

ARNALDO GLOGAUER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE DOIS
COPOLÍMEROS ELETROLUMINESCENTES: UM
COMPLETAMENTE CONJUGADO E OUTRO MULTIBLOCO
TENDO COMO UNIDADE CROMOFÓRICA O
FLUORENO-VINILENO-FENILENO**

**Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de mestre,
pelo Curso de Pós-Graduação em
Química, do Setor de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Paraná.**

Orientadora: Profa. Dra. Leni Akcelrud

CURITIBA

2004

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE DOIS COPOLÍMEROS
ELETROLUMINESCENTES: UM COMPLETAMENTE CONJUGADO E
OUTRO MULTIBLOCO TENDO COMO UNIDADE CROMOFÓRICA O
FLUORENO-VINILENO-FENILENO**

por

ARNALDO GLOGAUER

Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: 
Prof.^a. Dr.^a. Leni Campos Akcelrud
Dept^o de Química – UFPR


Prof.^a. Dr.^a. Wang Shu Hui
Escola Politécnica – USP


Prof. Dr. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira
Dept^o de Química – UFPR

Curitiba, 29 de junho de 2004.

***Dedico este trabalho à
Anna, Bernhard e Aron.***

AGRADECIMENTOS

À minha família: Anna, Bernhard, Aron, Manuel, Joaquim, meus tios e avós.

À Liliane Tatsue Higa, verdadeira companheira para todas as horas.

À Professora Leni Akcelrud pela oportunidade, orientação e assistência constante.

Aos Professores Sônia Faria Zawadzki e Alfredo Ricardo Marques de Oliveira pelas dúvidas tiradas, valiosas sugestões e assistência constante ao longo deste trabalho.

Aos Professores Wang Shu Hui (PMT/EPUSP) e Alfredo Ricardo Marques de Oliveira (DQ/UFPR) pelo aceite em participar da banca de defesa de dissertação.

Aos colegas de trabalho do LaPPS – Angelita, Emanuelle, Jeferson, Joseane, Mitsuka, Paula, Roberto e Vitor – e do LabPol – Angelo, Profa Maria Aparecida, Carol, Cleverson, Juliana, Rafael, Rony, Soraia e Scheyla - pela cooperação e amizade.

Aos amigos Tico e Celso (LEQSO) pelas análises efetuadas e empréstimo de material.

Aos demais amigos da pós-graduação, em especial ao Fábio Ricardo Bento pela amizade.

Aos Professores, Técnicos e Corpo Administrativo do DQ/UFPR, em especial ao Marcelino Câmara.

Ao amigo Lucas Fugikawa Santos (IFSC/USP) pelas dúvidas tiradas e análises fotofísicas efetuadas.

A todos os meus amigos de pensão e república – Andréia e Joel, Brenda, Bárbara, Guilherme, Luciana, Marie, Pedro, Samantha e William – que foram a minha família nestes últimos dois anos. As lembranças da nossa boa convivência são inúmeras e inesquecíveis.

Ao CNPQ, CAPES e LACTEC pelo suporte financeiro.

“Todo esse mundo visível é apenas um traço perceptível na amplitude da natureza, que nem sequer nos é dado a conhecer de um modo vago. Por mais que ampliemos as nossas concepções e as projetemos além de espaços imagináveis, concebemos tão somente átomos em comparação com a realidade das coisas.

Esta é uma esfera cujo centro se encontra em toda parte e cuja circunferência não se acha em alguma. E o fato de nossa imaginação perder-se neste pensamento constitui, em suma, a maior manifestação da onipotência de Deus.

Que o homem, voltado para si próprio, considere o que ele é diante do que existe; que se encare como um ser extraviado neste pequeno setor da natureza, e que da pequena cela onde se acha preso, do universo, aprenda a avaliar em seu valor exato a terra, os reinos, as cidades e ele próprio. Que é um homem diante do infinito?”

Blaise Pascal

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 PRINCÍPIOS DA UTILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS E POLÍMEROS CONJUGADOS COMO MATERIAIS SEMICONDUTORES	3
2.2 TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS POSSÍVEIS EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS HETEROATÔMICAS	7
2.3 DEFINIÇÃO DE LUMINESCÊNCIA E DISTINÇÃO ENTRE ELETROLUMINESCÊNCIA E FOTOLUMINESCÊNCIA	7
2.4 ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO.....	8
2.4.1 O princípio de Franck-Condon	9
2.5 TRANSIÇÕES ENTRE ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS E PROCESSOS DE DECAIMENTO RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS.....	11
2.5.1 Processos de decaimento radiativos: fluorescência e fosforescência.....	11
2.5.2 Processos de decaimento não radiativos	12
2.5.3 Fosforescência versus decaimento não radiativo.....	15
2.5.4 Fluorescência atrasada.....	15
2.6 CARACTERÍSTICAS DA FLUORESCÊNCIA.....	16
2.6.1 Efeitos da estrutura molecular sobre a fluorescência	16
2.6.1.1 Extensão da conjugação	16
2.6.1.2 Hidrocarbonetos aromáticos substituídos e heteroaromáticos	18
2.6.2 Efeitos dos processos fotofísicos intermoleculares sobre a emissão de fluorescência	20

2.6.2.1	Formação de excímeros e exciplexos.....	22
2.6.2.2	Transferência de energia	24
2.6.2.3	Distinção entre agregados e excímeros.....	27
2.7	DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ	28
2.7.1	Mecanismos de emissão de luz em OLEDs	30
2.7.2	Requisitos básicos para eletroluminescência	31
2.7.3	Camadas transportadoras.....	32
2.8	ESTRUTURA QUÍMICA DOS POLÍMEROS ELETROLUMINESCENTES	34
2.8.1	O encadeamento da cadeia de carbono e tipos de polímeros eletroluminescentes	34
2.8.2	Efeito dos substituintes na solubilidade e nas propriedades fotofísicas dos polímeros eletroluminescentes	36
2.8.3	Efeito dos substituintes no transporte de carga e nas propriedades fluorescentes dos centros cromofóricos.....	39
2.8.4	A influência da massa molar	40
2.8.5	O Confinamento da conjugação.....	41
2.9	SÍNTESE DE POLÍMEROS ELETROLUMINESCENTES	41
2.9.1	O emprego do fluoreno na síntese de polímeros eletroluminescentes	46
2.9.2	Polimerizações através da reação de Wittig.....	48
2.9.3	Comparação entre a reação de Wittig e a reação de Horner	50
2.9.4	Vantagens e desvantagens da Isomerização de polímeros eletroluminescentes do tipo PPV	51
3	OBJETIVOS.....	53
3.1	OBJETIVO GERAL	53
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	53
4	MATERIAL E MÉTODOS	55
4.1	REAGENTES E SOLVENTES	55
4.2	EQUIPAMENTOS	55
4.3	FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DIODOS	56
4.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
4.4.1	Procedimento de síntese do 9,9'-di-n-hexilfluoreno.....	57
4.4.2	Procedimento de síntese do 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno	58

4.4.3 Procedimento de síntese do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno	58
4.4.4 Procedimento de Síntese do 1,2-Bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano	59
4.4.5 Procedimento de Síntese do poli (9,9–di-hexilfluorenodivinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) - PDHFPPV	59
4.4.6 Procedimento de síntese do Poli[9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodivinileno-alt-4,4'-{1,1'-(octametileno-1,8-diiloxi)}-3,3',5,5'-tetrametoxi difenilenovinileno] – PDHFOPPV	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MONÔMEROS	61
5.1.1 Síntese e caracterização do 9,9'-di-n-hexilfluoreno	61
5.1.2 Síntese e caracterização do 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno	65
5.1.3 Síntese e caracterização do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno	67
5.1.4 Síntese e caracterização do 1,2-Bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano	71
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	75
5.2.1 Síntese e caracterização estrutural.....	75
5.2.1.1 Análise da massa molar	75
5.2.1.2 Análise de RMN ¹ H	78
5.2.1.3 Análise elementar.....	80
5.2.1.5 Infravermelho	80
5.2.2 Caracterização fotofísica.....	82
5.2.2.1 Caracterização fotofísica do PDHFPPV.....	83
5.2.2.2 Caracterização fotofísica do PDHFOPPV.....	90
5.2.2.3 Montagem e caracterização dos Diodos Orgânicos Emissores (OLEDs)	97
6 CONCLUSÕES	101
REFERÊNCIAS.....	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química dos polímeros sintetizados	xvi
Figura 2. Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2	4
Figura 3. Esquema, em distribuição de energia, da formação de orbitais moleculares entre dois átomos de carbono sp^2	4
Figura 4. Representação dos tipos de classificação dos sólidos por meio das suas propriedades eletrônicas.	6
Figura 5. Representação da formação e separação entre as bandas de energia.....	6
Figura 6. Níveis de energia dos orbitais moleculares do formaldeído e transições eletrônicas possíveis.	8
Figura 7. Diagrama de Frank-Condon.	10
Figura 8. Diagramas de Franck-Condon e espectros de absorção correspondentes.	11
Figura 9. Diagrama de Jablonski.....	13
Figura 10. Fenômenos possíveis em moléculas excitadas.	14
Figura 11. Série de aromáticos policondensados com emissão de fluorescência no ultravioleta e no visível.	17
Figura 12. Exemplos de compostos aromáticos carbonílicos que exibem baixo rendimento quântico de fluorescência.....	19
Figura 13. Exemplos de heterocíclicos e seus respectivos orbitais moleculares	20
Figura 14. Ilustração de banda excimérica	23
Figura 15. Espectros de fluorescência do pireno a várias concentrações	23
Figura 16. Espectro de fluorescência do antraceno em presença de dietilanilina.....	24
Figura 17. Ilustração da sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do receptor.....	26
Figura 18. Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.	27
Figura 19. Possibilidades de decaimento radiativo e não radiativo de um excímero ou agregado.....	28
Figura 20. Arquitetura elaborada de um OLED com a presença de camadas transportadoras.....	29

Figura 21. Ilustração dos fenômenos envolvidos para a emissão de um fóton em um PLED.....	31
Figura 22. Representantes dos diversos tipos de polímeros eletroluminescentes.....	34
Figura 23. Estrutura química do poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-etinilenilbenzeno).....	35
Figura 24. Gráfico de DSC e TGA do poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-etinilenilbenzeno).....	35
Figura 25. Exemplos de polímeros eletroluminescentes do tipo PPV “poly(phenylene vinylene)”, PPP “poly-(p-phenylene)” e PPE “poly(phenylene ethynylene)”	37
Figura 26. Ilustração do efeito de grupamentos alquil na solubilidade do PPV	38
Figura 27. Versão esquemática de parte da estrutura molecular do carvão.....	43
Figura 28. Esquema do método de Wessling para a síntese do PPV.....	43
Figura 29. Polimerização via acoplamento Suzuki.....	45
Figura 30. Polimerização via acoplamento Yamamoto.....	45
Figura 31. Polimerização via reação de Wittig.....	45
Figura 32 Polimerização via reação de Gilch.....	45
Figura 33. Polimerização via reação de Knoevenagel.....	45
Figura 34. Configuração molecular de menor energia (AM1) de uma bifenila.....	47
Figura 35. Configuração molecular de menor energia (AM1) de uma molécula do fluoreno.....	47
Figura 36. Fluoreno alquilado com dois grupamentos hexil.....	48
Figura 37. Esquema de reação de Wittig.....	48
Figura 38. Primeira tentativa reportada em literatura de síntese do PPV via reação de Wittig.....	49
Figura 39. Configuração molecular de menor energia (AM1) de uma unidade fenileno-vinileno-fenileno.....	50
Figura 40. Mecanismo da ação do iodo radicalar na reação de isomerização.....	52
Figura 41. Rota de síntese do poli (9,9–di-hexilfluorenodilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno).....	54
Figura 42. Rota de síntese do poli [9,9'-n-diexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-4,4'-{1,1'-(octametileno-1,8-diiloxi)} -3,3',5,5'-tetrametoxi difenilenovinileno].....	54
Figura 43. Mecanismo da reação de síntese do 9,9'-di-n-hexilfluoreno (DHF).....	61
Figura 44. Análise por calorimetria diferencial de varredura do DHF.....	62

Figura 45. Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do dihexilfluoreno (DHF).	63
Figura 46. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do dihexilfluoreno (DHF).	64
Figura 47. Mecanismo da reação de síntese 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno (BMDHF).	66
Figura 48. Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do BMDHF.	67
Figura 49. Mecanismo de reação de síntese do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno.	68
Figura 50. Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno.	69
Figura 51. Detalhe do espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno.	70
Figura 52. Espectro de RMN ^{13}C do cloreto de benziltrifenilfosfônio.	70
Figura 53. Detalhe do espectro de RMN ^1H (200 MHz) do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno.	71
Figura 54. Esquema do mecanismo da reação de síntese do 1,2-Bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano.	72
Figura 55. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do 1,2-Bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano.	73
Figura 56. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do 1,2-Bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano.	74
Figura 57. Esquema do mecanismo da reação de síntese do poli (9,9-di-hexilfluorenodilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (PDHFPPV).	76
Figura 58. Esquema da reação de síntese do poli[9,9'-n-diexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-4,4'-{1,1'-(octametileno-1,8-diiloxi)}-3,3',5,5'-tetrametoxi difenilenovinileno].	76
Figura 59. Curva de distribuição da massa molar do PDHFOPPV.	77
Figura 60. Curva de distribuição da massa molar do PDHFPPV.	77
Figura 61. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do PDHFPPV.	78
Figura 62. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do PDHFOPPV.	79
Figura 63. Espectro de infravermelho do PDHFPPV.	81
Figura 64. Espectro de infravermelho do PDHFOPPV.	81
Figura 65. Polímeros em solução expostos à luz ultravioleta a 365 nm (a) PDHFPPV e (b) PDHFOPPV.	82
Figura 66. Espectros de absorção do PDHFPPV em solução (DMF) a diferentes concentrações.	84
Figura 67. Espectros de absorção do PDHFPPV em solução e em filme.	85

Figura 68. Espectros de absorção e excitação do PDHFPPV em solução.	86
Figura 69. Espectros de fluorescência do PDHFPPV em solução a diferentes concentrações.....	87
Figura 70. Espectros de fluorescência normalizados do PDHFPPV em solução.....	88
Figura 71. Espectros de absorção e emissão, em solução e em filme, do PDHFPPV.....	89
Figura 72. Espectros de absorção do PDHFOPPV em solução a diferentes concentrações.....	90
Figura 73. Espectros de absorção do PDHFOPPV em solução (DMF) a diferentes concentrações (fora de escala)..	91
Figura 74. Diferentes conformações assumidas pelo cromóforo do PDHFOPPV.....	92
Figura 75. Espectros de absorção do PDHFOPPV em solução e em filme.	93
Figura 76. Espectros normalizados de absorção e excitação do PDHFOPPV em solução.....	94
Figura 77. Espectros de fluorescência não normalizados do PDHFOPPV em solução a diferentes concentrações.	94
Figura 78. Espectros de fluorescência normalizados (exc. a 380nm) do PDHFOPPV em solução (DMF) a diferentes concentrações.....	95
Figura 79. Espectros de absorção e emissão (exc. 380 nm), em solução (DMF) e em filme, do PDHFPPV.	96
Figura 80. Esquema da formação de associações intracadeia no PDHFOPPV.	96
Figura 81. LED tendo como camada emissora o PDHFPPV.....	97
Figura 82. Estrutura química do PEDOT – poli(etilenodiox)tiófenos.	97
Figura 83. Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT/PDHFOPPV/Ca.....	98
Figura 84. Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT/PDHFOPPV/Ca.....	98
Figura 85. Densidade de corrente (●) e luminescência (○) em função da voltagem para o dispositivo ITO/PEDOT/PDHFOPPV/Ca.....	99
Figura 86. Densidade de corrente (●) e luminescência (○) em função da voltagem para o dispositivo ITO/PEDOT/PDHFOPPV/Ca.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tempos característicos de processos fotofísicos em moléculas excitadas.....	14
Tabela 2. Principais processos fotofísicos responsáveis pela extinção da fluorescência.....	21
Tabela 3. Deslocamentos químicos de carbono observados no espectro de RMN ¹³ C do DHF e comparados com a literatura.....	63
Tabela 4. Deslocamentos químicos de hidrogênio observados no espectro de RMN ¹ H do DHF e comparados com a literatura.....	64
Tabela 5. Deslocamentos químicos de carbono observados no espectro de RMN ¹³ C do BMDHF e comparados com a literatura.....	67
Tabela 6. Deslocamentos químicos observados e calculados do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno.....	71
Tabela 7. Deslocamentos químicos de carbono observados no espectro de RMN ¹³ C do 1,2-Bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano.....	73
Tabela 8. Deslocamentos químicos de hidrogênio observados no espectro de RMN ¹ H do 1,2-Bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano.....	74
Tabela 9. Massas molares dos polímeros determinadas por GPC.....	75
Tabela 10. Correlações entre os hidrogênios alifáticos e aromáticos, calculado e experimental, para o PDHFPPV.....	79
Tabela 11. Deslocamentos químicos de hidrogênio observados no espectro de RMN ¹ H do PDHFOPPV.....	80
Tabela 12. Análise elementar do PDHFOPPV e PDHFPPV.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

σ	Orbital molecular ligante
π	Orbital molecular ligante
λ	Comprimento de onda
π - π^*	Transição entre orbitais moleculares
π^*	Orbital molecular antiligante
σ^*	Orbital molecular antiligante
σ - σ^*	Transição entre orbitais moleculares
ACD/CNMR	Programa desenvolvido pela Advanced Chemistry Development Inc. v. 2.51
ACD/HNMR	Programa desenvolvido pela Advanced Chemistry Development Inc. v. 2.51
AcOH	Ácido acético
AM1	Austin Model One
BMDHF	2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno
CCD	Cromatografia de camada delgada
CH₃Cl	Clorofórmio
DHF	9,9'-di-n-hexilfluoreno
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
eV	Elétron Volt
g	Gramas
Gap	Banda de energia proibida
GPC	Cromatografia de permeação em gel
h	Constante de Planck
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
HBr	Ácido bromídrico
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia ("High Occupied Molecular Orbital")
IV	Infravermelho
KOH	Hidróxido de potássio
LED	Diodo Emissor de Luz ("Light-Emitting Diodes")
LUMO	Orbital molecular não ocupado de menor energia ("Low Unoccupied Molecular Orbital")
min	Minuto
Mw	Massa molar
n-BuLi	n-butil lítio
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz ("Organic Light-Emitting Diode")
PDHFOPPV	Copolímero multibloco sintetizado
PDHFPPV	Copolímero completamente conjugado sintetizado
PL	Fotoluminescência ("Photoluminescence")
PPP	Poli(p-fenileno)
PPV	Poli(p-fenileno vinileno)
p_x	Orbital atômico do carbono
RMN ¹³C	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
RMN ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de próton
S₁	Primeiro estado singleto excitado
S₂	Segundo estado singleto excitado

SEAr	Substituição eletrofílica aromática
S₀	Estado singleto fundamental
sp	Orbital atômico híbrido
sp²	Orbital atômico híbrido
T	Temperatura
T₁	Primeiro estado tripleto
T₂	Segundo estado tripleto
t-BuOK	tert-butóxido de potássio
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e o estudo fotofísico de dois polímeros eletroluminescentes obtidos através da reação de Wittig com diferenças estruturais bem definidas: um deles completamente conjugado (PDHFPPV) e outro não totalmente conjugado (PDHFOPPV), isto é, com espaçadores alifáticos na cadeia polimérica. Ambos polímeros possuem como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno. As propriedades dos dois polímeros foram comparadas e correlacionadas com as diferenças estruturais entre eles. A síntese destes polímeros envolveu várias etapas, desde a preparação dos monômeros até a preparação dos polímeros propriamente dita. Após a obtenção dos polímeros foram realizadas análises de caracterização estrutural e fotofísica. As análises fotofísicas foram feitas em solução e no estado sólido e os materiais tiveram suas capacidades de eletroluminescência comprovadas através do funcionamento de um LED (Diodo Emissor de Luz).

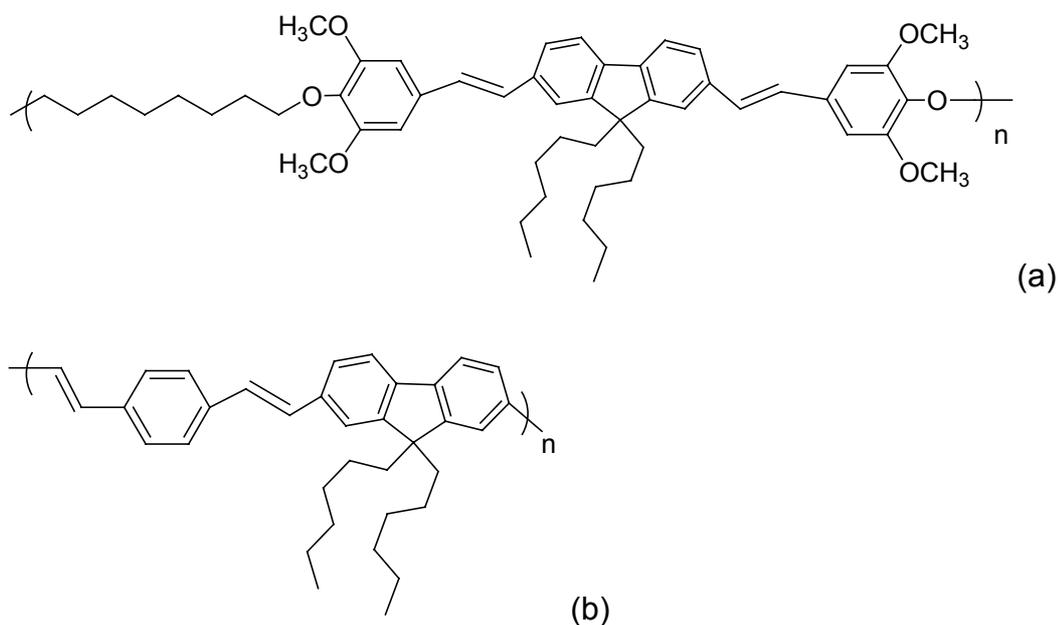


Figura 1. Estrutura química dos polímeros sintetizados: (a) poli[9,9'-n-diexil-2,7-fluorenodiviniileno-alt-4,4'-{1,1'-(octametileno-1,8-diiloxi)}-3,3',5,5'-tetrametoxi difenilenovinileno] (PDHFOPPV), polímero multibloco e (b) poli (9,9'-n-diexil-2,7-fluorenodiviniileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (PDHFPPV), polímero completamente conjugado.

Palavras-chave: OLEDs; polímeros eletroluminescentes; polímeros conjugados; diodos orgânicos; fluorescência molecular.

ABSTRACT

The present work reports the synthesis and the photophysical study of two electroluminescent polymers obtained through the Wittig reaction with very defined structural differences: one of them completely conjugated (PDHFPPV) and the other not totally conjugated (PDHFOPPV), that is, with aliphatic spacers in the polymer chain. Both polymers have fluorene-vinylene-phenylene as their chromophoric unit. The properties of the two polymers were compared and correlated with the structural differences between them. The work involved several stages, from the preparation of the monomers to the synthesis of the polymers. After obtaining the polymers, structural and photophysical characterization analyses were carried out. The photophysical analyses were made in solution and solid state, and the materials had their electroluminescent capabilities proven through an LED (Light Emitting Diode) operation.

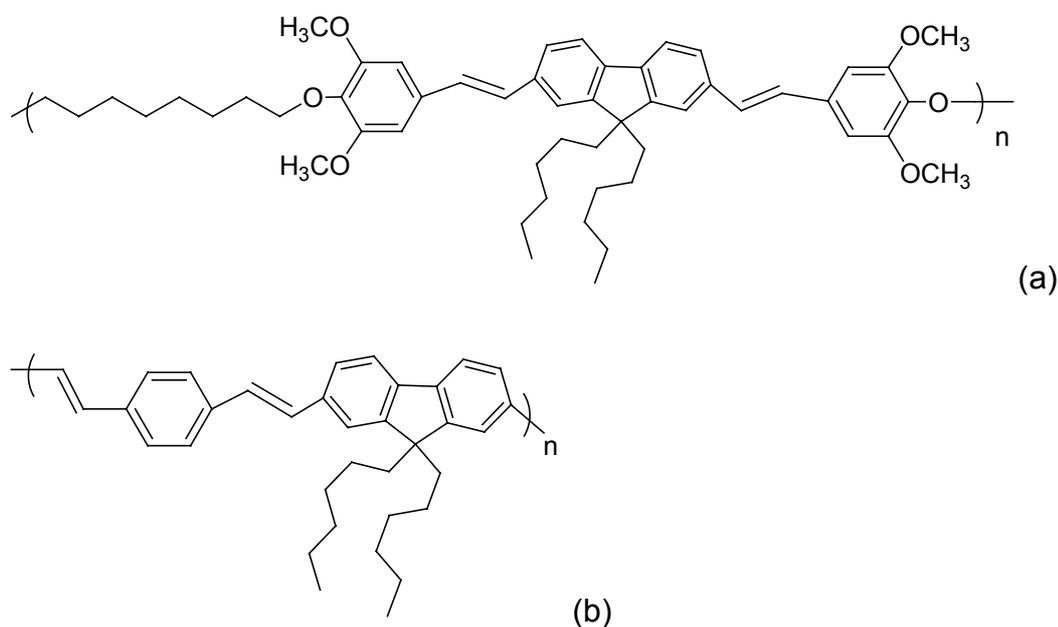


Figure 1. Chemical structure of two polymers: (a) poly[9,9'-n-dihexyl-2,7-fluorenediylvinylene-alt-4,4'-{1,1'-(octamethylene-1,8-diyloxi)}-3,3',5,5'-tetramethoxy diphenylenevinylene] (PDHFOPPV), multiblock polymer and (b) poly(9,9'-n-dihexyl-2,7-fluorenediylvinylene-alt-1,4-phenylenevinylene) (PDHFPPV), completely conjugated polymer.

Key-words: OLEDs; electroluminescent polymers; conjugated polymers; organic diodes; molecular fluorescence.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o mercado dos monitores planos movimenta 30 bilhões de dólares. A tecnologia dos OLEDs é relativamente nova e promissora pois os displays orgânicos possuem enorme vantagem frente aos atuais, como os de cristal líquido, tendo em vista que requerem menor energia e proporcionam maior brilho. Além disso, são mais finos, mais leves, mais resistentes à manipulação, são flexíveis e exigem um menor custo de fabricação. Embora possuam eficiência superior, os diodos orgânicos ainda possuem menor durabilidade.

Todavia, a durabilidade dos OLEDs tem aumentado progressivamente ano após ano devido ao enorme investimento em pesquisas por parte das grandes multinacionais do setor como Kodak, HP, IBM, Motorola, Pioneer, Philips, Xerox, LG etc. Há que se considerar, ainda, que são objeto de grande interesse científico no mundo acadêmico uma vez que apresentam uma série de fenômenos fotofísicos interessantes os quais ainda não foram completamente entendidos e interpretados.

Porém, os grandes centros de pesquisa desse ramo estão presentes apenas em países que já possuem tradição em tecnologia como EUA, Canadá, países europeus e asiáticos.

Com a intenção de posicionar o Brasil no disputado mercado dos LEDs orgânicos, pretende-se aqui estudar e dominar esta tecnologia de ponta que já movimenta centenas de milhões de dólares por ano. A etapa inicial e primordial na fabricação destes dispositivos é justamente a síntese dos polímeros eletroluminescentes os quais possuem elevado valor agregado, da ordem de US\$500,00 a US\$1000,00/g. Como meta posterior tem-se a transferência de tecnologia para o setor produtivo nacional.

Neste trabalho, correlacionou-se as propriedades emissivas de cromóforos de constituição idêntica unidos por conjugação contínua ao longo da cadeia e isolados por meio de unidades espaçadoras inativas (copolímero multibloco).

Os copolímeros multibloco possuem o comprimento da conjugação definido, o qual viabiliza o estudo e caracterização da unidade cromofórica emissora. Nos polímeros completamente conjugados isto é impossível devido a defeitos e torções nas cadeias e nestes casos têm-se apenas um comprimento médio de conjugação.

A revisão da literatura aborda primeiramente o fenômeno da fluorescência e da eletroluminescência, suas origens e características principais. Em seguida passa-se à química dos polímeros eletroluminescentes fazendo-se uma breve revisão a respeito da arquitetura desses materiais, das reações de polimerização mais utilizadas e da reação de Wittig em especial.

No item “Material e Métodos” são descritos os procedimentos de síntese executados. As análises relativas aos polímeros e monômeros compõem o item “Resultados e Discussões” e por fim tem-se as “Conclusões” do presente trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PRINCÍPIOS DA UTILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS E POLÍMEROS CONJUGADOS COMO MATERIAIS SEMICONDUTORES

O primeiro relato de eletroluminescência em moléculas orgânicas data de 1963 com a descoberta da eletroluminescência em cristais de antraceno [1]. Chamam-se diodos orgânicos os dispositivos que atualmente utilizam material orgânico para emissão luminosa. Esses materiais orgânicos são utilizados para construção destes dispositivos devido as suas propriedades eletrônicas especiais, pois são materiais semicondutores. Os semicondutores possuem propriedades eletrônicas intermediárias entre os condutores e os isolantes.

Na molécula orgânica, durante o fenômeno de eletroluminescência, os elétrons emitem fótons ao tramitar entre estados energéticos diferentes. Tanto os elétrons das ligações π como os elétrons das ligações *sigma* (σ) podem atingir estados excitados. Porém, dois pontos devem ser observados: a) a transição σ - σ^* requer uma quantidade maior de energia do que a transição π - π^* ; b) fótons emitidos nas transições σ - σ^* não possuem comprimentos de onda na região visível do espectro, portanto não têm utilidade em aplicações nas quais se deseja promover emissão luminosa [2].

Somente quando o átomo de carbono encontra-se no seu estado hibridizado sp^2 e sp observa-se o aparecimento das ligações π e, com elas, a possibilidade do elétron tramitar entre estados energéticos diferentes com a conseqüente emissão de fótons em comprimentos de onda na região visível do espectro [3].

Na hibridização sp^2 do carbono, somente dois dos três orbitais p interagem com o orbital $2s$ para formar orbitais híbridos, p_x e p_y . O orbital p remanescente, p_z , encontra-se num plano perpendicular aos orbitais sp^2 . Dois átomos de carbono formam uma ligação σ entre si, devido à sobreposição entre dois orbitais atômicos híbridos sp^2 , porém os dois orbitais p_z também interagem entre si formando dois orbitais moleculares, os orbitais π conforme

ilustra a *Figura 2*. Do ponto de vista energético a situação explica-se pela *Figura 3* [4].

A diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), orbital sigma ligante, e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), sigma antiligante, é grande. Porém a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, provenientes da ligação π , é bem menor, conforme ilustra a *Figura 3*.

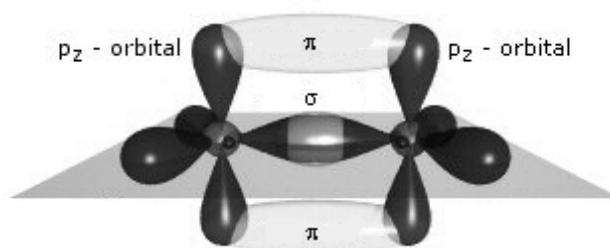


Figura 2. Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2 .

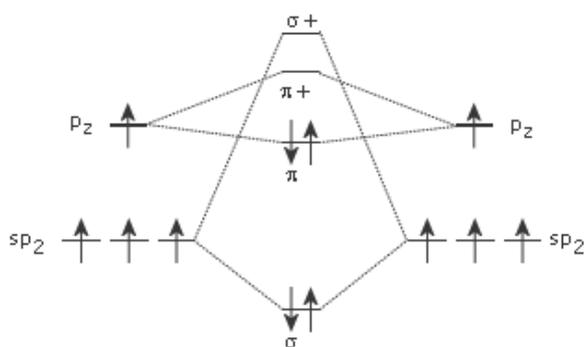


Figura 3. Esquema, em distribuição de energia, da formação de orbitais moleculares entre dois átomos de carbono sp^2 [5].

Em sólidos, os orbitais nos átomos ou moléculas adjacentes passam a interagir tão fortemente que os orbitais do sistema são descritos como estendidos sobre a rede inteira de átomos ao invés de localizados sobre um átomo ou molécula específica. Uma consequência é a quebra de degenerescência e a formação de um intervalo contínuo de níveis de energia possíveis, formando bandas. O perfil das bandas de energia depende das distâncias interatômicas e da natureza da ligação química. Cada banda

representa uma grande quantidade (da ordem do número de átomos envolvidos) de estados eletrônicos permitidos. Os níveis mais baixos ocupados constituem a banda de valência e os mais altos não ocupados são conhecidos como banda de condução. Entre estas bandas de energias permitidas existe uma região de energia não acessível aos elétrons, chamada banda ou lacuna de energia proibida, também conhecida pelo termo inglês “*gap*” que significa lacuna, intervalo ou distância. Dependendo da ocupação eletrônica e da energia associada ao “*gap*”, o sólido é classificado como um isolante, semicondutor ou condutor [6].

A *Figura 3* ilustra, do ponto de vista energético, como ocorrem as transições eletrônicas em orbitais moleculares formados entre dois átomos de carbono sp^2 , mas para explicar, porém, o fenômeno em um sólido, como um polímero, no qual os níveis de energia são tantos e tão próximos que se tornam indistinguíveis, uma nova ilustração deve ser apresentada. Supondo, por exemplo, que vários átomos de carbono pertencentes a um sólido façam apenas ligações sigma entre si, temos apenas átomos de carbono sp^3 como ocorre com o diamante. Como a diferença de energia entre os níveis σ - σ^* é elevada, conseqüentemente o “*gap*” entre as bandas de valência e de condução será grande, o que caracteriza este sólido como um isolante, uma vez que a transição dificilmente ocorre. Esta situação é ilustrada na *Figura 4a*. Por outro lado, para os cristais de antraceno, os carbonos sp^2 abrem a possibilidade de transição π - π^* , que possui menor “*gap*”. Neste caso, o material é um semicondutor orgânico, conforme ilustra a *Figura 4b*. O prefixo “semi” significa que o material ora é isolante, ora é condutor, dependendo do potencial aplicado. Para os casos em que o “*gap*” não existe, tem-se os chamados materiais condutores, como os metais (*Figura 4c*).

A *Figura 5* ilustra de forma bem representativa como ocorre a formação das bandas de energia nos sólidos. Tal ilustração representa um sistema n de átomos, inicialmente no estado gasoso (extremidade direita do eixo horizontal). Estando os átomos suficientemente afastados, os orbitais não se percebem e, sendo localizados, são representados por uma linha para as n órbitas 1s e outra linha para as n órbitas 2s.

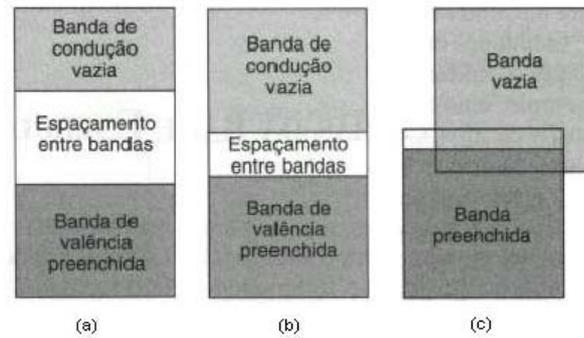


Figura 4. Representação dos tipos de classificação dos sólidos por meio das suas propriedades eletrônicas: (a) isolante; (b) semicondutor; (c) condutor [7].

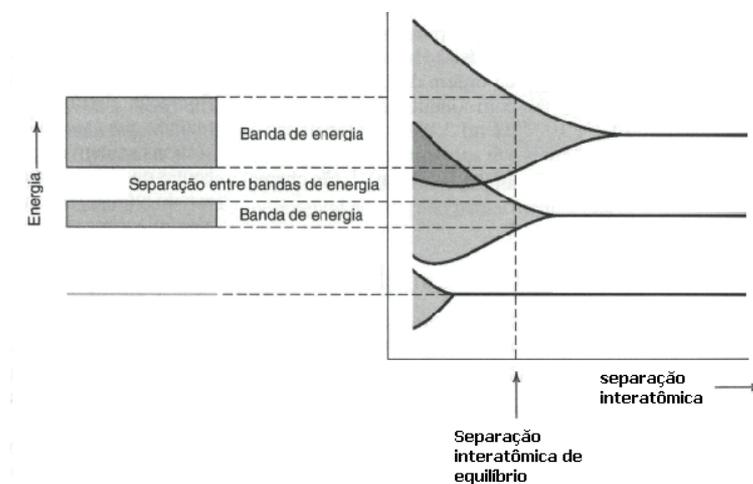


Figura 5. Representação da formação e separação entre as bandas de energia, para um sistema de n átomos, na separação interatômica de equilíbrio [7].

Porém, à medida que a distância interatômica vai diminuindo os orbitais atômicos passam a interagir entre si de tal forma que surgem novos estados energéticos permitidos, n para ser mais exato, igual ao número de átomos do sistema. Assim, observa-se a formação de duas bandas de energia, uma banda dos elétrons 1s e outra banda dos elétrons 2s. Os átomos se aproximam até uma dada separação atômica de equilíbrio. Nos semicondutores, esta separação interatômica de equilíbrio é suficiente para manter uma separação entre ambas as bandas formadas. Esta separação entre as bandas de energia, nos semicondutores, é o “gap” (Figura 5).

2.2 TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS POSSÍVEIS EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS HETEROATÔMICAS

Uma molécula também pode possuir elétrons não ligantes pertencentes a heteroátomos como oxigênio e nitrogênio. Os orbitais moleculares correspondentes são chamados de orbitais n . A transição de um elétron não ligante para um orbital antiligante é possível e a transição associada é denotada por $n \rightarrow \pi^*$. A energia dessas transições eletrônicas segue geralmente a seguinte ordem:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

Para ilustrar a relação entre esses níveis de energia, a *Figura 6* mostra o formaldeído como exemplo e todas as transições possíveis para esta molécula. A transição $n \rightarrow \pi^*$ merece uma atenção especial: pela excitação, um elétron é removido do átomo de oxigênio e transferido para o orbital π^* localizado entre o átomo de carbono e oxigênio. O estado excitado $n \rightarrow \pi^*$ dessa forma também possui um caráter de transferência de carga pois ocorre um aumento do momento dipolar desta molécula [2].

Pela capacidade de promover transições $n \rightarrow \pi^*$ os heteroátomos que possuem elétrons não ligantes, como nitrogênio, enxofre e oxigênio são requisitados nas estruturas químicas dos polímeros eletroluminescentes, pois modificam as propriedades físico-químicas desses materiais como será demonstrado nas próximas seções.

2.3 DEFINIÇÃO DE LUMINESCÊNCIA E DISTINÇÃO ENTRE ELETROLUMINESCÊNCIA E FOTOLUMINESCÊNCIA

O fenômeno de emissão de luz por um corpo quente é denominado incandescência. Todas as outras formas de emissão são chamadas de luminescência. Um sistema emissor de luminescência está perdendo energia e, se a emissão é contínua, alguma forma de energia deve estar abastecendo o sistema continuamente.

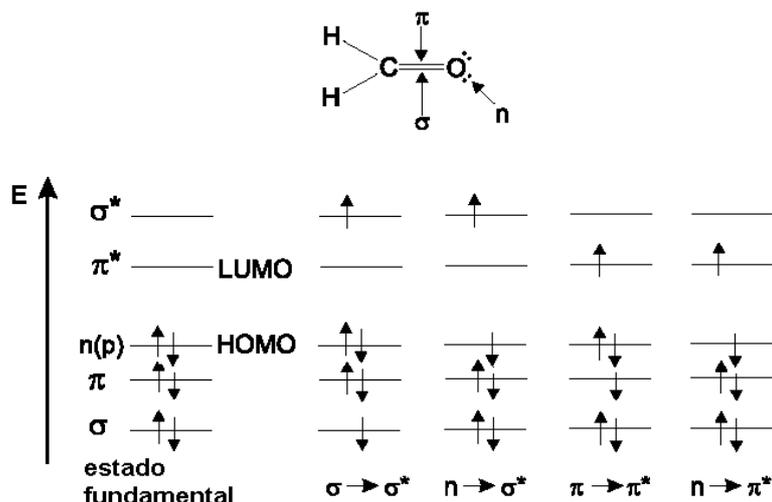


Figura 6. Níveis de energia dos orbitais moleculares do formaldeído e transições eletrônicas possíveis.

Os diferentes tipos de luminescência são classificados de acordo com o tipo de fonte de energia utilizado. Alguns tipos podem ser citados: um sistema radioativo pode emitir radioluminescência; uma reação química, quimiluminescência; reações químicas em organismos vivos, bioluminescência e certos líquidos expostos a ondas sonoras intensas, sonoluminescência. Para a fotoluminescência, a energia é fornecida por meio de absorção de luz visível, ultravioleta ou infravermelho. A eletroluminescência ocorre quando a luminescência é produzida pela passagem de uma corrente elétrica através de um semicondutor. Assim, a fotoluminescência e a eletroluminescência diferenciam-se apenas pela natureza da fonte de excitação dos elétrons [3].

2.4 ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO

Em condições normais, as moléculas estão no estado vibracional de menor energia do estado eletrônico fundamental. A absorção de um fóton de radiação irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de energia maior, e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. O espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição. Como o espaçamento entre os

estados rotacionais é muito pequeno, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas bem resolvidas.

Por outro lado, as transições vibracionais já envolvem espaçamentos um pouco maiores entre os níveis de energia. Desta forma, se os espaçamentos são maiores do que a resolução dos espectros, as transições vibracionais podem ser observadas como picos finos nos espectros eletrônicos de absorção ou de emissão. Assim, uma vez que os estados eletrônicos são acoplados com os estados vibracionais da molécula, os espectros de absorção e emissão podem ser esquematizados de acordo com a *Figura 7* através de diagramas de energia. Nesta figura, as energias do estado fundamental B e do excitado A são mostradas na representação das coordenadas normais do sistema, assim como os potenciais e as energias dos modos vibracionais (estado fundamental B: 0, 1, ... e estado excitado A: 0, 1, ...). As transições ópticas entre dois estados moleculares (absorção B → A e emissão A → B) estão representadas na *Figura 7* pelas linhas verticais, conhecidas como transições de Franck-Condon [2, 3].

Da mesma forma que a absorção, um espectro de emissão poderá ou não ter uma progressão vibracional que corresponde às transições do estado vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico excitado, para os vários estados vibracionais do estado eletrônico fundamental. Neste caso haverá uma progressão vibracional em direção a valores menores de energia (comprimentos de onda maiores) [8].

2.4.1 O princípio de Franck-Condon

A movimentação dos elétrons é muito mais rápida do que a movimentação dos núcleos atômicos (isto é, vibrações moleculares). A promoção de um elétron para um orbital molecular antiligante (elétrons nos orbitais antiligantes tendem a afastar os núcleos atômicos) por excitação leva aproximadamente 10^{-15} s, o qual é muito rápido quando comparado com o tempo característico para uma vibração molecular ($10^{-10} - 10^{-12}$ s).

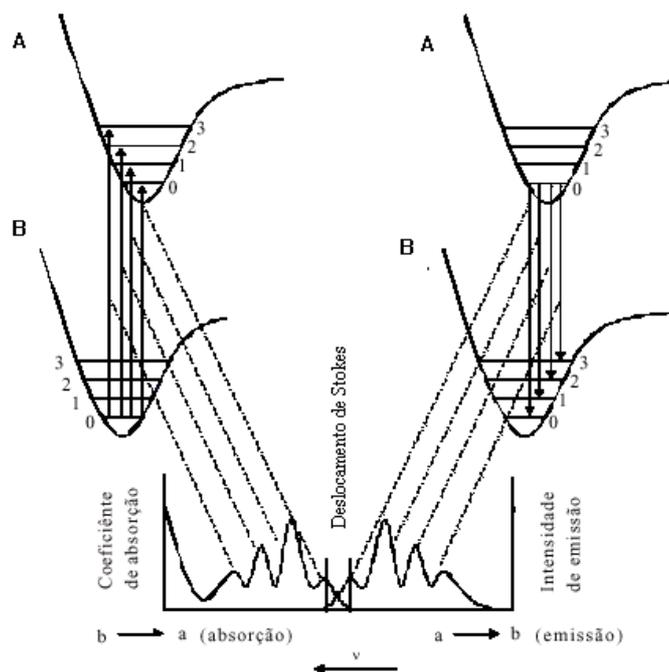


Figura 7. Diagrama de Frank-Condon: processo de absorção e emissão entre estados moleculares.

Esta observação é a base do princípio de Franck-Condon: as transições eletrônicas são sempre verticais, conforme ilustra o diagrama de energia da *Figura 8*. A transição pode se valer do fato de que algumas moléculas, no estado fundamental, com maior quantidade de energia do que outras, já possuem núcleos mais afastados e esta será a transição mais favorável. O estado resultante é chamado de *estado Franck-Condon* e a transição ocorrida denominada transição vertical [3].

Do ponto de vista puramente qualitativo, a existência de uma forte sobreposição entre os espectros de absorção e de fluorescência exige que não ocorra uma grande alteração de geometria molecular entre os dois estados envolvidos. Conseqüentemente, este é um dado experimental que permite avaliar alterações de geometria com o processo de excitação eletrônica. Nos casos em que esta alteração é pequena, os dois espectros se sobrepõem e se obtêm espectros que são imagens especulares. Esta condição é atingida por muitos hidrocarbonetos aromáticos condensados, que são moléculas com alguma rigidez e que, por isto, não sofrem grandes alterações de geometria com a excitação [8].

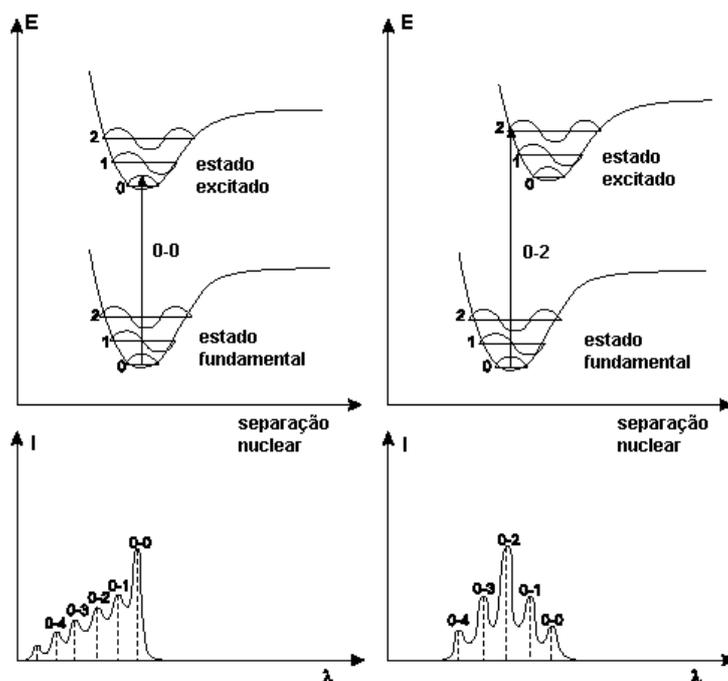


Figura 8. Diagramas de Franck-Condon e espectros de absorção correspondentes: à esquerda o estado excitado não altera a geometria molecular; à direita a alteração na geometria molecular influencia as intensidades relativas dos picos.

A diferença de energia entre as transições 0-0 dos espectros de absorção e fluorescência (*Figura 7*) é conhecida como deslocamento de Stokes e ocorre devido a um processo de reorientação das moléculas de solvente ao redor da molécula excitada (devido à excitação, a molécula altera o seu momento dipolo e/ou sua polarizabilidade). Como esta reorientação dissipa energia, na forma de calor, a emissão correspondente à transição 0-0 será de menor energia. No estado sólido ou a baixas temperaturas, a diferença torna-se menor [3].

2.5 TRANSIÇÕES ENTRE ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS E PROCESSOS DE DECAIMENTO RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS

2.5.1 Processos de decaimento radiativos: fluorescência e fosforescência

Moléculas no seu estado eletrônico fundamental possuem elétrons que ocupam o mesmo orbital e que possuem spins opostos. Todavia, quando um elétron é promovido para um orbital molecular de mais alta energia, seu spin

pode permanecer orientado na mesma direção (estado singleto) ou na direção oposta (estado tripleto) em relação ao elétron que permaneceu na órbita original (*Figura 9*). O processo radiativo luminescente que ocorre a partir do estado singleto é denominado fluorescência enquanto que o processo de emissão que ocorre a partir do estado tripleto é denominado fosforescência. Um elétron não pode ser diretamente excitado para o estado tripleto mas pode atingir o estado tripleto mediante a inversão do spin do elétrons singleto, um processo chamado de *cruzamento Intersistema* (cerca de 75% dos elétrons excitados singletos migram para o estado tripleto, que é mais estável por possuir menor energia) [2, 6]. O processo radiativo luminescente que ocorre a partir do estado singleto, já denominado fluorescência, é o foco principal do presente trabalho.

A fluorescência não compete apenas com a fosforescência. Além da fosforescência, existem muitos outros processos que colaboram para a diminuição da intensidade de fluorescência. Estes processos podem ser divididos em processos intramoleculares e processos intermoleculares. Conversão intersistema, conversão interna e relaxação vibracional são exemplos de processos intramoleculares. Todavia, a molécula excitada interage com o meio a sua volta e dessa interação surgem uma série de outros processos os quais transferem e absorvem parte da energia que poderia ser empregada para a emissão de fluorescência. Os processos mais importantes serão discutidos a seguir. A *Figura 10* ilustra uma série de fenômenos possíveis em moléculas excitadas.

2.5.2 Processos de decaimento não radiativos

Existem processos não radiativos competindo com os radiativos. Exemplos de processos não radiativos são: *relaxação vibracional* - a molécula excitada perde rapidamente seu excesso de energia vibracional devido às colisões com outras moléculas – e a *conversão interna* na qual a molécula passa de um baixo nível vibracional de um estado excitado superior para um alto nível vibracional de um estado excitado inferior, mantendo a mesma energia total. Em solução, este processo é seguido por uma relaxação

vibracional até o mais baixo nível vibracional do estado eletrônico final [2]. Todo este processo pode ser visualizado pelo diagrama de Jablonski (*Figura 9*).

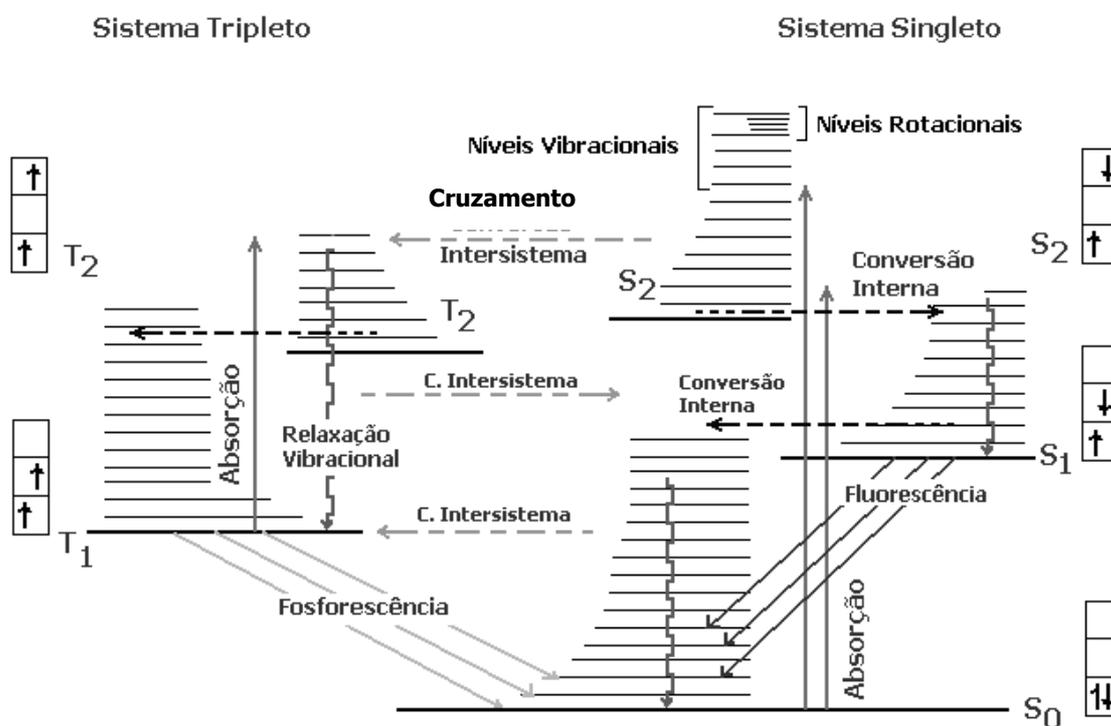


Figura 9. Diagrama de Jablonski: fenômenos eletrônicos intramoleculares possíveis em moléculas excitadas.

A conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ é possível e pode competir com a emissão de fótons por fluorescência ou fosforescência (neste caso após uma conversão intersistema).

A *Tabela 1* [2] indica os tempos característicos dos fenômenos eletrônicos possíveis em moléculas excitadas. Estas velocidades estão relacionadas com a escala temporal na qual os eventos ocorrem podendo-se verificar que a emissão de fluorescência ocorre em uma escala temporal de nanossegundos (10^{-9} segundos), enquanto que a emissão de fosforescência é muito mais lenta (de milissegundos a segundos). A explicação para isto é que, enquanto a fluorescência é uma transição permitida por multiplicidade de spins, a emissão de fosforescência é proibida. Isto pode ser generalizado e sempre se obtém que os processos mais rápidos são aqueles permitidos por multiplicidade de spins, mesmo que sejam não-radiativos [8].

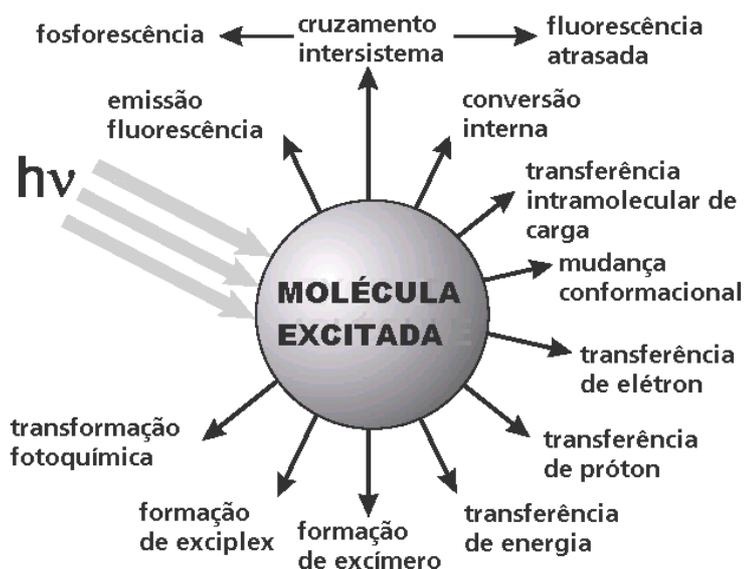


Figura 10. Fenômenos possíveis em moléculas excitadas.

Tabela 1. Tempos característicos de processos fotofísicos em moléculas excitadas

Processo	Tempo
Absorção	10^{-15} s
Relaxação vibracional	$10^{-12} - 10^{-10}$ s
Tempo de vida do estado excitado S_1 (fluorescência)	$10^{-10} - 10^{-7}$ s
Cruzamento intersistema	$10^{-10} - 10^{-8}$ s
Conversão interna	$10^{-11} - 10^{-9}$ s
Tempo de vida do estado excitado T_1 (fosforescência)	$10^{-6} - 1$ s

Portanto, de modo geral, pode-se assumir que os processos proibidos por multiplicidades de spins são mais lentos e, portanto, as moléculas nestes estados eletrônicos excitados são mais susceptíveis de serem desativadas através de processos não radiativos como, por exemplo, colisões com impurezas como o oxigênio molecular. Isto explica, em parte, o fato de que emissão do tipo fosforescência em moléculas orgânicas aromáticas só pode, em geral, ser observada em ausência de oxigênio molecular, ou em temperaturas baixas que diminuem a possibilidade de desativação colisional

por formação de complexos de contato com outros supressores (*Figura 10*). A eficiência muito alta da desativação por oxigênio molecular das moléculas orgânicas excitadas eletronicamente no estado tripleto se deve, também, ao fato de que o estado eletrônico fundamental do oxigênio molecular é um estado tripleto, e, portanto, a transferência de energia é permitida por multiplicidade de spins [2, 8].

2.5.3 Fosforescência versus decaimento não radiativo

Em solução e na temperatura ambiente, decaimentos não radiativos a partir do estado tripleto T_1 são predominantes em relação ao decaimento radiativo denominado fosforescência. Como este é um processo relativamente lento, as numerosas colisões com as moléculas de solvente favorecem o cruzamento intersistema e a relaxação vibracional até S_0 [2].

A baixas temperaturas e/ou em um meio rígido, a fosforescência pode ser observada. O tempo de vida do estado tripleto pode, nestas condições, ser longo o suficiente para se observar a fosforescência em uma escala de tempo superior a 1 segundo ou mais [2].

O espectro de fosforescência localiza-se em comprimentos de onda maiores do que o espectro de fluorescência porque a energia do mais baixo nível vibracional do estado tripleto, T_1 , é menor do que o estado singlete, S_1 [2, 3].

2.5.4 Fluorescência atrasada

Cruzamento intersistema reverso $T_1 \rightarrow S_1$ pode ocorrer quando a diferença de energia entre S_1 e T_1 é pequena e quando o tempo de vida de T_1 é suficientemente longo. Isso resulta em uma emissão com a mesma distribuição espectral da fluorescência normal, mas com uma constante de decaimento muito superior, pois a molécula estava no estado tripleto antes de decair a partir de S_1 . Essa emissão de fluorescência é termicamente ativada; conseqüentemente, sua eficiência aumenta com o aumento de temperatura.

Também é chamada de fluorescência atrasada “delayed fluorescence”. Normalmente não ocorre em hidrocarbonetos devido a grande diferença de energia entre os estados S_1 e T_1 [2].

2.6 CARACTERÍSTICAS DA FLUORESCÊNCIA

Sendo a fluorescência o foco principal do presente trabalho, pretende-se aqui apontar e discutir quais agentes, internos ou externos à molécula, influenciam a emissão de fluorescência e por quais mecanismos atuam. Somente com o conhecimento do comportamento desses sistemas pode-se controlá-los, potencializando tudo o que for favorável para a fluorescência e suprimindo tudo o que for deletério.

2.6.1 Efeitos da estrutura molecular sobre a fluorescência

A estrutura molecular tem forte influência sobre a fluorescência. Muitos destes fatores agem de forma complexa impossibilitando muitas vezes que generalizações sejam feitas. A estrutura molecular tem ação tanto direta como indireta sobre a emissão de fluorescência. Como exemplo de ação indireta, inserção de longos substituintes alifáticos em moléculas cromofóricas, por exemplo, pelo efeito estérico, impedem que a molécula excitada aproxime-se de outra e transfira-lhe energia via processo não radiativo.

2.6.1.1 Extensão da conjugação

A maioria dos compostos fluorescentes são aromáticos. Poucos alifáticos insaturados são fluorescentes. Generalizando, um aumento na extensão da conjugação desloca o espectro de absorção e de emissão para comprimentos de onda maiores (deslocamento batocrômico) além de aumentar o rendimento quântico de fluorescência. Essa simples regra pode ser ilustrada por uma série linear de poliaromáticos condensados: naftaleno, antraceno, naftaceno e pentaceno emitem fluorescência no ultravioleta, azul, verde e vermelho, respectivamente (*Figura 11*). Este deslocamento batocrômico ocorre

pela diminuição do “*gap*” ocasionado pelo alargamento das bandas de energia devido a maior quantidade de estados energéticos permitidos, conforme ilustra a *Figura 5* [3, 9].

A conjugação também tem sua extensão aumentada devido à presença de heteroátomos diretamente envolvidos com o sistema π conjugado. As mais baixas transições, do ponto de vista energético, em hidrocarbonetos aromáticos são as do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, as quais são caracterizadas por altos coeficientes de absorção molar e relativos altos rendimentos quânticos de fluorescência. Quando um heteroátomo está envolvido em um sistema π conjugado, a transição $n \rightarrow \pi^*$ talvez seja a transição de menor energia. Essas transições caracterizam-se por possuir coeficientes de absorção molar que são aproximadamente 100 vezes menores do que aqueles das transições $\pi \rightarrow \pi^*$. O tempo de vida radiativo é 100 vezes mais longo do que o da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, por volta de 10^{-6} s. Isto explica o baixo rendimento quântico de fluorescência de muitas moléculas que possuem a transição eletrônica de menor energia como sendo a transição $n \rightarrow \pi^*$. Este é o caso da maioria dos compostos azo e de alguns compostos que possuem grupamentos carbonila ou nitrogênio heterocíclico (nitrogênios tipo piridina) [2].

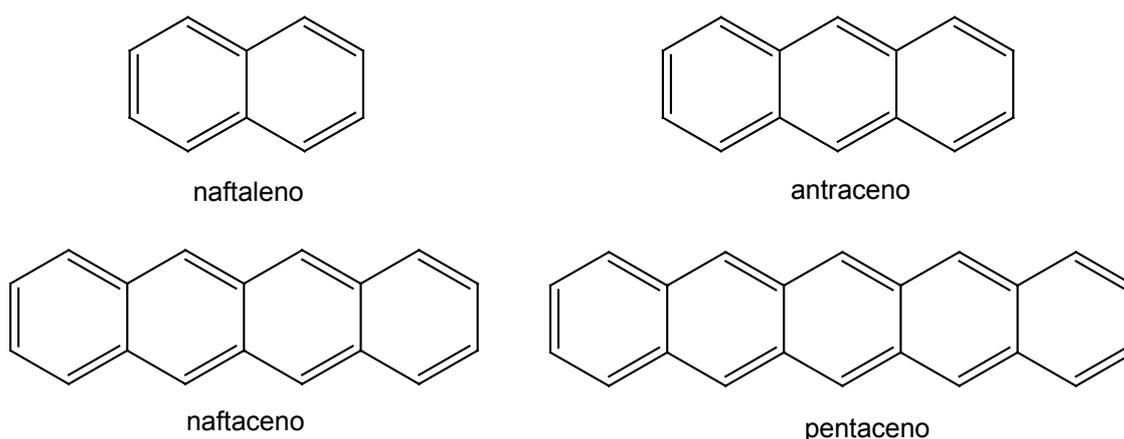


Figura 11. Série de aromáticos policondensados com emissão de fluorescência no ultravioleta e no visível.

2.6.1.2 Hidrocarbonetos aromáticos substituídos e heteroaromáticos

O efeito de substituintes sobre as características de fluorescência dos hidrocarbonetos aromáticos é complexo e as generalizações devem ser feitas com cuidado. Ambos, natureza e posição de um substituinte, podem afetar estas características.

a) Presença de átomos pesados e de substituintes doadores de elétrons – OH, –OR, –NH₂, –NHR, –NR₂

Em geral, a presença de átomos pesados como substituintes de moléculas aromáticas (ex. Br, I) resulta em uma extinção da fluorescência devido ao aumento na probabilidade do cruzamento intersistema. Todavia, átomos pesados podem afetar menos alguns compostos aromáticos se: (i) o rendimento quântico de fluorescência é alto de forma que o decaimento por fluorescência domina todos os outros tipos de decaimento; (ii) o rendimento quântico de fluorescência é muito baixo e, neste caso, o aumento na eficiência de cruzamentos intersistemas será relativamente baixo e (iii) não há estado tripleto energeticamente próximo ao estado singleto [2]

No caso dos substituintes que doam elétrons para o sistema, geralmente estes induzem um aumento do coeficiente de absorção molar e um deslocamento nos espectros de absorção e fluorescência para regiões de menor energia, os espectros tendem a ficarem mais largos e menos estruturados [2].

b) Substituintes receptores de elétrons: carbonila e compostos nitro

As propriedades fluorescentes de compostos aromáticos carbonílicos são complexas e difíceis de prever. Muitos aldeídos e cetonas aromáticos (*Figura 12*) possuem baixas energias associadas às transições $n \rightarrow \pi^*$ (transições preferenciais) e por isso exibem um baixo rendimento quântico de fluorescência - o decaimento desses elétrons é mais lento e acaba ocorrendo

cruzamentos intersistema, trajetória dominante de decaimento nesses sistemas [2].

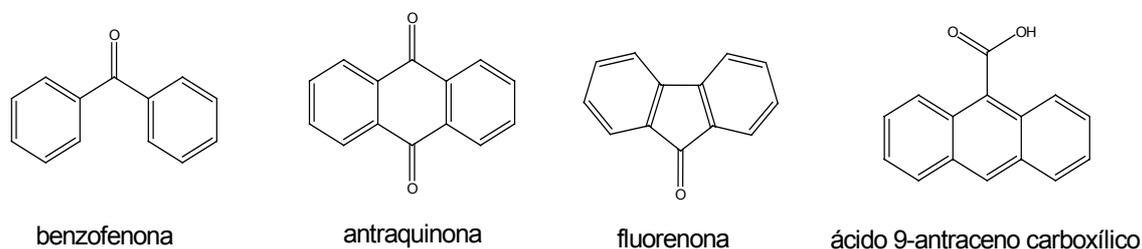


Figura 12. Exemplos de compostos aromáticos carbonílicos que exibem baixo rendimento quântico de fluorescência.

Em geral, a fluorescência de aromáticos possuidores de substituintes nitro ($-\text{NO}_2$) não é detectável. Devido provavelmente à existência de transições $n \rightarrow \pi^*$ que provocam um eficiente processo de cruzamento intersistema e também a grande velocidade dos processos de conversão interna $S_0 \rightarrow S_1$. Interessante mencionar que muitos nitroaromáticos são fotodegradáveis. Como exemplo tem-se o 9-nitroantraceno que é transformado em antraquinona sob incidência de fótons [2].

c) Compostos heteroaromáticos

Nos compostos heteroaromáticos como a piridina (*Figura 13a*) ocorrem transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e isso explica o relativo baixo rendimento de fluorescência desses hidrocarbonetos. Todavia, as características de fluorescência desses compostos são fortemente dependentes do solvente, quando em solução. Em solventes próticos, surgem ligações de hidrogênio que afetam as energias das ligações atômicas podendo ocorrer uma inversão nas energias associadas a esses orbitais moleculares. Nesses solventes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ possuem menor energia sendo, por isso, preferenciais e os rendimentos quânticos de fluorescência são muito superiores em relação aos solventes derivados de hidrocarbonetos.

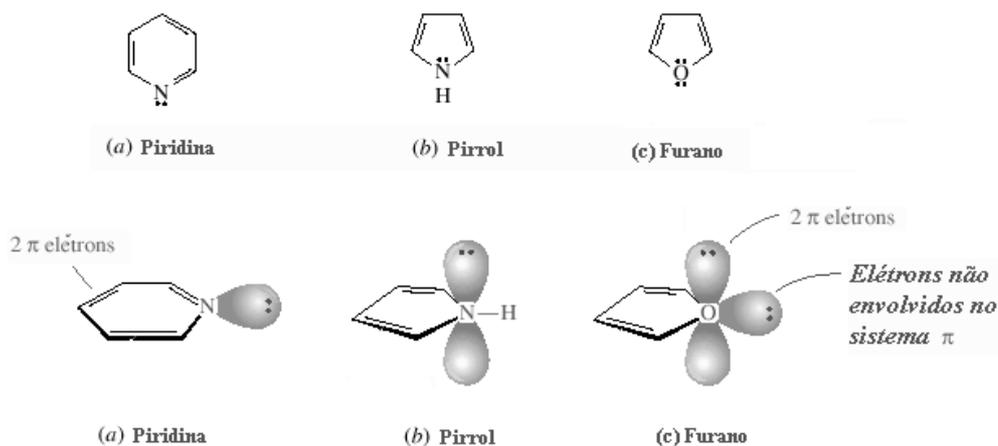


Figura 13. Exemplos de heterocíclicos e seus respectivos orbitais moleculares não ligantes [4]. Quando perpendiculares ao plano do anel, esses orbitais participam da ligação π e estendem a conjugação.

Quando o nitrogênio encontra-se ligado ao anel como ocorre com o carbazol, indol e pirrol (Figura 13 b), as transições envolvendo os elétrons não ligantes têm propriedades similares as transições $\pi \rightarrow \pi^*$. De fato, os orbitais não ligantes são perpendiculares ao plano do anel o que lhes permite interagir com os orbitais π dos carbonos adjacentes. O relativo alto rendimento quântico do carbazol e indol pode ser explicado por este fenômeno. As propriedades de heterocíclicos relacionados contendo oxigênio e enxofre (ex. furano *Figura 13 c*) podem ser interpretadas do mesmo modo. Exemplos de outros cromóforos podem ser encontrados em literatura [2].

2.6.2 Efeitos dos processos fotofísicos intermoleculares sobre a emissão de fluorescência

Os principais processos fotofísicos intermoleculares responsáveis pela extinção da fluorescência em moléculas excitadas estão mostrados na Tabela 2 [2]. É interessante notar que a maioria envolve um processo rápido de transferência de um doador para um receptor: transferência de elétrons, transferência de prótons ou transferência de energia.

Tabela 2. Principais processos fotofísicos responsáveis pela extinção da fluorescência. Os sobrescritos representam 1 para singlete, 3 para tripleto e (*) para espécie excitada. As letras indicam: D (doador), A (receptor), H (próton), B (base de Lewis), M (espécie emissora) e Q (espécie extintora).

<i>Processo fotofísico</i>	$M^* + Q \rightarrow \text{Produtos}$	<i>Doador</i>	<i>Receptor</i>
Colisão com átomos pesados ou espécies paramagnéticas	$M^* + Q \rightarrow M + Q + \text{Calor}$		
Transferência de elétrons	${}^1D^* + A \rightarrow D^+ + A^{\cdot-}$	${}^1D^*$	A
	${}^1A^* + D \rightarrow A^{\cdot-} + D^+$	D	${}^1A^*$
Formação de excímero	${}^1M^* + {}^1M \rightarrow ({}^1MM)^*$		
Formação de excíplex	${}^1D^* + A \rightarrow ({}^1DA)^*$	${}^1D^*$	A
	${}^1A^* + D \rightarrow ({}^1DA)^*$	D	${}^1A^*$
Transferência de prótons	$AH^* + B \rightarrow A^{\cdot-} + BH^+$	AH*	B
	$B^* + AH \rightarrow BH^{\cdot+} + A^-$	AH	B*
Transferência de energia	${}^1D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$	${}^1D^*$	1A
	${}^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$	${}^3D^*$	1A
	${}^3D^* + {}^3A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$	${}^3D^*$	3A
	${}^1M^* + {}^1M \rightarrow {}^1M + {}^1M^*$	${}^1M^*$	1M

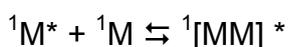
As características da fluorescência (tempo de decaimento e/ou rendimento quântico de fluorescência) da espécie M são afetados pela presença da espécie Q como resultante da competição entre processos intrínsecos de decaimento e estes processos intermoleculares [2]. Experimentalmente nota-se que alguns destes processos podem estar ocorrendo quando:

- (i) após excitação por fonte luminosa, a população do estado excitado M^* , e conseqüentemente a intensidade da fluorescência, diminui mais rapidamente quando ocorrem interações do estado excitado com Q.
- (ii) o rendimento quântico de fluorescência diminui. A perda da intensidade de fluorescência é chamada extinção da fluorescência “*fluorescence quenching*” qualquer que seja a natureza do processo mesmo que este processo origine novas espécies fluorescentes.

Análises destes fenômenos fornecem muita informação a respeito da vizinhança e das espécies que cercam a molécula fluorescente, tanto do ponto de vista quantitativo como qualitativo.

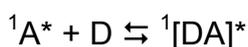
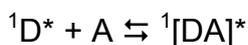
2.6.2.1 Formação de excímeros e exciplexos

Excímeros são dímeros no estado excitado (contração de '*excited dimer*' que origina '*excímer*'). Eles são formados pela colisão de uma molécula excitada com uma molécula idêntica não excitada [2, 3]:



A representação simbólica $[MM]^*$ representa que a energia de excitação está delocalizada entre as duas partes.

Exciplexos são complexos no estado excitado (contração de '*excited complex*' que origina '*exciplex*'). Eles são formados pela colisão de uma molécula excitada (doador ou receptor de elétrons) com uma molécula diferente não excitada (doadora ou receptora de elétrons) [2, 3]:



A formação de excímeros e exciplexos são processos controlados pelo efeito difusivo. Os efeitos fotofísicos são desse modo detectados a elevadas concentrações relativas das espécies (e tendem obviamente a aumentar com a concentração), para que ocorra um número suficiente de colisões durante o tempo de vida do estado excitado. Temperatura e viscosidade são certamente parâmetros importantes.

Muitos hidrocarbonetos aromáticos podem formar excímeros (ex. naftaleno, pireno). A banda de fluorescência correspondente ao excímero está localizada a maiores comprimentos de onda em comparação com a do monômero, são alargadas e não apresentam estrutura vibracional (*Figura 14*). Um exemplo do que ocorre para o pireno é mostrado na *Figura 15* [2].

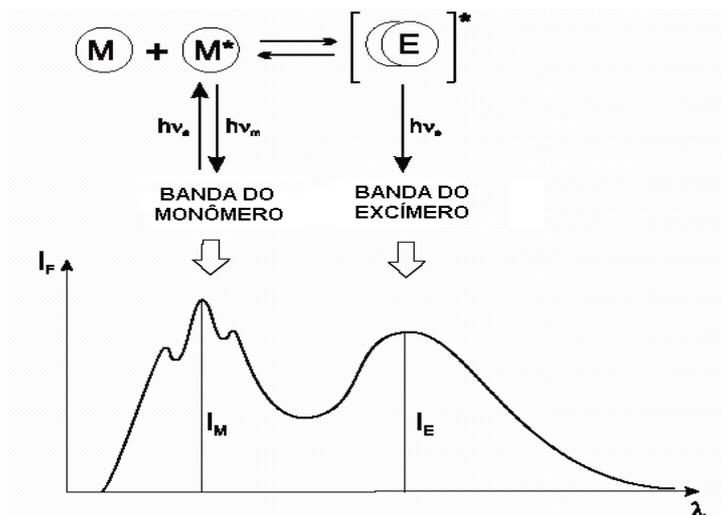


Figura 14. Ilustração de banda excimérica: localiza-se a maiores comprimentos de onda em comparação com a do monômero, são alargadas e não apresentam estrutura vibracional.

Um exemplo bem conhecido da formação de excíplexos é o complexo no estado excitado formado pelo antraceno e a N,N-dietilanilina resultante da transferência de um elétron da molécula da amina para uma molécula de antraceno excitada. Em solventes apolares como hexano, a extinção é acompanhada pelo surgimento de uma banda larga, menos estruturada, menos intensa e em comprimentos de onda maiores que o antraceno (*Figura 16*).

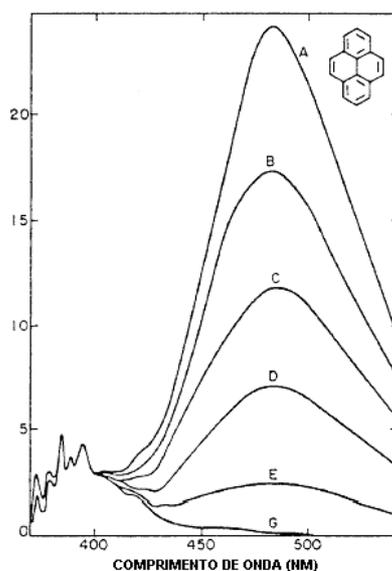


Figura 15. Espectros de fluorescência do pireno a várias concentrações em ciclohexano: A: 10^{-2} mol/L; B: $7,75 \times 10^{-3}$ mol/L; C: $5,5 \times 10^{-3}$ mol/L; D: $3,25 \times 10^{-3}$ mol/L; E: 10^{-3} mol/L; G: 10^{-4} mol/L [10].

À medida que a polaridade do solvente aumenta, a banda do excíplexo sofre um deslocamento batocrômico e sua intensidade diminui devido a uma competição entre o decaimento e a dissociação do excíplexo.

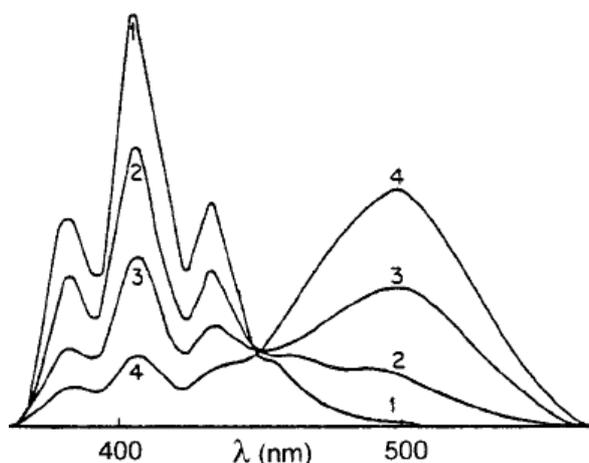
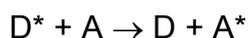


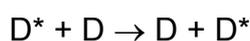
Figura 16. Espectro de fluorescência do antraceno (3×10^{-4} mol/L) em presença de dietilanilina a várias concentrações em tolueno. 1: 0 mol/L; 2: 5×10^{-3} mol/L; 3: $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L; 4: 0,1 mol/L [2].

2.6.2.2 Transferência de energia

Transferência de energia de uma molécula excitada (doadora) para outra que é quimicamente diferente (receptora) de acordo com



é chamada heterotransferência. Este processo é possível desde que haja alguma sobreposição entre o espectro de emissão do doador e do receptor. Se o doador e o receptor são idênticos, tem-se uma homotransferência:



Quando esse processo se repete por si próprio excitando várias outras moléculas em série, tem-se então um processo chamado de *transporte de excitação* ou *migração de energia* [2].

A transferência de energia pode ser radiativa ou não radiativa e é importante fazer uma distinção entre ambas. Todavia ambos os processos

exigem que haja alguma sobreposição entre os espectros de absorção e emissão da espécie doadora e receptora, respectivamente [2].

a) Transferência radiativa de energia

Transferência radiativa corresponde à absorção por uma molécula A (ou D) de um fóton emitido por uma molécula D e é observado quando a distância média entre D e A (ou D) é maior do que o comprimento de onda do fóton emitido. Esta transferência não requer nenhuma interação entre os pares, mas depende de uma sobreposição espectral e da concentração [2].

Transferência radiativa é um processo de duas fases: um fóton emitido por um doador D é absorvido por um receptor que é quimicamente diferente (A) ou idêntico (D) [2, 3].



b) Transferência não radiativa de energia

Em contraste, transferência não radiativa de energia ocorre sem emissão de fótons a distâncias menores que o comprimento de onda e resulta de uma interação de curto ou longo alcance entre as moléculas. Por exemplo, transferência não radiativa por interações dipolo-dipolo é possível a distâncias superiores a 80-100 Å [2].

A transferência não radiativa de energia requer alguma interação entre a molécula doadora e a molécula receptora e pode ocorrer se o espectro de emissão da espécie doadora sobrepõe o espectro de absorção da espécie receptora, tanto que muitas transições vibrônicas da espécie doadora têm praticamente uma mesma energia correspondente na espécie receptora. Neste caso, ambas as transições estão acopladas (*Figura 17*), isto é, estão em ressonância.



Este tipo de transferência de energia pode ocorrer a partir de diferentes mecanismos de interação. As interações podem ser coulômbicas e/ou devido à sobreposição de orbitais moleculares. As interações coulômbicas consistem de interações dipolo-dipolo de longo alcance (mecanismo de Förster) e interações multipolares de curto alcance.

Após a absorção de um fóton de luz por uma molécula (cromóforo isolado ou segmento conjugado) particular “D” de uma cadeia polimérica, uma opção desta molécula excitada é transferir sua energia para um grupo equivalente “A” no estado fundamental vizinho, conforme ilustra *Figura 18*. Esta segunda espécie pode então transferir sua energia para outro grupo. A transferência seqüencial de energia do estado excitado de um cromóforo para o próximo pode resultar em migração de energia sobre um grande número de grupos equivalentes [6].

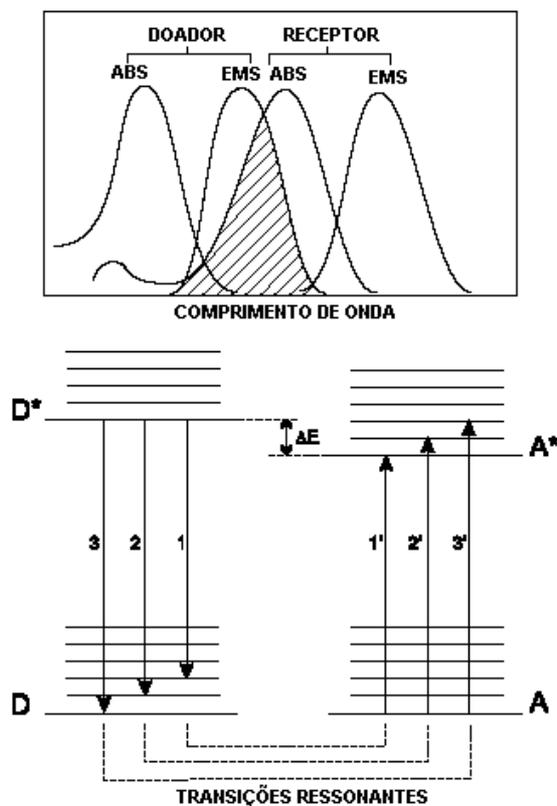


Figura 17. Ilustração da sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do receptor [2].

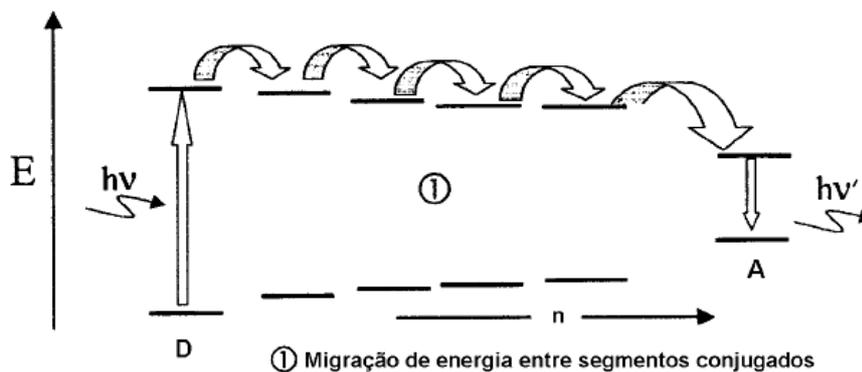


Figura 18. Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.

2.6.2.3 Distinção entre agregados e excímeros

Uma outra forma de associação pode ocorrer quando a concentração é muito alta e, neste caso, é possível a formação de agregados no estado fundamental (dímeros, trímeros etc pré-formados). Neste caso tanto o espectro de absorção quanto o espectro de fluorescência se alteram, sendo que este último, na maioria dos casos, será deslocado para regiões de comprimentos de onda maiores. Excímeros somente estão presentes no estado eletrônico excitado e não podem ser observados por espectroscopia eletrônica de absorção. Os decaimentos radiativos ou não radiativos de excímeros e agregados podem seguir o mesmo caminho, mas são originados por diferentes mecanismos como mostra a *Figura 19* [11].

A formação de excímeros e agregados requer basicamente as mesmas condições. Para o excímero, a distância entre as unidades paralelas deve ser pequena o suficiente para ocorrer a sobreposição dos orbitais, mas a interação entre ambos não deve ser tão forte a ponto de formar novas espécies no estado fundamental. Para a formação do agregado, a interação entre ambas as unidades paralelas deve ser tão forte a ponto de formar novas espécies no estado fundamental sendo possível, inclusive, a interação de mais do que um par de moléculas.

Agregados excitados podem se dissociar ou não durante o decaimento. Para o excímero, não existe correspondência entre o estado excitado e o

estado fundamental, este sempre se dissocia. Com os agregados isto nem sempre ocorre e as chances são ainda menores se o estado físico da matéria for sólido, como é o caso dos polímeros eletroluminescentes em operação nos LEDs orgânicos.

A *Figura 19* ilustra as possibilidades de decaimento de excímeros ou agregados: (a) decaimento radiativo dissociativo; (b) decaimento não radiativo dissociativo; (c) decaimento não dissociativo e não radiativo (exclusivo para agregados) e (d) decaimento não dissociativo radiativo (exclusivo para agregados).

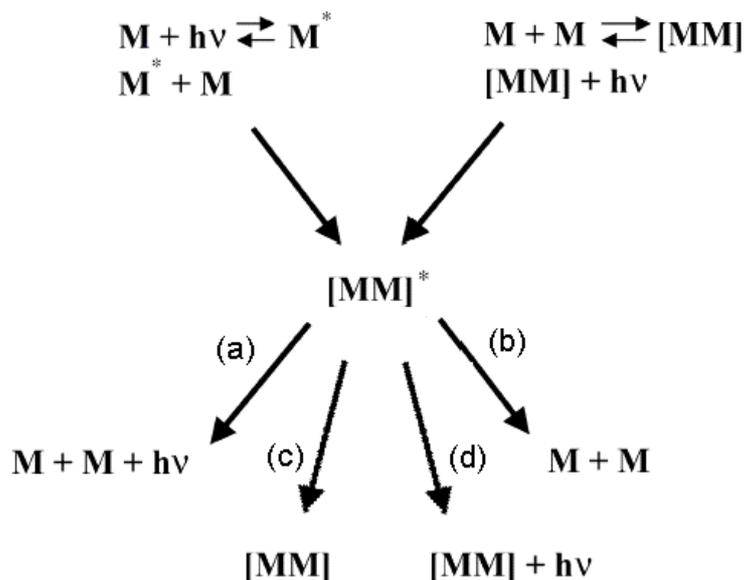


Figura 19. Possibilidades de decaimento radiativo e não radiativo de um excímero ou agregado. M indica uma molécula isolada no seu estado fundamental, M* indica uma molécula isolada no seu estado excitado, hν indica um fóton, [MM] indica um dímero e [MM]* indica um dímero excitado. As trajetórias (c) e (d) são exclusivas para agregados, pois os excímeros sempre se dissociam.

2.7 DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs)

OLED é a abreviação de “Organic Light Emitting Diode”. Diodo emissor é um dispositivo emissor de luz que utiliza um material semicondutor e eletroluminescente para promover emissão de fótons, convertendo energia elétrica em energia luminosa. O material pode ser de natureza inorgânica ou orgânica.

Os dispositivos emissores de luz orgânicos podem ser formados por moléculas de baixa massa molar ou por moléculas de alta massa molar, como é o caso dos polímeros eletroluminescentes. Os primeiros apresentam a vantagem de possuírem estrutura química muito bem definida, podendo ser obtidos em níveis elevados de pureza além de poderem formar estruturas tridimensionais. Os polímeros são favorecidos pela capacidade de formação de filme com o uso de técnicas convencionais de deposição como vazamento (“casting”) ou por deposição rotacional (“spin coating”) e não formam estados cristalinos como frequentemente ocorre com as moléculas pequenas, fato que prejudica o contato eletrodo/polímero. Não raro, ambos materiais podem ser usados em conjunto em um OLED [9, 12].

A arquitetura básica de um diodo polimérico emissor de luz (Polymer Light Emitting Diode - PLED) consiste de um filme polimérico emissor, um ânodo transparente e um cátodo metálico. Geralmente o ânodo utilizado é o óxido de estanho e índio (ITO - Indium Tin Oxide) recobrendo um material transparente podendo ser vidro ou poli(tereftalato de etileno), PET. O cátodo é tipicamente um metal como Ca, Mg ou Al. O polímero é depositado sobre o ITO na forma de um filme de aproximadamente 100 nm de espessura. O cátodo de metal é evaporado sobre o filme polimérico sob vácuo. Esta é a arquitetura básica porém existem arquiteturas mais elaboradas e eficientes as quais utilizam um maior número de camadas transportadoras, para facilitar a injeção de cargas positivas e negativas (*Figura 20*) [9].

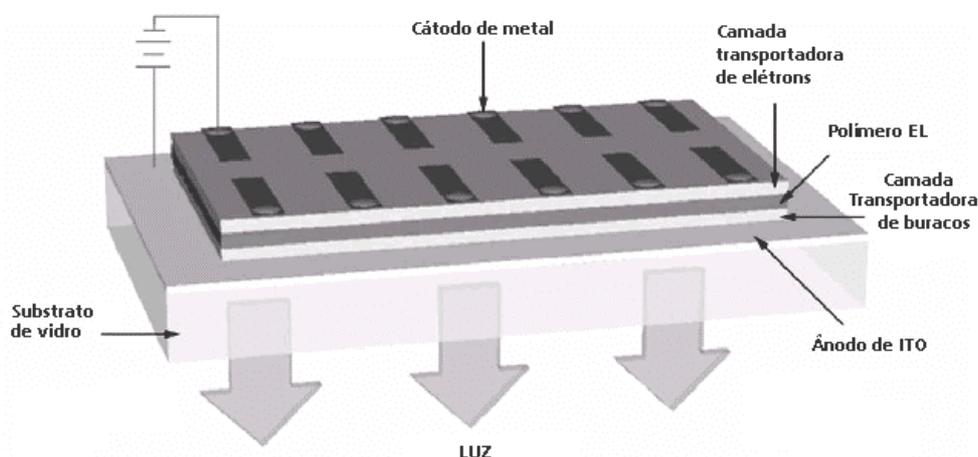


Figura 20. Arquitetura elaborada de um OLED com a presença de camadas transportadoras [9].

O histórico à respeito do desenvolvimento desses dispositivos encontra-se muito bem descrito em artigos de revisão [9, 13].

2.7.1 Mecanismos de emissão de luz em OLEDs

Os mecanismos descritos podem ser visualizados na *Figura 21*. O dispositivo opera mediante a aplicação de uma diferença de potencial. O cátodo injeta elétrons (cargas negativas) na banda de condução do polímero (orbitais π^*) a qual corresponde ao orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). Por sua vez, o ânodo tem a função de injetar buracos (retirar elétrons, cargas positivas) na banda de valência (orbitais π) a qual corresponde aos orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO).

A injeção de cargas é influenciada pelo campo elétrico através do filme, pela afinidade eletrônica (potencial de ionização) dos eletrodos em relação à camada eletroluminescente. Para se estabelecer a injeção, altos campos elétricos (10^5 a 10^6 V/cm) são necessários para manter o processo de transporte das cargas. Sendo assim, para que haja emissão de um filme de espessura da ordem de 100nm é necessário à aplicação de uma diferença de potencial de 10 Volts, tipicamente.

As cargas injetadas caminham de um eletrodo ao outro no semicondutor sob a influência do campo elétrico. Quando ambas as cargas se encontram (elétron e buraco) ocorre a formação de uma espécie neutra, o éxciton. O éxciton pode estar no estado singleto ou tripleto. Como somente os singletos podem emitir fluorescência ao decair, e considerando que, estatisticamente, existem três estados tripletos para cada singleto, a eficiência quântica máxima (fótons emitidos por elétrons injetados) em polímeros fluorescentes é, teoricamente, 25%. No decaimento via processo radiativo, transição π^* - π , ocorre a emissão de um fóton de energia equivalente ao “*gap*” existente entre os níveis HOMO e LUMO.

Para cromóforos orgânicos poliméricos a faixa de energia do “*gap*” é de 1,4 – 3,3 eV que corresponde a comprimentos de onda da luz emitida entre 890

e 370 nm. Logo, a cor da luz emitida é controlada pela energia do “gap”, a qual é característica da estrutura química do polímero utilizado [9, 14].

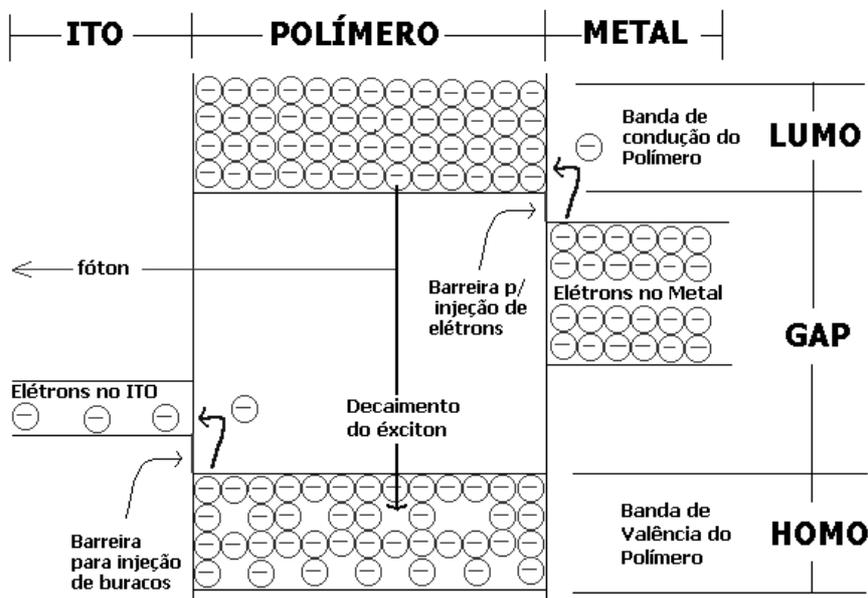


Figura 21. Ilustração dos fenômenos envolvidos para a emissão de um fóton em um PLED.

2.7.2 Requisitos básicos para eletroluminescência

Nem todo polímero fotoluminescente é eletroluminescente, porém todo polímero eletroluminescente é também fotoluminescente. Nesse sentido, o fato de muitas moléculas orgânicas serem fotoluminescentes sugere seu uso como materiais eletroluminescentes.

Além da fotoluminescência, requisito primordial para haver eletroluminescência, uma vez que a fotoluminescência comprova a existência de elétrons π tramitando entre os níveis HOMO e LUMO, a eletroluminescência, pelo seu mecanismo particular de excitação dos elétrons π , exige, além do processo de formação e decaimento do éxciton (processo que também ocorre nos materiais fotoluminescentes), dois outros requisitos: a) que o material seja passível da injeção de elétrons e buracos e b) que o material tenha a propriedade de transporte das cargas injetadas. Como injeção e transporte de cargas são requisitos para eletroluminescência, a não ocorrência de um ou outro requisito exclui a possibilidade da existência de um

fenômeno de eletroluminescência em um material. Exemplos de materiais exclusivamente fotoluminescentes podem ser encontrados na literatura [15].

A maioria dos polímeros eletroluminescentes favorecem mais o transporte de buracos, enquanto que o processo de transporte da carga oposta, o transporte de elétrons, é mais difícil [12]. A mobilidade de portadores de carga em materiais orgânicos varia em uma faixa de 10^{-8} a 10^{-2} $\text{cm}^2/(\text{V s})$ sendo que a mobilidade dos elétrons é geralmente ordens de magnitude inferior a mobilidade dos buracos [14]. Em termos de estrutura química da camada emissora, grupamentos elétron-aceptores aumentam a capacidade de transporte de elétrons pela matriz polimérica, enquanto que grupamentos ricos em elétrons não ligantes aumentam a capacidade de transporte de buracos [14, 16].

2.7.3 Camadas transportadoras

A arquitetura de camada única é tipicamente empregada para avaliação de novos cromóforos poliméricos quando da obtenção dos espectros de fotoluminescência e eletroluminescência. No entanto, o aumento da eficiência destes dispositivos baseia-se, na prática, no emprego de camadas adicionais de material orgânico (polimérico ou de baixa massa molar) entre o filme cromofórico e os eletrodos.

Os materiais utilizados nestas camadas transportadoras são escolhidos pelas suas propriedades de facilitar o transporte e o bloqueio dos portadores de cargas, impedindo que os mesmos atravessem o dispositivo sem recombinação. Neste caso, as cargas se encontram no contato eletrodo/polímero e não no interior da camada emissiva e, portanto, o éxciton formado não decai radiativamente (“*electrode quenching*”) [9].

Assim, o balanço das cargas injetadas e sua recombinação no interior da matriz emissora podem ser otimizados pela construção de dispositivos contendo diferentes camadas, cujas características de transporte de cargas são diferentes, sendo uma mais propensa ao transporte de elétrons enquanto que outra sendo mais propensa ao transporte de buracos. Os contatos entre

estas camadas, ou o contato entre o polímero emissor principal e tais camadas, agem como barreiras de energia contra a fluência de cargas, proporcionando um confinamento de cargas nas proximidades destas interfaces (a camada transportadora de elétrons funciona também como bloqueadora de buracos, por exemplo). Este efeito de confinamento diminui a probabilidade das cargas injetadas fluírem para o eletrodo oposto sem serem capturadas por cargas opostas e conseqüentemente a probabilidade de combinação e formação do éxciton no interior do polímero emissor aumenta. A utilização de transportadores de cargas diminui a barreira de potencial para os processos de injeção.

Algumas estruturas têm maior eletroafinidade e, portanto, facilitam o transporte de elétrons, como é o caso do oxadiazol. O poli(vinil-carbazol) e outros heterocíclicos (seção 2.6.1.2) são bons transportadores de buracos devido a existência das transições $n \rightarrow \pi^*$ que geram vacâncias na banda de valência (HOMO). Dispositivos eletroluminescentes orgânicos podem ser construídos com apenas duas camadas, uma vez que a camada emissora pode acumular as funções de emissão e de transporte de um determinado tipo de carga [16].

Outro importante componente que pode fazer parte da camada emissora ou das camadas transportadoras são os dopantes. Normalmente, os dopantes são compostos de baixo peso molecular, cuja função é sintonizar a cor da emissão ou favorecer processos de transferência de energia para um centro emissor a fim de aumentar a eficiência da emissão.

Os dopantes também podem acumular a função de emissor, se estes exibem forte fluorescência, e de transportador de cargas. Os dopantes normalmente são dispersos em uma das camadas transportadoras de cargas. Estruturas e exemplos da ação de dopantes podem ser encontrados em artigos de revisão e catálogos comerciais [14, 16, 17].

2.8 ESTRUTURA QUÍMICA DOS POLÍMEROS ELETROLUMINESCENTES

2.8.1 O encadeamento da cadeia de carbono e tipos de polímeros eletroluminescentes

O requisito estrutural básico para que um polímero apresente propriedades eletroluminescentes é a presença de cromóforos fluorescentes na cadeia polimérica principal e/ou fazendo parte das cadeias laterais [9, 12, 14].

Em geral, os polímeros são constituídos pela *ligação direta entre núcleos aromáticos*, polímeros do tipo PPP, ou em *alternância com os grupamentos vinileno*, polímeros do tipo PPV, ou ainda em *alternância com os grupamentos 1,2-etínico*, polímeros do tipo PPE (Figura 22). Esta definição estrutural generalizada engloba os principais tipos de polímeros utilizados em experimentos de eletroluminescência, como: polifenilenos, poli(1,4-fenilenvinileno), polifluorenos, politiofenos e outros poliheteroaromáticos e derivados destas estruturas. A presença de longos trechos contendo sistemas π conjugados destas estruturas causam uma diminuição da barreira de energia entre a banda de valência e a banda de condução de forma que estes materiais são classificados como “low band gap polymers”.

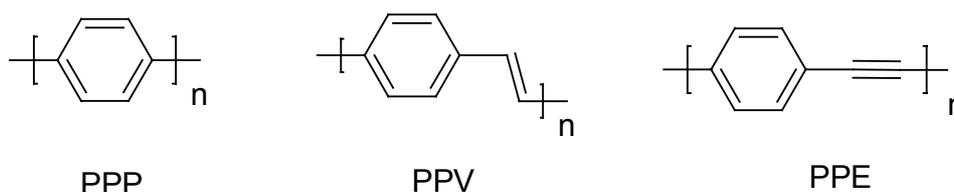


Figura 22. Representantes dos diversos tipos de polímeros eletroluminescentes classificados segundo o encadeamento dos grupamentos aromáticos. Estas são as estruturas mais simples de cada grupo.

Polímeros com encadeamento 1,2-etínico são conhecidos como polímeros do tipo PPE, pois a estrutura mais simples desta espécie é o “poly(phenylene ethynylene)”. Estes polímeros são raramente encontrados em catálogos comerciais [17], são muito estudados porém pouco utilizados em LEDs orgânicos. Não são considerados materiais promissores para utilização

em LEDs e isto se deve a três motivos: (a) a tripla ligação é mais curta do que a dupla ligação, os elétrons ficam mais localizados e a conjugação diminui; (b) a cadeia polimérica, sendo linear e rígida, é pouco solúvel de tal modo que as polymerizações em solução sempre resultam em cadeias de massa molar discreta, devido à precipitação precoce durante a síntese, quando comparados com alguns PPVs ou PPPs e (c) são quimicamente instáveis, pois parte das ligações triplas reagem entre si formando ligações cruzadas de forma que o polímero torna-se reticulado e não conjugado.

O poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil-co-(1,4-etinilenilbenzeno)], *Figura 23*, emite na região do azul, ao contrário do seu análogo PPV, que emite no verde. Esta comparação mostra claramente o efeito da tripla ligação atuando na quebra da conjugação, aumento do “gap” e conseqüentemente no deslocamento da cor da emissão para regiões de maior energia. Este polímero quando submetido a temperaturas superiores à 150°C torna-se insolúvel devido à formação de reticulações (*Figura 24*). O mesmo efeito ocorre quando o polímero recebe irradiação ultravioleta por 50 minutos (99% insolúvel) [18].

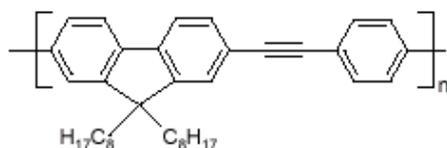


Figura 23. Estrutura química do poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-etinilenilbenzeno)].

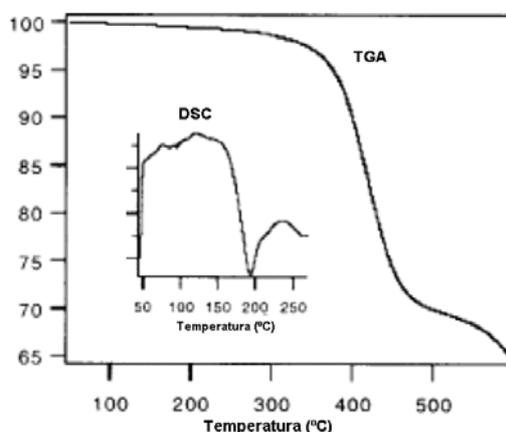


Figura 24. Gráfico de DSC e TGA do poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-etinilenilbenzeno)].

O poli(1,4-fenilenovinileno) é a estrutura mais simples, para fins de eletroluminescência obviamente, obtida pelo encadeamento vinilênico. O PPV, e derivados são os polímeros eletroluminescentes mais estudados até o momento. O PPV é um polímero rígido, cristalino e exibe emissão amarelo-esverdeada [19]. A insolubilidade do PPV não permite sua síntese direta, com cadeias de elevada massa molar através de reações de policondensação em solução, como é o caso da reação de Wittig, Gilch etc.

A introdução de determinados grupamentos químicos na estrutura de um cromóforo ou, especificamente, numa unidade monomérica de um polímero conjugado, pode modificar extensivamente as propriedades eletroluminescentes em relação à estrutura original.

Os principais objetivos da funcionalização com grupamentos específicos concentram-se principalmente na modificação das propriedades de transporte de carga, no aumento da solubilidade ou na modificação da cor da emissão. Assim, são dois os principais efeitos da substituição sobre as propriedades eletroluminescentes de polímeros: *a) o efeito estérico e b) o efeito eletrônico.*

A *Figura 25* ilustra uma série de polímeros do tipo PPP, PPV e PPE destacando a cor da emissão de cada um. Quase todos são polímeros comerciais encontrados em catálogos [17, 20].

2.8.2 Efeito dos substituintes na solubilidade e nas propriedades fotofísicas dos polímeros eletroluminescentes

Os grupamentos alquil inseridos na cadeia polimérica promovem a solubilidade dos polímeros eletroluminescentes em solventes orgânicos comuns (*Figura 26*), impedem que as cadeias poliméricas precipitem durante a etapa de síntese (fato que origina polímeros de baixa massa molar) além de diminuir a possibilidade de formação de dímeros, trímeros etc tanto no estado fundamental quanto no excitado, pois as alquilas promovem um maior afastamento das cadeias poliméricas.

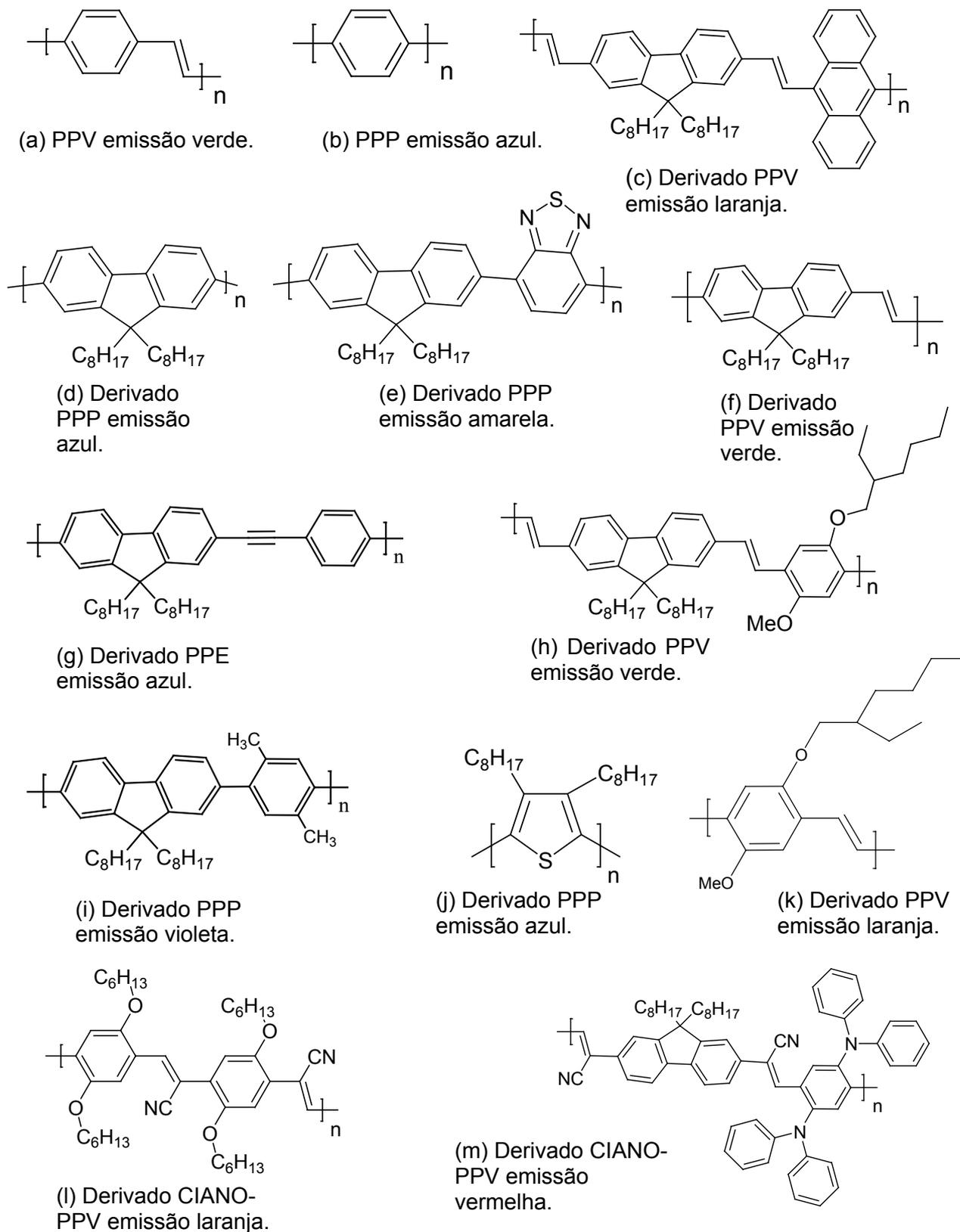


Figura 25. Exemplos de polímeros eletroluminescentes do tipo PPV “poly(phenylene vinylene)”, PPP “poly(p-phenylene)” e PPE “poly(phenylene ethynylene)” [17, 20].

Assim como para as moléculas pequenas, os fenômenos de interações intermoleculares também ocorrem com os polímeros. Neste caso, temos as interações intercadeia ou intracadeia como a formação de agregados e éxcitons intercadeia ou intracadeia.

Estudos revelaram que excímeros e exciplexos em moléculas pequenas ocorrem em casos de distâncias moleculares de 3-4 Å. Alguns polímeros conjugados eletroluminescentes, no estado sólido, apresentam distâncias típicas entre dois centros emissivos dispostos de forma cofacial da ordem de 3,3-3,6 Å (valores determinados por raio-X e modelagem computacional). Assim sendo, processos de associação molecular em filmes poliméricos, como a formação de éxcitons intercadeia, são perfeitamente possíveis [11].

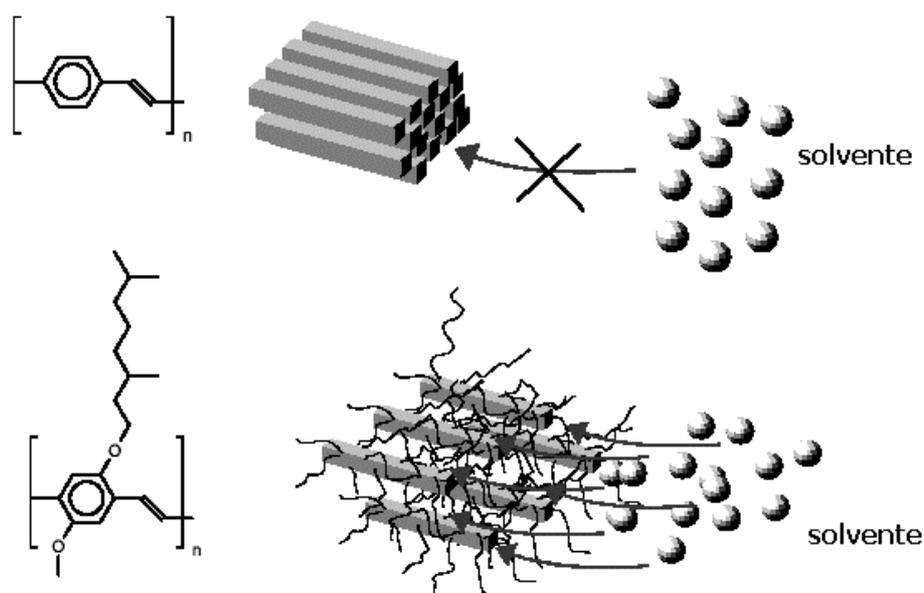


Figura 26. Ilustração do efeito de grupamentos alquila na solubilidade: o PPV inicialmente insolúvel passa a ser solúvel após a inserção de grupamentos alquila na sua estrutura. As alquilas afastam as cadeias poliméricas permitindo o acesso ao solvente.

Experimentos resolvidos no tempo revelaram claramente que éxcitons intercadeia possuem um tempo de vida muito mais longo do que éxcitons isolados. Com um tempo de vida mais longo, a probabilidade do éxciton se dissociar e migrar para o sistema tripleto ou proceder a um decaimento não radiativo é maior [11]. Todavia, o afastamento muito grande das cadeias deve ser evitado pois diminui a mobilidade dos portadores de carga nos LEDs [21] e

a temperatura de transição vítrea do polímero. Percorrendo-se a literatura nota-se que geralmente os grupamentos alquil possuem dimensões entre 6 e 8 átomos de carbono [9, 12, 20].

2.8.3 Efeito dos substituintes no transporte de carga e nas propriedades fluorescentes dos centros cromofóricos

Os fatores e mecanismos apresentados e discutidos inicialmente para moléculas pequenas são válidos também para macromoléculas, como os polímeros eletroluminescentes. Vale lembrar que o estado físico destes polímeros durante a emissão de eletroluminescência é sólido e que o processo de excitação e conseqüente transporte dos elétrons e buracos, via aplicação de uma diferença de potencial, gera um aquecimento das camadas transportadoras e/ou emissivas, conseqüente da dissipação de energia durante o transporte eletrônico.

Como já mencionado, os grupamentos elétron-aceptores tendem a aumentar a eletroafinidade dos centros emissores e, portanto, aumentam a capacidade do transporte de elétrons, enquanto que grupamentos elétron-doadores facilitam a injeção de buracos. Polímeros cujos cromóforos contém nitrogênio ou enxofre em suas estruturas têm se mostrados menos eficientes como materiais emissores quando comparados com materiais que possuem apenas unidades fluoreno ou fenileno. Por outro lado, pela sua facilidade no transporte de buracos, esses materiais reduzem a barreira de energia no contato eletrodo/polímero contribuindo para a redução da tensão de operação dos LEDs, fato que leva a um maior tempo de vida útil dos dispositivos [12].

Determinados grupamentos têm a propriedade de desativar (“quenching”) o estado éxciton formado, levando a um processo de relaxação, ou seja, um decaimento não radiativo. Este é o caso do grupamento nitro, pelos motivos expostos na seção 2.6.1.2. Outros, no entanto, estabilizam os portadores de cargas originados pelo processo de injeção devido à facilidade que têm de separar cargas de sinais opostos pela formação de dipolos, como exemplo têm-se os grupamentos iônicos, como o sulfonato, e grupamentos muito polarizáveis como a carbonila. O efeito de um sítio desativador é

devastador: um polímero luminescente que tenha uma unidade carbonila (C=O) conjugada, em 400 unidades repetitivas cromofóricas, apresenta uma redução na intensidade de eletroluminescência de 50% [12].

Grupamentos químicos que não possuem estabilidade térmica, ou que são reativos, também são capazes de criar sítios desativadores. Processos oxidativos ativados pelo aquecimento produzem grupamentos carbonila nas moléculas orgânicas. A energia do estado excitado pode ativar reações químicas e iniciar os processos de degradação, fato que contribui para a diminuição do tempo de vida útil do dispositivo [18].

2.8.4 A influência da massa molar

Como os éxcitons singleto são criados tanto por métodos de excitação luminosa quanto eletrônica, um alto rendimento de fotoluminescência é essencial para se obter LEDs com elevado rendimento de eletroluminescência. Um fator que limita o rendimento de fotoluminescência é a migração dos éxcitons gerados para um sítio desativador onde dissociações ou decaimentos não radiativos podem ocorrer. Assim sendo, uma forma de aumentar a eficiência de foto ou eletroluminescência nesses dispositivos é diminuir a concentração de defeitos estruturais e sítios desativadores, como as pontas de cadeias, as quais em geral são formadas por íons, grupamentos carbonila e halogênios, todos provenientes dos monômeros funcionalizados utilizados na reação de polimerização. Estas terminações são todas deletérias para os processos emissivos. É possível minimizar o efeito destes grupamentos utilizando-se métodos de polimerização com reações de alto rendimento e com o mínimo de reações paralelas. Após a escolha do melhor método, este deve ser otimizado por meio do estudo das variáveis que afetam diretamente não só a massa molar como também o grau de regularidade de cadeia polimérica. Solvente, temperatura e tempo de reação são variáveis importantes [21].

Polímeros eletroluminescentes descritos na literatura possuem massas molares bem variadas. Geralmente, artigos diversos reportam sínteses de polímeros cujos valores mínimos de M_w variam entre 3.000 e 10.000 [22].

Como valores médios tem-se valores de M_w compreendidos entre 10.000 e 120.000 [23]. No entanto algumas sínteses levam a polímeros com M_w superiores a 400.000 e até a 1.000.000. Polímeros comerciais geralmente são vendidos com M_w entre 10.000 e 600.000 [17, 20].

2.8.5 O Confinamento da conjugação

Tema do presente trabalho, o confinamento da conjugação introduz propriedades interessantes do ponto de vista estérico e eletrônico.

Do ponto de vista eletrônico, como consequência da quebra da conjugação, ocorre uma diminuição da mobilidade do éxciton e, portanto, uma diminuição da probabilidade de migração para sítios desativadores. Os sítios desativadores podem ser formados por determinados grupamentos que têm a propriedade de desativar o estado éxciton formado, levando a um processo de relaxamento [6]. Nesse sentido, um aumento da eficiência de emissão é observado pelo processo de confinamento da conjugação [9, 12, 24]. Um confinamento da conjugação é conseguido através da inserção de espaçadores alifáticos inativos.

Do ponto de vista estérico, os espaçadores elevam a solubilidade do polímero e a flexibilidade mecânica dos filmes formados.

2.9 SÍNTESE DE POLÍMEROS ELETROLUMINESCENTES

A síntese dos polímeros eletroluminescentes baseia-se principalmente na química dos aromáticos e do bromo. Os compostos aromáticos não substituídos não sofrem reações de adição, o que lhes garante excelente estabilidade química, de forma que, para promover a funcionalização dessas moléculas, recorre-se às reações de substituição eletrofílica aromática (SEAr). Em geral, utilizam-se reações de bromação ou bromometilação das estruturas aromáticas uma vez que o bromo tem-se mostrado bom grupo de saída, além do fato das reações de bromação ou bromometilação de aromáticos apresentarem excelentes rendimentos [25]. O composto aromático bromado ou

bromometilado pode ser prontamente passível de reações de polimerização (policondensações) ou reações de substituição nucleofílica [9, 12].

A síntese dos polímeros eletroluminescentes teve seu início em 1990 com a descoberta das propriedades eletroluminescentes do PPV [19] e teve rápido desenvolvimento uma vez que a química dos compostos aromáticos já era bem conhecida, devido, em parte, à vasta utilização destes compostos pelas indústrias de corantes [26, 27]. Os aromáticos eram, em princípio e na maior parte, obtidos pela destilação destrutiva do carvão (*Figura 27*). Nos anos mais recentes, tem sido obtida substancial produção de aromáticos – em especial de benzeno, de tolueno, de xileno, de naftaleno e de metilnaftaleno – pelo processamento de materiais petroquímicos. Todavia, é do alcatrão do carvão que a indústria de polímeros eletroluminescentes adquire aromáticos especiais como o fluoreno, o carbazol, o antraceno, o fenantreno, a piridina etc. Até meados do século XIX, o alcatrão e os produtos do alcatrão eram considerados rejeitos, porém a síntese do primeiro corante extraído do alcatrão, em 1856, provocou uma grande demanda do alcatrão, que se tornou um produto comercial de valor crescente [26].

O método amplamente utilizado para a síntese do PPV, o método de Wessling, baseia-se na preparação de um intermediário solúvel, o qual pode ser depositado sobre superfícies sob a forma de uma solução, formando um filme após a secagem. Este é transformado in situ numa camada de PPV emissivo após um processo térmico $\sim 200\text{-}250^\circ\text{C}$ [9], conforme ilustra o esquema da *Figura 28*.

Estruturas modificadas do PPV foram elaboradas a fim de contornar o problema da sua falta de solubilidade. Em geral, introduzem-se longas ramificações do tipo alcóxi ou alquil nas unidades do PPV. Isto permite a síntese de polímeros em solução através de diversas técnicas de reações de policondensação. Estes polímeros, em solução, podem ser depositados sobre a superfície do eletrodo (ânodo de ITO, em geral) através de técnicas de deposição, já mencionadas, como vazamento (“casting”) ou deposição rotacional (“spin coating”).

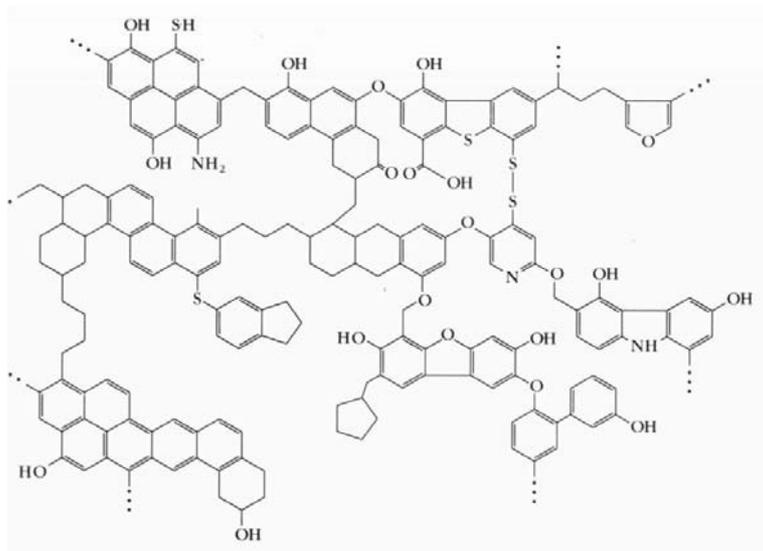


Figura 27. Versão esquemática de parte da estrutura molecular do carvão [28].

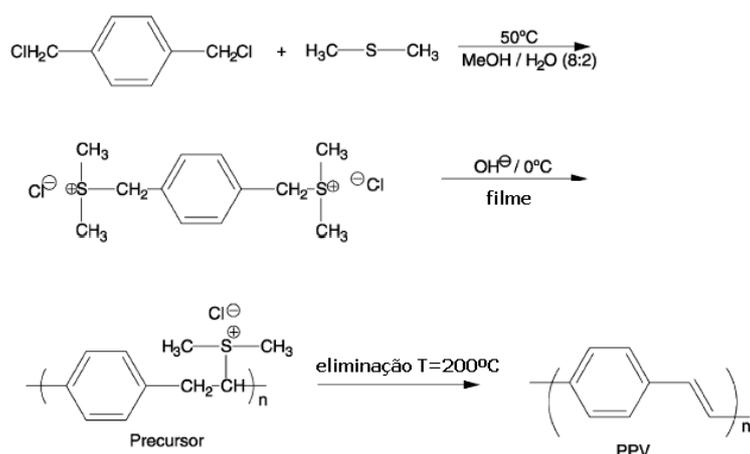


Figura 28. Esquema do método de Wessling para a síntese do PPV [9].

As reações de policondensação que levam à síntese desses polímeros são inúmeras, mas algumas dessas reações têm-se destacado. Fazendo uma análise dos polímeros eletroluminescentes disponíveis comercialmente no mercado [17, 20] observa-se, por meio das diversas referências encontradas na literatura à respeito desses polímeros, que um grupo seletivo de reações de polimerização são responsáveis pela grande maioria das sínteses reportadas.

As reações de polimerização utilizadas na síntese de polímeros eletroluminescentes, solúveis em solventes orgânicos comuns, podem ser agrupadas segundo o tipo de acoplamento gerado. Assim, têm-se dois grandes

grupos: o das polimerizações que acoplam os aromáticos mediante ligações simples (σ) entre os carbonos aromáticos (Suzuki e Yamamoto) e o das polimerizações que originam uma unidade vinileno entre os carbonos aromáticos (Wittig, Horner, Gilch e Knoevenagel) [9, 12]. Ambos os grupos são capazes de sintetizar homopolímeros e copolímeros. Quanto aos copolímeros, estes podem ser, ainda, do tipo estatístico ou alternado. As *Figuras 29-33* ilustram os tipos de polimerizações citados bem como também fornecem exemplos da arquitetura desses materiais.

As polimerizações via reações de Wittig, Horner, Gilch e Knoevenagel possibilitam o acoplamento carbono-carbono por meio de duplas ligações. A reação de Horner é considerada uma modificação da reação de Wittig pois utiliza uma ilida diferente como carbânion [29, 30].

Quando se utiliza um óxido de fosfina como carbânion a reação é conhecida como reação de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) ou simplesmente reação de Horner. Se o carbânion for um fosfonato, tem-se a reação de Wittig propriamente dita [31].

Gilch tem sido amplamente utilizada, porém possui a limitação de sintetizar apenas homopolímeros ou copolímeros estatísticos [9, 32, 33]. Copolímeros alternados não podem ser obtidos via reação de Gilch. Como vantagem, a polimerização de Gilch forma majoritariamente trans alquenos (a forma trans é preferida, pois a cis enfrequece a conjugação) e seus monômeros são de mais fácil obtenção com sínteses de alto rendimento e polímeros de elevada massa molar.

Polímeros obtidos via reação de Knoevenagel diferenciam-se deste grupo por apresentarem a substituição de um hidrogênio por um grupamento ciano na ligação vinilênica [9, 34]. Esses polímeros são muito requisitados como bons transportadores de buracos e como cromóforos de emissão em comprimentos de onda de menor energia, correspondentes às cores laranja e vermelha, por exemplo.



Figura 29. Polimerização via acoplamento Suzuki: homopolímeros e copolímeros alternados ou estatísticos [12].

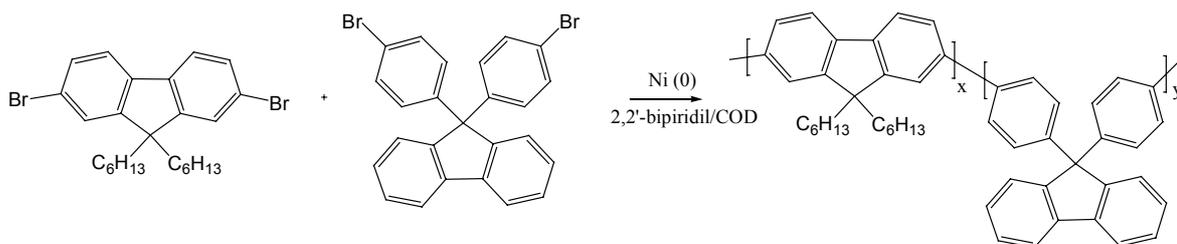


Figura 30. Polimerização via acoplamento Yamamoto: homopolímeros ou copolímeros estatísticos[12].

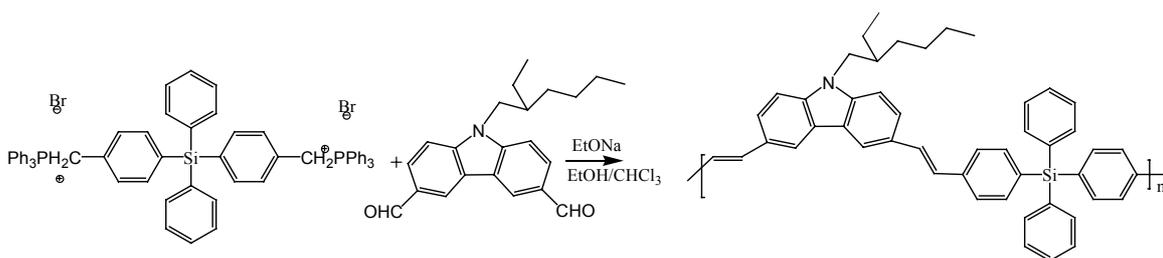


Figura 31. Polimerização via Wittig: homopolímeros e copolímeros alternados ou estatísticos [12].

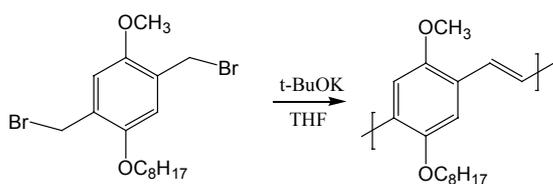


Figura 32. Polimerização via reação de Gilch: homopolímeros ou copolímeros estatísticos[9].

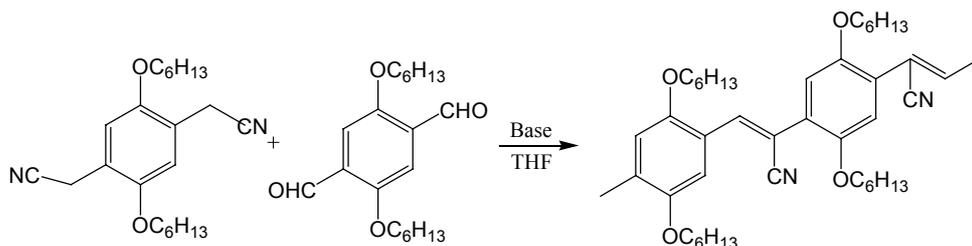


Figura 33. Polimerização via reação de Knoevenagel: homopolímeros e copolímeros alternados ou estatísticos[9].

Suzuki [9, 12, 35, 36] e Yamamoto [12, 37] são reações nas quais são utilizados catalizadores à base de paládio e níquel, respectivamente.

Polimerizações via reação de Yamamoto originam apenas homopolímeros ou copolímeros estatísticos, uma vez que, assim como Gilch, os monômeros possuem o mesmo grupamento funcional, neste caso, o bromo.

2.9.1 O emprego do fluoreno na síntese de polímeros eletroluminescentes

Um importante aspecto estrutural, tanto para polímeros quanto para moléculas pequenas, que favorece fortemente a emissão de fluorescência desses materiais é a planaridade das suas estruturas moleculares. A planaridade favorece a conjugação, uma vez que aumenta a interação entre os orbitais π melhorando assim a ressonância da estrutura e influencia diretamente a cor da emissão, pois as torções nas estruturas interrompem a nuvem π provocando uma localização eletrônica. Para o estado sólido, quanto menor a interação eletrônica entre os átomos maior será a separação de energia entre as bandas, ou seja, maior será o “*gap*” e, conforme já apresentado anteriormente, existe uma relação direta entre o “*gap*” do material e a cor da emissão.

Na química de polímeros eletroluminescentes o fluoreno é uma molécula especial por dois motivos. O primeiro deles consiste na planaridade existente entre as duas fenilas devido à presença do carbono nove (carbono sp^3). Observando a *Figura 34* nota-se a torção existente entre os benzenos na bifenila devido à repulsão entre os hidrogênios. No fluoreno, o carbono nove provoca o afastamento dos hidrogênios tornando a estrutura mais rígida e planar (*Figura 35*).

A descoberta do fluoreno data de 1867 pelo fracionamento do óleo cru de antraceno. Seu descobridor, Marcellin Berthelot, impressionou-se pela fluorescência do novo material, mais pronunciada até do que a do antraceno, e por isso deu-lhe o nome de fluoreno [38].

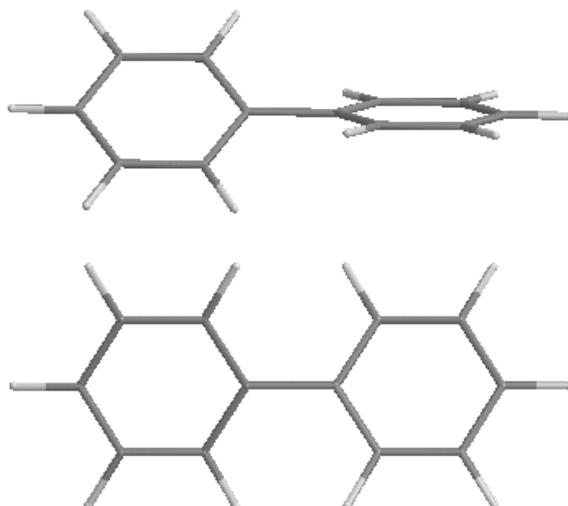


Figura 34.Configuração molecular de menor energia (AM1) de uma bifenila. Nota-se a torção existe entre os anéis aromáticos devido a repulsão entre os hidrogênios.

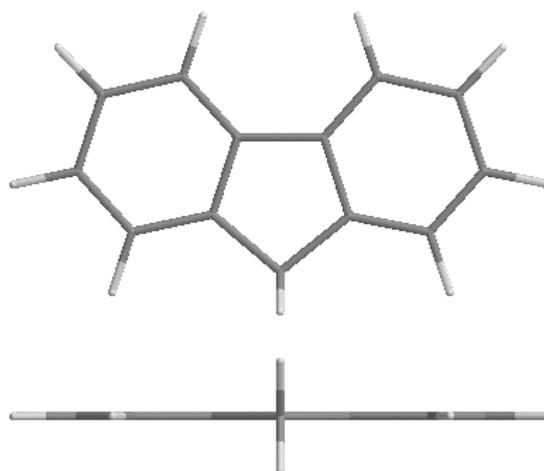


Figura 35. Configuração molecular de menor energia (AM1) de uma molécula do fluoreno. Devido ao carbono SP^3 , os anéis estão em um mesmo plano.

O segundo motivo pelo qual o fluoreno é uma molécula especial, agora do ponto de vista da síntese orgânica, é que esta molécula pode ser alquilada no carbono nove (*Figura 36*). As alquilas propiciam solubilidade ao polímero e reduzem a formação de agregados e excímeros. Além de alquilada, a molécula pode ainda ser e funcionalizada nas posições 2 e 7, por meio de reações de substituição eletrofílica aromática, comumente bromações ou bromometilações. Moléculas poliaromáticas como o antraceno, fenantreno, naftaleno, pireno não possuem características especiais como o fluoreno: ora as alquilas causam

impedimento estérico da parte funcionalizada ora as funcionalizações ocorrem em mais de dois pontos ou não ocorrem em posições adequadas para posteriores reações.

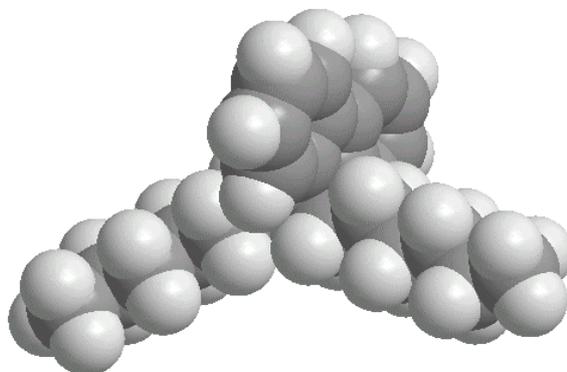


Figura 36. Fluoreno alquilado com dois grupamentos hexil: 9,9'-di-n-hexilfluoreno (DHF).

2.9.2 Polimerizações através da reação de Wittig

A reação de Wittig surgiu na década de 50 quando Wittig e colaboradores reportaram uma rota de síntese para a preparação de alquenos com o controle da posição da dupla ligação, baseado na reação de aldeídos ou cetonas com ilidas de fósforo [31].

Ilidas são moléculas neutras que possuem dois átomos carregados com cargas opostas, cada um com um octeto de elétrons e diretamente conectados entre si. Existem vários tipos de ilidas, mas as de fósforo são as mais utilizadas, tanto para as reações de Wittig quanto para as reações de Horner. O primeiro estágio da reação de Wittig é a cicloadição na qual a ilida reage com o grupamento carbonila resultando em um anel de quatro átomos como intermediário chamado oxafosfetano (*Figura 37*).

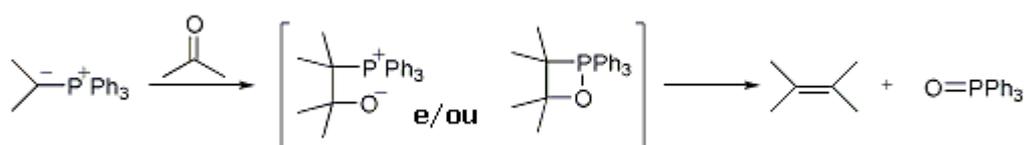


Figura 37. Esquema de reação de Wittig [29].

Algumas dúvidas ainda persistem sobre o mecanismo da reação de Wittig. Pondera-se se o oxafosfetano é diretamente formado ou se anterior ao oxafosfetano ocorre a formação da betaína [31] (*Figura 37*).

Após a sua formação o oxafosfetano se dissocia originando o alqueno e o óxido de trifenilfosfina. Presumivelmente a dissociação do oxafosfetano é ditada pela forte ligação fósforo-oxigênio. A força dessa ligação no óxido de trifenilfosfina é estimada como sendo superior a 540 KJ/mol (130 Kcal/mol) [4].

A primeira tentativa de obtenção de um polímero via reação de Wittig data de 1960 [39] para a obtenção do PPV. Todavia, pelo fato dos monômeros não possuírem grupamentos alifáticos inseridos ao longo da cadeia ou ramificações, que conferem solubilidade ao polímero, foi obtido apenas um oligômero PPV com apenas nove unidades repetitivas (meros), conforme ilustra a *Figura 38*.

Em 1993 a reação de Wittig ressurgiu como uma alternativa para a síntese de polímeros eletroluminescentes tendo sido utilizada na síntese de um polímero solúvel, eletroluminescente embora não completamente conjugado [24]. A partir de 1996 a reação de Wittig passou a ser amplamente utilizada para a síntese de polímeros eletroluminescentes solúveis completamente conjugados [12, 40].

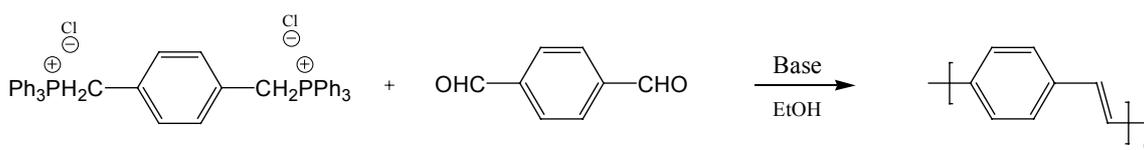


Figura 38. Primeira tentativa reportada em literatura de síntese do PPV via reação de Wittig [39].

O tipo de encadeamento produzido na polimerização de Wittig é particularmente interessante uma vez que a unidade vinileno entre as fenilas afasta os hidrogênios evitando uma torção e conseqüente diminuição da conjugação na cadeia polimérica. Isto faz com que estes materiais possam facilmente atingir emissões de luminescência nas regiões de menor energia do espectro as quais correspondem às cores verde, amarela e vermelha.

Em geral, polímeros que não possuem unidades vinilênicas em suas estruturas acabam por ter sua de emissão de luminescência restrita às regiões de maior “*gap*” – cor azul, por exemplo. A *Figura 39* ilustra bem a questão: nela pode ser observado, em comparação com a *Figura 34*, o efeito da inserção de uma unidade vinilênica entre duas fenilas na planaridade da estrutura.

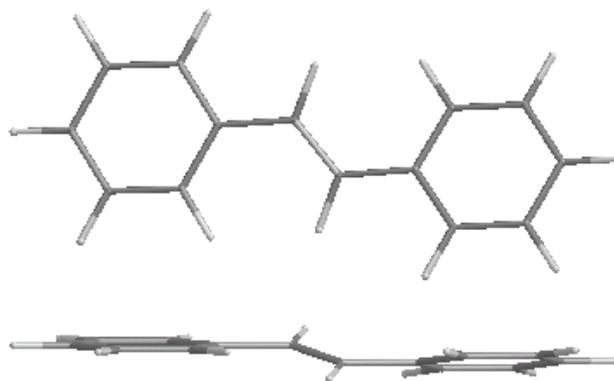


Figura 39. Configuração molecular de menor energia (AM1) de uma unidade fenileno-vinileno-fenileno.

2.9.3 Comparação entre a reação de Wittig e a reação de Horner

A reação de Horner pode ser considerada como uma modificação da reação de Wittig. Wittig surgiu como uma solução para o problema do controle da posição da dupla ligação, pois até então não existia um método de síntese de olefinas que fosse regioespecífico. A localização da dupla ligação nunca é duvidosa pois ela sempre conecta o carbono da carbonila com o carbono negativamente carregado da ilida [4]. Todavia, embora regioespecífica, a reação de Wittig não é estereoseletiva na medida em que não existe controle da configuração cis-trans da dupla ligação e a distribuição cis/trans geralmente apresenta relações próximas à 1:1. Quando se deseja obter polímeros conjugados majoritariamente na configuração trans recorre-se posteriormente a reações de isomerização (seção 2.9.4) ou as sínteses via reações de Horner ou Gilch.

A configuração trans tem sido preterida em detrimento da configuração cis. Lahti e colaboradores [41] sintetizaram e estudaram as propriedades do poli(p-fenilenovinileno-alt-3-tert-butil-meta-fenilenovinileno) em função da razão cis/trans das duplas ligações. Verificaram que o material não isomerizado com

aproximadamente 38% de ligações vinilênicas na configuração cis apresentou maior intensidade de emissão e rendimento quântico de fluorescência superior, em solução. Embora os espectros de eletroluminescência sejam similares, a intensidade de emissão versus voltagem apresentou melhores resultados para o material trans enriquecido. Essas observações justificam o uso de estratégias sintéticas que minimizem a formação de cis olefinas nesses sistemas. Nesse sentido, a reação de Horner é mais vantajosa do que a reação de Wittig, pois dispensa o uso da etapa de isomerização devido a sua estereoseletividade.

A razão cis/trans das unidades vinilênicas pode ser determinada por RMN H^1 e por análise de infravermelho pode-se distinguir as ligações cis-CH=CH e trans-CH=CH com clareza [41, 42].

2.9.4 Vantagens e desvantagens da Isomerização de polímeros eletroluminescentes do tipo PPV

Desde que a reação de Wittig foi empregada para a síntese de polímeros eletroluminescentes [24], polímeros obtidos via reação de Wittig comumente são isomerizados para enriquecimento das ligações trans-CH=CH. A reação é catalisada com iodo e o seu mecanismo encontra-se esquematizado na *Figura 40* [43, 44].

Embora eficiente na conversão de cis para trans alquenos, suspeita-se que parte do iodo permaneça como contaminante, diretamente ligado à cadeia do polímero, uma vez que estudos constataram uma diminuição no rendimento quântico de fotoluminescência em polímeros que foram submetidos a isomerizações catalizadas com iodo [44]. Como já mencionado na seção 2.6.1.2, átomos pesados como substituintes em moléculas aromáticas (ex. Br, I) são deletérios, pois provocam uma extinção da fluorescência devido a um aumento de cruzamentos intersistema.

A isomerização pode ser uma etapa desnecessária se for confirmada a ocorrência de transformações cis-trans em polímeros do tipo PPV durante exposição a radiações UV ou durante a operação do LED. Além do mais,

moléculas com unidades vinileno na configuração trans tendem a formar excímeros com facilidade [12].

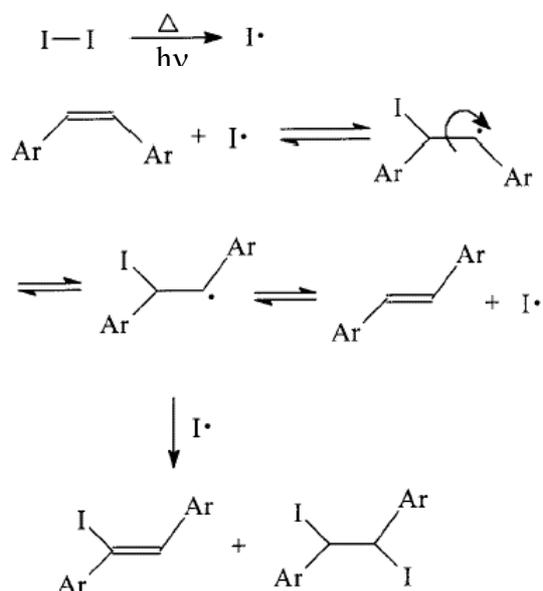


Figura 40. Mecanismo da ação do iodo radicalar na reação de isomerização de polímeros eletroluminescentes do tipo PPV. Embora as isomerizações com iodo favoreçam o rendimento de eletroluminescência, parte do iodo permanece como contaminante, ligado às unidades vinileno, afetando a emissão de fluorescência do polímero [43, 44].

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Preparação e caracterização estrutural e fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes sendo um deles completamente conjugado e outro multibloco, contendo espaçadores alifáticos, ambos tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno e obtidos através da reação de Wittig.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Síntese de dois polímeros eletroluminescentes sintetizados através da reação de Wittig sendo um deles completamente conjugado, o poli (9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodivileno-alt-1,4-fenileno) (PDHFPPV, composto 6 na Fig. 41), e outro multibloco, o poli[9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodivileno-alt-4,4'-{1,1'-(octametileno-1,8-diiloxi)}-3,3',5,5'-tetrametoxi difenileno] (PDHFOPP, composto 10 na Fig. 42), que contém espaçadores alifáticos na cadeia polimérica. A finalidade consiste em comparar as propriedades emissivas de cromóforos de constituição idêntica unidos por conjugação contínua ao longo da cadeia e isolados por meio de unidades espaçadoras inativas. O uso de espaçadores interrompendo a conjugação π eleva a solubilidade do polímero e a flexibilidade mecânica dos filmes formados, uma vez que a cadeia torna-se mais flexível [24, 45]. Outra vantagem que os polímeros multibloco oferecem é o comprimento da conjugação perfeitamente definido o qual viabiliza o estudo e caracterização da unidade cromofórica emissora. Nos polímeros completamente conjugados isto é impossível devido a defeitos e torções na cadeia e nestes casos têm-se apenas um comprimento médio de conjugação.

As características esperadas para este sistema são boa solubilidade, eletroluminescência e capacidade de formar filmes flexíveis de elevada flexibilidade mecânica. Ambos os polímeros tiveram como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno. As propriedades dos dois polímeros devem ser

comparadas e correlacionadas com as diferenças estruturais entre eles. As Figuras 41 e 42 apresentam todos os passos envolvidos na síntese de ambos os polímeros.

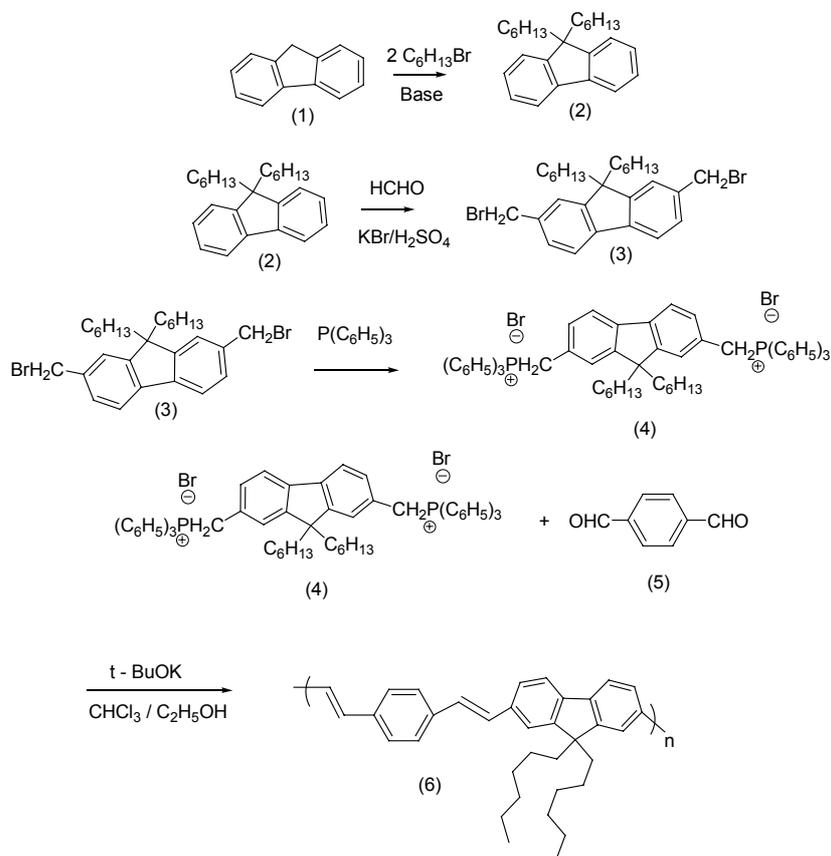


Figura 41. Rota de síntese do poli (9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno), composto 6.

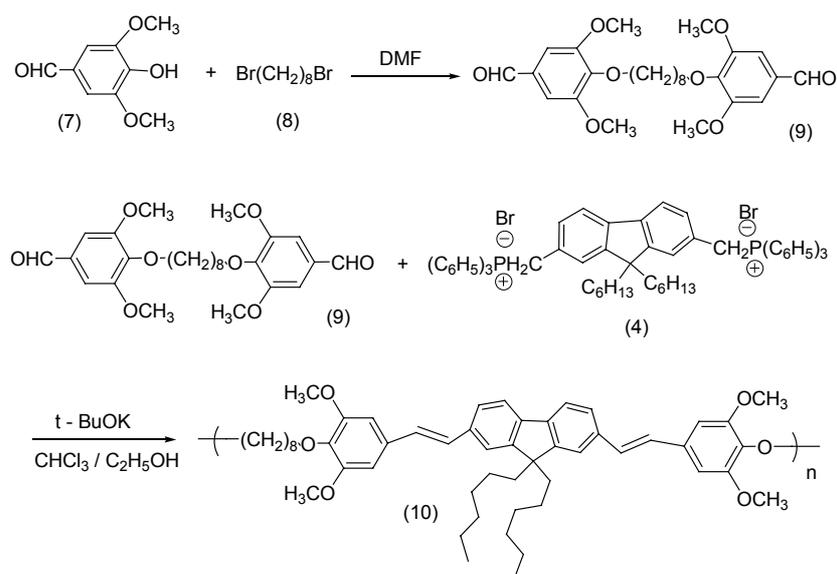


Figura 42. Rota de síntese do poli [9,9'-n-diexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-4,4'-{1,1'-(octametileno-1,8-diiloxi)}-3,3',5,5'-tetrametoxi difenilenovinileno], composto 10.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes fluoreno (Acros, 98%), brometo de hexila (Aldrich, 98%), paraformaldeído (Acros, 96%), trifenilfosfina (Vetec, P.A), seringaldeído (Aldrich, 98%), 1,8–dibromooctano (Aldrich, 98%), tereftaldicarboxaldeído (Acros, 98%), t-butóxido de potássio (Acros, P.A), KOH (Vetec, P.A), KI (Vetec, P.A), KBr (Vetec, P.A), ácido acético glacial (Vetec, P.A), solução de ácido bromídrico em ácido acético (Acros, 33%), ácido sulfúrico (Vetec, 98%) e carbonato de potássio (Vetec, P.A) foram usados conforme recebidos. Os solventes dimetilsulfóxido (Vetec, P.A) e dimetilformamida (Vetec, P.A) foram previamente tratados com hidreto de cálcio (Acros, 99,5%) e sulfato de magnésio, respectivamente, durante 48 horas e destilados.

Os demais solventes: tolueno (Vetec, P.A), cloreto de metileno (Vetec P.A), éter (Vetec, P.A), etanol (Synth, 99,5% P.A ACS), metanol (Vetec, P.A) e hexano (Vetec, P.A) foram utilizados conforme recebidos.

4.2 EQUIPAMENTOS

O espectro de infravermelho foi obtido em um espectrômetro marca Bomem, série-MB (DQ/UFPR) utilizando filme líquido sobre pastilhas de KBr ou na forma sólida dispersa em KBr. Os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos em espectrômetro Shimadzu modelo NIR 3101 (DQ/UFPR). Os espectros de emissão foram obtidos em um espectrofotômetro Hitachi modelo F4500 (DQ/UFPR) e em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo LS 50B da Universidade de Massachusetts (Amherst, EUA). Os espectros de absorção e de emissão foram obtidos em temperatura ambiente e os filmes preparados por vazamento de solução.

A análise de calorimetria diferencial de varredura foi efetuada em um equipamento da marca Netzsch modelo 200 (LACTEC/PR) em atmosfera de nitrogênio. As massas molares dos polímeros foram determinadas por

cromatografia de permeação em gel em um cromatógrafo marca Agilent série 1100 (IFSC/USP) tendo THF como eluente e poliestireno como padrão.

As análises de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram realizadas em um espectrômetro Bruker AC200 (DQ/UFPR) ou Bruker ARX400 (DQ/UFSscar) em ambos os casos se utilizando clorofórmio-*d* com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. As análises elementares foram realizadas no laboratório de microanálise da Universidade de Massachusetts (Amherst, EUA).

Em alguns casos, os picos dos espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram correlacionados com os respectivos núcleos atômicos mediante cálculo no programa ACD/NMR v. 2.51, desenvolvido pela Advanced Chemistry Development Inc.

As sínteses foram monitoradas por CCD em placas cromatográficas de 2x7 cm feitas com sílica gel 60 comercializada pela Aldrich. As placas foram reveladas com iodo molecular. Nas separações feitas via cromatografia de média pressão em coluna [46], empregou-se sílica Merck 230-400 mesh (Aldrich).

4.3 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DIODOS

Os dispositivos foram confeccionados e caracterizados por um sistema construído no laboratório do Departamento de Ciências e Engenharia de Polímeros da Universidade de Massachusetts (Amherst, EUA). As soluções dos polímeros sintetizados (20mg/ml em clorofórmio) foram filtradas em filtros da marca Millipore com porosidade de 0,2 μm e foram depositadas pelo método da deposição rotacional em placas de ITO previamente recobertas com poli(etilenodiox)tiófenos (PEDOT) em atmosfera de nitrogênio. O cálcio foi evaporado sobre o polímero sob um vácuo de 10^{-7} Torr, formando uma camada de aproximadamente 400nm, e em seguida protegido por uma camada de alumínio.

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.4.1 Procedimento de síntese do 9,9'-di-n-hexilfluoreno (composto 2 da Fig. 41) [47]

Para uma mistura de 17,01g (0,1mol) de fluoreno (166,22g/mol), 28,02g (0,5 mol) de KOH pulverizado e 0,08g (0,0005 mol) de KI solubilizados em 45ml de DMSO, foram adicionados 39mL (46,17g) de brometo de hexila (164,90g/mol) gota a gota durante 90min. Nestas condições, a reação foi mantida por uma noite a temperatura ambiente. A mistura foi diluída em água (600ml) e a fração orgânica extraída com tolueno (3 x 100ml) e o solvente removido em rotaevaporador. Foi obtido um óleo púrpura que destilado a 230°C sob pressão de 6-10mmHg resultou em 30,06g de um óleo amarelo. Rendimento de 87,92%.

Em uma segunda síntese foi utilizada outra metodologia baseada na literatura [48]. Com agitador mecânico, foram misturados 10,02g (59,08mmol) de fluoreno e 19,89g de t-butóxido de potássio (177,23mmol) em 42mL de DMSO (7mL para cada 10mmol de fluoreno). A mistura foi aquecida a 50°C por 30 minutos. Então foram adicionados, sob agitação, 21,26mL (147,7mmol) de bromohexano, gota-a-gota por 2 horas mantendo a temperatura a 50°C. Completada a adição, a cor da mistura mudou de vermelho intenso para púrpura. A mistura permaneceu sob agitação a 50°C por uma noite. O produto de reação foi vertido em 500mL de água e gelo e extraído com éter etílico. As frações foram combinadas e utilizou-se MgSO₄ para remover a água residual. Em seguida o produto foi filtrado e rotaevaporado por uma hora obtendo-se 18,13g de um óleo púrpura que apresentou mancha proveniente de insaturados em placa cromatográfica com $R_f=0,9$ (hexano e iodo molecular como revelador). Rendimento de 90,15 %. Uma amostra do produto foi purificada por cromatografia em coluna utilizando-se hexano como solvente. O hexano foi removido em rotaevaporador sob pressão reduzida por 2 horas a 80°C. Como resultado obteve-se um óleo incolor.

4.4.2 Procedimento de síntese do 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno (composto 3 da Fig. 41) [49]

A uma mistura de 12,0g (35,9 mmol) de 9,9'-di-n-hexilfluoreno (334,26g/mol), 12,28g (391 mmol) de paraformaldeído (30g/mol), 53,16g (0,45 mol) de brometo de potássio (119 g/mol) e 90mL de ácido acético glacial foi adicionada, gota-a-gota, uma mistura de 41 mL de ácido acético e 41mL de ácido sulfúrico. A mistura foi agitada por 20 horas a 60°C e então vertida em 500 ml de água com gelo. Em seguida a fase orgânica foi extraída com cloreto de metileno (3 X 200 mL). As frações foram juntadas e lavadas com água e solução saturada de cloreto de sódio. O solvente foi evaporado à pressão reduzida resultando em 17,01g de um óleo amarelo. Rendimento de 91,06%.

Em uma segunda síntese, uma metodologia diferente foi utilizada [50]. Uma mistura de 10,0g (29,9 mmol) de 9,9'-di-n-hexilfluoreno (334,26g/mol), 9,35g (299 mmol) de paraformaldeído (30g/mol) e 74,52mL (344 mmol de HBr) de uma solução 30% de HBr em ácido acético glacial foi agitada por 24 horas a 60°C e então vertida em 500 ml de água com gelo. Em seguida a fase orgânica foi extraída com cloreto de metileno (3 X 200 mL). As frações foram combinadas, lavadas com água e solução saturada de cloreto de sódio, secas com MgSO₄, filtradas e evaporadas até a secura e como resultado obteve-se 13,75g de um óleo alaranjado que apresentou mancha em placa cromatográfica proveniente de insaturados ($R_f=0,38$, hexano/acetato de etila 8:1). Rendimento de 88,38 %. Uma alíquota do produto foi purificada por coluna cromatográfica utilizando-se hexano/acetato de etila (15:1) e como resultado obteve-se um óleo incolor.

4.4.3 Procedimento de síntese do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno (composto 4 da Fig. 41) [51]

Uma mistura de 12,59g (48 mmol) de trifenilfosfina (262,29 g/mol); 8,23g de 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno (15,84 mmol) e 95 mL de dimetilformamida foi aquecida sob refluxo por 12 horas. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente e adicionada lentamente a 450 ml de éter sob agitação

constante. O precipitado branco foi filtrado, lavado com éter e seco sob vácuo a 40°C, resultando em 15,98g de produto. Uma segunda síntese foi realizada com o mesmo procedimento. O maior rendimento encontrado foi de 96,81%.

4.4.4 Procedimento de Síntese do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano (composto 9 da Fig. 42) [24]

Uma solução de 10,0g (0,054 mols) de seringaldeído e 5,02mL (0,0270 mol) de 1,8-dibromooctano em 150ml de dimetilformamida foi agitada e aquecida a 60°C enquanto 8,16g (0,059 mol) de carbonato de potássio foram lentamente adicionados. Após a adição, a solução continuou sob agitação a temperatura de refluxo por uma noite. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente e vertida lentamente, sob agitação, em 2 litros de água destilada. Após duas horas, o precipitado foi separado, filtrado, seco a temperatura ambiente e, então, recristalizado em etanol. Após secagem em estufa a vácuo por 24 horas à 40°, foi obtido 10,10g de um sólido branco. Rendimento de 79,15%.

4.4.5 Procedimento de Síntese do poli (9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (PDHFPPV) [24]

Em uma solução de 2,0612g (1,97 mmol) de dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno e 0,2701g (1,97 mmol) de tereftaldicarboxaldeído em 20 mL de clorofórmio foi adicionada, sob agitação, gota-a-gota e a temperatura ambiente, uma solução de 1,1071g (9,87 mmol, 2,5 eqv.) de t-butóxido de potássio em 20 mL de etanol. A mistura foi mantida nestas condições por uma noite e, então, foram adicionados 5 mL de uma solução de ácido clorídrico 2% (m/v). A mistura foi vertida gota-a-gota a 800mL de metanol sob agitação constante para remover subprodutos da reação e oligômeros. O precipitado amarelo foi filtrado e dissolvido em 10 mL de clorofórmio e novamente precipitado em 800mL de metanol. O polímero foi então coletado por filtração e seco em dissecador sob vácuo por 48 horas resultando em 0,59g de polímero. Dentre duas sínteses de mesmo procedimento, o maior rendimento foi de 65,01%.

4.4.6 Procedimento de síntese do Poli[9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-4,4'-{1,1'-(octametileno-1,8-diiloxi)}-3,3',5,5'-tetrametoxi difenilenovinileno] (PDHFOPPV) [24]

Em uma solução de 2,0846g (2,00 mmol) de dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexil-fluoreno e 0,9484g (2,00 mmol) de 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano em 20 mL de clorofórmio foi adicionada, gota-a-gota, a temperatura ambiente e sob constante agitação, uma solução de 1,1202g (10,0 mmol; 2,5 eqv.) de t-butóxido de potássio em 20 mL de etanol. A mistura foi mantida sob agitação por uma noite e, então, foram adicionados 5 mL de uma solução de ácido clorídrico 2% (m/v). A mistura foi vertida, gota-a-gota, em 800mL de metanol sob agitação constante para remover subprodutos da reação e oligômeros. O precipitado amarelo foi filtrado e dissolvido em 10mL de clorofórmio e novamente precipitado em 800mL de metanol. O polímero foi, então, coletado por filtração e seco em dissecador sob vácuo por 48 horas resultando em 0,98g de polímero. Dentre duas sínteses, a de maior rendimento foi de 61,46%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MONÔMEROS

5.1.1 Síntese e caracterização do 9,9'-di-n-hexilfluoreno

O mecanismo da reação de alquilação do fluoreno está esquematizado abaixo. É uma reação em duas etapas onde primeiramente ocorre a formação do carbânion do fluoreno com a abstração de um próton pela base. Em seguida, o carbânion formado ataca o haleto ocorrendo então uma substituição nucleofílica [4].

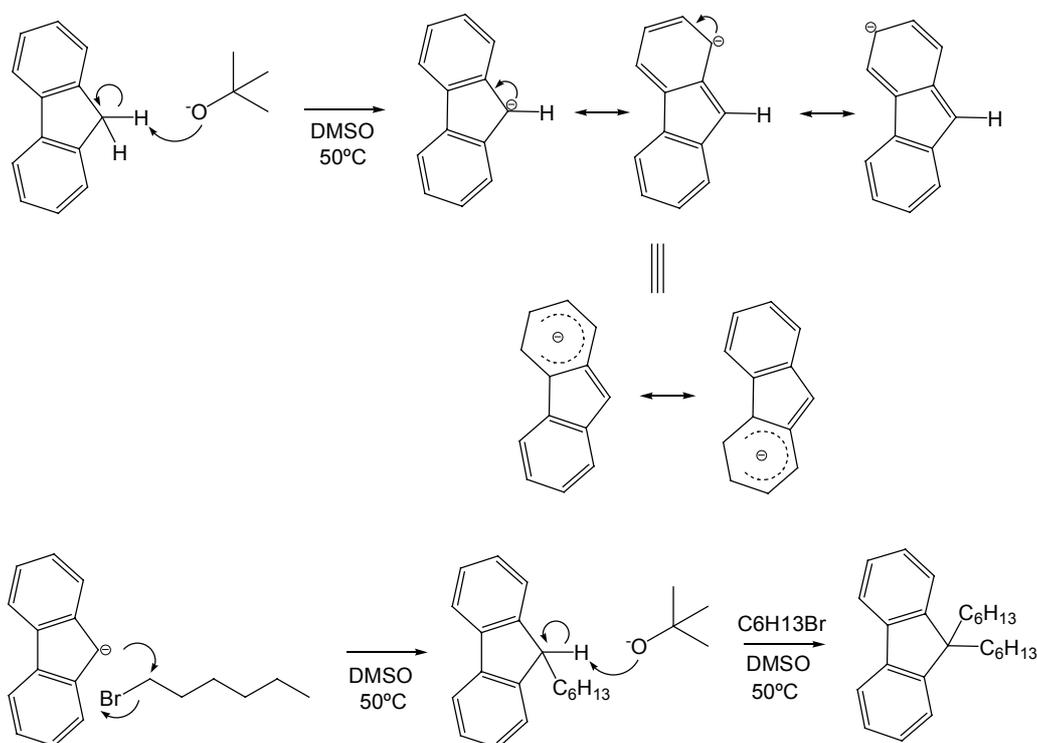


Figura 43. Mecanismo da reação de síntese do 9,9'-di-n-hexilfluoreno (DHF).

Como reações de eliminação em haletos competem com reações de substituição nucleofílica (para haleto primário o produto de eliminação pode chegar a 10%), o procedimento adota um excesso de 25% de bromohexano.

Na primeira síntese foi utilizado KOH como base e o produto foi extraído e destilado a 230°C. O produto foi identificado por RMN ^{13}C e ^1H . Em uma nova síntese utilizou-se t-BuOK como base e purificou-se uma alíquota do produto por cromatografia em coluna o qual também apresentou espectros de RMN ^{13}C e RMN ^1H compatíveis com o esperado e com o apontado pela literatura [52].

Por análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi obtido um único e estreito pico de fusão em 32,18°C e cristalização em 4,10°C.

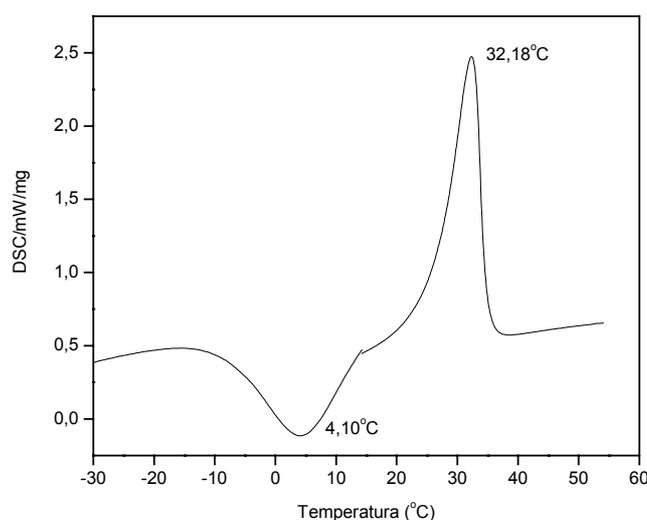


Figura 44. Análise por calorimetria diferencial de varredura do 9,9'-di-n-hexilfluoreno (DHF).

A análise de CCD do revelou duas manchas ($R_f=0$ amarela e $R_f=0,9$ incolor) sendo que apenas uma reagiu com o iodo molecular ($R_f=0,9$) indicando ali a presença do DHF ou uma mistura de fluoreno dialquilado e monoalquilado (não descartando a possibilidade de que ambos possam ter o mesmo R_f). Porém, por RMN ^1H não foi encontrado sinal algum de fluoreno monoalquilado. A mancha amarela ($R_f=0$) é proveniente de compostos muito polares ou iônicos porém não aromáticos uma vez que estes compostos não reagiram com o iodo molecular.

Por não haver fluoreno monoalquilado no produto de síntese, não houve necessidade de purificação integral de todo o DHF sintetizado para utilização nas etapas de síntese posteriores.

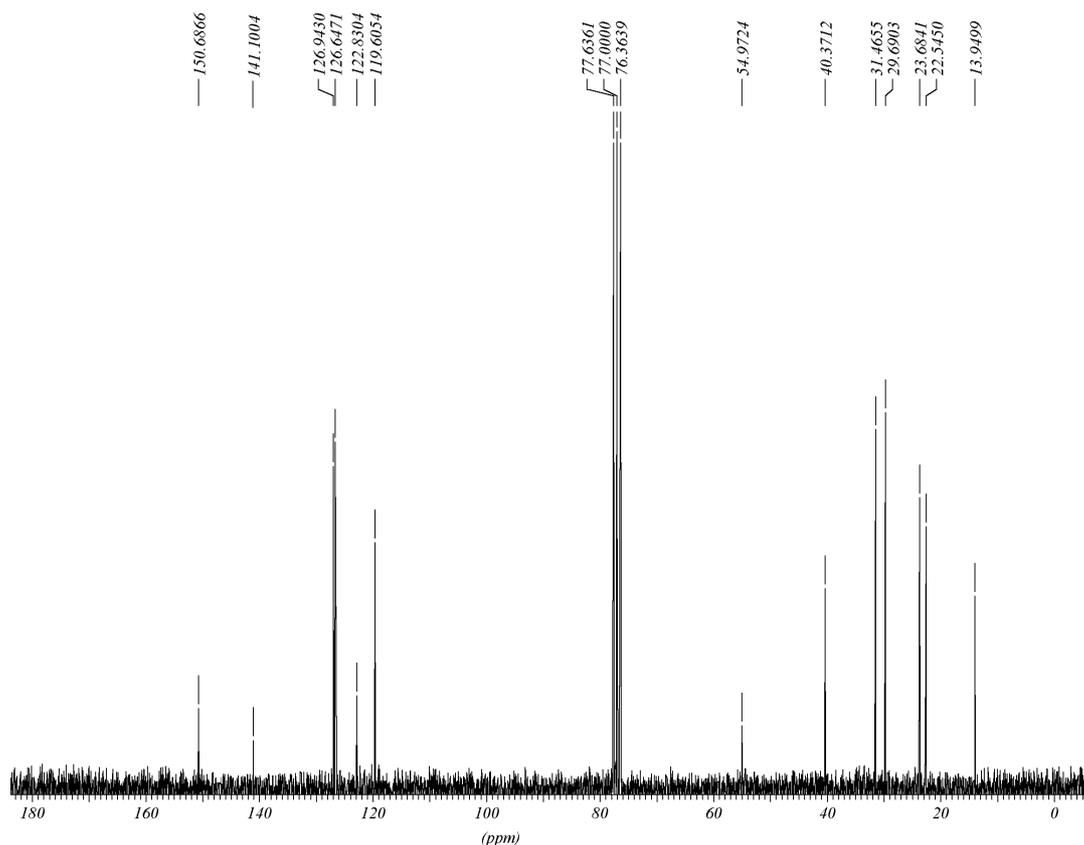
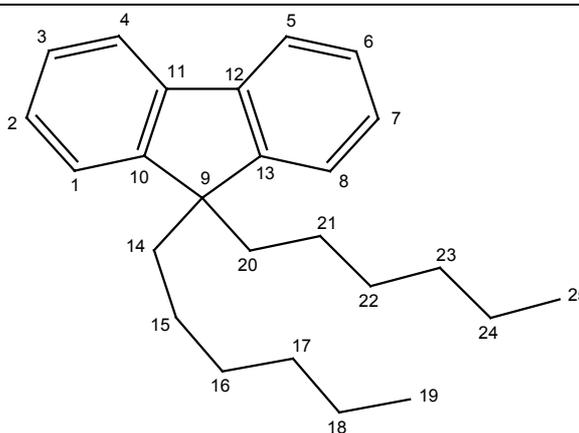


Figura 45. Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do dihexilfluoreno (DHF).

Tabela 3. Deslocamentos químicos de carbono observados no espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do DHF e comparados com a literatura [52].

Nº	Obtido δ (ppm)	Literat. δ (ppm)
10,13	150,68	150,63
11,12	141,10	141,11
1,8	126,94	126,98
4,5	126,64	126,68
2,7	122,83	122,78
3,6	119,60	119,63
9	54,97	54,99
14,20	40,37	40,46
17,23	31,46	31,51
16,22	29,69	29,75
15,21	23,68	23,72
18,24	22,54	22,59
19,25	13,94	14,01



O espectro de RMN ^{13}C do DHF é mostrado na *Figura 45*. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os carbonos da molécula do DHF. A *Tabela 3* compara os valores encontrados com a literatura para o DHF.

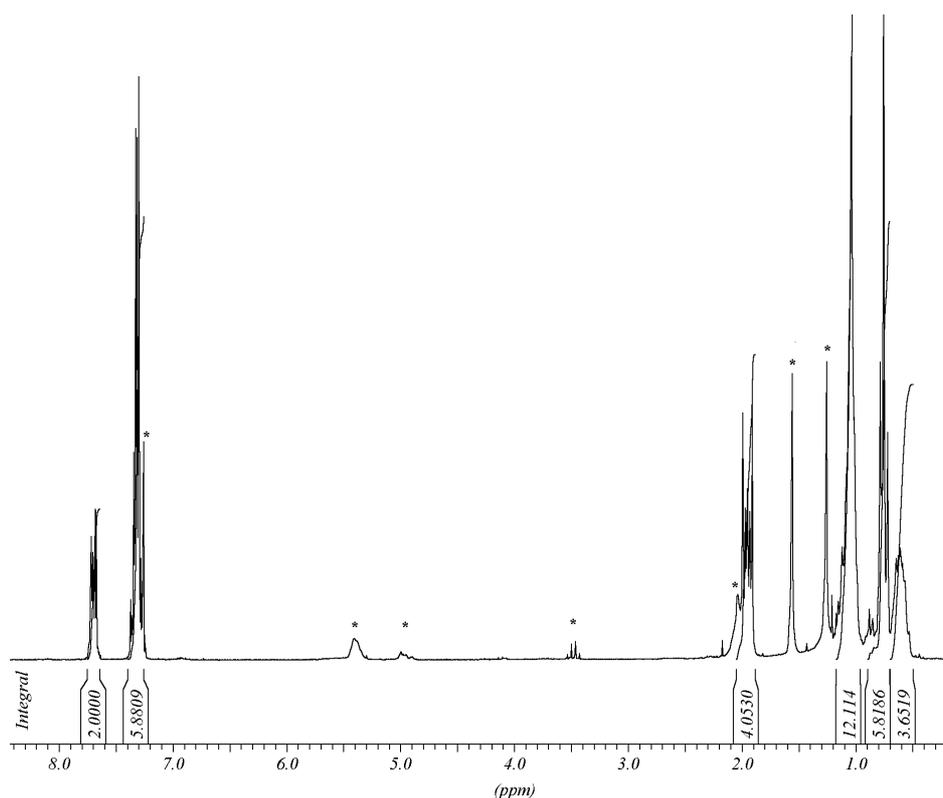
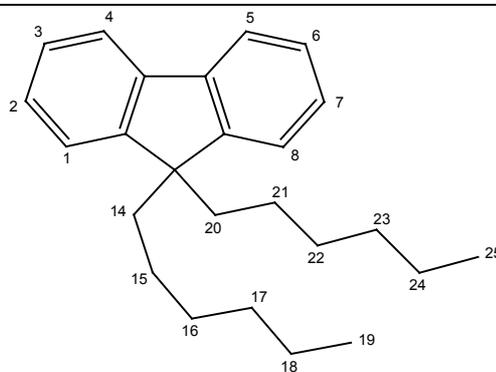


Figura 46. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do dihexilfluoreno (DHF).

Tabela 4. Deslocamentos químicos de hidrogênio observados no espectro de RMN ^1H (200 MHz) do DHF e comparados com a literatura [52].

Nº	Obtido δ (ppm)	Literat. δ (ppm)
4,5	7,68 (m, 2H)	7,69 (m, 2H)
1-3, 6-8	7,30 (m, 6H)	7,30 (m, 6H)
14, 20	1,95 (m, 4H)	1,95 (m, 4H)
15-17, 21-23	0,93-1,19 (m, 12H)	1,11-1,04 (m, 12H)
19,25	0,75 (t, 6H)	0,75 (t, 6H)
18,24	0,60 (m, 4H)	0,60 (m, 4H)



No espectro de RMN ^1H , nota-se que em 7,25 ppm está presente o pico referente ao clorofórmio não deuterado. Os picos em 1,56 e 1,26 ppm, ambos, são referentes ao 1-hexeno e provavelmente também ao hexano residuais [53]. Estes picos são bastante intensos por dois motivos: a) são relativos aos dois compostos simultaneamente (soma das intensidades individuais de moléculas semelhantes); b) embora essas moléculas estejam presentes em

concentrações mínimas, elas possuem muitos hidrogênios magneticamente equivalentes. Em 2,03; 5,0 e 5,4 ppm três pequenos picos que também estão associados a traços de 1-hexeno [53] (subproduto da reação proveniente da reação de eliminação no haleto).

O pequeno quarteto em 3,5 ppm não pode ser associado a traços de bromohexano ou fluoreno monoalquilado (C₉-H), pois para estes compostos espera-se um tripleto na região. O quarteto é provavelmente proveniente a traços de éter etílico. Como o DHF é um material viscoso, a eliminação completa de traços de solventes e de subprodutos de reação não completamente separados na cromatografia preparativa torna-se difícil.

5.1.2 Síntese e caracterização do 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno

A reação de bromometilação do fluoreno (halometilação de aromáticos) é uma reação de substituição eletrofílica aromática e o seu mecanismo encontra-se representado na figura 47 [54].

A bromometilação foi preferida em detrimento da clorometilação pois as bromometilações proporcionam maiores rendimentos além do fato do bromo ser melhor grupo abandonador [25, 55].

O aldeído pode ser adicionado como formalina ou pode ser gerado dentro da mistura pela despolimerização do paraformaldeído (polioximetileno) [56]. Como a adição de qualquer reagente na forma aquosa torna a reação mais lenta [25], foi utilizado o paraformaldeído.

Comumente, na química de síntese de polímeros eletroluminescentes, o HBr é introduzido no meio reacional a partir de uma solução já pronta, disponível comercialmente, de HBr a 33% em ácido acético (comercializada pela Aldrich ou Acros) porém não disponível no mercado nacional. A preparação de tal solução leva a um procedimento complexo e custoso. Todavia, como esta solução não pôde ser adquirida de imediato, adaptou-se

um procedimento alternativo [49], gerando o HBr *in situ*, reagindo-se brometo de potássio com ácido sulfúrico.

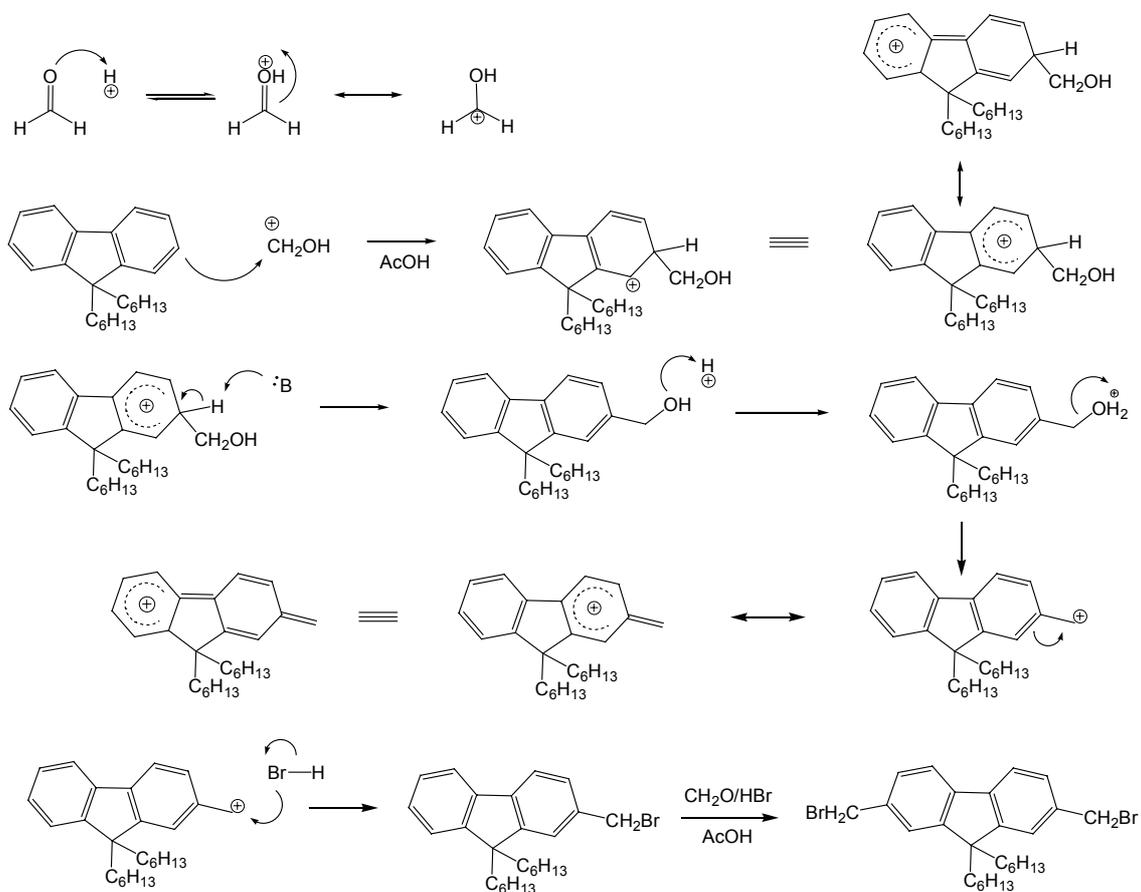


Figura 47. Mecanismo da reação de síntese 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno (BMDHF).

Em uma segunda síntese, já dispondo da solução de HBr em ácido acético, sintetizou-se o BMDHF pelo procedimento tradicional. O espectro de RMN ^{13}C do produto obtido está apresentado na *Figura 48*.

Um dado importante à respeito deste tipo de reação é que a bromometilação de aromáticos têm o número de substituições no anel controlados pela temperatura [25,55]. Para que ocorra apenas uma substituição em cada anel do fluoreno, a temperatura de reação deve ser de 60°C.

A reação foi monitorada por CCD donde observou-se o consumo total do DHF. Sendo esta uma reação de alta conversão do reagente e de alta

seletividade na obtenção do produto, todo o BMDHF sintetizado não precisou ser purificado em coluna cromatográfica para as sínteses posteriores.

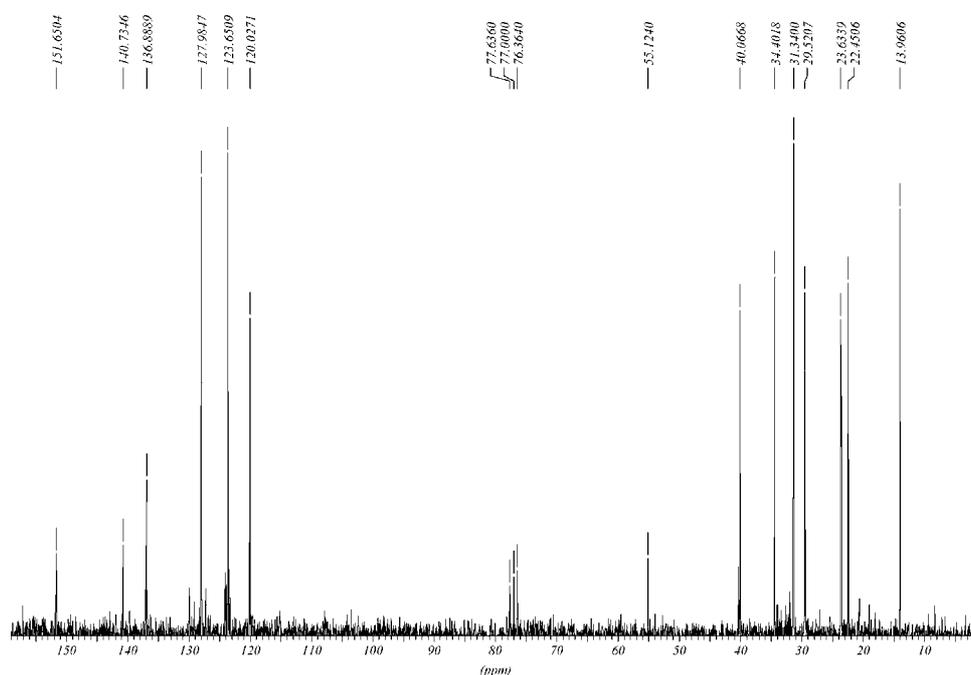
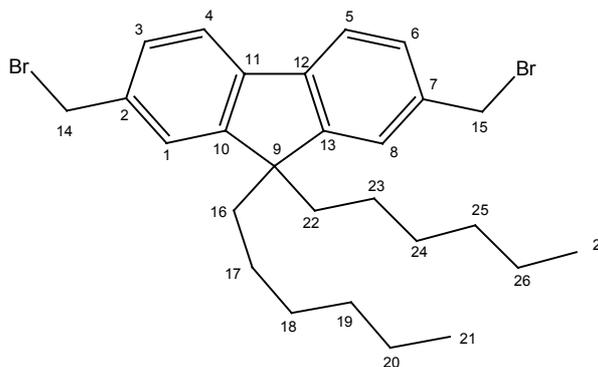


Figura 48. Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do BMDHF.

Tabela 5. Deslocamentos químicos de carbono observados no espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do BMDHF e comparados com a literatura [57].

Nº	Obtido δ (ppm)	Literat. δ (ppm)
10, 13	151,65	151,63
11, 12	140,73	140,72
2, 7	136,88	136,86
3, 6	127,98	127,99
1, 8	123,65	123,64
4, 5	120,02	120,04
9	55,12	55,12
16, 22	40,06	40,07
14, 15	34,40	34,47
19, 25	31,34	31,35
18, 24	29,52	29,53
17, 23	23,63	23,62
20, 26	22,45	22,48
21, 27	13,96	13,99



A análise de RMN ^{13}C (Figura 48) foi efetuada e todos os picos foram identificados, comparados com a literatura e correlacionados com os carbonos da molécula do BMDHF. A Tabela 5 compara os valores encontrados com a literatura disponível para o BMDHF.

5.1.3 Síntese e caracterização do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno

Esta é uma reação de substituição nucleofílica (SN2) onde a trifenilfosfina desloca o bromo e o ânion (brometo) permanece unido à molécula mediante ligação iônica. O sal de bromo gerado é facilmente purificado por precipitação em éter etílico.

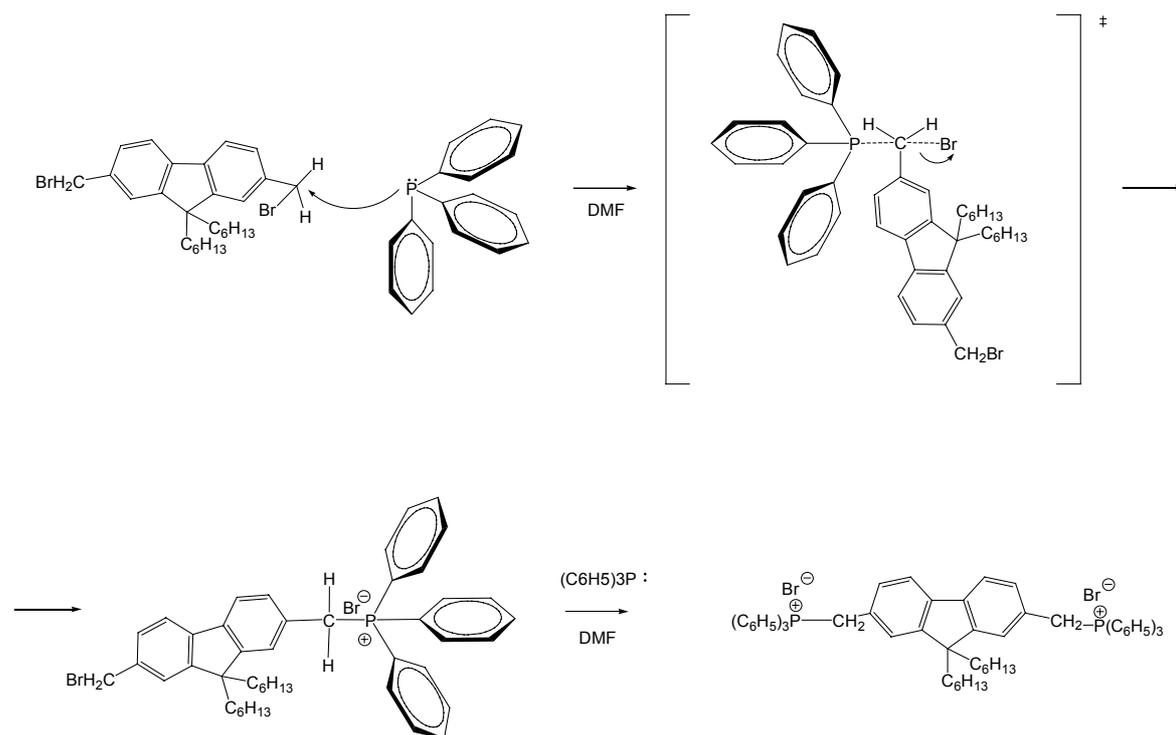


Figura 49. Mecanismo de reação de síntese do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno.

Por ser insolúvel em solventes pouco polares, o fosfônio não permite que as polimerizações, via reação de Wittig, sejam levadas em solventes pouco polares ou apolares, muitos deles excelentes solventes para esta classe de polímeros, como o benzeno, o tolueno e o THF. O bom solvente retarda a precipitação e/ou o enovelamento da cadeia polimérica durante a polimerização, gerando polímeros de maior massa molar.

O problema é eliminado quando se utiliza a reação de Horner, que geralmente levada em THF, gera polímeros de maior massa molar.

O espectro de RMN ^{13}C do composto encontra-se nas *Figuras 50 e 51* (em detalhe, na *Figura 51*, da região compreendida entre 129 e 136ppm). O composto apresenta muitos carbonos aromáticos em ambientes quimicamente muito parecidos o que torna difícil correlacionar cada pico do espectro com cada carbono aromático da molécula. Assim sendo, os deslocamentos químicos calculados (*Tabela 6*) para estes carbonos apenas sugerem uma correlação entre os picos do espectro da *Figura 50* e os carbonos da molécula sintetizada.

Embora a molécula tenha no total 64 carbonos, apenas 18 não são magneticamente equivalentes e destes somente 10 são aromáticos. Os picos correspondentes aos carbonos aromáticos estão compreendidos entre 116,41-150,97ppm.

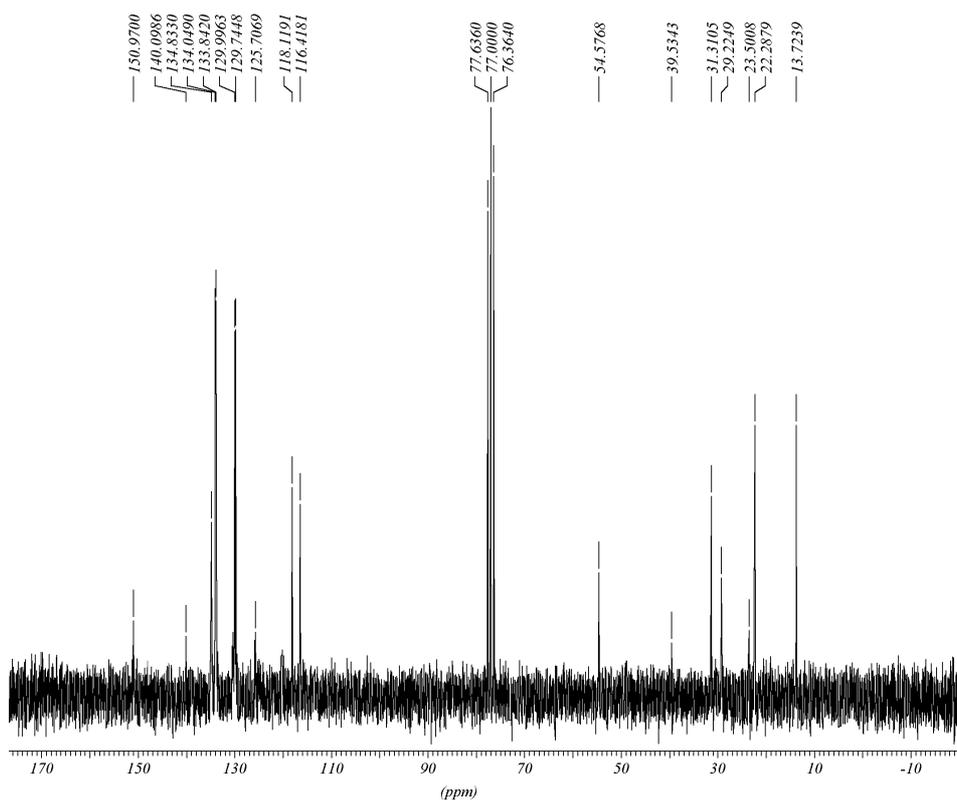


Figura 50. Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno.

O pico correspondente ao carbono alifático conectado diretamente ao átomo de fósforo (-CH₂-P) é muito fraco e não aparece no espectro porque se confunde com os ruídos. Um carbono encontrado em ambiente quimicamente

similar, como no cloreto de benziltrifenilfosfônio, apresenta um par de picos de intensidade muito baixa em 30ppm para este carbono [53], conforme ilustra a *Figura 52*.

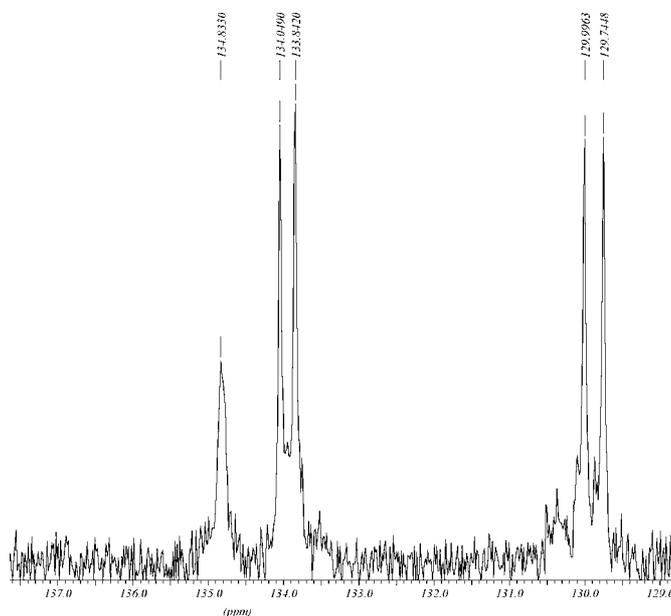


Figura 51. Detalhe do espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno.

Correlações empíricas calculadas em programas comerciais (ACD/CNMR) apontam um deslocamento de 29,2ppm para este carbono.

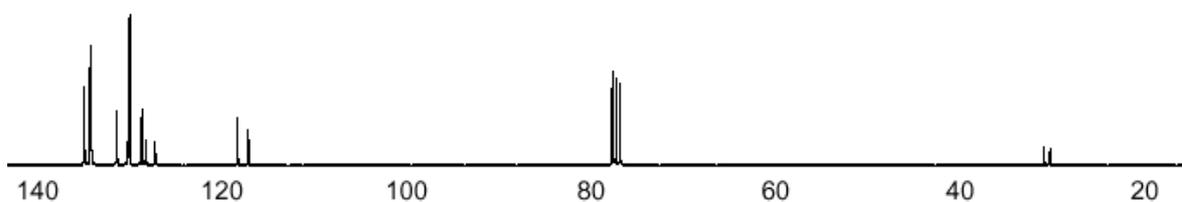


Figura 52. Espectro de RMN ^{13}C do cloreto de benziltrifenilfosfônio [53].

Presença do carbono (Ar-CH₂-P) pode ser confirmada por RMN ^1H (*Figura 53*) onde os hidrogênios apresentam um dubleto em 5,30ppm (calculado ACD/HNMR: 5,41ppm).

O fato do produto ser insolúvel em éter facilita sua purificação. Os contaminantes provenientes de sínteses anteriores (DHF e BMDHF) podem ser facilmente eliminados nesta etapa.

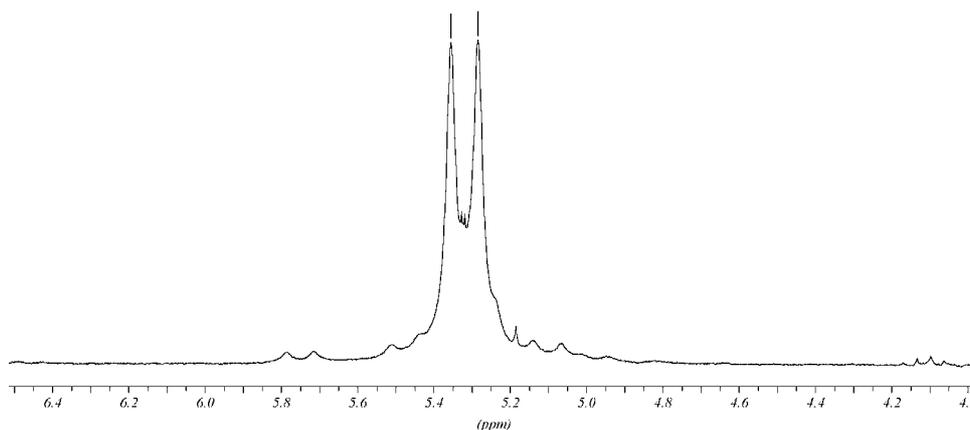
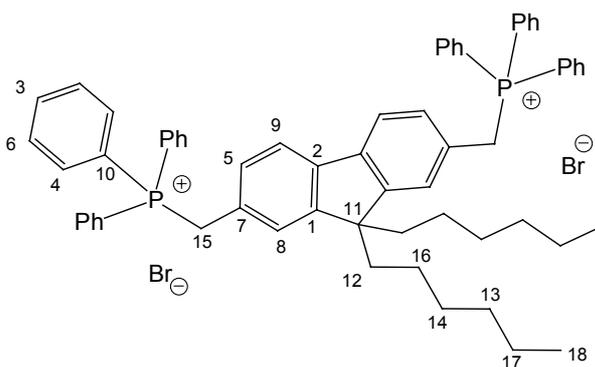


Figura 53. Detalhe do espectro de RMN ^1H (200 MHz) do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno.

Tabela 6. Deslocamentos químicos observados e calculados do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno.

N ^o	Obtido δ (ppm)	Calc. δ (ppm)
1	150,97	151,24
2	140,09	142,65
3	134,83	136,56
4	134,04	134,87
5	133,84	131,69
6	129,99	131,30
7	129,74	129,27
8	125,70	126,20
9	118,11	120,98
10	116,41	117,98
11	54,57	56,10
12	39,53	35,62
13	31,31	31,80
14	29,22	30,15
15	Não detectado	29,21
16	23,50	26,87
17	22,28	22,70
18	13,72	14,00



Os deslocamentos químicos dos carbonos foram calculados (ACD/NMR) e estão apresentados na *Tabela 6*. A maior diferença encontrada entre os valores calculados e experimentais não ultrapassa 4ppm.

5.1.4 Síntese e caracterização do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano

A síntese de éteres pela alquilação de alcóxidos com haletos de alquila é conhecida como síntese de Williamson [4, 29]. Esta síntese é normalmente executada aquecendo-se o fenol e o haleto em presença de uma base fraca, como o carbonato de potássio.

O produto foi purificado por recristalização em etanol e identificado por RMN ^{13}C e ^1H (Figuras 55-56 e Tabelas 7-8).

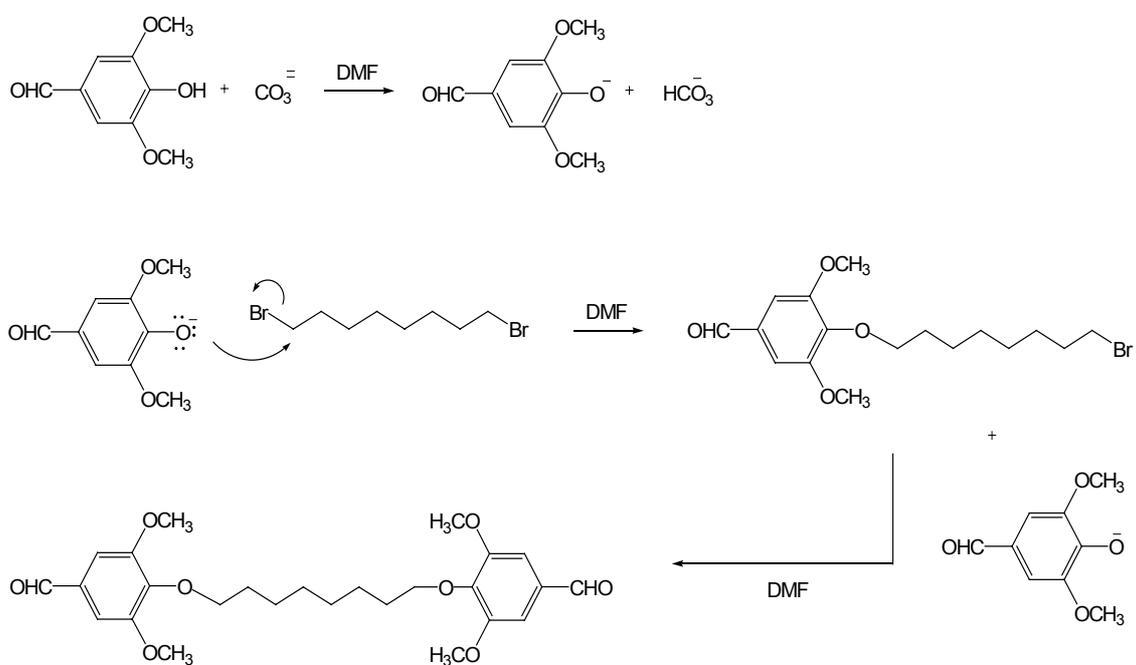


Figura 54. Esquema do mecanismo da reação de síntese do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano.

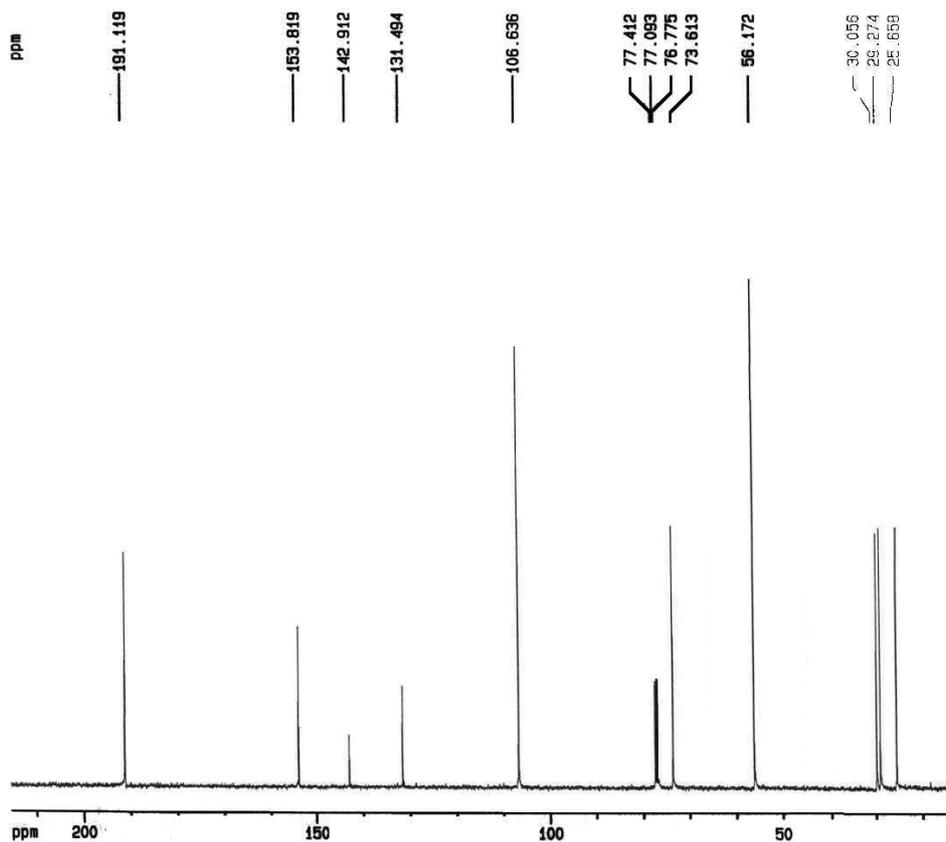


Figura 55. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano.

Tabela 7. Deslocamentos químicos de carbono observados no espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano.

Nº	Obtido δ (ppm)
7	191,11
3,5	153,81
4	142,91
1	131,49
2,6	106,63
11	73,61
9,10	56,17
12	30,05
14	29,27
13	25,65
CHCl_3	77,093

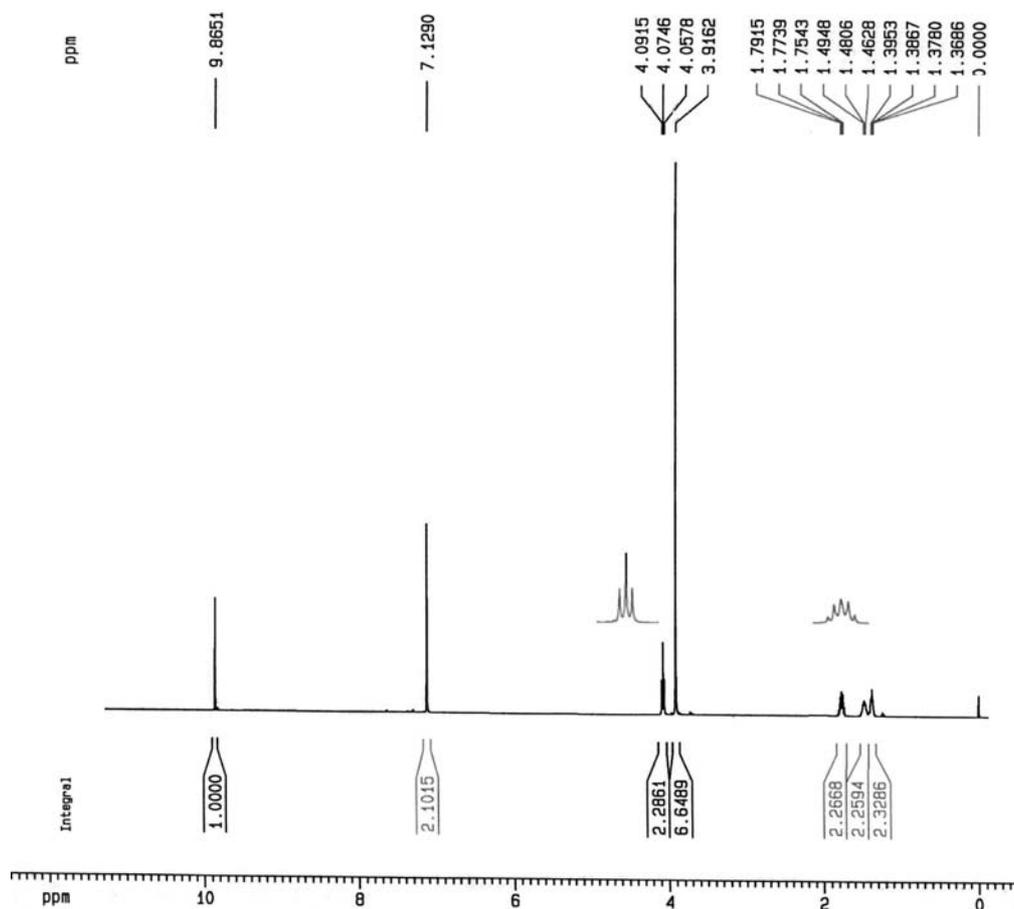
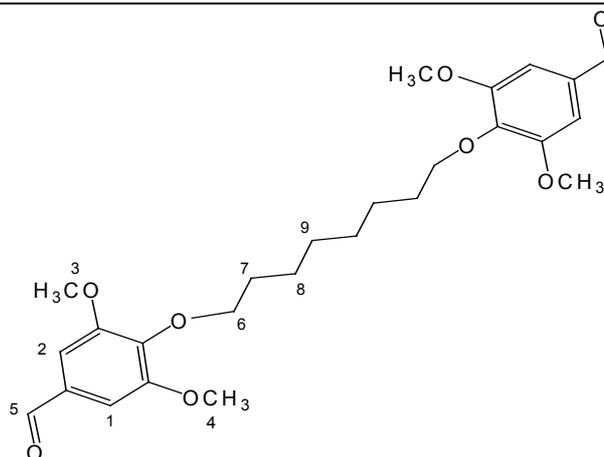


Figura 56. Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano.

Tabela 8. Deslocamentos químicos de hidrogênio observados no espectro de RMN ¹H (400 MHz) do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano.

Nº	Obtido δ (ppm)
5	9,86 (s, 2H)
1,2	7,12 (s, 4H)
6	4,07 (t, 4H)
3,4	3,91 (s, 12H)
7	1,77 (q*, 4H)
8	1,48 (q*, 4H)
9	1,37 (q*, 4H)



q* - quinteto

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

5.2.1 Síntese e caracterização estrutural

O mecanismo da reação de Wittig encontra-se esquematizado nas Figuras 57 e 58.

5.2.1.1 Análise da massa molar

Os resultados das análises por cromatografia de permeação em gel estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Massas molares dos polímeros determinadas por GPC utilizando-se THF como solvente e poliestireno como padrão.

Polímero	Mn*	Mw*	Mz*	Mw/Mn
PDHFOPPV	19.800	56.750	122.100	2,87
PDHFPPV	4.772	9.666	18.060	2,03

* g/mol

O polímero que possui espaçadores alifáticos na sua estrutura, PDHFOPPV, apresentou massa molar consideravelmente maior do que o polímero completamente conjugado. Este fato é atribuído a maior solubilidade deste polímero, devido à presença dos espaçadores alifáticos, o que evitou sua precipitação precoce durante a síntese, fato que impede o crescimento da cadeia. Além disso, a presença dos grupamentos metoxi e éter, os quais aumentam a polaridade da molécula, favorecem a interação com o solvente devido às interações dipolo.

A faixa de massa molar apresentada pela curva do PDHFOPPV (Figura 59) estende-se até valores superiores a 300.000 g/mol. Para o PDHFPPV esta faixa é consideravelmente menor, atingindo valores máximos de massa molar próximos de 50.000 g/mol (Figura 60).

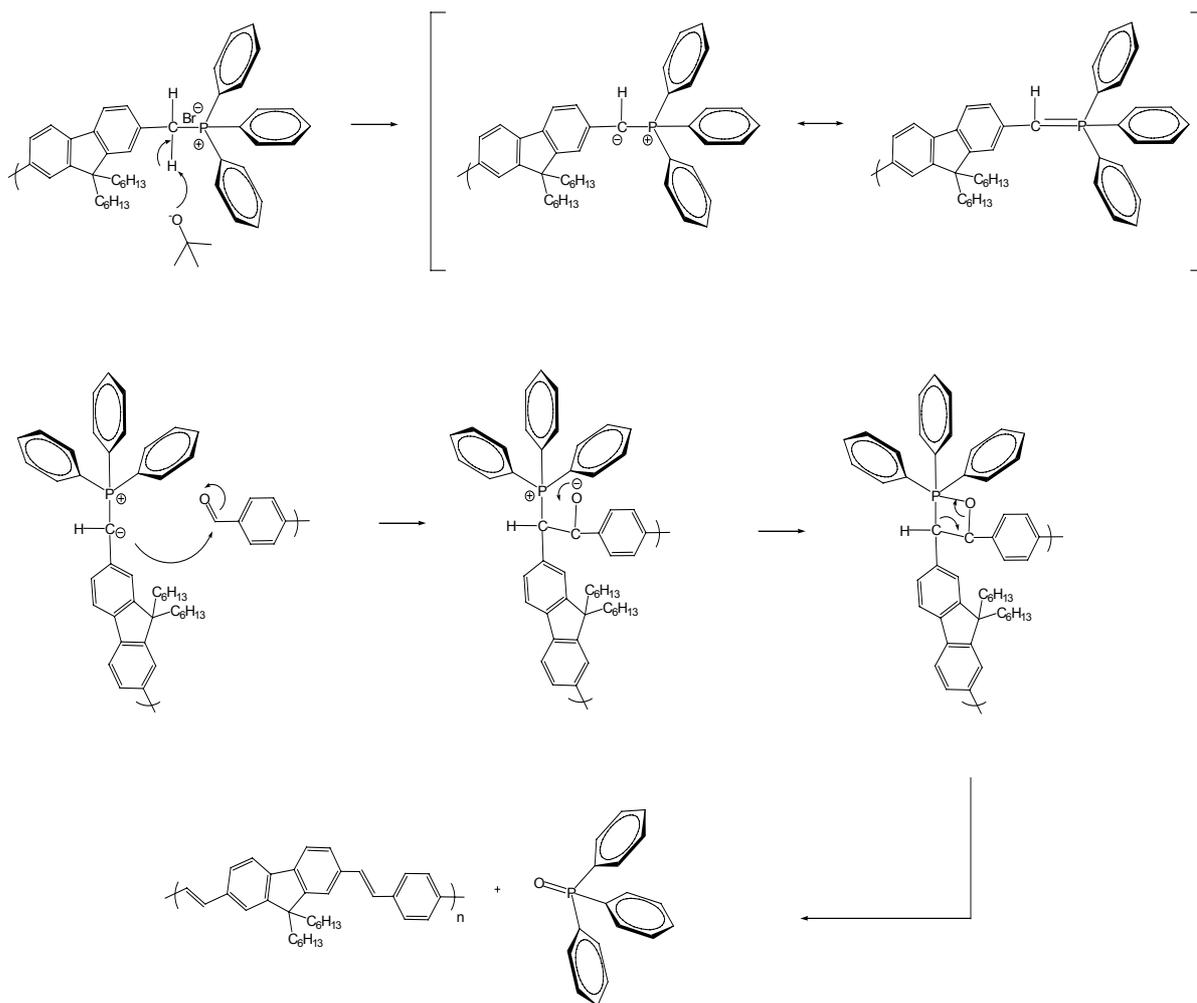


Figura 57. Esquema do mecanismo da reação de síntese do poli (9,9-dihexilfluorenodilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (PDHFPPV).

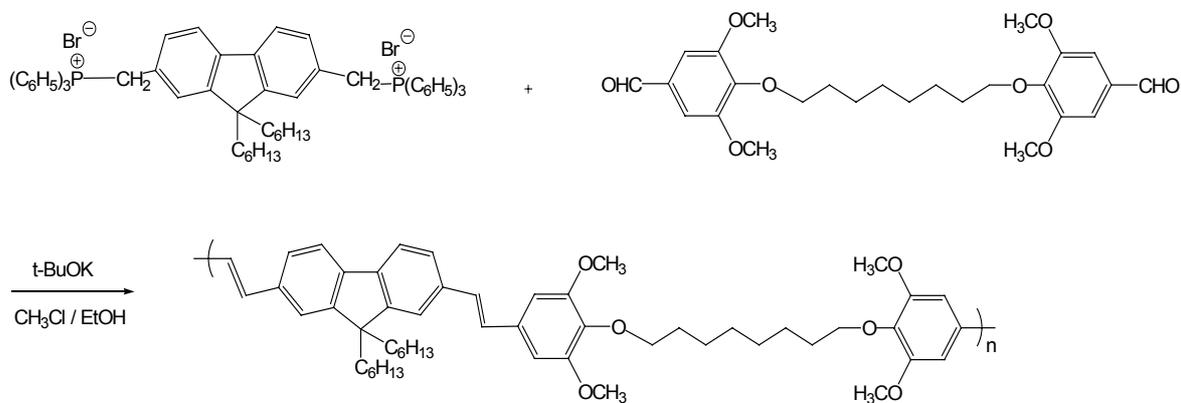


Figura 58. Esquema da reação de síntese do poli[9,9'-n-dioxil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-4,4'-(1,1'-(octametileno-1,8-diiloxi))-3,3',5,5'-tetrametoxi difenilenovinileno].

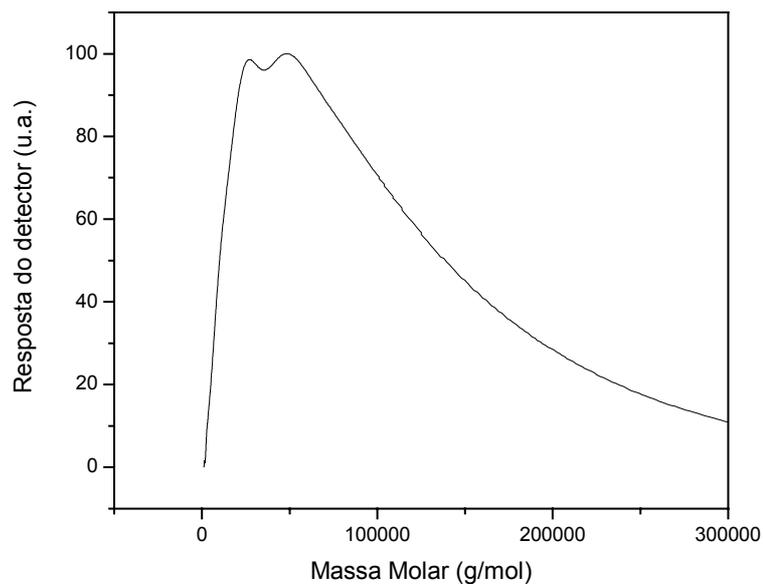


Figura 59. Curva de distribuição da massa molar do PDHFOPPV.

Ambas curvas apresentaram forte inclinação à esquerda. Isto ocorre porque os polímeros foram purificados por precipitação, que promove a eliminação dos oligômeros.

Os valores de massa molar e de polidispersividade encontrados estão de acordo com a literatura para essa classe de polímeros (seção 2.8.4).

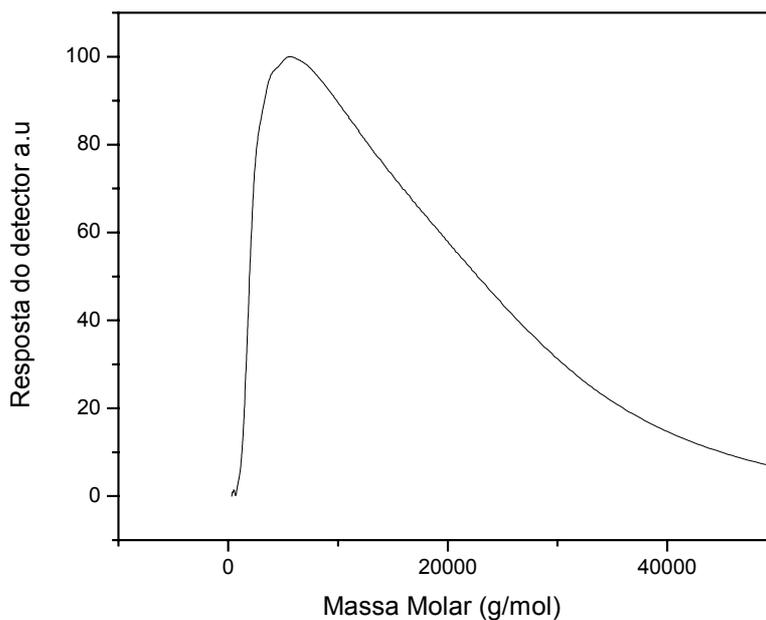


Figura 60. Curva de distribuição da massa molar do PDHFPPV.

5.2.1.2 Análise de RMN ^1H

Espectros de RMN de polímeros são menos estruturados e mais difíceis de analisar do que o espectro de moléculas pequenas. Em solução, a cadeia polimérica pode assumir diferentes conformações, devido as torções e ao enovelamento.

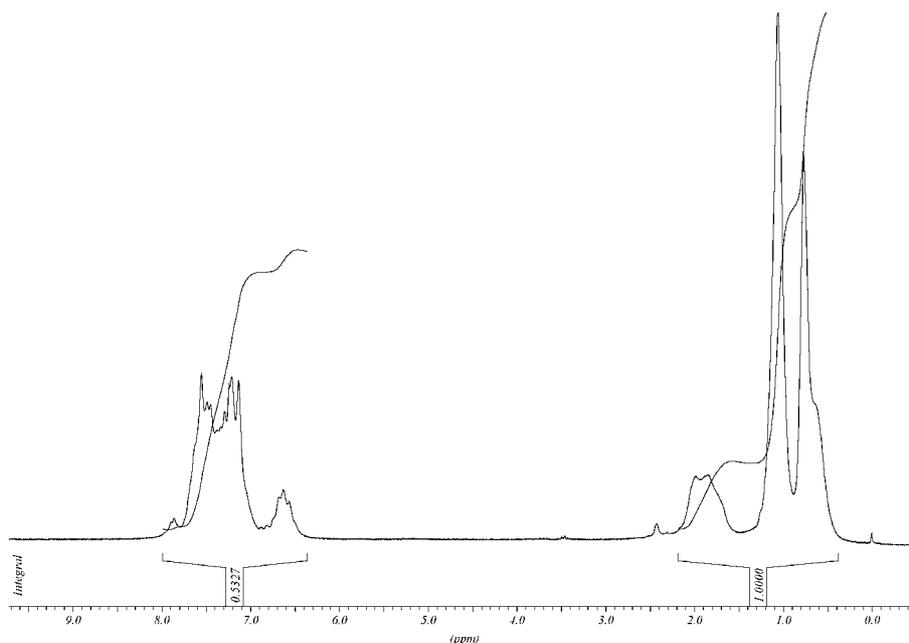


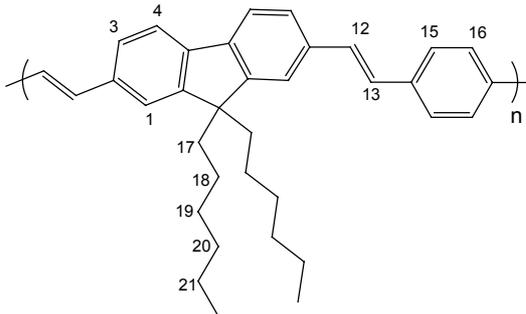
Figura 61. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do PDHFPPV.

A superestrutura dessas macromoléculas causa a degenerescência das identidades magnéticas desses núcleos fato que resulta em um espectro de ressonância menos estruturado.

Todavia, o espectro de RMN ^1H do PDHFPPV apresenta duas regiões bem distintas, possibilitando a integração e distinção entre os hidrogênios aromáticos e vinilênicos e os hidrogênios alifáticos. A razão entre os hidrogênios aromáticos e alifáticos foi calculada e comparada com os dados experimentais, conforme indica a *Tabela 10*.

Os dados experimentais estão de acordo com os dados estimados para o PDHFPPV.

Tabela 10. Correlações entre os hidrogênios alifáticos e aromáticos, calculado e experimental, para o PDHFPPV.

^1H Aromáticos e vinilênicos	14 H	
^1H Alifáticos	26 H	
Razão calculada (arom./alif.)	0,56	
Razão observada	0,53	

Por ser um polímero com unidades espaçadoras alifáticas presentes em sua estrutura, o PDHFOPPV possui maior interação com o solvente e o seu espectro de RMN ^1H é mais estruturado, possibilitando a identificação dos picos, conforme indica a *Figura 62*.

O pico em 9,86ppm é referente ao aldeído presente nas pontas das cadeias do polímero e o pico em 7,25ppm é referente a traços de clorofórmio. Os demais picos destacados (*) são provavelmente referentes a traços de solventes: metanol (3,6ppm) e acetona (2,04ppm).

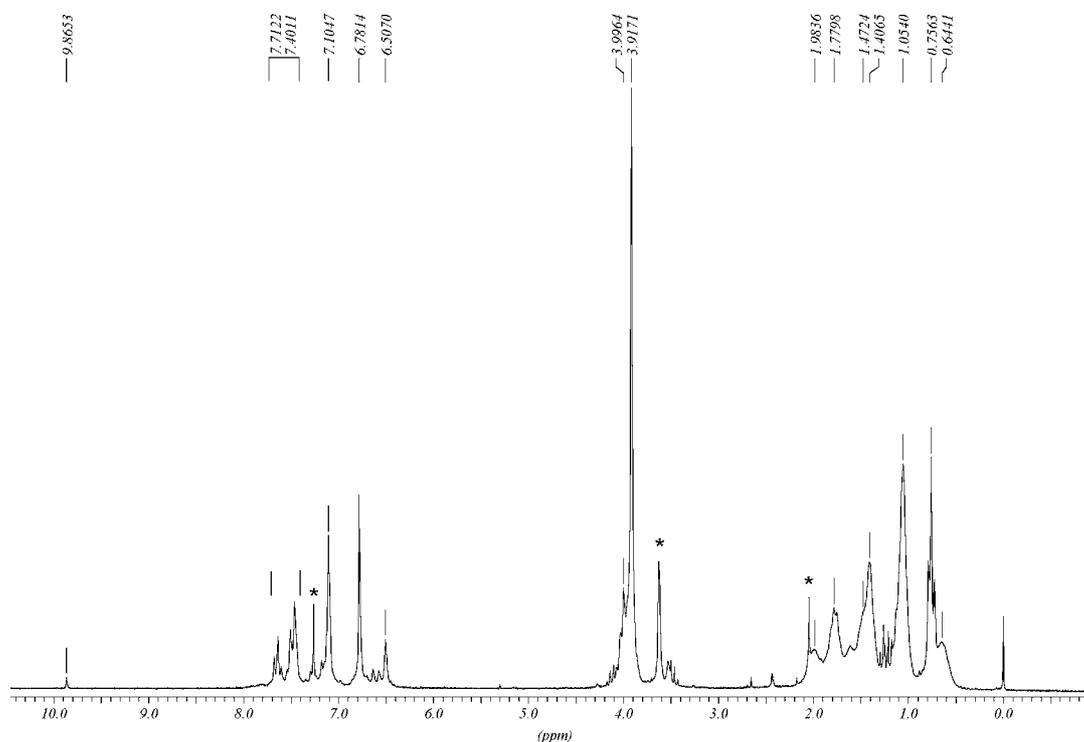


Figura 62. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do PDHFOPPV.

Tabela 11. Deslocamentos químicos de hidrogênio observados no espectro de RMN ¹H (200 MHz) do PDHFOPPV.

Nº H.	Obtido δ (ppm)
1, 3, 4	7,71-7,40 (br, m)
12, 13 (trans)	7,10
15	6,78
12, 13 (cis)	6,50
18	3,99
17	3,91
22	1,98
19	1,77
20	1,47
21	1,40
23-25	1,05
27	0,75
26	0,64

5.2.1.3 Análise elementar

Os resultados da análise elementar para o PDHFOPPV e PDHFPPV estão apresentados nas *Tabela 12*.

Tabela 12. Análise elementar do PDHFOPPV e PDHFPPV.

Polímero	C (%) calc.	C (%) exp.	H (%) calc.	H (%) exp.
PDHFOPPV	79,46	77,73	8,56	8,20
PDHFPPV	91,25	88,46	8,75	8,36

Os valores teóricos foram calculados tomando por base apenas os meros dos polímeros, isto é, as pontas das cadeias evidentemente não foram consideradas. Porém, as pontas das cadeias, neste caso fosfina ou aldeído, podem estar influenciando este tipo de análise. A influência das pontas tende a diminuir à medida que a massa molar do polímero aumenta.

5.2.1.5 Infravermelho

Nos espectros de infravermelho de ambos os polímeros (*Figuras 63 e 64*) nota-se claramente os picos provenientes da carbonila e dos grupamentos

vinileno. A carbonila é proveniente dos grupamentos aldeído das pontas das cadeias de ambos os polímeros.

Para o PDHFPPV observa-se em 1699 cm^{-1} a banda correspondente a carbonila e as bandas correspondentes aos grupamentos vinileno em 823 cm^{-1} (cis-CH=CH) e 960 cm^{-1} (trans-CH=CH) ambas correspondentes a deformações da ligação C-H para fora do plano. A localização destas bandas é comumente citada em literatura para esta classe de polímeros [42, 58, 59].

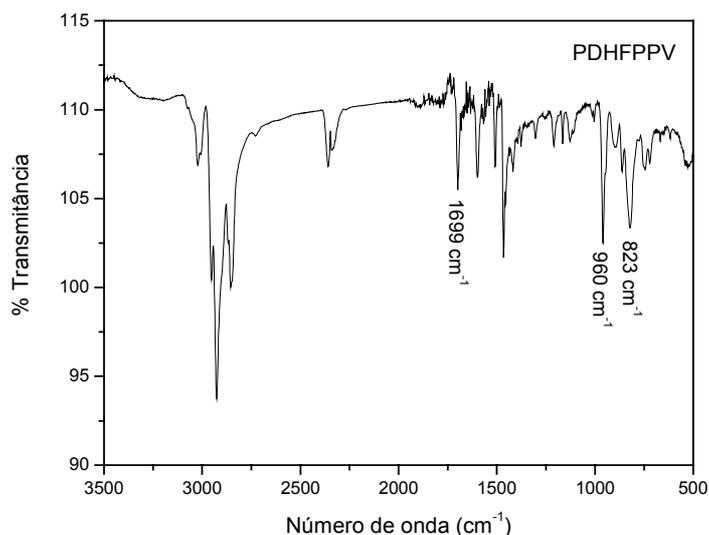


Figura 63 Espectro de infravermelho do PDHFPPV.

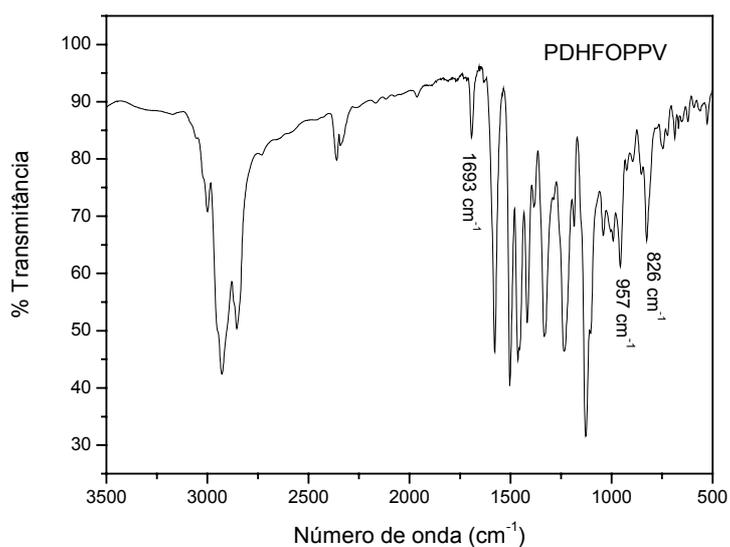


Figura 64. Espectro de infravermelho do PDHFOPPV.

Para o PDHFOPPV observa-se em 1693 cm^{-1} a banda correspondente a carbonila e as bandas correspondentes aos grupamentos vinileno em 826 cm^{-1} (cis-CH=CH) e 957 cm^{-1} (trans-CH=CH) ambas correspondentes a deformações (fora do plano) da ligação C-H.

5.2.2 Caracterização fotofísica

As análises fotofísicas dos polímeros sintetizados foram feitas em filme e em solução. As análises de absorção, emissão de fluorescência e excitação foram feitas para soluções de diversas concentrações. Variações na forma da curva com a concentração dos espectros correspondentes a essas análises podem ser indicativos da ocorrência de uma série de fenômenos como formação de excímeros, exciplexos, agregados etc.

Para cada polímero foi construído um diodo emissor (OLED) a partir do qual foi possível obter o espectro de emissão de eletroluminescência, a curva de densidade de corrente em função da voltagem aplicada ao dispositivo, a curva de luminescência em função da voltagem aplicada e os rendimentos quânticos de eletroluminescência.

Ambos os polímeros apresentaram forte luminescência, em solução, quando iluminados com lâmpada ultravioleta a 365 nm (*Figura 65*).

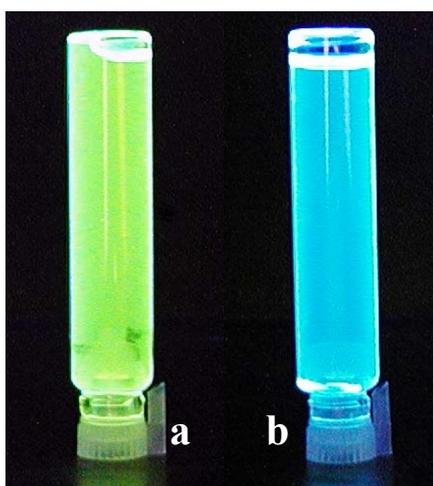


Figura 65. Polímeros em solução expostos à luz ultravioleta a 365 nm (a) PDHFPPV e (b) PDHFOPPV.

Por possuir espaçadores alifáticos interrompendo a conjugação, o PDHFOPPV apresentou fotoluminescência na região de maior energia – cor azul. Os espaçadores alifáticos interrompem a nuvem π provocando uma localização eletrônica. Como já anteriormente discutido na introdução, quanto menor a interação eletrônica entre os átomos, maior será a separação de energia entre as bandas, ou seja, maior será o “*gap*”. Conseqüentemente, o aumento do “*gap*” nesses materiais gera fótons de maior energia. A energia de um fóton está relacionada com a cor da emissão. Essa relação é dada pela equação de Planck, a partir da qual observa-se que comprimentos de onda menores possuem maior energia:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (\text{equação de Planck})$$

Sendo ΔE = diferença de energia entre os dois estados envolvidos na transição, h = constante de Planck = $6,6256 \cdot 10^{-27}$ erg seg, c = velocidade da luz no vácuo = $2,997925 \cdot 10^{10}$ cm s⁻¹; ν = frequência da radiação eletromagnética; λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética (unidades em nanômetros).

5.2.2.1 Caracterização fotofísica do PDHFPPV

Os espectros de absorção do PDHFPPV a diferentes concentrações são mostrados no gráfico da *Figura 66*. As concentrações estão em mol/L de meros (os meros referentes a cada um dos polímeros são aqueles indicados na *Figura 1*).

O gráfico da *Figura 66* ilustra um conjunto de quatro curvas referentes as diferentes concentrações em solução que variam entre $1 \cdot 10^{-5}$ e $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L. As soluções de concentrações acima dessa faixa ultrapassaram o limite de detecção do aparelho. As curvas apresentadas estão com as intensidades fora de escala para aumentar a clareza.

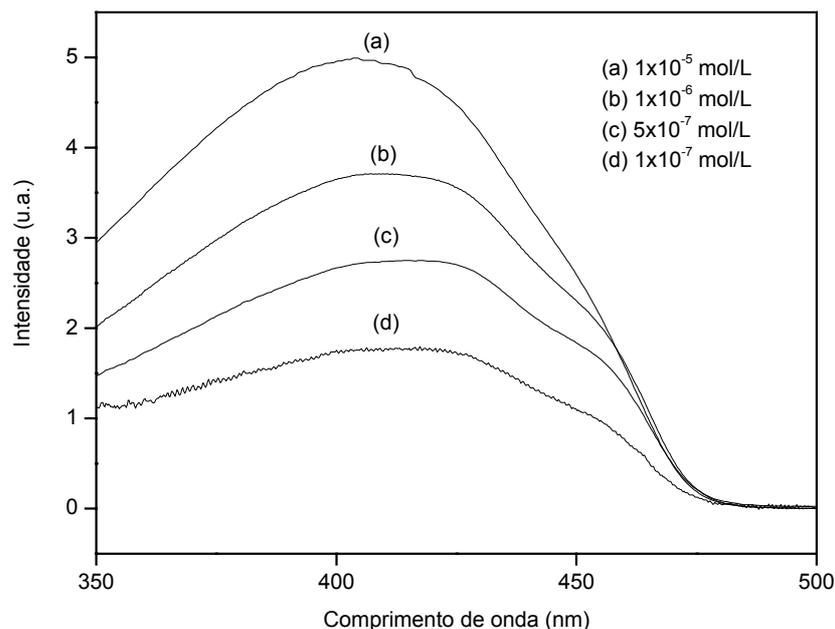


Figura 66. Espectros de absorção do PDHFPPV em solução (DMF) a diferentes concentrações.

O espectro de absorção é bastante largo e desestruturado, isto é, não apresenta um conjunto de bandas bem resolvidas associadas às transições vibracionais. Os máximos sofrem ligeiro deslocamento batocrômico com a diluição, as curvas (a), (b), (c) e (d) apresentam picos em 405, 409, 417 e 417nm e um pequeno ombro à direita, em 455 nm.

As absorções em filme e solução (CHCl_3) são coincidentes (*Figura 67*), com picos em 413nm. A coincidência entre os espectros em filme e solução indica que o polímero não altera significativamente sua geometria molecular ao mudar de estado físico [2, 3]. Isto é devido ao fato da cadeia ser basicamente formada por hidrocarbonetos aromáticos, que são moléculas com alguma rigidez e que, por isto, não sofrem grandes alterações de geometria com a mudança de estado físico.

O intervalo de absorção é bastante largo (quase 200 nm) e se deve ao comprimento médio de conjugação ocasionado por defeitos e torções na cadeia polimérica. Para o PDHFPPV, não existe um grupo cromofórico perfeitamente definido, mas uma distribuição de segmentos conjugados com diferentes tamanhos. Além de causar alargamento do espectro, o comprimento

médio de conjugação também desestrutura o espectro, fato que impede a visualização dos picos relativos aos subníveis vibracionais.

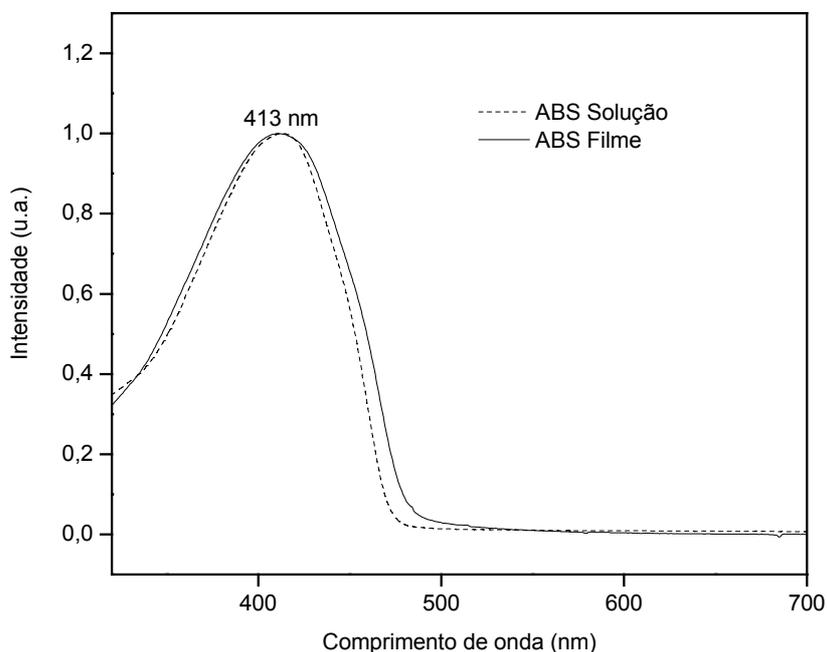


Figura 67. Espectros de absorção do PDHFPPV em solução (1×10^{-5} mol/L em CHCl_3) e em filme (sob placa de quartzo).

Geralmente cromóforos de estrutura rígida não apresentam espectros de absorção e emissão estruturados a temperatura ambiente [2, 60]. Isto ocorre devido à existência de uma série contínua de subníveis vibracionais presentes em cada estado eletrônico. Entretanto, em muitos casos, muitos dos modos vibracionais não são ativos, nem na absorção e nem na emissão, de forma que uma estrutura vibracional clara pode ser observada (ex. naftaleno, pireno) [2].

Os espectros de excitação (*Figura 68*) e absorção são similares, mas não completamente coincidentes. O espectro de excitação é mais estruturado do que o espectro de absorção. O pico de máximo é mais estreito e definido e dois ombros podem ser notados: uma à esquerda do pico máximo, bem sutil, em 408nm e outro à direita, em 448nm.

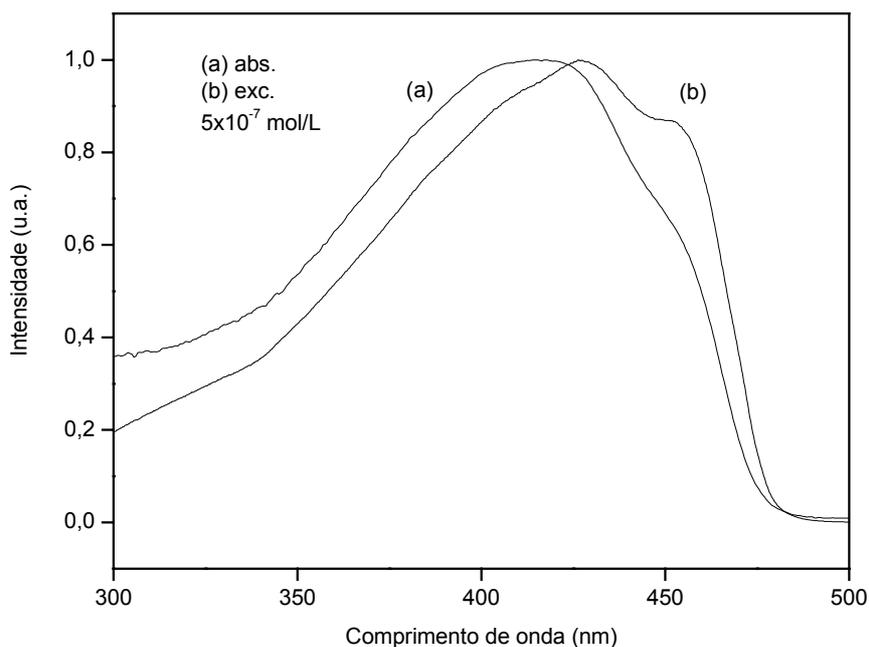


Figura 68. Espectros de absorção e excitação (monitorado a 470 nm) do PDHFPPV em solução (DMF) ambos a concentração de 5×10^{-7} mol/L.

Quando uma única espécie cromofórica está presente no estado fundamental, o espectro de excitação é coincidente, na forma, ao espectro de absorção [2]. Para o PDHFPPV isto não é possível devido, como já discutido, a existência de uma distribuição de segmentos conjugados de diferentes tamanhos.

O espectro de excitação é mais estruturado, pois diferentemente do que ocorre na absorção, na excitação somente uma espécie (ou segmento) está sendo monitorada (embora todas estejam sendo excitadas). Neste caso, a influência do comprimento médio de conjugação é diminuída e o espectro passa a ficar mais estruturado.

O ombro à 455nm não fica mais evidente com o aumento da concentração ou com a mudança de estado físico (*Figuras 66 e 67*) o que exclui a possibilidade da ocorrência de agregados no estado fundamental para este polímero. Uma hipótese para a formação deste ombro será apresentada na discussão dos resultados referentes à caracterização fotofísica do PDHFOPPV.

Os espectros de fluorescência a diversas concentrações podem ser observados nos gráficos das *Figuras 69 e 70*. Somente os espectros da *Figura 70* estão fora de escala, pois foram normalizados e dispostos em 3 dimensões para facilitar a visualização.

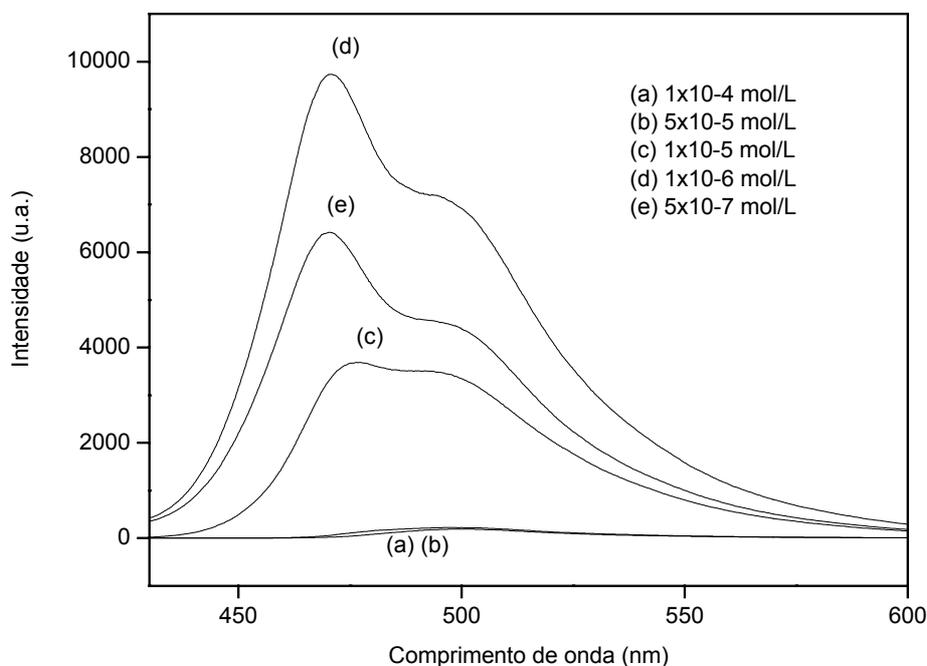


Figura 69. Espectros de fluorescência (exc. a 413nm) do PDHFPPV em solução (DMF) a diferentes concentrações.

A *Figura 69* apresenta um efeito interessante da concentração sobre a intensidade da emissão de fluorescência. As soluções mais concentradas (“a”, “b” e “c”) possuem menor intensidade de emissão do que as soluções mais diluídas (“d” e “e”).

Isto ocorre porque a fluorescência é proporcional à concentração somente para soluções diluídas (como as soluções “d” e “e”, por exemplo). Quando a concentração da espécie fluorescente é alta, o efeito do filtro interno reduz a intensidade da fluorescência pois os fótons emitidos acabam sendo novamente reabsorvidos, caracterizando assim um fenômeno de transferência radiativa de energia [2].

A elevada concentração da espécie emissora não afeta somente a intensidade de emissão, mas afeta também a forma da linha espectral. À medida que a concentração aumenta, o espectro tende a ficar menos estruturado, como indica a *Figura 70*. Quanto maior a sobreposição entre os espectros de absorção e emissão das espécies fluorescentes envolvidas, maior será a distorção provocada no espectro com o aumento da concentração [2].

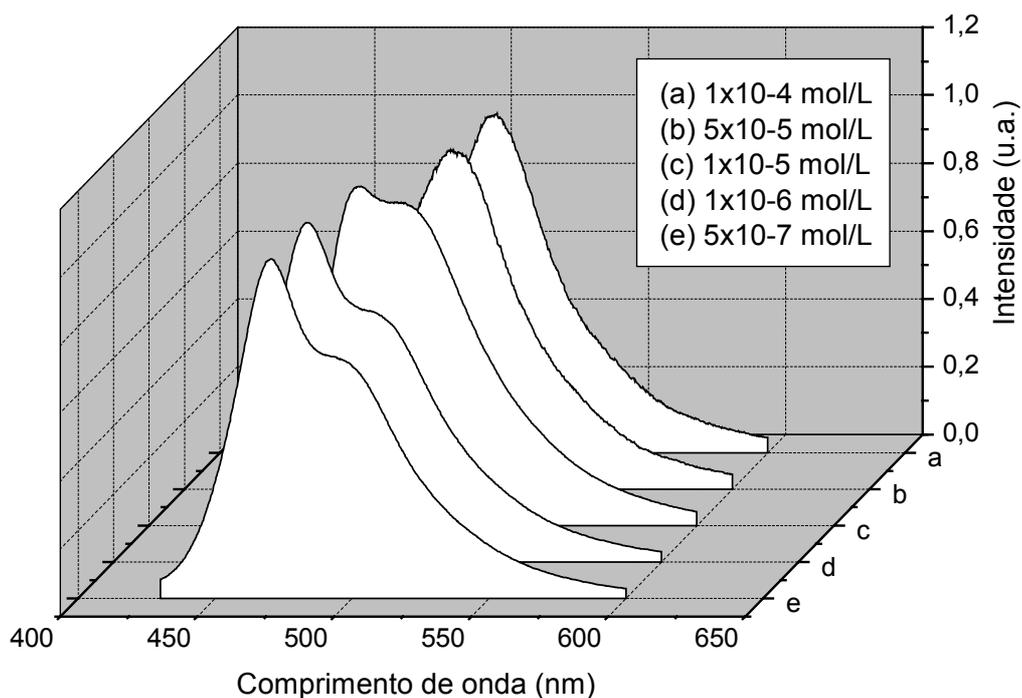


Figura 70. Espectros de fluorescência normalizados (exc. a 413nm) do PDHFPPV em solução (DMF) a diferentes concentrações.

Com o aumento da concentração da solução não se nota o surgimento ou um maior pronunciamento de ombros ou picos nas regiões de menor energia do espectro, o que seria um indicativo da ocorrência da formação de excímeros e/ou exciplexos. Todavia, um leve ombro em 550nm torna-se mais pronunciado na emissão de fluorescência em filme conforme indica a *Figura 71*.

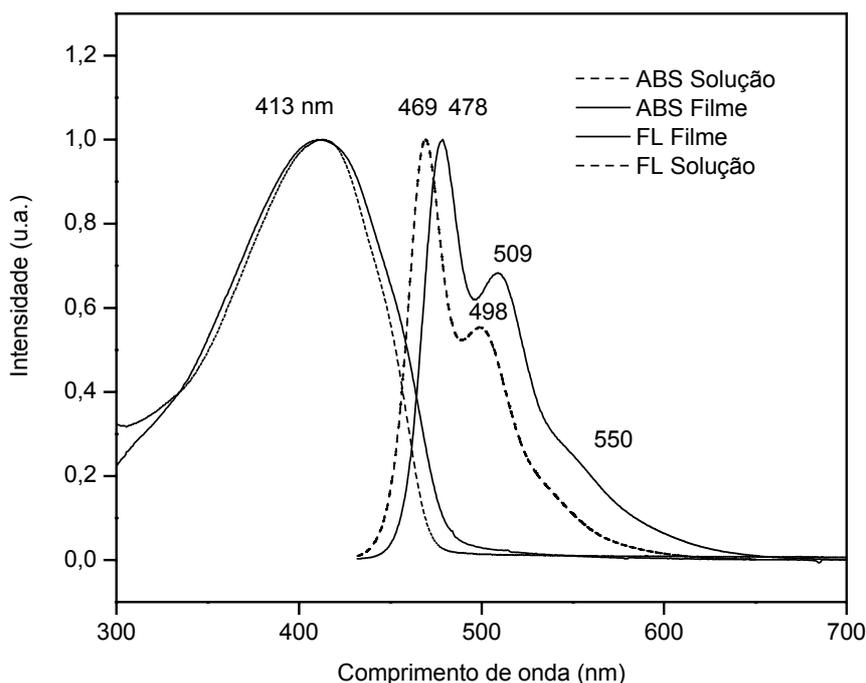


Figura 71. Espectros de absorção (1×10^{-5} mol/L) e emissão (exc. 413 nm), em solução (1×10^{-6} mol/L, CHCl_3) e em filme, do PDHFPPV.

Embora o ombro a 550nm não aumente de intensidade com o aumento da concentração da solução, a hipótese da formação de excímeros e exciplexos não pode ser totalmente descartada uma vez que o ombro a 550nm pode ser atribuído à formação de associações intracadeia [2]. Torções existentes na cadeia ocasionadas pelas ligações cis-CH=CH contribuem em favor desta hipótese.

Os picos em 498 e 509nm (solução e filme, respectivamente) estão associados à existência de diferentes estados energéticos os quais podem ser associados às diferentes conformações possíveis entre as unidades aromáticas. Este processo fica mais evidente e mais claro ao se estudar o PDHFOPPV, que por possuir um grupamento cromofórico mais definido, oferece mais condições para o estudo deste sistema.

A emissão de fluorescência em filme possui um pequeno deslocamento batocrômico de 9nm em relação à emissão em solução, ocasionado,

provavelmente, pela mudança de estado físico e ausência do solvente (efeito do empacotamento das cadeias).

5.2.2.2 Caracterização fotofísica do PDHFOPPV

Os espectros de absorção do PDHFOPPV a diferentes concentrações são mostrados nos gráficos das *Figuras 72 e 73*.

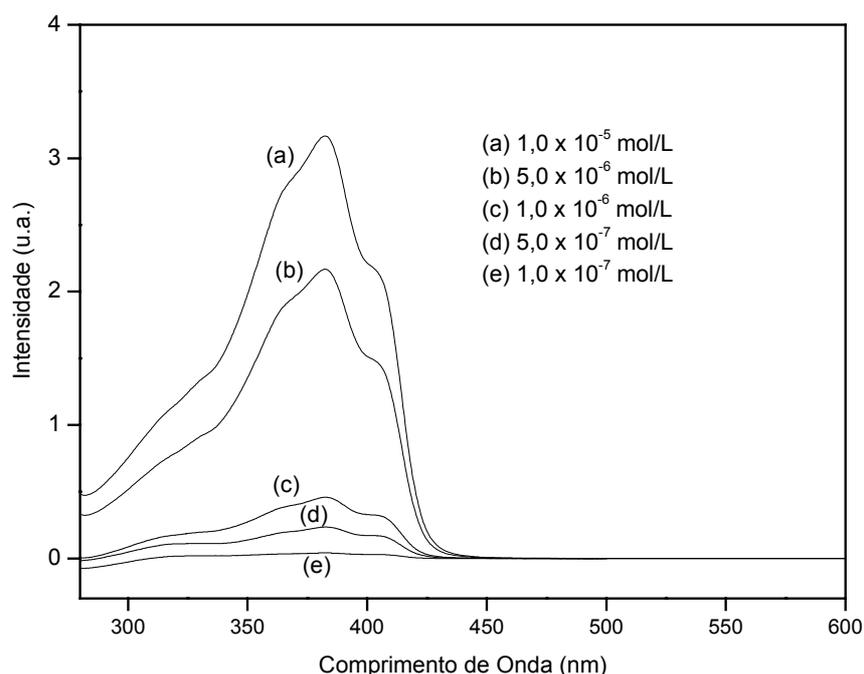


Figura 72. Espectros de absorção do PDHFOPPV em solução (DMF) a diferentes concentrações.

O gráfico da *Figura 72* ilustra um conjunto cinco curvas referentes a diferentes concentrações de polímero em solução que variam entre 1×10^{-5} e 1×10^{-7} mol/L. As soluções de concentrações acima ou abaixo dessa faixa ultrapassaram os limites, tanto inferior quanto superior, de detecção do aparelho.

O gráfico apresentado distingue com fidelidade as diferenças nas intensidades de absorção de cada uma das curvas, todavia, para as soluções mais diluídas, não é possível visualizar a forma das linhas e a localização dos

picos. Para aumentar a clareza dos espectros, as curvas da *Figura 73* estão fora de escala.

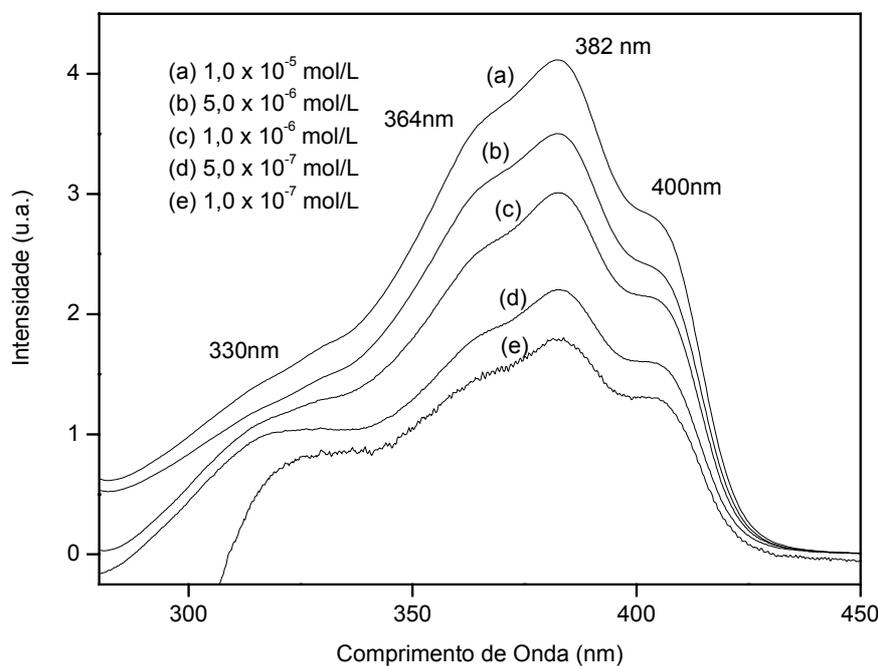


Figura 73. Espectros de absorção do PDHFOPPV em solução (DMF) a diferentes concentrações. As intensidades estão fora de escala para facilitar a visualização.

O espectro de absorção do PDHFOPPV é menos largo e mais estruturado em comparação com os espectros obtidos para o PDHFPPV. O espectro não sofre qualquer tipo de deslocamento com a alteração da concentração, apresentado pico de máximo em 382nm com dois ombros à esquerda (330nm e 364nm) e um ombro à direita (400nm).

O contorno complexo do espectro de absorção do PDHFOPPV indica a existência de diferentes estados energéticos os quais podem ser associados as diferentes conformações possíveis entre as unidades aromáticas, conforme indica a *Figura 74*.

A reação de Wittig gera tanto cis quanto trans alquenos de forma que as três conformações ilustradas na *Figura 74* são possíveis e certamente coexistem no PDHFOPPV. Como a ligação cis-CH=CH interrompe

parcialmente a conjugação, diferentes absorções de energia entre as espécies (a), (b) e (c) são esperados.

O ombro em 330nm pode ser atribuído à unidade fenilenovinileno enquanto que os ombros em 364 e 400nm e o pico em 382nm podem ser atribuídos às espécies (c), (a) e (b), respectivamente.

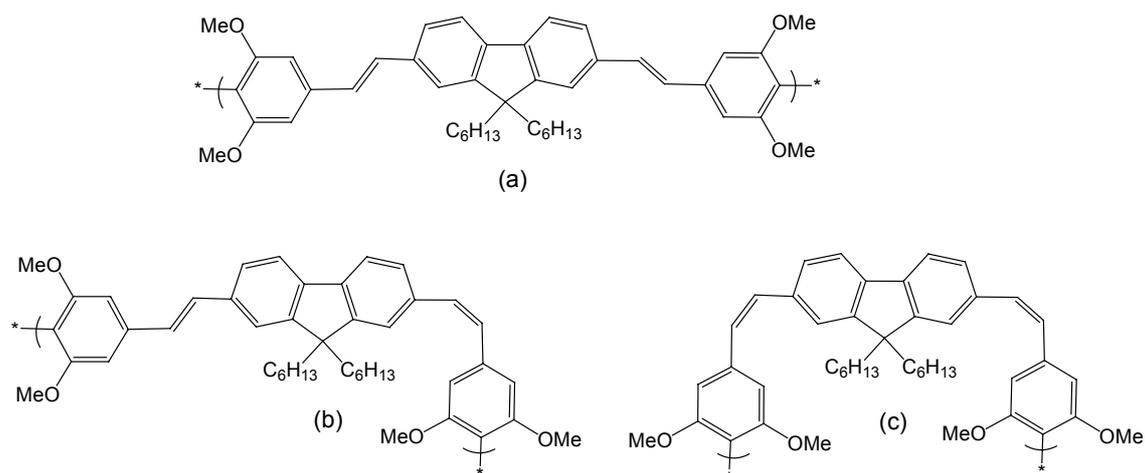


Figura 74. Diferentes conformações assumidas pelo cromóforo do PDHFOPPV: (a) conformação trans-trans, (b) trans-cis e (c) cis-cis.

As absorções em solução (máx. 382nm) e em filme (máx. 387nm) são praticamente coincidentes (*Figura 75*), com apenas uma diferença de 5nm entre os picos dos espectros. A pouca diferença entre os espectros em filme e solução indica que o cromóforo não altera fortemente sua geometria molecular ao mudar de estado físico[2, 3]. O deslocamento batocrômico ocorrido pode ser atribuído a um ligeiro aumento da planaridade da estrutura ao mudar de estado físico (devido ao empacotamento das cadeias e ausência do solvente).

Por apresentar um grupamento cromofórico definido, o espectro de absorção do polímero multibloco apresenta um intervalo de absorção mais estreito em comparação com o polímero completamente conjugado (PDHFPPV). Com o comprimento da conjugação mais definido, o espectro torna-se mais estruturado possibilitando uma a identificação precisa das entidades emissoras. Provavelmente os níveis vibrônicos, se presentes, tornem-se também mais nítidos, porém esta hipótese só pode ser confirmada

com os espectros de absorção e emissão desta espécie extraídos a baixas temperaturas [2, 60].

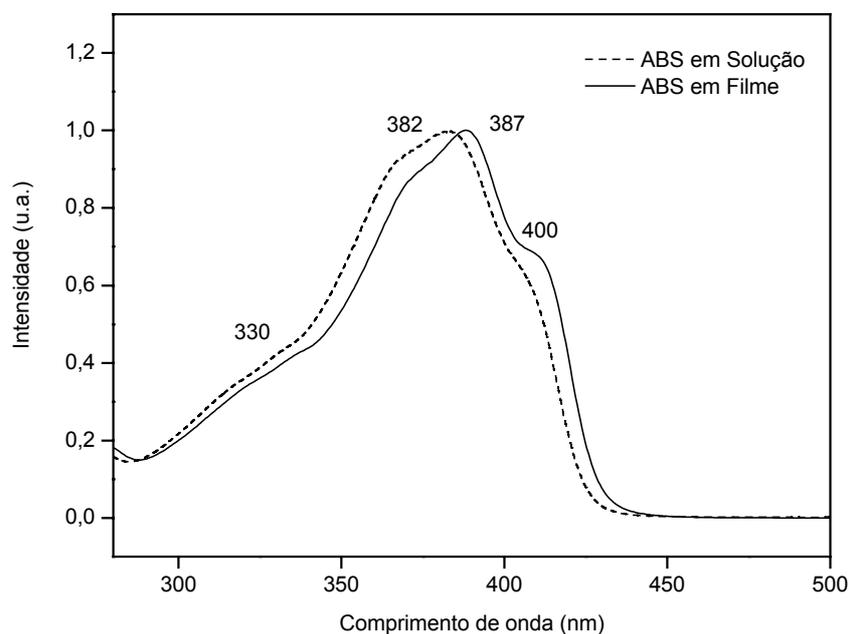


Figura 75. Espectros de absorção do PDHFOPPV em solução (DMF) e em filme (sob placa de quartzo). As curvas foram normalizadas para facilitar a comparação.

O espectro de excitação apresentado na *Figura 76* é tão estruturado quanto o espectro de absorção. Em comparação com o polímero completamente conjugado, para o polímero multibloco os espectros de excitação e absorção são mais coincidentes entre si devido a sua maior regularidade estrutural.

Ao monitorar um comprimento de onda de emissão definido, espera-se que o espectro de excitação seja devido à emissão de uma só espécie apenas. Neste caso, os ombros e picos secundários, se existirem, devem ser associados aos diferentes níveis vibrônicos da espécie emissora. Todavia, na presença de um processo de transferência de energia, a espécie monitorada é antecipadamente excitada por outra espécie, isto é, não recebe excitação direta do feixe de luz do aparelho, mas através de emissão de fluorescência de uma outra espécie presente no sistema. O processo pode se estender e a energia transferida continuamente para outras espécies (migração de energia, *Figura 18*). O efeito desse processo sobre o espectro de excitação é a

formação de ombros e picos (Figura 76, para o caso do PDHFOPPV) como resposta da espécie monitora a uma excitação indireta provocada por uma outra espécie de maior energia.

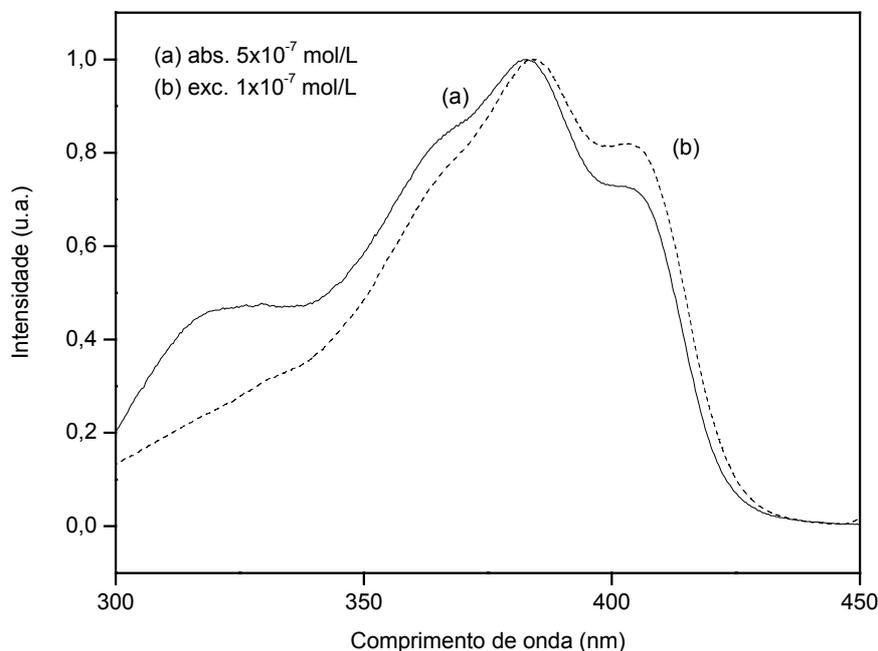


Figura 76. Espectros normalizados de absorção e excitação (monitorado a 454 nm) do PDHFOPPV em solução (DMF) a concentrações de 5×10^{-7} mol/L e 1×10^{-7} mol/L, respectivamente.

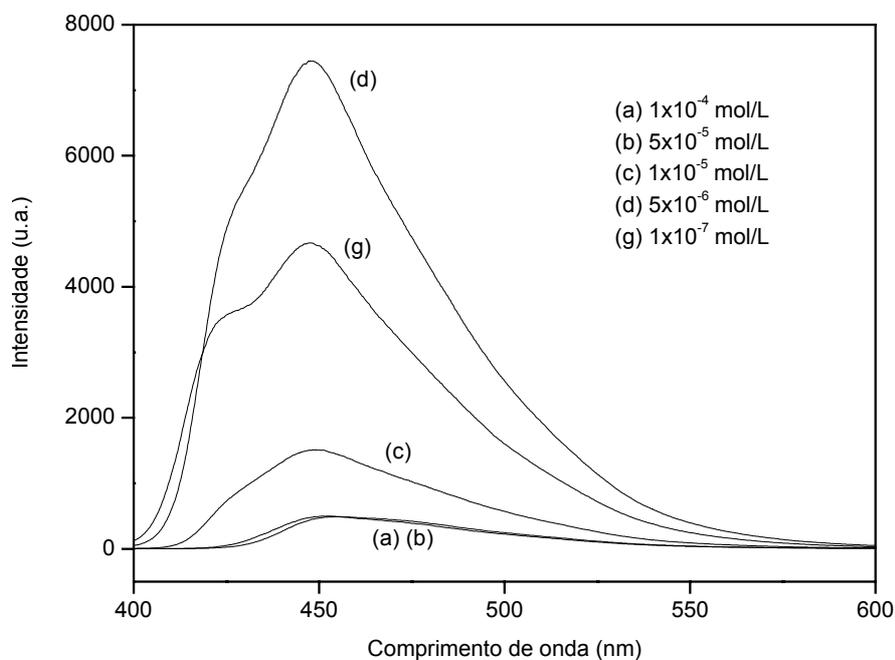


Figura 77. Espectros de fluorescência não normalizados (exc. a 380nm) do PDHFOPPV em solução (DMF) a diferentes concentrações.

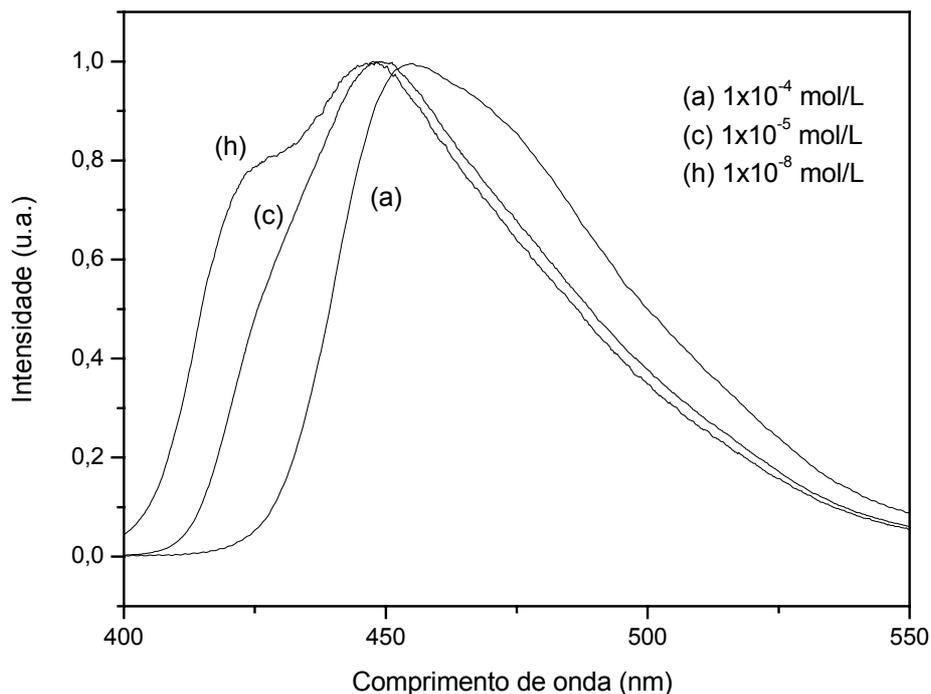


Figura 78. Espectros de fluorescência normalizados (exc. a 380nm) do PDHFOPP em solução (DMF) a diferentes concentrações.

Os espectros de fluorescência a diversas concentrações podem ser observados nos gráficos das *Figuras 77 e 78*. Somente os espectros da *Figura 78* estão fora de escala, pois foram normalizados para facilitar a visualização.

O mesmo efeito da concentração sobre a intensidade da emissão de fluorescência observado para o PDHFPPV ocorre também para o PDHFOPP. As soluções mais concentradas possuem menor intensidade de emissão do que as soluções mais diluídas devido ao efeito do filtro interno [2].

Na *Figura 78* o processo de transferência radiativa de energia torna-se ainda mais evidente. À medida que a concentração aumenta e o processo de transferência de energia se intensifica, observa-se que o ombro à esquerda da curva “h” diminui e surge um novo ombro à direita na curva “a”. As espécies com emissão em 425nm (maior energia) transferem energia para espécies de menor energia com emissão em maiores comprimentos de onda do espectro (475nm). A transferência de energia ocorre entre as espécies representadas na *Figura 74*.

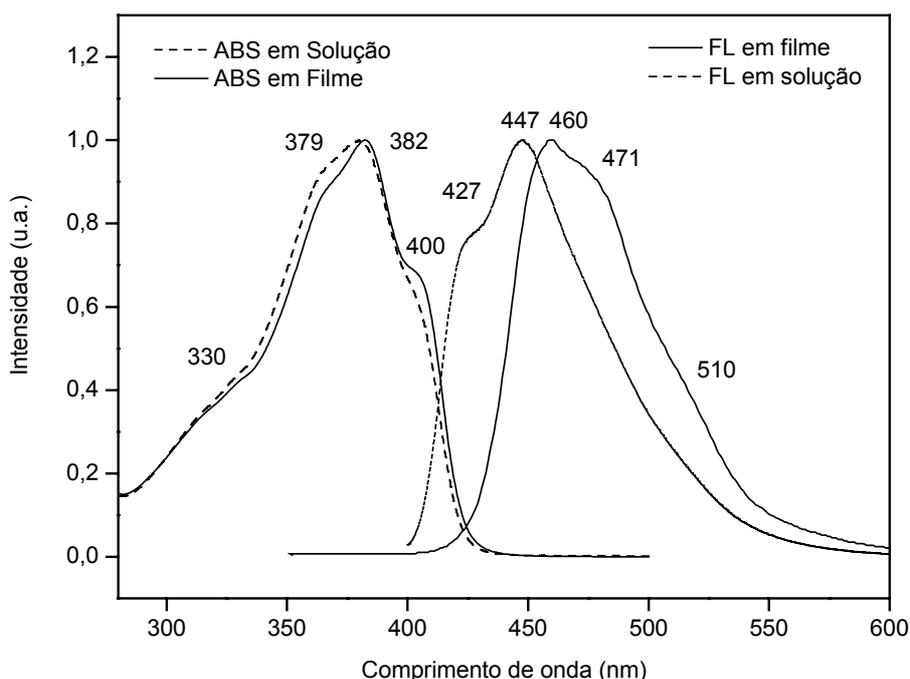


Figura 79. Espectros de absorção e emissão (exc. 380 nm), em solução (DMF) e em filme, do PDHFPPV.

A emissão de fluorescência em filme acusa um leve ombro em 510nm indicando a ocorrência da formação de excímeros e/ou exciplexos. Tanto associações intercadeia quanto intracadeia podem estar sendo formadas. A cadeia mais flexível do PDHFOPP, devido à presença do espaçador alifático, possibilita a formação de associações intracadeia (*Figura 80*).

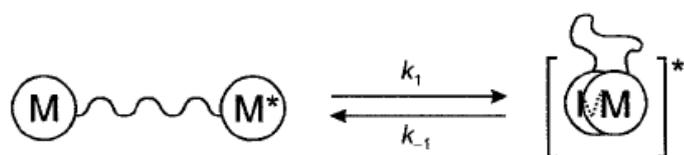


Figura 80. Esquema da formação de associações intracadeia no PDHFOPP.

Assim como na absorção, a emissão de fluorescência em filme possui deslocamento batocrômico de 13nm em relação à emissão em solução, ocasionado pela mudança de estado físico e ausência do solvente, indicando, provavelmente, um aumento na planaridade da estrutura do cromóforo emissor ao mudar de estado físico.

5.2.2.3 Montagem e caracterização dos Diodos Orgânicos Emissores (OLEDs)

Para cada polímero foram preparados diodos emissores com a arquitetura ITO/PEDOT/POLÍMERO/Ca (*Figura 81*), tendo sido utilizado o PEDOT, que é a abreviação de poli(etilenodioxi)tiofeno (*Figura 82*), um polímero conjugado do tipo condutor de buracos (cargas positivas) o qual possui a finalidade de melhorar a injeção de buracos na camada emissora – polímero eletroluminescente.

Ambos os espectros de eletroluminescência apresentaram deslocamento batocrômico em relação aos espectros de fotoluminescência, em filme, conforme indicam as *Figuras 83 e 84*. Isto ocorre, pois os éxcitons eletroluminescentes sofrem interferências térmicas devido às diferenças no seu modo de geração.

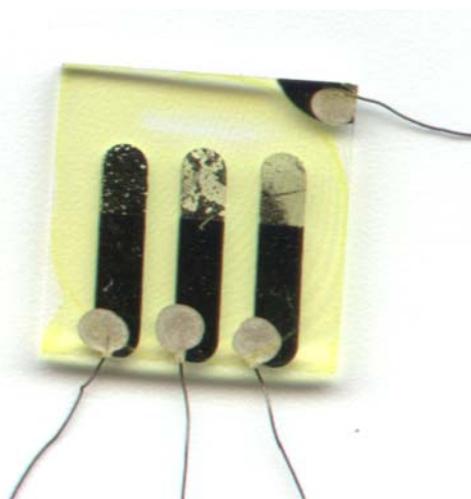


Figura 81. Diodo Emissor de Luz (LED) tendo como camada emissora o PDHFPPV.

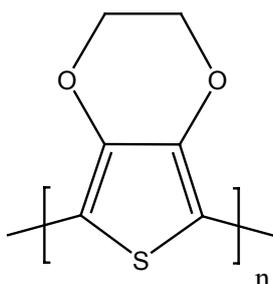


Figura 82. Estrutura química do PEDOT – poli(etilenodioxi)tiofeno.

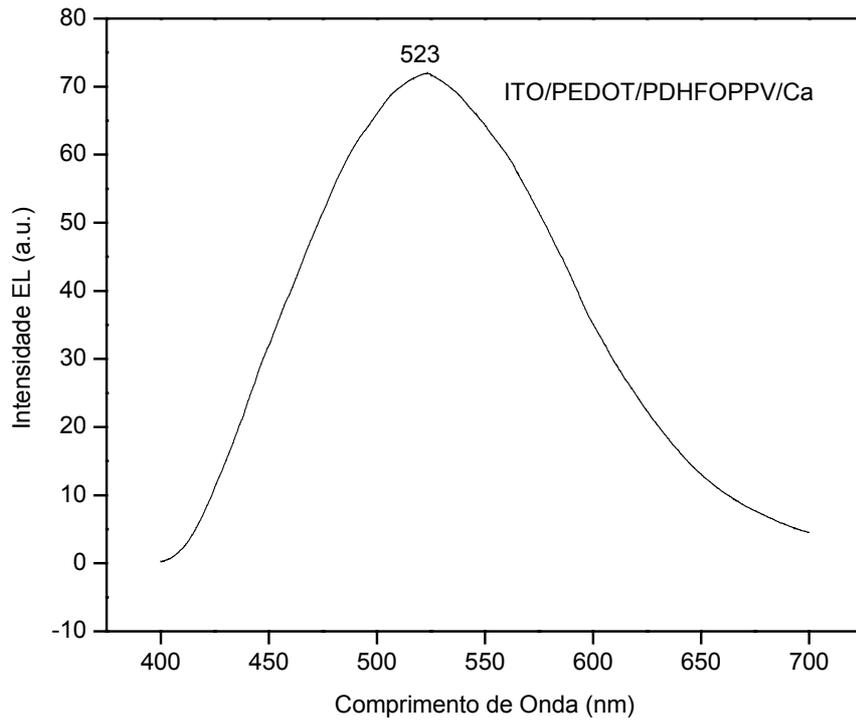


Figura 83. Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT/PDHFOPP/ Ca.

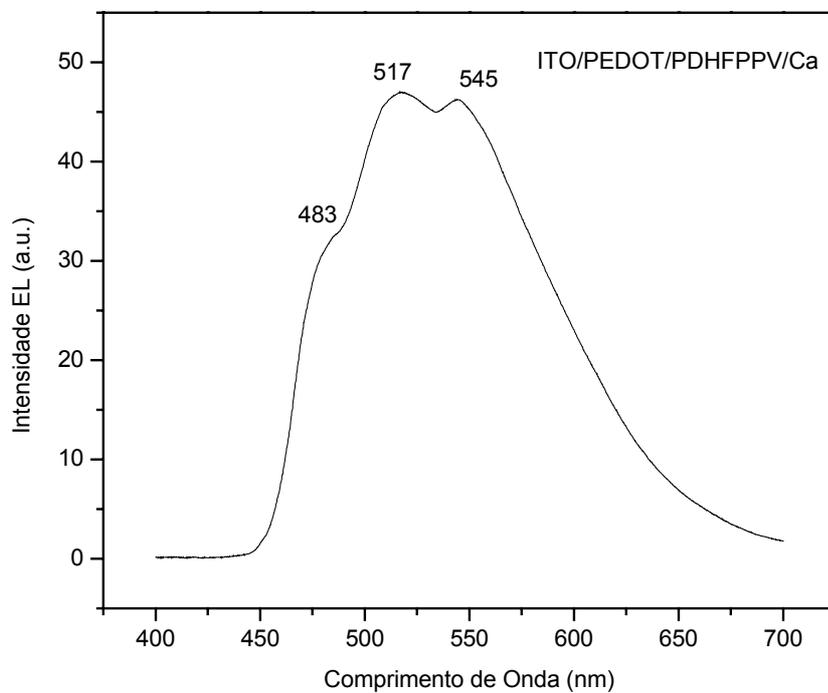


Figura 84. Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT/PDHFPPV/ Ca.

A relação entre corrente-voltagem-luminescência, para ambos os dispositivos, é mostrada nas *Figuras 85 e 86*. Ambos os dispositivos passam a conduzir corrente a partir de 6 Volts. Todavia, a densidade de corrente é muito superior para o PDHFPPV em comparação ao PDHFOPPV. Isto se explica pelo fato de que o PDHFPPV é um polímero completamente conjugado e, por isso, menos resistivo do que o PDHFOPPV que não é um polímero completamente conjugado, pois a presença das unidades espaçadoras alifáticas não condutoras, interrompendo a conjugação π , aumentam a resistividade do material.

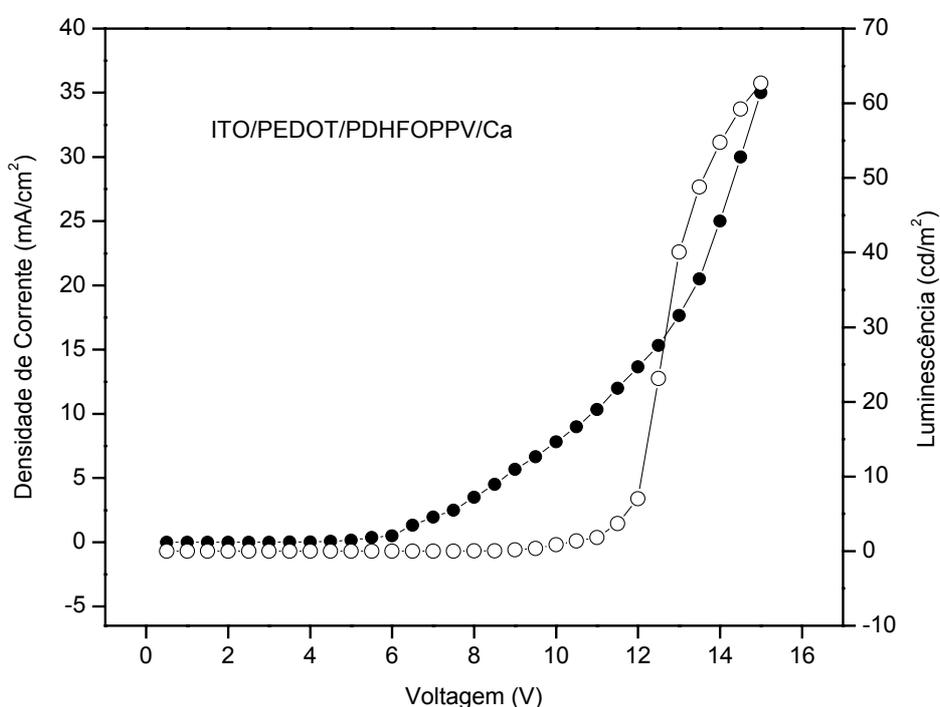


Figura 85. Densidade de corrente (●) e luminescência (○) em função da voltagem para o dispositivo ITO/PEDOT/PDHFOPPV/Ca.

Para ambos os polímeros foi calculado o rendimento quântico de eletroluminescência, o qual expressa a razão entre cargas injetadas por fótons emitidos. Para o PDHFOPPV foi obtido um rendimento de 0,1% quase duas vezes maior que o rendimento encontrado para o PDHFPPV que foi de 0,06%.

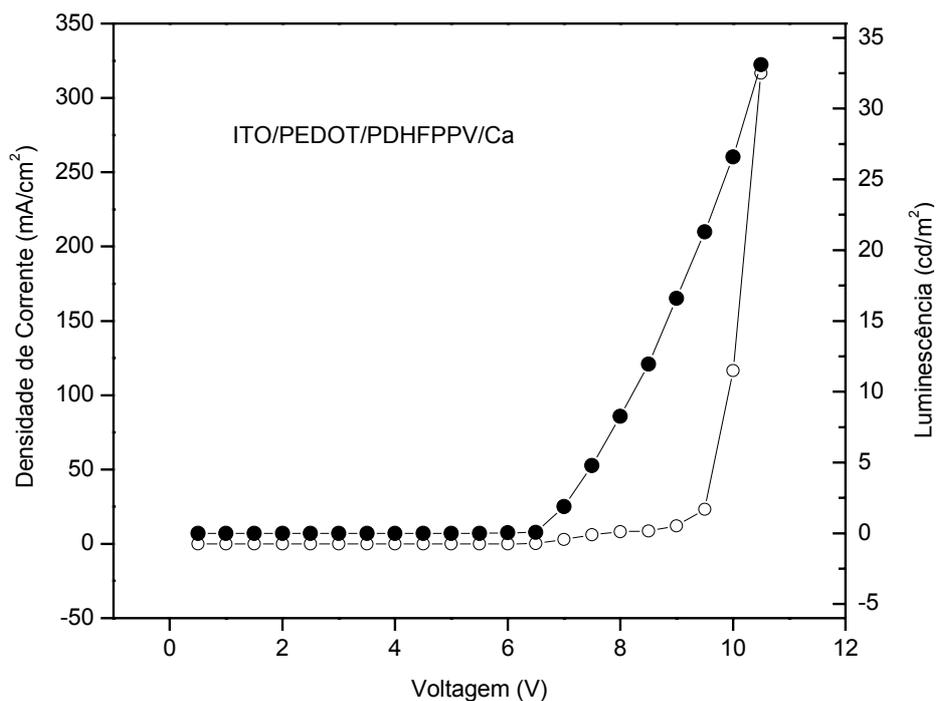


Figura 86. Densidade de corrente (●) e luminescência (○) em função da voltagem para o dispositivo ITO/PEDOT/PDHFPPV/Ca.

O maior rendimento quântico encontrado para o PDHFOPPV é atribuído ao confinamento do éxciton em centros conjugados fato que força o seu decaimento e conseqüente emissão de um fóton em detrimento de um possível transporte, caso a estrutura fosse completamente conjugada, para um *sítio* “extintor” onde existam espécies deletérias (“quenching sites”) [6, 9].

6 CONCLUSÕES

Foram sintetizados dois polímeros eletroluminescentes através da reação de Wittig. As diferenças estruturais entre os dois polímeros foram principalmente notadas através das massas molares obtidas, da cor da emissão, da resistividade do material e do rendimento quântico de eletroluminescência.

Quanto maior a massa molar de um polímero eletroluminescente maior o valor agregado do material, pois as pontas são deletérias para o processo de emissão e devem ser evitadas para favorecer uma maior durabilidade dos dispositivos. Foi observado que a solubilidade do material no meio reacional influencia diretamente o crescimento da cadeia e, por conseqüência, a massa molar do polímero. Neste sentido o PDHFOPPV se destacou, pois sua cadeia mais flexível e polar promoveu maior interação com o solvente.

O estudo fotofísico do polímero multibloco revelou a existência de um processo de transferência de energia entre as diferentes conformações da unidade cromofórica emissora (cis-cis, cis-trans e trans-trans). Como os cromóforos de ambos os polímeros possuem constituição idêntica certamente este processo ocorre também no PDHFPPV, mas pôde somente ser notado pelo estudo da unidade cromofórica emissora quando isolada por meio de unidades espaçadoras inativas.

A desvantagem do uso dos espaçadores alifáticos está no aumento da resistividade do material mas, por outro lado, os espaçadores promovem o confinamento do éxciton aumentando consideravelmente o rendimento quântico. Ambos os dispositivos alcançaram boa luminescência com valores máximos de 30 e 60 cd/m² para o PDHFPPV e PDHFOPPV respectivamente.

REFERÊNCIAS

1. HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W.G. Recombination radiation in anthracene crystals. **Physical Review Letters**, 1965. 14(7): p. 229-231.
2. VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2001: Wiley-VCH Verlag GmbH.
3. PARKER, C.A. **Photoluminescence of Solutions**. 1968, Amsterdam: American Elsevier.
4. CAREY, F.A. **Organic Chemistry**. 4^o ed. 2001: McGraw-Hill.
5. **Organic Semiconductors: The Basics**. 2003. Disponível em <<http://www.orgworld.de>> Acesso em 15 set. 2003.
6. BORGES, C.A.M. **Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz**, Instituto de Física de São Carlos. 2001: São Carlos, SP.
7. CALLISTER, W.D. **Ciência de Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5 ed. 2002: LTC.
8. ATVARIS, T.D.Z.; C. MARTELLI. **Espectroscopia de Luminescência**. 2002. Disponível em <http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/ede_5.htm> Acesso em 10 agost. 2003.
9. AKCELRUD, L. Electroluminescent Polymers. **Progress in Polymer Science**, 2003. 28(6): p. 865-972.
10. BIRKS, JB; CHRISTOPHOROU, LG. Excimer fluorescence spectra of pyrene derivatives. **Spectrochim. Acta**, 1963. 19: p. 401.
11. AGUIAR, M. ET AL. Interchain luminescence in poly(acetoxy-phenylene vinylene). **Journal of luminescence**, 2001(96): p. 219-225.
12. KIM, D.Y.; H.N. CHO; C.Y. KIM. Blue light emitting polymers. **Progress in Polymer Science**, 2000(25): p. 1089.
13. BÄUERLE, P.; U. MITSCHKE. The electroluminescence of organic materials. **J. Mater. Chem.**, 2000. 10: p. 1471-1507.
14. HUNG, L.S.; C.H. CHEN. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. **Materials Science and Engineering**, 2002. 39: p. 143.
15. SIMAS, E.R.; L. AKCELRUD. Fluorescent aggregates in naphthalene containing poly(urethane-urea)s. **Journal of Luminescence**, 2003(69).

16. HOLMES, A.B.; A.C. GRIMSDALE; A. KRAFT. Electroluminescent conjugated polymers - seeing polymers in a new light. **Angew. Chem. Int.**, 1998. 37: p. 402-428.
17. **Organic Materials for display applications**. 2003, American Dye Source, Inc. Disponível em <<http://www.adsdyes.com>> Acesso em 18 set. 2003.
18. HONG, J. M. ET AL. Synthesis and Luminescence Studies of Poly(fluorenylene ethynylene)s. **Syntetic Metals**. 1999. 102: p. 933-934.
19. BURROUGHES, J.H., ET AL. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, 1990. 347: p. 539.
20. **OLED Catalog**. 2003, H.W. SANDS CORP. Disponível em <<http://www.hwsands.com>> Acesso em 18 set. 2003.
21. JOHANSSON, D.M., ET AL. Influence of Polymerization Temperature on Molecular Weight, Photoluminescence, and Electroluminescence for a Phenyl-Substituted Poly(p-phenylenevinylene). **Macromolecules**, 2001. 34: p. 3716-3719.
22. KIM, K.H.; N.S. BAEK; K.L. PAIK. White light-emitting from novel silicon-based copolymers containing both electron-transport oxadiazole and hole-transport carbazole moieties in main chain. **Macromolecules**, 2002.
23. BIN, L., ET AL. Blue-light fluorene-based polymers with tunable electronic properties. **Chem. Mater.**, 2001. 13: p. 1984-1991.
24. KARASZ, F.E.; I. SOKOLIK; Z. YANG. A Soluble Blue-Light-Emitting Polymer. **Macromolecules**, 1993. 26: p. 1188-1190.
25. VAN DER MADE, A.W.; R.H. VAN DER MADE. A Convenient Procedure for Bromomethylation of Aromatic Compounds. Selective Mono-, Bis-, or Trisbromomethylation. **J. Org. Chem.**, 1992(58): p. 1262-1263.
26. SHREVE, R.N.; J.A. BRINK. **Indústrias de Processos Químicos**. 4 ed. 1977: Guanabara Koogan S.A.
27. FIERS-DAVID, H.E.; L. BLANGEY. **Fundamental Process of dye chemistry**. 1949: Interscience Publishers.
28. ATKINS, P.W. **Moléculas**. 2002, São Paulo: Edusp.
29. **The Merck Index**. 13 ed, ed. M. Co. 2003: CambridgeSoft Corporation. CD-ROM
30. CHU, Q., ET AL. Green-Emitting PPE-PPV Hybrid Polymers: Efficient Energy Transfer across the m-Phenylene Bridge. **Macromolecules**, 2003. 36: p. 3848-3853.

31. MARYANOFF', B.E.; A.B. REITZ. The Wittig Olefination Reaction and Modifications Involving Phosphoryl-Stabilized Carbanions. Stereochemistry, Mechanism, and Selected Synthetic Aspects. **Chemical Reviews**, 1989. 89(4): p. 863-927.
32. JIN, S.-H.; S.-Y. KANG; I.-S. YEOM. Color-Tunable Electroluminescent Polymers by Substituents on the Poly(p-phenylenevinylene) Derivatives for Light-Emitting Diodes. **Chem.Mater.**, 2002. 14: p. 5090-5097.
33. JIN, S.-H., ET AL. Poly(fluorenevinylene) Derivative by Gilch Polymerization for Light-Emitting Diode Applications. **Macromolecules**, 2002. 35: p. 7532.
34. PINTO, M.R., ET AL. Light-emitting copolymers of cyano-containing PPV-based chromophores and a flexible spacer. **Polymer**, 2000. 41: p. 2603-2611.
35. LIU, B., ET AL. Blue-Light-Emitting Fluorene-Based Polymers with Tunable Electronic Properties. **Chem.Mater.**, 2001. 13: p. 1984-1991.
36. MIYAURA, N.; A. SUZUKI. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. **Chemical Reviews**, 1995. 95: p. 2457-2483.
37. YAMAMOTO, T. Synthesis of p-Conjugated Polymers Bearing Electronic and Optical Functionalities by Organometallic Polycondensations. Chemical Properties and Applications of the pi-Conjugated Polymers. **Synlett**, 2003. 4: p. 425-450.
38. RIEVESCHL, G.; F.E. RAY. The chemistry of fluorene and its derivatives. **Chemical Reviews**, 1937: p. 288-374.
39. MCDONALD, R.N.; T.W. CAMPBELL. The Wittig Reaction as a Polymerization Method. **J.Org.Chem.**, 1960: p. 4669-4671.
40. KIM, ET AL. Fluorene-based alternating copolymers for electroluminescence element and electroluminescence element using copolymers as light emitting materials. **Patente nº 5,807,974** 1996: United States.
41. LAHTI, P.M., ET AL. Light emitting poly(para-phenylenevinylene-alt-3-tertbutyl-meta-phenylenevinylenes). **Synthetic Metals**, 2002: p. 227-234.
42. LIAO, L., ET AL. Synthesis, Characterization and Luminescence of Poly[(m-phenylenevinylene)-alt-(1,4-dibutoxy-2,5-phenylenevinylene)] with different contents of cis- and trans-Olefins. **Macromolecules**, 2001. 34: p. 6756-6760.

43. IDESES, R.; A. SHANI. Study of the radical mechanism of iodine-catalyzed isomerization of conjugated diene systems. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 1989. 66(7): p. 948-952.
44. LIAO, L., ET AL. Effect of Iodine-Catalyzed Isomerization on the Optical Properties of Poly[(1,3-phenylenevinylene)-alt-2,5-hexyloxy-1,4-phenylenevinylene]s. **Macromolecules**, 2002. 35: p. 6055-6059.
45. ZYUNG, T., ET AL. Novel Blue Electroluminescent Polymers with Well-Defined Conjugation Length. **Chem.Mater.**, 1996. 7: p. 1499-1503.
46. STILL, W.C.; M. KAHN; A. MITRA. Rapid Chromatographic Technique for Preparative Separations with Moderate Resolution. **J. Org.Chem.**, 1978. 43: p. 2923-2925.
47. KANNAN, R. Diphenylaminofluore-based two-photon-absorbing chromophores with various pi-electron acceptors. **Chem. Mater**, 2001. 13(5): p. 1896-1904.
48. KELLY, C.J., ET AL. **J. Chem. Res. Miniprint**, 1997. 12: p. 2701-2733.
49. ZÁVADA, J., ET AL. A facile synthesis of hexakis (bromomethyl) benzene from mesitylene. **Synthesis**, 1994: p. 1132.
50. AHN, T.; S.-Y. SONG; H.-K. SHIM. Highly photoluminescent and blue-green electroluminescent polymers: new silyl- and alkoxy-substituted poly(p-phenylenevinylene) related copolymers containing carbazole or fluorene groups. **Macromolecules**, 2000. 33: p. 6764-6771.
51. AHN, T.; M.S. JANG; H.-K. SHIM. Blue Electroluminescent Polymers: Control of Conjugation Length by Kink Linkages and Substituents in the Poly(p-phenylenevinylene)-Related Copolymers. **Macromolecules**, 1999. 32: p. 3276-3285.
52. BEAUPRE', S.; M. RANGER; M. LECLERC. Synthesis and characterization of a novel polyester derived from substituted terfluorene. **Macromol. Rapid Commun.**, 2000. 21: p. 1013-1018.
53. Disponível em <<http://www.aldrich.com>> Acesso em 17 abr. 2004.
54. KARMANOVA, I.B.; L.I.BELEN'KII; YU.B.VOL'KENSHTEIN. New Data on the Chloromethylation of Aromatic and Heteroaromatic Compounds. **Russian Chemical Reviews**, 1977. 9(46): p. 891-903.
55. GARG, N.; T.R. LEE. Regioselective Bromomethylation of 1,2-Dialkylbenzenes. **Synlett**, 1998: p. 311.
56. FUSON, R.C.; C.H. MCKEEVER, *Organic Reactions*. 1942. p. 63-90.

57. JIN, Y., ET AL. Design, Synthesis, and Electroluminescent Property of CN-Poly(dihexylfluorenevinylene) for LEDs. **Macromolecules**, 2003. 36(19): p. 6970-6975.
58. CACIALLI, F., ET AL. Synthesis and characterisation of poly(distyrylbenzene-block-hexa(ethylene oxide)) and its fluorinated analogue - two new block copolymers and their application in electroluminescent devices. **Polymer**, 2002. 43: p. 3555-3561.
59. DEAN, J.A. **Lange's Handbook of Chemistry**. 15^o ed. 1999, New York: McGraw-Hill.
60. LIAO, L., ET AL. Green-Emitting Poly[(2-alkoxy-5-methyl-1,3-phenylenevinylene)-alt-(1,4-phenylenevinylene)s]: Effect of Substitution Patterns on the Optical Properties. **Macromolecules**, 2002. 35: p. 3819-3824.