



XIX SBOQT

Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

Estudo de Propriedade-Estrutura para Cadeias Orgânicas Conjugadas Ramificadas via Análise de Componente Principal

Marina Pinheiro Dourado, Arthur Akira Mamiya e Demétrio A. da Silva Filho

Instituto de Física - Universidade de Brasília - Brasília (DF) - Brasil

Abstract: Comumente, associa-se condutividade elétrica aos metais; enquanto propriedade isolante aos polímeros. Com os trabalhos de Hideki Shirakawa *et al* [1,2], notou-se que, em poliacetileno, a condutividade pode aumentar em até 10 ordens de grandeza. Para que um polímero orgânico adquira a capacidade de conduzir eletricidade é preciso que possua cadeia conjugada (a alternância entre ligações simples e duplas faz com que os elétrons π se desloquem ao longo da cadeia [3]). Em seguida, essa estrutura é submetida a uma dopagem, uma perturbação em que a estrutura ou recebe elétrons ou os perde. Nesse trabalho, os cálculos *ab initio* foram feitos com estruturas de trans-poliacetileno com tamanhos diferentes e a dopagem utilizada será através de ramificações ao longo da cadeia. Primeiramente, as cadeias lineares são obtidas por meio de um script em *Python* e são otimizadas no *Gaussian 09* [4] com o método DFT, funcional B3LYP e a função de base 6-31G. Com os resultados, outro programa é feito em que são extraídas apenas as posições dos átomos de carbono e são calculados o BLA (do inglês, *Bond Length Alternation*) para cada cadeia. O BLA é um parâmetro que está relacionado à polarizabilidade e é definido pela subtração entre a média do comprimento das ligações pares e a média do comprimento das ligações ímpares [5]. A montagem das cadeias ramificadas foi feita manualmente no *GaussView* [6], usando as cadeias lineares já otimizadas. Os casos estudados consistem em duas ramificações ao longo da cadeia: C_3H_4 no último carbono e C_4H_5 no penúltimo carbono [7]; C_3H_4 no último carbono e C_4H_5 no primeiro carbono; C_3H_4 no último carbono e C_4H_5 a 3 carbonos de distância do último; C_3H_4 no último carbono e C_4H_5 no meio da cadeia. Por fim, otimiza-se cada cadeia ramificada e é preciso redefinir parâmetro BLA usando o método estatístico PCA (do inglês, *Principal Components Analysis*), procedimento que permitirá determinar quais as ligações de maior relevância para o valor de BLA. Para isso, calcula-se a matriz covariância usando 5 ligações de cada molécula de mesma natureza e, posteriormente, seus autovalores e autovetores. A correção do BLA com PCA é definida como o somatório do produto entre o comprimento da ligação e coeficiente do maior autovetor (primeiro componente principal) [5]. Para as cadeias lineares, foram utilizados os seguintes poliacetilenos: C_6H_8 , $C_{10}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$, $C_{14}H_{16}$, $C_{20}H_{22}$, $C_{24}H_{26}$ e $C_{30}H_{32}$. Dos resultados obtidos, nota-se que quanto maior a quantidade de carbono na cadeia, maior o BLA e, portanto, maior polarizabilidade. Ou seja, maior será a capacidade da molécula atrair elétrons. Nos casos de cadeia ramificada, os pesos de cada ligação mostram que para o parâmetro PCA são favorecidas as ligações das



XIX SBOQT

Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

ramificações e suas redondezas e os valores de BLA_{PCA} aumentam. Outra propriedade analisada em todas as cadeias foi a energia dos orbitais HOMO e LUMO, mais precisamente, a diferença entre eles denominada de energia gap. Semelhante ao modelo de bandas proposto para semicondutores inorgânicos, é possível explicar a condutividade elétrica dos polímeros [8] através da largura da faixa de energia gap, região inacessível aos elétrons e que separa as bandas de valência e condução. Com os resultados, nota-se que a energia gap será maior na cadeia linear e essa propriedade diminui à medida que aumenta o tamanho da cadeia e diminui a distância entre as ramificações. Nesse trabalho, ao analisar o parâmetro estrutural BLA de estruturas de trans-poliacetileno e as energias gap, nota-se que quanto maior o tamanho da cadeia e a presença de ramificações, maior será a capacidade da molécula atrair elétrons e conduzir corrente elétrica. Além disso, ao calcular o PCA dos polímeros ramificados, percebe-se que essa propriedade depende da posição das ramificações. O estudo foi baseado em ramificações covalentes, se fossem analisadas o trans-poliacetileno com compostos iônicos, teria-se estruturas mais estáveis e com maior condutividade elétrica [9].

Key-words: Poliacetileno, BLA, PCA, propriedades eletrônicas.

References:

- [1] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda. "Electrical Properties of Polyacetylene with Various Cis-Trans Compositions" (1978). *Macromolecular Chemistry and Physics*, 179.
- [2] H. Shirakawa. "The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture)" (2001). *Angewandte Chemie International*, 40.
- [3] V. Costa, A. Freire, J. Silva. "Polímeros Condutores" (1986). *Boletim Sociedade Portuguesa de Química*, 24.
- [4] M.J. Frisch et al. *Gaussian 09, Revision A.02*. In., Series Gaussian, Inc., Wallingford CT; 2009.
- [5] C.A.M.M. Neto. "Uso da Técnica de Análise de Componentes Principais na Redefinição do Parâmetro BLA" (2016). Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília.
- [6] R. Dennington, T. Keith, J. Millam. *GaussView, Version 4.1*. In., Series GaussView, Version 4.1. Shawnee Mission KS:Semichem Inc.; 2003.
- [7] G. M. E Silva, P. H. Acioli, Y. Ono. "Charge Propagation on Branching off Conjugated Polymers" (1998). *Journal of the Physical Society of Japan*. volume 67, número 11.
- [8] R. Faez et al. "Polímeros Condutores" (2000). *Química Nova na Escola*, 11.
- [9] J. Wu et al. "Branched 1,2,3-Triazolium-Functionalized Polyacetylene with Enhanced Conductivity" (2016). *Macromolecular Journals*.