

**VITOR ANGELO FONSECA DEICHMANN**

**“COMPORTAMENTO DE ÍONS Eu (III) LIGADOS A  
POLI(BIPIRIDIL-ALT-1,4-DIHEXILOXI-  
BENZENO)DIIL, E EM MISTURAS COM  
POLI(VINILCARBAZOL)”**

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

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra Leni Akcelrud**

**Curitiba  
2005**

## TERMO DE APROVAÇÃO

### COMPORTAMENTO DE ÍONS EU(III) LIGADOS A POLI(BIPYRIDIL-ALT-1,4-DIHEXILOXI-BENZENO)DIIL, E EM MISTURAS COM POLI(VINILCARBAZOL)

por

VITOR ANGELO FONSECA DEICHMANN

Dissertação aprovada como requisito

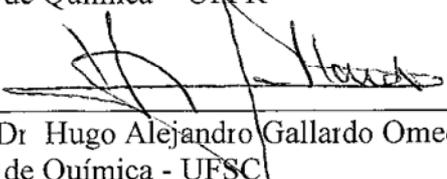
parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela comissão Examinadora composta por:

Orientador:

  
\_\_\_\_\_  
Profª Drª Leni Campos Akcelrud  
Deptº de Química – UFPR

  
\_\_\_\_\_  
Prof Dr Hugo Alejandro Gallardo Omedo  
Deptº de Química - UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Batista Marques Novo  
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 16 de junho de 2005.

***Dedico este trabalho a meus pais,  
Antonio Carlos e Maria Izabel***

## AGRADECIMENTOS

À minha família: meus pais Antonio Carlos e Maria Izabel, meu irmão Antonio Carlos e sua família, Lidiane e João Vitor, aos meus tios, avós, primos e primas.

À Patrícia Mendes da Cruz que me acompanhou durante estes dois anos.

À Profa. Leni Akcelrud pela orientação, oportunidade e conhecimento recebidos durante este período.

Aos Professores Sônia Faria Zawadzki e Alfredo Ricardo Marques de Oliveira pela paciência que tiveram em discutir os problemas que surgiam no decorrer deste trabalho.

Aos Professores João Batista Marques Novo e Hugo Gallardo pelo aceite em participar da banca de defesa da dissertação e pelas contribuições.

Ao LELL e ao Prof. João Batista Marques Novo pelas medidas de tempo de decaimento, pelas dúvidas sanadas e pelo aprendizado.

Ao Prof Frank E. Karazs da Universidade de Massachussets - EUA, pela construção dos PLED's.

A todos do LaPPS, LabPol e LEQSO, que me acompanharam e auxiliaram na realização deste trabalho.

A Manu, Arnaldo e Roberto: "Nascer, viver, morrer, renascer de novo e progredir continuamente, tal é a lei" (Allan Kardec).

Aos Professores, secretários e técnicos do Departamento de Química, em especial à Prof Jaísa Fernandes Soares.

A todos os meus amigos da Lapa, que não são poucos, e aos de Curitiba que já conhecem a Lapa sem nunca terem passado por lá!

Ao CNPq, CAPES e ao LACTEC por tornarem possível este trabalho.

A Deus que me proporcionou a oportunidade em conhecer a todos.

***“Para crer em Deus basta lançar os olhos sobre as obras da criação. O universo existe; ele tem, pois uma causa. Duvidar da existência de Deus seria negar que todo efeito tem uma causa, e adiantar que o nada pôde fazer alguma coisa.***

***Se o sentimento da existência de um ser supremo não fosse senão o produto de um ensinamento, ele não seria universal, e não existiria, como as noções da ciência, senão naqueles que teriam podido receber esse ensinamento.***

***Atribuir a formação primeira das coisas às propriedades íntimas da matéria seria tornar o efeito pela causa, porque essas propriedades são elas mesmas um efeito que deve ter uma causa. Atribuir a formação primeira ao acaso seria um contra-senso, porque o acaso é cego e não pode produzir os efeitos da inteligência. Um acaso inteligente não seria mais o acaso.***

***Quaisquer que sejam os prodígios realizados pela inteligência humana, essa inteligência tem, ela mesma, uma causa, e quanto mais o que ela realiza é grande mais a causa primeira deve ser grande. Esta inteligência é a causa primeira de todas as coisas, qualquer que seja o nome sob o qual o homem a designe.”***

**Allan Kardec**

# SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| LISTA DE FIGURAS.....  | VII       |
| LISTA DE TABELAS .....   | X         |
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....   | XI        |
| RESUMO.....  | XIII      |
| ABSTRACT.....  | XIV       |
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1 POLÍMEROS $\pi$ -CONJUGADOS.....   | 3         |
| 2.2 LIGAÇÕES $\sigma$ E $\pi$ EM POLÍMEROS $\pi$ -CONJUGADOS.....  | 4         |
| 2.3 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS E REGRAS DE SELEÇÃO.....  | 7         |
| 2.4 TEORIA DAS BANDAS .....  | 11        |
| 2.5 ESTRUTURA DOS POLÍMEROS $\pi$ -CONJUGADOS .....  | 15        |
| 2.5.1 Efeito da micro-estrutura na emissão de fluorescência .....  | 15        |
| 2.5.2 Rotas sintéticas para produção de polímeros $\pi$ -conjugados .....  | 18        |
| 2.5.3 Polimerização via acoplamento Suzuki .....   | 21        |
| 2.6 LUMINESCÊNCIA DE POLÍMEROS $\pi$ -CONJUGADOS .....   | 24        |
| 2.7 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA.....  | 30        |
| 2.8 FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO .....   | 32        |
| 2.9 ELETROLUMINESCÊNCIA DE MATERIAIS ORGÂNICOS.....  | 34        |
| 2.9.1 LED's, OLED's e PLED's.....  | 34        |
| 2.9.2 Principais grandezas físicas em relação à luminosidade .....   | 39        |
| 2.9.3 Construção de mostradores RGB e emissão de luz vermelha .....  | 40        |
| 2.10 SÉRIE DOS LANTANÍDEOS.....  | 43        |
| 2.10.1 Propriedades gerais .....   | 43        |
| 2.10.2 Transições eletrônicas e excitação dos íons $\text{Ln}^{3+}$ .....  | 44        |
| 2.10.3 Disposição de íons $\text{Eu}^{3+}$ em uma cadeia polimérica.....   | 49        |
| <b>3 OBJETIVOS.....</b>  | <b>51</b> |
| <b>4 EXPERIMENTAL .....</b>  | <b>52</b> |
| 4.1 REAGENTES E SOLVENTES .....  | 52        |
| 4.2 EQUIPAMENTOS .....   | 53        |
| 4.3 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE DECAIMENTO DE ESTADO<br>ELETRÔNICO EXCITADO.....  | 55        |
| 4.4 CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DIODOS.....  | 56        |
| 4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....  | 57        |
| 4.5.1 Procedimento de síntese do 2,5-dibromo-hidroquinona ( $\text{IT}_1$ ).....   | 58        |
| 4.5.2 Procedimento de síntese do 1,4-dihexiloxi-2,5-dibromo-benzeno ( $\text{IT}_2$ )... ..  | 58        |
| 4.5.3 Procedimento de síntese do 1, 4 - dihexiloxi - 2, 5 - <i>di</i> ácido borônico -<br>benzeno ( $\text{M}_1$ ) .....                             | 59        |
| 4.5.4 Procedimento de síntese do 5,5'-dibromo-bipiridina ( $\text{M}_2$ ) .....  | 60        |
| 4.5.5 Procedimento de síntese do Poli(bipiridil- <i>alt</i> -1,4-dihexiloxi-benzeno) (PB)<br>.....   | 61        |
| 4.5.6 Procedimento de síntese do complexo Tris(tenoiltrifluoracetato) (2,2'-<br>bipiridil)europium(III) ( $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$ )..... | 62        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 4.5.7    | Procedimento de síntese do complexo polimérico Poli(bipiridil- <i>alt</i> -1,4-dihexiloxi-benzeno) – <i>est</i> - (1,4-dihexiloxi-benzeno – <i>alt</i> - Tris (tenoil trifluoracetato) (2,2'-bipiridil)europium(III)) (PB-Eu) ..... | 63         |
| 4.5.8    | Procedimento de preparo das blendas de poli(9-vinil carbazol) e Tris(tenoil trifluoracetato) (2,2'-bipiridil) europium(III) (PVK-Eu) .....  | 64         |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>   | <b>65</b>  |
| 5.1      | SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MONÔMEROS .....  | 65         |
| 5.1.1    | Síntese e caracterização da 2,5-dibromo-hidroquinona (IT <sub>1</sub> ) .....   | 65         |
| 5.1.2    | Síntese e caracterização do 1,4-dihexiloxi-2,5-dibromo-benzeno (IT <sub>2</sub> ) ...   | 67         |
| 5.1.3    | Síntese e caracterização do 1,4-dihexiloxi-2,5- <i>di</i> ácidoborônico-benzeno (M <sub>1</sub> ).....  | 70         |
| 5.1.4    | Síntese e caracterização da 5,5`- dibromo- 2,2'- bipiridina (M <sub>2</sub> ).....  | 73         |
| 5.2      | CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS .....  | 76         |
| 5.3      | CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS .....  | 79         |
| 5.3.1    | Caracterização do Poli(bipiridil- <i>alt</i> -1,4-dihexiloxi-benzeno) <i>diiil</i> (PB) .....   | 79         |
| 5.3.1.1  | Caracterização estrutural do PB.....  | 79         |
| 5.3.1.2  | Caracterização fotofísica do PB .....   | 83         |
| 5.3.1.3  | Caracterização das propriedades eletroluminescentes do PB .....   | 84         |
| 5.3.2    | Caracterização estrutural do PB complexado com Eu <sup>3+</sup> (PB-Eu) .....   | 86         |
| 5.3.2.1  | Caracterização estrutural e fotofísica .....  | 86         |
| 5.3.3    | Preparação e caracterização das blendas EuBip(TTA) <sub>3</sub> e Poli(9-vinil carbazol) (PVK-Eu).....  | 89         |
| 5.3.3.1  | Caracterização estrutural das blendas PVK-Eu .....  | 89         |
| 5.3.3.2  | Caracterização fotofísica das blendas PVK-Eu .....  | 91         |
| 5.3.3.3  | Determinação dos tempos de vida no estado eletrônico excitado ( $\tau$ ) por fluorescência resolvida no tempo das blendas PVK-Eu .....  | 94         |
| 5.3.3.4  | Caracterização das propriedades eletroluminescentes das blendas PVK-Eu.....   | 98         |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÕES .....</b>   | <b>102</b> |
| <b>7</b> | <b>ESTUDOS COMPLEMENTARES.....</b>  | <b>103</b> |
| <b>8</b> | <b>BIBLIOGRAFIA .....</b>   | <b>104</b> |

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estruturas químicas de: polímero totalmente conjugado (a); polímero com conjugação confinada na cadeia principal (b); polímero com conjugação confinada na cadeia lateral (c) [5, 6]..... 3
- Figura 2 - Formação de uma ligação química do tipo  $\sigma$  a partir da superposição de dois orbitais atômicos  $1s^1$  [4]. ..... 5
- Figura 3 - Orbitais moleculares formados a partir de dois átomos de carbono [4, 5]..... 6
- Figura 4 - Níveis de energia dos OM's e transições eletrônicas para um sistema contendo elétrons do tipo  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $n$  [5, 7]..... 9
- Figura 5 - Formação das bandas de energia, Banda de Valência (BV), Lacuna proibida (LP) e Banda de condução (BC), a partir de  $n$  orbitais moleculares (esquerda). São mostradas também as bandas de energia para um isolante (1), semicondutor (2) e um condutor (3) (direita). .... 12
- Figure 6 - Migração de um cátion radical (polaron) no PA, ao mesmo tempo que ocorre a migração dos elétrons localizados nas duplas ligações [2]... 14
- Figura 7 - Estrutura, emissão de fluorescência em solução e em estado sólido e, nomenclatura de polímeros  $\pi$ -conjugados comercializados [20]..... 16
- Figura 8 - Exemplos de diferentes rotas para a síntese de polímeros conjugados: (a) acoplamento Suzuki [1, 11, 14, 15, 17, 19], (b) acoplamento Yamamoto [1, 14], (c) Wittig [1, 5], (d) e (e) Gilch [1, 18] e, (f) Heck [1, 11]. ..... 19
- Figura 9 - (a) Reação geral para o acoplamento Suzuki; (b) Ciclo oxi-redutivo de uma reação de acoplamento [15, 16]..... 22
- Figura 10 - Transições eletrônicas de acordo com o princípio de Franck-Condon.  $D$  é a separação interatômica dos núcleos em relação à energia potencial; 1,2,3... são estados vibracionais para os estados fundamental (EF) e excitado (EE)..... 26
- Figura 11 - Digrama de Jablonski. Abs: absorção de energia; CI: conversão interna; CSI: cruzamento intersistema; Fosf: emissão de fosforescência; FL: emissão de fluorescência; RV: relaxação vibracional; TE: transferência de energia..... 29
- Figura 12 - Mecanismos de TE. (a) Tipo Förster ou coulombico. (b) Tipo Dexter ou de troca de elétrons. .... 31
- Figura 13 - Tempo de vida no estado eletronicamente excitado para o  $\text{Eu}^{3+}$  presente no complexo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  no estado sólido. Linha: Medida experimental; Símbolo: Ajuste exponencial da curva feito no software Origin 6.1, com  $\tau$  de 959  $\mu\text{s}$ . ..... 34
- Figura 14 - Esquema de um dispositivo emissor de luz (LED) monocamada, isto é, uma camada responsável tanto pela condução de eletricidade como pela emissão de luz. .... 35
- Figura 15 - Estruturas moleculares dos compostos: (a) poliacetileno; (b) Alumínio 8-hidroxiquinolinato; (c) poli(p-fenileno-vinileno)..... 36

|   |    |
|---|----|
| Figura 16 - Recombinação de buracos e elétrons inseridos pelos eletrodos, formando o éxciton [1].   | 37 |
| Figura 17 - Sensibilidade do olho humano às cores disposta nos espectros dos três fotopigmentos, azul (quadrado), verde (círculo) e vermelho (triângulo).   | 41 |
| Figura 18 - Comparação das emissões do poli(metoxi-etil-hexiloxi-poli(p-fenileno vinileno) (MEH-PPV) (triângulo), emissão do íon $\text{Eu}^{3+}$ (círculo) e o espectro de sensibilidade do olho humano (quadrado).                            | 42 |
| Figura 19 - Transições eletrônicas do $\text{Eu}^{3+}$ e os vários níveis $J$ devido ao acoplamento spin-órbita.  | 46 |
| Figura 20 - Processos radiativos operantes em sistemas ligante-metal contendo lantanídeos ligados e no estado livre [36, 40-42].  | 47 |
| Figura 21 - Estruturas de (a) 2,2'-bipiridina, (b) 1,10-fenantrolina e (c) dicetonas, onde R e R' são radicais orgânicos.   | 49 |
| Figura 22 - Rota de síntese para obtenção dos monômeros M1 e M2 para preparação do polímero pela rota de acoplamento Suzuki.  | 57 |
| Figura 23 - Síntese do complexo Tris (tenoiltrifluoracetato) (2,2'-bipiridil) europium(III).  | 62 |
| Figura 24 - Síntese do complexo polimérico PB-Eu.   | 63 |
| Figura 25 - Preparação das blendas de PVK-Eu em várias concentrações mássicas de $\text{Eu}^{3+}$ .   | 64 |
| Figura 26 - Mecanismo de síntese do composto $\text{IT}_1$ a partir de Substituição Eletrofílica Aromática (SEAr).  | 65 |
| Figura 27 - Espectro de infravermelho de $\text{IT}_1$ , obtido a partir de pastilhas de KBr.   | 66 |
| Figura 28 - Síntese do $\text{IT}_2$ a partir do mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ).   | 67 |
| Figura 29 - Espectro de infravermelho de $\text{IT}_2$ , obtido a partir de pastilhas de KBr.   | 68 |
| Figura 30 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ em clorofórmio-d de $\text{IT}_2$ estrutura do composto.   | 69 |
| Figura 31 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em clorofórmio-d de $\text{IT}_2$ estrutura do composto.  | 70 |
| Figura 32 - Síntese do 1, 4 – dihexiloxi - 2, 5 - di - ácidoborônico-benzeno a partir do mecanismo de transmetalção.  | 71 |
| Figura 33 - Espectro de FTIR de $\text{M}_1$ em pastilhas de KBr  | 72 |
| Figura 34 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ de $\text{M}_1$ em DMSO-d.   | 72 |
| Figura 35 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do $\text{M}_1$ em DMSO-d.  | 73 |
| Figura 36 - Síntese de $\text{M}_2$ partir do mecanismo de SEAr.  | 74 |
| Figura 37 - Espectro de FTIR em pastilhas de KBr do $\text{M}_2$ .  | 75 |
| Figura 38 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ em clorofórmio-d para o $\text{M}_2$ .   | 75 |
| Figura 39 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em clorofórmio-d para o $\text{M}_2$ .  | 76 |
| Figura 40 - Espectro de FTIR em pastilhas de KBr do composto $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$ (estrutura ao lado do espectro).   | 77 |
| Figura 41 - Espectros de absorção em solução $10^{-4}\text{mol/L}$ em THF para os compostos $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$ (círculo) e $\text{Eu}(\text{TTA})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (quadrado).                                      | 78 |
| Figura 42 - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 345\text{nm}$ ) em solução $10^{-4}\text{mol/L}$ em THF dos compostos $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$ (círculo) e $\text{Eu}(\text{TTA})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (quadrado). | 78 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 43 - Mecanismo proposto a partir da rota de acoplamento Suzuki para obtenção do PB. ....  | 79  |
| Figura 44 - Espectro de FTIR em pastilhas de KBr do PB. ....   | 80  |
| Figura 45 - Estrutura e espectro de RMN <sup>1</sup> H do PB. ....   | 81  |
| Figura 46 - Cromatograma de permeação em gel do PB utilizando THF como eluente. ....   | 82  |
| Figura 47 - Termograma do PB (círculo) e variação da massa com a temperatura. ....   | 82  |
| Figura 48 - Espectros de absorção e emissão em solução de THF (0,01mg/mL), para o PB. ....   | 83  |
| Figura 49 - Espectros de absorção (linha sólida) e emissão (linha pontilhada) com $\lambda_{exc} = 382\text{nm}$ , filmes sob quartzo, para o PB. ....   | 84  |
| Figura 50 - Espectro de EL obtido a partir do diodo com configuração ITO/PEDOT:PSS/PB/Ca/Al, sob atmosfera de argônio. ....  | 85  |
| Figura 51 - Densidade de corrente x voltagem (circulo) e, Luminescência x voltagem (quadrado). ....  | 85  |
| Figura 52 - Espectro de FTIR em pastilhas de KBr do PB-Eu. ....  | 86  |
| Figura 53 - Espectros de absorção (sólido) e emissão (pontilhado) com $\lambda_{exc} = 365\text{nm}$ , em solução de THF (0,01mg/mL), para o PB-Eu. ....   | 87  |
| Figura 54 - Espectros de absorção (sólido) e emissão (pontilhado) com $\lambda_{exc} = 382\text{nm}$ , filmes sob quartzo, para o PB-Eu. ....  | 87  |
| Figura 55 - Espectros de absorção do complexo Eu(TTA) <sub>3</sub> Bip (sólido) e emissão de fotoluminescência no estado sólido para o PB (pontilhado). ....   | 88  |
| Figura 56 - Espectros de absorção do complexo EuBip(TTA) <sub>3</sub> (sólido) e emissão fotoluminescência no estado sólido para o PVK (pontilhado). ....  | 90  |
| Figura 57- Espectros de FTIR em pastilhas de KBr das blendas PVK-Eu. ....  | 91  |
| Figura 58 - Espectros de absorção das blendas em solução de 0,1mg/mL de THF. ....  | 92  |
| Figura 59 - Espectros de emissão de fluorescência para as blendas em solução 0,1mg/mL de THF. ....   | 92  |
| Figura 60 - Espectros de emissão de fotoluminescência para as blendas no estado sólido (filme). ....   | 93  |
| Figura 61 - Espectros de absorção das blendas no estado sólido (filme). ....   | 94  |
| Figura 62 - Curvas de decaimento (linha), ajuste exponencial (círculo) e, espectro de emissão para as amostras: PVK-Eu 1% (a); PVK-Eu 2% (b); PVK-Eu 4% (c); PVK-Eu 8% (d); EU(TTA) <sub>3</sub> Bip (e). .... | 97  |
| Figura 63 - Espectros de EL obtidos a partir do diodo com configuração ITO/PEDOT:PSS/blenda/Ca/Al, sob atmosfera de argônio. ....  | 99  |
| Figura 64 - Densidade de corrente x voltagem para as blendas. ....   | 100 |
| Figura 65 - Luminância versus voltagem para as blendas. ....   | 101 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Possíveis transições eletrônicas dos elétrons em um polímero conjugado [7].   | 8  |
| Tabela 2 - Variação no $\lambda_{\text{abs}}$ para espectroscopia na região do ultravioleta visível com a variação do comprimento de conjugação [7].   | 13 |
| Tabela 3 - Tempos de vida de estados eletronicamente excitados ( $\tau$ , em segundos) de processos fotofísicos que envolvem estados de energia excitados, de acordo com a <i>Figura 11</i> .                  | 29 |
| Tabela 4 - Nomenclatura referente às taxas de transição eletrônica ( $k_i$ ) e tempo de vida do estado eletronicamente excitado ( $\tau_i$ ) de processos fotofísicos, de acordo com a <i>Figura 11</i> .      | 33 |
| Tabela 5 - Tempos de vida no estado eletronicamente excitado ( $\tau$ ) em microsegundos, o erro associado à medida, o valor relacionado regressão exponencial e, o pico de emissão para a transição estudada. | 95 |
| Tabela 6 - Valores de $\lambda_{\text{max}}$ de EL, voltagem de operação e eficiência na luminância para as blendas PVK-Eu, obtidos a partir de diodos.  | 98 |

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

|                         |   |   |
|-------------------------|---|---|
| $\nu$                   | - | Deformação axial  |
| $\delta$                | - | Deformação angular  |
| $\sigma$                | - | Orbital sigma ligante   |
| $\sigma^*$              | - | Orbital sigma antiligante   |
| $n$                     | - | Orbital não ligante   |
| $\pi$                   | - | Orbital pi ligante e antiligante  |
| $\pi^*$                 | - | Orbital pi antiligante  |
| $\lambda$               | - | Comprimento de onda   |
| $\lambda_{\max}$        | - | Comprimento de onda máximo  |
| $\tau$                  | - | Tempo de vida do estado eletronicamente excitado                                    |
| <b>BC</b>               | - | Banda de condução   |
| <b>BV</b>               | - | Banda de Valência   |
| <b>CDCL<sub>3</sub></b> | - | Clorofórmio deuterado   |
| <b>CIS</b>              | - | Conversão intersistema  |
| <b>CI</b>               | - | Conversão interna   |
| <b>DMSO-d</b>           | - | Dimetilsulfóxido deuterado  |
| <b>EE</b>               | - | Estado excitado   |
| <b>EF</b>               | - | Estado fundamental  |
| <b>EL</b>               | - | Eletroluminescência   |
| <b>Eu<sup>3+</sup></b>  | - | Íon európio trivalente  |
| <b>FTIR</b>             | - | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier               |
| <b>FRT</b>              | - | Fluorescência resolvida no tempo  |
| <b>HOMO</b>             | - | Orbital molecular ocupado de maior energia (“High Occupied Molecular Orbital”)      |
| <b>LED</b>              | - | Dispositivo emissor de luz  |
| <b>Ln<sup>3+</sup></b>  | - | Íons lantanídeos trivalentes  |
| <b>LUMO</b>             | - | Orbital molecular não ocupado de menor energia (“Low Unoccupied Molecular Orbital”) |

|                           |   |  |
|---------------------------|---|--|
| <b>Nox</b>                | - | Número ou estado de oxidação                               |
| <b>OA</b>                 | - | Orbital atômico  |
| <b>OM</b>                 | - | Orbital molecular  |
| <b>PB</b>                 | - | Polímero base  |
| <b>Pd(0)</b><br>(II)      | - | Forma ativada do complexo tetrakis-trifenilfosfina paládio |
| <b>PVK</b>                | - | Poli(9-vinilcarbazol)                                      |
| <b>RMN <sup>1</sup>H</b>  | - | Ressonância magnética nuclear de próton                    |
| <b>RMN <sup>13</sup>C</b> | - | Ressonância magnética nuclear de carbono 13                |
| <b>S</b>                  | - | Estado singleto  |
| <b>S<sub>1</sub></b>      | - | Primeiro estado singleto excitado                          |
| <b>S<sub>2</sub></b>      | - | Segundo estado singleto excitado                           |
| <b>S<sub>0</sub></b>      | - | Estado singleto fundamental                                |
| <b>SEAr</b>               | - | Substituição eletrofílica aromática                        |
| <b>SN2</b>                | - | Substituição nucleofílica bimolecular                      |
| <b>T</b>                  | - | Estado tripleto  |
| <b>T<sub>1</sub></b>      | - | Primeiro estado tripleto excitado                          |
| <b>TE</b>                 | - | Transferência de energia                                   |
| <b>THF</b>                | - | Tetrahidrofurano   |
| <b>TOM</b>                | - | Teoria do orbital molecular                                |
| <b>UV-Vis</b>             | - | Espectroscopia na região do ultravioleta-visível           |

## RESUMO

O presente trabalho descreve os efeitos fotofísicos resultantes da combinação de materiais poliméricos eletroluminescentes com íons európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ), em duas situações distintas: na primeira os cátions estão complexados com grupamentos ligantes pertencentes à cadeia principal e na segunda estão dispersos sob forma de sal em matriz polimérica formando blendas. O polímero contendo sítios ligantes bipyridina no esqueleto polimérico, alternado com unidades 2,5 – dihexiloxifenileno - 1,4 - fenileno, [poli (bipiridil – alt - 2,5 - dihexiloxifenileno-1,4-fenileno)] (PB), foi sintetizado através de acoplamento Suzuki, entre o ácido 1,4-dihexiloxi-2,5-diácido-borônico ( $M_1$ ) e 5,5'-dibromobipiridina ( $M_2$ ). A preparação de  $M_1$  envolveu as seguintes etapas: bromação de 1,4-hidroquinona formando 2,5-dibromo-1,4-hidroquinona ( $I_1$ ), alquilação de ( $I_1$ ) formando 2,5-dibromo-1,4-dihexilóxi-benzeno ( $I_2$ ), boronação de ( $I_2$ ) formando  $M_1$ . A preparação de  $M_2$  foi feita através da bromação de bipyridina. PB foi complexado com íons európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) a partir de [(tris – tenoil trifluoracetato - Eu (III) tri-hidratado)  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ] gerando o polímero designado como PB-Eu. Foi preparado o complexo tris - tenoil trifluoracetato - 2,2'- bipyridil - Eu (III)  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}]$  e, disperso em poli(9-vinil carbazol) (PVK) em quantidades variadas, gerando a série de misturas PVK-Eu. A caracterização estrutural dos compostos,  $I_i$ ,  $M_i$ , PB, PB-Eu, PVK e PVK-Eu, foi feita por métodos espectroscópicos. A caracterização fotofísica, através de espectroscopia de emissão de fluorescência e absorção na região do ultravioleta visível, para os compostos PB, PB-Eu e, PVK-Eu, foi feita usando-se os materiais poliméricos em solução e no estado sólido. Para as misturas e para o complexo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$ , o estudo fotofísico foi complementado com fluorescência resolvida no tempo. Os resultados fotofísicos dos compostos PB, PB-Eu, PVK e PVK-Eu, foram analisados individualmente e comparados entre si. As propriedades eletrônicas e emissivas dos polímeros e das misturas, correlacionando eletroluminescência, luminância, densidade de corrente e tensão foram estudadas a partir da construção de dispositivos opto-eletrônicos (PLED's).

## ABSTRACT

The photophysical effects brought about by the combination of europium ions with electroluminescent polymeric materials, either complexed with ligands in the main chain or physically blended in salt form with a polymeric matrix were studied. The polymer containing bipyridyl complexing sites in the backbone alternated with 2,5-dihexyloxy-1,4-phenylene, [poly(bipyridyl-alt-2,5-dihexyloxy-1,4-phenylene)] (PB), was synthesized via the Suzuki coupling using 1,6-dihexyloxy-phenylene-2,5-diboronic acid ( $M_1$ ) and 5,5'-dibromopyridine ( $M_2$ ). The route to  $M_1$  comprised the following steps: bromination of 1,4-hydroquinone forming 2,5-dibromo-1,4-hydroquinone ( $I_1$ ), alkylation of  $I_1$  forming 2,5-dibromo 1,4-dihexyloxy-benzene ( $I_2$ ) and boronation of  $I_2$  forming  $M_1$ . The preparation of  $M_2$  was made through the bromination of bipyridine. PB was complexed with europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ) from [(tris - thenoyl trifluoroacetate - Eu (III) tri hydrated]  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  giving rise to the polymer called PB-Eu. Was prepared the complexed salt tris - tenoil trifluoroacetato - 2,2'- bipyridil - Eu (III)  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}]$  and dispersed in variable amounts in poly(9-vinyl carbazol) (PVK) originating the mixture series PVK-Eu. The structural characterization of  $I_i$ ,  $M_i$ , PB, PB-Eu, PVK and PVK-Eu, was performed through analytical spectroscopic methods, and the photophysical characterization through fluorescence emission and absorption spectroscopy for PB, PB-Eu and PVK-Eu, in solution and solid state. The photophysical studies for PVK-Eu and  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  were further complemented with time resolved fluorescence spectroscopy, allowing to correlate the different states of the europium ions with the respective interacting polymer matrices. The electronic and emissive properties of the materials were studied through measurements of electroluminescence, luminance, current density and voltage of opto-electronic devices (PLED's).

## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço nas pesquisas dos dispositivos emissores de luz poliméricos (PLED's) e moleculares (OLED's), surgiu uma nova aplicação para estes materiais, a construção de mostradores RGB (designação em inglês de red, green and blue displays). Assim novos materiais, capazes de satisfazer tais necessidades foram produzidos e testados.

A síntese destes materiais, poliméricos ou não, que possuindo a capacidade de emitir uma cor pura ainda é um desafio para os cientistas que procuram a obtenção de emissão de luz branca. A teoria tricromática nos diz que são necessárias três cores puras para a obtenção de cor branca, que são as cores, azul, verde e vermelha. A cor vermelha excita muito pouco a visão humana, o que requer cuidados ainda mais específicos para a construção de OLED's e PLED's com emissão no vermelho, como por exemplo, a filtragem da cor. Os complexos com o íon európio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ), da série dos lantanídeos, são candidatos muito fortes a serem emissores de luz vermelha, devido à forte emissão de fotoluminescência em 613nm (região do vermelho), com espectro estreito praticamente monocromático.

Atualmente, o mercado de OLED's e PLED's movimentam em torno de US\$30 bilhões/ano em pesquisa e produção, e a previsão para que os monitores de TV, celulares, CD-players, entre outros, sejam de materiais orgânicos é de cinco a dez anos, fazendo com que o mercado aumente para aproximadamente US\$100 bilhões/ano. O mercado brasileiro ainda conta com

poucos exemplos destes produtos, mas grandes empresas estão neste ramo como, IBM, Kodak, Motorola, HP, Xerox, etc., sendo uma questão de tempo para que estas invadam nossas prateleiras.

O Brasil ainda sofre com a falta de investimento nesta área, mas mesmo assim conta com uma quantidade razoável de cientistas trabalhando e publicando artigos no mundo inteiro, conseguindo alguns frutos já bem significativos.

Nesta dissertação, a síntese e caracterização de copolímeros e de blendas poliméricas, capazes de promover a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ , com a finalidade de construção de PLED's, foram os focos principais.

Na revisão bibliográfica são abordados tópicos explicando a fotoluminescência em compostos orgânicos e íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ), a construção de mostradores RGB e emissão de luz vermelha, regras de seleção para transições eletrônicas, tratando um pouco mais a fundo a utilização de  $\text{Ln}^{3+}$  em PLED's, as rotas de síntese mais encontradas na literatura e, a rota de Suzuki, que foi empregada neste trabalho, é apresentada mais detalhadamente.



Na *Figura 1* temos os dois tipos de conjugação exemplificados. As características que chamam a atenção nestes materiais são, a emissão de luz no espectro visível e, sua condutividade elétrica, que pode aumentar em até quinze ordens de grandeza, através da ação de dopantes.

Essas duas propriedades devem-se às ligações  $\pi$  presentes na cadeia, mas como elas são formadas e por que elas produzem estes efeitos? Isto será discutido nos próximos itens.

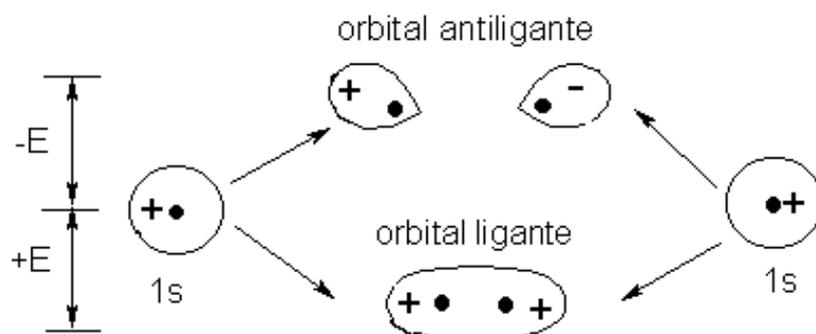
## 2.2 LIGAÇÕES $\sigma$ E $\pi$ EM POLÍMEROS $\pi$ -CONJUGADOS

A equação de Schrödinger se adapta muito bem ao átomo de hidrogênio, mas para moléculas nem tanto. Por isso aproximações foram propostas, como a de Born-Oppenheimer, na qual se admite que o núcleo tem movimentos muito mais lentos do que o elétron, devido principalmente a sua maior massa, podendo ser encarado como estacionário e, o elétron se move um em relação aos outros [4, 7].

Esta aproximação é boa para moléculas no estado fundamental. Com isso foram criadas teorias, sendo uma delas, a teoria do orbital molecular (TOM).

Pela TOM, uma ligação química é originada a partir da interferência, destrutiva ou construtiva, de dois orbitais atômicos (OA), ou combinação linear de orbitais atômicos que são soluções das equações diferenciais de Schrödinger, gerando dois orbitais moleculares (OM), de acordo com a *Figura 2*, sendo um de menor energia, chamado de orbital ligante, que contribui para a

formação da ligação e outro de maior energia, chamado de orbital antiligante, que contribui para a dissociação da ligação [4, 7].



**Figura 2 - Formação de uma ligação química do tipo  $\sigma$  a partir da superposição de dois orbitais atômicos  $1s^1$  [4].**

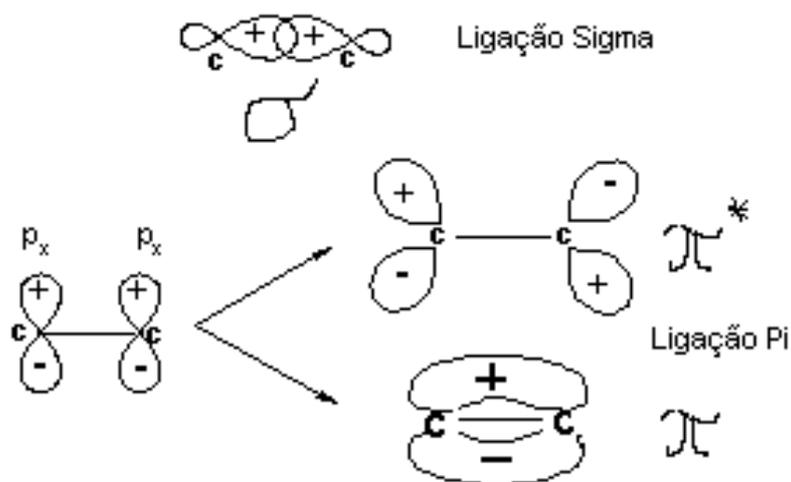
A força da ligação é diretamente proporcional o grau de superposição dos OA's, isto é, quanto maior a superposição mais forte é a ligação. Existem dois casos bem distintos, quando os orbitais se superpõem e interferem entre si construtivamente ou, se superpõem e interferem entre si destrutivamente. Quando há o primeiro caso, a combinação linear dos orbitais acarreta numa diminuição da energia com a aproximação dos núcleos, pois há um acúmulo da densidade eletrônica entre os núcleos e o elétron interage muito com ambos os núcleos, fazendo com que a energia da molécula seja mais baixa que a energia dos átomos separados, ocorrendo a formação de um OM ligante. No segundo caso, a combinação linear acarreta num aumento da energia, ou seja, uma diminuição na densidade eletrônica entre os núcleos contribuindo para uma redução na coesão dos núcleos, ocorrendo a formação de um OM antiligante.

Se o orbital molecular tiver simetria cilíndrica em relação ao eixo comum aos dois núcleos, os OM's são chamados sigma ( $\sigma$  para ligante e,  $\sigma^*$  para

antiligante). A ligação formada desta maneira é denominada  $\sigma$  e, um elétron que ocupa este orbital denominado elétron  $\sigma$  [4, 5, 7]. Os orbitais s, p, d ou f, podem formar este tipo de ligação.

Para o carbono, elemento do segundo período da tabela periódica, presente em uma cadeia polimérica, os OM's são gerados a partir de orbitais atômicos 2s e 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ). Sabe-se que todos os orbitais com simetria apropriada contribuirão para a formação de um OM. A ligação  $\sigma$  é formada pela combinação dos orbitais 2s e  $2p_z$ , pois possuem geometria cilíndrica.

Já os orbitais  $2p_x$  e  $2p_y$  são perpendiculares ao eixo internuclear e só se superpõem lateralmente, podendo ser também construtivamente ou destrutivamente, formando OM's chamados de pi ligante ( $\pi$ ) e pi antiligante ( $\pi^*$ ) respectivamente. A ligação química formada será chamada então ligação do tipo  $\pi$  [4, 5, 7]. Na *Figura 3*, é apresentada a formação das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  para entre átomos de carbono.



**Figura 3 - Orbitais moleculares formados a partir de dois átomos de carbono [4, 5].**

Existem casos em que as ligações duplas são formadas alternadamente, como no butadieno e, nota-se que a energia da molécula é mais baixa para um sistema em que as ligações  $\pi$  estão separadas. Este sistema é dito conjugada, a energia extra de estabilização é chamada de energia de deslocalização e as ligações são chamadas deslocalizadas. O exemplo mais simples de se “ver” esta deslocalização é a molécula do benzeno onde a energia de estabilização é ainda mais considerável do que no butadieno. Todas as moléculas aromáticas seguem o mesmo raciocínio [4, 7].

Além dos elétrons presentes na ligação, há elétrons não ligados, isto é, que não participam da ligação química e, que também ocorrem nas estruturas dos polímeros  $\pi$ -conjugados [5, 7]. Normalmente são encontrados em átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, sendo que estes elétrons ocupam um orbital chamado de orbital n, possuindo energias intermediárias às dos orbitais ligante e antiligante.

### **2.3 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS E REGRAS DE SELEÇÃO**

A transição entre um orbital e outro por um elétron é possível e ocorre com absorção ou emissão de luz na região do ultra-violeta, visível e infravermelho próximo, do espectro eletromagnético. Neste trabalho as transições mais relevantes são as que ocorrem nos orbitais de fronteira, onde recebem as designações de HOMO, orbital molecular ocupado de maior energia (designação em inglês de Highest Occupied Molecular Orbital), e LUMO, orbital molecular desocupado de menor energia (designação em inglês de Lowest

Unoccupied Molecular Orbital). Os estados de maior energia são chamados de Estados Excitados (EE, representados por um \*) e o estado de menor energia de Estado Fundamental (EF).

As transições diferem em relação à quantidade de energia necessária e em intensidade. Sabe-se, por exemplo, que as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  requerem menos energia do que as do tipo  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  e, que a energia que foi fornecida para a excitação dos elétrons deve ser liberada para que o átomo retorne ao EF. Considerando a energia seja liberada em forma de fótons, sabe-se que para transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  os fótons estão na faixa do visível (1,5 a 3,5 eV) tendo utilidade na área onde se deseja obter emissão luminosa, que é o caso deste trabalho, mas a emissão pode ser no ultravioleta ou no infravermelho também.

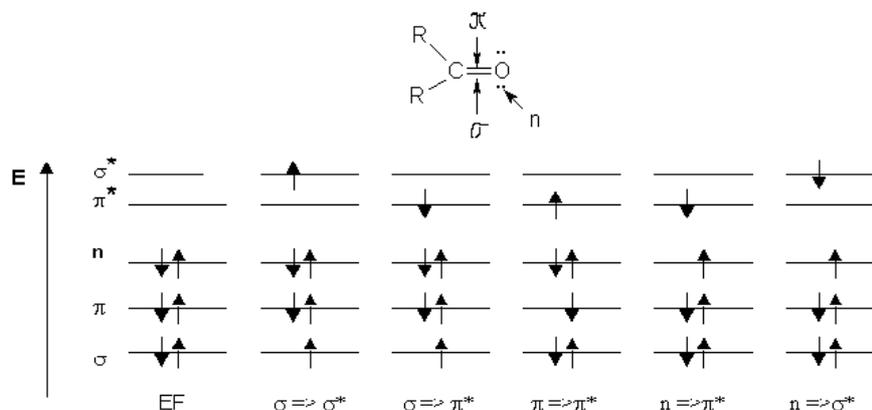
As possíveis transições eletrônicas, para os elétrons  $n$ ,  $\pi$  e  $\sigma$ , estão dispostas na *Tabela 1*.

**Tabela 1 - Possíveis transições eletrônicas dos elétrons em um polímero conjugado [7].**

| Transição                     | Onde podem ser observadas         |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | Alcanos                           |
| $\sigma \rightarrow \pi^*$    | Alcenos                           |
| $n \rightarrow \sigma^*$      | Álcoois, amins, éteres, etc.      |
| $\pi \rightarrow \pi^*$       | Alquenos, aldeídos, ésteres, etc. |
| $n \rightarrow \pi^*$         | Aldeídos, cetonas, ésteres, etc.  |

Na *Figura 4*, é apresentado um sistema onde há os três tipos de elétrons descritos. A carbonila mostrada pode ser encontrada em cetonas, ésteres, amidas, etc, variando o tipo de radical orgânico R ligado. Na mesma figura, são

apresentadas as possíveis transições eletrônicas para cada tipo de elétron e, uma comparação entre as energias necessárias para cada transição.



**Figura 4 - Níveis de energia dos OM's e transições eletrônicas para um sistema contendo elétrons do tipo  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $n$  [5, 7].**

Seria muito interessante se todas as transições ocorressem de maneira semelhante, isto é, com mesma intensidade, mas isto não ocorre. Todas as transições eletrônicas seguem regras preestabelecidas, chamadas regras de seleção [4, 7- 9].

As regras de seleção foram determinadas a partir de uma lei básica da física, a conservação do momento angular. O fóton é uma onda eletromagnética e possui uma componente magnética e outra elétrica. Para que a molécula interaja com o campo elétrico do fóton é necessário que exista um estado polarizado, isto é, que os estados EF e EE formem um dipolo e, para isso devem ter diferentes simetrias.

Sendo assim, quanto maior for a força deste dipolo, mais forte será esta transição, mais permitida ela será [10]. Estas transições são chamadas de *transições de dipolo elétrico*.

Por exemplo, uma transição de um OM  $1\sigma$  para um OA  $2\sigma$  não é permitida, porque não há um dipolo elétrico associado, devido à simetria esférica dos dois orbitais. Em compensação, a transição de um OM  $1\sigma$  para OM  $2\pi$ , por exemplo, possui um dipolo associado, o qual pode interagir com o campo elétrico do fóton. Esta é uma *regra de seleção geral*, onde:

$$\Delta\ell = +/- 1,$$

onde  $\ell$  é o número quântico do momento angular [4, 7-11].

Uma regra mais específica, conhecida como *regra de seleção de Laporte* diz que somente quando houver mudança na paridade haverá transição. Paridade é um comportamento do OM quando este sofre uma operação de inversão no seu centro de simetria. Se com a inversão a fase da função de onda do orbital manter o mesmo sinal será *par* (*g*, do alemão *gerade*) e se o sinal mudar será *impar* (*u*, do alemão *ungerade*).

Uma segunda regra muito importante a ser analisada é a variação no spin do elétron com a interação com o campo elétrico do fóton. Uma transição intensa, ou permitida, é aquela em que não há mudança na orientação no spin do elétron,

$$\Delta S = 0$$

onde  $S$  é a multiplicidade de spin. Como os fótons não têm spin não podem induzir transições que envolvam a mudança do spin. Sendo assim, uma transição de um elétron de um estado singleto (S), onde os spins estão emparelhados, para um estado tripleto (T), onde os spins não estão emparelhados, não é permitida, enquanto que uma transição  $S \rightarrow S$  é permitida. Uma mudança no spin envolve uma mudança no momento angular e

tal mudança viola a lei de conservação do momento angular. Outro aspecto a ser considerado é que quanto mais permitida for a transição, menor o tempo de vida da molécula no estado eletrônico excitado. Todas estas regras são rígidas, mas existem meios de se relaxa-las, implicando numa baixa probabilidade de ocorrência, resultando em bandas espectrais com baixa intensidade.

## 2.4 TEORIA DAS BANDAS

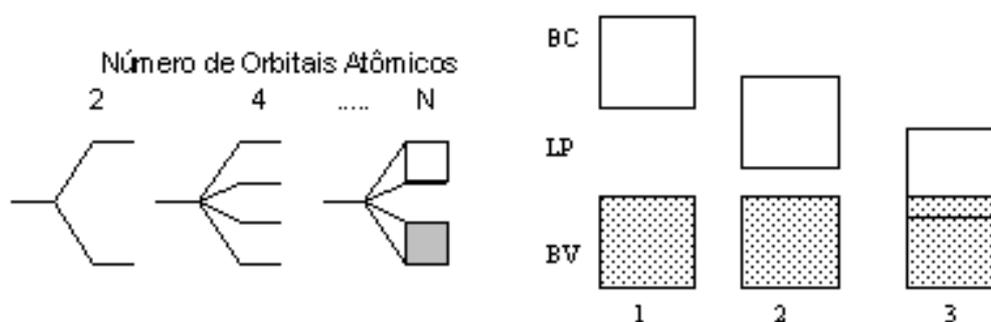
De acordo com o descrito até agora, a formação de um OM ocorre quando dois OA's se combinam. Quando novos átomos são acrescentados, um de cada vez, novos OM's são formados a partir OA's de cada átomo. Esses novos orbitais terão energias entre um orbital totalmente antiligante e um orbital totalmente ligante, isto é, os orbitais são espalhados em uma faixa contínua de energia.

Quando há a superposição de N orbitais em um sólido, ocorre quebra da degenerescência dos estados [4-7] e a formação de N orbitais moleculares se distribui uniformemente, com sua largura permanecendo finita quando N tende ao infinito, dando origem às Bandas de Valência (formadas a partir dos orbitais ligantes) e Bandas de Condução (formados a partir dos orbitais antiligantes).

Então, no EF, os elétrons se encontram na BV e, no EE alguns elétrons passam para a BC. O orbital molecular ocupado de maior energia da BV é o HOMO e, o orbital molecular desocupado de menor energia da BC é o LUMO [9, 13].

Cada OM gerado pode formar uma banda distinta das outras, sendo que cada banda formada apresenta um número muito grande de estados permitidos e uma pode estar separada da próxima por uma faixa de energia proibida, ou seja, sem estados permitidos. O tamanho desta faixa de energia proibida, chamada de lacuna (Gap em inglês), pode variar bastante, dependendo do elemento químico constituinte do sólido, podendo inclusive ser negativo, com a sobreposição de duas bandas consecutivas [4-7]. A lacuna é a medida da diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO [9, 13].

A variação nesta diferença de energia gera três comportamentos bem distintos. Quando o tamanho da lacuna é superior à 4eV, o sólido é considerado um isolante (não metais), menor que 4eV é considerado semicondutor (semimetais) e, quando temos a sobreposição das duas bandas, isto é, a BV está inserida na BC, temos um sólido condutor (metais) [4-8]. Na *Figura 5* há um esquema simplificado da disposição das bandas nestes três sistemas, isolante, semicondutor e condutor.



**Figura 5 - Formação das bandas de energia, Banda de Valência (BV), Lacuna proibida (LP) e Banda de condução (BC), a partir de n orbitais moleculares (esquerda). São mostradas também as bandas de energia para um isolante (1), semicondutor (2) e um condutor (3) (direita).**

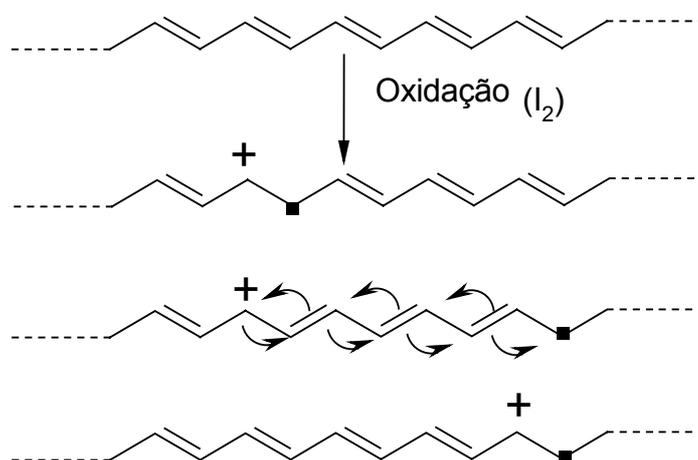
Na temperatura ambiente apenas alguns elétrons têm energia suficiente para “saltar” da BV para a BC em semicondutores, sendo que no isolante o número de elétrons que “saltam” é ainda menor. Nos polímeros conjugados, a lacuna diminui com o aumento do número de ligações do tipo  $\pi$  ( $n$  na *Tabela 2*) na molécula, pois quanto maior este número, maior será o seu comprimento de onda de absorção máximo ( $\lambda_{\text{abs}}$ ), para espectroscopia na região no ultravioleta-visível (UV-Vis), como mostrado na *Tabela 2*, onde se observa a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (ver *Figura 5*).

**Tabela 2 - Variação no  $\lambda_{\text{abs}}$  para espectroscopia na região do ultravioleta visível com a variação do comprimento de conjugação [7].**

| Absorção de UV de $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$ |                             |              |
|---|-----------------------------|--------------|
| $n$   | $\lambda_{\text{max}}$ (nm) | Energia (eV) |
| 2   | 227                         | 5.4          |
| 3   | 263                         | 4.7          |
| 6   | 352                         | 3.5          |
| 9   | 413                         | 3.0          |

Este comprimento representa o tamanho de conjugação. Portanto, se o  $\lambda_{\text{abs}}$  aumenta com o tamanho de conjugação haverá aumento também no  $\lambda$  de emissão ( $\lambda_{\text{emi}}$ ). Outra característica destes polímeros é que se pode obter uma cor específica somente com a variação de sua estrutura química [1, 11-20]. Para os polímeros conjugados, a diferença entre o HOMO e o LUMO fica entre 1,0 e 4eV, ou seja, um semicondutor. Para efeito de comparação, 1eV é aproximadamente 1240nm [9].

A partir do final da década de 70, a descoberta de que, sob certas condições, a condutividade elétrica de polímeros totalmente conjugados pode dar um salto de até 15 ordens de grandeza, através de um processo chamado de dopagem chamou a atenção da comunidade científica [2, 3]. Para o poliacetileno (PA), as ligações deslocalizadas, que em geral estão presentes em todas as moléculas onde se podem desenhar estruturas ressonantes com as múltiplas ligações localizadas em diferentes lugares, sugerem que pode ocorrer um movimento de elétrons em zig-zag ao longo da cadeia polimérica [1-3, 13]. Quando o PA é oxidado com iodo molecular ( $I_2$ ) cria-se um defeito do tipo cátion radical (polaron) que pode se deslocar com muita facilidade ao longo da cadeia. São mostrados na *Figura 6*, os mecanismos de oxidação por  $I_2$ , o deslocamento do polaron junto com a migração dos pares de elétrons ao longo da conjugação.



**Figure 6 - Migração de um cátion radical (polaron) no PA, ao mesmo tempo que ocorre a migração dos elétrons localizados nas duplas ligações [2].**

Isto fez com que sua condutividade tivesse valores próximos da condutividade do cobre [2, 13]. Os cientistas responsáveis por este trabalho, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e, Hideki Shirakawa foram agraciados com prêmio Nobel em química no ano de 2000. Dentro da classe de polímeros  $\pi$ -conjugados, estão os polímeros eletroluminescentes [1, 5, 6, 11-18], que emitem luz a partir de uma diferença de potencial (ddp). Para que o polímero seja eletroluminescente, há a necessidade de possuir semicondutividade e de emitir fotoluminescência.

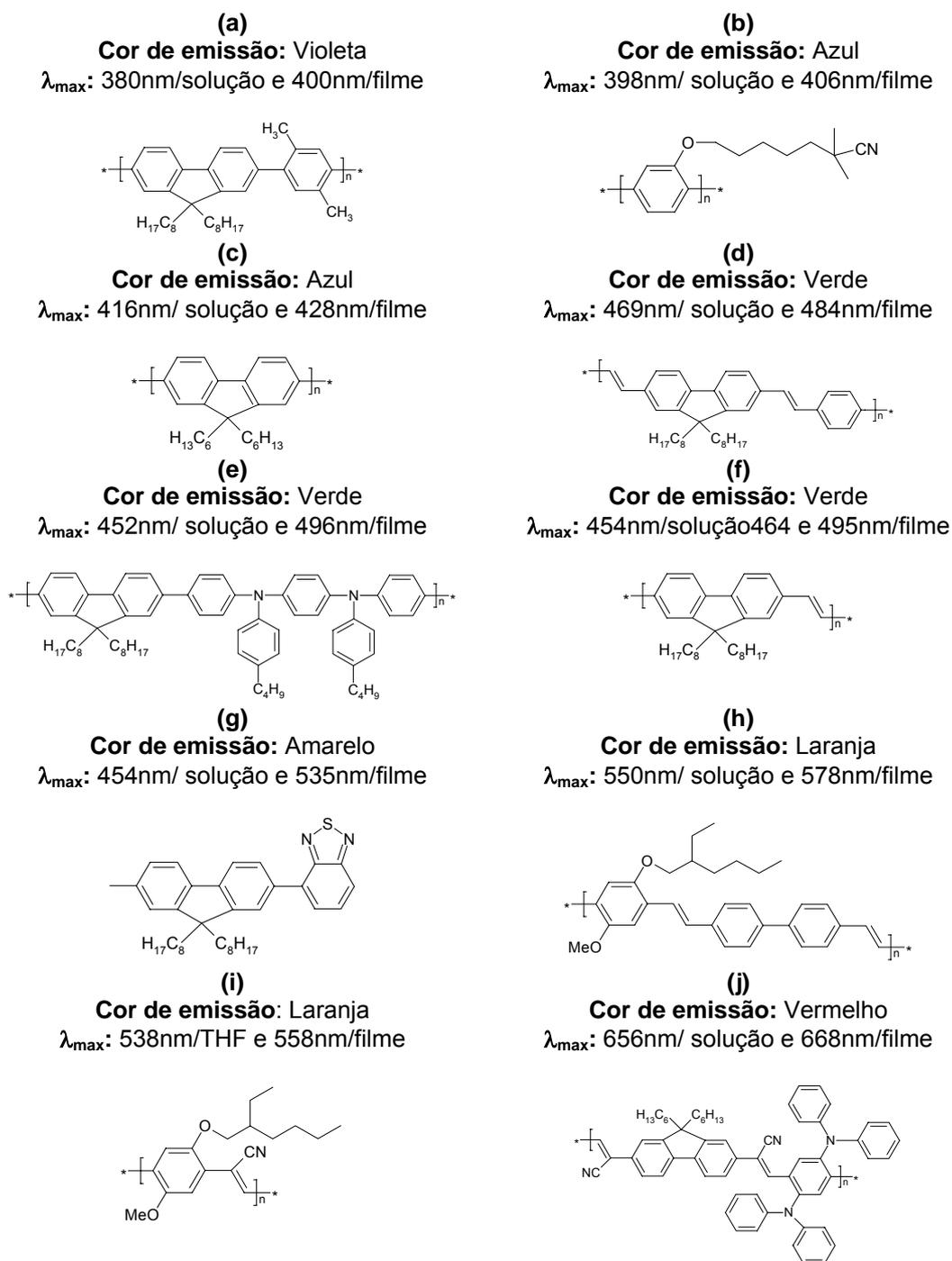
## 2.5 ESTRUTURA DOS POLÍMEROS $\pi$ -CONJUGADOS

### 2.5.1 Efeito da micro-estrutura na emissão de fluorescência

Conforme revisto nos tópicos anteriores, as cores de emissão estão relacionadas com o comprimento da conjugação da cadeia polimérica e, isto pode ser variado somente com a variação na estrutura do polímero, como mostra a *Figura 7*. Todos os polímeros apresentados nesta figura são comercializados.

Como se pode observar, somente com a variação do(s) monômero(s) há uma variação bem representativa na emissão de fluorescência [*Figura 7* (a), (c), (f) e (g)].

Outra observação é que na presença de ligações duplas entre os anéis aromáticos há um aumento no comprimento de onda de emissão máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ), portanto, um aumento na conjugação [*Figura 7* (c) e (f)].



**Figura 7 - Estrutura, emissão de fluorescência em solução e em estado sólido e, nomenclatura de polímeros  $\pi$ -conjugados comercializados [20].**

Os efeitos da dupla ligação e da variação do co-monômero na emissão se devem a distorções que ocorrem nas cadeias poliméricas. Como a química

dos polímeros é uma ciência relativamente nova, uma explicação para este fato foi procurada em outras áreas da química. Da teoria dos complexos sabe-se que qualquer estrutura molecular não linear que se encontre num estado degenerado será instável e sofrerá algum tipo de distorção para diminuir sua simetria e afastar a degenerescência. Essa distorção é chamada de *Efeito de Jahn-Teller* [21-23].

A estrutura molecular não precisa necessariamente ser degenerada, como é o caso das BV e BC formadas pelos átomos de carbono em uma cadeia polimérica, onde os OM's possuem energias muito semelhantes, isto é, mesmo que as energias sejam muito semelhantes a molécula irá sofrer torção. Este efeito é chamado de *Efeito de Jahn-Teller de segunda ordem* para moléculas e, *Distorção de Peierls* para sólidos [21-24].

Estes efeitos é que causam uma não continuidade da conjugação no polímero, ou seja, a conjugação ficará restrita a certos comprimentos, o que é diferente de uma conjugação confinada (*Figura 1c* no item 2.1). Se a torção for muito forte há a restrição da conjugação, embora a estrutura seja totalmente conjugada, isto é, não haverá ressonância devido ao desvio da planaridade, sendo que dentro da mesma cadeia, é possível a existência de vários tamanhos de segmentos conjugados. Sendo assim o que observamos afinal representa uma "média destes segmentos". Se estes efeitos não existissem, tanto a absorção como a emissão, ocorreriam em comprimentos de onda bem maiores dos que são observados na prática.

A distorção só ocorre na realidade quando há uma vantagem significativa de energia [24]. Para polímeros com duplas ligações conjugadas,

este efeito é menos pronunciado que em polímeros com ligações simples entre anéis aromáticos, pois há um maior afastamento dos hidrogênios dos anéis, que por si só já diminui a distorção. Além disso, para os anéis aromáticos conjugados, a mudança na estrutura do co-monômero pode aumentar ou diminuir a *distorção de Peierls*, isto é, algumas moléculas sofrem mais o efeito do que outras, o que explica, em parte, a variação nas características de emissão.

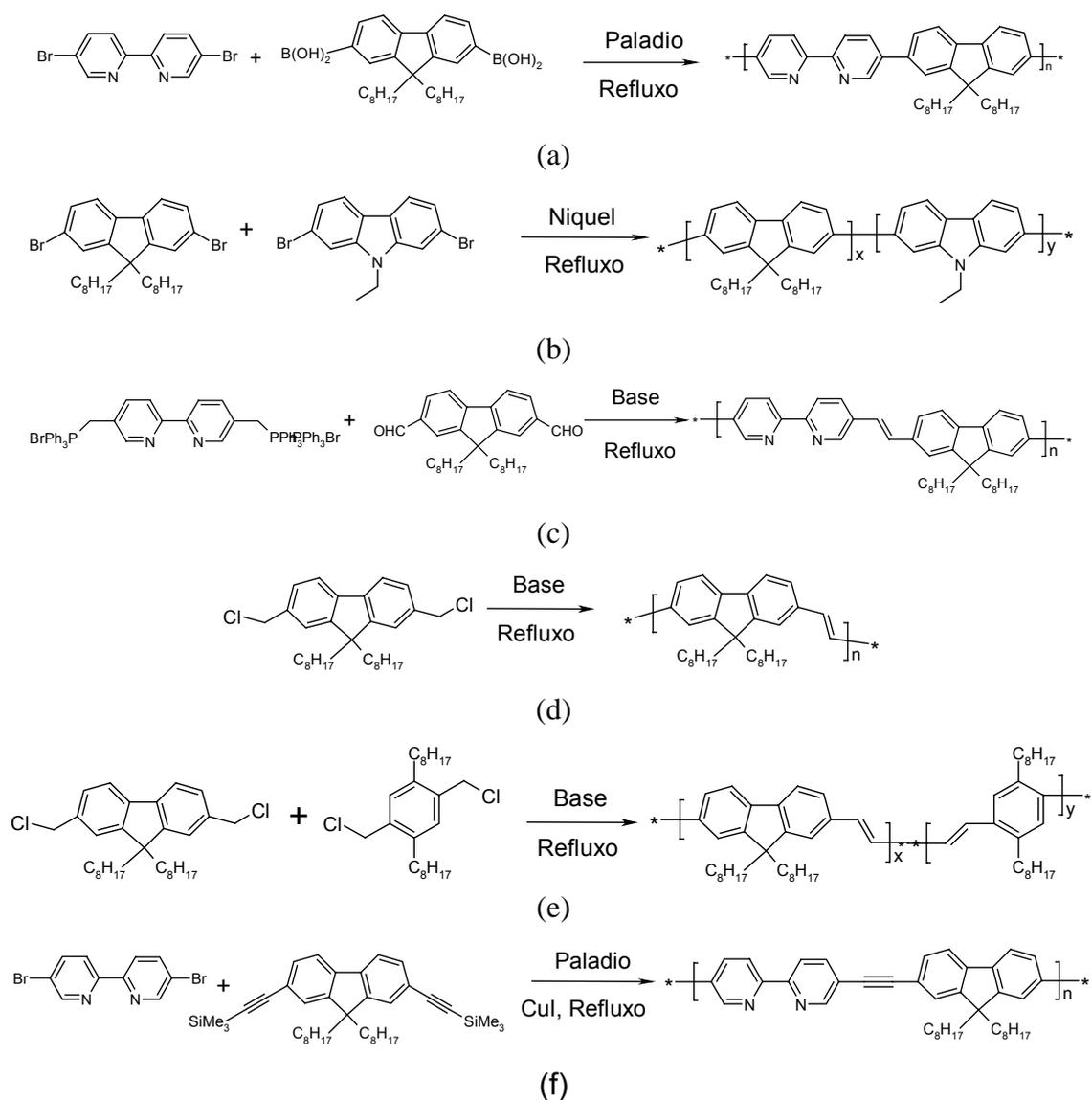
Todos os polímeros apresentados na *Figura 7* apresentam segmentos alifáticos em sua cadeia lateral. Estes segmentos têm por finalidade fazer com que estes polímeros sejam solúveis em solventes orgânicos como clorofórmio e tetrahidrofurano, que são voláteis, facilitando a confecção de filmes e por isso muito utilizados na construção de dispositivos. Sabe-se que o tamanho destes segmentos também altera as propriedades ópticas, podendo deslocar os espectros de emissão e absorção, novamente devido à *distorção de Peierls*.

### **2.5.2 Rotas sintéticas para produção de polímeros $\pi$ -conjugados**

Os polímeros  $\pi$ -conjugados podem ser obtidos por várias rotas sintéticas [1, 5, 11-19]. Uma conjugação é obtida com ligações arila-arila, dupla-dupla, dupla-arila ou tripla-tripla ou tripla-arila. As principais rotas de síntese de polímeros conjugados estão apresentadas na *Figura 8*.

Polímeros contendo somente anéis aromáticos na cadeia principal ficam restritos a emissão de luz azul, pois a conjugação não se estende devido à *Distorção de Peierls* ao longo da cadeia polimérica, como foi descrito acima.

Este tipo de síntese envolve normalmente catalisadores organometálicos. Uma das rotas mais conhecidas para este tipo de polímero é a rota de acoplamento de Suzuki (*Figura 8a*), que envolve a reação entre um haleto orgânico e um composto borado catalisado por paládio.



**Figura 8 - Exemplos de diferentes rotas para a síntese de polímeros conjugados: (a) acoplamento Suzuki [1, 11, 14, 15, 17, 19], (b) acoplamento Yamamoto [1, 14], (c) Wittig [1, 5], (d) e (e) Gilch [1, 18] e, (f) Heck [1, 11].**

Outra rota muito utilizada pelos cientistas é o acoplamento Yamamoto (*Figura 8b*), que envolve a reação entre haletos orgânicos catalisados por níquel [1, 15-17, 19].

Existem outras reações que também utilizam metais para formação dos polímeros conjugados. As mais utilizadas, no entanto, são as de Suzuki e Yamamoto devido aos bons resultados que fornecem. Normalmente a quantidade de catalisador utilizada é aproximadamente 1 a 2% molar, em relação ao(s) monômero(s). Para evitar a presença do catalisador nas pontas das cadeias, é comum a utilização de monômeros monofuncionais para finalização de cadeia. Além disso, a purificação destes polímeros obedece a uma série de etapas, como precipitações e extrações, algumas repetidas várias vezes, a fim de extrair todo, ou pelo menos boa parte deste catalisador.

A síntese de polímeros contendo duplas ligações tem sido muito explorada deve-se ao fato do primeiro polímero a apresentar eletroluminescência ter sido poli(p-fenileno vinileno) (PPV). A rota de Wittig é uma das mais encontradas na literatura para produção de duplas ligações, e envolve a reação de um di-aldeído com di-(sal de fosfônio) em meio básico (*Figura 8c*). Produz polímeros perfeitamente alternados e é uma síntese bem conhecida [1, 5]. A rota de Gilch também é muito utilizada, e baseia-se na reação entre monômeros haleto-metilados em meio básico (*Figura 8d e 8e*). Quando se usa mais do que um monômero, obtém-se um polímero totalmente estatístico, ao contrario da estrutura perfeitamente alternada produzida com a rota de Wittig [1, 11, 18].

Polímeros com triplas ligações são raramente produzidos para confecção de LED's, devido ao fato deste tipo de ligação apresentar algumas características negativas, como a diminuição da conjugação, pois a tripla ligação é mais curta que do que as ligações duplas, a cadeia polimérica tem menor solubilidade produzindo baixas massas molares (o polímero pode precipitar prematuramente no meio reacional) e, além disso o fato da tripla ligação ser muito reativa favorecendo a formação de ligações cruzadas entre as cadeias [5, 7]. Como exemplo de polímero com tripla ligação conjugada pode-se utilizar a rota de Heck, que também utiliza catalisador de paládio e produz copolímeros com estrutura perfeitamente alternada [1, 11].

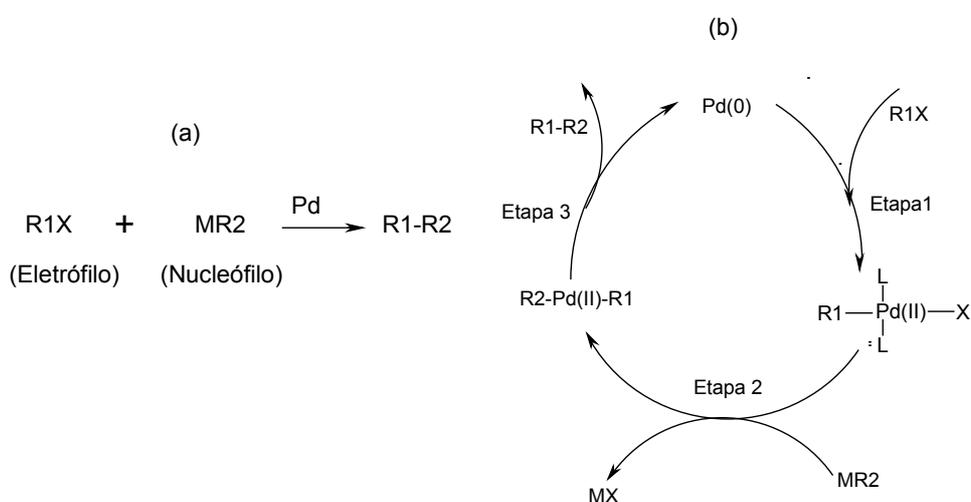
Os monômeros são preparados principalmente por substituição eletrofílica aromática (SEAr) com bromo ou iodo e, substituição nucleofílica 2 (SN2), utilizando haletos orgânicos (brometos ou iodetos normalmente) [1, 5, 7, 25-26].

### **2.5.3 Polimerização via acoplamento Suzuki**

Para formação de ligações C-C entre arilas, as rotas mais conhecidas são as de Sittle, Heck, Yamamoto e Suzuki [1, 11-19]. Para esta última em especial, a reação é catalisada por paládio (Pd). Esta rota foi publicada pela primeira vez em 1979, por Akira Suzuki, e desde então muitas aplicações têm sido apresentadas. Devido à sua seletividade reacional, é muito empregada na área farmacêutica, síntese de polímeros, entre outras. Na *Figura 9* é

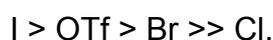
apresentado o esquema simplificado da rota de acoplamento Suzuki e, seu ciclo de oxi-redução.

As duas classes de compostos apresentados na *Figura 9a* são: um haleto orgânico (R1X), onde X pode ser Cl, Br ou I, ou um Triflato (OTf) e R1 é um radical orgânico aromático e, um organoborado (MR2), onde M pode ser um ácido ou éster borônico e, R2 é um radical orgânico aromático [15, 16].



**Figura 9 - (a) Reação geral para o acoplamento Suzuki; (b) Ciclo oxi-redutivo de uma reação de acoplamento [15, 16].**

A reatividade para X segue a seguinte ordem:



Já para MR2 a ordem depende muito do meio reacional (básico ou ácido), solvente e temperatura, além da estrutura do organoboro (aril-boro, alquil-boro, etc). Um grande número de catalisadores de paládio (Pd) pode ser utilizado, mas o tetrakis-trifenilfosfina paládio (II), Pd[P(Ph)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> tem sido o mais explorado. Outros ligantes também são eficientes, desde que se apresentem estáveis ao ar, isto é, possam ser manuseados, e que sejam reduzidos para a forma ativada do complexo Pd(0). Normalmente varia-se a estrutura dos

ligantes para cada tipo de acoplamento. A ordem de reatividade decresce conforme o tipo de acoplamento [14-19]:

diaril > (alquil)aril > dipropil > dietil > dimetilpaládio (II)

Para que ocorra uma polimerização é necessário que os dois monômeros sejam ambos bifuncionais, dessa forma garantindo o crescimento cadeia. Trata-se de uma policondensação, gerando uma estrutura perfeitamente alternada em copolímeros, pois cada haleto irá reagir somente com um boronado, tornando a reação bastante seletiva, isto é, independentemente da existência de outras funções orgânicas na molécula, o acoplamento irá ocorrer somente entre o C-Br com o C-B.

Como todo ciclo catalítico envolvendo catalisadores à base de metais de transição, há três etapas básicas no processo, mostradas na *Figura 9b*:

1. Adição oxidativa (Etapa 1);
2. Transmetalção (Etapa 2);
3. Eliminação redutiva (Etapa 3).

De acordo com a *Figura 9*, percebe-se que há varias mudanças de número de oxidação (Nox) do metal ao longo do ciclo, o que é uma outra característica da reação, a de o metal ser capaz de mudar temporariamente seu estado de oxidação.

Antes do início do ciclo, o catalisador tem Nox +2, sofrendo redução pela presença de ácido borônico no meio reacional para Pd(0), que complexa com o haleto de arila, numa adição oxidativa, Etapa 1. Na Etapa 2, ocorre uma troca de ligantes, ou transmetalção, sem a mudança no Nox do metal. A última etapa do ciclo é a eliminação redutiva, Etapa 3, gerando o produto desejado,

regenerando o catalisador Pd(0). Os mecanismos de adição oxidativa e eliminação redutiva são bem conhecidos, mas a transmetalção depende do organometálico utilizado, das condições de reação, etc., sendo um pouco difícil sua interpretação. Sendo assim, independente do tipo de metal utilizado para sua reação, as etapas básicas serão as mesmas [15, 16].

Os acoplamentos Suzuki são relativamente insensíveis a impedimentos estéricos. A reação ocorre na presença de água e base, e desta maneira requer um co-solvente que seja miscível com a água e que também seja fracamente coordenado, como por exemplo THF e acetona [19].

Especificamente, no caso deste trabalho, a rota consiste na policondensação dos monômeros 5,5'-dibromo-2,2'-dipiridil com 1,4-diácido-borônico-2,5-dihexiloxi-benzeno, na presença de uma base e utilizando THF como solvente.

## 2.6 LUMINESCÊNCIA DE POLÍMEROS $\pi$ -CONJUGADOS

Luminescência é uma propriedade resultante de fenômenos eletro-ópticos, muito importante no desenvolvimento de novos materiais e tecnologias. Existem várias formas de luminescência, como a fotoluminescência, em que a excitação ocorre por absorção de luz (ultravioleta, visível ou infravermelha) por uma molécula, a eletroluminescência, que obtém luz a partir da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) diretamente no material [1]. Corpos quentes como a brasa, são auto-luminosos somente devido a sua temperatura elevada e são chamados *incandescentes* [9]. Existem outros modos de emissão, mas o que diferencia uma forma de

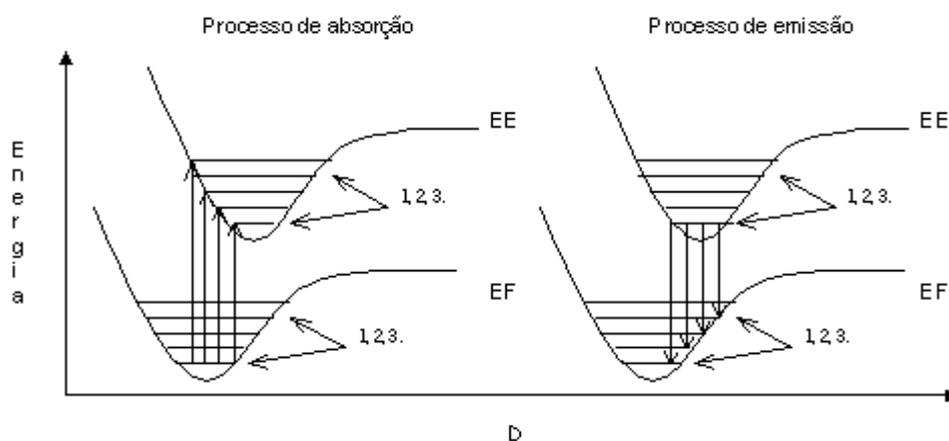
emissão da outra é somente a forma de excitação. Quando se tem um sistema emitindo luz continuamente, é necessário que uma fonte externa supra esta energia [4- 9].

A absorção de energia é a transição eletrônica do EF para o EE , sendo um pré-requisito para a luminescência [27]. Esta transição é um processo quantizado, isto é, absorve somente quantidades discretas de energia, passando de um estado de menos energético, para outro de energia maior [4, 7-9, 21-23, 27-29]. Antes da absorção, a molécula encontra-se no EF, no nível vibracional menos energético.

As transições vibracionais e rotacionais de uma molécula também são quantizadas, existe uma diferença de energia entre estas duas transições. O espaçamento entre os estados rotacionais é muito pequeno, não aparecendo na forma de bandas bem resolvidas. Já as transições vibracionais envolvem espaçamentos um pouco maiores entre os níveis de energia, podendo ser encontradas na forma de bandas resolvidas, se a resolução dos equipamentos onde são obtidos os espectros, de absorção ou emissão, for maior que a separação entre os estados vibracionais [4, 9, 27-29].

Sabe-se que “os núcleos são mais pesados que os elétrons e, portanto, mais lentos. Em virtude disso uma transição eletrônica ocorre com maior rapidez ( $\sim 10^{-15}$  segundos) do que núcleos, pois seu movimento vibracional é mais lento ( $\sim 10^{-12}$  segundos)”. O princípio de Franck-Condon leva em consideração este princípio [4, 9, 28, 29], isto é, a situação dos núcleos permanece inalterada durante uma transição eletrônica e, para isso a transição deve ocorrer verticalmente, como mostra a *Figura 10*.

De acordo com a visão quântica, antes da absorção os núcleos estão em equilíbrio com a separação entre si, a molécula está no estado vibracional de menor energia do EF e, este estado possui uma função de onda correspondente. A transição ocorre para um estado vibrônico do EE com uma função de onda mais parecida possível com a função do EF. Portanto, ocorre sem alteração na geometria molecular e a distância internuclear se mantém praticamente a mesma (*Figura 10*) [4, 9, 28, 29].



**Figura 10 - Transições eletrônicas de acordo com o princípio de Franck-Condon. D é a separação interatômica dos núcleos em relação à energia potencial; 1,2,3... são estados vibracionais para os estados fundamental (EF) e excitado (EE).**

Observando a *Figura 10*, nota-se que a estrutura do espectro de absorção depende da estrutura vibracional EE e o espectro de emissão depende da estrutura vibracional do EF. Pode-se observar que tanto a absorção como a emissão, podem possuir bandas largas dependendo do espaçamento de seus estados vibrônicos. O destino das moléculas excitadas pode ser tanto um processo físico como um processo químico [28]. No presente trabalho, somente os processos físicos são de interesse.

De acordo com Birks [28], existem diversos mecanismos de desativação até que a molécula retorne ao EF, onde os elétrons estão distribuídos de acordo com o princípio de exclusão de Pauli (são antiparalelos) [4-9, 28, 29].

Um elétron excitado pode assumir duas formas: antiparalela ao elétron que permaneceu no EF, com isso o EE é um singleto (S), ou paralelo, tendo um EE no estado tripleto (T). A transição  $S_0 \rightarrow T_1$  não pode ocorrer diretamente, pois é proibida pela regra de spin ( $\Delta S = 0$ ). O que ocorre é uma conversão intersistema (CIS), isto é, uma transição não radiativa entre estados diferentes, isoenergética e com inversão de spin [5-7, 28, 29].

Este CIS só ocorre quando há um *acoplamento spin-órbita*, que é uma interação magnética entre o *momento magnético do spin (S)* e do *momento angular orbital (L)*, que “quebra” a regra de spin. É importante a distinção entre o estado singleto S com o momento magnético de spin **S**. Na presença de átomos um pouco mais pesados, (o enxofre já é considerado pesado), há um maior acoplamento spin-órbita. Estes átomos agem diminuindo a emissão de fluorescência, que diminui o rendimento quântico de emissão  $S_1 \rightarrow S_0$ , uma propriedade essencial estudada nesta dissertação [4-6].

De acordo com a regra de Hund a configuração com o maior número de elétrons não emparelhados é a mais estável, portanto, o estado T, onde os elétrons estão desemparelhados, é mais estável que o S correspondente, onde os elétrons estão emparelhados. Quando os elétrons têm spins paralelos (estado T),  $M_s$  pode assumir três combinações, +1, 0 e -1 e, quando os elétrons estão emparelhados (estado S), o  $M_s$  pode assumir somente uma combinação que é igual a 0 (zero) [4-7, 22, 28, 29]. Portanto, os elétrons

podem assumir quatro combinações diferentes, e vem daí a máxima probabilidade de 25% para que a fluorescência ocorra.

Quando há transição eletrônica do estado T para o EF, que é S, ocorre a fosforescência. Quando a transição ocorre do EE  $S_1$  para o EF  $S_0$  há a fluorescência. Novamente, pelas regras de seleção apresentadas, a fosforescência é proibida. Mas da mesma forma que para a transição entre  $S_1$  e  $T_1$ , na transição  $T_1 \rightarrow S_0$  também haverá um acoplamento spin-órbita, que pode garantir uma quebra na regra de spin.

A conversão interna (CI), que é uma transição isoenergética, mas sem a inversão do spin ocorre com mais facilidade do que CIS, pois é permitida por spin. Outro processo que pode ocorrer é a relaxação vibracional (RV), dentro de um estado eletrônico de mesma energia, gerando calor. Quando uma molécula é promovida para um EE, ela imediatamente perde alguma energia por RV.

Devido a esta perda de energia, a emissão sempre terá menor energia do que a consumida para excitar a molécula. Esta diferença de energia é chamada de deslocamento Stokes (*Stokes-shift*) [9, 28-29]. Quanto maior este deslocamento maior será a mudança na geometria da molécula do EF em comparação com o EE [28].

No diagrama apresentado na *Figura 11*, conhecido como *diagrama de Jablonski*, podem ser agrupados numa só figura todos os processos, radiativos e não-radiativos descritos até agora. Como não poderia ser de outra forma, todos estes processos seguem a regra seleção de spin, isto é, quanto mais permitido o processo, menor o  $\tau$ , como mostra a *Tabela 3*.

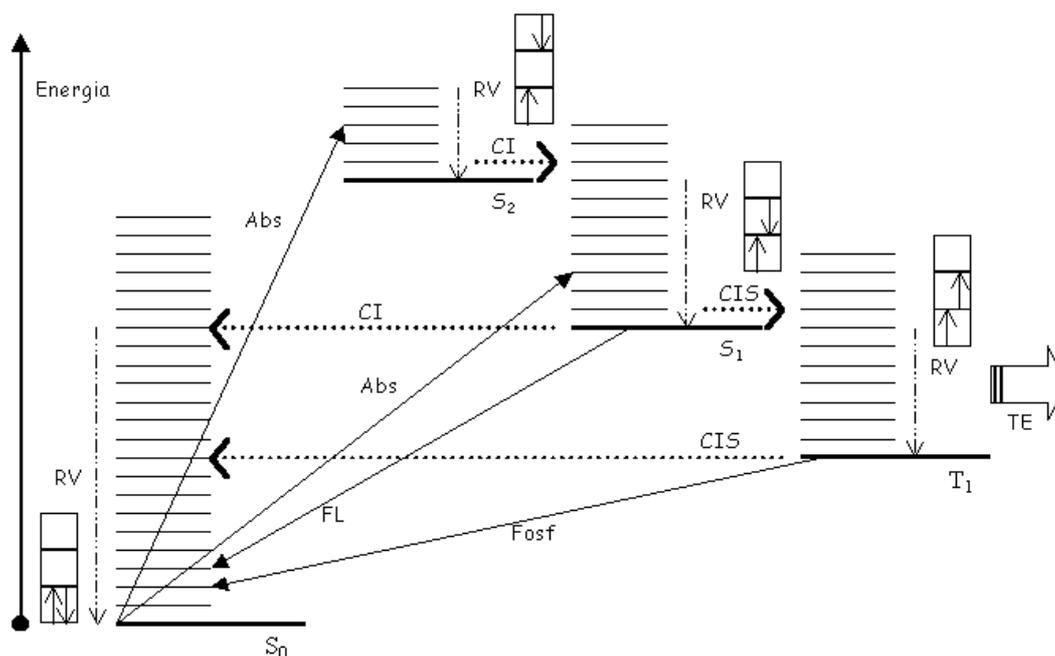


Figura 11 - Digrama de Jablonski. Abs: absorção de energia; CI: conversão interna; CSI: cruzamento intersistema; Fosf: emissão de fosforescência; FL: emissão de fluorescência; RV: relaxação vibracional; TE: transferência de energia.

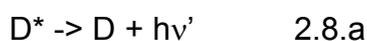
Tabela 3 - Tempos de vida de estados eletronicamente excitados ( $\tau$ , em segundos) de processos fotofísicos que envolvem estados de energia excitados, de acordo com a Figura 11.

| Processo    | Notação                              | $\Delta S$ (permissão) | $\tau$ (s)            |
|-------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| <b>Abs</b>  | $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$         | 0 (permitida)          | $10^{-15}$            |
| <b>FL</b>   | $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$         | 0 (permitida)          | $10^{-7} - 10^{-9}$   |
| <b>Fosf</b> | $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$         | 1 (proibida)           | $10^{-1} - 10^{-4}$   |
| <b>CSI</b>  | $S_1 \rightarrow T_1 + \text{calor}$ | 1 (proibida)           | $10^{-3} - 10^{-6}$   |
| <b>CI</b>   | $S_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$ | 0 (permitida)          | $10^{-13} - 10^{-11}$ |
|             | $S_2 \rightarrow S_1 + \text{calor}$ |                        |                       |
| <b>RV</b>   | $S_1 \rightarrow S_1 + \text{calor}$ | 0 (permitida)          | $10^{-15} - 10^{-12}$ |
|             | $S_0 \rightarrow S_0 + \text{calor}$ |                        |                       |
|             | $T_1 \rightarrow T_1 + \text{calor}$ |                        |                       |

## 2.7 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Conforme discutido no item 2.6, existem vários mecanismos de desativação do estado excitado de uma molécula. Quando temos a promoção de uma molécula do EF para o EE e, esta transição teve como fonte de energia o decaimento de uma segunda molécula, há uma transferência de energia eletrônica, ou simplesmente uma transferência de energia (TE) [5, 9, 28-30].

A molécula que fornece a energia é o doador (D) e a que recebe a energia é o receptor (R). Existem duas maneiras de se transferir energia, *radiativa* e *não radiativa*. O mecanismo básico para a TE *radiativa* consiste na emissão de um quantum de luz pelo doador que está no EE (2.8.a), e absorção deste quantum de luz pelo receptor, que está no EF (2.8.b). Este processo depende da distância entre D e R [22, 23].



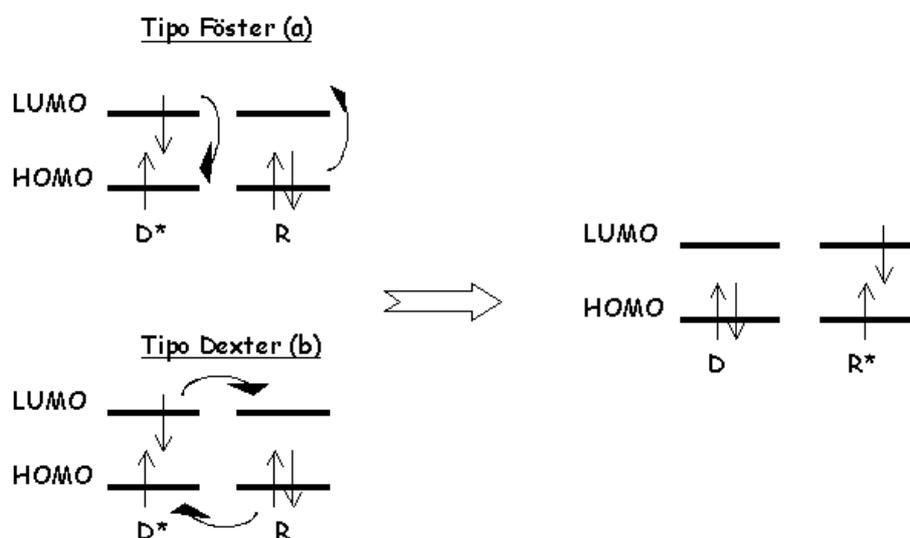
Para TE *não radiativa*, há duas maneiras de se explicar esta transferência, considerando-se uma atração *coulombica* ou em termos de *troca de elétrons* entre D e R. Na *Figura 12*, há uma ilustração mostrando a diferença entre estes dois mecanismos.

O mecanismo coulombico, também chamado de TE do tipo Förster [22, 23, 29], tem atuação à longa distância ( $\sim 100\text{\AA}$ ), não requer contato físico entre D e R, mas necessita de sobreposição dos espectros de emissão do D e absorção do R, é uma interação dipolo-dipolo. Um fato relevante é que, D e R devem ter suas transições permitidas pelas regras de seleção. Este tipo de TE

pode ser visualizado como um sistema antena - transmissor, isto é, uma absorve a energia (D) e a transfere para outra (R).

O outro mecanismo de TE, a *troca de elétrons*, colisional ou TE do tipo Dexter [22, 31], difere do Förster na necessidade de colisão entre os participantes do processo, daí o nome, pois envolve sobreposição de orbitais entre D e R e na distância necessária para que ocorra ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ). A sobreposição pode ser obtida com uma ligação entre os participantes. É uma dupla troca de elétrons entre D e R.

A TE deve obedecer à regra de seleção de spin. Um exemplo típico do mecanismo *troca de elétrons* é a extinção dos estados tripletos pelo oxigênio, que tem EF tripleto.



**Figura 12 - Mecanismos de TE. (a) Tipo Förster ou coulombico. (b) Tipo Dexter ou de troca de elétrons.**

Para concluir, a TE representa uma ferramenta para se obter informações sobre os estados excitados das moléculas e reações [22].

## 2.8 FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

Foram discutidos até agora os vários tipos de transições que podem ocorrer em moléculas orgânicas, se estas são permitidas ou não, e foi apresentada uma tabela com alguns tempos de vida no estado eletronicamente excitado (*Tabela 3*).

Para cada processo fotofísico existe  $\tau$  associado, e esse tempo pode ser determinado a partir de uma técnica, chamada fluorescência resolvida no tempo (FRT). Dependendo da resolução do equipamento podem-se determinar tempos da ordem de  $10^{-12}$  segundos [8, 9]. Quando se tem um centro responsável pelas transições, considera-se um processo de primeira ordem, dois centros, segunda ordem, e assim sucessivamente.

Esta técnica leva em consideração o  $\tau$  de cada processo, definido mais especificamente como “o tempo para a intensidade de luminescência no estado estacionário decair para  $1/e$ , ou 0.368, da intensidade original (onde  $e$  é a base neperiana e vale 2,71)” [8]. Esta afirmação é válida somente se o processo é de primeira ordem.

Outra maneira de se descrever um processo de decaimento radiativo baseia-se em taxas de transição ( $k_i$ ), isto é, para cada processo há uma taxa de transição associada à cinética do processo [32]. Estas taxas também obedecem às regras de seleção apresentadas no item 2.3, portanto, quanto mais permitido o processo, maior a taxa.

Na *Tabela 4*, é mostrada a nomenclatura referente a cada processo ilustrado na *Figura 11*.

**Tabela 4 - Nomenclatura referente às taxas de transição eletrônica ( $k_i$ ) e tempo de vida do estado eletronicamente excitado ( $\tau_i$ ) de processos fotofísicos, de acordo com a Figura 11.**

| Processo    | Notação                              | Taxa ( $k_i$ ) | Tempo ( $\tau_i$ ) |
|-------------|--------------------------------------|----------------|--------------------|
| <b>Abs</b>  | $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$         | $k_{abs}$      | $\tau_{Abs}$       |
| <b>FL</b>   | $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$        | $k_{FL}$       | $\tau_{FL}$        |
| <b>Fosf</b> | $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$       | $k_{Fosf}$     | $\tau_{Fosf}$      |
| <b>CSI</b>  | $S_1 \rightarrow T_1 + \text{calor}$ | $k_{CSI}$      | $\tau_{CSI}$       |
| <b>CI</b>   | $S_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$ | $k_{CI}$       | $\tau_{CI}$        |

O tratamento matemático para esta técnica é relativamente simples, o que a torna mais atrativa. Considerando-se uma cinética de primeira ordem, tem-se matematicamente o seguinte:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -k_i[M^*] \quad 2.9.a$$

$$\frac{d[M^*]}{[M^*]} = -k_i dt \implies \ln[M^*] - \ln[M_0^*] = -kt \quad 2.9.b$$

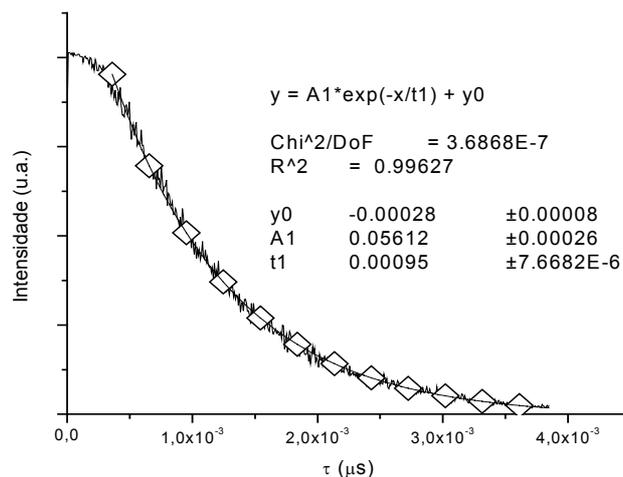
$$\ln \frac{[M_0^*]}{[M^*]} = k_i t \quad 2.9.c$$

onde  $[M^*]$  é a concentração de do estado eletrônico excitado,  $[M_0^*]$  é a concentração de do estado eletrônico fundamental,  $k_i$  é a taxa de transição eletrônica e  $t$  é o tempo de vida do estado eletronicamente excitado.

Quando  $[M_0^*]/[M^*]$  é igual ao neperiano  $e$ , tem-se que:

$$\ln[e] = 1 = k_i \tau \quad 2.9.d$$

O gráfico típico obtido para esta técnica, ilustrado na *Figura 13*, é uma exponencial.



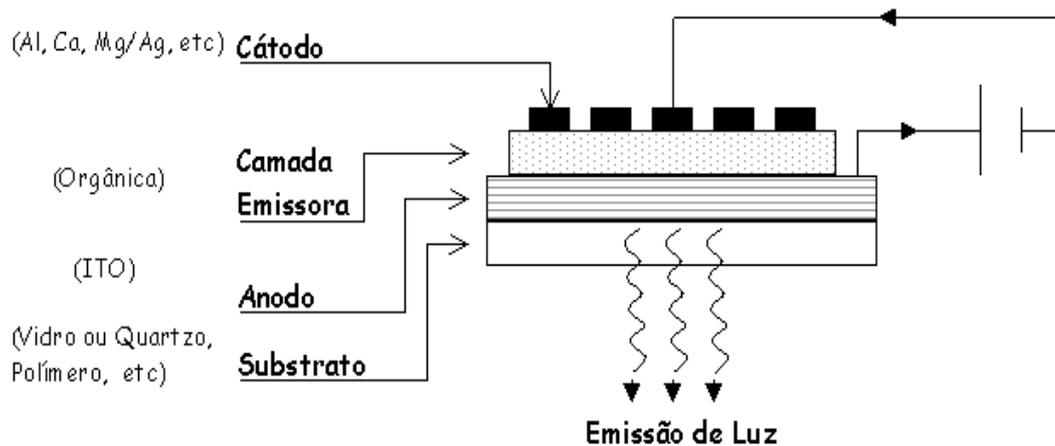
**Figura 13 - Tempo de vida no estado eletronicamente excitado para o  $\text{Eu}^{3+}$  presente no complexo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  no estado sólido. Linha: Medida experimental; Símbolo: Ajuste exponencial da curva feito no software Origin 6.1, com  $\tau$  de 959  $\mu\text{s}$ .**

Assim, para se determinar o  $\tau$  basta fazer um ajuste exponencial ao gráfico, desde que se possa considerar que o decaimento seja exponencial.

## 2.9 ELETROLUMINESCÊNCIA DE MATERIAIS ORGÂNICOS

### 2.9.1 LED's, OLED's e PLED's

A eletroluminescência (EL) de materiais orgânicos é conhecida desde o início da década de 1960 [33]. Conforme mencionado, a eletroluminescência é obtida com a aplicação de uma diferença de potencial a partir da construção de um Dispositivo Emissor de Luz (Light Emitting Device, LED). O esquema básico de um dispositivo é apresentado na *Figura 14*, onde a camada emissora pode ser inorgânica (ILED) ou orgânica, que por sua vez pode ser polimérica (PLED) ou molecular (OLED).

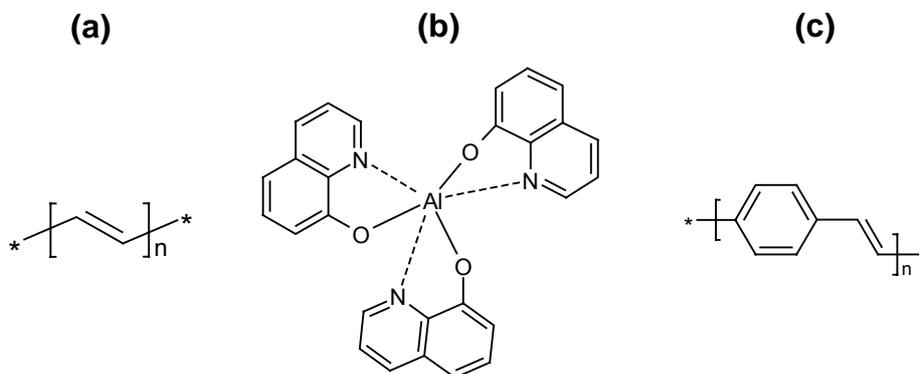


**Figura 14 - Esquema de um dispositivo emissor de luz (LED) monocamada, isto é, uma camada responsável tanto pela condução de eletricidade como pela emissão de luz.**

A construção destes LED's depende basicamente da camada emissora, do cátodo, que pode ser alumínio, cálcio ou magnésio, e do ânodo, geralmente óxido de índio e estanho (ITO, indium tin oxide). Além de monocamadas, LED's multicamadas podem ser construídas com muita facilidade, como a inserção de camadas transportadoras de elétrons e camadas transportadoras de buracos [1, 5, 6, 20].

Três fatos despertaram o interesse na obtenção de materiais orgânicos eletroluminescentes. O primeiro ocorreu em 1977 [3], quando foi observado o aumento da condutividade elétrica no poliacetileno (PA) com a dopagem por iodo. O segundo em 1987 [34], quando se verificou emissão de luz verde a partir da construção de um LED contendo Alumínio 8-hidroxiquinolato ( $Alq_3$ ) como camada emissora e, o terceiro em 1990 [35] quando foi observada eletroluminescência num LED construído com poli(p-fenileno-vinileno) (PPV), o que até o momento era exclusividade de materiais inorgânicos.

Em outras palavras, a partir de 1990, descobriu-se que era possível construir LED's a partir de matrizes totalmente orgânicas. As estruturas dos três compostos citados estão na *Figura 15*.



**Figura 15 - Estruturas moleculares dos compostos: (a) poliacetileno; (b) Alumínio 8-hidroxiquinolato; (c) poli(p-fenileno-vinileno).**

Existem muitas vantagens no uso de polímeros para a construção de LEDs. Sabe-se que para compostos de coordenação semelhantes ao  $Alq_3$ , um método comum de deposição de filmes finos é a aplicação de alto vácuo, vaporizando o complexo para construção do OLED. Porém, a estabilidade, isto é, durabilidade destes OLED's é baixa devido à cristalização dos compostos de coordenação, provocada pela passagem de corrente elétrica.

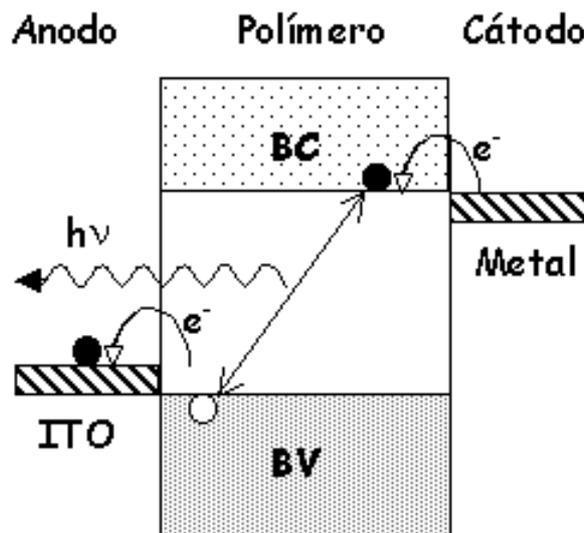
Esta cristalização afeta as interfaces entre os eletrodos e os compostos orgânicos, prejudicando a injeção de elétrons. Já para polímeros, a deposição pode ser feita através de técnicas usuais de deposição, como vazamento ou deposição por rotação (*spin casting*), que é uma técnica muito mais simples e barata que a deposição por vácuo [1, 36-37].

As características dos polímeros eletroluminescentes são a massa molar que permite a formação de filmes, sua estrutura amorfa na maioria dos casos,

o que evita a cristalização, são flexíveis e facilmente processáveis. Os filmes podem ser depositados sobre várias superfícies e a cor de emissão pode ser variada através de modificações estruturais (*Figura 7*, item 2.5.1) [1, 2].

Outra característica é a pequena quantidade de material para se produzir um dispositivo. As espessuras das camadas de um PLED estão em escala nanométrica ( $10^{-9}$  metros, ou 1nm).

A injeção de buracos, ou a retirada de elétrons, é feita pelo anodo sobre a BV (orbital  $\pi$ ) e, a inserção de elétrons é feita pelo catodo sobre a BC (orbital  $\pi^*$ ). Quando o buraco “encontra” o elétron ocorre recombinação e formação do éxciton (o éxciton é o par elétron-buraco), com posterior emissão de luz [1, 13]. Na *Figura 16* é apresentado um esquema do mecanismo de formação do éxciton e emissão de luz.



**Figura 16 - Recombinação de buracos e elétrons inseridos pelos eletrodos, formando o éxciton [1].**

Para a injeção e transporte das cargas na camada polimérica, há a necessidade de altos campos, em torno de  $10^6$  V/cm, ou seja, para um filme da ordem de 100nm, espessura usual em PLED's e OLED's, uma diferença de potencial da ordem de 10V é requerida [5, 37].

A interface entre a camada orgânica e o metal é especialmente importante, pois as barreiras para injeção de buracos e elétrons dependem da posição do HOMO e LUMO do filme orgânico. A eficiência de um OLED ou PLED é determinada pelos processos de injeção, transporte, recombinação e balanço de cargas, “tempo de vida” do éxciton e características particulares de configuração experimental.

Uma característica crítica é o tempo de vida útil de operação do dispositivo. A operação contínua leva a uma diminuição da eficiência e a um gradual aumento da voltagem aplicada, principalmente por degradação do material, característica ainda pouco compreendida [37].

Os avanços científico e tecnológico têm levado à aplicação em painéis finos, alguns já disponíveis no mercado. As promessas de baixo consumo de energia, excelente qualidade na emissão e um grande ângulo de visão são qualidades únicas na tecnologia destes mostradores [1,36-37].

PLED's de várias cores tem sido apresentados e, a intensa pesquisa na indústria e nas universidades, promete em poucos anos colocar a tecnologia de OLED's e PLED's nas prateleiras das lojas e mercados [1, 5, 36, 37].

Assim novos materiais, capazes de satisfazer tais necessidades vêm sendo produzidos e testados [1, 37]. Para que ocorra EL é necessário que o polímero seja fotoluminescente e semicondutor, isto é,  $\pi$ -conjugado [1].

### 2.9.2 Principais grandezas físicas em relação à luminosidade

Como o nosso olho vê a luz emitida? Quais as grandezas que determinam se a emissão é de alta ou baixa intensidade? O ambiente está bem iluminado? Estas são perguntas freqüentes no nosso dia-a-dia, porém poucas pessoas se dão conta que existem grandezas que regulam estas questões referentes à luminosidade.

As unidades que representam luminosidade são o *fluxo luminoso* que é a emissão luminosa de uma fonte (em lúmen, lm), a *intensidade luminosa*, que é a luz que se propaga em uma dada direção (em candela, cd), a *luminância*, que é a luz recebida pelo olho refletida de uma superfície (em candela por metro quadrado,  $\text{cd/m}^2$ ) e, e *iluminância* que é a quantidade luz incidente em uma superfície (em lúmen por metro quadrado,  $\text{lm/m}^2$ ) [37, 38].

O olho humano detecta luminância da faixa de um milionésimo de  $\text{cd/m}^2$  até um  $1.000.000 \text{ cd/m}^2$ , a partir do qual a retina é danificada. O ofuscamento, ou impedimento da visão ocorre a partir de  $25.000 \text{ cd/m}^2$  [38].

O brilho de um dispositivo é freqüentemente reportado em luminância ( $\text{cd/m}^2$ ). Para um mostrador plano, como o de um celular, um brilho de  $100 \text{ cd/m}^2$  é considerado o suficiente, mas para iluminação pública, são necessários pelo menos  $5000 \text{ cd/m}^2$  [37, 38].

Portanto, além das propriedades químicas (estrutura, solubilidade, etc.), fotofísicas (absorção, emissão, etc.), eletrônicas (transporte de carga, EL, etc.), deve ser considerado também em qual área será a aplicação deste polímero.

### 2.9.3 Construção de mostradores RGB e emissão de luz vermelha

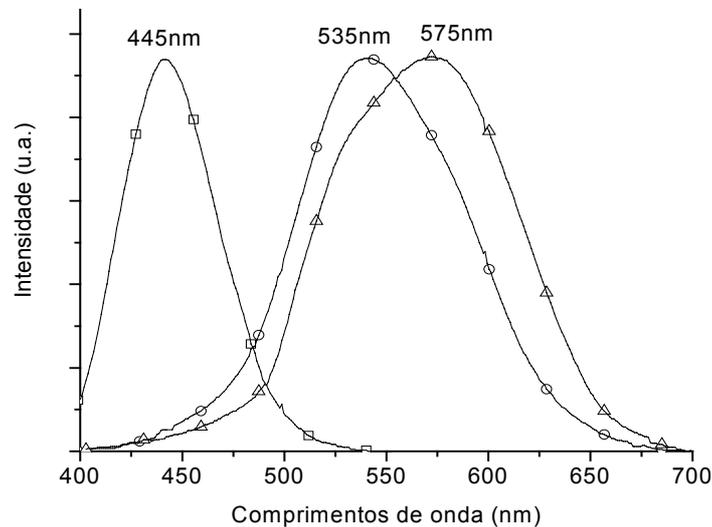
A construção de mostradores RGB (designação em inglês para vermelho, verde e azul, red, green e blue respectivamente) a partir de moléculas orgânicas pequenas e polímeros  $\pi$ -conjugados, é um dos assuntos mais investigados na atualidade [1, 20, 36, 37]. Contudo, além da produção destes materiais, a capacidade de emitir uma cor pura também é um desafio para os cientistas, especialmente em relação à cor vermelha, devido à menor sensibilidade da visão humana nesta faixa [17, 36, 39].

De acordo com a teoria tricromática, ou dos três estímulos, de Thomas Young, a retina é formada por três tipos de fotopigmentos capazes de receber e transmitir três sensações distintas, o azul, o verde e vermelho [39]. O que de fato determina a cor de um objeto é a presença destes fotopigmentos no olho humano que se sensibilizam de forma distinta diante de diferentes comprimentos de onda.

As várias espécies de seres vivos percebem a *cor* distintamente umas das outras. Pode-se dizer que o fenômeno de cor está na mente. Na *Figura 17* é apresentada a sensibilidade de cada um dos três fotopigmentos do olho humano [39]. Os  $\lambda_{\max}$  para os fotopigmentos azul, verde e vermelho estão localizados respectivamente em 445nm, 535nm e 575nm.

O nome atribuído ao fotopigmento vermelho, com sensibilidade a comprimentos de onda iguais 575nm é equivocada, pois nesta região também se localizam duas cores, amarela e laranja, além da interferência de outros comprimentos de onda, como mostra a *Figura 17*. Portanto, quando se quer

construir um LED com emissão no vermelho, deve-se ter a precaução de verificar o comprimento de onda de emissão e também se a faixa de emissão não atinge outras regiões do espectro visível [36].



**Figura 17 - Sensibilidade do olho humano às cores disposta nos espectros dos três fotopigmentos, azul (quadrado), verde (círculo) e vermelho (triângulo).**

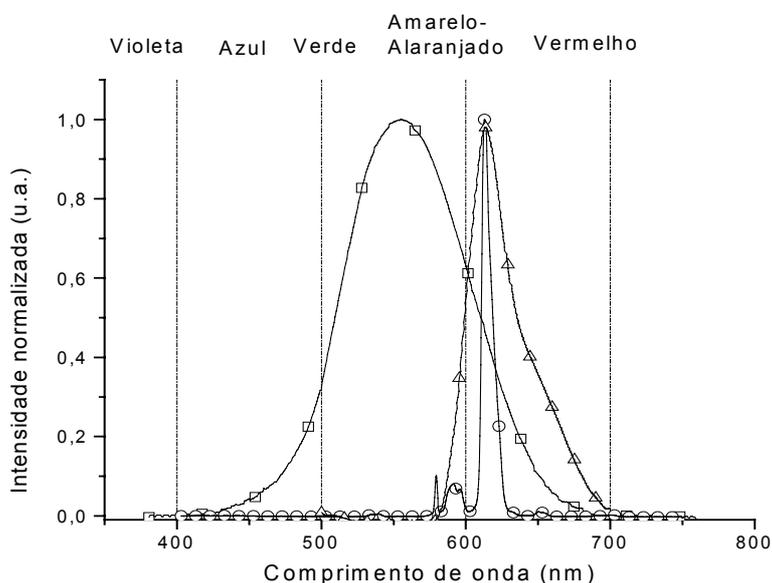
O espectro de emissão de um composto orgânico, polimérico ou não, é relativamente largo, devido a sua estrutura vibrônica, e isto representa um problema. Tanto na região do vermelho quanto na do verde haverá necessidade de uma filtragem na emissão, com isso, uma diminuição na eficiência quântica do dispositivo (razão entre os fótons emitidos e o número de portadores de carga injetados).

Há dois tipos distintos de eficiência quântica, a externa, que é a medida da luz emitida pelo dispositivo e, a interna, que é baseada na quantidade total de luz gerada no filme. A eficiência em EL raramente ultrapassa os 5%, devido a perdas oriundas de barreiras para injeção de cargas, mobilidade destas,

processos de extinção, etc [1, 5, 36-38]. Sendo assim, é importante minimizar as perdas na eficiência dos LEDs, seja na sua configuração, como na cor da emissão.

Neste contexto, os complexos com o íon európio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ), da série dos lantanídeos, são candidatos muito fortes a serem emissores de luz vermelha, pois exibem forte fluorescência em 613nm, com espectro estreito praticamente monocromático não necessitando de filtros externos, diminuindo as perdas de eficiência [17, 36].

A *Figura 18* apresenta três espectros, um representando a sensibilidade do olho humano, um a emissão do metoxi-etil-hexiloxi-poli(p-fenileno vinileno) (MEH-PPV) e o terceiro a emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , onde se pode observar que não há necessidade de filtragem quando se utiliza o íon



**Figura 18 - Comparação das emissões do poli(metoxi-etil-hexiloxi-poli(p-fenileno vinileno) (MEH-PPV) (triângulo), emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (círculo) e o espectro de sensibilidade do olho humano (quadrado).**

## 2.10 SÉRIE DOS LANTANÍDEOS

### 2.10.1 Propriedades gerais

Existem quatorze elementos caracterizados pelo antepenúltimo nível de energia 4f semipreenchido. São muito similares em suas propriedades, tendo sido considerados como um único elemento até 1907. Eram chamados de terras raras, e hoje em dia sabe-se que não são tão raros assim. São obtidos de minerais, sendo os principais a **Monazita** ( $XPO_4$ , onde  $X=Ce, La, Y$  ou  $Th$ ), a **Alanita** [ $X_2Z_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$ , onde  $X = Ca, Ce, La, Na$  e  $Z = Al, Fe, Mn, Be, Mg$ ] e **Bastnasita** ( $LnCO_3F$ , onde  $Ln =$  Lantanídeos) [21-23].

Sua estrutura eletrônica é  $Xe 6s^2 4f^n 5d^0$ , podendo variar de elemento para elemento. Os íons lantanídeos são coloridos, tanto em solução como no estado sólido e, a cor depende do número de elétrons  $f$  desemparelhados. Estas cores devem-se ao fato de que o antepenúltimo nível 4f é protegido em relação ao seu ambiente químico externo pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p. Em outras palavras, os elétrons 4f não participam do comportamento químico do elemento [21-23].

Esta é a principal diferença entre os compostos orgânicos e os  $Ln^{3+}$ , enquanto nos primeiros tanto as transições eletrônicas como as propriedades estruturais são determinadas pelos mesmos orbitais (2s e 2p), no segundo as transições são governadas por um orbital 4f que está semipreenchido e, protegido pelos orbitais 5s e 5p.

Este fato faz com que as bandas referentes às transições eletrônicas observadas sejam bem estreitas, ao contrário das transições entre os orbitais d nos metais de transição e orbitais p dos orgânicos, que formam bandas largas.

Sendo assim, o fato dos orbitais f serem cheios ou vazios tem pouca relevância nas suas propriedades químicas, mas afetam seus espectros e suas propriedades magnéticas. A luminescência dos lantanídeos é sua principal característica, devido ao seu longo tempo de vida e estrutura vibracional estreita [8-10, 21-23].

Seu estado de oxidação é normalmente trivalente ( $\text{Ln}^{3+}$ ), característica de todos os metais, formando compostos iônicos e trivalentes [23]. Formam complexos com vários ligantes, que também não afetam as transições dos orbitais f, ou seja, a sua absorção praticamente não muda com diferentes ligantes. A coordenação é primariamente iônica, tipicamente variando entre 4 a 12, dependendo das propriedades do ligante, solvente e concentração [21-23].

### **2.10.2 Transições eletrônicas e excitação dos íons $\text{Ln}^{3+}$**

As transições eletrônicas dos  $\text{Ln}^{3+}$  são resultantes de diferentes distribuições eletrônicas no orbital 4f. Entretanto, as transições entre os orbitais f ( $f \rightarrow f^*$ ) são proibidas pela regra de seleção de Laporte, como foi descrito no item 2.3 [4, 22, 23].

O efeito do campo ligante (que é o efeito causado pelos ligantes num átomo metálico, quebrando a degenerescência nos orbitais d em metais de transição) não afeta a simetria dos orbitais f tanto como nos orbitais d, devido à

proteção dos orbitais 5s e 5p citada [21, 22]. A energia de estabilização do campo ligante é muito pequena nos lantanídeos e o acoplamento spin-órbita tem maior magnitude que a energia de estabilização do campo cristalino.

Portanto, as transições entre orbitais f são fracas mas alguma interação com o campo ligante deve ocorrer e, dependendo da simetria, estados eletrônicos de alta energia e paridade oposta podem se misturar com os estados eletrônicos 4f, possibilitando a ocorrência de transições de dipolo eletrônicas (regra de Laporte). Transições de maior energia, para níveis acima dos estados eletrônicos 4f, como o nível 5d, são permitidas pela mesma regra [23, 41, 40].

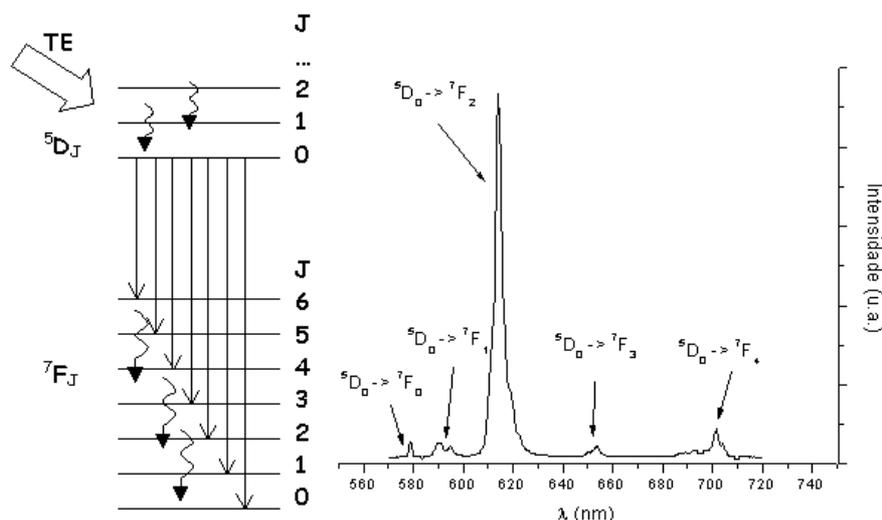
Foi dito que átomos mais pesados, o efeito do acoplamento spin-órbita seria mais intensificado. Nesse caso  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{L}$  são usados como sendo uma resultante total tanto de  $\mathbf{S}$  como de  $\mathbf{L}$ , isto é, a soma da contribuição de todos os elétrons.

Este acoplamento é chamado j-j, que resulta num número quântico do momento angular total  $J$ , onde  $J = L \pm S$  [4, 21-23]. Este quebra a degenerescência dos níveis F e D, de acordo com a definição dos termos de Russel-Saunders, gerando os vários estados de energia [4]. Uma regra para esta transição é:

$$\Delta J = 0 \text{ ou } 2 \quad (2.11.2 \text{ a})$$

exceto para transições de  $J = 0$  para  $J = 0$ . Desta forma, transições como a  $^5D_0$  para  $^7F_2$  são de forte intensidade. Os números em cima a direita são as multiplicidade dos termos, dadas como o resultado de  $2S+1$  [4, 28]. Estes estados estão mostrados na *Figura 19*, que traz também um espectro de

emissão de um íon  $\text{Ln}^{3+}$ , no caso  $\text{Eu}^{3+}$  e, as possíveis transições entre o EE e EF do íon [42].



**Figura 19 - Transições eletrônicas do  $\text{Eu}^{3+}$  e os vários níveis  $J$  devido ao acoplamento spin-órbita.**

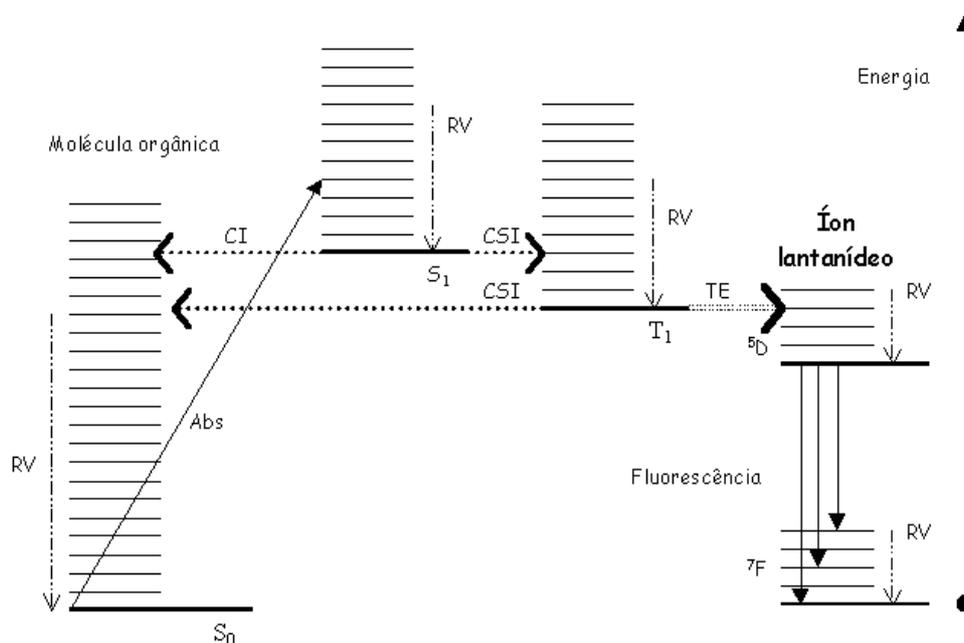
Além de a emissão diferir muito daquela dos compostos orgânicos, os íons lantanídeos possuem também modos diferentes de excitação. Como os íons  $\text{Ln}^{3+}$  absorvem muito pouco da energia que lhes é fornecida, uma outra forma de excitar os íons deve ser proposta.

A TE dos ligantes a partir dos mecanismos apresentados no item 2.7, pode ser a forma de se excitar estes íons. Outra coisa a ser lembrada é que para cada transição há uma taxa ( $k_i$ ) correspondente e que  $k_i$  depende das regras de seleção. Sendo assim, se a taxa de transferência de energia do ligante ( $k_{te}$ ) for maior do que a taxa de fosforescência ( $k_{fosf}$ ), a TE é completa. A TE se dá pelo mecanismo de Förster, devido ao fato do espectro de absorção do D se sobrepôr sobre o espectro de emissão do R, no caso  $\text{Eu}^{3+}$ . Para o

mecanismo de Dexter, há necessidade de sobreposição entre os orbitais do D e do R, o que é mais difícil para os  $\text{Ln}^{3+}$  em geral.

Quando uma molécula é excitada torna-se um doador em potencial, se há um metal envolvido, fala-se em “transferência de carga do ligante para o metal” (TCLM) ou “transferência de carga do o metal para o ligante” (TCML). No caso do  $\text{Eu}^{3+}$ , TCLM é o que ocorre. Este efeito, em que os ligantes transferem energia para o íon é também conhecido como “efeito antena” [23, 36, 40 - 42].

Além deste efeito de TE, o ligante promove também uma proteção contra moléculas que causam a desativação do sistema, isto é, moléculas que transformam energia radiativa em energia não radiativa [36, 40, 42]. Na *Figura 20* há um esquema que representa como ocorre esta transferência.



**Figura 20 - Processos radiativos operantes em sistemas ligante-metal contendo lantanídeos ligados e no estado livre [36, 40-42].**

Como mencionado, nas moléculas orgânicas, somente o estado singlete produz emissão de fluorescência, portanto o limite teórico de rendimento é 25% devido à estatística de spin. Quando complexados, os estados T e S dos ligantes orgânicos podem transferir energia para o  $\text{Eu}^{3+}$ , deste modo aumentando muito o rendimento quântico da emissão (fótons emitidos/fótons injetados) e, pelo menos teoricamente, pode-se chegar a 100% de rendimento [36].

A emissão de fluorescência pelo íon percorre as seguintes etapas, de acordo com a *Figura 20*:

1. O ligante absorve energia, passando do EF  $S_0$  para o EE  $S_1$ ;
2. CIS, passando do estado  $S_1$  para o estado  $T_1$ ;
3. TE do estado  $T_1$  do composto orgânico para o nível  $^5D_J$  de energia do íon;
4. Emissão de fluorescência do íon, ou, relaxação vibracional.

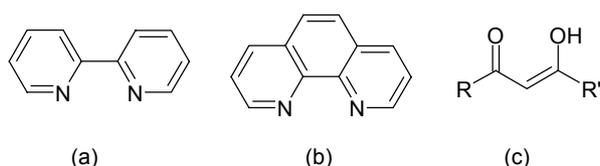
Para promover este tipo de transferência, o estado de energia tripleto do ligante orgânico, chamado de doador, deve estar logo acima do nível de energia emissor do íon metálico, chamado de receptor, como mostrado na *Figura 20* [9, 22, 23, 36, 40-42].

De acordo com o mecanismo proposto por Förster, uma TE eficiente necessita de sobreposição espectral da emissão do D de energia com a absorção do R, a proximidade entre D e R deve ser aproximadamente 100 angstroms ou menor e, o nível de energia Tripleto do D deve estar acima dos níveis de energia do R.

### 2.10.3 Disposição de íons $\text{Eu}^{3+}$ em uma cadeia polimérica

Os íons  $\text{Eu}^{3+}$  podem estar dispostos de duas maneiras em um sistema polimérico, dispersos fisicamente, sem ligação covalente entre os complexos e a matriz polimérica [36, 43-47] ou, podem estar ligados quimicamente à cadeia polimérica, tanto ao longo do esqueleto polimérico, como grupamento lateral [17, 36, 48-49].

Evidentemente a primeira possibilidade é mais simples, porém melhores resultados são conseguidos na segunda opção [36]. Para que o európio possa ser inserido na cadeia polimérica, é necessário que esta possua alguma estrutura capaz de complexar-se com o metal, tais como o 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, dicetonas, etc, mostradas na *Figura 21*. O ligante 2,2'-bipiridina tem sido extensivamente utilizado como um quelato devido a sua facilidade de funcionalização [50].



**Figura 21 - Estruturas de (a) 2,2'-bipiridina, (b) 1,10-fenantrolina e (c) dicetonas, onde R e R' são radicais orgânicos.**

Como foi descrito no item anterior, há a necessidade de uma sobreposição da banda de emissão do doador com a banda de absorção do receptor. A absorção de energia será efetuada pelos ligantes, como os da *Figura 21*, que absorvem na região do UV próximo até a região do azul (330-450nm, aproximadamente).

Portanto, a emissão do polímero, ou de qualquer outro doador, deve estar na mesma região. Para a obtenção de polímeros com emissão na região do azul, as rotas de síntese trabalham com a formação de ligações simples entre anéis aromáticos, como descrito no item 2.5. As duas rotas apresentadas, acoplamentos Suzuki e Yamamoto são as mais adequadas. Entretanto, para o caso deste trabalho optou-se pela rota de Suzuki por esta nos fornecer um produto perfeitamente alternado.

Muito já foi feito dentro deste assunto, mas o estudo do efeito da cadeia polimérica sobre o complexo e, mais precisamente, sobre o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , a partir do momento em que há a mistura dos dois compostos, permanece ainda pouco investigado.

### 3 OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar polímeros contendo grupamentos bipyridina, e em etapa posterior introduzir íons  $\text{Eu}^{3+}$  através de complexação com estes grupamentos (PB-Eu);

Preparar complexos moleculares de  $\text{Eu}^{3+}$  e dispersá-los fisicamente em PVK em quantidades conhecidas (PVK-Eu);

Comparar as propriedades emissivas dos complexos poliméricos (PB-Eu) com as blendas em PVK (PVK-Eu) e com o complexo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$ ;

Determinar os tempos de vida do estado eletronicamente excitado dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nas estruturas com melhores transferências de energia.

Construir dispositivos opto eletrônicos a partir destes materiais para obtenção de eletroluminescência.

## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes, brometo de hexila (Aldrich 98%), hidróxido de potássio (KOH Vetec P.A., 98%), poli(9-vinilcarbazol) (Aldrich,  $M_w = 1.100.000$ ), 2,2'-dipiridil (Acros, 99+%), tetrakis(trifenilfosfina) paládio (0) (Acros, 99%), ácido bromídrico (solução 47% em  $H_2O$ , Acros), triisopropilborato (Acros 98%), europium (III) tenoiltrifluoracetato tri-hidratado ( $Eu(TTA)_3 \cdot 3H_2O$ , Acros, 95%), hidroquinona (Acros, 99%), brometo de potássio (KBr grau espectroscópico Acros, 99%), carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ , Vetec P.A, 99%), hidreto de cálcio ( $CaH_2$  Acros, 93%) cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ , Vetec PA, 96%), sódio tiosulfato pentahidratado (Nuclear, PA ACS 99,5%), sílicagel TLC grau standart contendo indicador fluorescente (Aldrich), foram usados conforme recebidos.

Os solventes, clorofórmio-d (Aldrich, 99,9% D), dimetil sulfoxido-D6 (Cambridge Isotope Laboratories Inc, 99,9% D), tolueno (Vetec PA), cloreto de metileno (Vetec PA), Metanol (Vetec PA) e hexano (Vetec PA), tetrahidrofurando (THF da Vetec, 99%) foram utilizados conforme recebidos.

Ácido acético glacial (Vetec PA 99%) foi tratado adicionando anidrido acético, para reagir com a água presente. Aquecido durante uma hora sob refluxo e destilado [53]. Etanol (Synth, 99,5% PA ACS) foi seco com hidreto de cálcio, e destilado [53]. Éter-etílico (Vetec, 99%, PA) sofreu o seguinte tratamento: Agitação com solução de sulfito de sódio ( $Na_2SO_3$ ) para remoção de peróxido. Após secagem com  $CaCl_2$  foi bi-destilado sob atmosfera de  $N_2$ .

Em seguida foi destilado sob atmosfera de N<sub>2</sub> na presença de sódio metálico e benzofenona. Mantido em lugar escuro e sob atmosfera inerte [53].

## 4.2 EQUIPAMENTOS

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro marca Biorad Excalibur Series FTS 3500 GX (DQ/UFPR), utilizando pastilhas de KBr.

Os espectros de absorção foram obtidos em espectrômetro UV-VIS Shimadzu modelo UV 2401 PC (DQ/UFPR) em solução de 0,01mg/mL de solvente para o PB, 0,1mg/mL para as blendas PVK-Eu e, 10<sup>-4</sup>M para o complexo Eu(TTA)<sub>3</sub>Bip. No estado sólido os espectros foram obtidos sob a forma de filme depositado em lâmina de quartzo.

Os espectros de emissão foram obtidos em espectrofluorofotômetros Shimadzu modelo RF 5301 PC (Lactec) e Hitachi modelo F4500 (DQ/UFPR) em solução de 0.01mg/mL de solvente para o PB, 0.1mg/mL para as blendas PVK-Eu e, 10<sup>-4</sup>M para o complexo Eu(TTA)<sub>3</sub>Bip. No estado sólido os espectros foram obtidos sob a forma de filme depositado em lâmina de quartzo.

As análises de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C foram realizadas em um espectrômetro Bruker AC200 (DQ/UFPR) utilizando clorofórmio-d e DMSO-d com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

A caracterização por CCD foi realizada em placas de 2x7cm feitas com sílica gel comercializada pela Aldrich. As placas foram reveladas com iodo molecular.

As massas molares dos polímeros foram determinadas por um Cromatografo de Permeação em Gel (GPC) da Aligente modelo 1100 (IQ-USP/SC), com THF como eluente e poliestireno como padrão.

A análise termogravimétrica foi obtida no equipamento Netzsch TG209 cell (Lactec), com intervalo de temperatura de 2°C por minuto.

As propriedades de EL dos dispositivos sob atmosfera de argônio foram caracterizadas usando um Monocromador ORIEL (modelo 78200, 77250, 77260) e um fotômetro calibrado modelo IL 1400A, International Light Inc. (Universidade de Massachussets/EUA).

As curvas cinéticas de decaimento de estado eletrônico excitado e os espectros resolvidos no tempo foram obtidos com equipamento constituído pelos seguintes módulos (DQ/UFPR):

1. Laser de nitrogênio pulsado da Thermo-Laser Science modelo VSL-337ND-S como fonte de excitação ( $\lambda = 337,1\text{nm}$  e largura de pulso  $< 4\text{ns}$ );
2. Monocromador de emissão Oriel modelo Cornestone 260,1/4m, equipado com grade de difração Oriel modelo ref 74063 (1200l/mm, blazer 350nm, região de 200 a 1400nm), com as fendas de entrada e a saída, ajustáveis por meio de micrômetro, com filtro de vidro colorido modelo Schot GG385 ( $\lambda$  de corte de 385) na fenda de entrada para bloquear a luz de excitação proveniente do laser e uma fotomultiplicadora de janela lateral da Oriel, model ref. 77348 (sensibilidade na escala de 160 a 900nm, com pico a 400nm) na fenda de saída do monocromador;

3. Osciloscópio digital Tektronix modelo TDS3032B de 300MHz, e canais, taxa de amostragem 2,5 Gsamples/s para detecção do sinal de luminescência dependente do tempo proveniente da fotomultiplicadora;

4. Microcomputador Pentium 3 e 900MHz programado para controle de disparos de laser, varredura do monocromador de emissão e aquisição das intensidades de emissão dependente do tempo proveniente do osciloscópio, por meio de interface serial (acoplada ao monocromador e osciloscópio) e paralela (acoplada ao laser).

#### **4.3 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE DECAIMENTO DE ESTADO ELETRÔNICO EXCITADO**

As condições experimentais utilizadas para cada blenda de PVK-Eu e para o complexo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  foram as seguintes:

Para decaimento do  $\text{Eu}^{3+}$  o intervalo de varredura foi de 570 a 640nm, em incrementos de 0,25nm. Terminação no osciloscópio de  $10\text{ K}\Omega$ , com aquisição de 500 pontos para cada curva de decaimento da superfície. Nessa condição, a constante de tempo RC da instrumentação é de 15,94ns. Fotomultiplicadora HVPMT de  $-700\text{V}$ . A escala do osciloscópio dói de  $400\mu\text{s}/\text{div}$  e  $5\text{mV}/\text{div}$ .

#### 4.4 CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DIODOS

A construção dos dispositivos foi feita na Universidade de Massachussets (EUA) da seguinte maneira:

Espessura da camada emissiva ficou em torno de 100nm. PLED's de dupla camada com configuração ITO/PEDOT:PSS/PB ou Blenda/Ca/Al. As placas de ITO foram limpas em banho de ultra-som de água e acetona.

A camada injetora de buracos de PEDOT:PSS foi depositada por rotação na camada de ITO a partir de uma dispersão em água e seca a 100°C por duas a vácuo. Uma camada fina dos polímeros e/ou das blendas foram depositadas por rotação a partir de soluções em clorofórmio (20mg/mL) sobre a camada de PEDOT:PSS sob atmosfera de nitrogênio e rotação de 2000rpm.

Uma camada de 400nm de cálcio como injetora de elétrons foi depositada sobre a camada polimérica por evaporação a vácuo sob pressão de  $2 \times 10^{-6}$  Torr resultando em uma área de 6mm<sup>2</sup>, seguida por uma camada de proteção de alumínio.

## 4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A rota de síntese dos para a obtenção poli(bipiridil-*alt*-1,4-dihexiloxi-benzeno)*diil* (PB) e de seus monômeros foi a seguinte:

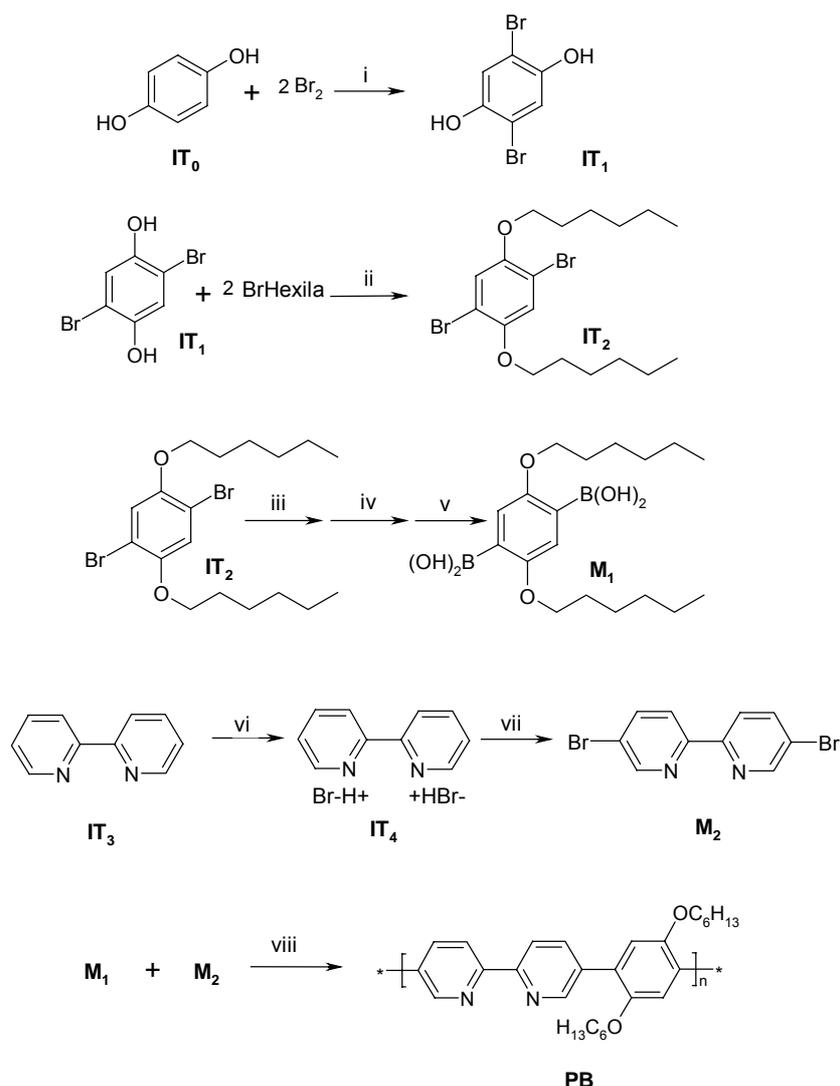


Figura 22 - Rota de síntese para obtenção dos monômeros  $M_1$  e  $M_2$  para preparação do polímero pela rota de acoplamento Suzuki.

**Condições:** Reagentes e condições: (i) AcOH,  $Br_2$ , temperatura ambiente, 2h; (ii) EtOH, KOH,  $60^\circ C$ , 12h; (iii) Éter etílico, nBuLi,  $-78^\circ C$ , 2h; (iv)  $(iPrO)_3B$ ,  $-78^\circ C$ , 2h; (v) solução aquosa de HCl 1M, temperatura ambiente; (vi) HBr 47%  $H_2O$ , temperatura ambiente, 1h; (vii)  $Br_2$  (líquido), tubo selado,  $180^\circ C$ , 72 h, (viii) THF,  $[(PPh_3)_4]Pd(0)$  2.0 mol%, solução aquosa 1 M  $K_2CO_3$ ,  $60^\circ C$ , 72 h. Todas as reações ocorreram sob agitação com barra magnética.

#### 4.5.1 Procedimento de síntese do 2,5-dibromo-hidroquinona (IT<sub>1</sub>)

Esta reação é feita dentro de uma capela com exaustão ligada. Num balão de 500mL de uma boca 24/40, é adicionado bromo (30,0 g, 187mmol, ~10mL), gota a gota com o auxílio de um funil de adição, em temperatura ambiente (~ 20°C) e atmosfera de nitrogênio, em uma suspensão de hidroquinona (IT<sub>0</sub>, 10,3g, 97mmol) em 200mL de ácido acético glacial sob agitação contínua com barra magnética. Uma solução clara forma-se, precipitando um sólido branco após trinta minutos de agitação. Agita-se por mais duas horas. A mistura é filtrada em funil simples e o sólido é lavado com uma pequena quantidade de ácido acético glacial e seco em seguida a 40°C e vácuo. O licor mãe é reduzido à metade do volume e deixado 12 horas para obtenção de mais produto. Repete-se o procedimento e para uma terceira cota. O total obtido foi de 18,3g do composto IT<sub>1</sub> da *Figura 22* (73%). Sua aparência é de cristais brancos. De acordo com a literatura, seu ponto de fusão fica entre 188-189 °C [26]. **FTIR (pastilhas de KBr):** 3261cm<sup>-1</sup>; 1520cm<sup>-1</sup>; 1420cm<sup>-1</sup>; 1110cm<sup>-1</sup>; 846cm<sup>-1</sup>; 788cm<sup>-1</sup>; **PF** 178°C.

#### 4.5.2 Procedimento de síntese do 1,4-dihexiloxi-2,5-dibromo-benzeno (IT<sub>2</sub>)

Esta reação é feita dentro de uma capela com exaustão ligada. Num balão de duas bocas 24/40 de 100mL, são misturados 2,5-dibromo hidroquinona (IT<sub>1</sub>, 5g, 18,66mmol), hidróxido de potássio (KOH 3eq em relação ao composto dibromado) e 50mL etanol absoluto a temperatura ambiente

(~20°C) sob atmosfera de nitrogênio e agitação com barra magnética. A solução é aquecida até 60°C com agitação constante, seguida de adição de brometo de hexila (10mL, 74,6mmol), com o auxílio de um funil de adição. Após dez horas de agitação a mistura foi resfriada e filtrada, e o precipitado foi lavado com água deionizada e identificado como 2,5-dibromo-1,4-dihexiloxibenzeno. Sua aparência é de cristais rosa-pálidos, e foram obtidos 5,43g do composto IT<sub>2</sub> da *Figura 22* (66,8%) [51]. **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** δ 7,08ppm (s, 2H), δ 3,99ppm (t, 4H), δ 1,8ppm (p, 4H), δ 1,5ppm (m, 12H) e δ 0,95ppm (t, 6H). **RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):** 150,12ppm, 118,53ppm, 111,17ppm, 70,4ppm, 31,5ppm, 29,1ppm, 25,6ppm, 22,6ppm e 14,0ppm. **FTIR (pastilhas de KBr):** 2939cm<sup>-1</sup>, 2851cm<sup>-1</sup>, 1488cm<sup>-1</sup>, 1449cm<sup>-1</sup>, 1371cm<sup>-1</sup>, 1265cm<sup>-1</sup>, 850cm<sup>-1</sup> e 720cm<sup>-1</sup>.

#### **4.5.3 Procedimento de síntese do 1, 4 - dihexiloxi - 2, 5 - di ácido borônico - benzeno (M<sub>1</sub>)**

Esta reação é feita dentro de uma capela com exaustão ligada. Num balão de três bocas 14/20, são adicionados 9,2mL de uma solução de n-BuLi 2,5 M em Hexano (22,9mmol 4 equivalente em relação ao IT<sub>2</sub>) bem lentamente com uma seringa de vidro, numa suspensão de 2,5g (5,73mmol) do composto 1,4-dihexiloxi-2,5-dibromo-benzeno (IT<sub>2</sub>) em 50 mL de éter seco sob atmosfera de nitrogênio à -78°C, obtida em banho termostaticado sob agitação com barra magnética. Após a adição, aguarda-se duas horas à -78°C sob agitação contínua, quando então a solução é aquecida até a temperatura ambiente. A temperatura do meio reacional é novamente até mantida a -78°C quando 13,2mL (57,3mmol) de triisopropilborato são adicionados. A mistura é aquecida

até a temperatura ambiente e agitada por 12 horas, quando 20,0mL de uma solução 1M de ácido clorídrico é adicionada e o meio fica sob agitação por mais 24 horas. O precipitado foi filtrado e lavado com água deionizada (100mL) e acetato de etila (100ml). Foram obtidos 1,53g (73,1%) de um pó branco após secagem a vácuo a 40°C, chamado de composto M<sub>1</sub> *Figura 22* [18]. **RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d)**: δ 7,79ppm (s, 4H), 7,16ppm (s, 2H), δ 3,97ppm (t, 4H), δ 1,75ppm (p, 4H), δ 1,30ppm (m, 12H) e δ 0,86ppm (t, 6H). **RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d)**: δ 150,12ppm, δ 146ppm, δ 118,53ppm, δ 68,3ppm, δ 30,9ppm, δ 28,7ppm, δ 25,1ppm, δ 22,0ppm δ 13,9ppm. **FTIR (pastilhas de KBr)**: 3356cm<sup>-1</sup>, 2939cm<sup>-1</sup>, 2860cm<sup>-1</sup>, 1507cm<sup>-1</sup>, 1381cm<sup>-1</sup>, 1294cm<sup>-1</sup>, 1040cm<sup>-1</sup>, 719cm<sup>-1</sup>.

#### 4.5.4 Procedimento de síntese do 5,5'-dibromo-bipiridina (M<sub>2</sub>)

Esta reação é feita dentro de uma capela com exaustão ligada. Num balão de 100mL de uma boca 14/20, é adicionado vagarosamente com o auxílio de um funil de adição graduado uma solução aquosa de HBr 47% (12,8mL, 56,6mmol) em sólidos de 2,2'-bipiridil (IT<sub>3</sub>, 4,42g, 28,3mmol). Esta solução é agitada vigorosamente com o auxílio de barra magnética. O produto (IT<sub>4</sub>) formado é filtrado em funil de buchner e seco a vácuo por 24 horas e temperatura de 40°C. São obtidos 8,55g (95%). O procedimento de bromação é realizado da seguinte forma: com o auxílio de um funil de adição graduado é adicionado bromo (Br<sub>2</sub>, 2,9mL, 53,96mmol) em 8,55g de IT<sub>4</sub> (26,98mmol) num tubo de vidro borossilicato com boca 14/20, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. O tubo é então selado e levado para estufa, onde é aquecido até 180°C por 72 horas.

O meio reacional é resfriado, quando então se abre o tubo (muito cuidado nesta etapa, pois a reação gera HBr gasoso e a pressão dentro do tubo aumenta consideravelmente, por isso, fazer dentro de uma capela e com proteção contra estilhaços de vidro). O sólido é tratado com uma solução aquosa de tiosulfato de sódio 1M para remover o bromo não reagido. Esta mistura é tratada com uma solução 1M de hidróxido de sódio e, em seguida efetua-se extração do composto bromado com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O solvente é removido posteriormente com rota-evaporação. O sólido obtido é recristalizado em CHCl<sub>3</sub>. Obtiveram-se 2,97g (35,05%) do produto IT<sub>1</sub> (*Figura 22*), na forma de cristais laranjas [50, 52]. **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** δ 8.71ppm (d, 2H), δ 8.31ppm (d, 2H), δ 7.96ppm (dd, 2H). **RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):** δ 153,7ppm, δ 150,3ppm, δ 139,7ppm, δ 122,2ppm e δ 121,5ppm. **FTIR (pastilhas de KBr):** 3046cm<sup>-1</sup>, 1634cm<sup>-1</sup>, 1577cm<sup>-1</sup>, 1458cm<sup>-1</sup>, 1360cm<sup>-1</sup>, 1089cm<sup>-1</sup>, 816cm<sup>-1</sup>, 726cm<sup>-1</sup>.

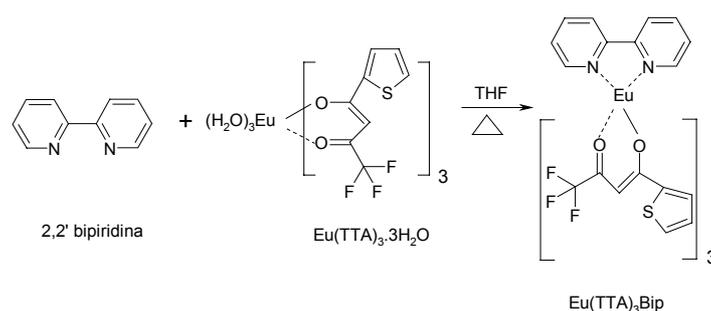
#### **4.5.5 Procedimento de síntese do Poli(bipiridil-*alt*-1,4-dihexiloxi-benzeno) (PB)**

Esta reação é feita dentro de uma capela com exaustão ligada. Em um balão de três bocas 14/20 de 100mL, sob agitação contínua com barra magnética, são adicionados 5,5'-dibromo-bipiridina (M<sub>2</sub>, 0,09g, 0,287mmol) e 1,4-dihexiloxi-2,5-diácidoborônico (M<sub>1</sub>, 0,100g, 0,273mmol) e tetrakis-(trifenilfosfino)paládio (0,0067g, 2% molar em relação ao composto bromado) em 5 mL de THF seco sob atmosfera de nitrogênio à temperatura ambiente (~20°C). Uma alíquota de 1,64mL de uma solução 1M de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é adicionada à mistura, que é então aquecida até 60°C, mantendo-se sob agitação por 72h. A

mistura é resfriada precipitada em metanol gerando um material amarelo, que é filtrado com funil simples. O material é dissolvido novamente em THF, precipitado em metanol e filtrado em funil simples. Um sólido amarelo obtido é seco à 40°C e vácuo. Foram obtidos 73mg de PB (*Figura 22*), com um rendimento de 39% [15-19, 47-49]. **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** δ 8,92ppm (d, 2H), δ 8,45ppm (2d, 2H), δ 8,11ppm (2d, 2H), δ 7,10ppm (s, 2H), δ 4,00ppm (t, 4H), δ 1,75ppm (m, 4H), δ 1,25ppm (m, 12H) e, δ 0,87ppm (t, 6H). **FTIR (Pastilhas de KBr):** 3055cm<sup>-1</sup>, 2971cm<sup>-1</sup>, 2927cm<sup>-1</sup>, 2852cm<sup>-1</sup>, 1596cm<sup>-1</sup>, 1521cm<sup>-1</sup>, 1468cm<sup>-1</sup>, 1265cm<sup>-1</sup>, 1089cm<sup>-1</sup>, 1011cm<sup>-1</sup>, 806cm<sup>-1</sup>. **GPC:** Mw de 2850g/mol e IP = 1,35. **TGA:** demonstrou perda de 10% de massa à 342°C.

#### 4.5.6 Procedimento de síntese do complexo Tris(tenoiltrifluoracetato) (2,2'-bipiridil)europium(III) (Eu(TTA)<sub>3</sub>Bip)

Esta reação é feita dentro de uma capela com exaustão ligada. Seu esquema está mostrado na *Figura 23*.



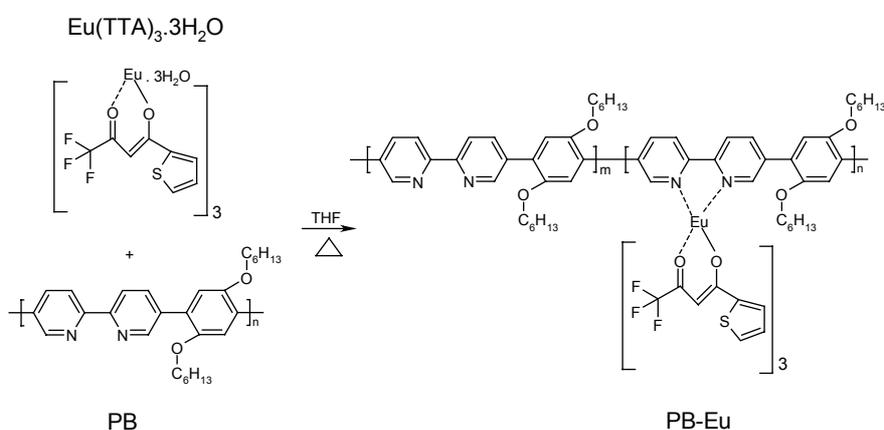
**Figura 23 - Síntese do complexo Tris (tenoiltrifluoracetato) (2,2'-bipiridil) europium(III)**

Em um balão de três bocas 14/20 de 100mL, são misturados Tris (tenoiltrifluoracetato) europium(III) trihidratado, Eu(TTA)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, (0,4g, 0,46mmol) e

2,2'-bipiridil (0,1g, 0,64mmol) sob agitação contínua com barra magnética e refluxados por 4 horas em 20mL de etanol absoluto a uma temperatura de 60°C. Um precipitado amarelo-pálido que se forma, foi filtrado e recristalizado em 30mL de uma mistura de EtOH/THF (1/1). Obteve-se 215mg de um pó amarelo, com rendimento de 43% [36, 40-49]. **FTIR (pastilhas de KBr):** 3085cm<sup>-1</sup>, 1625cm<sup>-1</sup>, 1595cm<sup>-1</sup>, 1541cm<sup>-1</sup>, 1420cm<sup>-1</sup>, 1320cm<sup>-1</sup>, 1193cm<sup>-1</sup>, 1128cm<sup>-1</sup>, 782cm<sup>-1</sup>, 642cm<sup>-1</sup>.

#### 4.5.7 Procedimento de síntese do complexo polimérico Poli(bipiridil-*alt*-1,4-dihexiloxi-benzeno) – est - (1,4-dihexiloxi-benzeno – *alt*- Tris (tenoil trifluoracetato) (2,2'-bipiridil)europium(III)) (PB-Eu)

Esta reação é feita dentro de uma capela com exaustão ligada. O esquema de reação está mostrado na *Figura 24*.



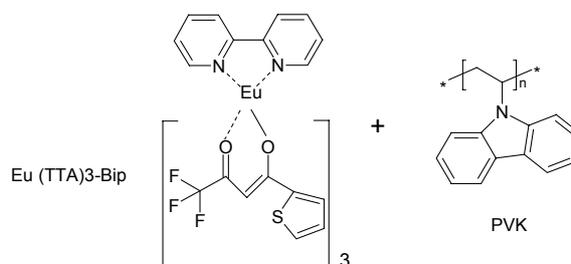
**Figura 24 - Síntese do complexo polimérico PB-Eu.**

Em um balão de três bocas 14/20 de 100mL, são misturados Tris(tenoiltrifluoracetato)europium(III) trihidratado,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , e PB (a proporção de PB/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3$  foi de 60% em massa), foram dissolvidos em uma

mistura de THF/EtOH na relação 1/1 e refluxados por dois dias. A mistura foi resfriada e precipitada em metanol e o precipitado foi recolhido por filtração. Os sólidos foram lavados com metanol. Os sólidos foram dissolvidos em THF e precipitados em metanol novamente. A mistura foi filtrada e os sólidos foram secos sob vácuo por 24h e chamados de PB-  $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ , formando um copolímero estatístico [36, 40-49]. **FTIR (pastilhas de KBr):**  $2958\text{cm}^{-1}$ ,  $2842\text{cm}^{-1}$ ,  $1453\text{cm}^{-1}$ ,  $1410\text{cm}^{-1}$ ,  $1256\text{cm}^{-1}$ ,  $1099\text{cm}^{-1}$ ,  $1023\text{cm}^{-1}$ ,  $796\text{cm}^{-1}$ ,  $680\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.5.8 Procedimento de preparo das blendas de poli(9-vinil carbazol) e Tris(tenoil trifluoracetato) (2,2'-bipiridil) europium(III) (PVK-Eu)

A partir do complexo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$ , misturas físicas em quantidades conhecidas de  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  e PVK foram preparadas nas proporções de 1, 2, 4 e 8% m/m (massa de  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$ /massa de PVK), produzindo os seguintes produtos: PVK (Sem  $\text{Eu}^{3+}$ ), PVK 1%, PVK 2%, PVK 4% e PVK 8%, com 1, 2, 4 e 8% em massa de  $\text{Eu}^{3+}$  disperso [36, 40-49]. A *Figura 25* apresenta a estrutura dos dois compostos utilizados. **FTIR (pastilhas de KBr):**  $3052\text{cm}^{-1}$ ,  $2923\text{cm}^{-1}$ ,  $1626\text{cm}^{-1}$ ,  $1595\text{cm}^{-1}$ ,  $1537\text{cm}^{-1}$ ,  $1303\text{cm}^{-1}$ ,  $1225\text{cm}^{-1}$ ,  $1185\text{cm}^{-1}$ ,  $754\text{cm}^{-1}$  e  $639\text{cm}^{-1}$ .



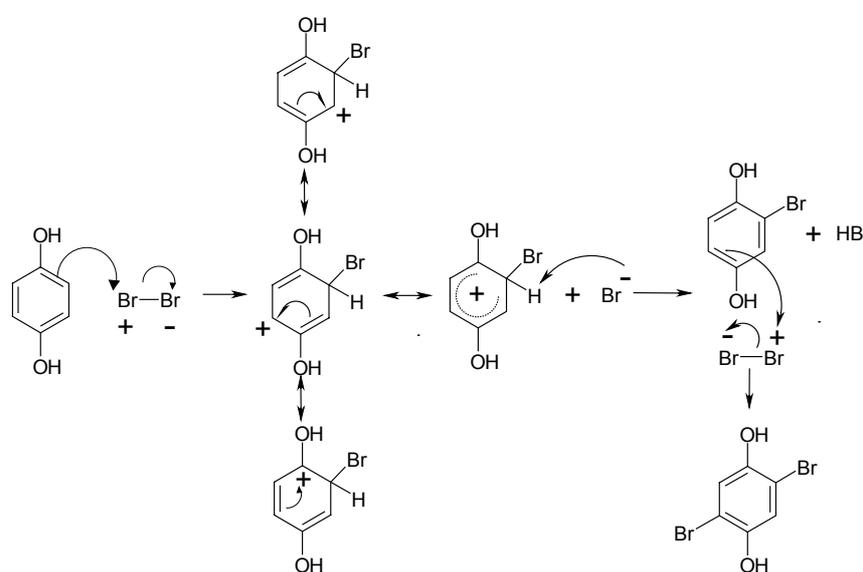
**Figura 25 - Preparação das blendas de PVK-Eu em várias concentrações mássicas de  $\text{Eu}^{3+}$ .**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MONÔMEROS

#### 5.1.1 Síntese e caracterização da 2,5-dibromo-hidroquinona (IT<sub>1</sub>)

O mecanismo para esta síntese é a substituição eletrofílica aromática (SEAr), apresentado na *Figura 26*.

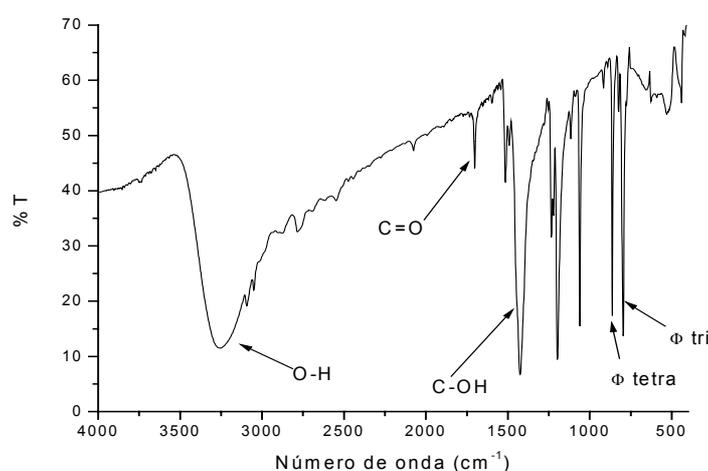


**Figura 26 - Mecanismo de síntese do composto IT<sub>1</sub> a partir de Substituição Eletrofílica Aromática (SEAr).**

A literatura cita que a reação atinge 87% de rendimento com a formação de cristais brancos. Realmente, o produto obtido tem a forma de cristais brancos, e a presença da IT<sub>1</sub> é confirmada por espectroscopia no infravermelho (FTIR), mostrado na *Figura 27*, mas o rendimento ficou abaixo dos 87%. A reação foi repetida três vezes e, nas três vezes a proporção de solvente utilizado é menor que a indicada na literatura, pois não ocorria precipitação do

produto nem aumento de temperatura, este último, provavelmente devido à troca de calor com o ambiente.

A caracterização estrutural da 2,5 dibromohidroquinona foi feita por FTIR com pastilhas de KBr. Observaram-se duas bandas que confirmam o produto. A primeira em  $788\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a anel tri-substituído, provavelmente do produto monobromado, e a segunda, em  $846\text{ cm}^{-1}$ , que é característico de anel benzênico tetra-substituído, confirmando que o material foi dibromado. A banda de C-Br fica na região de  $690\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ , e nos gráficos há muitas bandas nesta mesma região, podendo estar envolvida em outra, sendo difícil sua observação. As bandas em  $3260\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  O-H),  $3085\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H) e  $1420\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  C-O-H) finalizam a caracterização por FTIR, apresentado na *Figura 27*.



**Figura 27 - Espectro de infravermelho de IT<sub>1</sub>, obtido a partir de pastilhas de KBr.**

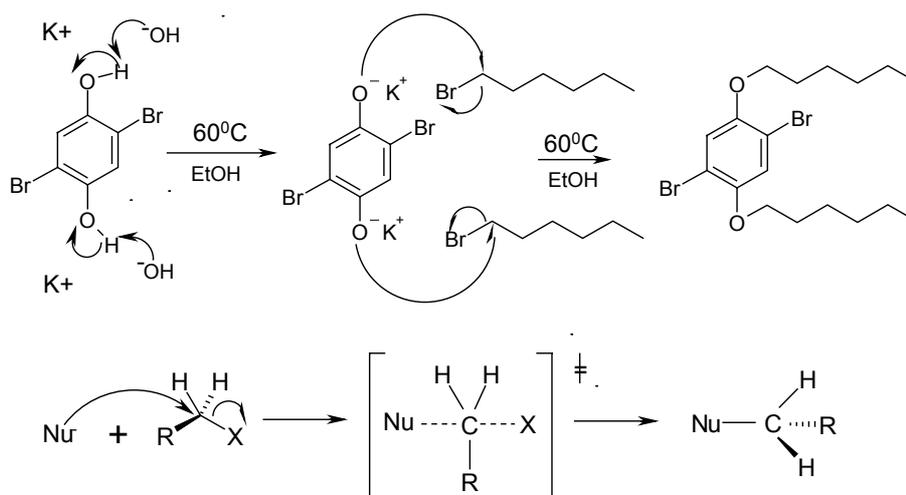
Duas outras bandas, uma em  $1120\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  C-O) e a outra em  $1730\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  C=O) novas no FTIR do produto, são atribuídas a presença de ácido acético residual [25, 54]. A análise por cromatografia em camada delgada (CCD),

apresentou três manchas, mas a dificuldade em dissolver o produto em solventes voláteis impossibilitou a utilização de coluna cromatográfica.

A recristalização com ácido acético demonstrou-se ineficaz na separação do produto mono do dibromado, pois o ponto de fusão dos cristais determinado pelo método de Thiele, situou-se  $10^{\circ}\text{C}$  abaixo do valor reportado na literatura ( $188^{\circ}\text{C}$ ), indicando que provavelmente algum produto monobromado estaria presente, que confirma o pico em  $788\text{cm}^{-1}$  do FTIR apresentado na *Figura 27* [26]. Esta separação é difícil e decidiu-se prosseguir a seqüência de reações, partindo para o produto alquilado.

### 5.1.2 Síntese e caracterização do 1,4-dihexiloxi-2,5-dibromo-benzeno (IT<sub>2</sub>)

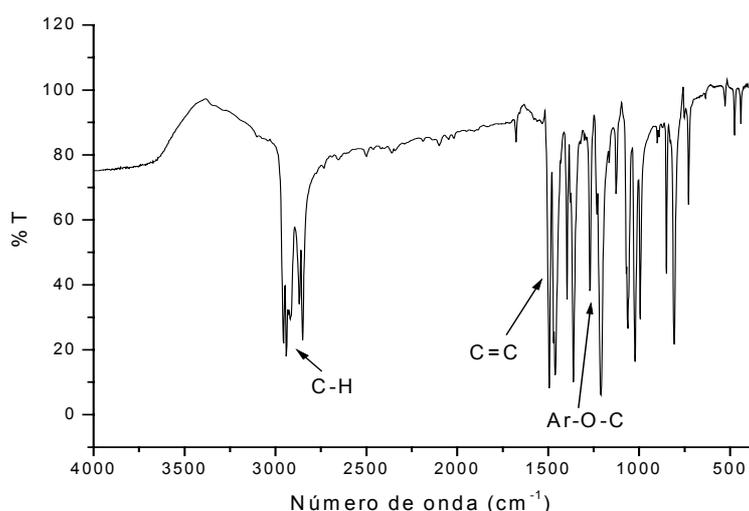
A síntese do composto IT<sub>2</sub> ocorreu a partir do mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2), sendo que na *Figura 28* é apresentado o mecanismo.



**Figura 28 - Síntese do IT<sub>2</sub> a partir do mecanismo de substituição nucleofílica bi-molecular (S<sub>N</sub>2).**

A reação ocorre em uma única etapa, tendo a participação das duas espécies na cinética da reação, por isso o nome bimolecular.

O produto foi obtido como mostra a caracterização estrutural do composto. A caracterização foi realizada inicialmente por FTIR em pastilhas de KBr e, o espectro está disposto na *Figura 29*.

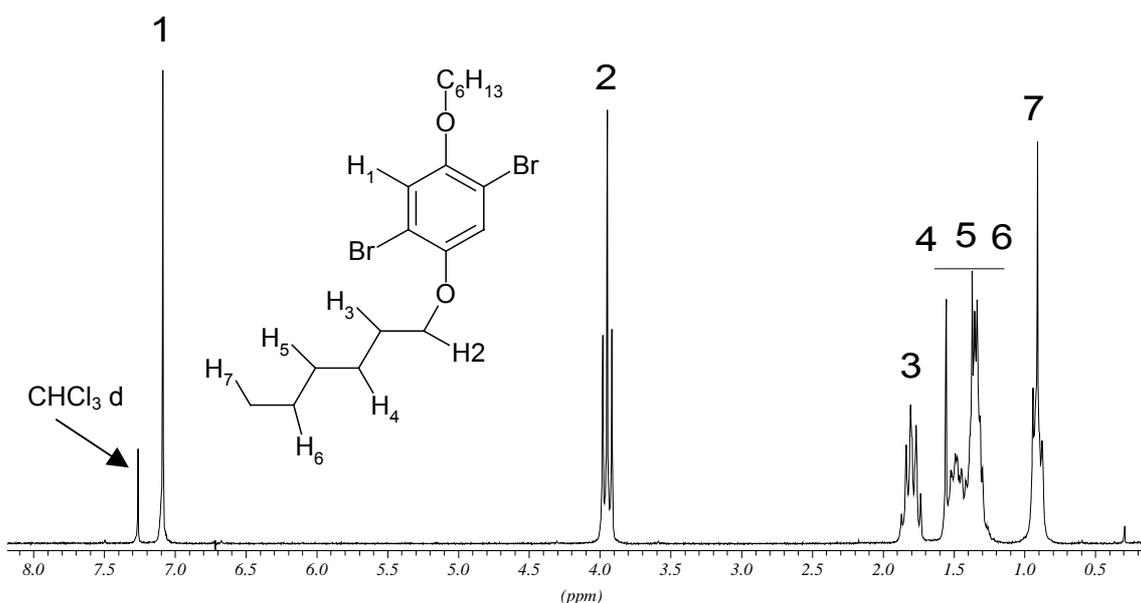


**Figura 29 - Espectro de infravermelho de IT<sub>2</sub>, obtido a partir de pastilhas de KBr.**

A banda em  $3260\text{cm}^{-1}$ , referente à  $\nu$  O-H desapareceu e, duas bandas,  $2939\text{cm}^{-1}$  e  $2851\text{cm}^{-1}$  relativas a  $\nu$  C-H,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  alifáticos apareceram. Uma segunda banda referente a  $\delta$  O-H em  $1430\text{cm}^{-1}$ , desapareceu também. Nesta região, as bandas referentes a  $\nu$  C=C aromático em  $1588\text{cm}^{-1}$  e,  $\nu$  C-C em  $1450\text{cm}^{-1}$  também de aromático. Para finalizar, as bandas  $1260\text{cm}^{-1}$ , atribuída a  $\nu$  R-O-Ar e, em  $1020\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$  C-O, caracterizam o produto [4, 25]. Uma banda em  $850\text{cm}^{-1}$  de anel tetra-substituído e uma em  $550\text{cm}^{-1}$  revelam que a ligação C-Br está presente na molécula.

A análise por cromatografia em camada delgada (CCD), apresentou somente uma mancha, confirmada nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Devido ao plano de simetria que possui a molécula, o anel apresenta somente um deslocamento químico referente ao hidrogênio aromático em 7,08ppm (s, 2H) e um em 3,99ppm (t, 4H) de próton próximo a oxigênio. Os outros picos observados foram, 1,8ppm (p, 4H), 1,5ppm (m, 12H) e 0,95ppm (t, 6H), referentes a prótons da cadeia alifática lateral. Todas as multiplicidades e integrações correspondem ao produto [4, 25, 54].

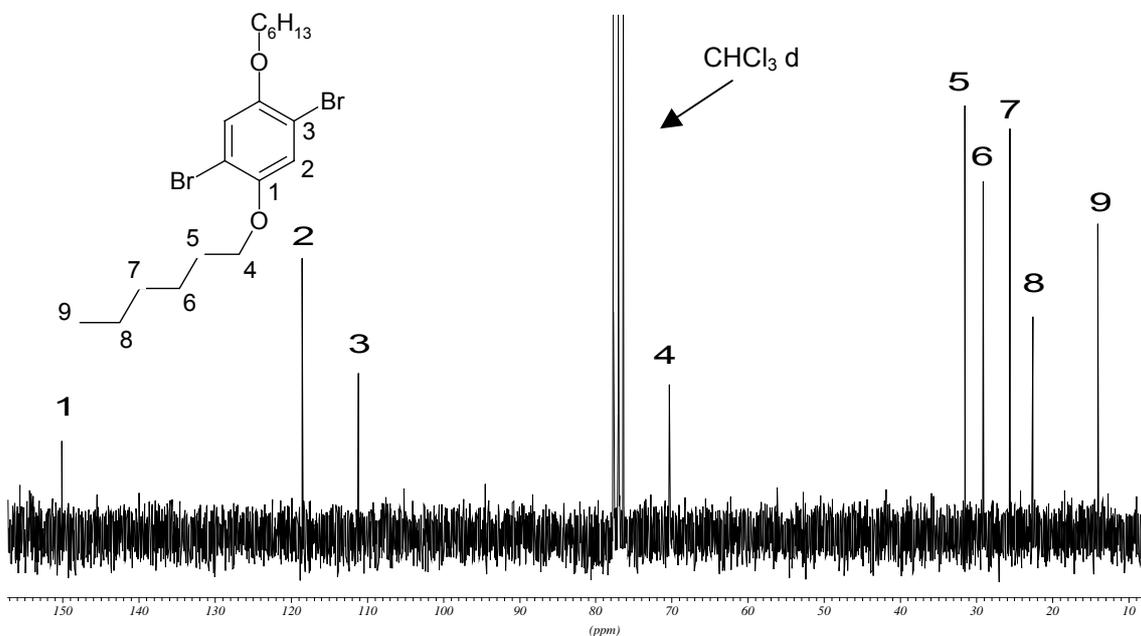
Na *Figura 30* é apresentado o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{IT}_2$ .



**Figura 30 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em clorofórmio-d de  $\text{IT}_2$  estrutura do composto.**

Na *Figura 31*, é apresentado o RMN  $^{13}\text{C}$ . São observados três deslocamentos químicos referentes ao anel aromático, 150,12ppm (C-O), 118,53ppm (C-H) e, 111,17ppm (C-Br), como já era de se esperar devido ao plano de simetria da molécula. Os deslocamentos químicos da parte alifática da

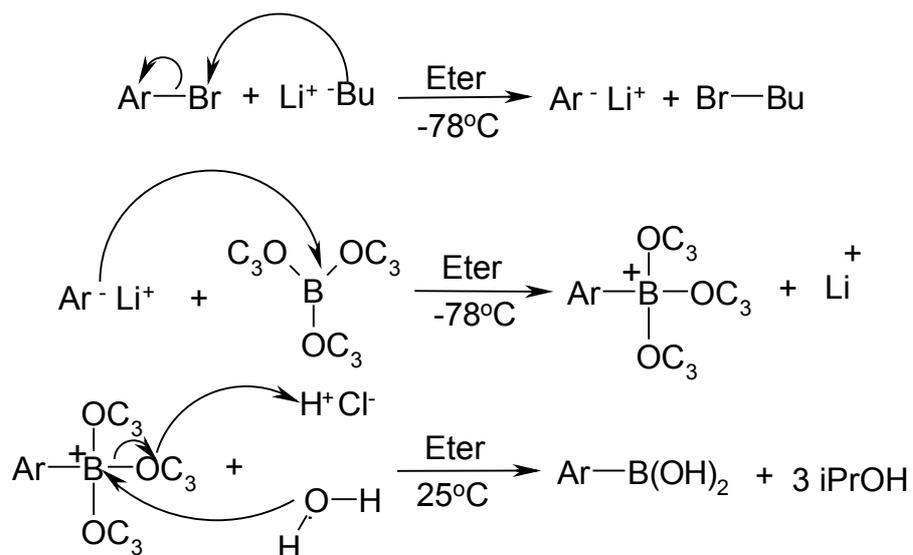
molécula foram observados em 70,4ppm, que se refere ao carbono ligado ao oxigênio na, além dos picos em 31,5ppm, 29,1ppm, 25,6ppm, 22,6ppm e 14,0ppm, num total de nove picos [4, 25, 54].



**Figura 31 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em clorofórmio-d de  $\text{IT}_2$  estrutura do composto.**

### 5.1.3 Síntese e caracterização do 1,4-dihexiloxi-2,5-*di* ácidoborônico-benzeno ( $\text{M}_1$ )

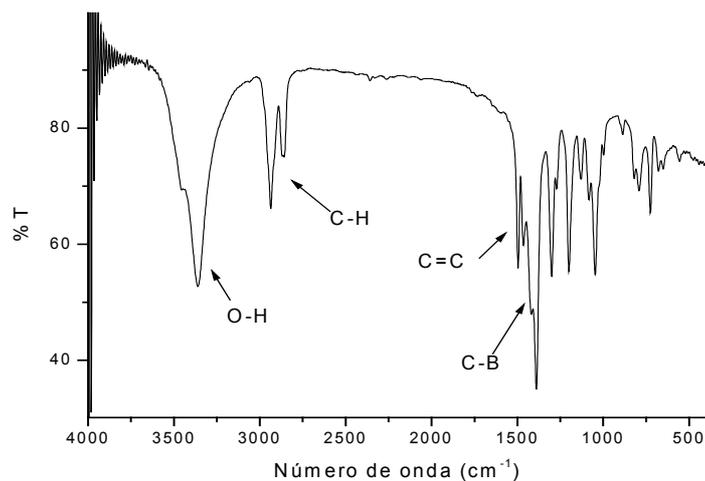
Trata-se de uma dupla  $\text{S}_{\text{N}}2$ , ou também conhecida como transmetalção. Esta etapa depende de um reagente puro, pelo fato da reação utilizar  $n\text{-BuLi}$  e triisopropil borato, que são muito reativos. No caso em questão, o produto é o  $\text{IT}_2$ , que foi purificado e caracterizado. Além disso, a baixa temperatura, obtida a partir de banho termoestabilizado, também é obrigatória para que a reação ocorra somente nos locais indicados. O esquema do mecanismo é mostrado na *Figura 32*.



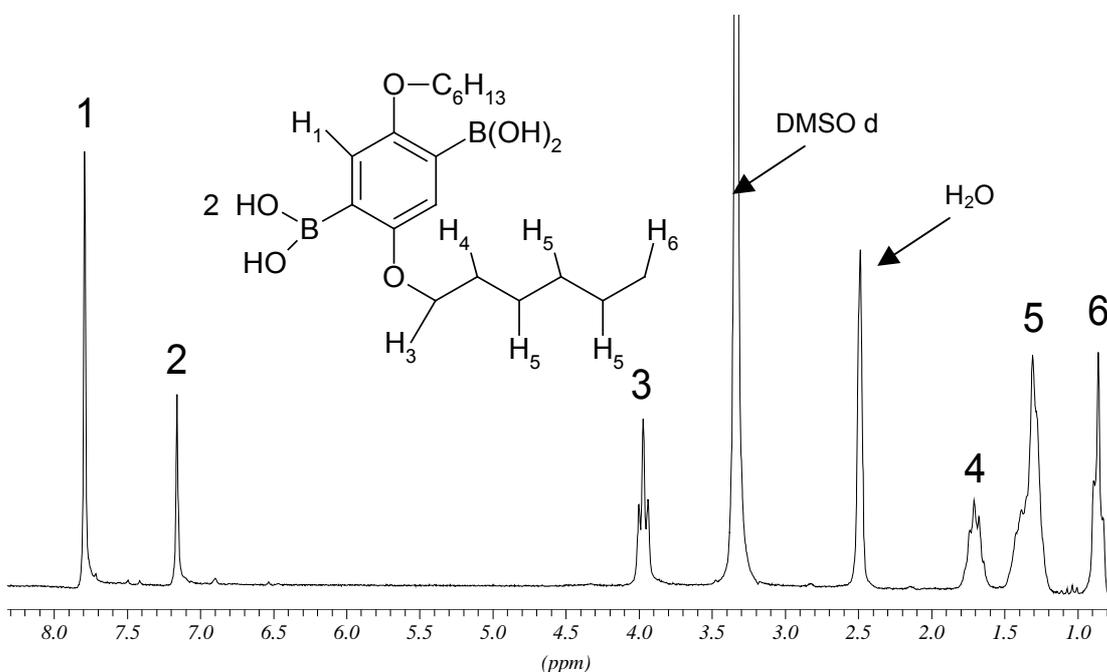
**Figura 32 - Síntese do 1, 4 – dihexiloxi - 2, 5 - di - ácido borônico-benzeno a partir do mecanismo de transmetalção.**

A caracterização foi iniciada por FTIR em pastilhas de KBr, e o espectro está mostrado na *Figura 33*. Uma banda larga em  $3456\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  O-H) característica de hidroxilas e, uma banda em  $1381\text{cm}^{-1}$  referente  $\delta$  C-B, demonstram a presença do ácido borônico na molécula. Outras bandas, que já estavam presentes, como em  $2900\text{cm}^{-1}$  e  $2800\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$  C-H alifático  $1256\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$  R-O-Ar,  $1020\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$  C-O, finalizam a caracterização por FTIR.

A caracterização prosseguiu, agora por RMN  $^1\text{H}$  em DMSO-d. O espectro de ressonância é mostrado na *Figura 34*. Devido ao plano de simetria que possui a molécula, foram encontrados os seguintes deslocamentos químicos, 7,79ppm (s, 4H), 7,16ppm (s, 2H), referentes a próton da hidroxila do ácido borônico e do anel respectivamente, 3,97ppm (t, 4H) de próton alifático próximo a oxigênio, além dos deslocamentos em 1,75ppm (p, 4H), 1,30ppm (m, 12H) e 0,86ppm (t, 6H), todos da cadeia alifática lateral [4, 25, 54].



**Figura 33 - Espectro de FTIR de  $M_1$  em pastilhas de KBr**



**Figura 34 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $M_1$  em DMSO-d.**

O pico de água é devido à dificuldade em secar o material, provavelmente devido a ligações hidrogênio com a hidroxila do ácido. Na *Figura 35*, o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  feito em DMSO-d, apresentou os seguintes deslocamentos químicos para o anel aromático, 150,12ppm, 146ppm e 118,53ppm, referentes a C-O, C-B e C-H respectivamente. Para a parte

alifática, os picos 68,3ppm de carbono ligado a oxigênio e, 30,9ppm, 28,7ppm, 25,1ppm, 22,0ppm e 13,9ppm para o resto da cadeia alifática lateral caracterizam o material [4, 25, 54]. Foram encontrados no total nove picos, pois molécula tem centro de simetria.

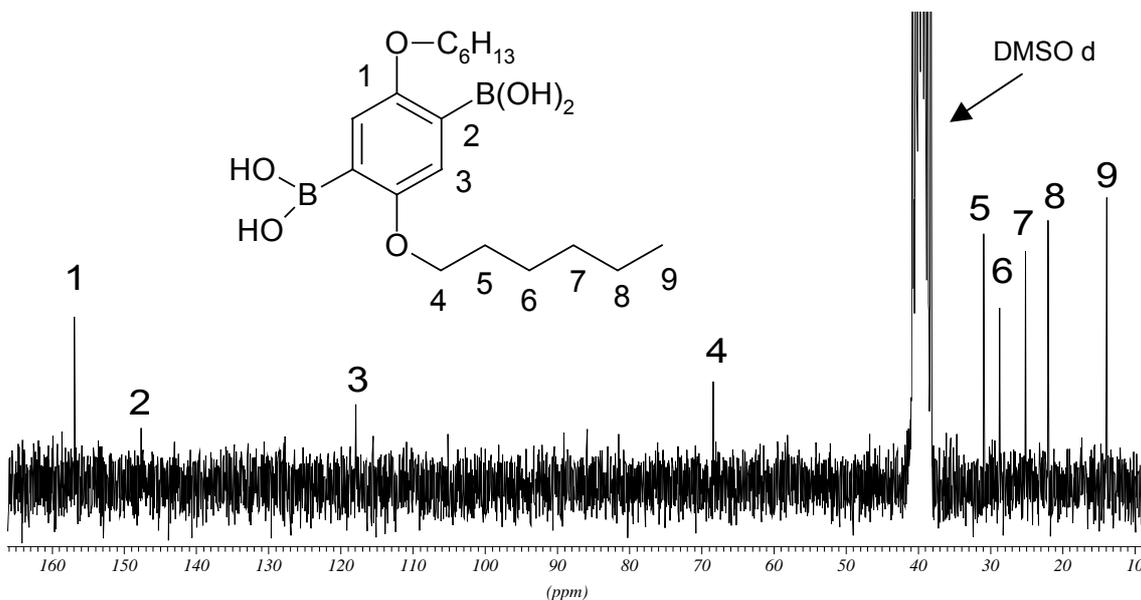
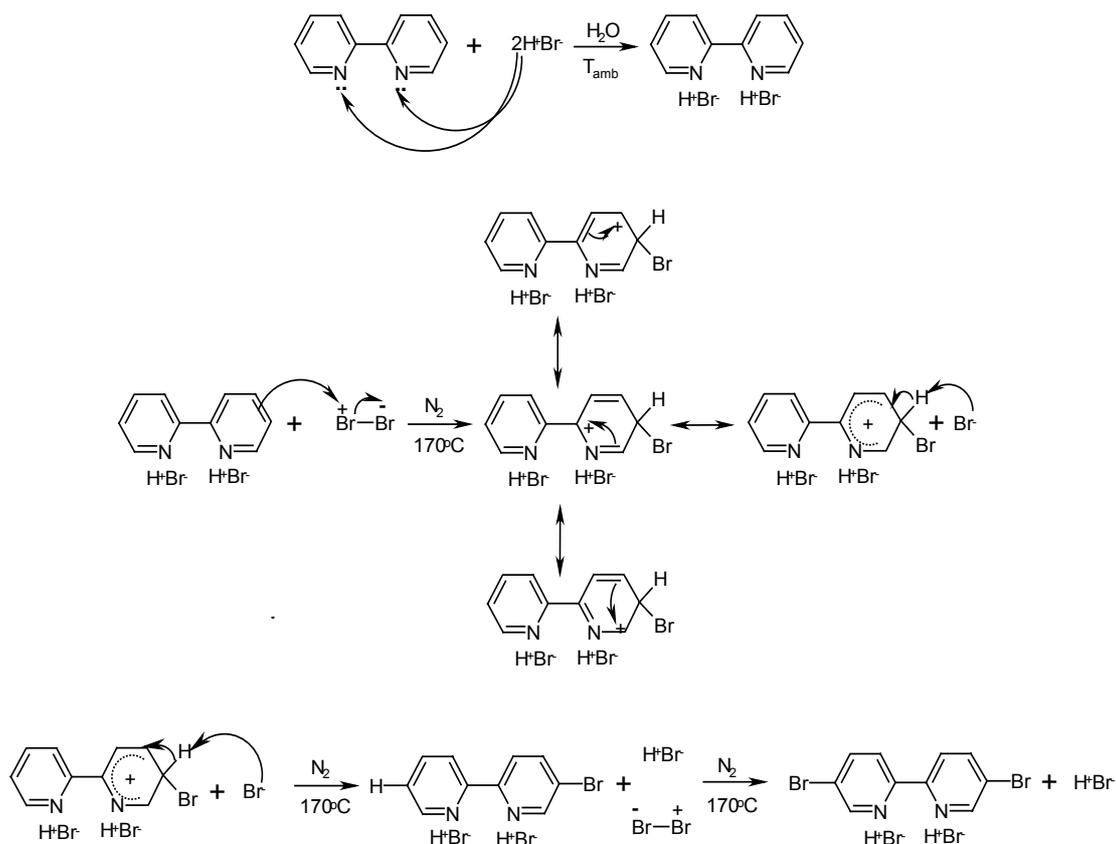


Figura 35 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do  $\text{M}_1$  em  $\text{DMSO-d}$ .

#### 5.1.4 Síntese e caracterização da 5,5'- dibromo- 2,2'- bipiridina ( $\text{M}_2$ ).

Trata-se de uma SEAr, como demonstra o mecanismo apresentado na Figura 36. A caracterização iniciou-se por FTIR em pastilhas de KBr. Na região abaixo de  $1000\text{cm}^{-1}$  aparecem bandas em  $626\text{cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu$  C-Br, em  $725\text{cm}^{-1}$  para anel substituído, além de bandas de  $\delta$  C-H de anel. Em  $1000\text{cm}^{-1}$  aproximadamente a banda de Ar-Ar do anel bipiridina. Outras bandas, em  $1548\text{cm}^{-1}$  para  $\nu$  C=C, em  $1658\text{cm}^{-1}$  para  $\nu$  C=N e, em  $3000\text{cm}^{-1}$  para  $\nu$  C-H de anel aromático, caracterizam o produto.



**Figura 36 - Síntese de  $M_2$  partir do mecanismo de SEAr.**

Na região de  $3500cm^{-1}$ , uma banda forte e larga deve-se à presença de água ligada por interação do tipo hidrogênio com os nitrogênios presentes no  $M_2$  e, em  $2500cm^{-1}$  para  $\nu$  de  $CO_2$ . [4, 25, 52, 54]. O espectro de FTIR está mostrado na *Figura 37*.

Na análise de RMN  $^1H$  em clórfmio-d encontraram-se os deslocamentos químicos em 8.71ppm (d, 2H),  $\delta$  8.31ppm (d, 2H) e 7.96ppm (dd, 2H), como já era de se esperar devido ao plano de simetria da molécula. As integrações (entre parênteses) também foram coerentes [52, 54].

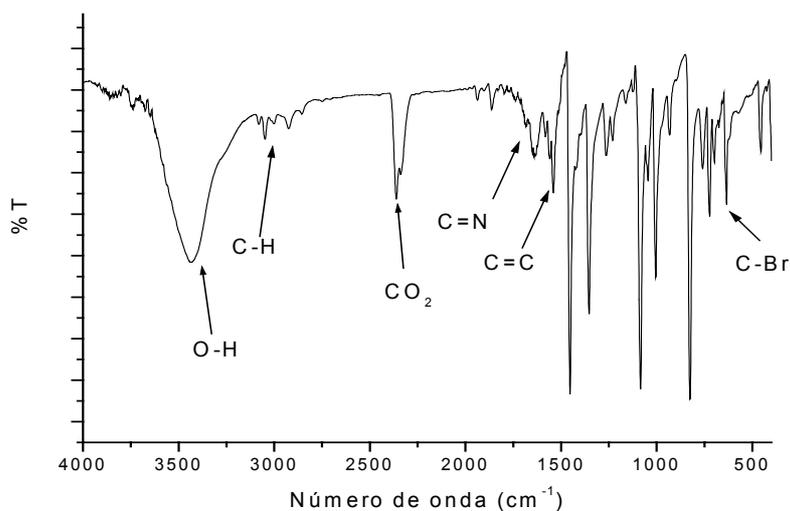


Figura 37 - Espectro de FTIR em pastilhas de KBr do M<sub>2</sub>.

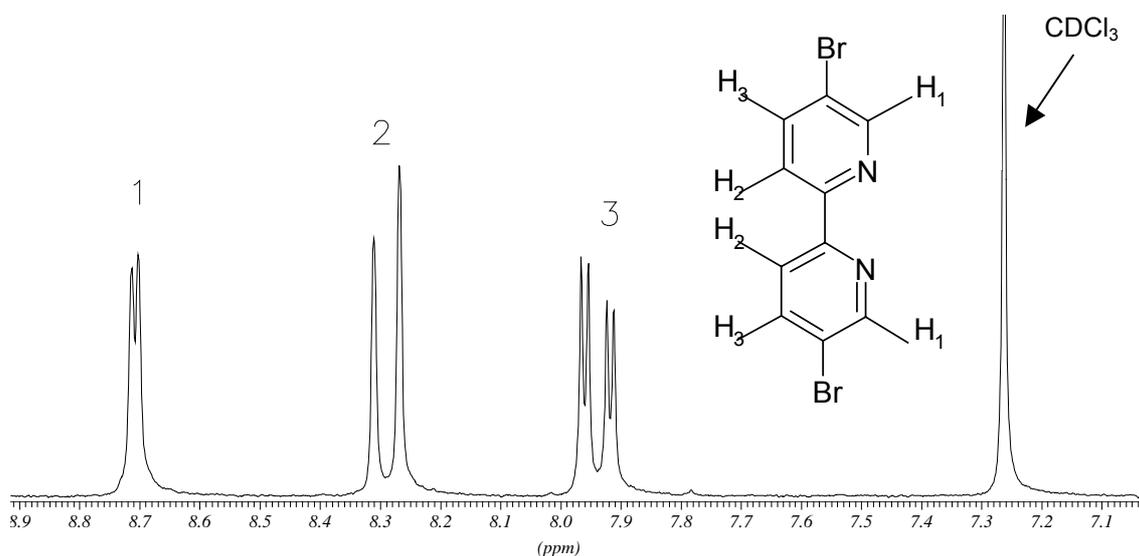


Figura 38 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H em clorofórmio-d para o M<sub>2</sub>.

A análise em RMN <sup>13</sup>C apresentou cinco deslocamentos químicos, em 153,7ppm, 150,3ppm, 139,7ppm, 122,2ppm e 121,5ppm. Na *Figura 39* nota-se que dois picos, 2 e 5, têm menores intensidades do que os outros, isto se deve ao fato de serem derivados de carbono quaternário. Todos os valores estão de acordo com literatura [52, 54].

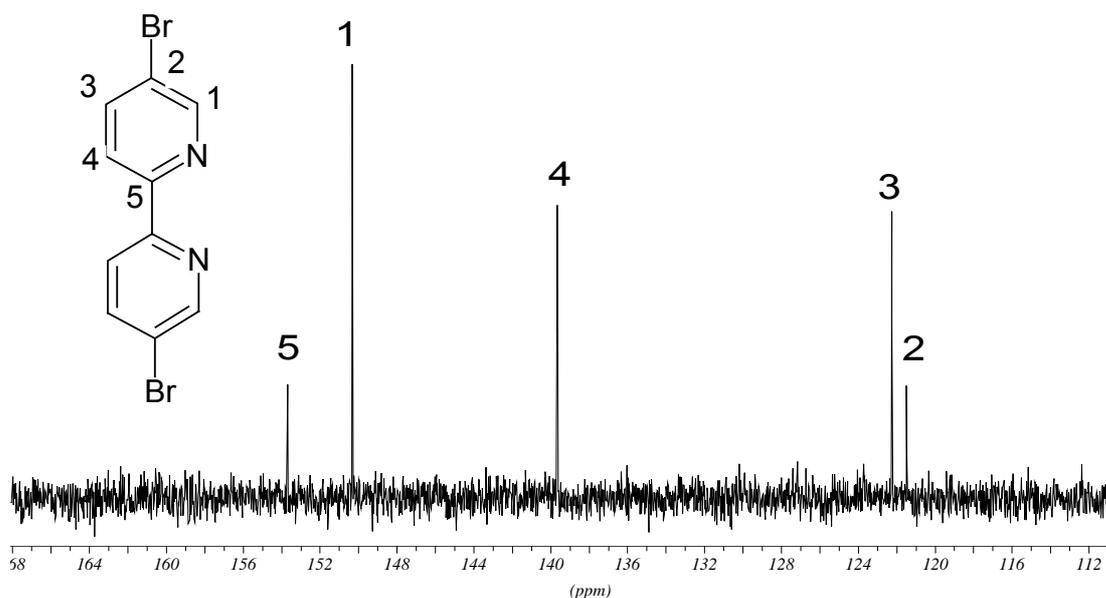
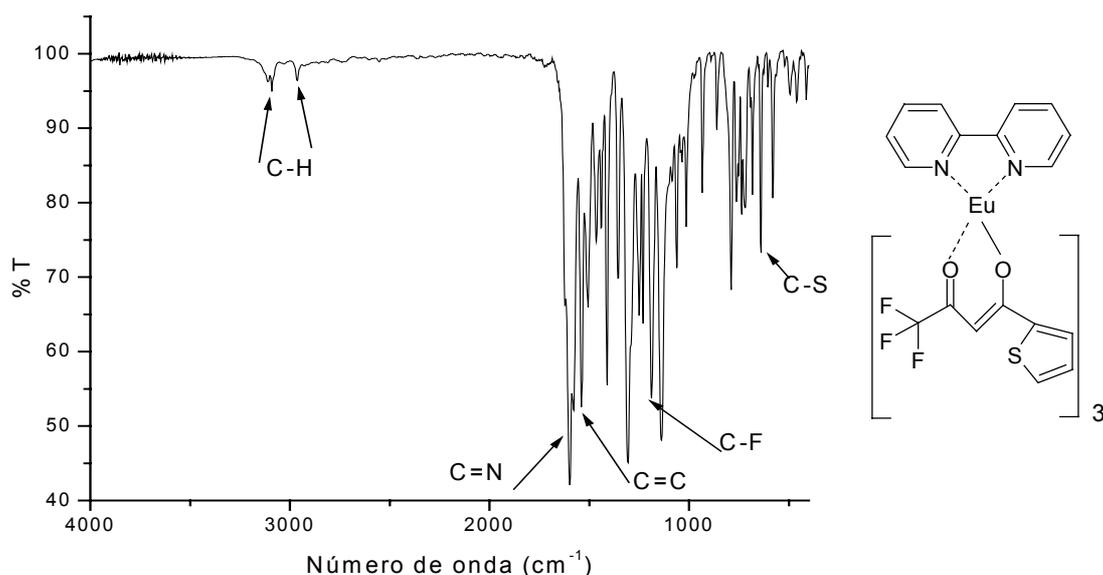


Figura 39 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em clorofórmio-d para o  $\text{M}_2$ .

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

A síntese deste complexo molecular teve como objetivo comparar as propriedades fotofísicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em um sistema não polimérico com as propriedades correspondentes em um sistema polimérico. A caracterização dos complexos foi feita por FTIR e espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de emissão de fluorescência.

O espectro de FTIR em pastilhas de KBr está na *Figura 40*. Bandas em  $3085\text{cm}^{-1}$  referente a  $\nu$  C-H (anel bipyridina, anel tiofeno e dupla da  $\beta$ -detona),  $1625\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$  C=O da  $\beta$ -diconona,  $1595\text{cm}^{-1}$  para  $\nu$  C=N,  $1541\text{cm}^{-1}$  referente à  $\nu$  C=C do anel 2,2'-bipyridina, pico em  $1184\text{cm}^{-1}$  de ligação  $\nu$  C-F e  $642\text{cm}^{-1}$  para  $\nu$  C-S [36, 54, 58].



**Figura 40 - Espectro de FTIR em pastilhas de KBr do composto  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  (estrutura ao lado do espectro).**

Na *Figura 41* é apresentado a análise por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) em solução de THF  $10^{-4}$  mol/L, para os compostos  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$ . O pico de absorção do  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e o do  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  ficaram na mesma região.

O mesmo efeito foi observado na emissão de fluorescência, *Figura 42*, pois o pico não foi deslocado com a troca dos ligantes, o que é bom para o andamento do trabalho, pois a emissão na região do vermelho é o foco principal da dissertação.

O fato da emissão não se deslocar já era esperado, pois, como foi dito na introdução, as propriedades ópticas não sofrem interferência com a mudança do ligante, por serem provenientes de transições nos subníveis 4f, que estão protegidos do micro-ambiente por meio dos subníveis 5s e 5p.

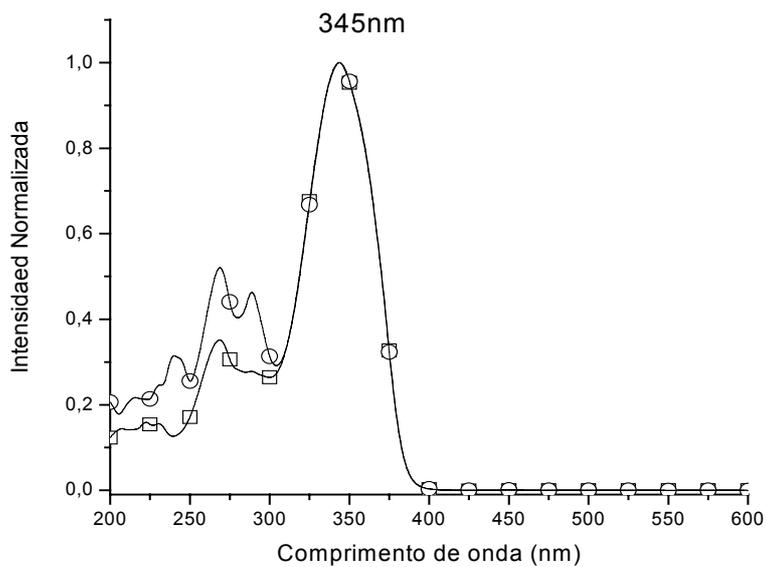


Figura 41 - Espectros de absorção em solução  $10^{-4}$  mol/L em THF para os compostos  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  (circulo) e  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (quadrado)

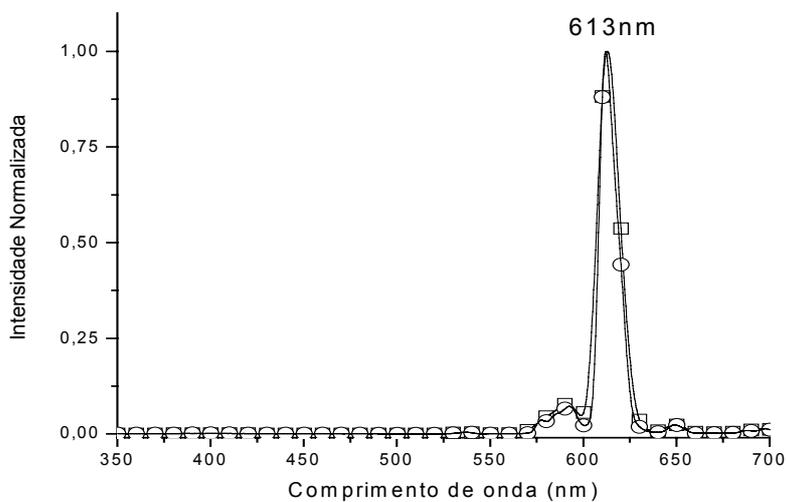


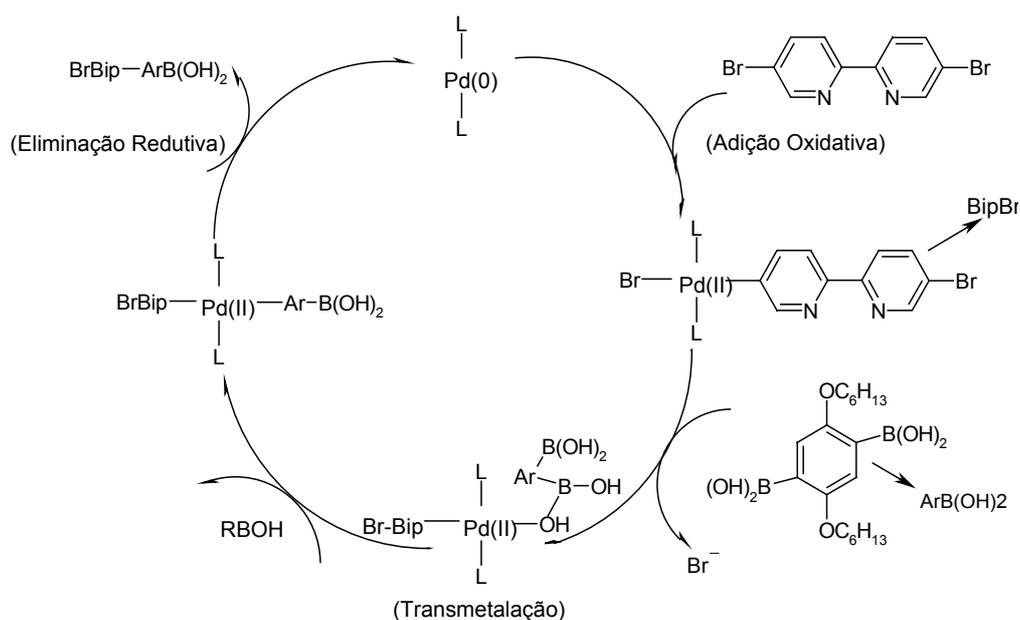
Figura 42 - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 345$  nm) em solução  $10^{-4}$  mol/L em THF dos compostos  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  (circulo) e  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (quadrado).

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

#### 5.3.1 Caracterização do Poli(bipiridil-alt-1,4-dihexiloxi-benzeno)*diil* (PB)

##### 5.3.1.1 Caracterização estrutural do PB

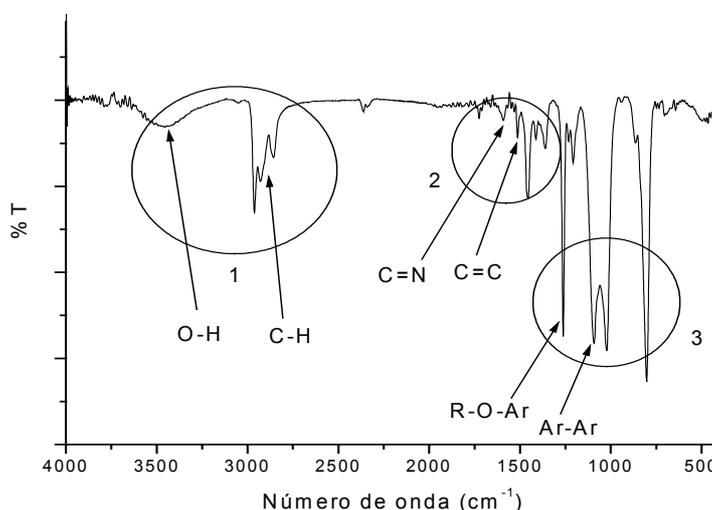
A obtenção do polímero foi pelo acoplamento Suzuki, apresentado na introdução. O mecanismo proposto para esta rota está apresentado na *Figura 43*. As três etapas, adição oxidativa, transmetalção e eliminação redutiva, estão no ciclo da *Figura 43* e, a cada ciclo o catalisador é regenerado.



**Figura 43 - Mecanismo proposto a partir da rota de acoplamento Suzuki para obtenção do PB.**

A caracterização estrutural do PB foi feita por RMN  $^1H$ , FTIR, TGA e GPC. O espectro de FTIR do PB apresenta três regiões bem distintas, como mostra a *Figura 44*.

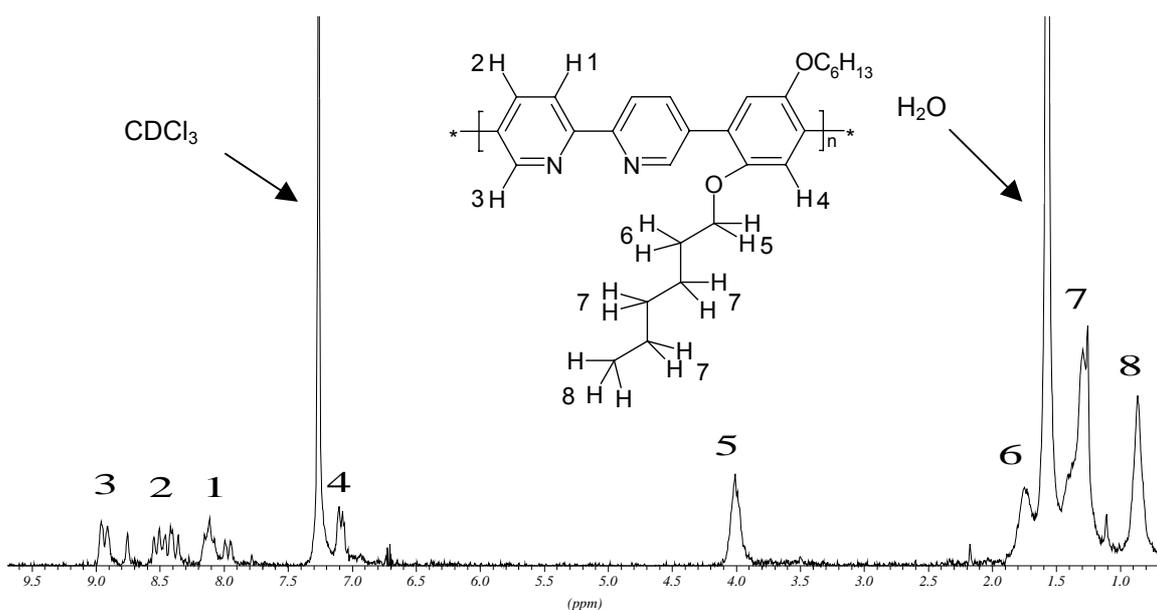
Na primeira região observam-se as bandas em  $2968\text{cm}^{-1}$ ,  $2925\text{cm}^{-1}$  e  $2849\text{cm}^{-1}$  referentes à  $\nu$  C-H alifático e, em  $3046\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$  C-H aromático. Em  $3426\text{cm}^{-1}$  há uma banda de baixa intensidade e larga que se deve à  $\nu$  de O-H de  $\text{H}_2\text{O}$ , provavelmente devido à interação do tipo hidrogênio. Na segunda região, as bandas de  $\nu$  C=N ( $1596\text{cm}^{-1}$ ) e  $\nu$  C=C ( $1517\text{cm}^{-1}$ ) são destacadas. Para finalizar, os picos  $1256\text{cm}^{-1}$ , atribuído a  $\nu$  R-O-Ar, e  $1089\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$  arila-arila, finalizam a caracterização por FTIR [4, 25, 54].



**Figura 44 - Espectro de FTIR em pastilhas de KBr do PB.**

Na *Figura 45* é mostrado um espectro de RMN de  $^1\text{H}$ . Os deslocamentos químicos são divididos em duas partes bem claras, uma aromática, acima de  $7,00\text{ppm}$  e outra alifática, abaixo de  $4,50\text{ppm}$ . Para a parte aromática os valores  $8,92\text{ppm}$  (d, 2H),  $8,45\text{ppm}$  (2d, 2H),  $8,11\text{ppm}$  (2d, 2H) referem-se a biperidina e, o pico em  $7,10\text{ppm}$  (s, 2H) refere-se ao anel benzênico. Para os prótons presentes na cadeia alifática, o ligado a carbono vizinho a oxigênio aparece em  $4,00\text{ppm}$  (t, 4H), enquanto que os outros aparecem em regiões de

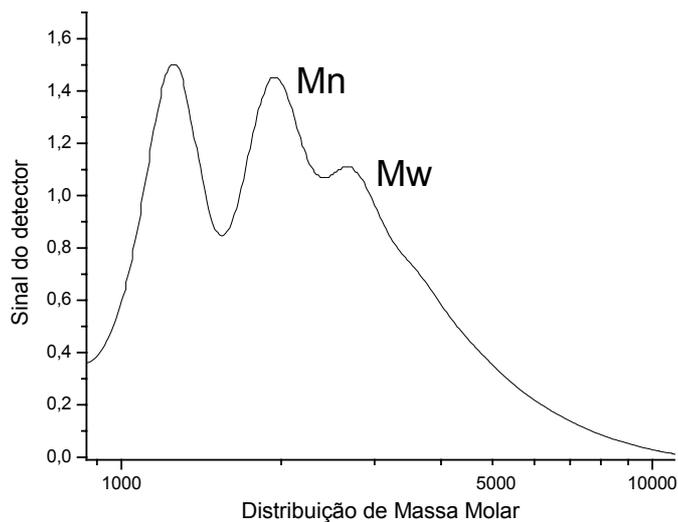
mais alto campo, em 1,75ppm (m, 4H), 1,25ppm (m, 12H) e 0,87ppm (t, 6H) [4, 25, 54]. Novamente a simetria da molécula foi responsável por aparecer somente metade dos picos, mas com integração mostrando que havia o dobro de prótons presentes. Os deslocamentos em 7,26ppm, de  $\text{CDCl}_3$  e, em 1,56ppm de  $\text{H}_2\text{O}$ , finalizam a análise do RMN  $^1\text{H}$ .



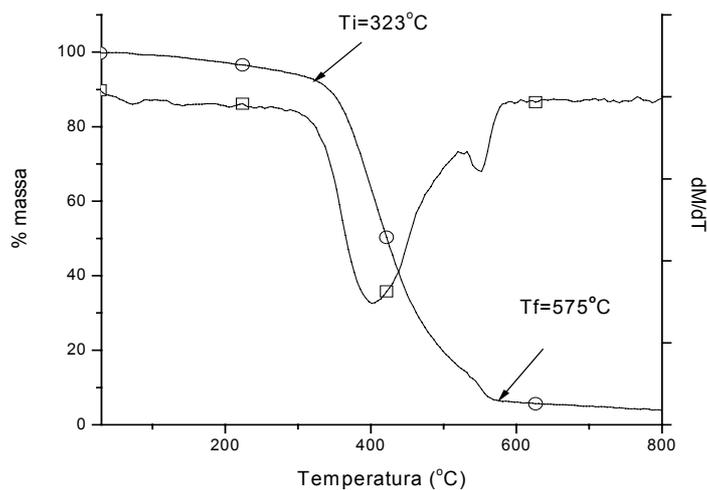
**Figura 45 - Estrutura e espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PB.**

Análises de cromatografia por GPC indicaram massa molar ponderal média (Mw) de 2850g/mol com índice de polidispersividade IP = 1,35. A massa molar foi menor do que a esperada podendo ter como causa a temperatura de reação não ter sido mantida constante durante todas as setenta e duas horas de reação, o manuseio dos reagentes e, principalmente do catalisador que pode ter sofrido oxidação, diminuindo assim o rendimento na conversão dos reagentes em polímero. Na *Figura 46*, o cromatograma mostra que há polímeros com massas molares de até 10.000g/mol, mas a quantidade é muito pequena.

A análise termogravimétrica (TGA) apresentou perda de 10% de massa a 342°C, demonstrado na *Figura 47* [55]. Isto quer dizer que o material é muito resistivo a temperatura mesmo com a baixa massa molar apresentada. A perda máxima foi em aproximadamente 400°C.



**Figura 46 - Cromatograma de permeação em gel do PB utilizando THF como eluente.**

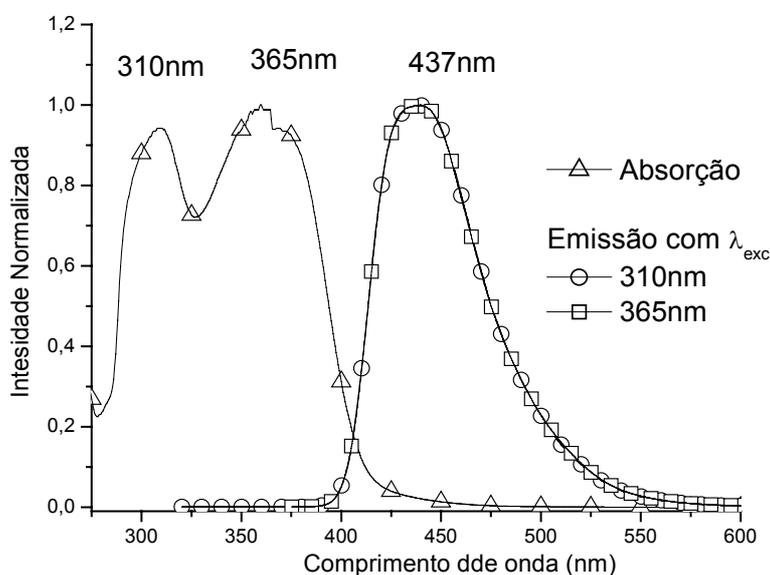


**Figura 47 - Termograma do PB (círculo) e variação da massa com a temperatura.**

### 5.3.1.2 Caracterização fotofísica do PB

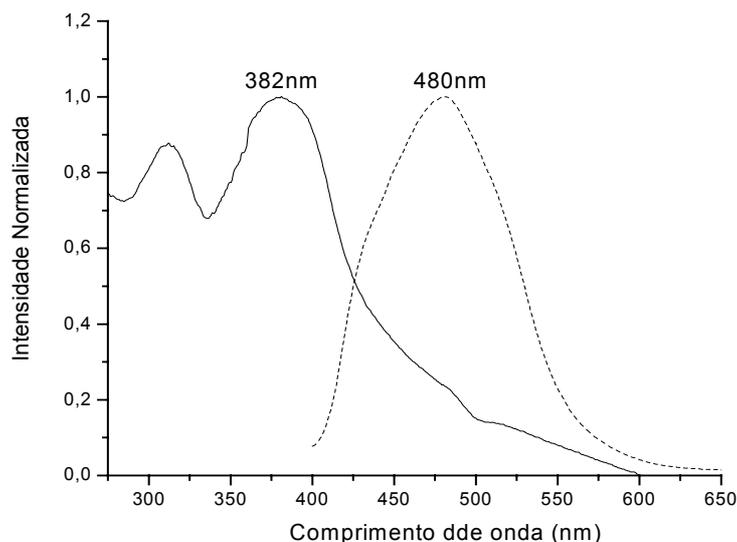
A caracterização fotofísica do PB foi feita por espectroscopia na região do UV-Vis e por espectroscopia de emissão de fluorescência, ambos em solução de THF (0,01mg/mL) e no estado sólido na forma de filmes depositados em laminas de quartzo.

Na *Figura 48* o espectro de absorção em THF apresentou bandas em 310nm ( $\pi$ - $\pi^*$  da unidade bipyridil) e 365nm ( $\pi$ - $\pi^*$  do segmento bipyridil-benzeno). Também na *Figura 48*, foi observado que não há um deslocamento da emissão de fluorescência do PB quando o  $\lambda$  de excitação é 310nm ou 365nm, com emissão de fluorescência a 437nm [4, 25, 54].



**Figura 48 - Espectros de absorção e emissão em solução de THF (0,01mg/mL), para o PB.**

Para o estado sólido, mostrado na *Figura 49*, houve deslocamento hipsocrômico tanto na absorção como na emissão.



**Figura 49 - Espectros de absorção (linha sólida) e emissão (linha pontilhada) com  $\lambda_{exc} = 382nm$ , filmes sob quartzo, para o PB.**

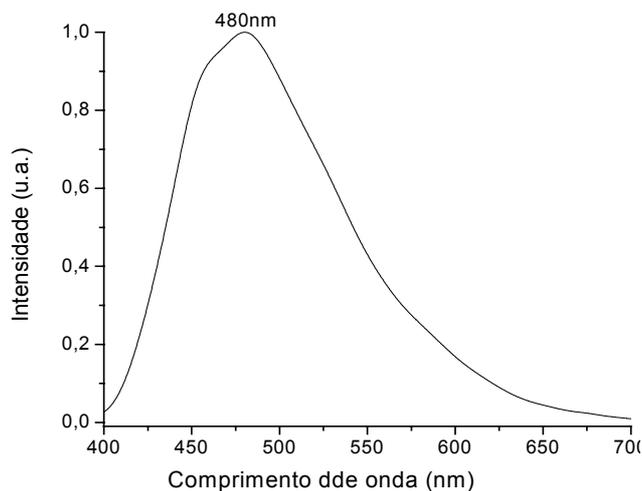
Este efeito é comumente observado em polímeros emissores, pois no estado sólido a maior proximidade das cadeias favorece a formação de espécies associadas, que apresentam deslocamento para o vermelho [28, 56].

### 5.3.1.3 Caracterização das propriedades eletroluminescentes do PB

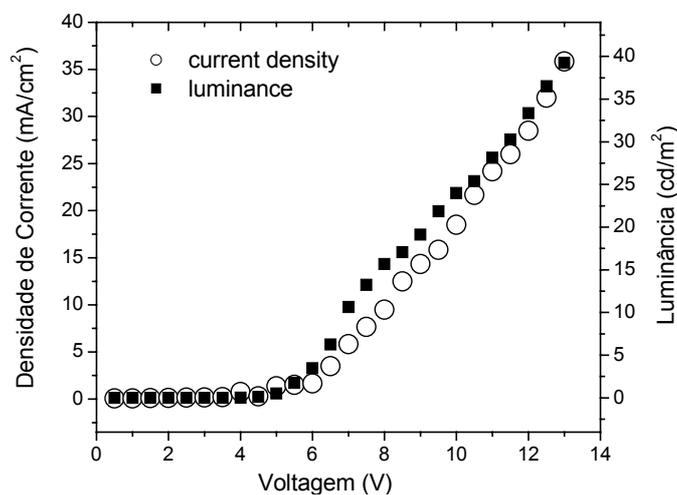
Foram construídos diodos para a determinação das propriedades de EL. A configuração dos dispositivos foi: ITO/PEDOT:PSS/blenda/Ca/Al. Os filmes foram depositados por rotação a partir de uma solução de 10mg/mL em clorofórmio.

Os compostos PEDOT, poli(etilenodiox)tiófeno e, PSS, poli(estireno sulfonado), foram utilizados como camada injetora de buracos, o alumínio é usado para proteger o cálcio de sofrer oxidação muito rapidamente. A *Figura 50* traz o espectro de EL obtido a partir do diodo. É necessária atmosfera

inerte para que não ocorra oxidação por parte do oxigênio [1, 37]. O pico de emissão de EL observado é de 480nm, indicando que as espécies que promovem a transição são as mesmas nos dois mecanismos de excitação, elétrica e foto.



**Figura 50 - Espectro de EL obtido a partir do diodo com configuração ITO/PEDOT:PSS/PB/Ca/Al, sob atmosfera de argônio.**



**Figura 51 - Densidade de corrente x voltagem (círculo) e, Luminescência x voltagem (quadrado).**

A relação entre corrente x voltagem x eletroluminescência para o PB está mostrada na *Figura 51*. O dispositivo passa a transportar corrente em 5V,

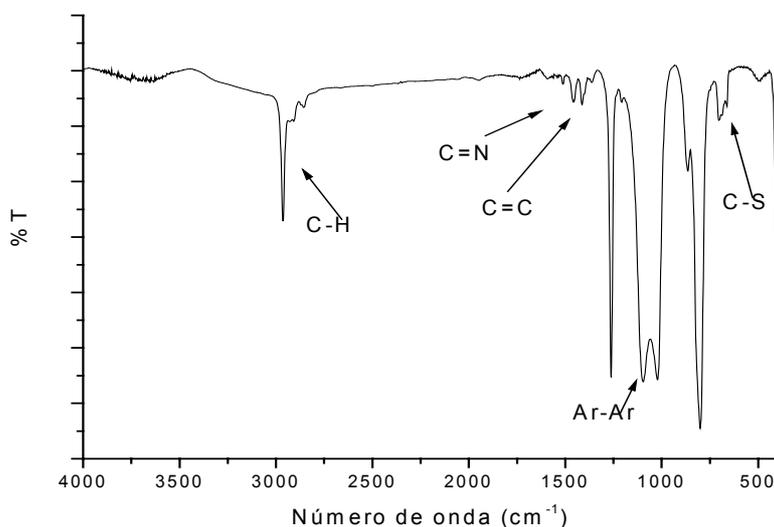
junto com o aparecimento de luminescência, que teve máximo em  $40\text{cd/m}^2$  para uma densidade de corrente de  $50\text{mA/cm}^2$  com uma voltagem de  $13\text{V}$ .

### 5.3.2 Caracterização estrutural do PB complexado com $\text{Eu}^{3+}$ (PB-Eu)

#### 5.3.2.1 Caracterização estrutural e fotofísica

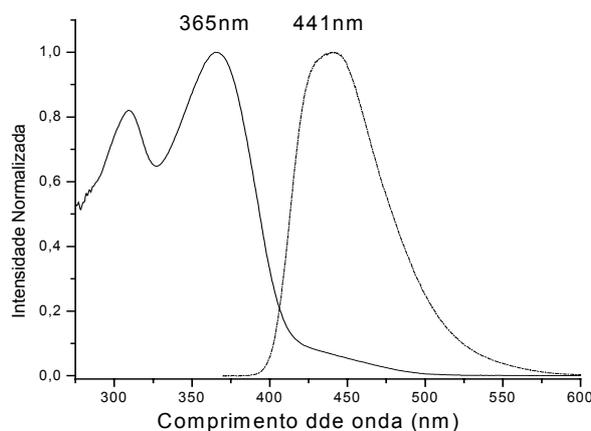
A caracterização estrutural foi feita através de FTIR em pastilhas de KBr e, o espectro está apresentado na *Figura 52*.

As bandas que caracterizam o material estão em  $2960\text{cm}^{-1}$  para  $\nu$  C-H,  $680\text{cm}^{-1}$  para  $\nu$  C-S, em  $1090\text{cm}^{-1}$  para  $\nu$  Ar-Ar e,  $\nu$  de C=C e C=N na região de  $1600\text{cm}^{-1}$ , destacadas no espectro [54, 58]. As bandas C-F não foram observadas, pois estão englobadas na região de  $1250\text{-}1150\text{cm}^{-1}$ , não sendo possível localiza-las.

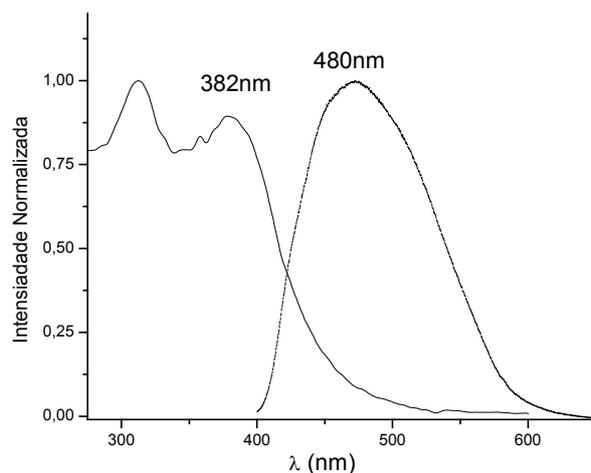


**Figura 52 - Espectro de FTIR em pastilhas de KBr do PB-Eu.**

De acordo com o que foi apresentado na parte introdutória, para que houvesse a emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , é necessário que três condições fossem satisfeitas. Se por ventura uma delas não ocorrer, a emissão não seria observada. Nas *Figuras 53 e 54*, tanto para solução quanto para filme, respectivamente, não foi observada a emissão do íon, isto é, não houve TE da cadeia polimérica para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

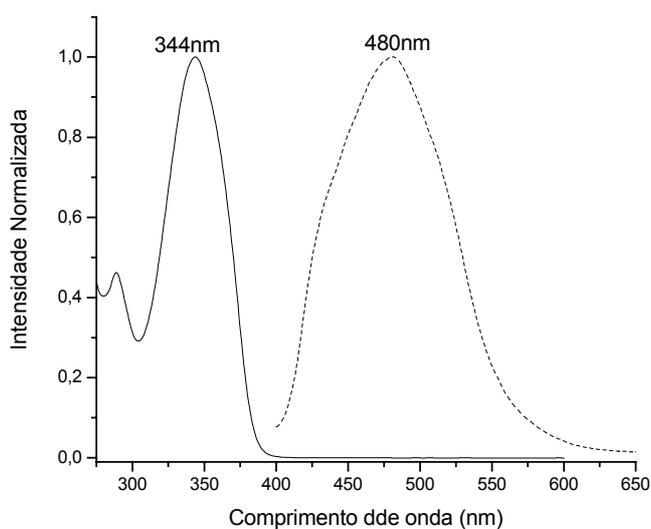


**Figura 53 - Espectros de absorção (sólido) e emissão (pontilhado) com  $\lambda_{\text{exc}} = 365\text{nm}$ , em solução de THF (0,01mg/mL), para o PB-Eu.**



**Figura 54 - Espectros de absorção (sólido) e emissão (pontilhado) com  $\lambda_{\text{exc}} = 382\text{nm}$ , filmes sob quartzo, para o PB-Eu.**

A explicação para este fato está na *Figura 55*, onde estão mostrados os espectros de absorção do complexo de  $\text{EuBip}(\text{TTA})_3$  e o espectro de emissão no estado sólido do PB. Verifica-se que não há sobreposição espectral suficiente entre o complexo e o polímero, o que impossibilita a observação da emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [23, 30, 36, 40, 45].



**Figura 55 - Espectros de absorção do complexo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  (sólido) e emissão de fotoluminescência no estado sólido para o PB (pontilhado).**

A comprovação de que a complexação ocorreu na cadeia polimérica foi verificada no espectro de emissão em solução, pois observou-se um deslocamento da banda emissão para comprimentos de onda maiores, em 4 nm para solução. Para o estado sólido não se observou deslocamento. De acordo com a literatura, quando complexadas, as unidades biperidina adotam uma conformação mais planar, aumentando o comprimento de conjugação, o que foi verificado nos dois espectros [11].

### 5.3.3 Preparação e caracterização das blendas $\text{EuBip}(\text{TTA})_3$ e Poli(9-vinil carbazol) (PVK-Eu).

#### 5.3.3.1 Caracterização estrutural das blendas PVK-Eu

A sobreposição espectral entre a banda de absorção do complexo com a banda de emissão da cadeia polimérica é característica indispensável para a TE.

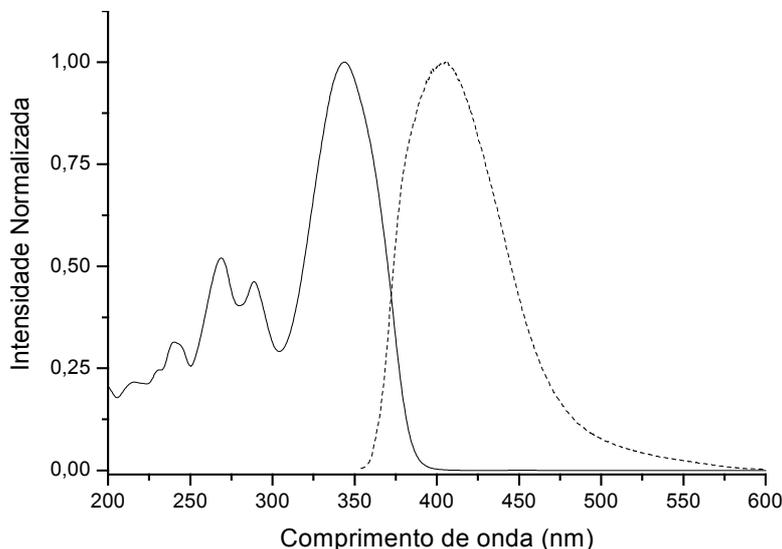
Sendo assim, duas possibilidades surgiram: a primeira era produzir um novo complexo com absorção em comprimentos de onda maiores, ou, como segunda opção, utilizar um polímero com emissão em comprimentos de onda menores.

Devido ao trabalho experimental e o tempo requeridos para a síntese de novo polímero, e a demora na disponibilidade de novo sal de  $\text{Eu}^{3+}$  devido a burocracia envolvida na importação dos insumos necessários à preparação deste sal, decidiu-se adiar estas preparações para trabalhos futuros e partir para a utilização de blendas de complexos contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$  em cadeias de poli(9-vinil carbazol) (PVK) material disponível no laboratório. Mas, para a comprovação da possibilidade da emissão do íon, foram feitos espectros de emissão do filme de PVK e comparados com o espectro de absorção do complexo molecular.

O resultado do estudo está mostrado na *Figura 56*, que mostra uma grande sobreposição de bandas, sendo, portanto, apto a ser usado nesse trabalho. Com esta finalidade, foram preparadas blendas do complexo

EuBip(TTA)<sub>3</sub> e PVK em proporções mássicas conhecidas (0, 1, 2, 4 e 8% m/m).

As análises estruturais foram feitas por FTIR com pastilhas de KBr.



**Figura 56 - Espectros de absorção do complexo EuBip(TTA)<sub>3</sub> (sólido) e emissão fotoluminescência no estado sólido para o PVK (pontilhado).**

Os espectros de FTIR estão mostrados na *Figura 57*, onde setas indicam o mais e menos concentrado em relação ao Eu<sup>3+</sup> [54].

Com o aumento da quantidade do complexo disperso no polímero as bandas em 1623cm<sup>-1</sup>  $\nu$  C=O da dicetona, 1596cm<sup>-1</sup> de  $\nu$  C=N do anel 2,2'-bipiridina, 1535cm<sup>-1</sup> de  $\nu$  C=C aromático, em 1185cm<sup>-1</sup> de  $\nu$  C-F e 639cm<sup>-1</sup> referente à  $\nu$  C-S aumentaram em intensidade.

O estudo fotofísico foi realizado por UV-Vis em solução de THF (0,1mg/mL de THF) e no estado sólido (filme depositado em laminas de quartzo), com o objetivo de observar a variação na intensidade de emissão do íon com o aumento de sua quantidade dispersa na cadeia de PVK.

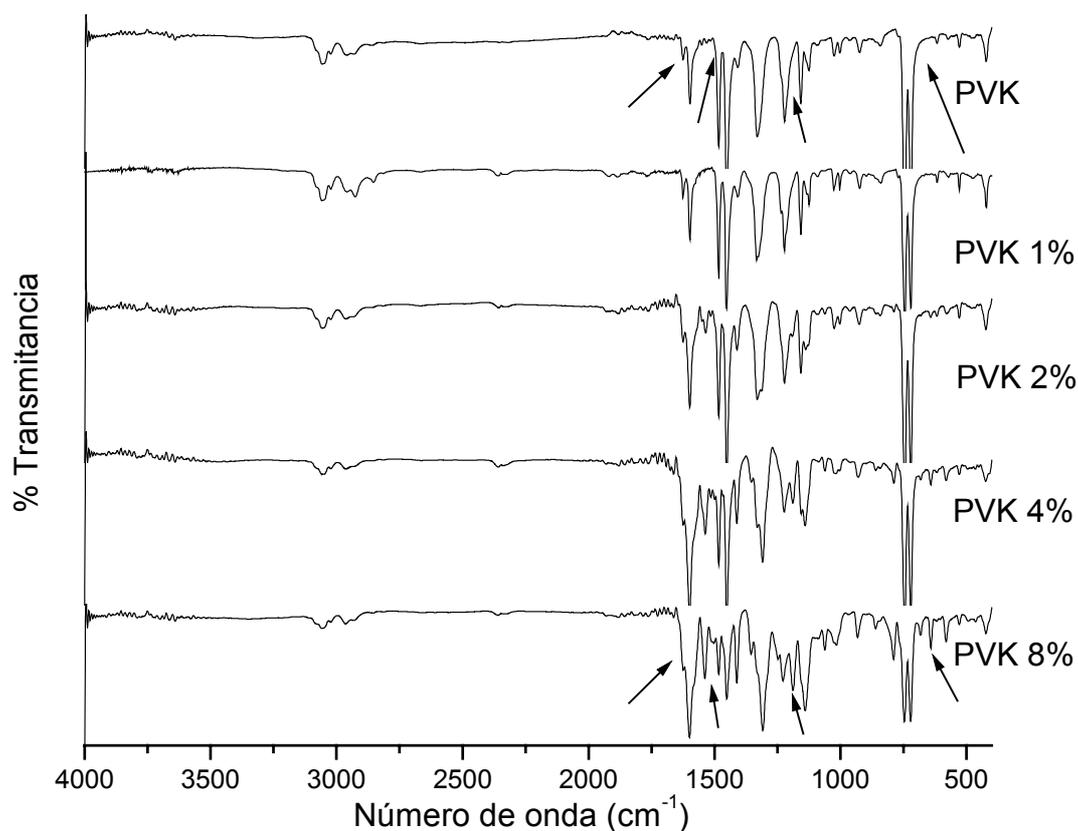


Figura 57- Espectros de FTIR em pastilhas de KBr das blendas PVK-Eu.

### 5.3.3.2 Caracterização fotofísica das blendas PVK-Eu

Na *Figura 58*, estão mostrados os espectros de UV-Vis em solução 0,1mg/mL de THF das blendas em comparação com o espectro de UV-Vis do complexo. Observa-se que com o aumento da quantidade do íon disperso aumenta a intensidade da absorção por parte do complexo com a presença de um “ombro” à direita do espectro e, todos os compostos têm  $\lambda_{\text{máx}}$  em 344nm, o que vai ajudar no estudo de emissão.

Na *Figura 59*, mostram-se os espectros de emissão de fluorescência das blendas e, todos foram excitados em 344nm ( $\lambda_{\text{máx}}$  de absorção no UV-Vis).

Observa-se que há emissão do íon em 613nm e, que esta emissão aumenta com o aumento da quantidade dispersa em relação à emissão da matriz orgânica de PV, que emite em ~ 400nm.

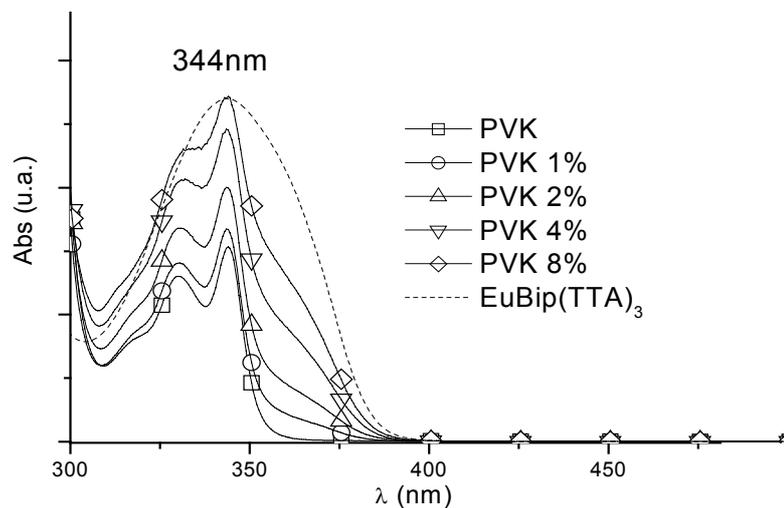


Figura 58 - Espectros de absorção das blendas em solução de 0,1mg/mL de THF.

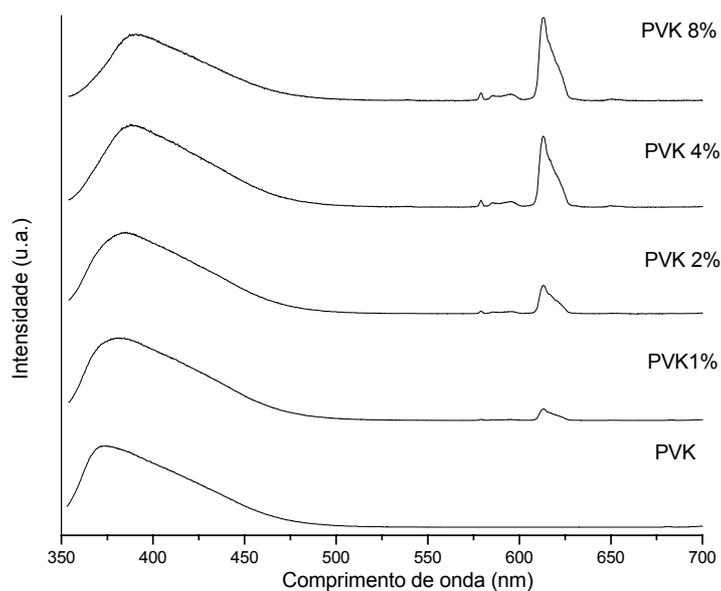
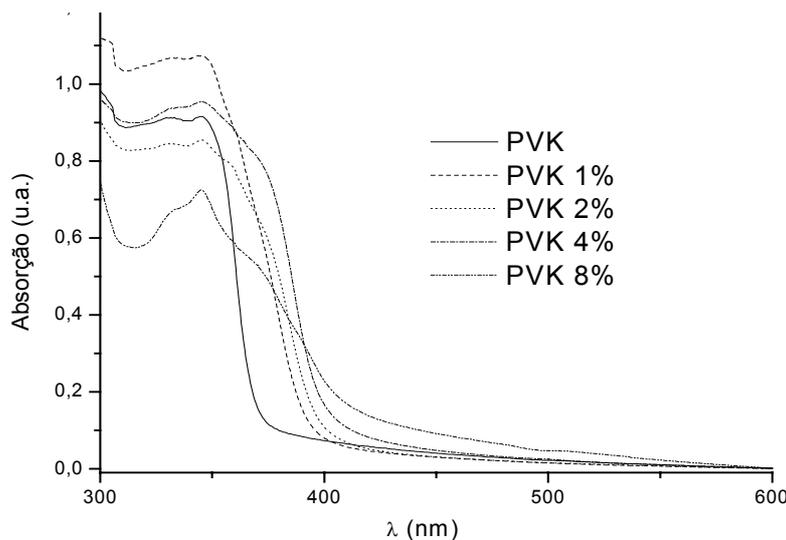


Figura 59 - Espectros de emissão de fluorescência para as blendas em solução 0,1mg/mL de THF.

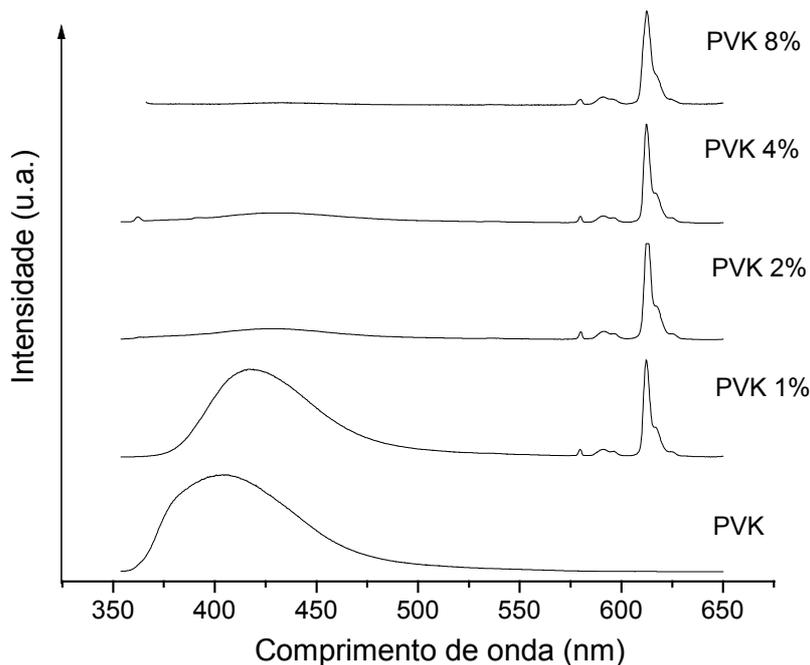
No estado sólido também foi observada a presença do complexo nos espectros de UV-Vis, só que com menos detalhes do que em solução como demonstrado na *Figura 59*.



**Figura 60 - Espectros de emissão de fotoluminescência para as blendas no estado sólido (filme).**

Ao contrário do que aconteceu em solução, a emissão do polímero (~400nm) foi quase extinta em prol da emissão do íon (613nm), desta forma, nota-se que há uma maior eficiência na TE no estado sólido do que em solução. Isto se deve à maior proximidade dos íons com os doadores, no caso poliméricos, em relação à solução. Os espectros de emissão estão mostrados na *Figura 61*. Os picos de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  foram todos em 613nm.

Acredita-se que o solvente, além de promover um maior afastamento entre D e R, diminuindo assim a eficiência na TE, também promova um novo caminho para a desativação da molécula, devido ao oxigênio molecular (que é um tripleto natural) dissolvido no sistema.



**Figura 61 - Espectros de absorção das blendas no estado sólido (filme).**

Na introdução foi apresentado que para a ocorrência de TE há a necessidade de transição do estado  $S_1$  para o  $T_1$  por parte dos ligantes. O estado  $T_1$  é um estado confinado, isto é, pois a transição entre  $T_1$  e  $S_0$  é proibida por spin [4, 9, 22]. Sendo assim, o estado  $T_1$  fica mais susceptível a desativação por parte do oxigênio por este ser um tripleto natural e, que esta transição é permitida por spin.

### **5.3.3.3 Determinação dos tempos de vida no estado eletrônico excitado ( $\tau$ ) por fluorescência resolvida no tempo das blendas PVK-Eu**

A determinação dos  $\tau$  das amostras contendo  $\text{Eu}^{3+}$  se faz necessário pra ver se há uma interferência em suas propriedades ópticas por parte da matriz

orgânica. Na *Tabela 5* há os valores de todos os tempos obtidos por FRT.

Nota-se que há um aumento no  $\tau$  junto com o aumento da quantidade de  $\text{Eu}^{3+}$ .

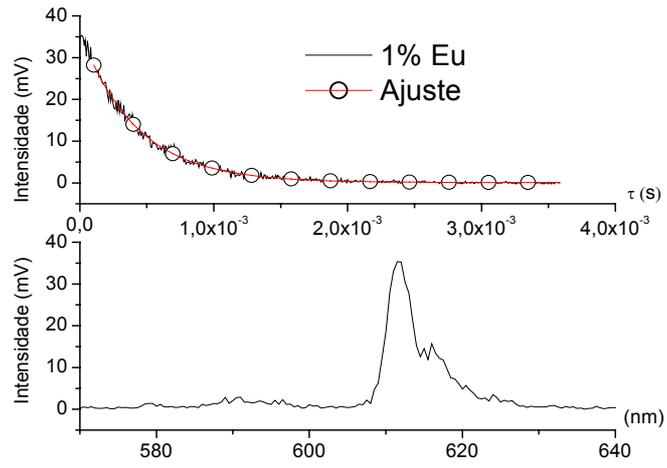
**Tabela 5 - Tempos de vida no estado eletronicamente excitado ( $\tau$ ) em microsegundos, o erro associado à medida, o valor relacionado regressão exponencial e, o pico de emissão para a transição estudada.**

| Composto                 | $\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) | Erro no $\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) | Qui <sup>2</sup> da exp | $^5\text{D}_0 - > ^7\text{D}_2$ (nm) |
|--------------------------|--------------------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| PVK-Eu 1%                | 421                      | +/- 3,46                         | 0,993                   | 611,5                                |
| PVK-Eu 2%                | 428                      | +/- 2,94                         | 0,995                   | 611,5                                |
| PVK-Eu 4%                | 454                      | +/- 2,75                         | 0,997                   | 611,9                                |
| PVK-Eu 8%                | 507                      | +/- 3,34                         | 0,996                   | 611,7                                |
| Eu(TTA) <sub>3</sub> Bip | 909                      | +/- 7,68                         | 0,996                   | 610,8                                |

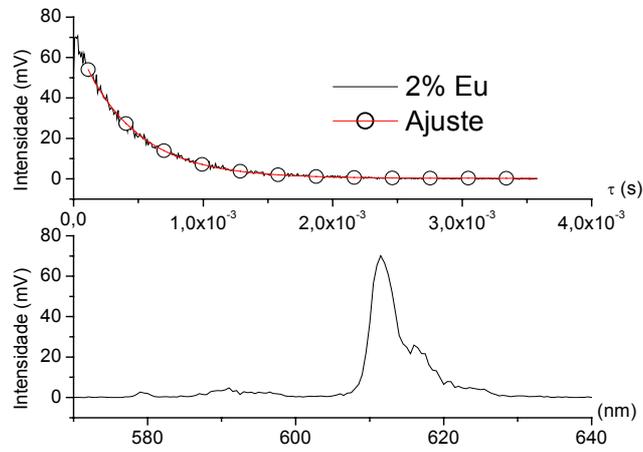
Sabe-se que a mudança nas propriedades ópticas dos  $\text{Ln}^{3+}$  ocorre com a mudança de ligante, é pouca, mas ocorre [21-23]. Portanto, as mudanças observadas não podem ser associadas a uma mudança no ligante, mas a uma formação de micro-ambientes diferentes em cada proporção.

O aumento do  $\tau$ , ocorre porque com a maior quantidade de íon no sistema maior será a concorrência pela TE, devido ao processo de migração de energia entre os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ . No caso do complexo, concentração de 100%, o  $\tau$  é mais que o dobro, o que indica que a migração entre os complexos é muito significativa. Os erros experimentais são da ordem de 1% (*Tabela 5*).

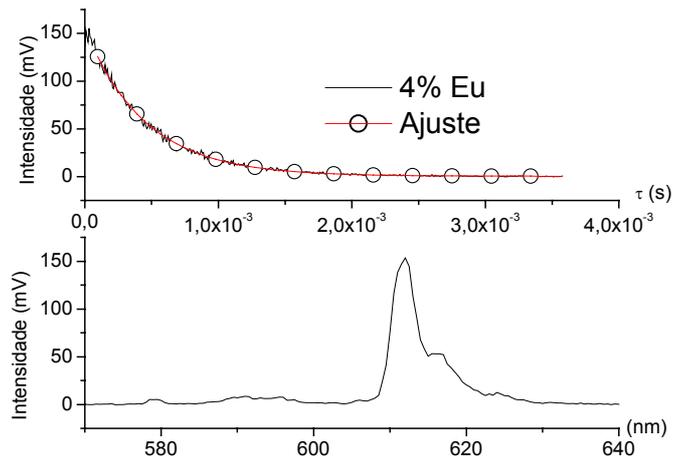
Nas *Figuras 62a, 62b, 62c, 62d e 62e*, são apresentados gráficos para cada amostra contendo, as curvas de decaimento juntas com os seus respectivos ajustes exponenciais e, espectros de emissão de fluorescência na região de estudo (570 - 640nm).



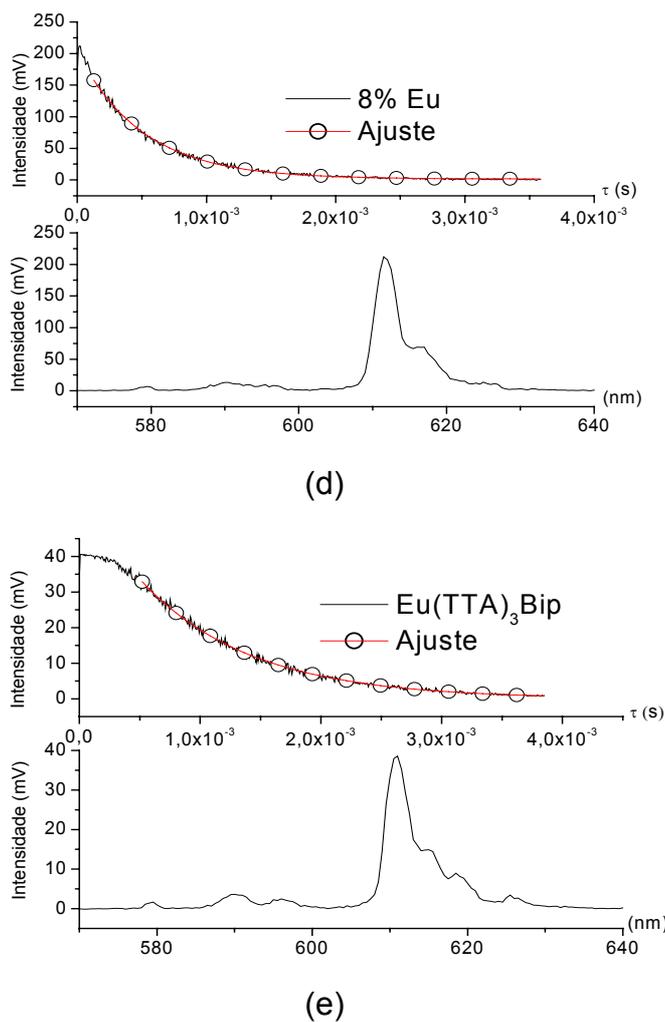
(a)



(b)



(c)



**Figura 62 - Curvas de decaimento (linha), ajuste exponencial (círculo) e, espectro de emissão para as amostras: PVK-Eu 1% (a); PVK-Eu 2% (b); PVK-Eu 4% (c); PVK-Eu 8% (d); EU(TTA)<sub>3</sub>Bip (e).**

Os ajustes,  $\tau$  e os erros referentes a cada medida, foram obtidos através de plotagem e tratamento dos dados no software gráfico Origin 6.1. Os ajustes ficaram bons, com *qui* quadrado ( $\chi^2$ ) próximos da unidade (*Tabela 5*).

Pode-se notar que há um aumento na relação sinal/ruído do espectro de emissão com o aumento de  $\text{Eu}^{3+}$ . O aumento nesta relação sinal/ruído dos espectros ocorre pelo fato das amostras conter mais  $\text{Eu}^{3+}$ , assim o equipamento capta melhor o sinal.

### 5.3.3.4 Caracterização das propriedades eletroluminescentes das blendas PVK-Eu

Foram construídos diodos para a determinação das propriedades de EL. A configuração dos dispositivos foi: ITO/PEDOT:PSS/blenda/Ca/Al. Os filmes foram depositados por rotação a partir de uma solução de 20mg/mL em clorofórmio. Os compostos PEDOT, poli(etilenodioxo)tiófenos e, PSS, poli(estireno sulfonado), foram utilizados como camada injetora de buracos, o alumínio é usado para proteger o cálcio de sofrer oxidação muito rapidamente, da mesma forma que para o PB.

Na *Tabela 6* traz os valores dos picos de emissão de EL, voltagem em que há o início do transporte de corrente (Turn on) e a eficiência do dispositivo (candelas emitidas por ampere), para cada blenda.

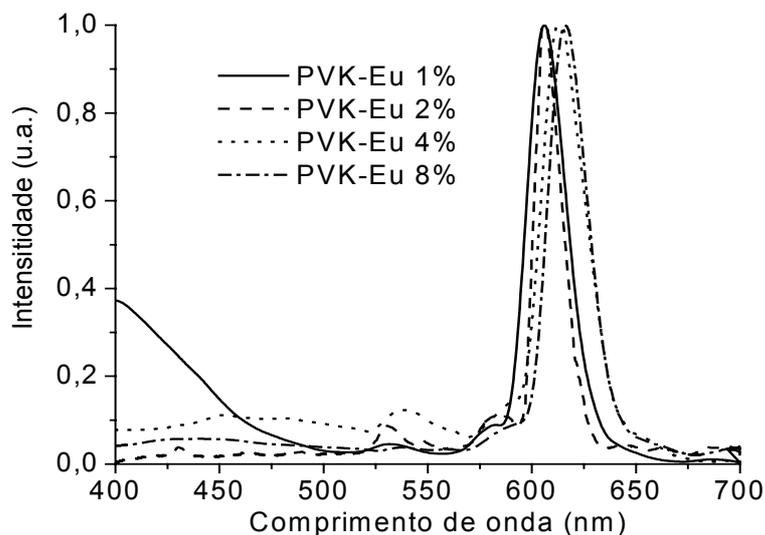
**Tabela 6 - Valores de  $\lambda_{\max}$  de EL, voltagem de operação e eficiência na luminância para as blendas PVK-Eu, obtidos a partir de diodos.**

| Amostra   | $\lambda_{\max}$ de EL (nm) | Turn on (V) | Eficiência de luminância |
|-----------|-----------------------------|-------------|--------------------------|
| PVK-Eu 1% | 607                         | 7           | $3 \times 10^{-2}$       |
| PVK-Eu 2% | 607                         | 9           | $6 \times 10^{-3}$       |
| PVK-Eu 4% | 614                         | 9           | $1,3 \times 10^{-2}$     |
| PVK-Eu 8% | 617                         | 9           | $4 \times 10^{-2}$       |

A *Figura 63* mostra o espectro de EL das blendas, onde se nota um pequeno deslocamento no  $\lambda_{\max}$  de emissão.

Aqui, novamente pode-se assumir que a variação se deva à formação de micro-ambientes impostos pela matriz polimérica ao íon. Além disso, a forma

de excitação, que é uma diferença de potencial, também tem influência, pois pode excitar diretamente o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , ao contrário da fonte de fótons, que só excita por TE [1, 37].

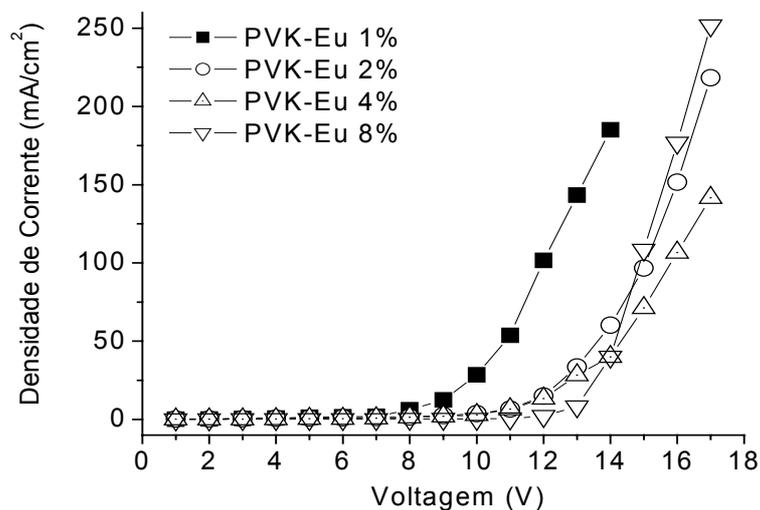


**Figura 63 - Espectros de EL obtidos a partir do diodo com configuração ITO/PEDOT:PSS/blenda/Ca/Al, sob atmosfera de argônio.**

A relação entre densidade de corrente x voltagem para as blendas está mostrada na *Figuras 64*. Os diodos possuem Turn on entre 7 e 9V (*Tabela 6*), e a maior emissão foi da mistura PVK-Eu 8%, da mesma forma que para a emissão em estado sólido.

Outro fato observado é que com 2% já há emissão só do  $\text{Eu}^{3+}$ , com quase nenhuma emissão da cadeia polimérica, situada na região do azul no espectro eletromagnético. Isto se deve a fonte de energia ser diferente da utilizada no estudo de fotoluminescência.

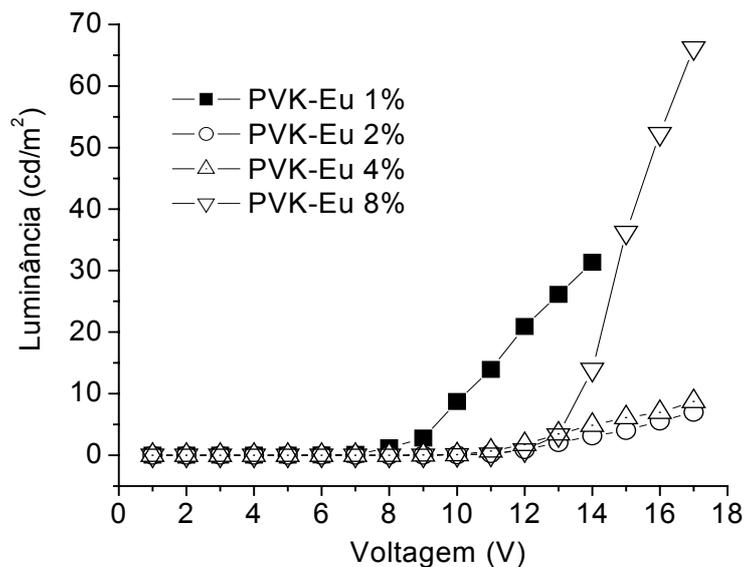
Enquanto que na foto, o elétron deve primeiro passar para o EE para posteriormente emitir luz, na EL, o EE pode ser diretamente atingido, como mostra a *Figura 16*.



**Figura 64 - Densidade de corrente x voltagem para as blendas.**

Na *Figura 65*, a relação entre luminância versus voltagem é apresentada. A baixa emissão, em termos de  $\text{cd/m}^2$ , para as blendas PVK-Eu 2% e PVK-Eu 4% é creditado à não uniformidade dos íons na matriz. Este efeito da não uniformidade também foi observado no estudo dos  $\tau$  para todas as amostras.

Além disso, sabe-se que quando não ligados diretamente à cadeia polimérica os complexos podem sofrer separação de fase devido à passagem de corrente causar um aumento da temperatura e, com isso, favorecer esta separação. Com a não uniformidade na distribuição dos complexos a TE fica comprometida, o que diminui a eficiência [17, 36, 44].



**Figura 65 - Luminância versus voltagem para as blendas.**

Isto é atribuído ao efeito do complexo nas propriedades de transporte de eletricidade, isto é, o complexo com  $\text{Eu}^{3+}$  não é um bom transportador de corrente. Para ambos espectros, luminância versus voltagem e densidade de corrente versus voltagem, o composto PVK-Eu 1% começou a transportar corrente e emitir luz com menor voltagem do que os outros.

## 6 CONCLUSÕES

Foi sintetizado o polímero poli(bipiridil-alt-1,4-dihexiloxi-benzeno)diil (PB), através da rota de acoplamento Suzuki, que apresentou máximos de emissão em 437nm em solução, 480nm no estado sólido e 480nm para EL.

Foi sintetizado o complexo Tris(tenoiltrifluoracetato) (2,2' - bipiridil) europium (III),  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  com máximo de emissão em 613nm.

Foi preparado o complexo de PB-Eu, mas somente emissão da matriz polimérica foi observada, indicando que não ocorreu TE da matriz PB para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  e, o máximo da emissão do PB-Eu ficou em 480nm.

Foram preparadas blendas de poli(vinil carbazol) (PVK) com quantidades de  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bip}$  variadas de 1% até 8% (m/m), e observou-se máximo de emissão em 613nm e também em 425nm, variando a intensidade de ambas as bandas com o aumento de íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

As EL's das blendas apresentaram deslocamento no máximo de emissão, variando de 607 até 614nm, indicando efeito da microestrutura da matriz sobre as propriedades ópticas do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Para a blenda 8% (PVK 5), houve a maior transferência de energia, nos três modos de emissão, PL em solução no estado sólido e na EL, onde praticamente só se observa emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Houve maior transferência de energia no estado sólido para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  em comparação com a solução em todas as concentrações, devido a maior proximidade da cadeia polimérica com os íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

## 7 ESTUDOS COMPLEMENTARES

Estudo dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  a partir de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Determinação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros.

Estudo da interferência da matriz polimérica sobre as propriedades ópticas do íon, como a variação no tempo de decaimento para a mesma transição.

Comparação de um novo complexo de  $\text{Eu}^{3+}$ , com ligantes capazes de absorver em comprimentos de onda maiores.

## 8 BIBLIOGRAFIA

1. AKCELRUD, L. Electroluminescent Polymers. **Progress Polymer Science**, 28, p 875-962, 2003;
2. RODRIGUES, P. C. **Síntese, Caracterização e Correlações Estrutura / Propriedades de Redes Mistas de Polianilina / Poliuretano com Arquitetura Molecular Pré-Desenhada**, Curitiba, 2004, Tese (doutorado em Físico-Química) Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná;
3. CHIANG C.K. et al Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, 39, p 1098-1101, 1977;
4. ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**, 2002, 7<sup>o</sup> ed, v 2, Oxford University Press. 2004; Tradução Clemente da Silva et al, LTC;
5. GLOGAUER, A. **Síntese e caracterização fotofísica de dois polímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco, tendo como unidade cromofórica o Fluoreno-Vinileno-Fenileno**, Curitiba, 2004, Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná;
6. de DEUS, J. F. **Síntese e propriedades físicas de Poli(metacrilato de Metila – co- Metracrilato de 6 - Metilantracênila)**”, Curitiba, 2003, Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná;
7. MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure**, 1992, 4<sup>o</sup> ed, Nova York, John Wiley and Sons;
8. ROOP, R. C. **Studies in Inorganic Chemistry: Luminescence and the solid state**, 1991, New York, Elsevier Publishing Company;
9. PARKER, C. A. **Photoluminescence of Solutions**, 1968, New York, Elsevier Publishing Company;
10. **Compostos de coordenação ou complexos**. 2004. Disponível em <http://www.geocities.com/>;
11. LIU, B. et al Design and Synthesis of Bipyridyl-Containing Conjugated Polymers: Effects of Polymer Rigidity on Metal Ion Sensing, **Macromolecules**, 34, p 7932-7940, 2001.
12. XIA, C.; ADVINCULA, R. C. Decreased Aggregation Phenomena in Polyfluorenes by Introducing Carbazole Copolymer Units, **Macromolecules**, 34, p 5854-5859, 2001;

13. **Semicondutores orgânicos**, material disponível em <http://spice.chem.emory.edu>, acessado em fevereiro de 2005;
14. SUNG-HO JIN et al, Synthesis and electroluminescence Properties of Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-vinylene) derivatives for Light-Emitting Display, **Macromolecules**, 36, p 3841-3847, 2003;
15. SUZUKI, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998, **Journal of Organometallic Chemistry**, 576, p 147-168, 1999;
16. MIYUARA, N.; SUZUKI, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds, **Chemical Review**, 95, p 2457-2483, 1995;
17. PEI, J. et al Efficient energy transfer to achieve narrow bandwidth red emission from  $\text{Eu}^{3+}$  grafting conjugated polymers, **Macromolecules**, 35, p 7274-7280, 2002;
18. ZHENG, M. et al Synthesis and Characterization of fluorene diylvinylene and Thiophenediylvinylene Containing terphenylene-Based Copolymers, **Macromolecules**, 35, p 9939-9946, 2002;
19. WALLON, T. I.; NOVAK, B. M. Highly Efficient and Accelerated Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-Free Palladium Sources, **Journal Organic Chemistry**, 59, p 5034-5037, 1994;
20. **Organic Materials for display applications**, American Dye Source, Inc, disponível em [www.adsdyes.com](http://www.adsdyes.com), acessado em abril de 2005;
21. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**, 1996, Tradução da Quinta Edição Inglesa, Editora Edgard Blücher Ltda;
22. ROUNDHILL, D. M. **Photochemistry and photophysics of metal complexes**, 1994, Plenum Press, Nova York;
23. HÜFNER, S. **Optical Spectra of transparent Rare Earth Compounds**, 1978, Academic Press, Nova York;
24. **Lantanídeos ou Elementos Lantanídeos ou Terras Raras**, disponível em [www.cdcc.sc.usp.br](http://www.cdcc.sc.usp.br), acessado em março de 2005;
25. Solomons, T. W. G. **Organic Chemistry**, 1996, Sixth Edition, University of South Florida, John Wiley and Sons. Inc.;
26. TIETZE, L. F. **Reactions and Synthesis in the Organic Chemistry Laboratory**, 1989, University Science: Mill Valley, CA;
27. GÓMEZ, R. C. C. Luminiscencia en polímeros semicondutores, **Ingenierias**, vol 7, n<sup>o</sup> 23, p 12-16, 2004;

28. ATVARS, T. D. Z.; MARTELLI, C. **Espectroscopia de Luminescência**. Disponível em <http://www.chemkeys.com>, acessado em junho de 2002.
29. BIRKS, J. B. **Photophysics of Aromatic Molecules**, 1970, Wiley-Interscience, Londres;
30. FÖRSTER, T. **Discussion Faraday Society**, 27, 7, 1959;
31. DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids, **The Journal of Chemical Physics**, 21, 836, 1953;
32. Borges, C. A. M. **Processos radiativos e não-radiativos em polímeros emissores de luz**, São Carlos, 2001, Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física, Universidade de São Paulo;
33. POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNANTE, P., **Journal of Chemical Physics**, 38, p 2042-, 1963;
34. TANG C. W., VAN SLYKE S. A., Organic electroluminescent diodes, **Applied Physical Letters**, 51, p 913-915, 1987;
35. BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers, **Nature**, 347, p 539-540, 1990.
36. KIDO J., OKAMOTO Y., Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials, **Chemical Review**, 102, p 2357-2368, 2002;
37. HUNG, L. S.; CHEN, C. H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices, **Materials science and engineering**, 2002, 39, p 143 – 222;
38. Disponível em <http://www.eps.ufsc.br/>, acessado em novembro de 2004;
39. Disponível em <http://www.feiradeciencias.com.br>, acessado em janeiro de 2005;
40. SABBATINI N., GUARDIGLI M., Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices, **Coordination Chemistry Review**, 123, 201-228, 1993;
41. RIBEIRO A. O., **Interação entre  $\alpha$ -ciclodextrina e compostos de terras raras luminescentes**, Ribeirão Preto, 2002, dissertação (mestrado em química), Departamento de Química, Universidade de São Paulo;
42. DONEGÁ, C. M. ET AL, **Lanthanide Complexes: Light Conversion Supramolecular Devices for applications in photonics**, Material disponibilizado pela Universidade Federal de Pernambuco, acessado em 2002;

43. GUI YU et al, Soluble Europium Complexes for Light-Emitting Diodes, **Chemical Materials**, 12, p 2537-2541, 2000;
44. WANG, Z.; SAMUEL, I. D. W. Energy transfer from a polymer host to a europium complex in light-emitting diodes, **Journal of Luminescence**, 111, issue 3, p 199-203, 2005;
45. JIANG X. et al The effect of ligand conjugation length on europium complex performance in light-emitting diodes, **Synthetic Metals**, 125, p 331-336, 2002;
46. LIU, H. G. et al, Different photoluminescent properties of binary and ternary europium chelates doped in PMMA, **Materials Chemistry and Physics**, 82, p 84-92, 2003;
47. MCGEHEE M. D., et al, Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes, **Advanced Materials**, 11, n<sup>o</sup> 16, p 1349-1353, 1999;
48. LING, Q. D. et al, Synthesis and nearly monochromatic photoluminescence properties of conjugated copolymers containing fluorene and rare earth complexes, **Macromolecules**, 36, p 6995-7003, 2003;
49. YASUDA, T. et al, A new soluble 1,10-phenantroline-containing  $\pi$ -conjugated polymer: Synthesis and effect of metal complexation on optical properties, **Advanced Materials**, 15, n<sup>o</sup> 17, p 293-296, 2003;
50. KAES, C.; KATZ, A.; HOSSEINI, M. R. Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units, **Chemical Review**, 100, p 3553-3590, 2000;
51. BASKAR, C.; LAI, Y. AND VALIYAVEETTIL, S. Synthesis of a novel Tunable Amphiphilic Poly(p-phenylene): Influence of Hydrogen Bonding and Metal Complexation on Optical Properties. **Macromolecules**, 34, p 6255-6260, 2001;
52. ROMERO, F. M.; ZIESSEL, R. A Straightforward Synthesis of 5-Bromo and 5,5'-Dibromo-2,2'-Bipyridines, **Tetrahedron Letters**, 36, n<sup>o</sup>. 36, p 6471-6474, 1995;
53. MORYTA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de Soluções e Solventes**, 1968, Editora Edgar Blücher Ltda, Editora USP, São Paulo;
54. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 2000, Sexta Edição, Nova York, John Wiley and Sons. Inc.;

55. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**, 2001, Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais.
56. SIMAS, E. R.; AKCELRUD, L. Fluorescent aggregates in naphthalene containing poly(urethane-urea)s **Journal of Luminescence**, 105, p 69–79, 2003;
57. BIAN, Z.; WANG, K.; JIN L. Synthesis, spectroscopic and crystal structural studies of novel imidazo [4,5-f] 1,10-phenantroline derivatives and their Eu(III) ternary complexes with dibenzoylmethane, **Polyhedron**, 21, p 313-319, 2002;
58. MACHADO, A. M. **Imobilização de metalocomplexos em aluminossilicatos e dicalcogenetos de metais de transição lamelares. Síntese, caracterização físico-química e eletroquímica e investigação da capacidade catalítica** Curitiba, 2000, Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná;