Oh, H.S.; Liu, S.; et al. Chiral poly(fluorene-alt-benzothiadiazole) (PFBT) and nanocomposites with gold nanoparticles: Plasmonically and structurally enhanced chirality. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 49, p. 17346–17348, 2010.
- [85] Pu, K.Y.; Li, K.; et al. Multicolor conjugate polyelectrolyte/peptide complexes as self-assembled nanoparticles for receptor-targeted cellular imaging. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 24, p. 6736–6741, 2010.
- Pereira, J.C. (2016). Crescimento de nanopartículas de ouro em superfície de sílica com posterior deposição do grupo luminescente para futura aplicação em sensores óticos.
- [87] Kelly, K.L.; Coronado, E.; et al. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **668 J. Phys. Chem. B**, p. 668–677, 2003.
- [88] M.C. Daniel, D.A. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related

properties, and applications toward. **Chem. Rev.**, v. 104, p. 293–346, 2004.

[89] Klimpovuz, C.R.; Oliveira, M.M. 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) and heat treatment: a novel and simple route for gold nanoparticles anchored on silica substrate. **Chemical Papers**, v. 75, p. 2639–2646, 2021.

[90] Birtcher, R.C.; Donnelly, S.E.; et al. Nanoparticle ejection from gold during ion irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 215, p. 69–75, 2004.

[91] Torimoto, T.; Okazaki, K.I.; et al. Sputter deposition onto ionic liquids: Simple and clean synthesis of highly dispersed ultrafine metal nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 24, p. 0–3, 2006.

[92] Menazea, A.A.; Ahmed, M.K. Wound healing activity of Chitosan/Polyvinyl Alcohol embedded by gold nanoparticles prepared by nanosecond laser ablation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1217, p. 128401, 2020.

[93] Tangeysh, B.; Moore Tibbetts, K.; et al. Gold nanoparticle synthesis using spatially and temporally shaped femtosecond laser pulses: Post-irradiation auto-reduction of aqueous  $[\text{AuCl}_4]^-$ . **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 36, p. 18719–18727, 2013.

[94] Sakamoto, M.; Fujistuka, M.; et al. Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 10, n. 1, p. 33–56, 2009.

[95] Unal, I.S.; Demirbas, A.; et al. One step preparation of stable gold nanoparticle using red cabbage extracts under UV light and its catalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 204, p. 111800, 2020.

[96] Krinke, T.J.; Deppert, K.; et al. Microscopic aspects of the deposition of nanoparticles from the gas phase. **Journal of Aerosol Science**, v. 33, n. 10, p. 1341–1359, 2002.

[97] Lee, J.; Kim, H.; et al. Controlled Enhancement in Hole Injection at Gold-Nanoparticle-on-Organic Electrical Contacts Fabricated by Spark-Discharge Aerosol Technique. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2019.

[98] Brust, M.; Walker, M.; et al. Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 801–802, 1994.

[99] Turkevich, J.; Stevenson, P.C.; et al. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, n. c, p. 55–75, 1951.

[100] Tyagi, H.; Kushwaha, A.; et al. A Facile pH Controlled Citrate-Based Reduction Method for Gold Nanoparticle Synthesis at Room Temperature. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, 2016.

[101] Kimling, J.; Maier, M.; et al. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 32, p. 15700–15707, 2006.

[102] Shankar, S.S.; Rai, A.; et al. Biological synthesis of triangular gold nanoprisms. **Nature Materials**, v. 3, n. 7, p. 482–488, 2004.

[103] Rodríguez-Fernández, J.; Pérez-Juste, J.; et al. Seeded growth of submicron Au colloids with quadrupole plasmon resonance modes. **Langmuir**, v. 22, n. 16, p. 7007–7010, 2006.

- [104] Ziegler, C.; Eychmüller, A. Seeded growth synthesis of uniform gold nanoparticles with diameters of 15-300 nm. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4502–4506, 2011.
- [105] Bastús, N.G.; Comenge, J.; et al. Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: Size focusing versus ostwald ripening. **Langmuir**, v. 27, n. 17, p. 11098–11105, 2011.
- [106] Stoeva, S.; Klabunde, K.J.; et al. Gram-scale synthesis of monodisperse gold colloids by the solvated metal atom dispersion method and digestive ripening and their organization into two- and three-dimensional structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 10, p. 2305–2311, 2002.
- [107] Prasad, B.L.V.; Stoeva, S.I.; et al. Digestive-ripening agents for gold nanoparticles: Alternatives to thiols. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 4, p. 935–942, 2003.
- [108] Prasad, B.L.V.; Stoeva, S.I.; et al. Digestive ripening of thiolated gold nanoparticles: The effect of alkyl chain length. **Langmuir**, v. 18, n. 20, p. 7515–7520, 2002.
- [109] Yi, C.; Song, B.; et al. Fluorescent sensor of fluorene derivatives having phosphonic acid as a fluorogenic ionophore: Synthesis and static quenched properties for Fe(III). **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 37, p. 5119–5123, 2014.
- [110] Kim, S.H.; Singu, B.S.; et al. Synthesis and surface modification of hybrid multiblock gold-nickel-poly pyrrole nanorods by poly(fluorene) and their optical properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 30, p. 174–182, 2015.
- [111] CASANOVA, M.C.R. Síntese , caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis Síntese , caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis. **Dissertação, IQ-USP**, p. 1–87, 2010.
- [112] Shan, J.; Tenhu, H. Recent advances in polymer protected gold nanoparticles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Communications**, n. 44, p. 4580–4598, 2007.
- [113] Shah, S.; Eyler, A.; et al. **Electrostatically driven self-assembled nanoparticles and coatings**. Elsevier Inc., 2020.
- [114] Balazs, A.C.; Emrick, T.; et al. Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet. **Science**, v. 314, n. 5802, p. 1107–1110, 2006.
- [115] Oh, H.S.; He, G.S.; et al. Manipulating nanoscale interactions in a polymer nanocomposite for chiral control of linear and nonlinear optical functions. **Advanced Materials**, v. 26, n. 10, p. 1607–1611, 2014.
- [116] Atvars, T.D.Z. Espectroscopia Eletrônica de Absorção. **Chemkeys - Liberdade para aprender**, n. Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA), p. 1–9, 2002.
- Turchetti, D.A. (2011). Síntese, Caracterização e Propriedades Eletro-ópticas de Polímeros Conjugados Contendo Fluoreno e Bpiridina e seu Complexo com Európio.
- [118] Mei, J.; Hong, Y.; et al. Aggregation-Induced Emission : The Whole Is More Brilliant than the Parts. p. 5429–5479, 2014.
- [119] Jones, R.G.; Kahovec, J.; et al. **Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature**. 2008.
- Chen, Y., Lam, J.W.Y., Kwok, R.T.K., Liu, B., & Tang, B.Z. (2019). Aggregation-induced emission:

Fundamental understanding and future developments. *Materials Horizons*, 6(3) , 428–433.

[121] Luo, J.; Xie, Z.; et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. v. 381, p. 1740–1741, 2001.

[122] Campos, E.C.G.; Turchetti, D.A.; et al. Solvent-induced terbium-emission in a fluorene-coterpypyridine metallo-polymer. **Polymer**, v. 229, n. July, p. 123990, 2021.

Hong, Y., Lam, J.W.Y., & Tang, B.Z. (2009). Aggregation-induced emission: Phenomenon, mechanism and applications. *Chemical Communications*, (29) , 4332–4353.

[124] Ren, Y.; Lam, J.W.Y.; et al. Enhanced emission efficiency and excited state lifetime due to restricted intramolecular motion in silole aggregates. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 3, p. 1135–1140, 2005.

Klimpovuz, C.R. (2020). Nanocompósito de Nanopartículas de Ouro com Copolímero de Fluoreno Quiral: Síntese e Avaliação de Propriedades Fotofísicas.

[126] Kale, S.K.; Parishwad, G. V.; et al. Emerging Agriculture Applications of Silver Nanoparticles. **ES Food & Agroforestry**, p. 1–3, 2021.

[127] Chen, H.; Ming, T.; et al. Plasmon — molecule interactions. **Nano Today, Elsevier**, v. 5, p. 494–505, 2010.

[128] Ozel, T.; Hernandez-Martinez, P.L.; et al. Observation of selective plasmon-exciton coupling in nonradiative energy transfer: Donor-selective versus acceptor-selective plexcitons. **Nano Letters**, v. 13, n. 7, p. 3065–3072, 2013.

[129] Yu, H.; Peng, Y.; et al. Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications. **npj Computational Materials**, v. 45, n. December 2018, p. 1–14, 2019.

[130] Fan, C.; Wang, S.; et al. Beyond superquenching: Hyper-efficient energy transfer from conjugated polymers to gold nanoparticles. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 100, n. 11, p. 6297–6301, 2003.

[131] Morfa, A.J.; Rowlen, K.L.; et al. Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 1, p. 013504, 2008.

[132] Grattan, K.T.V.; Sun, T. Fiber optic sensor technology: An overview. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 82, n. 1, p. 40–61, 2000.

[133] Li, J.; Liu, H.; et al. Flexible, conductive, porous, fibrillar polymer-gold nanocomposites with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 5, p. 1095–1105, 2017.

[134] Cao, J.; Sun, T.; et al. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 195, p. 332–351, 2014.

[135] Miyaura, N.; Yamada, K.; et al. Novel and convenient method for the stereo- and regio-specific synthesis of conjugated alkenes and alkyne via the palladium-catalyzed cross-coupling reaction of 1-alkenylboranes with bromoalkenes and bromoalkynes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 4, p. 972–980, 1985.

[136] Johansson Seechurn, C.C.C.; Kitching, M.O.; et al. Palladium-catalyzed cross-coupling: A historical contextual perspective to the 2010 nobel prize. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 51, n.

21, p. 5062–5085, 2012.

[137] Heck, R.F.; Negishi, E.I.; et al. Cross-coupling reactions of organoboranes: An easy way for C-C bonding. **Nobel Lectures: Chemistry: 2006 - 2010**, p. 404–433, 2014.

Lecture, N. (2013). Cross-Coupling Reactions of Organoboranes : An Easy Way for Carbon-Carbon Bonding Akira Suzuki. *Lecture, Nobel*.

[139] Sahu, D.; Chu, H.C.; et al. Surface modification of gold nanorods by grafting fluorene-based conjugated copolymers containing thiol-pendants. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 213, n. 15, p. 1550–1558, 2012.

[140] Wang, X.; Wang, G.; et al. Highly sensitive and selective chemosensors for d-fructose based on electrostatic interaction in aqueous solution. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 171–172, p. 486–491, 2012.

[141] Zeysing, B.; Gosch, C.; et al. Protecting groups for thiols suitable for Suzuki conditions. **Organic Letters**, v. 2, n. 13, p. 1843–1845, 2000.

[142] Campbell, T.W.; Campbell, T.W. The Wittig Reaction. v. 1969, n. 3, p. 5–7, 1969.

[143] Thomas, B.; Augusto, J.; et al. Synthesis of Fused Pyridines under Neutral Conditions. n. 3, p. 176–177, 1979.

[144] Cabello, J.A.; Campelo, J.M.; et al. as a New Catalyst. v. XV, n. 14, p. 5195–5197, 2020.

[145] Yu, M.N.; Soleimaninejad, H.; et al. Photophysical and Fluorescence Anisotropic Behavior of Polyfluorene  $\beta$ -Conformation Films. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 2, p. 364–372, 2018.

[146] Goudappagouda; Chithiravel, S.; et al. Seeded on-surface supramolecular growth for large area conductive donor-acceptor assembly. **Chemical Communications**, v. 51, n. 52, p. 10439–10442, 2015.

Ferreira, T. & Rasband, W. (2012). ImageJ User Guide. *Image J*, 1.46r, 198.

[148] INMETRO **Análise dimensional de nanomateriais utilizando microscopia eletrônica**. 2017.

[149] Shang, J.; Gao, X. Nanoparticle counting: Towards accurate determination of the molar concentration. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 21, p. 7267–7278, 2014.

[150] Liu, X.; Atwater, M.; et al. Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 58, n. 1, p. 3–7, 2007.

[151] Carey, F.A. **Química orgânica**. 2011.

[152] T.W. GRAHAM SOLOMONS; (University of South Florida); Craig B. Fryhle; (Pacific Lutheran University); et al. **Organic Chemistry**. 2016.

[153] Kim, S.H.; Singu, B.S.; et al. Synthesis and surface modification of hybrid multiblock gold-nickel-polypyrrole nanorods by poly(fluorene) and their optical properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 30, n. May, p. 174–182, 2015.

Fernholm, A. (2010). A Powerful Tool for Chemists. *The Nobel Prize In Chemistry, (1912)*, 7.

Turchetti, D.A. (2015). Síntese e caracterização de sistemas poliméricos conjugados contendo íon európio: correlações entre estrutura, super- estrutura e propriedades eletro-ópticas.

[156] Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; et al. **Silverstein - Spectrometric Identification of Organic**

**Compun.pdf**. 2005.

[157] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; et al. **Introdução a Espectroscopia**. 2010.

Inagaki, C.S. (2018). Filmes finos e transparentes de nanocompósito entre politiofeno, nanopartículas de ouro e nanoestruturas e carbono: preparação, caracterização e aplicação.

[159] Canevarolo Jr, S, V. **CIÊNCIA DOS POLÍMEROS**. 2006.

[160] Wang, D.; Mu, X.; et al. Nano-bridge effects of carbon nanotubes on the properties reinforcement of two-dimensional molybdenum disulfide/polymer composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 121, n. November 2018, p. 36–44, 2019.

[161] Cui, W.; Lu, W.; et al. Gold nanoparticle ink suitable for electric-conductive pattern fabrication using in ink-jet printing technology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 358, n. 1–3, p. 35–41, 2010.

[162] Chung, J.; Ko, S.; et al. Conductor microstructures by laser curing of printed gold nanoparticle ink. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 5, p. 801–803, 2004.

[163] Chen, C.; Hsu, C.; et al. Effects of Alkylated Polyethylenimines on the Formation of Gold Nanoplates Chi-Chang. **Langmuir**, n. 24, p. 6801–6806, 2007.

[164] Buffat, P.A. Electron diffraction and HRTEM studies of multiply-twinned structures and dynamical events in metal nanoparticles: Facts and artefacts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 81, n. 2–3, p. 368–375, 2003.

Oliveira, M.M. (2005). Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades.

[166] Shi, M.; Zeng, C.; et al. Straw-sheaf-like terbium-based coordination polymer architectures: Microwave-assisted synthesis and their application as selective luminescent probes for heavy metal ions. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 4, p. 2973–2979, 2015.

[167] Dong, H.; Jiang, S.; et al. Nanowire crystals of a rigid rod conjugated polymer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 47, p. 17315–17320, 2009.

[168] Chen, S.H.; Chou, H.L.; et al. Molecular Packing in Crystalline Poly (9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). **Macromolecules**, v. 37, n. 18, p. 6833–6838, 2004.

[169] Nowacki, B.; Oh, H.; et al. Design and Synthesis of Polymers for Chiral Photonics. **Macromolecules**, v. 46, n. 18, p. 7158–7165, 2013.

[170] Li, T.; Huang, L.; et al. Study on the forming condition and mechanism of the  $\beta$  conformation in poly (9,9-dioctylfluorene) solution. **Polymer**, v. 88, p. 71–78, 2016.

[171] Nowacki, B.; Iamazaki, E.; et al. Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs. **Polymer**, v. 50, n. 25, p. 6057–6064, 2009.

[172] Grell, M.; Bradley, D.D.C.; et al. Chain geometry, solution aggregation and enhanced dichroism in the liquid-crystalline conjugated polymer poly (9,9-dioctylfluorene). p. 439–444, 1998.

[173] Schneider, G.; Decher, G.; et al. Distance-dependent fluorescence quenching on gold nanoparticles ensheathed with layer-by-layer assembled polyelectrolytes. **Nano Letters**, v. 6, n. 3, p. 530–536, 2006.

[174] Ling, J.; Huang, C.Z. Energy transfer with gold nanoparticles for analytical applications in the fields of biochemical and pharmaceutical sciences. **Anal. Methods**, v. 2, p. 1439–1447, 2010.

[175] Silva, R.A.; Cury, L.A.; et al. Exchange with temperature of the electron-vibrational mode interaction between thienylene-phenylene copolymer rings. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 48, n. 9, p. 964–971, 2010.

[176] Pankove, J.I. **Optical Processes in Semiconductors**. Dover Publications, 1971.

[177] Li, J.-F.; Li, C.-Y.; et al. Plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy. **Chem. Soc. Rev**, v. 46, n. 13, p. 3962--3979, 2017.

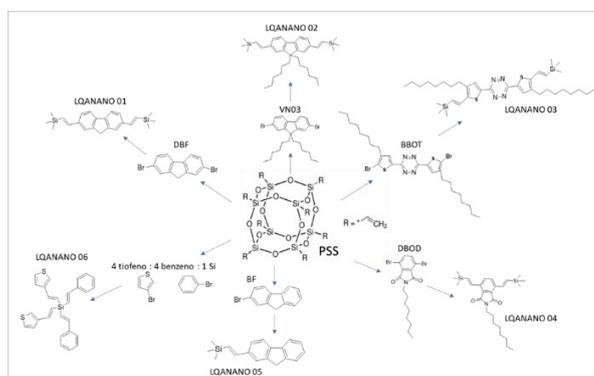
NEVES, M.F.F. DAS (2020). Melhoria da condutividade e transmitância de eletrodos de pedot:pss usando óxido de grafeno e solvente polar. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*.

[179] Sun, L.; Liang, Z.; et al. Octavinylsilsesquioxane-based luminescent nanoporous inorganic-organic hybrid polymers constructed by the Heck coupling reaction. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 6, p. 917–924, 2015.

## 9. ANEXO 1: PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO 2019 – 2021

As informações Relativas à produção científica da discente encontram-se listadas a baixo.

- I. O artigo científico resultante desta dissertação de mestrado, citado abaixo, foi submetido, e aguarda a aprovação.  
 “A conjugated nanocomposite of polyfluorene with in-situ gold nanoparticles: synthesis of supramolecular fibrillar structures”  
 Hellen A. Vienna, Carla R. Klimpovuz, Denis A. Turchetti, André L. Rossi, Marcela M. Oliveira, Alexandre Marletta, Leni C. Akcelrud.
- II. Apresentação de pôster do trabalho “síntese de nanopartículas de ouro para sensores ópticos” no Workshop do INEO (2021).
- III. Apresentação Oral do trabalho: **“Polímero Conjugado Para Passivação De Nanopartículas De Ouro: Síntese, Caracterização e Interpretação Fotofísica”**, durante o II Simpósio da Graduação e Pós-graduação do Departamento Acadêmico de Química e Biologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, realizado no período de 02 a 06 de setembro de 2019, no Campus Curitiba, Sede Ecoville.
- IV. Apresentação de Pôster do trabalho: **“Synthesis and photophysical properties of a luminescent polymer for gold nanoparticles passivation in situ”**, apresentado no SBPMat de Balneário Camboriú-SC, nos dias 22 a 26 de setembro de 2019.
- V. Apresentação de Pôster do trabalho: **“Polymeric nanocomposite of gold nanoparticles and polyfluorene: synthesis and characterization.”** apresentado no SBPMat de Balneário Camboriú-SC, nos dias 22 a 26 de setembro de 2019.
- VI. Síntese e caracterização de nanoporos à base de sílica com as estruturas conjugadas [179], em parceria com a Prof. Dra. Raquel Domingues da UNIFESP-São José dos Campos no Instituto de Ciência e Tecnologia. As sínteses das 6 novas estruturas (LQANANO) partem inicialmente do PSS.

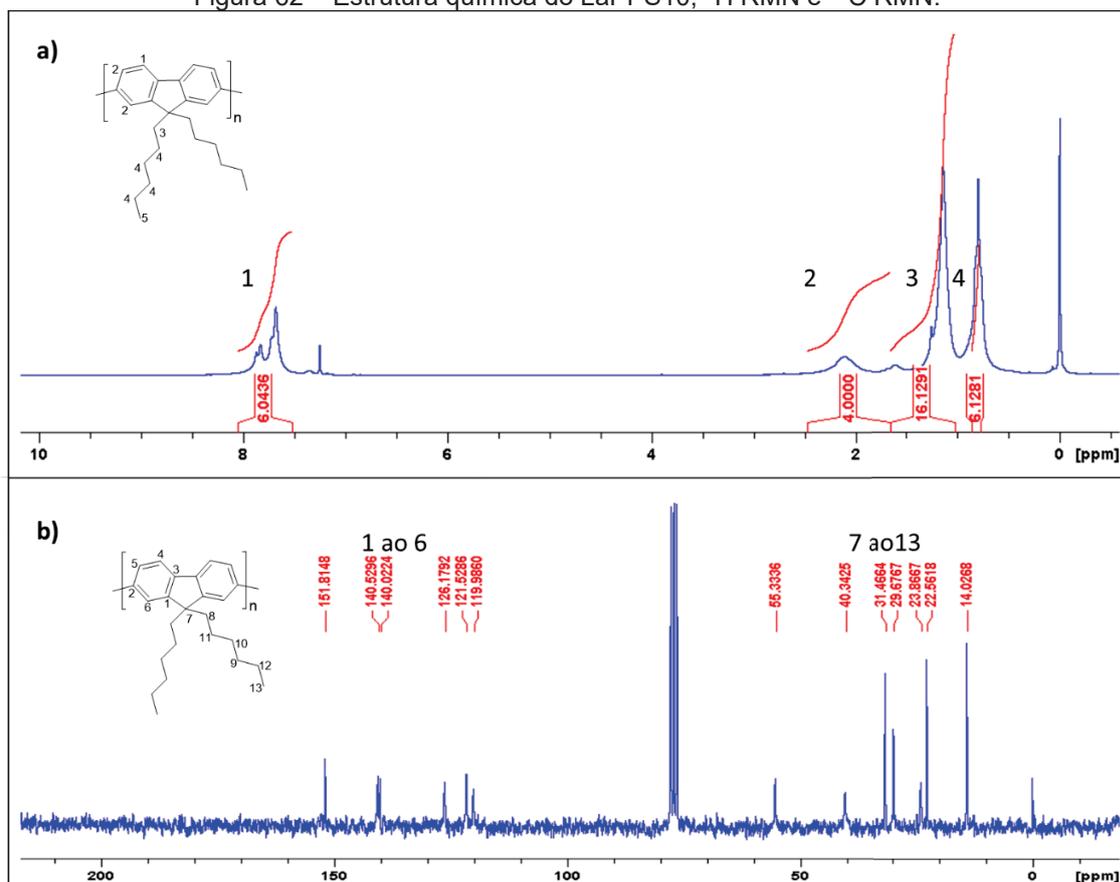


## 10. ANEXO 2: INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES À PESQUISA

### 10.1. Síntese do LaPPS10

O homopolímero de fluoreno chamado de LaPPS10, foi utilizado com a finalidade de favorecer a comparação dos resultados obtidos neste trabalho. A síntese deste material não foi objetivo de estudo desta pesquisa, mas pode ser encontrada no artigo científico da autora (Seção 9.I).

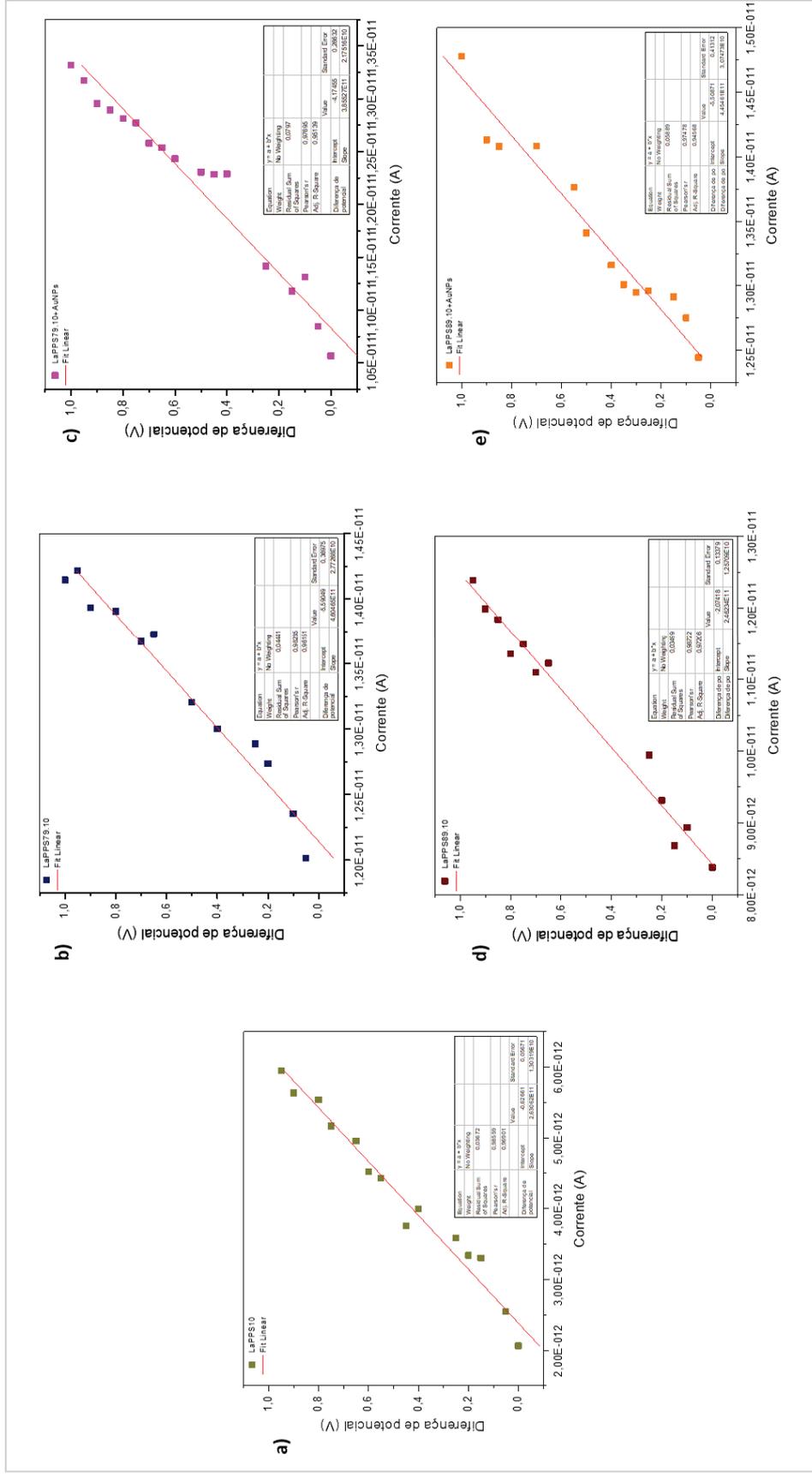
Figura 62 – Estrutura química do LaPPS10,  $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN.



FONTE: A Autora (2021).

10.2. Medidas experimentais para o cálculo da condutividade

Figura 63 – Fit linear de V x I para o cálculo da condutividade. Corrida de 0 a 1V.



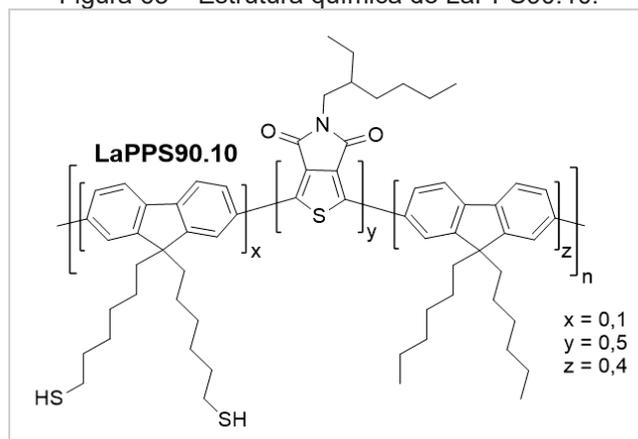
FONTE: A autora (2021).



### 10.3. Síntese do LaPPS90.10

O copolímero LaPPS90.10, ilustrado na foi inicialmente uma das metas de síntese, porém devido a fatores fora do nosso alcance, não foi possível sintetizá-lo a tempo da defesa desta dissertação de Mestrado. Sendo objetivo de estudo em trabalhos futuros do LaPPS.

Figura 65 – Estrutura química do LaPPS90.10.



FONTE: A Autora (2021).

*"Apresa-te a viver bem e pensa que cada dia é, por si só, uma vida."*

Sêneca (4 a.C. — Roma, 65)