

Estudo Teórico de Propriedades Estruturais e Elétricas de Politiofenos

Eliziane da Silva Santos (G), Clebio Soares Nascimento Jr. (PQ)

LQTC: Laboratório de Química Teórica e Computacional - Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), Campus Dom Bosco, São João del-Rei, MG

eliziane2silva@yahoo.com.br

Palavras chave: Politiofenos, Push-pull groups, band gap energy.

INTRODUÇÃO

Como é de conhecimento, a capacidade dos polímeros conjugados, PCs, em conduzir eletricidade está relacionada, fundamentalmente, com a diferença de energia entre os orbitais de fronteira HOMO/LUMO, o qual é conhecido como lacuna de energia ou *band gap energy* (E_g). Assim, dependendo da diferença energética HOMO/LUMO, os PCs podem ser classificados como isolantes, condutores ou semicondutores¹. Nesse contexto, os objetivos que nortearam este trabalho foram: (i) Estimar os valores de E_g , via cálculos DFT, para os Politiofenos não substituídos (PTs) (Figura 1), o qual é considerado um PC semicondutor, variando o número de monômeros (n) de 4 à 20 unidades, buscando assim, estabelecer uma metodologia adequada para se obter estruturas e os orbitais HOMO/LUMO dos PTs (ii) Modificar quimicamente as extremidades dos PTs por grupos substituintes doadores e retiradores de elétrons, chamados de *push-pull groups*, para verificar se introdução e a variação de tais grupos substituintes na cadeia polimérica dos PTs modificariam sua condução elétrica.

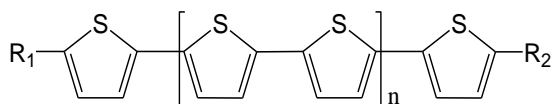


Figura 1. Estrutura geral dos politiofenos, com n variando de 4 ou 20 unidades monoméricas e R_1 e R_2 = H, OH, HSO₃, NH₂, NO₂, OCH₃, CF₃.

METODOLOGIA

Foram realizados cálculos de otimização de geometria, frequências harmônicas e de energia dos orbitais HOMO/LUMO, por meio da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), utilizando o funcional B3LYP e conjunto de bases, com qualidade triple zeta, 6-311G(d,p).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa do trabalho, foram calculados os valores de E_g para os PTs, variando-se as unidades monoméricas de 4 a 20 (com intervalos de 2 em 2 unidades). Observou-se que conforme se aumentava o número de monômeros da cadeia polimérica dos PTs, os valores de E_g decresciam exponencialmente até um limiar, onde o PT apresentava 14 unidades monoméricas. Em seguida, os PTs tiveram suas extremidades substituídas por pares de grupos *push-pull* (NH₂ e SO₃H); (OCH₃ e NO₂); (OH e CF₃). De uma forma geral, para os três pares analisados, observou-se, sistematicamente o mesmo comportamento do PT não substituído, ou seja, conforme há um aumento da cadeia polimérica, os valores de E_g diminuem até um limiar e depois se mantém constante. Além disso, a presença dos grupos *push-pull* levaram a uma diminuição sensível dos valores de E_g , o que implica, teoricamente, numa melhora de condutividade, especialmente para um caso onde o valor de E_g de 2,21eV para o PT não substituído diminuiu para 0,94eV no PT substituído pelo conjunto *push-pull* (OCH₃ e NO₂), contendo 16 unidades monoméricas.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, no nível B3LYP/6-311G(d,p), constatou-se que o controle teórico do *band gap* dos PTs, por meio da variação do número de unidades monoméricas, além da inserção de grupos *push-pull* nas posições terminais das cadeias, podem ser uma boa estratégia para a construção de novos PTs com propriedades de condutância melhoradas.

AGRADECIMENTOS

FAPEMIG, RQ-MG

¹ LYTHER, A. R. *Electrical properties of polymers*. New York: Cambridge University Press, 1979.