



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0920822-4 A2



(22) Data do Depósito: 02/09/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 01/09/2020

(54) Título: MATERIAIS ATIVOS PARA DISPOSITIVO FOTOELÉTRICOS

(51) Int. Cl.: C07D 495/00; C07D 519/00; C09K 19/34.

(30) Prioridade Unionista: 29/09/2008 US 12/240,334.

(71) Depositante(es): THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

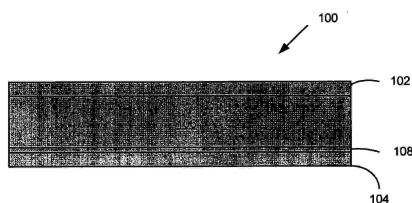
(72) Inventor(es): YANG YANG; JIANHUI HOU.

(86) Pedido PCT: PCT US2009055717 de 02/09/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/036494 de 01/04/2010

(85) Data da Fase Nacional: 29/03/2011

(57) Resumo: MATERIAIS ATIVOS PARA DISPOSITIVOS FOTO- ELÉTRICOS A presente invenção refere-se a um polímero conjugado que tem unidades repetidas com a estrutura da fórmula (I), em que A1, A2, R1 e R2 são selecionados independentemente a partir do grupo consistindo em próton, grupo alquila compreendendo até 18 átomos de carbono, grupo alcóxi compreendendo até 18 átomos de carbono, ciano, nitro, arilas e arilas substituídas, e em que Ar é selecionado a partir do grupo consistindo em etenileno, etinileno, arileno monocíclico, arileno bicíclico, arileno policíclico, heteroarileno monocíclico, heteroarileno bicíclico, heteroarileno policíclico, e um a cinco destes grupos, um do tipo fundido ou ligado.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MATERIAIS ATIVOS PARA DISPOSITIVOS FOTOELÉTRICOS**".

Campo da Invenção

As concretizações desta invenção referem-se a materiais ativos para dispositivos do tipo eletro-óptico e dispositivos eletro-ópticos que utilizam os materiais e, mais especificamente a polímeros conjugados na forma de materiais com camada ativa para dispositivos do tipo eletro-óptico.

Discussão da Técnica Relacionada

O conteúdo de todas as referências citadas neste relatório descritivo, incluindo artigos, pedidos de patente publicados e patentes, é aqui incorporado por referência.

Dispositivos eletrônicos baseados em materiais orgânicos (pequenas moléculas e polímeros) têm despertado amplo interesse. Estes dispositivos incluem dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (Tang, C.W., VanSlyke, S.A. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913), células orgânicas fotovoltaicas (OPVs) (Tang, C.W. *Appl. Phys. Lett.* 1986, 48, 183), transistores (Bao, Z., Lovinger, A.J., Dodabalapur, A. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 3066), dispositivos biestáveis e dispositivos de memória (Ma, L.P., Liu, J., Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 2997), etc. Alguns dos atributos que mais se destacam dos eletrônicos poliméricos podem ter seu custo muito baixo, sua flexibilidade, sua operação com baixo consumo de energia, o processamento de alto rendimento (*high-throughput*) com que são produzidos e a versatilidade para aplicações (Forrest, S.R. *Nature* 2004, 428, 911). Tendo em vista baixo custo, a existência de um processo que solucionasse esse requisito seria altamente desejável.

Células solares, também conhecidas como células ou dispositivos voltaicos (PV), geram energia elétrica a partir de luz incidente. O termo "luz", neste relatório descritivo, é amplamente utilizado para referir-se à radiação eletromagnética, podendo incluir luz visível, ultravioleta e infravermelha. Tradicionalmente, células PV têm sido construídas com alguns tipos de semicondutores inorgânicos, por exemplo, silício, arseneto de gálio, telureto de cádmio, cristalino, policristalino e amorfo, e outros. Mais recentemente,

células PV têm sido construídas com materiais orgânicos.

Células solares são caracterizadas pela eficiência com a qual convertem energia solar incidente em energia elétrica útil. Dispositivos usando silício cristalino ou amorfo dominam as aplicações comerciais, e a eficiência de alguns atingiu 23% ou foi mais alta. No entanto, a produção de dispositivos eficientes constituídos de cristais, especialmente com grande área de superfície, é difícil e de alto custo devido aos problemas inerentes em se produzir grandes cristais sem defeitos que comprometam significativamente a sua eficiência. Por outro lado, dispositivos de silício amorfo de alta eficiência ainda sofrem de problemas relativos à estabilidade. As atuais células de silício amorfo disponíveis comercialmente têm a eficiência estabilizada entre 4 e 8%. Nos últimos anos, o enfoque tentado tem sido o uso de células orgânicas fotovoltaicas que atinjam níveis aceitáveis de eficiência em conversão fotovoltaica com custos econômicos de produção, bem como com outras possíveis propriedades vantajosas.

Dispositivos PV produzem voltagem fotogerada quando estão conectados através de uma carga e são irradiados por luz. Quando irradiado sem qualquer carga eletrônica externa, o dispositivo PV gera sua voltagem máxima possível, V de circuito aberto, ou V_{oc} . Se irradiado com seus pontos de contato elétricos encurtados, uma corrente máxima de curto circuito, ou I_{sc} , é produzida. (Corrente é convencionalmente referida como "I" ou "J"). Quando efetivamente utilizado para gerar energia, o dispositivo PV é conectado a uma carga resistiva finita, em que a produção energética é dada pelo produto da corrente e voltagem, $I \times V$. A energia total máxima gerada por um dispositivo PV é inerentemente incapaz de exceder o produto de $I_{sc} \times V_{oc}$. Quando o valor da carga é otimizado para extração máxima de energia, os valores da corrente e da voltagem são I_{max} e V_{max} , respectivamente. Uma figura de valor para células solares é o fator de preenchimento, ff (ou FF), definida como:

$$ff = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}}$$

onde ff é sempre inferior a 1, uma vez que I_{sc} e V_{oc} não são nunca atingidas simultaneamente em uso real. Não obstante, quanto mais ff se aproxima de 1, mais eficiente é o dispositivo.

Quando a radiação eletromagnética de energia apropriada incide sobre um material orgânico semicondutor, por exemplo, material de cristal orgânico molecular (OMC), ou polímero, um fóton pode ser absorvido para produzir estado molecular excitado. Essa absorção de energia está associada com a promoção de um elétron em estado ligado no orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO) ou, equivalentemente, a promoção de um buraco do LUMO para o HOMO. Em fotocondutores orgânicos de película fina, acredita-se que o estado excitado gerado seja um éxciton, ou seja, um par elétron-buraco em estado ligado que é transportado em forma de quase-partícula. A meia-vida dos éxcitons pode ser considerável antes que ocorram processos de recombinação. Para que seja produzida fotocorrente, é necessário que o par elétron-buraco se separe, por exemplo, em interface do doador com o receptor entre duas películas orgânicas finas diferentes que estejam em contato. A interface desses dois materiais é denominada heterojunção fotovoltaica. Se não se separam, as cargas podem se recombinar (processo conhecido como extinção) quer radioativamente, pela emissão de luz de energia mais baixa do que a luz incidente, ou não radioativamente, pela produção de calor. Qualquer um desses resultados é indesejável em dispositivos PV. Na teoria tradicional de semicondutores, materiais que formam heterojunções PV têm sido indicados, de modo geral, como do tipo p(doador) ou do tipo n(receptor). Neste relatório descritivo, o tipo-n indica que o tipo majoritário de portadores é o elétron. Nesse contexto, o material poderia ser visto como tendo muitos elétrons em estados relativamente livres de energia. O tipo-p indica que o tipo majoritário de portador é o buraco. Um material deste tipo possui muitos buracos em estados relativamente livres de energia. O tipo da concentração anterior do portador majoritário depende primariamente do nível de dopagem não intencional causada por defeitos ou impurezas. O tipo e a concentração de impurezas determinam o valor da energia de Fermi, ou

nível, dentro da lacuna entre o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO), denominada lacuna HOMO-LUMO. A energia de Fermi caracteriza a ocupação, em termos estatísticos, de estados moleculares de energia quântica, indicada pelo valor de energia para a qual a probabilidade de ocupação é equivalente a 1/2. Energia de Fermi próxima à energia LUMO indica que elétrons representam o portador predominante. Energia de Fermi próxima à energia HOMO indica que buracos representam o portador predominante. Dessa forma, a energia de Fermi é uma propriedade primária que caracteriza semicondutores tradicionais, e a heterojunção PV tem sido tradicionalmente a interface p-n.

Uma propriedade importante em semicondutores orgânicos é a mobilidade do portador. A mobilidade mede a facilidade com a qual um portador de carga consegue mover-se através de um material condutor em resposta a um campo elétrico. Ao contrário de concentrações de portador livre, a mobilidade do portador é determinada em grande parte por propriedades intrínsecas do material orgânico como, por exemplo, simetria e periodicidade do cristal. A simetria e a periodicidade apropriadas podem produzir a superposição das funções de onda quântica mais alta de níveis HOMO, produzindo a mobilidade de buracos mais alta, ou, igualmente, a superposição de níveis LUMO mais alta para produzir a mobilidade de elétrons mais alta. Adicionalmente, a natureza do doador ou do receptor de um semicondutor orgânico pode estar em desacordo com a mobilidade mais alta do portador. O resultado é que a predição de configurações de dispositivos, a partir de critérios relativos a doador/receptor, pode não ser confirmada pelo real desempenho do dispositivo. Em decorrência dessas propriedades eletrônicas de materiais orgânicos, a nomenclatura de "camada transportadora de buraco" (HTL) ou "camada transportadora de elétron" (ELT) é frequentemente utilizada em vez destas serem designadas "tipo-p" ou "tipo doador" e "tipo-n" ou "tipo receptor". Nesse esquema de designação, ELT conduzirá preferivelmente elétrons, e HTL transportará preferivelmente buracos.

Células orgânicas PV possuem muitas potenciais vantagens quando comparadas a dispositivos à base de silício. Células orgânicas PV

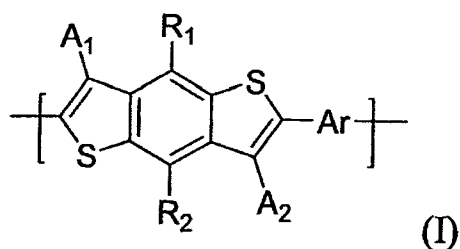
são de peso leve, econômicas em termos dos materiais utilizados e podem ser depositadas sobre substratos de custo baixo, tais como lâminas plásticas flexíveis. No entanto, dispositivos orgânicos PV exibem campo quântico relativamente baixo (a razão de fótons absorvidos para pares de portadores gerados, ou radiação eletromagnética para eficiência de conversão em eletricidade, sendo na ordem de 1% ou menos. Acredita-se que isso seja devido, em parte, à natureza de segunda ordem do processo fotocondutor intrínseco. Ou seja, a geração de portadores requer geração, difusão e ionização de éxcitons. No entanto, o comprimento de difusão (L_D) de um éxciton é tipicamente muito menor do que o comprimento de absorção óptica, tornando necessário optar entre usar uma célula grossa e, portanto, resistiva, com interfaces múltiplas ou altamente dobradas, ou uma célula fina com baixa eficiência de absorção óptica.

Polímeros conjugados são aqueles contendo unidades conjugadas com elétron π ao longo da cadeia principal. Estes polímeros podem ser utilizados como materiais da camada ativa para alguns tipos de dispositivos fotoelétricos como, por exemplo, dispositivos poliméricos emissores de luz, células solares poliméricas, transistores poliméricos de efeito de campo, etc. Como materiais para células solares poliméricas, os polímeros conjugados devem possuir algumas propriedades como, por exemplo, mobilidade, bom nível de absorção de luz solar, boa processabilidade e nível apropriado de energia molecular. Alguns polímeros conjugados demonstraram serem bons materiais de célula solar. Por exemplo, alguns derivados de poli(p-fenileno vinileno), como MEH-PPV e MDMO-PPV, e alguns derivados de poli(3-alkiltiofeno), como P3HT e P3OT, e alguns polímeros conjugados com anéis aromáticos heterocíclicos, como poli[2,6-(4,4-bis-(2-etil-hexil)-4H-ciclopenta [2,1-b;3,4-b']-ditiófeno)-alt-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)] (PCPDTBT), vêm sendo utilizados com êxito como materiais de camada fotoativa. Embora a eficiência de conversão em energia de dispositivos de células solares à base destes polímeros tenha atingido até 4~5%, esse percentual é muito mais baixo do que o de células solares inorgânicas semicondutoras. Portanto, existe, dessa forma, necessidade no estado da técnica de polímeros conjuga-

dos com efeitos fotovoltaicos melhorados.

Sumário

Um polímero conjugado de acordo com concretizações da presente invenção possui uma unidade repetida com a estrutura da fórmula (I)



- 5 em que A_1 , A_2 , R_1 e R_2 são selecionados independentemente a partir do grupo consistindo em hidrogênio, grupo alquila com até 18 átomos de carbono, grupo alcóxi compreendendo até 18 átomos de carbono, ciano, nitro, grupos arila e grupos arila substituídos, e

- em que Ar pode ser etenileno, etinileno, arileno monocíclico, bi-
10 cíclico ou policíclico, heteroarileno monocíclico, bicíclico ou policíclico, em que o heteroátomo pode estar em um ou mais anéis; ou um a cinco destes grupos supracitados podem estar fundidos ou ligados.

- Um dispositivo eletrônico ou eletro-óptico de acordo com uma concretização da presente invenção inclui um material de polímero conjugado de acordo com uma concretização da presente invenção.

- Um dispositivo eletrônico ou eletro-óptico de acordo com uma concretização da presente invenção possui um primeiro eletrodo, um segundo eletrodo, espaçado do primeiro eletrodo, e uma camada de material ativo disposta entre o primeiro eletrodo e o segundo eletrodo. A camada ativa inclui um polímero conjugado de acordo com uma concretização da presente invenção.

Breve Descrição dos Desenhos

A invenção pode ser entendida melhor pela leitura da descrição detalhada a seguir com referência às figuras que a acompanham em que:

- 25 a figura 1 é uma ilustração esquemática de um dispositivo foto-óptico de acordo com uma concretização da presente invenção;
a figura 2 é uma ilustração esquemática de um dispositivo foto-

óptico de acordo com outra concretização da presente invenção;

a figura 3 apresenta espectros de absorção dos polímeros: Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[2,3-difenilquinoxalina-5,8-diila] (a linha com quadrado escuro), poli[-2,6-(4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno)] (a linha com círculo vazio) e poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diila] (a linha com triângulo vazio);

a figura 4 apresenta espectros de absorção dos polímeros: Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tieno[3,4-b]pirazina-5,7-diila] (a linha com quadrado escuro), poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[3,4-etilenodioxitiofeno-2,5-diila] (a linha com círculo vazio) e poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[(E)-1,2-vinileno] (a linha com triângulo vazio);

a figura 5 apresenta espectros de absorção dos polímeros: Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tiofeno-2,5-diila] (a linha com quadrado escuro), poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[benzo[c][1,2,5-selenodiazol-4,7-diila] (a linha com círculo vazio) e poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[5,5'-(2,2'-(4,7-benzo[c]-[1,2,5]tiadiazol-diil)-bis(3-hexiltiofeno)-diila] (a linha com triângulo vazio);

a figura 6 apresenta voltamogramas cíclicos das películas poliméricas sobre eletrodo de platina em solução 0,1 mol/L de Bu₄NPF₆, CH₃CN: Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[2,3-difenilquinoxalina-5,8-diil]a (a linha com quadrado escuro), poli[-2,6-(4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno)] (a linha com círculo vazio), poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diila] (a linha com triângulo vazio) e poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tieno[2,4-b]pirazina-5,7-diila] (a linha com triângulo escuro);

a figura 7 apresenta voltamogramas cíclicos das películas poliméricas sobre eletrodo de platina em solução 0,1 mol/L de Bu₄NPF₆, CH₃CN: poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[3,4-

etilenodioxítiofeno-2,5-diila] (a linha com quadrado escuro), poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[(E)-1,2-vinileno] (a linha com quadrado vazio), poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tiofeno-2,5-diila] (a linha com triângulo escuro), poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,5-diil]-Co-[benzo[c][1,2,3]selenodiazol-4,7-diila] (a linha com triângulo vazio) e poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[5,5'-2,2'-(4,7-benzo[c][1,2,5]tiadiazol-diil)-bis(3-hexiltiofeno)-diila] (a linha com círculo escuro); e

a figura 8 mostra uma curva I-V do dispositivo polimérico de célula solar com estrutura de ITO/PEDOT:PSS/Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tiofeno-2,5-diila]/PCBM (1:1 peso total/peso total)/Ca/A1.

Descrição Detalhada da Invenção

Na descrição de concretizações da invenção, é empregada terminologia específica para fins de clareza. No entanto, a invenção não se destina a ser limitada pela terminologia específica assim selecionada. Deverá ser entendido que cada elemento específico inclui todos os equivalentes técnicos que operam de maneira semelhante para concluir uma finalidade semelhante.

Materiais de polímeros conjugados, para células solares poliméricas, devem ter alta mobilidade de modo que a estrutura das cadeias principais dos polímeros conjugados possa ser plana, de acordo com algumas concretizações da presente invenção. Esta pode ser útil para formar estruturas com empilhamento π - π e facilitar a transferência de carga entre duas cadeias principais adjacentes. Estes materiais devem conter baixa lacuna de energia para proporcionar boa absorção de luz solar; devem também exibir níveis apropriados de energia molecular que se combine aos materiais receptores de eletrodos e de elétrons em dispositivos poliméricos de célula solar. Seria, por conseguinte, desejável, de acordo com algumas concretizações da presente invenção, prover polímeros conjugados, como materiais fotovoltaicos, que possuem algumas ou todas as propriedades mencionadas acima.

Definições e Nomenclatura:

A não ser se indicado em contrário, esta invenção não está limitada a matérias-primas, reagentes ou condições de reação específicas, uma vez que estes podem variar. O termo "alquila", como usado neste relatório

5 descritivo, refere-se a um grupo hidrocarboneto saturado ramificado ou não ramificado, contendo tipicamente, embora não necessariamente, de 1 a 24 átomos de carbono como, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-octila, iso-octila, decila e similares, bem como grupos cicloalquila como, por exemplo, ciclopentila, ciclo-hexila e similares.

10 "Arileno" possui seu significado habitual. O termo "heteroarileno", neste relatório descritivo, refere-se a um anel aromático com cinco ou seis átomos, contendo um ou mais "heteroátomos", ou seja, um átomo diferente de carbono, por exemplo, nitrogênio, oxigênio, enxofre, silício, selênio, fósforo. O termo "heteroarileno contendo N", neste relatório descritivo, refere-se a

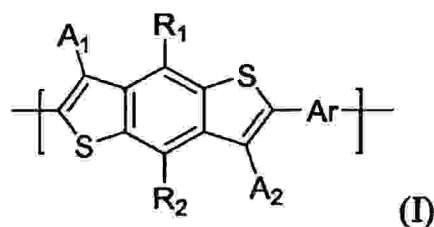
15 um heteroarileno no qual o único ou mais "heteroátomos, como definidos acima" é nitrogênio. Anéis "fundidos" compartilham uma ligação em comum e anéis "ligados" estão conectados por uma ligação simples.

O termo "substituído", como em "arileno substituído", "heteroarileno substituído" e similares, refere-se a um grupo em que pelo menos um

20 átomo de hidrogênio ligado a um carbono ou heteroátomo está substituído com um ou mais substituintes não hidrogênio. Estes substituintes incluem, entre outros, grupos alquila ou arila e grupos funcionais como, por exemplo, halo, hidroxila, alquiltio, alcóxi, arilóxi, alquilcarbonila, acilóxi, nitro, ciano e similares.

25 Novos polímeros de acordo com algumas concretizações da presente invenção são como segue:

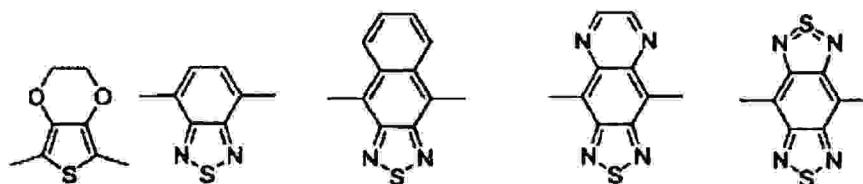
Os polímeros de acordo com algumas concretizações da invenção são constituídos por unidades repetidas com a estrutura geral da fórmula (I):

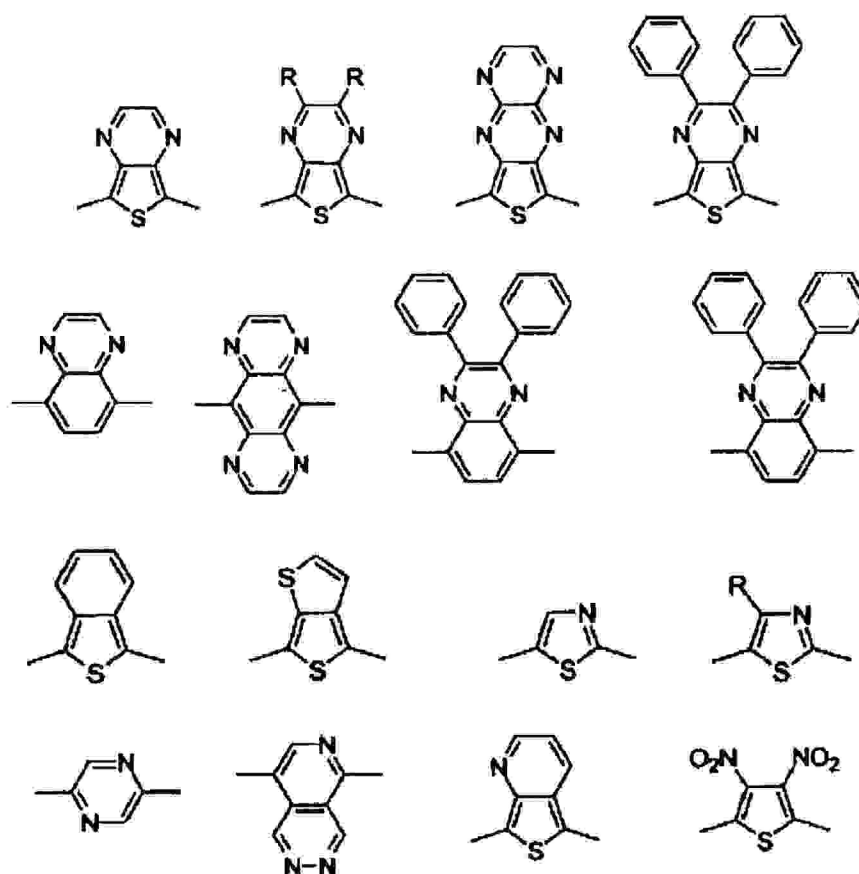


em que: A_1 , A_2 , R_1 e R_2 são selecionados independentemente a partir de hidrogênio; grupos alquila, alcóxi com até 18 átomos de C, ciano, nitro, grupos arila e grupos arila substituídos. Ar pode ser etenileno substituído ou não substituído, etinileno; arileno monocíclico, bicíclico ou policíclico; heteroarileno monocíclico, bicíclico ou policíclico; ou um a cinco destes grupos supracitados, tipicamente um a três destes grupos, podem estar fundidos ou ligados. Quando substituído, o grupo Ar pode conter um ou dois substituintes que são independentemente arila, alquila, alcóxi com de 1 a 18 átomos de carbono, ou dois carbonos adjacentes no grupo Ar podem ser substituídos para formar junto um grupo etileno dióxi.

Em algumas concretizações, Ar é heteroarileno monocíclico, bicíclico ou tricíclico com um a seis heteroátomos selecionados independentemente a partir de nitrogênio, enxofre ou selênio, em que Ar está opcionalmente substituído com fenila, alquila, nitro ou etilenodióxi. Em algumas concretizações, Ar é heteroarileno monocíclico contendo S, opcionalmente fundido a um arileno ou heteroarileno. Em algumas concretizações, Ar é heteroarileno monocíclico contendo de um a quatro átomos de nitrogênio, opcionalmente contendo um ou dois átomos de enxofre e opcionalmente fundido a um ou mais arilenos ou heteroarilenos. Em outras concretizações, Ar é não substituído. Concretizações da invenção incluem compostos, em que $R_1 = R_2 = \text{dodecilóxi}$. Em outras concretizações, $R_1 = R_2 = \text{dodecilóxi}$ e $A_1 = A_2 = \text{H}$.

Exemplos de grupos adequados Ar incluem, entre outros, os seguintes ou as unidades substituídas como os seguintes:





Nas estruturas acima, R é grupo alquila com número de átomos de carbono de 1-18.

Concretizações da invenção incluem aquelas, em que Ar é um entre: 2,3-difenilquinoxalina-5,8-diila;

- 5 2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diila;
 Tieno[3,4-b]pirazina-5,7-diila;
 3,4-etilenodioxitiofeno-2,5-diila;
 (E)-1,2-vinilenotiofeno-2,5-diila;
 Benzo[c][1,2,5]selenodizol-4,7-diila;

- 10 5,5'-(2,2'-(4,7-benzo[c][1,2,5]tiadiazol-diil)-bis(3-hexiltiofeno)-
 diila; ou

Tiofeno-2,5-diila.

Em concretizações, o composto da fórmula (I) é um entre: Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b/3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[2,3-difenilquinoxalina-5,8-diila];

- 15 Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-

[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diila];

Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[2,3-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tieno[3,4-b]pirazina-5,7-diila];

5 Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[2,3-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[3,4-etilenodioxitiofeno-2,5-diila];

Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[2,3-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[(E)-1,2-vinileno];

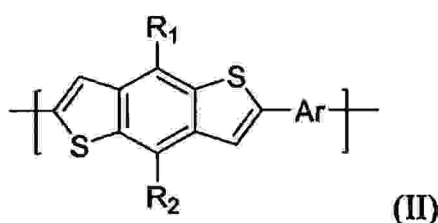
Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[2,3-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tiofeno-2,5-diila];

10 Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[2,3-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[benzo[c][1,2,5]selenodiazol-4,7-diila];

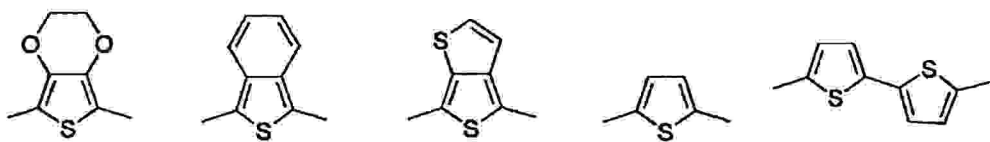
Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[2,3-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[5,5'-(2,2'-(4,7-benzo[c][1,2,5]tiadiazol-diil)-bis(3-hexiltioheno)-diila); ou

15 Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[2,3-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[3,4-etilenodioxitioheno-2,5-diila].

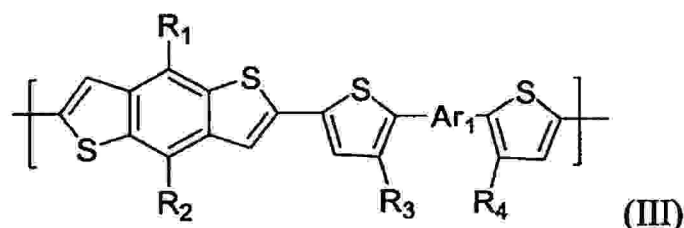
Algumas concretizações de polímeros da fórmula (I) compreendem polímeros constituídos por unidades repetidas com a estrutura geral da fórmula (II):



em que: R1, R2 e Ar são como definidos acima. Nesta concretização, alguns
 20 exemplos mais específicos para quando se deseja intensificar a solubilidade, são polímeros, em que R1 e R2 são selecionados a partir de grupos alquila com 4-12 átomos de carbono ou grupos alcóxi com 4-12 átomos de carbono, e Ar é heteroarileno contendo N. Em concretizações exemplares, R1 e R2 são selecionados independentemente a partir de grupos alquila com até 18
 25 átomos de carbono e grupos alcóxi com até 18 átomos de carbono, e AR é uma entre as unidades mostradas abaixo ou as unidades substituídas como mostradas abaixo:

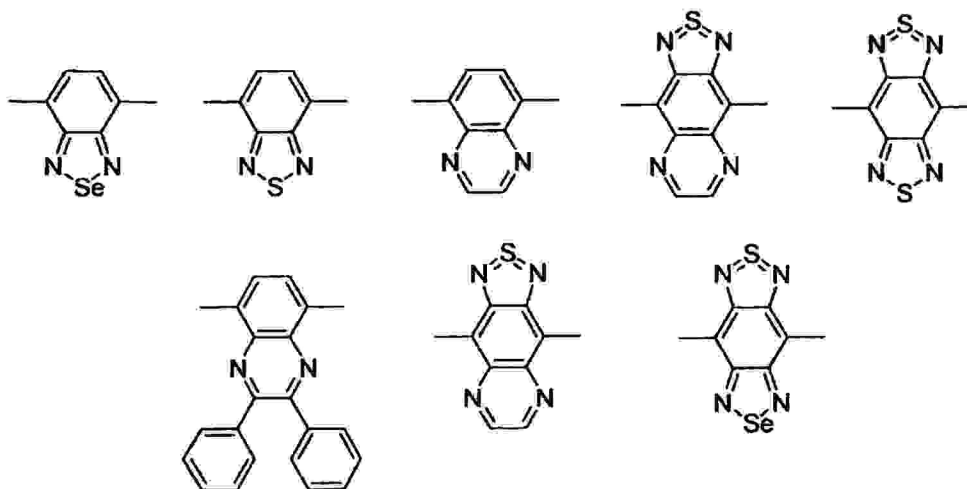


Em outra concretização, polímeros da fórmula (I) são constituídos por unidades repetidas com a estrutura da fórmula (III):



em que: R_1 , R_2 , R_3 e R_4 são selecionados independentemente a partir de grupos alquila com até 18 átomos de carbono ou grupos alcóxi com até 18 átomos de carbono; Ar_1 é um heteroarileno contendo N.

Heteroarilenos exemplares contendo N incluem, mas não estão limitados aos seguintes, ou as unidades substituídas como as seguintes:



Em algumas concretizações de compostos de acordo com a fórmula (III), por exemplo, quando solubilidade intensificada é desejada, R_1 e R_2 podem ser os mesmos ou diferentes grupos alquila com 4-12 átomos de carbono que podem ser utilizados.

Tipicamente, a massa molar numérica média dos polímeros varia no intervalo de aproximadamente 1000 a 1.000.000, os quais podem ainda apresentar massa molar numérica média no intervalo de em torno de

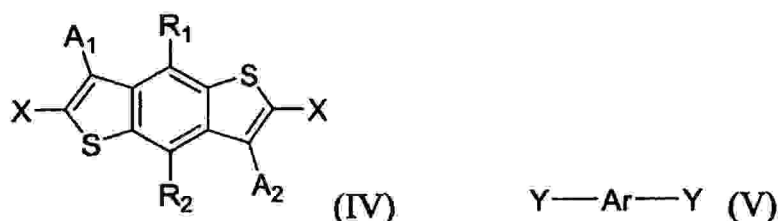
5000 a 500.000 e pode ainda apresentar massa molar numérica média no intervalo de aproximadamente 20.000 a 200.000. Será apreciado que o peso molecular pode ser variado para otimizar propriedades dos polímeros. Por exemplo, peso molecular mais baixo pode assegurar solubilidade, enquanto

5 peso molecular mais alto pode assegurar boas propriedades formadoras de película.

Polimerização:

Os polímeros de acordo com algumas concretizações da invenção são sintetizados geralmente por monômeros de copolimerização com a

10 estrutura da fórmula (IV) e da fórmula (V),



em que, na fórmula (IV) e na fórmula (V): R1, R2, A1, A2 e Ar são como definidos acima; X é selecionado dependentemente de Y. Se Y for selecionado a partir de grupo ácido borônico, ou de grupos de ésteres de ácido bórico, incluindo, mas não estando limitado a, 1,3,2-dioxoborinano-2-ila, 4,4,5,5-

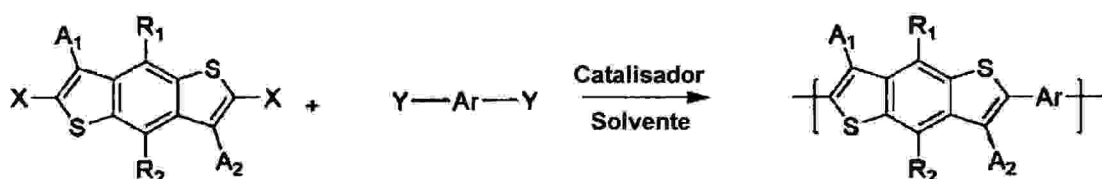
15 tetrametil-1,3,2-dioxoborolano-2-ila e 5,5-dimetil-1,3,2-dioxoborinano-2-ila, ou grupos de haleto de magnésio, incluindo cloreto de magnésio, brometo de magnésio e iodeto de magnésio, ou grupos de haleto de zinco, incluindo cloreto de zinco ou brometo de zinco, ou grupos trialquil estanho, incluindo entre outros, trimetil estanho, trietil estanho e tributil estanho, X deve ser sele-

20 cionado a partir de I, Br ou Cl, e se Y for selecionado a partir de I, Br ou Cl, X deve ser selecionado a partir de grupo ácido borônico, ou de grupos de ésteres de ácido bórico, incluindo, mas não estando limitados a, 1,3,2-dioxoborinano-2-ila, 4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxoborolano-2-ila e 5,5-dimetil-1,3,2-dioxoborinano-2-ila, ou grupos de haleto de magnésio, incluindo cloreto de

25 magnésio, brometo de magnésio e iodeto de magnésio, ou grupos de haleto de zinco, incluindo cloreto de zinco ou brometo de zinco, ou grupos trialquil estanho, incluindo entre outros, trimetil estanho, trietil estanho e tributil esta-

nho.

No esquema abaixo é apresentado um processo para polimerização dos polímeros de acordo com algumas concretizações da invenção, utilizando monômeros como aqueles citados nas Fórmulas (IV) e (V):



5 em que: A₁, A₂, R₁, R₂, Ar, X e Y são como definidos acima.

Se a reação de polimerização por condensação for conduzida entre um composto dimagnésio-halo-areno e um composto di-haleto de areno, a reação de polimerização é via um "método de McCullough" típico, como relatado por McCullough e Lowe (*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 10 70). No método de McCullough, THF é habitualmente utilizado como solvente, e uma mistura de tolueno e THF pode também ser às vezes utilizada. Alguns catalisadores contendo Pd ou Ni, por exemplo, [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloroníquel (II) e tetrakis(trifenilfosfino)paládio (0), podem ser utilizados como catalisadores para esta reação, e a razão molar entre catalisa- 15 dor e matéria-prima varia no intervalo de 10 – 0,1%. A reação é conduzida tipicamente em temperatura próxima de 10% até a do ponto de refluxo do solvente. Dependendo da reatividade dos reagentes, a polimerização pode levar de 30 minutos a 24 horas. O dimagnésio-halo-areno utilizado nesta reação pode ser preparado via reação de metatase de Grignard, como rela- 20 tado por Lowe e McCullough (*Macromolecules*, 2001, (34), 4324-4333), ou uma reação entre di-haleto de areno e magnésio. Em algumas concretizações, o di-haleto de areno e o dimagnésiohalo-areno, utilizados no "método de McCullough" para os polímeros da invenção, são dibrometo de areno e dimagnésiobromo-areno.

25 Se a reação de polimerização por condensação for conduzida entre um composto dizinco-halo-areno e um composto di-haleto de areno, a reação de polimerização é via um "método de Rieke" típico, como relatado por Chen e Rieke (*Synth. Met.* 1993, (60), 175). Neste método, THF é utili-

zados habitualmente como solvente, e alguns catalisadores contendo Pd ou Ni, por exemplo, [1,2-bis(difenilfosfino)etano]dicloroníquel (II), podem ser utilizados como catalisador para esta reação, e a razão molar entre catalisador e matéria-prima varia no intervalo de 10 – 0,1%. A reação é tipicamente conduzida em temperatura próxima de 10% até a do ponto de refluxo do solvente. Dependendo da reatividade dos reagentes, a polimerização pode levar de 30 minutos a 24 horas. Em concretizações preferidas, o di-haleto de areno e o dizinco-halo-areno, utilizados no "método de Rieke" para os polímeros da invenção, são dibrometo de areno e dizincocloro-areno.

Se a reação de polimerização por condensação for conduzida entre um composto bis(trialquil-estanil)-areno e um di-haleto de areno, a reação de polimerização é via um "método de acoplamento de Stille" típico, como relatado por Iraqi e Barker (*J. Mater. Chem.* 1998, (8), 25). Neste método, muitos tipos de solventes incluindo, entre outros, tetrahidrofurano (THF), dimetil formamida (DMF) e tolueno, podem ser utilizados comumente como solventes, e alguns catalisadores contendo Pd, por exemplo, tetracis(trifenilfosfino)paládio (0), podem ser utilizados como catalisadores para esta reação, e a razão molar entre catalisador e matéria-prima varia no intervalo de 10 – 0,1%. A reação é tipicamente conduzida em temperatura próxima de 60° até a do ponto de refluxo do solvente. Dependendo da reatividade dos reagentes, a polimerização pode levar de 1 a 72 horas. Em algumas concretizações, o di-haleto de areno e o dizinco-halo-areno, utilizados no "método de acoplamento de Stille" para os polímeros da invenção, são dibrometo de areno e dizincocloro-areno.

Se a reação de polimerização por condensação for conduzida entre um composto de ácido borônico-areno ou um composto de éster de ácido dibórico-areno e um di-haleto de areno, a reação de polimerização é via uma "reação de Suzuki" típica, como relatado por Miyaura e Suzuki (*Chemical reviews* 1995, (95): 2457-2483). Neste método, muitos tipos de solventes incluindo, entre outros, THF e tolueno, podem ser utilizados comumente como solventes, e alguns catalisadores contendo Pd, por exemplo, tetracis(trifenilfosfina)paládio (0), podem ser utilizados como catalisadores

para esta reação, e a razão molar entre catalisador e matéria-prima varia no intervalo de 10 – 0,1%. A reação é tipicamente conduzida em temperatura próxima de 60° até a do ponto de refluxo do solvente. Dependendo da reatividade dos reagentes, a polimerização pode levar de 12 a 72 horas. Em algumas concretizações, o di-haleta de areno utilizado em uma "reação de Suzuki" para os polímeros da invenção é dibrometo de areno e dinzonciclo-ro-areno

Geralmente, os polímeros de acordo com algumas concretizações da invenção são úteis em qualquer aplicação em que um polímero conjugado, especialmente um polímero conjugado fotovoltaico, seria de utilidade. Por exemplo, os presentes polímeros podem ser adequados como os materiais ativos nos seguintes dispositivos: dispositivos semicondutores de película fina como, por exemplo, células solares, diodos emissores de luz, transistores, fotodetectores e fotocondutores; dispositivos eletroquímicos como, por exemplo, baterias recarregáveis, capacitores, supercapacitores, e dispositivos eletrocromicos e sensores.

Composições semicondutoras podem ser preparadas de modo que compreendam um polímero de acordo com uma concretização da invenção opcionalmente combinado com um aditivo à mistura, tipicamente um composto selecionado de modo que a transferência de carga e/ou energia ocorra entre o aditivo e o polímero quando uma fonte de excitação incluindo luz ou voltagem é aplicada à composição. Por exemplo, o aditivo pode ser fulereno como, por exemplo: compostos C₆₀, C₇₀ ou C₈₀, ou alguns compostos fulereno substituídos como PCBM (éster metílico de ácido [6,6]-fenil C₆₁ butírico) e PCBB (éster butílico de ácido [6,6]-fenil C₆₁ butírico). Polímeros de acordo com algumas concretizações da invenção são especialmente úteis como materiais fotovoltaicos em dispositivos fotovoltaicos como dispositivos fotodetectores, dispositivos de células solares e similares. Dispositivos fotovoltaicos, incluindo dispositivos de células solares, são geralmente constituídos por laminados de um material fotovoltaico adequado entre uma camada de eletrodo coletora de buracos e uma camada coletora de elétrons. Camadas, elementos ou substrato adicionais podem estar presentes ou não.

A figura 1 é uma ilustração esquemática de um dispositivo eletro-óptico 100 de acordo com uma concretização da presente invenção. O dispositivo eletro-óptico 100 possui um primeiro eletrodo 102, um segundo eletrodo 104, espaçado do primeiro eletrodo 102, e uma camada ativa 106, disposta entre o primeiro eletrodo e o segundo eletrodo. O dispositivo eletro-óptico 100 pode conter múltiplas camadas de materiais ativos e/ou camadas de material entre os eletrodos e a camada ativa, tal como a camada 108, por exemplo. A camada ativa pode incluir um material de polímero conjugado de acordo com uma ou mais concretizações da presente invenção. Um ou ambos os eletrodos 102 e 104 podem ser eletrodos transparentes em algumas concretizações da presente invenção.

A figura 2 é uma ilustração esquemática de um dispositivo eletro-óptico 200 de acordo com outra concretização da presente invenção. O dispositivo eletro-óptico 200 possui um primeiro eletrodo 202, um segundo eletrodo 204, espaçado do primeiro eletrodo 202, e uma camada ativa 206, disposta entre o primeiro eletrodo e o segundo eletrodo. Esta concretização é um exemplo de um dispositivo eletro-óptico com uma segunda camada ativa 210 entre o primeiro eletrodo 202 e o segundo eletrodo 204. O dispositivo eletro-óptico 200 pode conter camadas adicionais de material entre as camadas ativas e os eletrodos e/ou entre as duas camadas ativas. Por exemplo, poderia haver uma camada 208 entre as camadas ativas 206 e 210. Dispositivos de acordo com a presente invenção não estão limitados a somente uma ou duas camadas ativas; estes podem conter múltiplas camadas em algumas concretizações da presente invenção. As ilustrações esquemáticas das figuras 1 e 2 são apresentadas como exemplos. Dispositivos de acordo com outras concretizações da presente invenção não se limitam a estes exemplos específicos.

Experimentos

A prática da presente invenção pode empregar técnicas convencionais pertencentes à química de polímeros, as quais fazem parte do conhecimento do estado da técnica. Nos exemplos seguintes, foram feitos esforços para assegurar a exatidão com respeito aos números utilizados, inclu-

indo quantidades, temperaturas, tempo de reação, etc., porém alguns erros experimentais e desvios devem ser levados em conta. A temperatura utilizada nos exemplos seguintes é em graus C, e a pressão é ou está próxima da atmosférica. Todos os solventes adquiridos são de grau HPLC, e todas as reações foram conduzidas de rotina sob atmosfera inerte de argônio. Todos os reagentes foram obtidos comercialmente, a não ser se indicado em contrário.

Exemplo 1

Síntese de 2,6-bis(trimetil-estânil)4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;4,5-b'] ditiofeno

4,8-di-hidrobenzo[1,2-b;4,5-b']ditiofeno-4,8-diona, sintetizado de acordo com o método publicado por Beimling (*Chem. Ber.* 1986; (119) 3198-3203), zinco em pó (2,86 g, 44 mmols) e 60 ml de água foram colocados em um frasco de 250 ml, em seguida, 12 g de NaOH foram adicionados. A mistura foi bem agitada e aquecida para refluxo por uma hora. Em seguida, foram introduzidos no frasco 1-bromo-dodecano (15 g, 60 mmols) e uma quantidade catalítica de brometo de tetrabutil amônio. O reagente foi mantido em refluxo por 6 horas, e despejado em água gelada e extraído com 200 ml de éter dietílico por duas vezes. A camada de éter foi seca com MgSO_4 anidro. Após remoção do solvente, o produto bruto foi purificado por recristalização com álcool etílico por duas vezes. 9,26 g de 4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno foram obtidos em forma de cristal incolor.

^1H RMN (CDCl_3): 7,66 (d, 2H), 7,47 (d, 2H), 4,26 (t, 4H), 1,87 (quíntuplo, 4H), 1,53 (m, 4H), 1,37 – 1,27 (m, 32H), 0,88 (t, 6H).

4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno (5,58 g, 10 mmols) foi dissolvido em cloreto de metileno em um frasco de 250 ml. Bromo (3,2 g, 20 mmols) foi dissolvido em 60 ml de cloreto de metileno em um funil e lentamente despejado no frasco sob banho de água gelada e, em seguida, o reagente foi agitado por 4-6 horas em temperatura ambiente. Todas as substâncias voláteis foram removidas sob vácuo. O resíduo foi recristalizado por hexano por duas vezes. 6,37 g de 2,6-dibromo-4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno foram obtidos em forma de sólido branco. ^1H RMN (CDCl_3):

7,43 (s, 2H), 4,17 (t, 4H), 1,83 (quintuplo, 4 H), 1,54 (m, 4H), 1,36 – 1,27 (m, 32H), 0,89 (t, 6H).

2,6-dibromo-4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno (4,30 g, 6 mmols) e 100 ml de THF foram adicionados em um frasco sob atmosfera
 5 inerte. A solução foi resfriada para -78 °C por banho de nitrogênio líquido-acetona, e 4,55 ml de n-butil lítio (13,2 mmols, 2,9 M em n-hexano) foram adicionados em gotas. Após agitação a -78 °C por 1 hora, uma grande quantidade de precipitado branco sólido surgiu no frasco. Em seguida, 14 mmols de cloreto de trimetil estanho (14 ml, 1 M em n-hexano) foram adicionados
 10 em uma porção, e o reagente tornou-se claro rapidamente. O banho de resfriamento foi retirado, e o reagente agitado em temperatura ambiente por 2 horas. Em seguida, foi despejado em 200 ml de água fria e extraído com éter por 3 vezes. A camada orgânica foi lavada com água duas vezes e depois seca com MgSO₄ anidro. Após remoção do solvente sob vácuo, o resíduo foi
 15 - recristalizado por álcool etílico por duas vezes. 6,7 g de 2,6-bis(trimetil estanho)-4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]tiofeno foi obtido como cristal incolor em forma de agulha.

Exemplo 2

Síntese de poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[2,3-
 20 difenilquinoxalina-5,8-diila]

5,8-dibromo-2,3-difenilquinoxalina (0,44 g, 1 mmol, preparado de acordo com Chen [*J. Am. Chem. Soc.*; 2006, (128) 10992-10993]), 2,6-bis(trimetil estanho)-4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno e 50 ml de tolueno foram colocados em um frasco de dois gargalos com banho de óleo.
 25 A solução foi submetida a fluxos de argônio por 10 minutos, em seguida, 20 mg de Pd(PPh₃)₄ foram adicionados ao frasco. A solução foi novamente submetida a fluxos por 20 minutos. O banho de óleo foi aquecido cuidadosamente para 110 °C, e o reagente agitado por 16 horas nesta temperatura sob atmosfera de argônio. Em seguida, o reagente foi resfriado para tempe-
 30 ratura ambiente e o polímero foi precipitado por adição de 100 ml de metanol, hexano e clorofórmio. O polímero foi recuperado em forma de amostra sólida a partir da fração de clorofórmio por evaporação rotativa. O sólido foi

seco sob vácuo por 1 dia para se obter o produto final.

Exemplo 3

Síntese de poli-2-6,(4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno)

- 5 O procedimento do Exemplo 2 foi seguido, exceto que 0,71 g de 2,6-dibromo-4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno foi utilizado em vez de 5,8-dibromo-2,3-difenilquinoxalina.

Exemplo 4

Síntese de poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diila]

- 10 O procedimento do Exemplo 2 foi seguido, exceto que 0,294 g de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (preparado de acordo com Fabiana S. Mancilha [*J. Org. Chem.*; 2006; (21) 4924—4933]) foi utilizado em vez de 5,8-dibromo-2,3-difenilquinoxalina

Exemplo 5

- 15 Síntese de poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tieno[3,4-b]pirazina-5,7-diila]

- 20 Tieno[3,4-b]pirazina (0,272 g, 2 mmols, preparado de acordo com Kenning [*J. Org. Chem.*, 2002, (67), 9073 – 9076]) foi dissolvido em 20 ml de dimetil formamida e, em seguida, 0,712 g de N-bromo-succinamida foi adicionado. O reagente foi agitado por 2 horas em temperatura ambiente. Após remoção do solvente, o produto bruto foi purificado em coluna de sílica-gel, usando cloreto de metileno como eluente, e 5,7-dibromo-tieno[3,4-b]pirazina foi obtido em forma de sólido amarelo.

- 25 Em seguida, o procedimento do Exemplo 2 foi seguido, exceto que 0,294 g de 5,7-dibromo-tieno[3,4-b]pirazina foi utilizado em vez de 5,8-dibromo-2,3-difenilquinoxalina.

Exemplo 6

Síntese de poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[3,4-etilenodioxítiofeno-2,5-diila]

- 30 O procedimento do Exemplo 2 foi seguido, exceto que 0,294 g de 2,6-dibromo-3,4-etilenodioxítiofeno (preparado de acordo com Robin G. Hicks [*J. Am. Chem. Soc.*; 122; 28; 2000; 6746 - 6753]) foi utilizado em vez

de 5,8-dibromo-2,3-difenilquinoxalina.

Exemplo 7

Síntese de poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[(E)-1,2-vinileno]

- 5 O procedimento do Exemplo 2 foi seguido, exceto que 0,626 g de (E)-1,2-bis(tributil-estanil)etileno (preparado de acordo com Jianhui Hou e Yongfang Li [*Macromolecules*, 39 (14), 4657 – 4662, 2006] foi utilizado em vez de 2,6-bis(trimetil estanho)-4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno, e 2,6-dibromo-4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno (0,716 g, 1 mmol)
- 10 foi utilizado em vez de 5,8-dibromo-2,3-difenilquinoxalina.

Exemplo 8

Síntese de poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tiofeno-2,5-diila]

- O procedimento do Exemplo 2 foi seguido, exceto que 0,716 g
- 15 de 2,6-dibromo-4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno foi utilizado em vez de 5,8-dibromo-2,3-difenilquinoxalina, e 0,662 g de (E)-1,2-bis(tributil-estanil)tiofeno (preparado de acordo com Jianhui Hou e Yongfang Li [*J. Am. Chem. Soc.*, 128 (14), 4911 – 4916, 2006]) foi utilizado em vez de 2,6-bis(trimetil estanho)-4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno.

Exemplo 9

Síntese de poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[benzo[c][1,2,5]selenodiazol-4,7-diila]

- O procedimento do Exemplo 2 foi seguido, exceto que 0,294 g de 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]selenodiazol (preparado de acordo com Martin R. Bryce [*J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1981, (1) 607 – 613]) foi utilizado em vez de 5,8-dibromo-2,3-difenilquinoxalina.
- 25

Exemplo 10

Síntese de poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[5,5'-(2,2'-(4,7-benzo[c][1,2,5]tiadiazol-diil)-bis(3-hexiltiofeno)-diila]

- 30 O procedimento do Exemplo 2 foi seguido, exceto que 0,627 g de 4,7-bis(5-bromo-3-hexiltiofeno-2-il)-benzo[c][1,2,5]tiadiazol foi utilizado em vez de 5,8-dibromo-2,3-difenilquinoxalina.

Exemplo 11Processabilidade e medição de lacuna de banda óptica por espectro de absorção

Os polímeros preparados nos Exemplos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 foram misturados com vários solventes orgânicos, incluindo solventes clorados como, por exemplo, clorofórmio, cloreto de metileno, clorobenzeno e diclorobenzeno, e outros solventes como metanol, tolueno e tetrahidrofurano. Os polímeros preparados nos Exemplos 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 demonstraram boa solubilidade no solvente clorado, porém eram insolúveis em metanol. Películas finas de alta qualidade foram preparadas pelo revestimento por rotação a altas velocidades das soluções de polímeros sobre lâminas de vidro. O polímero preparado no Exemplo 3 demonstrou ser insolúvel em todos os solventes em temperatura ambiente, porém exibe boa solubilidade em tolueno e clorobenzeno em temperatura acima de 75 °C.

Os espectros de absorção medidos das películas poliméricas são mostrados nas figuras 3, 4 e 5. Lacunas de banda óptica dos polímeros foram calculadas com a fórmula empírica ($E_g = 1240/\lambda_{\max}$, em que: E_g é lacuna de banda óptica do polímero; $\lambda_{\max}$ é o ponto de inclinação da curva do espectro de absorção em direção longa de comprimento de onda) e são apresentadas na Tabela 1.

Exemplo 12Medição do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) por método eletroquímico de voltametria cíclica

O método de acordo com Yongfang Li (*Synth. Met.*, 1999, (99), 243) foi utilizado para determinar o nível de HOMO dos polímeros. O polímero (2,0 mg) preparado no Exemplo 1 foi dissolvido em 1 ml de tolueno e, em seguida, uma pequena gota desta solução foi fundida em um eletrodo de placa de platina, o qual foi utilizado como eletrodo de trabalho; Bu_4NPF_6 a 0,1 mol/L em solução de CH_3CN a 0,1 mol/L foi utilizado como eletrólito de apoio; platina foi utilizada como contraeletrodo, um fio de prata foi usado como eletrodo de semirreferência. A medição eletroquímica de voltametria cíclica foi realizada nesse sistema. O mesmo procedimento foi repetido para

determinar o nível de HOMO dos outros polímeros na invenção. Os dados de voltametria cíclica dos polímeros da invenção são mostrados na figura 6 e 7, e os dados do nível de HOMO dos polímeros da invenção são apresentados na Tabela 1.

5 Exemplo 13

Voltagem de circuito aberto do dispositivo polimérico de células solares

Um dos polímeros preparados nos Exemplos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 (30 mg) foi dissolvido em clorobenzeno para fornecer solução a 20 mg/ml, seguido por mistura com PCBM em 50% em peso. Células solares poliméricas foram fabricadas sobre substrato transparente de vidro revestido com óxido de índio-estanho (ITO). Uma camada fina de polímero condutor, poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS), foi revestida à alta velocidade sobre a superfície de ITO para melhorar a interface. A espessura da camada de PEDOT:PSS era cerca de 10 30 nm, medida com medidor de perfil Dektok. Em seguida, uma camada fina foi revestida por rotação à alta velocidade usando a solução preparada acima. Depois, camadas finas de cálcio e alumínio foram evaporadas sucessivamente a uma pressão em torno de 10^{-4} Pa. Testes foram realizados em coifa fechada (*glove box*) preenchida com N_2 sob irradiação AM 1,5G (100 mW cm^{-2}), utilizando lâmpada de xenônio como simulador solar, calibrada com diodo de silício (com filtro visível KG5) calibrado no National Renewable Energy Laboratory (NREL).

A voltagem de circuito aberto dos dispositivos poliméricos de células solares é apresentada na Tabela 1. A voltagem de circuito aberto dos dispositivos à base dos polímeros da invenção alterou de 0,1 V a 0,96 V por causa dos diferentes níveis de HOMO dos polímeros.

Exemplo 14

Propriedades fotovoltaicas do dispositivo polimérico de células solares à base de poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tiofeno-2,5-diila]/PCBM (1:1 em peso/peso)

O procedimento do exemplo 13 foi seguido para fabricar e caracterizar o dispositivo polimérico de célula solar. A curva I-V do dispositivo é

mostrada na figura 8.

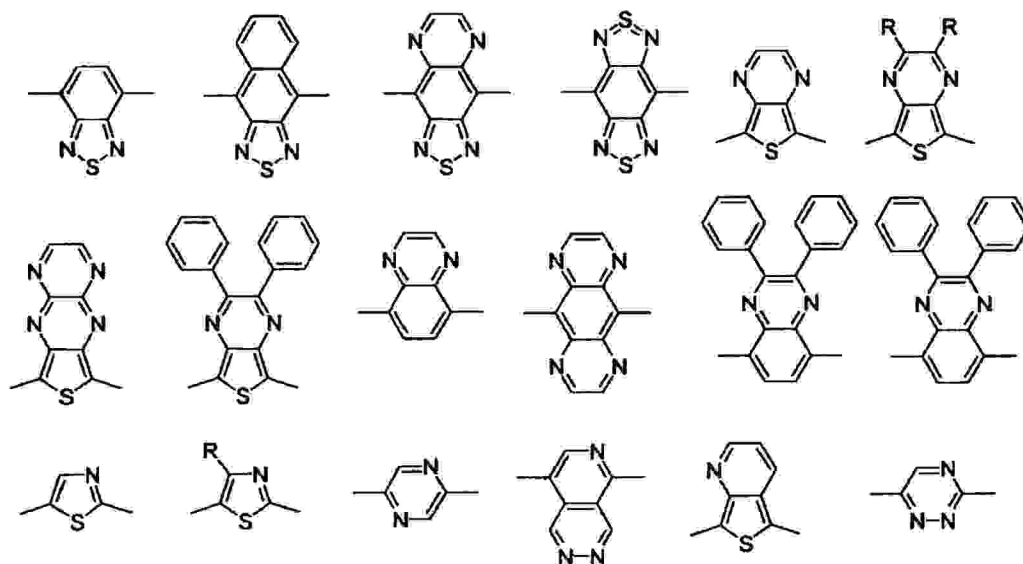
A presente invenção foi descrita com referência a concretizações e exemplos específicos. No entanto, esta invenção não se limita somente às concretizações e aos exemplos descritos. Qualquer versado na técnica deve reconhecer, com base nos ensinamentos neste pedido de patente, que inúmeras modificações e substituições podem ser feitas sem se distanciar do escopo da invenção, o qual é definido pelas reivindicações.

Tabela 1. Resultados de absorção óptica e de voltametria cíclica das películas poliméricas

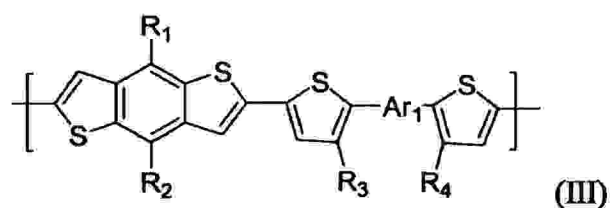
	λ_{max} (nm)	E_g^a (eV)	E_{ox} (V)	HOMO (eV)	V_{oc} (V)
Exemplo 2	601	1,63	0	-4,70	0,40
Exemplo 3	495	2,13	0,42	-5,12	0,65
Exemplo 4	591	1,70	0,33	-5,03	0,78
Exemplo 5	780	1,05	-0,10	-4,60	0,12
Exemplo 6	532	1,97	-0,15	-4,55	0,20
Exemplo 7	510	2,03	0,22	-4,92	0,58
Exemplo 8	511	2,06	0,23	-4,93	0,72
Exemplo 9	650	1,55	0,33	-5,03	0,60
Exemplo 10	520	1,85	0,50	-5,20	0,96

Ar é selecionado a partir de heteroarileno monocíclico, bicíclico e policíclico contendo N com um a cinco átomos de nitrogênio.

5. Polímero conjugado, de acordo com a reivindicação 4, em que Ar é selecionado a partir das unidades conforme mostradas abaixo ou as unidades substituídas como mostradas abaixo:



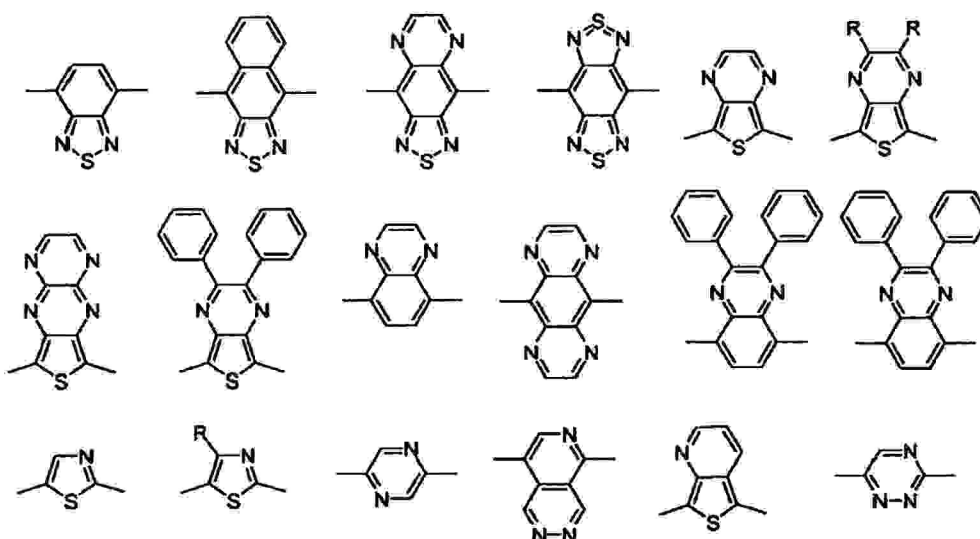
6. Polímero conjugado, de acordo com a reivindicação 1, em que as unidades repetidas têm a estrutura da fórmula (III)



- em que R1, R2, R3 e R4 são selecionados independentemente a partir de grupos alquila com até 18 átomos de carbono ou grupos alcóxi com até 18 átomos de carbono, e

em que Ar é selecionado a partir de heteroarileno monocíclico, bicíclico, policíclico contendo N com um a cinco átomos de nitrogênio.

7. Polímero conjugado, de acordo com a reivindicação 6, em que Ar1 é selecionado a partir das unidades conforme mostradas abaixo ou as unidades substituídas conforme mostradas abaixo:



8. Polímero conjugado, de acordo com a reivindicação 1, selecionado a partir do grupo consistindo em:

Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,-4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[2,3-difenilquinoxalina-5,8-diila];

5 Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,-4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diila];

Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,-4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tieno[3,4-b]pirazina-5,7-diila];

10 Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,-4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[3,4-etilenodioxitiofeno-2,5-diila];

Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,-4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[(E)-1,2-vinileno];

Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,-4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[tiofeno-2,5-diila];

15 Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,-4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[benzo[c][1,2,5]selenodiazol-4,7-diila];

Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,-4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[5,5'-(2,2'-(4,7-benzo[c][1,2,5]tiadiazol-diil)-bis(3-hexiltiofeno)-diila]; e/ou

20 Poli[4,8-didodecilóxi-benzo[1,2-b;3,-4-b]ditiofeno-2,6-diil]-Co-[3,4-etilenodioxitiofeno-2,5-diila].

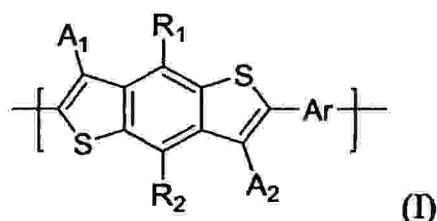
9. Polímero conjugado, de acordo com a reivindicação 2, em que Ar é selecionado a partir do grupo consistindo em:

- 2,3-difenilquinoxalina-5,8-diila;
 2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diila;
 Tieno[3,4-b]pirazina-5,7-diila;
 3,4-etilenodioxitiofeno-2,5-diila;
 5 (E)-1,2-vinilenotiofeno-2,5-diila;
 Benzo[c][1,2,5]selenodiazol-4,7-diila;
 5,5'-(2,2'-(4,7-benzo[c][1,2,5]tiadiazol-diil)-bis(3-hexiltioheno)-
 diila; e
 Tiofeno-2,5-diila.
- 10 10. Polímero conjugado, de acordo com a reivindicação 2, em que $R_1 = R_2 =$ dodecilóxi.
11. Dispositivo eletrônico ou eletro-óptico, compreendendo um material de polímero conjugado como definido na reivindicação 1.
12. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 11, em que o re-
 15 ferido material de polímero conjugado é material fotovoltaico.
13. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 12, em que o referido dispositivo eletrônico ou eletro-óptico é um dispositivo polimérico de célula solar ou um dispositivo fotodetector.
14. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 13, em que o re-
 20 ferido dispositivo é um dispositivo polimérico de célula solar compreendendo uma estrutura de heterojunção volumosa.
15. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 14, em que a referida estrutura de heterojunção volumosa compreende pelo menos um ingrediente além de o referido polímero conjugado.
- 25 16. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 15, em que o referido pelo menos um ingrediente além do referido polímero conjugado é pelo menos um fulereno ou seus derivados.
17. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 16, em que o referido fulereno ou seus derivados é pelo menos um entre éster metílico de
 30 ácido [6,6]-fenil C_{61} butírico ou éster metílico de ácido [6,6]-fenil C_{71} butírico.
18. Dispositivo eletrônico ou eletro-óptico, compreendendo:
 um primeiro eletrodo;

um segundo eletrodo espaçado do referido primeiro eletrodo; e

uma camada de material ativo disposta entre o referido primeiro eletrodo e o referido segundo eletrodo,

em que a referida camada ativa compreende um polímero conjugado compreendendo uma unidade repetida com a estrutura da fórmula (I)



em que A1, A2, R1 e R2 são selecionados independentemente a partir do grupo consistindo em próton, grupo alquila compreendendo até 18 átomos de carbono, grupo alcóxi compreendendo até 18 átomos de carbono, ciano, nitro, arilas e arilas substituídas, e

em que Ar é selecionado a partir do grupo consistindo em etenileno, etinileno, arileno monocíclico, arileno bicíclico, arileno policíclico, heteroarileno monocíclico, heteroarileno bicíclico, heteroarileno policíclico, e um a cinco destes grupos, um do tipo fundido ou ligado.

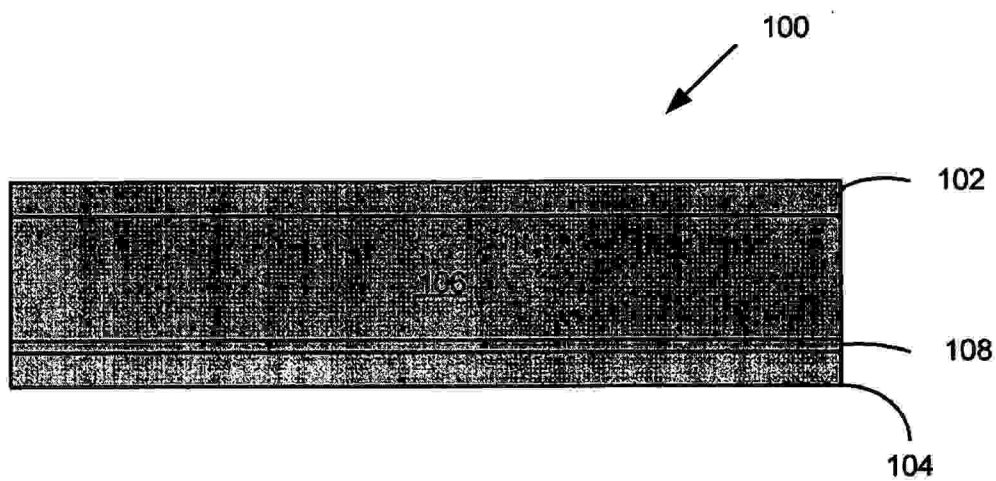


Fig 1

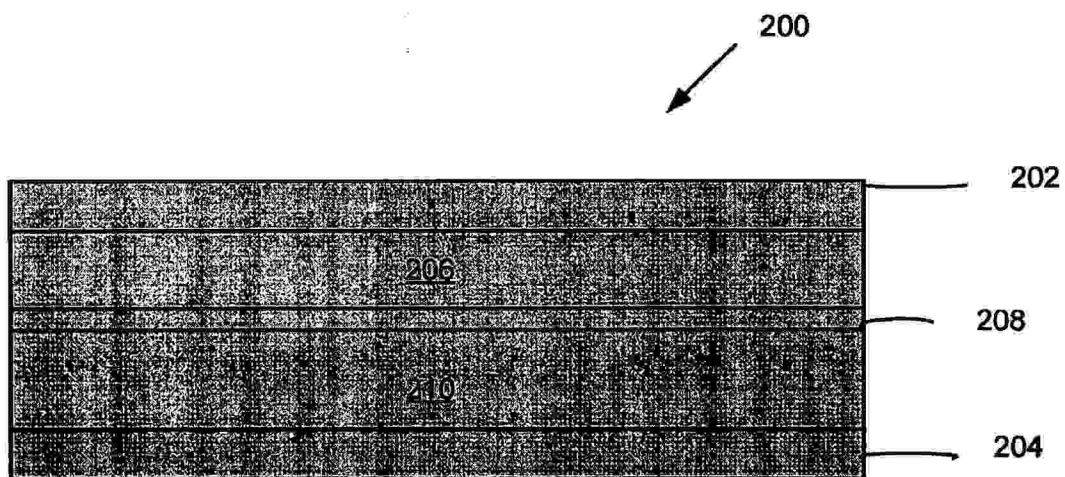


Fig 2

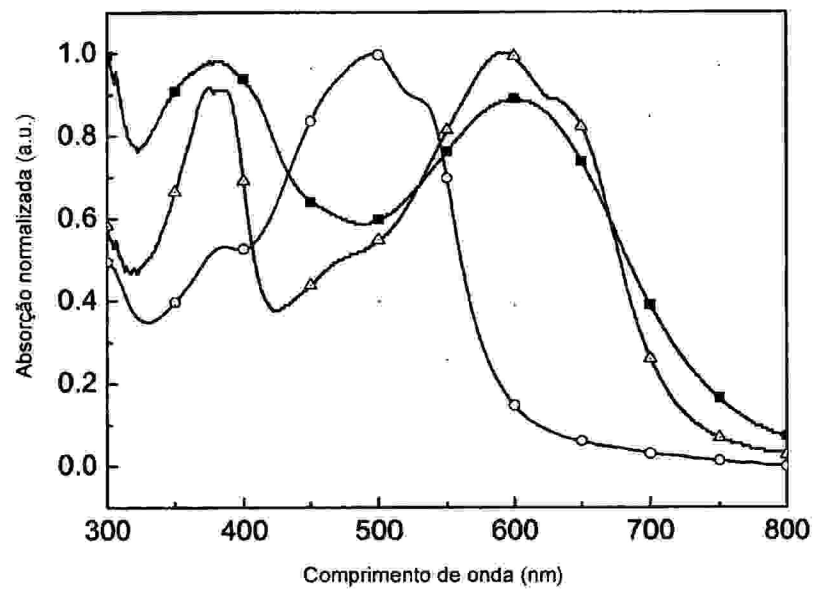


Fig 3

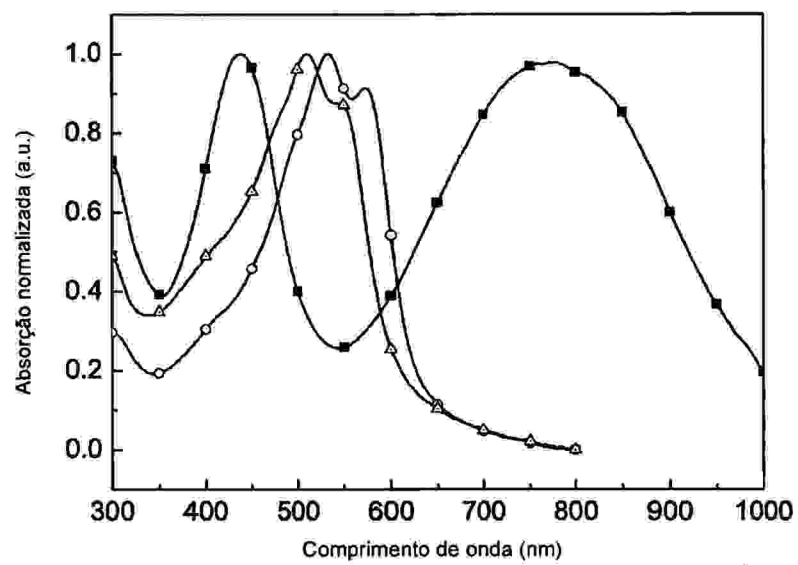


Fig 4

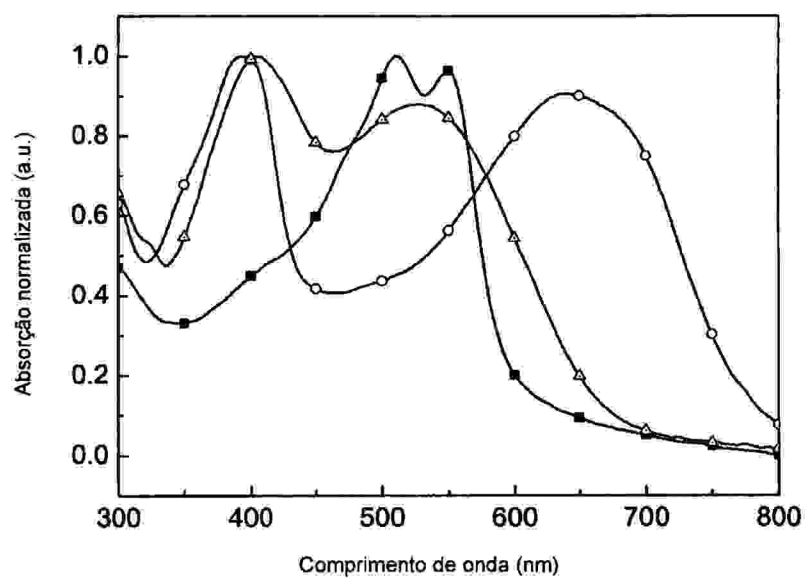


Fig 5

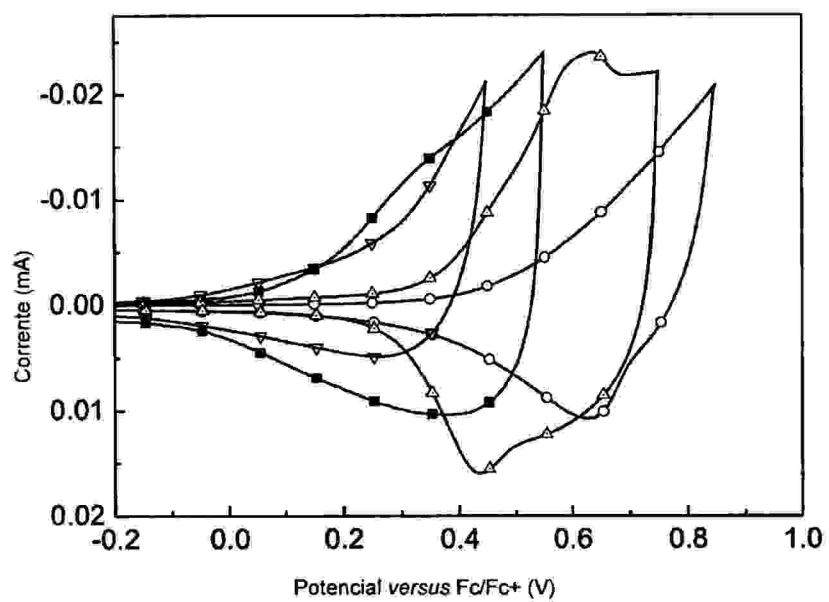


Fig 6

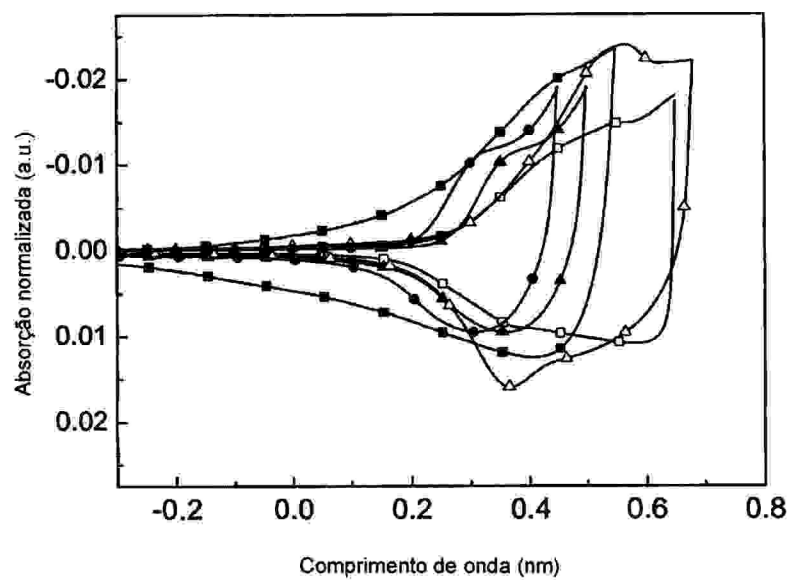


Fig 7

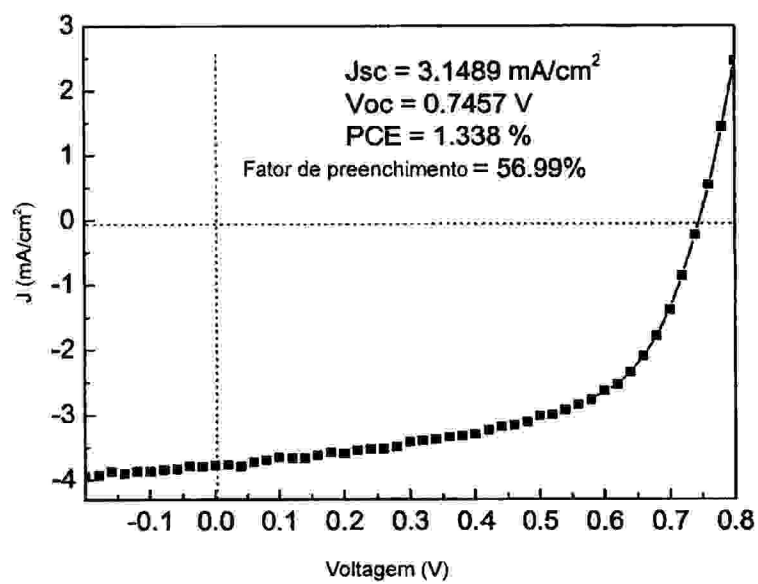
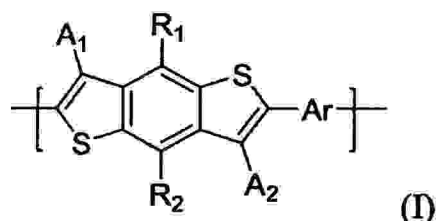


Fig 8

RESUMO

Patente de Invenção: **"MATERIAIS ATIVOS PARA DISPOSITIVOS FOTO-ELÉTRICOS"**.

A presente invenção refere-se a um polímero conjugado que tem
5 unidades repetidas com a estrutura da fórmula (I),



em que A1, A2, R1 e R2 são seleccionados independentemente a partir do grupo consistindo em próton, grupo alquila compreendendo até 18 átomos de carbono, grupo alcóxi compreendendo até 18 átomos de carbono, ciano, nitro, arilas e arilas substituídas, e em que Ar é seleccionado a partir do grupo
10 *consistindo em etenileno, etinileno, arileno monocíclico, arileno bicíclico, arileno policíclico, heteroarileno monocíclico, heteroarileno bicíclico, heteroarileno policíclico, e um a cinco destes grupos, um do tipo fundido ou ligado.