

ANDRESSA MARGARETH ASSAKA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS CONJUGADOS
CONTENDO FLUORENO PARA APLICAÇÕES
EM DISPOSITIVOS ELETRO-ÓPTICOS**

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de doutor, pelo Curso de Pós-
Graduação em Química do Setor de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Paraná.
Orientadora: Profa. Dra. Leni Akcelrud.

CURITIBA

2006

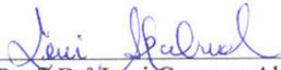
TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS CONJUGADOS CONTENDO FLUORENO PARA
APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS ELETRO-ÓPTICOS

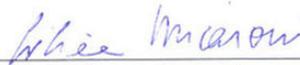
por

ANDRESSA MARGARETH ASSAKA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



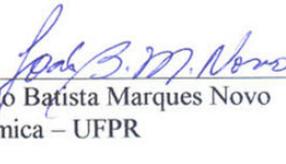
Orientadora: Profª Drª Leni Campos Akcelrud
Dep. de Química – UFPR



Profª Drª Liliansa Micaroni
Dep. de Química - UFPR



Profª Drª Tereza Dib Zambon Atvars
Instituto de Química – UNICAMP



Prof. Dr. João Batista Marques Novo
Dep. de Química – UFPR



Profª Drª Sônia Faria Zawadzki
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 09 de novembro de 2006.

A Silvio Luiz Marani.

Sem o seu apoio incondicional, nada teria sido possível.

Agradecimentos

À Prof. Dra. Leni Campos Akcelrud, pela amizade, confiança e, principalmente, pelo exemplo de dedicação, profissionalismo e amor à ciência.

À minha família, Saleth Assaka, Manoel Ortega Neto e Jorge Luiz Ortega Filho.

Aos amigos, Isabel R. Grova Wutkiewicz, Carla Silvia & Luiz Afonso Marani, Daniele Margarita Marani, Claudia & Airtom Fortuna e Fernanda França, pelo carinho, incentivo, amizade e paciência.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa – LaPPS, em especial, à Paula C. Rodrigues, pelas medidas eletroquímicas, e à Marilda Munaro, pelas análises térmicas dos materiais poliméricos.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq, ao Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos – IMMP e ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, pelo suporte financeiro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de estágio de doutorado no exterior, concedida no período de jul/05 a jun/06.

Ao Prof. Dr. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira, pela co-orientação.

À Prof. Dra. Teresa D. Z. Atvars, à Prof. Dra. Sonia F. Zawadzki, ao Prof. Dr. Angelo da Cunha Pinto, ao Prof. Dr. João Batista Marques Novo e, em especial, à Prof. Dra. Liliana Micaroni, por aceitarem participar da banca avaliadora desse trabalho.

Aos professores, técnicos e corpo administrativo do DQ/UFPR.

Acknowledgements

I am fully thankful to Prof. Dr. Bin Hu, for his teaching and support, and his research group, for their camaraderie and friendship, throughout the year at UTK.

I am equally thankful to Prof. Dr. Jimmy Mays, and his group, for the chemicals and lab facilities provided for the development of my research at UTK, and most of all, for his confidence in my skills as a chemist.

To Prof. Dr. Frank E. Karasz, from UMASS, and his research group, for the electroluminescent characterization of the devices constructed with the polymers I had synthesized.

And, my very special thanks to my international family in “KnoxVegas”, Prof. Dr. Gyula Zilahy, Christian Seal, Juan Cartajena, Gelza Nunes, Rosemary F. Magalhães & Newton Rodrigues, Lina Schlachter & Manoel M. de Castro Neto and Sueli Zambo & Sergio Ricardo Perillo, for their friendship and unwavering support.

"You cannot hope to build a better world without improving the individuals.

*To that end, each of us must work for our own improvement and,
at the same time, share a general responsibility for all humanity,
our particular duty being to aid those to whom we think we can be most useful."*

Marie Curie, chemist & physicist (1867 - 1934)

*"O futuro, nós construímos agora,
plantando dignidade antes dos nossos pensamentos e atitudes.*

Investir no futuro é perseverar, e valer a pena."

Rubenita Hamasaki

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XVI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XVIII
RESUMO.....	XXII
ABSTRACT.....	XXIV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. AS LIGAÇÕES QUÍMICAS E OS ORBITAIS MOLECULARES.....	4
3. POLÍMEROS CONJUGADOS.....	10
4. FOTOFÍSICA DOS POLÍMEROS CONJUGADOS.....	13
4.1. Absorção de Energia.....	13
4.2. Dissipação de Energia.....	16
4.2.1. Processos de Transferência de Energia.....	24
5. DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS EMISSORES DE LUZ.....	28
6. SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS PARA APLICAÇÕES ELETRO- ÓPTICAS.....	34
6.1. Poli(p-fenileno)s.....	37
6.1.1. Fluoreno.....	39
6.2. Polímeros Conjugados Contendo Metais.....	41
7. OBJETIVOS.....	45
8. PARTE EXPERIMENTAL.....	48
8.1. Reagentes e Solventes.....	48
8.2. Equipamentos.....	49
8.3. Síntese dos Monômeros.....	50
8.3.1. Síntese do 9,9'-di-n-hexilfluoreno (DHF).....	50
8.3.2. Síntese do 2,7-dibromo-9,9'-di-n-hexilfluoreno (DBrDHF).....	51
8.3.3. Síntese do 2,7-diácido-borônico-9,9'-di-n-hexilfluoreno (DAcBDHF).....	51
8.3.4. Síntese de 2,7-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-dihexil fluoreno (DioxDHF).....	52
8.3.5. Síntese de 5,5'-Dibromo-2,2'-Bipiridina (DBrBipi) por Acoplamento Stille.....	53
8.4. Síntese dos Polímeros.....	54
8.4.1. Polimerização por Acoplamento Suzuki – SCC.....	54

8.4.2. Procedimento Geral para a Síntese dos Polímeros Contendo Composto de Coordenação de Platina	55
8.5. Montagem dos Dispositivos.....	57
8.5.1. Processo 1	57
8.5.2. Processo 2	58
9. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
9.1. Síntese e Caracterização Estrutural dos Intermediários e dos Monômeros	64
9.1.1. Síntese e Caracterização do DHF	64
9.1.2. Síntese e Caracterização do DBrDHF	71
9.1.3. Síntese e Caracterização do DAcBDHF	77
9.1.4. Síntese e Caracterização do DioxDHF	83
9.1.5. Síntese e Caracterização do DBrBipi	86
9.2. Síntese e Caracterização Estrutural dos Polímeros	91
9.2.1. Análise da Massa Molar	96
9.2.2. Análise Elementar	98
9.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho	99
9.2.4. Ressonância Magnética Nuclear	113
9.2.5. Análise Termogravimétrica.....	123
9.3. Caracterização Fotofísica e Eletro-óptica dos Polímeros	125
9.3.1. Absorção e Emissão	125
9.3.2. Absorção e Excitação.....	139
9.3.3. Eletroluminescência	146
9.3.4. Desempenho Eletrônico dos Diodos Poliméricos	151
9.3.5. Caracterização Eletroquímica.....	156
10. CONCLUSÕES.....	162
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – a) mostrador monocromático formado de células simples; b) display multicolorido de alta definição formado por pixels.....	2
Figura 2 – Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares σ e σ^* , a partir da interação do dois orbitais atômicos 1s.	6
Figura 3 – Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares σ e σ^* , a partir da interação do dois orbitais atômicos $2p_x$	7
Figura 4 - Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares π e π^* , a partir da interação do dois orbitais atômicos $2p_y$	8
Figura 5 – Representação esquemática da natureza elétrica dos sólidos em função do tamanho do gap energético. a) isolante; b) semicondutor; c) condutor.	8
Figura 6 – Estrutura do poli(acetileno). a) estrutura dimerizada trans; b) estrutura de ressonância.	10
Figura 7 – Aplicações dos polímeros π - conjugados.....	12
Figura 8 – Princípio de Franck-Condon ilustrado a partir dos gráficos dos estados vibracionais de dois estados eletrônicos, sendo R a distância internuclear e, v'' e v' as curvas de potencial dos estados fundamental e excitado, respectivamente	14
Figura 9 – Diagrama de energias dos orbitais moleculares e transições possíveis entre eles. .	14
Figura 10 - Diagrama de níveis de energia idealizado por Jablonski mostrando as formas de desativação de um cromóforo orgânico.	17
Figura 11 - Possibilidades de decaimento radiativo e não radiativo de um excímero ou agregado. Onde M, representa uma molécula isolada no seu estado fundamental, M^* , uma molécula isolada no seu estado excitado, $h\nu$, um fóton, [MM], um dímero no estado eletrônico fundamental, e [MM]*, um dímero no estado excitado. As trajetórias (iii) e (iv) são exclusivas para agregados.....	19

Figura 12 – Esquema hipotético de níveis de energia mostrando os processos de absorção e de fluorescência e os correspondentes espectros. v'' e v' representam os estados eletrônicos fundamental e excitado, respectivamente].	21
Figura 13 – Representação esquemática do fenômeno da fluorescência atrasada, ocasionado pela repopulação térmica do estado S_1 .	22
Figura 14 – Representação esquemática do fenômeno da aniquilação tripleto-triplete, ocasionado pelo encontro de duas moléculas no estado T_1 .	23
Figura 15 – Representação do mecanismo de transferência de energia não clássica.	27
Figura 16 - Representação de um PLED contendo camadas transportadoras de elétrons (ETL) e buracos (HTL).	28
Figura 17 – Representação esquemática da injeção de elétrons e buracos na camada polimérica.	30
Figura 18 – Estrutura química do poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado), PEDOT:PSS.	32
Figura 19 – Exemplos ilustrativos das reações de polimerização mais utilizadas na síntese de polímeros conjugados. Os esquemas ilustrados em (a), (c) e (e) geram homopolímeros ou copolímeros alternados enquanto que (b) e (d) geram homopolímeros ou copolímeros estatísticos.	36
Figura 20 – Exemplos de estruturas poliméricas do tipo PPP e seus respectivos comprimentos de onda de emissão	38
Figura 21 – Estrutura química e configuração molecular de menor energia para uma molécula de fluoreno com vista frontal e inferior (carbono-9, no detalhe), obtida através do programa computacional AM1.	40
Figura 22 – Exemplos de estruturas poliméricas contendo metais. A estrutura ilustrada em (a) possui Pt na cadeia polimérica principal, enquanto que (b), (c) e (d) possuem compostos metálicos de coordenação inseridos como ramificações de cadeia.	44
Figura 23 – Estrutura química do poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoren-diiil) - PDHF.	46

Figura 24 – Estrutura química do poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoreno-diil-alt-p-fenileno) – PDHF-PP.	46
Figura 25 – Estrutura química do poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoreno-diil-alt-1,4-tetrafluorobenzen-diil) – PDHF-TB.	46
Figura 26 – Estrutura química do poli[(2,7-(9,9'-dihexilfluoreno)diil-5,5'-(2,2'-dipiridina)diil)-co-(2,7-(9,9'-dihexilfluoreno)diil-2,5-(3-ciclohexiltienileno)diil)] – PDHFTBipi.	47
Figura 27 – Estrutura química do poli[(2,7-(9,9'-dihexilfluoreno)diil-5,5'-(2,2'-dipiridina)diil)-co-(2,7-(9,9'-dihexilfluoreno)diil-2,5-(3-ciclohexiltienileno)diil)], coordenadamente ligado, através da molécula biperidina, a um composto de coordenação de platina nas proporções 10, 50 e 100% – PDHFTBipi-10, 50 e 100.	47
Figura 28 – Representação esquemática da síntese do DHF.	50
Figura 29 – Representação esquemática da síntese do DBrDHF.	51
Figura 30 – Representação esquemática da síntese do DAcBDHF.	52
Figura 31 – Representação esquemática da síntese do DioxDHF.	53
Figura 32 – Representação esquemática da síntese do DBrBipi.	54
Figura 33 – Representação esquemática da formação dos polímeros por acoplamento Suzuki.	55
Figura 34 - Representação esquemática da síntese dos polímeros contendo compostos de coordenação de platina.	56
Figura 35 – Fotografias dos materiais utilizados na confecção dos diodos poliméricos. a) molde utilizado para a confecção das conexões elétricas do diodo; b) diodo com conexões elétricas; c) câmara inerte na qual é feita a deposição da camada polimérica nos diodos; d) câmara inerte onde os diodos são colocados nas máscaras; e) evaporadora; f) máscara; g) diodo: aspecto final.	61
Figura 36 – Rotas sintéticas utilizadas no desenvolvimento experimental da tese. a) Ramificação do fluoreno e síntese dos monômeros: i) KOH, KI, DMSO; ii) Br ₂ , FeCl ₃ , CHCl ₃ ; iii) n-buLi, -78°C, THF; b) Síntese do monômero biperidina: iv) n-Bu ₆ Sn ₂ , Pd(PPh ₃) ₄ ,	

m-xileno, calor; c) e d) Polimerizações via SCC; e) Síntese dos polímeros contendo compostos coordenados de platina: v) cis-diclorobis(piridina)Pt(II), MeOEtOH, calor.	64
Figura 37 – Representação esquemática da síntese do DHF.	65
Figura 38 – Mecanismo de reação da síntese do DHF.	66
Figura 39 – Análise por DSC do DHF. A linha pontilhada é referente ao ensaio de resfriamento da amostra ($temp_{amb} \rightarrow -50\text{ }^{\circ}\text{C}$), enquanto que, a linha cheia, refere-se ao ensaio de aquecimento ($temp_{amb} \rightarrow 100\text{ }^{\circ}\text{C}$).	67
Figura 40 - FTIR do DHF.	68
Figura 41 – Espectro RMN ^1H do DHF.	69
Figura 42 – Espectro RMN ^{13}C do DHF.	70
Figura 43 – Esquema de síntese do DBrDHF.	71
Figura 44 – Mecanismo de reação da síntese do DBrDHF. $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$	72
Figura 45 – Espectro no IV do DBrDHF.	73
Figura 46 – Análise de DSC do DBrDHF ($temp_{amb} \rightarrow 110\text{ }^{\circ}\text{C}$).	74
Figura 47 – Espectro RMN ^1H do DBrDHF.	75
Figura 48 – Espectro RMN ^{13}C do DBrDHF.	76
Figura 49 – Esquema de síntese do DAcBDHF.	77
Figura 50 – Mecanismo de reação da síntese do DAcBDHF [84].	79
Figura 51 – Espectro no IV do DAcBDHF.	80
Figura 52 – Espectro RMN ^1H do DAcBDHF.	81
Figura 53 – Espectro RMN ^{13}C do DAcBDHF.	82
Figura 54 – Esquema de síntese do DioxDHF.	83
Figura 55 – Espectro no IV do DioxDHF.	84
Figura 56 – Espectro de RMN ^1H do DioxDHF.	85
Figura 57 – Esquema de síntese do DBrBipi.	87
Figura 58 – Mecanismo de reação da síntese do DBrBipi, pelo acoplamento de Stille. i) Redução do catalisador. $\text{L}=(\text{PPh}_3)$	88

Figura 59 – Espectro no FTIR de DBrBipi.....	89
Figura 60 – Espectro de RMN ¹ H de DBrBipi.....	90
Figura 61 – Mecanismo de reação da síntese dos polímeros por SCC. i) Redução do catalisador. L=(PPh ₃)	92
Figura 62 – Representação esquemática da formação dos polímeros alternados do Grupo 1, por SCC.....	93
Figura 63 - Representação esquemática de a) formação do polímero PDHFTBipi por SCC e b) formação da ligação coordenada com o composto de platina, CCPT _R	95
Figura 64 – FTIR do PDHF.....	100
Figura 65 – FTIR do PDHF-PP.....	101
Figura 66 – FTIR do PDHF-TB.....	102
Figura 67 – FTIR do PFHTBipi.....	104
Figura 68 – FTIR do PDHFTBipy-10.....	105
Figura 69 – FTIR do PDHFTBipi-50.....	106
Figura 70 – FTIR do PDHFTBipi-100.....	107
Figura 71 – FTIR do CCPT _R	108
Figura 72 – Gráfico comparativo dos polímeros do Grupo 2, com o composto de coordenação contendo platina, CCPT _R . A região espectral ampliada foi escolhida de acordo com a ocorrência das bandas de deslocamento das ligações <i>N – Pt</i>	109
Figura 73 – Fragmento do FTIR do PDHFTBipi-100 utilizado para o ajuste da curva em gaussianas, separando as áreas relativas ao deslocamento axial das ligações <i>N – Pt</i> .	110
Figura 74 – Fragmento do FTIR do PDHFTBipi-50 utilizado para o ajuste da curva em gaussianas, separando as áreas relativas ao deslocamento axial das ligações <i>N – Pt</i> .	111
Figura 75 – Fragmento do FTIR do PDHFTBipi-10 utilizado para o ajuste da curva em gaussianas, separando as áreas relativas ao deslocamento axial das ligações <i>N – Pt</i> .	111
Figura 76 – Fragmento do FTIR do PDHFTBipi utilizado para o ajuste da curva em gaussianas, separando as áreas relativas ao deslocamento axial das ligações <i>N – Pt</i>	112

Figura 77 – Espectro RMN ^1H do PDHF.	114
Figura 78 – Espectro RMN ^{13}C do PDHF.	116
Figura 79 – Espectro RMN ^1H do PDHF-PP.	117
Figura 80 – Espectro RMN ^{13}C do PDHF-PP.	118
Figura 81 – Espectro RMN ^1H do PDHF-TB.	119
Figura 82 – Espectro RMN ^{13}C do PDHF-TB.	120
Figura 83 – Espectro RMN ^1H de PFHTBipi.	122
Figura 84 – Análise por TGA do PDHF. No gráfico, a seta indica o ponto de 5% de perda de massa, a 163 °C.	123
Figura 85 – Análise por TGA do PDHF-PP. No gráfico, a seta indica o ponto de 5% de perda de massa, a 230 °C.	124
Figura 86 – Análise por TGA do PDHF-TB. No gráfico, a seta indica o ponto de 5% de perda de massa, a 320°C.	125
Figura 87 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHF (PL, fotoluminescência no estado sólido).	126
Figura 88 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHF-PP (PL, fotoluminescência no estado sólido).	128
Figura 89 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHF-TB (PL, fotoluminescência no estado sólido).	129
Figura 90 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHFTBipi. Soluções preparadas com THF como solvente.	130
Figura 91 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHFTBipi-10. Soluções preparadas com THF como solvente.	131
Figura 92 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHFTBipi-50. Soluções preparadas com THF como solvente.	132
Figura 93 – Espectros normalizados de absorção e de emissão da solução do PDHFTBipi-100. Soluções preparadas com THF como solvente.	133

Figura 94 – Espectros de emissão das soluções de PDHFTBipi, PDHFTBipi-10, 50 e 100 (10^{-4} mol/L em THF).....	134
Figura 95 – FTIR do BipiPt.	136
Figura 96 – Espectros normalizados de absorção e de emissão em solução do BipiPt. Soluções preparadas com THF como solvente.	137
Figura 97 – Espectros normalizados de absorção e emissão no estado sólido (PL) do PDHFTBipi e do PDHFTBipi-100.	138
Figura 98 – Espectros normalizados de emissão fotoluminescente dos filmes contendo PDHFTBipy-100 em PMMA em diferentes concentrações.	139
Figura 99 – Espectros normalizados de absorção e excitação ($\lambda_{em} = 550$ nm) das soluções de PDHFTBipi em THF (10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol/L).....	141
Figura 100 – Espectros normalizados de absorção e excitação ($\lambda_{em} = 550$ nm) das soluções de PDHFTBipi-10 em THF (10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol/L). A seta indica o ponto no qual se notou o alargamento da base espectral.	142
Figura 101 – Espectros normalizados de absorção e excitação ($\lambda_{em} = 550$ nm) das soluções de PDHFTBipi-50 em THF (10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol/L). A seta indica o ponto no qual se notou o alargamento da base espectral.	142
Figura 102 – Espectros normalizados de absorção e excitação ($\lambda_{em} = 550$ nm) das soluções de PDHFTBipi-100 em THF (10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol/L). A seta indica o ponto no qual se notou o alargamento da base espectral.	144
Figura 103 – Espectros normalizados de excitação ($\lambda_{em} = 550$ nm) da solução de BipiPt em THF (10^{-4} mol/L) e dos filmes de PDHFTBipi e PDHFTBipi-100.....	145
Figura 104 – Espectro de emissão EL do dispositivo feito a partir de PDHF (ITO/PEDOT:PSS/PDHF/Ca/Al).....	147
Figura 105 – Espectro de emissão EL do dispositivo feito a partir de PDHF-PP (ITO/PEDOT:PSS/PDHF-PP/Ca/Al).....	148

Figura 106 – Espectro de emissão EL do dispositivo feito a partir de PDHF-TB (ITO/PEDOT:PSS/PDHF-TB/Ca/Al).	149
Figura 107 – Espectros normalizados de emissão EL dos dispositivos feitos a partir de PDHFTBipi, PDHFTBipi-10, PDHFTBipi-50 e PDHFTBipi-100 (ITO/polímero/Al).	150
Figura 108 – Características de densidade de corrente e de luminância em função da tensão aplicada no diodo construído a partir de PDHF (ITO/PEDOT:PSS/PDHF/Ca/Al).	152
Figura 109 – Características de densidade de corrente e de luminância em função da tensão aplicada no diodo construído a partir de PDHF-PP (ITO/PEDOT:PSS/PDHF-PP/Ca/Al).	153
Figura 110 – Características de densidade de corrente e de luminância em função da tensão aplicada no diodo construído a partir de PDHF-TB (ITO/PEDOT:PSS/PDHF-TB/Ca/Al).	154
Figura 111 – Características de densidade de corrente e de luminância em função da tensão aplicada no diodo construído a partir de PDHFTBipi (ITO/PDHFTBipy/Al).	155
Figura 112 – Características de densidade de corrente e de luminância em função da tensão aplicada no diodo construído a partir de PDHFTBipi-100 (ITO/PDHFTBipi-100/Al).	156
Figura 113 – Voltamogramas cíclicos dos filmes feitos a partir dos polímeros do Grupo 1. Velocidade de varredura: 50 mV/s.	158
Figura 114 – Diagramas esquemáticos que mostram os níveis de energia do PDHF e do PDHF- PP, determinados eletroquimicamente, relativos às funções de trabalho dos materiais utilizados na fabricação dos PLEDs.	161

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Modos de dissipação de energia em moléculas excitadas eletronicamente	16
Tabela 2 – Vibrações assinaladas no FTIR do DHF	68
Tabela 3 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹ H do DHF	69
Tabela 4 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹³ C do DHF	70
Tabela 5 – Vibrações assinaladas no FTIR do DBrDHF	73
Tabela 6 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹ H do DBrDHF	75
Tabela 7 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹³ C do DBrDHF	76
Tabela 8 – Vibrações assinaladas no FTIR do DAcBDHF	80
Tabela 9 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹ H do DAcBDHF	81
Tabela 10 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹³ C do DAcBDHF	82
Tabela 11 – Vibrações assinaladas no FTIR do DioxDHF	85
Tabela 12 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹ H do DBrDHF	86
Tabela 13 – Vibrações assinaladas no FTIR do DBrBipi.....	89
Tabela 14 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹ H do DBrBipi.....	90
Tabela 15 – Massas molares, polidispersividade, rendimento e aspecto apresentados pelos polímeros do Grupo 1	96
Tabela 16 – Massas molares, polidispersividade, rendimento e aspecto apresentados pelos polímeros do Grupo 2	97
Tabela 17 – Análise elementar dos polímeros do Grupo 1.....	98
Tabela 18 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHF	100
Tabela 19 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHF-PP	101
Tabela 20 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHF-TB	102
Tabela 21 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHFTBipi	104
Tabela 22 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHFTBipi-10.....	105

Tabela 23 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHFTBipi-50.	106
Tabela 24 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHFTBipi-100.	107
Tabela 25 – Vibrações assinaladas no FTIR do CCPt _R	108
Tabela 26 – Intensidade de transmitância dos polímeros do Grupo 2, em 1066 cm ⁻¹	110
Tabela 27 – Áreas das gaussianas consideradas (A2 e A3) no ajuste dos espectros no IV dos polímeros do Grupo 2.	113
Tabela 28 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹ H do PDHF.	114
Tabela 29 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹³ C do PDHF.	116
Tabela 30 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹ H do PDHF-PP.	117
Tabela 31 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹³ C do PDHF-PP.	118
Tabela 32 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹ H do PDHF-TB.	119
Tabela 33 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹³ C do PDHF-TB.	120
Tabela 34 – Correlações entre os hidrogênios alifáticos e aromáticos, calculados e experimentais, para os polímeros dos Grupos 1 e 2.	121
Tabela 35 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹ H do PDHFTBipi.	122
Tabela 36 – Vibrações assinaladas no FTIR do BipiPt.	136
Tabela 37 - Valores eletroquímicos dos potenciais de redução e oxidação medidos nos filmes produzidos a partir dos polímeros do Grupo 1.	159
Tabela 38 – Principais propriedades dos polímeros descritos nesse trabalho.	164

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

δ	Vibrações devido ao deslocamento angular das ligações atômicas.
γ	Rendimento.
λ_0	Comprimento de onda de menor energia em que é possível verificar atividade de absorção molecular.
λ_{abs}	Comprimento de onda de absorção.
λ_{EL}	Comprimento de onda de emissão eletroluminescente.
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão.
λ_{PL}	Comprimento de onda de emissão no estado sólido.
ν	Vibrações devido ao deslocamento axial das ligações atômicas.
π, σ	Orbitais moleculares ligantes.
π^*, σ^*	Orbitais moleculares anti-ligantes.
$\pi-\pi^*, \sigma-\sigma^*$	Transições entre orbitais moleculares.
θ	Número quântico de spin.
Abs	Relativo à absorção.
Aliquat 336 [®]	Cloreto de metiltrioctil amônio.
AM1	Austin model one.
B(OiPr) ₃	Triisopropilborato.
Bipi	2,2'-bipiridina.
BrF	2-bromofluoreno.
C _{al}	Átomo de carbono alifático.
C _{ar}	Átomo de carbono aromático.
CCPt _R	Cis-diclorobis(piridina) platina(II).
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado.
CHCl ₃	Clorofórmio.
COD	Ciclooctadieno.
D	Molécula doadora de éxcitons.
D ^V	Molécula doadora no estado excitado vibracional.
D [*]	Molécula doadora no estado excitado.
DACBDHF	2,7-diácidoborônico-9,9'-di-n-hexilfluoreno.

DBrB	1,4-dibromobenzeno.
DBrBipi	5,5'-dibromo-2,2'-bipiridina.
DBrDHF	2,7-dibromo-9,9'-di-n-hexilfluoreno.
DBrTB	1,4-dibromotetrafluorobenzeno.
DHF	9,9'-di-n-hexilfluoreno.
DioxDHF	2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-dihexilfluoreno.
DMF	Dimetilformamida.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
DMSOd	Dimetilsulfóxido deuterado.
DSC	Calorimetria diferencial de varredura.
E'_{ox}	Potencial de início da oxidação.
E'_{red}	Potencial de início da redução.
E_a	Eletroafinidade.
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético.
E_{eq}	Potencial eletroquímico.
E_g	Potencial do gap óptico.
EL	Eletroluminescência.
E_m	Relativo à emissão.
E_{ox}	Potencial do pico de oxidação.
E_{red}	Potencial do pico de redução.
ETL	Camada transportadora de elétrons.
EtOH	Etanol.
EtONa	Etóxido de sódio.
Ex	Relativo à excitação.
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.
gap	Lacuna energética entre HOMO e LUMO, banda proibida.
GPC	Cromatografia de permeação em gel.
h	Constante de Planck.
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado.
HTL	Camada transportadora de buracos.
I_p	Potencial de ionização.

IC	Conversão interna.
i_{\max}	Densidade de corrente máxima.
ISC	Cruzamento intersistema.
ITO	Óxido de estanho e índio.
IV	Região do infravermelho.
LED	Dispositivo emissor de luz.
L_{\max}	Luminância máxima.
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado.
MeOEtOH	Metoxietanol.
MeOH	Metanol.
Mn	Massa molar numérica média.
Mw	Massa molar ponderal média.
n	Orbital molecular não ligante.
$n-\pi^*$, $n-\sigma^*$	Transições entre orbitais moleculares.
n-Bu ₆ Sn ₂	n-Hexabutilestanano.
n-BuLi	n-Butil Lítio.
Ni(COD) ₂	Bis(ciclooctadieno) complexado com Ni(0).
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(trifenilfosfina) coordenada com Pd(0).
PDAF	Poli(2,7-9,9'-dialquilfluoren-diil).
PDHF	Poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoren-diil).
PDHF-PP	Poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoren-diil-alt-p-fenileno).
PDHF-TB	Poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoren-diil-alt-1,4-tetrafluorobenzen-diil).
PDHFTBipi	Poli[(2,7-(9,9'-dihexilfluoren)diil-5,5'-(2,2'-dipiridin)diil)-co-(2,7-(9,9'-dihexilfluoren)diil-2,5-(3-ciclohexiltienilen)diil)].
PDHFTBipi-10	PDHFTBipi contendo composto coordenado de platina ligado coordenadamente a 10% das moléculas de biperidina da cadeia principal.
PDHFTBipi-50	PDHFTBipi contendo composto coordenado de platina em 50% das moléculas de biperidina.
PDHFTBipi-100	PDHFTBipi contendo composto coordenado de platina em 100% das moléculas de biperidina.
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno).
PET	Poli(tereftalato de etileno).

Ph	Fenil.
PL	Fotoluminescência no estado sólido.
PLED	Dispositivo polimérico emissor de luz.
PMMA	Poli(metacrilato de metila).
PPP	Poli(p-fenileno).
PPV	Poli(p-fenileno vinileno).
PSS	Poli(estireno) sulfonado.
Q	Polidispersividade $(\overline{M_w}/\overline{M_n})$.
R	Molécula receptora.
R ^V	Molécula receptora no estado excitado vibracional.
R [*]	Molécula receptora no estado excitado.
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono.
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de prótons.
S	Estado excitado singleto.
S ₀	Estado singleto fundamental.
S ₁	Estado excitado singleto de mais baixa energia.
S ₁ ^V	Estado vibracionalmente excitado singleto de mais baixa energia.
SCC	Reação de acoplamento Suzuki (“Suzuki Cross-Coupling”).
SEAr	Substituição eletrofílica aromática.
SN	Substituição nucleofílica.
SOC	Acoplamento spin-órbita.
T	Estado excitado tripleto.
T ₁	Estado excitado tripleto de mais baixa energia.
T ₁ ^V	Estado vibracionalmente excitado tripleto de mais baixa energia.
t-BuOK	tert-butóxido de potássio.
temp _{amb}	Temperatura ambiente (25 °C).
TGA	Análise termogravimétrica.
THF	Tetrahidrofurano.
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível.
V ₀	Voltagem mínima para o início da injeção de cargas.
v	Velocidade da luz no vácuo.

RESUMO

O presente trabalho reporta a síntese e caracterização de sete estruturas poliméricas eletroluminescentes completamente conjugadas, obtidas por policondensação via acoplamento Suzuki.

Numa primeira etapa, executada no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa – LaPPS, foram sintetizadas três estruturas completamente conjugadas, com o intuito de investigar a variação das propriedades físicas e elétricas geradas pela inserção de um grupamento de forte eletroafinidade na cadeia polimérica. Foram elas: um homopolímero contendo somente unidades fluoreno na cadeia polimérica (PDHF) e dois copolímeros alternados, um contendo benzeno entre unidades de fluoreno (PDHF-PP), e o outro, tetrafluorobenzeno (PDHF-TB). Foi constatado que a presença dos átomos de flúor, nos grupamentos tetrafluorobenzil da cadeia polimérica, aumentou o desempenho do polímero como camada emissora, quanto às suas propriedades físicas e elétricas.

Numa segunda etapa, executada durante o período de estágio de doutorado na Universidade do Tennessee, foram sintetizadas quatro estruturas completamente conjugadas contendo, estatisticamente ligadas às unidades fluoreno, unidades bipyridina e tiofeno (PDHFTBipi e derivados). Essa etapa teve por objetivo investigar a influência nas características emissivas dos polímeros, ocasionada pela introdução sistemática de um composto de coordenação contendo platina, ligado coordenadamente a 10, 50 e 100% das unidades bipyridina presentes na cadeia polimérica principal. Foi observado, que a presença do composto de coordenação, embora tenha sido responsável pelo aumento do desempenho dos polímeros,

diminuindo a voltagem mínima para o início da injeção de cargas e aumentando a densidade de corrente máxima suportada pelos polímeros, resultou na formação de novas espécies agregadas, responsáveis pelo significativo deslocamento do pico de emissão das amostras para regiões de menor energia, e de sítios de extinção de *éxcitons* radiativos, diminuindo a intensidade de emissão luminosa.

Os resultados parciais dessa tese foram publicados em:

“Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence.”

Polymer 45 (2004): 7071-7081.

“Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Polyfluorenes and Their Use in Polymer Light-Emitting Diodes.”

Journal of Polymer Research – no prelo

O procedimento de obtenção, bem como a estrutura química do PDHF-TB resultaram no requerimento de uma patente nacional:

“Síntese de polímero emissor contendo flúor.”

Patente requerida nº PIO305115-3 – 2003.

ABSTRACT

This work reports the synthesis and characterization of two series of conjugated electroluminescent polymer structures. The three materials prepared in the first series were based in a dialkylfluorene homopolymer modified by alternated copolymerization with benzene and tetrafluorobenzene. The four structures belonging to the second series contained a main polymer structure randomly copolymerized with thiophene and bipyridil groups between each fluorene unit, further modified by the systematic introduction of a platinum coordination compound.

It was shown that the copolymerization of fluorene with highly electronegative groups as fluorine improves the thermal and oxidative properties, and also those related with the electroluminescent performance, as charge injection, luminescence and turn on voltage.

On the other hand, the systematic addition of a platinum compound in the polymer chain, although improving the charge injection and turn on voltages of the diode, brought about interchain interactions, resulting in the formation of associated species lowering light emission efficiency.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de polímeros conjugados na fabricação de dispositivos emissores de luz ou PLEDs (“*Polymer Light Emitting Diodes*”), os diodos, foi iniciada em 1989 no Laboratório Cavendish, na Universidade de Cambridge, com a observação da emissão amarelo-esverdeada do poli(*p*-fenilenovinileno) – PPV, quando este foi depositado entre um par de eletrodos [1].

Desde então, o desenvolvimento da tecnologia para obtenção de polímeros com atividades eletro-ópticas, conhecidos como polímeros eletroluminescentes, visando a fabricação de diodos poliméricos emissores de luz tem sido objeto de investimento em pesquisa em nível mundial, devido ao seu grande potencial em aplicações eletrônicas. Atualmente, empresas renomadas investem ativamente na pesquisa de novos materiais poliméricos para dispositivos eletro-ópticos, dentre elas pode-se citar: *Royal Philips Electronics, Merck, DuPont/UNIAX, EPSON, NHK Science and Technical Research Laboratories e Intl Business Mach - IBM* [2].

Esses polímeros combinam propriedades típicas de materiais poliméricos, tais como baixa densidade, facilidade de processamento e formação de filmes finos, os quais possibilitam a fabricação de mostradores (“*displays*”) de grande área, com as excelentes propriedades elétricas e ópticas dos metais e dos materiais inorgânicos [3]. Além dessas características, é possível sintonizar as propriedades eletro-ópticas desses materiais através de variações tanto na sua estrutura básica quanto em sua superestrutura [4].

Desde 1989, significantes esforços têm sido direcionados no desenvolvimento de polímeros emissores de luz que apresentem alto rendimento foto e eletroluminescente,

estabilidade térmica e química, sob condições normais de operação, e viabilidade na montagem de diodos, os quais podem ser utilizados na forma de uma simples célula segmentada monocromática, ilustrada na *Figura 1(a)*, ou de um mostrador multicolorido de alta definição, ilustrado na *Figura 1(b)*.

Tipicamente, esses mostradores multicoloridos utilizam grupos de três *pixels* adjacentes emitindo luz verde, vermelha e azul [5]. Para uma ampla faixa de produtos de consumo, a vida útil, definida como o tempo necessário para que o valor da luminância emitida pelo diodo caia pela metade do seu valor inicial, tem que exceder 10.000 horas [5].



Figura 1 – a) mostrador monocromático formado de células simples; b) display multicolorido de alta definição formado por pixels [2].

A tecnologia dos diodos poliméricos é muito eficiente, e possibilita a montagem de dispositivos emissores de luz muito finos com baixo custo, pois não necessitam o uso de elementos adicionais, tais como canhões de elétrons, filtros ou polarizadores. Por isso, mostradores de informação feitos a partir desses diodos podem ser maiores e flexíveis, e possuem alto brilho e nitidez, mesmo à baixas temperaturas, apresentando baixo tempo de resposta e pequeno consumo elétrico [4].

A fabricação destes dispositivos baseia-se na capacidade de sintetizar os polímeros-base e no conhecimento dos mecanismos operantes no funcionamento dos dispositivos, possibilitando o desenvolvimento progressivo da pesquisa na área.

Desde a descoberta da condutividade nos materiais poliméricos em 1977 [6], sistemas π -conjugados estão no foco principal da pesquisa acadêmica e industrial, sendo chamados de “plásticos eletrônicos”, por oferecem a processabilidade dos polímeros convencionais juntamente com a possibilidade do controle molecular gerando estruturas com propriedades opto-eletrônicas e eletro-ópticas bem definidas [7].

A etapa inicial, e primordial, para a obtenção desses materiais é a síntese dos polímeros. Esta é mais complexa que a comumente envolvida na fabricação dos polímeros convencionais, estudados na química clássica de poliadição e policondensação. A preparação dos monômeros requer várias etapas e diferentes rotas sintéticas têm sido exploradas para a obtenção de estruturas específicas, as quais utilizam métodos, até então, seguidos em procedimentos de sínteses orgânicas mais complexas, como as envolvidas na preparação de fármacos, por exemplo [8].

Para a execução desse trabalho, foram sintetizadas e caracterizadas, estrutural, fotofísica e eletronicamente, sete estruturas poliméricas, totalmente conjugadas, contendo fluoreno como monômero principal.

A revisão da literatura abordou os conceitos principais envolvidos nos fenômenos da fluorescência e da eletroluminescência dos polímeros conjugados. Em seguida, foram apresentadas as características da molécula do fluoreno e as reações de polimerização mais utilizadas na síntese desses polímeros.

Na sequência, foram descritos os equipamentos, listados os reagentes e os solventes, e relatados os procedimentos de síntese utilizados para a obtenção dos intermediários, monômeros e estruturas poliméricas. Os resultados obtidos foram, então, mostrados, analisados e comentados, e, finalmente, foram apresentadas as conclusões do trabalho.

2. AS LIGAÇÕES QUÍMICAS E OS ORBITAIS MOLECULARES

A Teoria do Orbital Molecular tem por finalidade encontrar a melhor representação da densidade eletrônica ao redor dos núcleos atômicos presentes nas moléculas e, para isso, são utilizadas aproximações, que tornam essa representação mais próxima da estrutura real. A razão pela qual se utilizam soluções aproximadas, em lugar das soluções exatas derivadas da equação de Schrödinger, se deve à dificuldade envolvida na solução analítica dessa equação para sistemas complexos, pois, quanto maior o número de núcleos e elétrons presentes em uma dada molécula, mais interações precisam ser consideradas na formação dos seus orbitais moleculares e dos seus estados de energia [9,10].

A estrutura eletrônica de uma molécula pode ser estudada através da utilização do modelo de combinação linear de orbitais atômicos (*“Linear Combination of Atomic Orbitals”* – LCAO), o qual parte do princípio que os orbitais eletrônicos de uma dada molécula são combinações lineares dos orbitais atômicos que circundam cada um dos núcleos da molécula e, além disso, que esses orbitais devem possuir quantidades de energia próximas para que possam interagir de maneira significativa [10].

Por exemplo, assume-se um modelo no qual dois orbitais atômicos $1s$ sobrepõem-se de duas maneiras extremas para formar dois orbitais moleculares. Uma das maneiras pelas quais os orbitais atômicos interagem é em fase, construtiva e resultante da soma das energias desses orbitais. No local em que há sobreposição dos orbitais, ocorre o aumento de intensidade da carga negativa, aumentando também a atração entre os elétrons e o núcleo dos átomos envolvidos na ligação, resultando na diminuição da energia potencial nesse local. Dessa forma, os elétrons dos orbitais

moleculares, envolvidos na formação da ligação química, estão em uma região de energia potencial menor que aquela dos orbitais atômicos originais, sendo necessário acrescentar energia para fazê-los retornar aos orbitais $1s$ dos átomos separados. Esse fenômeno é responsável por manter os átomos unidos e, por isso, esses orbitais são chamados orbitais ligantes. Nesse exemplo, o orbital molecular formado é simétrico ao eixo da ligação e recebe a denominação *sigma*, σ , e o símbolo σ_{1s} , é usado para descrever o orbital ligante formado nesse caso particular [9,10].

A segunda maneira pela qual dois orbitais interagem é fora de fase, a qual leva à uma diminuição da intensidade da carga negativa, diminuindo, também, a atração entre os núcleos atômicos e os elétrons envolvidos na ligação química, aumentando a energia potencial local. Como os elétrons são mais estáveis nos orbitais atômicos $1s$ dos átomos separados, sua presença, nesse tipo de orbital, desestabiliza a ligação entre os átomos, sendo, por isso, chamado de orbital anti-ligante. Como o orbital formado é igualmente simétrico ao eixo da ligação, sua denominação é σ^*_{1s} , onde o $*$ simboliza o orbital anti-ligante [9,10].

No diagrama da *Figura 2*, são mostrados os orbitais moleculares ligante e anti-ligante formados a partir da interação de dois orbitais atômicos $1s$.

O mesmo exemplo pode ser utilizado quando o orbital atômico $2s$ de um átomo sobrepõe-se ao $2s$ de outro formando o orbital molecular ligante σ_{2s} e o anti-ligante σ^*_{2s} . As formas desses orbitais são similares aos ilustrados anteriormente, porém, ambos são maiores e possuem maior energia que os orbitais moleculares formados pelos orbitais atômicos $1s$ [9].

Os orbitais atômicos p de dois átomos podem interagir paralelamente entre si ou pela sua sobreposição linear, e cada uma delas forma um tipo de orbital molecular

diferente. A sobreposição linear de dois orbitais atômicos $2p_x$ gera um orbital molecular do tipo sigma, simétrico ao eixo da ligação, conforme ilustrado na *Figura 3*.

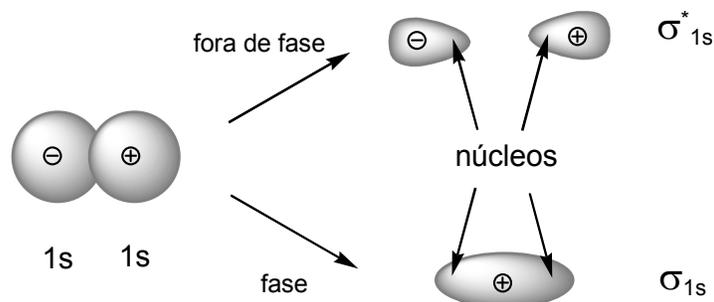


Figura 2 – Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares σ e σ^ , a partir da interação de dois orbitais atômicos $1s$ [10].*

Os dois orbitais atômicos $2p_y$ sobrepõem-se paralelamente, formando dois orbitais moleculares, π ligante e π anti-ligante, π e π^* , antissimétricos em relação ao eixo da ligação, conforme ilustrado na *Figura 4*.

A sobreposição $2p_z-2p_z$ gera outro par de orbitais moleculares π_{2p} and π^*_{2p} , de energia potencial e forma similares àqueles formados pela sobreposição $2p_y-2p_y$. Para visualizá-la, basta imaginar os orbitais moleculares, representados na *Figura 4*, sofrendo uma rotação de 90° na direção do eixo perpendicular ao plano do papel.

A sobreposição que ocorre entre orbitais paralelos é menor, por isso, quando a interação está em fase, a energia de atração entre os elétrons e os núcleos dos átomos é menor, isto é, a interação entre os núcleos e os elétrons presentes nos orbitais moleculares π ligante é mais fraca, indicando que esses elétrons possuem uma energia potencial maior, quando comparados ao orbital ligante σ . Por outro lado, quando a interação está fora de fase, a menor sobreposição diminui o afastamento e aumenta a

energia de atração entre os elétrons e os núcleos, diminuindo a energia potencial do orbital π^* em relação ao σ^* [10].

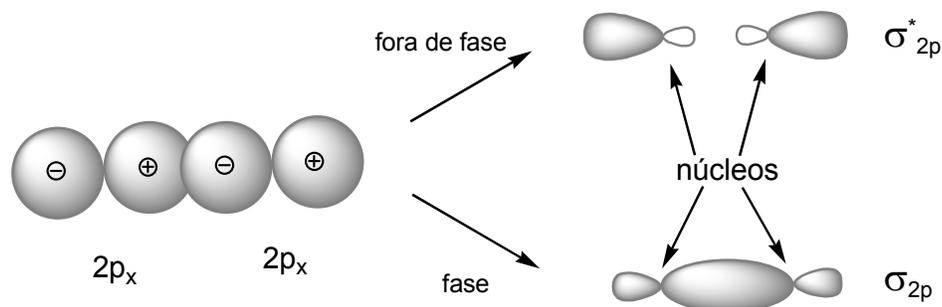


Figura 3 – Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares σ e σ^ , a partir da interação de dois orbitais atômicos $2p_x$ [10].*

Além dos elétrons presentes na ligação, há elétrons não ligantes, isto é, que não participam da ligação química e, que também ocorrem nas estruturas dos polímeros π -conjugados [11]. Tais elétrons são encontrados em átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, por exemplo, ocupando um orbital definido como orbital n , possuindo energias intermediárias às dos orbitais ligante e anti-ligante.

Os orbitais de um sólido estão fortemente sob influência uns dos outros e também das moléculas adjacentes, de forma que os níveis de energia não são observados para cada um, isoladamente, mas sim, sob a forma conjunta de bandas de energia. Tais bandas são distintas e dependem das distâncias entre os átomos envolvidos e da sua natureza química. Consequentemente, a banda constituída dos níveis mais baixos de energia é denominada banda de valência, enquanto que aquela contendo os níveis mais altos de energia é a banda de condução [12].

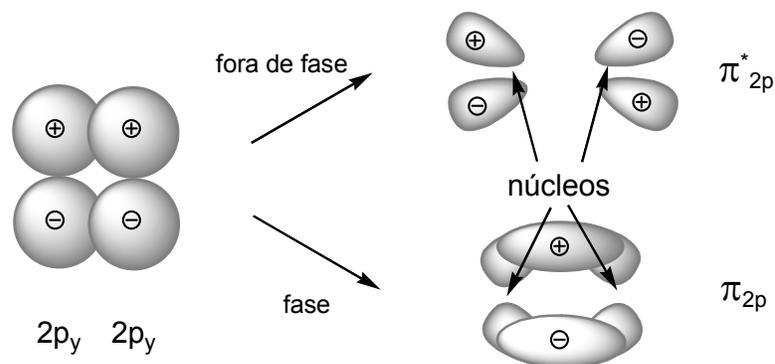


Figura 4 - Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares π e π^* , a partir da interação do dois orbitais atômicos $2p_y$ [10].

Na banda de valência, o nível eletrônico mais energético ocupado é chamado de HOMO (“*Highest Occupied Molecular Orbital*”) e, na banda de condução, o nível eletrônico menos energético desocupado é chamado de LUMO (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”). O valor energético que existe entre esses níveis, chamado “*gap*” ou lacuna, define a banda proibida e indica a natureza elétrica do sólido (Figura 5) [9].

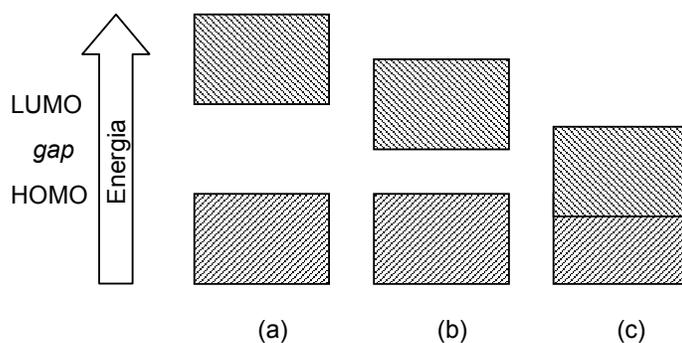


Figura 5 – Representação esquemática da natureza elétrica dos sólidos em função do tamanho do *gap* energético. a) isolante; b) semiconductor; c) condutor [13].

Quando o tamanho da lacuna é superior a 4 eV, o sólido é considerado um isolante, menor que 4 eV é considerado semicondutor e, quando existe a sobreposição das duas bandas, isto é, não havendo clara distinção entre a banda de valência e a banda de condução, tem-se um sólido condutor [14].

Para semicondutores poliméricos a faixa de energia do *gap* é de 1,4 a 3,3 eV, que corresponde aos comprimentos de onda da luz emitida entre 890 e 370 nm. Assim, a cor da luz emitida por estruturas moleculares emissoras de luz visível, é controlada pela energia do *gap*, a qual é característica da estrutura química do polímero utilizado [11].

3. POLÍMEROS CONJUGADOS

Quando átomos de carbono estão ligados entre si com alternância entre ligações σ e π , a estrutura é denominada conjugada, e pode ser representada por uma sequência alternada de ligações simples e duplas. A estrutura polimérica conjugada mais simples conhecida é o poli(acetileno), $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$. Sua forma estrutural *trans*, bem como sua estrutura de ressonância, estão ilustradas na *Figura 6*.



Figura 6 – Estrutura do poli(acetileno). a) estrutura dimerizada trans; b) estrutura de ressonância [15].

A formação de múltiplas ligações resulta na redução física do espaço entre os átomos de carbono envolvidos, isto é, uma ligação tripla é mais curta que uma dupla, a qual é mais curta que uma ligação simples e, conforme explicado anteriormente, os elétrons das ligações π são menos estáveis do que aqueles das ligações σ . Sendo assim, compostos insaturados são menos estáveis que os saturados, pois as múltiplas ligações estão mais sujeitas a ataques químicos [16]. No entanto, a proximidade dos átomos permite a formação de nuvens eletrônicas ao seu redor, conferindo a esses compostos um comportamento eletrônico de caráter semicondutor ou até mesmo metálico [17].

Em princípio, poderia esperar-se que ligações π em compostos conjugados, como o poli(acetileno), por exemplo, poderiam produzir ligações de comprimentos

iguais, com o orbital p_z de cada carbono se sobrepondo igualmente com aqueles de ambos os vizinhos ao longo da cadeia. Tal sobreposição uniforme de orbital poderia formar uma função de onda π eletrônica estendida sobre uma cadeia polimérica conjugada, deixando os elétrons deslocalizados e livres para se moverem em toda a sua extensão. Nesse caso idealizado, o polímero seria descrito como um metal unidimensional com metade da sua banda de condução preenchida. Entretanto, a localização dos elétrons nas duplas ou triplas ligações, as quais caracterizam os polímeros conjugados, abaixam a energia geral contida no sistema eletrônico [16].

É possível excitar elétrons π para fora dessas ligações π -localizadas pela absorção de fótons com energia na faixa do UV-vis, gerando condução elétrica, nesse caso fotocondutividade. Em polímeros saturados, nos elétrons de ligações σ , são necessários fótons ultra-violeta muito mais energéticos para se conseguir esse mesmo resultado [16].

A interação de polímeros conjugados com grupamentos químicos doadores ou receptores de elétrons também pode resultar na adição ou remoção de elétrons da estrutura polimérica, podendo gerar cargas livres necessárias para atribuir ao polímero um caráter metálico. A observação desse fenômeno no poli(acetileno), no final da década de 70 [6], foi responsável pelo crescente estudo em polímeros conjugados realizado até os dias atuais. A importância dessa descoberta foi reconhecida mundialmente pela agraciação dos pesquisadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa com um Prêmio Nobel em Química, no ano 2000 [18,19].

As possíveis aplicações dos polímeros conjugados em microeletrônica e fotônica, esquematizadas na *Figura 7*, no intuito de melhorar ou até mesmo substituir os componentes metálicos e inorgânicos convencionais, são responsáveis por um crescente interesse nos processos fotofísicos e eletrônicos desses materiais [17].

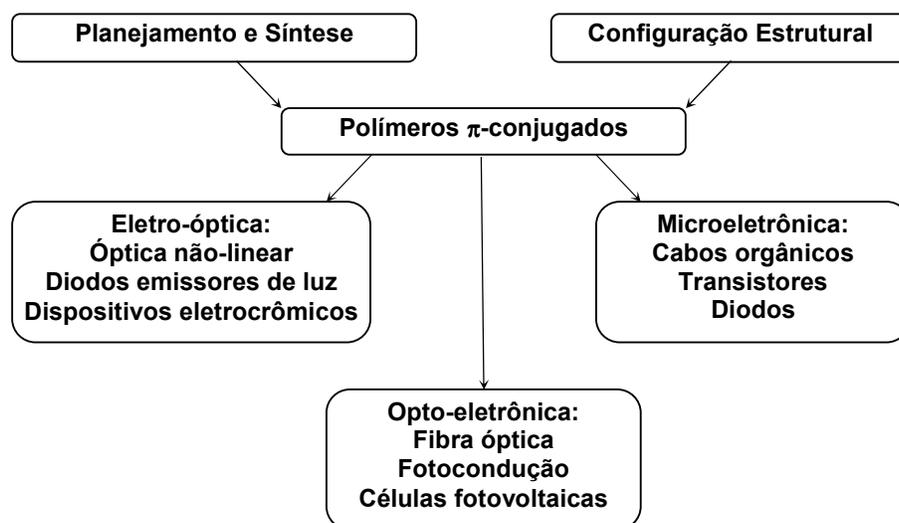


Figura 7 – Aplicações dos polímeros π - conjugados [17].

4. FOTOFÍSICA DOS POLÍMEROS CONJUGADOS

4.1. Absorção de Energia

Todas as formas de emissão de luz são chamadas luminescência, exceto aquelas emitidas pelos corpos quentes devido à sua alta temperatura, denominada incandescência [20]. Os diferentes tipos de luminescência são classificados de acordo com o tipo da fonte de energia que os gera, por exemplo, eletroluminescência, produzida pela passagem de corrente elétrica através do material [21], e fotoluminescência, gerada pela absorção de luz na região espectral entre o ultra-violeta e o infra-vermelho.

Quando a luz é absorvida por uma molécula, a energia absorvida resulta na promoção de um elétron de um orbital molecular de menor energia para um de maior energia, através de várias combinações de energia cinética e potencial regidas pelo princípio de Franck-Condon, que postula que a transição mais provável será aquela na qual não há alteração na posição ou no momento nuclear, isto é, as configurações nucleares do estado excitado devem ser idênticas àsquelas do estado fundamental [22]. No gráfico de potencial de energia por distância interatômica, ilustrado na *Figura 8*, esse princípio é representado por uma linha vertical que relaciona um nível do estado fundamental ao seu respectivo estado excitado, possibilitando a previsão das transições permitidas [22].

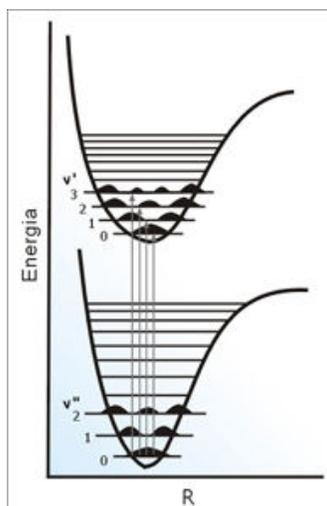


Figura 8 – Princípio de Franck-Condon ilustrado a partir dos gráficos dos estados vibracionais de dois estados eletrônicos, sendo R a distância internuclear e, v'' e v' as curvas de potencial dos estados fundamental e excitado, respectivamente [22].

Na Figura 9, são apresentadas as possíveis transições eletrônicas entre os diferentes orbitais moleculares e a comparação entre as energias necessárias para cada transição. Essas transições ocorrem com diferentes intensidades de energia, seguindo regras pré-estabelecidas, chamadas regras de seleção [9,11,23].

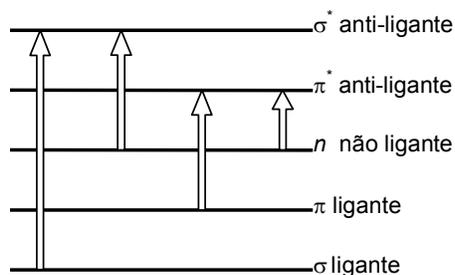


Figura 9 – Diagrama de energias dos orbitais moleculares e transições possíveis entre eles [17].

As regras de seleção foram determinadas a partir de uma lei básica da física, a conservação do momento angular, a qual considera que o fóton é uma onda eletromagnética, possuindo uma componente magnética e uma elétrica. De acordo com a primeira regra, para haver uma interação entre a molécula e o campo elétrico do fóton, é necessário que exista um estado no qual os estados fundamental e excitado, possuindo diferentes simetrias, formem um dipolo. Quanto maior a força desse dipolo, mais intensa a transição de dipolo elétrico, tornando-a mais permitida [16,23].

Uma segunda regra estabelece uma relação entre a variação no spin do elétron e sua 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, uma vez que os fótons não têm spin e não podem induzir tais mudanças. Sendo assim, a transição de um elétron de um estado singleto (S), no qual os spins estão emparelhados, para um estado tripleto (T), onde os spins não estão emparelhados, não é permitida, pois uma mudança no spin envolve alteração no momento angular, violando 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 [23].

Finalmente, há uma ampla faixa de intensidades para as bandas num espectro de absorção. Isso acontece porque as transições eletrônicas, correspondentes às bandas de absorção, têm probabilidades diferentes de ocorrência, isto é, uma banda intensa é associada com uma transição de alta probabilidade e, nesse caso, a transição é dita permitida. Uma banda fraca é, por sua vez, associada com uma transição de baixa probabilidade ou dita proibida [12].

Em moléculas complexas, como aquelas dos polímeros conjugados, o fenômeno de absorção resulta em transições entre níveis rotacionais muito próximos, sendo difícil

identificá-los espectroscopicamente. E, por consequência, todas as transições são representadas por uma banda de absorção larga [16].

4.2. Dissipação de Energia

À temperatura ambiente, a maioria das moléculas está no nível vibracional mais baixo do seu estado eletrônico fundamental e, a partir desse nível, pela absorção de energia, podem ser excitadas a estados mais energéticos. Esse estado excitado não está em equilíbrio com suas redondezas e terá um tempo de vida curto, devido ao grande número de processos químicos e físicos que podem contribuir com sua desativação de volta ao estado fundamental. Tais processos foram sumarizados na *Tabela 1*.

Tabela 1 - Modos de dissipação de energia em moléculas excitadas eletronicamente [16].

Processos Fotoquímicos	Processos Fotofísicos
Formação de radicais livres	Conversão para energia térmica
Ciclização	Conversão entre estados
Rearranjo intramolecular	Transferência de energia
Eliminação	Dissipação de energia

Se os processos resultam em produtos quimicamente diferentes das moléculas excitadas inicialmente, é dito ser fotoquímico, de outra forma, é fotofísico [16]. Os modos de dissipação competem uns com os outros para a dissipação de energia, e as rotas dominantes são usualmente determinadas por fatores, tais como, estrutura e

natureza da molécula, natureza do estado excitado, temperatura, pressão e outras condições experimentais [17].

Os estados fundamentais da maioria dos sistemas moleculares são singleto, estados nos quais todos os elétrons estão emparelhados. Após a excitação da molécula pela absorção de um fóton, a energia absorvida é suficiente para produzir um estado rotacional, vibracional, translacional e eletronicamente excitado, mantendo a multiplicidade dos elétrons, de acordo com as regras de seleção. O modo de dissipação dessa energia dos estados excitados é dado pelo diagrama de Jablonski, mostrado na *Figura 10*. Nesse diagrama, somente os estados de energia mais baixos estão mostrados, S_1 , S_2 , T_1 e T_2 [21,22,24].

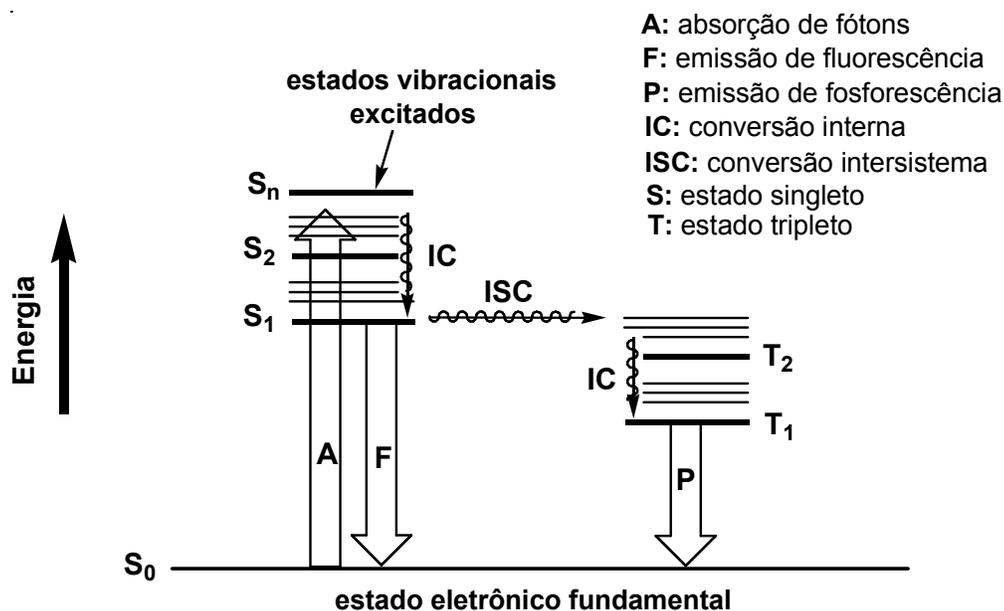


Figura 10 - Diagrama de níveis de energia idealizado por Jablonski mostrando as formas de desativação de um cromóforo orgânico [24].

Do nível de menor energia de S_1 , a molécula pode retornar a qualquer um dos níveis vibracionais/rotacionais do estado fundamental de mesma multiplicidade, emitindo fluorescência. Esse fenômeno pode ser resultante de processos uni ou bimoleculares.

Nos processos unimoleculares, o fenômeno é resultante do decaimento radiativo do cromóforo isolado, enquanto que, nos bimoleculares, ocorre o decaimento de espécies emissoras agregadas formadas no estado excitado, como os excímeros e os exciplexos, cuja formação é controlada por efeito difusivo, isto é, são dependentes da concentração, viscosidade e temperatura [22].

Excímeros são dímeros no estado excitado, formados pela colisão de uma molécula excitada com uma molécula idêntica, não excitada: $M^* + M \rightleftharpoons [MM]^*$, sendo que a notação $[MM]^*$ significa que a energia de excitação está deslocalizada entre as moléculas. Exciplexos, por sua vez, são complexos no estado excitado, formados pela colisão de uma molécula excitada, doadora ou receptora de elétrons, com uma molécula diferente não excitada, receptora ou doadora de elétrons: $D^* + R \rightleftharpoons [DR]^*$ ou $R^* + D \rightleftharpoons [DR]^*$ [20]. É importante notar que essas espécies estão presentes somente no estado eletrônico excitado e que não podem ser observadas por espectroscopia eletrônica de absorção [12].

É possível ainda haver a formação de agregados no estado fundamental, os quais são espécies também associadas, igualmente dependentes da concentração. Neste caso, tanto o espectro de absorção quanto o espectro de fluorescência são alterados, sendo que, o último, será deslocado para regiões de comprimentos de onda maiores. A formação de excímeros e agregados requer basicamente as mesmas

condições e seus decaimentos podem seguir o mesmo caminho, mas são provenientes de diferentes mecanismos, como mostrado na *Figura 11* [11].

Para o excímero, a distância entre as unidades paralelas deve ser pequena o suficiente para ocorrer a sobreposição dos orbitais, enquanto que, na formação do agregado, a interação entre as unidades paralelas deve ser suficientemente forte a ponto de formar novas espécies no estado fundamental, sendo possível, inclusive, a interação de mais de um par de moléculas, as quais podem se dissociar ou não durante o decaimento. Para o excímero, não existe correspondência entre o estado excitado e o estado fundamental, pois sempre se dissocia [11].

Na *Figura 11* são ilustradas as possibilidades de decaimento de excímeros e agregados: (i) decaimento radiativo dissociativo; (ii) decaimento não radiativo dissociativo; (iii) decaimento não dissociativo e não radiativo (exclusivo para agregados) e (iv) decaimento não dissociativo radiativo (exclusivo para agregados).

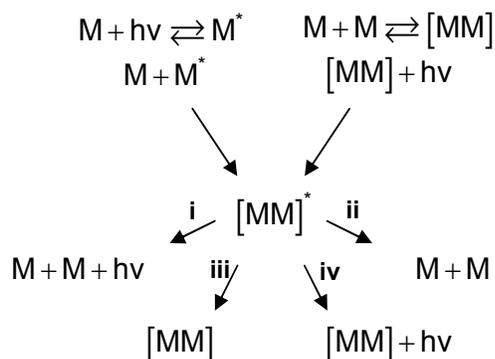


Figura 11 - Possibilidades de decaimento radiativo e não radiativo de um excímero ou agregado. Onde M, representa uma molécula isolada no seu estado fundamental, M, uma molécula isolada no seu estado excitado, hv, um fóton, [MM], um dímero no estado eletrônico fundamental, e [MM]*, um dímero no estado excitado. As trajetórias (iii) e (iv) são exclusivas para agregados [11].*

Da mesma forma que a absorção, um espectro de fluorescência poderá ou não ter uma progressão vibracional que corresponde às transições do estado vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico excitado, para os vários estados vibracionais do estado eletrônico fundamental. Na *Figura 12* são representados os prováveis espectros de absorção e de emissão a partir da transição de níveis de energia.

É possível notar que existe uma transição presente em ambos, mais especificamente, na sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção e de emissão, conhecida como transição 0-0. Isso significa que a absorção ocorre, predominantemente, no mais baixo nível vibracional do estado fundamental enquanto que a emissão ocorre, exclusivamente, a partir do mais baixo nível vibracional do primeiro estado excitado [22].

Como o fenômeno de absorção requer maior quantidade de energia que as demais transições, observadas no diagrama da *Figura 10*, o espectro de emissão situa-se imediatamente na direção de maiores comprimentos de onda do espectro de absorção, definindo a lei de Stokes, a qual postula que o comprimento de onda da emissão fluorescente será sempre maior que o da luz utilizada na excitação [16].

Se um cromóforo é excitado a um estado eletrônico mais alto, por exemplo S_2 , ocorre um processo extremamente rápido chamado conversão interna, o qual converte um estado eletrônico excitado de maior energia para o estado eletrônico excitado de mais baixa energia. Esse fenômeno é consequência de transições próximas da superfície do potencial do estado excitado acima do estado excitado de mais baixa energia (S_1). De maneira geral, simplificada, conversões eletrônicas entre estados de multiplicidade idêntica são conhecidas como conversões internas (IC –

“*internal conversion*”) e, aquelas que ocorrem entre estados de diferente multiplicidade são isoenergéticas, conhecidas como cruzamento intersistema (ISC – “*intersystem crossing*”). Esses processos são similares porque ambos envolvem a conversão de energia eletrônica em energia vibracional (calor) a qual é seguida de rápida relaxação para o nível vibracional menos energético do estado excitado menos energético, sem emissão de fóton de luz, sendo por isso, conhecidos como fenômenos não-radiativos de dissipação de energia. [22].

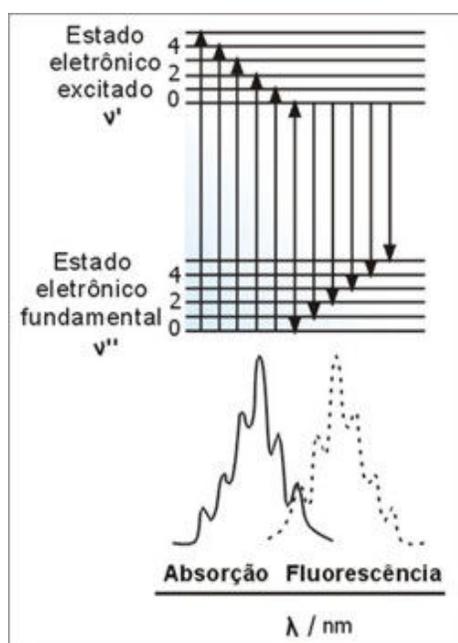


Figura 12 – Esquema hipotético de níveis de energia mostrando os processos de absorção e de fluorescência e os correspondentes espectros. v'' e v' representam os estados eletrônicos fundamental e excitado, respectivamente [22].

Cruzamento intersistema é, sem dúvida, um processo proibido, entretanto, é facilitado por acoplamento spin-órbita (SOC – “*spin-orbit coupling*”), originado de interações magnéticas entre o momento orbital do elétron e o momento magnético de

spin, resultando em uma combinação de dois ou mais estados de diferentes multiplicidades, relaxando as regras de seleção de spin e permitindo o cruzamento intersistema efetivo [16,22].

O fenômeno associado ao decaimento radiativo dos estados de diferente multiplicidades, usualmente T_1 e S_0 , para moléculas orgânicas, é chamado fosforescência. Uma vez que a excitação direta de uma molécula a um estado excitado tripleto, T_1 , é proibida pelas regras de seleção, este estado é populado somente por cruzamento intersistema do primeiro estado excitado singleto, S_1 .

Se houver cruzamento intersistema do primeiro estado excitado tripleto, T_1 , de volta para o primeiro estado excitado singleto, S_1 , possível somente quando o *gap* de energia entre eles é pequeno suficiente para permitir a repopulação térmica do estado excitado singleto, ocorre o fenômeno da fluorescência atrasada, ilustrado esquematicamente na *Figura 13* [16].

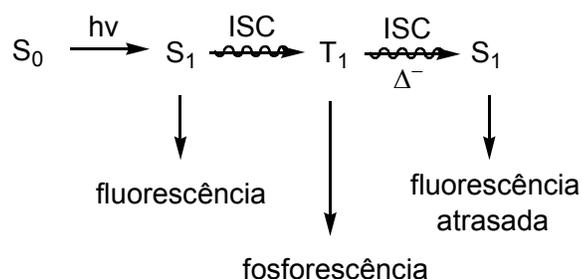


Figura 13 – Representação esquemática do fenômeno da fluorescência atrasada, ocasionado pela repopulação térmica do estado S_1 [16].

A emissão fluorescente desse estado excitado singleto repopulado deve possuir a mesma distribuição espectral apresentada pela emissão fluorescente normal, mas seu tempo de vida será correspondente a emissão dos estados tripleto. Uma vez que

os estados singleto responsáveis por essa emissão atrasada são termicamente populados, a intensidade desse tipo de emissão deve aumentar com o aumento da temperatura, com uma energia de ativação igual ao *gap* de energia entre T_1 e S_1 [16].

Um outro processo ocorre quando o tempo de vida dos estados tripleto de duas espécies são longos o suficiente para que haja o encontro entre essas espécies. Esse fenômeno é chamado aniquilação tripleto-triplete, representado esquematicamente na *Figura 14*, e, uma consequência geral dessa série de encontros, é também, a emissão de fluorescência atrasada, mas dessa vez o tempo de vida será significativamente mais longo do que àquele observado na fluorescência normal.

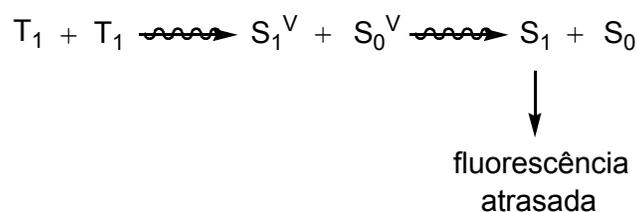


Figura 14 – Representação esquemática do fenômeno da aniquilação tripleto-triplete, ocasionado pelo encontro de duas moléculas no estado T_1 [16].

Decaimento com ausência de emissão de radiação é essencialmente a conversão de excitação eletrônica em movimentos rotacionais e vibracionais da molécula por si mesma ou seus arredores. Esse fenômeno consiste de dois passos, primeiro a conversão intramolecular da excitação eletrônica em energia vibracional e segundo, a transferência dessa energia vibracional para o ambiente [16].

Esse processo pode ser considerado como uma falha da aproximação de Born-Oppenheimer, a qual considera que, em uma molécula, os núcleos e os elétrons possuem cargas elétricas e momento da mesma ordem de magnitude e, por isso, numa

escala de tempo relativa ao movimento dos núcleos, muito mais pesados, os elétrons, no estado excitado, relaxam instantânea e rapidamente à sua configuração do estado fundamental, portanto, sempre de maneira radiativa [25].

4.2.1. Processos de Transferência de Energia [16]

Transferência de energia é definida como a doação de energia de excitação de uma molécula para outra ou de um cromóforo para outro. Enquanto a transferência de energia rotacional e vibracional entre moléculas pode ser entendida com certa clareza em termos de momento quantizado, teorias adicionais são requeridas para explicar o fenômeno da transferência eletrônica de energia.

Uma das formas mais gerais desse tipo de transferência pode ser representada por: $D^* + R \rightarrow D + R^*$, em que D representa uma molécula doadora, R representa uma molécula receptora e * denota a excitação eletrônica. Essa representação considera que, em um tempo inicial, a excitação pode ser associada com D e, após algum tempo, associada a R.

O processo de transferência de energia pode ocorrer em duas etapas, com o envolvimento de um fóton (nesse caso, transferência radiativa de energia), ou pode ocorrer através de um processo não-radiativo, pela interação direta do doador excitado com o receptor.

Nem todos os processos de transferência ocorrem segundo o esquema representado anteriormente, uma vez que há alguns exemplos de transferência nos quais a energia de excitação, originalmente com o doador, não resulta em excitação eletrônica do receptor. Tal processo pode ser descrito como: $D^* + R \rightarrow D^V + R^V$. Nesse

caso, a excitação eletrônica foi convertida em calor, isto é, em rotações e vibrações de ambos, doador e receptor.

Transferência radiativa ou trivial envolve a reabsorção da emissão do doador pelo receptor, num processo que pode ser representado por: $D^* \rightarrow D + h\nu$, seguido de imediato processo: $h\nu + R \rightarrow R^*$. Esse tipo de transferência de energia pode ocorrer quando D e R são moléculas similares, devido à sobreposição dos espectros de emissão e de absorção.

A transferência eletrônica de energia com ausência de radiação envolve a simultânea perda de excitação do doador e de excitação do receptor, a qual requer uma interação direta entre D e R e uma baixa energia de transição entre eles. Diferentes mecanismos têm sido sugeridos para explicar esse fenômeno.

(i) Transferência por Ressonância – É uma transferência de excitação eletrônica de longo alcance que ocorre quando a separação do doador e do receptor é diversas vezes maior que a soma dos seus raios de van der Waals ($\sim 100 \text{ \AA}$). A essa distância, somente forças de interação coulômbicas são importantes e os efeitos de troca eletrônica são negligenciáveis.

Förster [16] desenvolveu uma relação quantitativa, expressa em termos de parâmetros obtidos experimentalmente, para a razão da transferência de energia por ressonância, originada nas interações dipolo-dipolo entre um par isolado formado pelo doador e pelo receptor. A troca eficiente ocorre, somente, quando há uma sobreposição significativa entre os espectros de emissão do doador e de absorção do receptor, nas mesmas condições da transferência trivial, isto é, emissão do doador seguida de absorção do receptor, o que pode não ocorrer para cromóforos em experimentos conduzidos em alta diluição. Em soluções concentradas porém, feitas a partir de

cromóforos com alto coeficiente de extinção, a transferência trivial torna-se um fator experimental e precisa ser considerada.

Alguns cromóforos podem apresentar transferência de energia por ressonância mesmo com pequena área de sobreposição espectral. Isso pode ocorrer devido ao alto valor do rendimento quântico de fluorescência do doador. Dessa forma, a transferência de energia compete com outros processos de desativação do estado excitado.

(ii) Transferência por Troca – É um processo de transferência de energia com perda de radiação, que envolve a troca de excitação eletrônica entre doador e receptor quando estes estão perto o suficiente para que haja uma sobreposição de nuvens eletrônicas, na qual os elétrons são indistinguíveis.

Transições permitidas através desse mecanismo são governadas pela regra de Wigner, na qual, se θ_D e θ_R são os números quânticos de spin do doador e do receptor, respectivamente, os números quânticos de spin das espécies resultantes deve ter um dos valores: $|\theta_R + \theta_D|, |\theta_R + \theta_D - 1|, |\theta_R + \theta_D - 2|, \dots, |\theta_R - \theta_D|$.

Por essa razão, ambas, transferência de energia singleto-singleto e tripleto-tripletto, podem ocorrer por interação de troca. Vale ressaltar que o último é um processo que não pode ocorrer via transferência por ressonância, pois envolve transições proibidas para ambos, D^* e R. Transferência tripleto-tripletto é possível por mecanismo de troca porque a proibição da transição do receptor é compensada pelo longo tempo de vida do doador.

(iii) Transferência Não Clássica – Tanto o mecanismo de transferência de energia por ressonância, como por troca, requerem uma sobreposição entre os espectros de emissão do doador e de absorção do receptor. Obviamente, a razão de

transferência de energia será nula se a integração da sobreposição também for nula. Há, entretanto, exemplos de desativação intermolecular que não podem ser explicadas pelas teorias citadas. Nesses casos, é proposta a formação de um complexo, ou exciplexo, entre a molécula excitada do doador e do receptor, o qual, subsequentemente, sofre um rápido processo de desativação. A forma mais simples de tal mecanismo é mostrada na *Figura 15*.

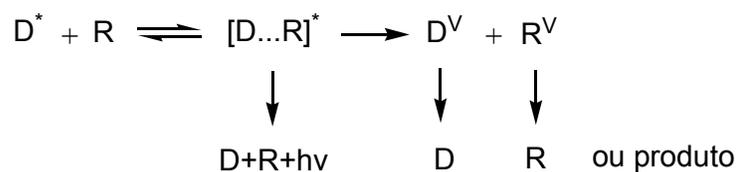


Figura 15 – Representação do mecanismo de transferência de energia não clássica.

5. DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS EMISSORES DE LUZ

A arquitetura simplificada de um dispositivo polimérico emissor de luz (PLED), mostrado na *Figura 16*, consiste em um filme polimérico emissor inserido entre um ânodo transparente e um cátodo metálico, depositados em um substrato transparente, acoplados a uma fonte de potencial elétrico que pode ser operada em modo contínuo ou alternado [4].

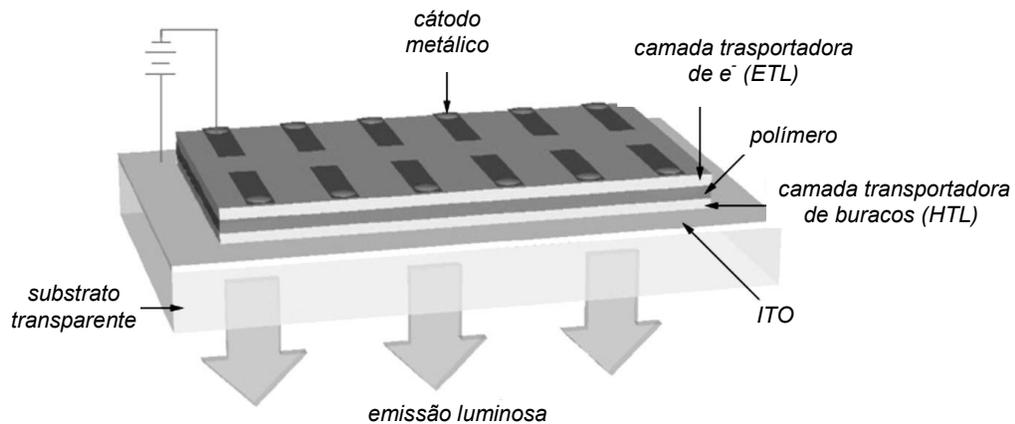


Figura 16 - Representação de um PLED contendo camadas transportadoras de elétrons (ETL) e buracos (HTL) [4].

O ânodo é constituído por uma camada opticamente transparente de óxido de estanho e índio (ITO), depositada sobre um substrato igualmente transparente, que pode ser vidro comum, resultando em um PLED rígido, ou um filme de PET, resultando em um PLED flexível [4]. O polímero é depositado sobre o ITO, por vazamento ou por rotação, e forma filmes com espessura variável entre 80 e 100 nm, tipicamente. O

cátodo, constituído de um filme metálico de alumínio, cálcio, ouro ou magnésio, por sua vez, é depositado por sublimação a vácuo sobre o polímero [1,3,4,26,39-42]. Para um bom desempenho do PLED, é necessário que o cátodo tenha uma baixa função de trabalho, isto é, que a quantidade de energia requerida por um elétron para escapar do interior do material metálico seja pequena [27].

Existem outras variações mais elaboradas que envolvem o uso de várias espécies emissoras (como blendas poliméricas ou multicamadas emissivas, por exemplo) e a inclusão de camadas transportadoras de carga entre o polímero e o ânodo ou entre o polímero e o cátodo, aumentando a eficiência do dispositivo [4].

O processo de operação de um PLED é descrito por três etapas: injeção, transporte e recombinação de cargas. O mecanismo de emissão de luz pode ser visualizado na *Figura 17*.

O dispositivo funciona mediante a aplicação de um campo elétrico ou uma diferença de potencial. O cátodo injeta elétrons na banda de condução do polímero (orbitais π^*), correspondente ao LUMO e, o ânodo, por sua vez, tem a função de injetar buracos (ou vacâncias) na banda de valência (orbitais π), que corresponde ao HOMO do polímero.

As cargas injetadas trafegam de um eletrodo ao outro na camada polimérica e, quando elétrons e buracos se encontram, ocorre a formação de uma espécie neutra denominada *éxciton*. O *éxciton* pode estar no estado singleto ou tripleto. Como somente os singletos podem decair radiativamente, emitindo fluorescência, e considerando que, estatisticamente, existem três estados tripletos para cada singleto, o rendimento quântico máximo, isto é, a relação entre o número de fótons emitidos pelo número de elétrons injetados, dos polímeros fluorescentes é, teoricamente, 25% [4,17,21,22,28-31].

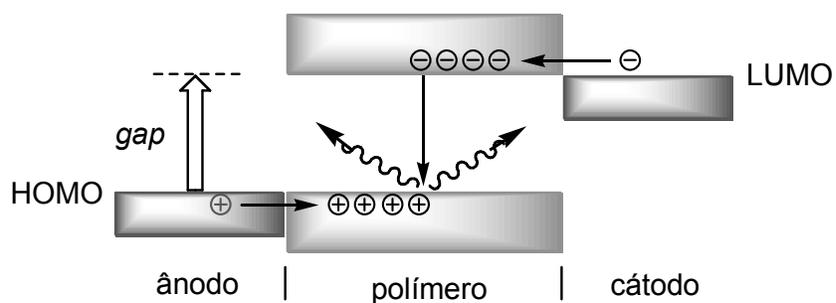


Figura 17 – Representação esquemática da injeção de elétrons e buracos na camada polimérica [32].

Para se otimizar a eficiência eletroluminescente, é necessário ter um bom balanço de corrente de elétrons e buracos, eficiente captura dessas cargas dentro da camada polimérica, fortes transições radiativas para *éxcitons* singlete e eficiente acoplamento desses *éxcitons* para estados permitidos na estrutura do diodo [21].

A maioria dos polímeros eletroluminescentes facilita o transporte de buracos, enquanto que o processo de transporte de elétrons é raro e mais difícil. Em termos de estrutura química da camada emissora, grupamentos de alta eletroafinidade aumentam a capacidade de transporte de elétrons pela matriz polimérica, enquanto que grupamentos ricos em elétrons (bases de Lewis) aumentam a capacidade de transporte de buracos [4].

Uma vez que a condutividade para cada tipo de carga não é a mesma, e depende da natureza do material, cada vez mais, são utilizadas camadas transportadoras que promovam um equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas que trafegam no polímero. A eficiência da etapa de transporte pode ser aumentada através da inclusão de camadas transportadoras de cargas, constituídas por filmes de materiais orgânicos (polímeros, ou moléculas de baixa massa molar

dispersas em substrato polimérico) depositados entre o filme emissor e os eletrodos. Um condutor de elétrons/bloqueador de buracos, denominado ETL (“*electron transport layer*”), pode ser utilizado como camada transportadora. Para isso, sua banda de valência deverá ter menor energia e maior afinidade eletrônica que a camada emissora confinando buracos, formando um campo elétrico na interface de maneira a promover o balanço das cargas ETL/emissor. Analogamente, pode ser utilizado um condutor de buracos/bloqueador de elétrons ou HTL (“*hole transport layer*”) [30].

A blenda feita com poli(3,4-etilenodioxitiofeno) e poli(estireno sulfonado), PEDOT:PSS, cujas estruturas estão ilustradas na *Figura 18*, consiste numa mistura ionomérica de dois polímeros condutores muito utilizada como camada transportadora em PLEDs, depositada entre o ITO e o polímero emissor. Essa blenda, solúvel em água, apresenta uma alta função de trabalho intrínseca ($\sim 5,2$ eV), facilitando a injeção de buracos, sendo classificada, portanto, como HTL. Adicionalmente, uma camada desse material sobre ITO pode eliminar imperfeições existentes em sua superfície, garantindo maior regularidade da interface formada com a camada polimérica [33].

A análise das posições energéticas dos eletrodos, e dos orbitais HOMO e LUMO do polímero, revela que a injeção de cargas requer que estas ultrapassem uma barreira na interface entre o eletrodo e o polímero. A natureza das interfaces, entre o meio ativo do polímero emissor de luz e o eletrodo metálico, ou entre o polímero e a camada de ITO, são parâmetros importantes na caracterização do desempenho do dispositivo. A química que ocorre na interface entre o metal e o polímero varia de acordo com a pureza de ambos, com a natureza do polímero e com a eficiência do sistema de vácuo utilizado durante o processo de metalização [21].

Alumínio é usualmente utilizado como cátodo devido ao custo e à facilidade de manuseio, mas apresenta, entretanto, uma alta função de trabalho ($\sim 4,2$ eV), maior que

o valor da eletroafinidade da maioria dos polímeros eletroluminescentes ($\sim 2,5$ eV) [21] e, conforme visto anteriormente, quanto maior a diferença nessas energias, maior a barreira para a injeção de cargas, resultando em maiores valores de voltagem aplicada ao diodo, e menores valores de rendimento quântico de emissão. A utilização de metais com menor função de trabalho, tal como cálcio ($\sim 2,9$ eV), tem permitido o desenvolvimento de PLEDs que iniciam o processo de emissão luminosa quando submetidos a valores bastante baixos de voltagem [21].

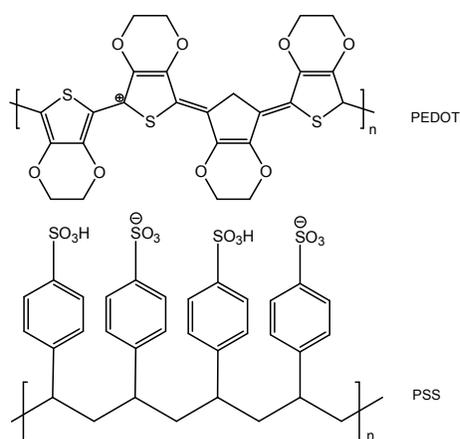


Figura 18 – Estrutura química do poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado), PEDOT:PSS [33].

A eficiência quântica da emissão, voltagem aplicada e estabilidade dos dispositivos podem ser otimizados em PLEDs com vistas à aplicação comercial como dispositivos emissores de luz [34].

As propriedades eletro-ópticas de um polímero conjugado são primariamente governadas por sua estrutura química. Através da inserção de grupamentos com propriedades elétron-receptoras ou doadoras na cadeia principal ou como ramificação monomérica, é possível ajustar a quantidade de energia existente entre o HOMO e o

LUMO e variar as propriedades eletrônicas, afetando diretamente as características de transporte de carga destes materiais [35]. Além disso, a planaridade da cadeia polimérica e o tamanho da conjugação efetiva também afetam o *gap* eletrônico e, portanto, a cor da luz emitida [36]. Uma estratégia bastante utilizada para a redução da barreira de injeção de elétrons consiste na introdução de grupos eletronegativos na cadeia polimérica [37].

Um alto grau de pureza em todos os materiais é essencial para o bom desempenho dos PLEDs, pois impurezas geradas na síntese dos polímeros ou na fabricação do diodo, atuam como sequestradores dos *éxcitons*, caracterizando o fenômeno usualmente conhecido como extinção, ou “*quenching*” [21]. A estabilidade dos dispositivos é melhorada quando estes são fabricados em ambiente inerte, dentro de câmaras inertes, ou “*glove boxes*”, e encapsulados a vácuo evitando contato com umidade e oxigênio. Foi verificado, por exemplo, que um grupo carbonila gerado por oxidação na posição do carbono-9 do fluoreno por 100 unidades de fluoreno dialquilado, na cadeia dos poli(9,9'-dialquilfluoreno)s, é suficiente para alterar a cor da emissão, originalmente azul ($\lambda_{em} \sim 420$ nm), para comprimentos de onda na região do verde ($\lambda_{em} \sim 490$ nm) [38].

6. SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS PARA APLICAÇÕES ELETRO-ÓPTICAS

Todo polímero eletroluminescente é também fotoluminescente, mas a recíproca não é obrigatoriamente verdadeira. Nesse sentido, o fato de muitas moléculas orgânicas serem fotoluminescentes sugere seu uso como materiais eletroluminescentes.

Conforme dito anteriormente, as propriedades eletro-ópticas de um polímero conjugado são primariamente governadas por sua estrutura química. Dessa forma, um importante aspecto estrutural, tanto para polímeros quanto para moléculas pequenas, que favorece fortemente a emissão de fluorescência e, conseqüentemente, o desempenho eletroluminescente desses materiais, é a planaridade de suas estruturas moleculares.

A planaridade favorece a conjugação, uma vez que aumenta a interação entre os orbitais π e melhora a ressonância da estrutura, além de influenciar diretamente na cor da emissão, pois as torções nas estruturas interrompem a nuvem π provocando uma localização eletrônica. Em moléculas no estado sólido, quanto menor a interação eletrônica, maior será a separação de energia entre as bandas, ou seja, maior será o *gap* e, conforme citado, existe uma relação direta entre essa lacuna energética e a cor da emissão.

Os polímeros utilizados na fabricação de dispositivos emissores de luz devem possuir um grande número de importantes qualidades. É necessário que tenha um alto rendimento quântico de fotoluminescência e seja um semicondutor intrínseco, isto é, não necessite o uso de dopantes, porque esses agem como sequestradores de cargas,

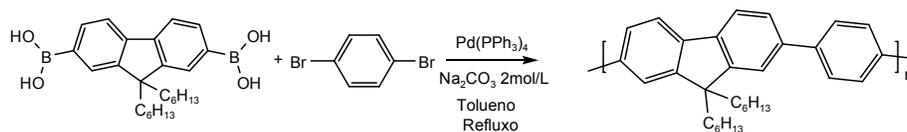
extinguindo o decaimento radiativo dos *éxcitons*. É essencial, portanto, encontrar um polímero que seja razoavelmente condutor, enquanto mantém suas propriedades luminescentes.

A maioria dos polímeros possui uma condutividade muito baixa e necessita de campos elétricos de alta intensidade, de modo a permitir o processo de injeção de cargas e a produção dos *éxcitons*, responsáveis pela emissão luminosa [39]. Através da inserção de grupos funcionais na cadeia principal, é possível ajustar a quantidade de energia existente entre o HOMO e o LUMO e variar as propriedades eletrônicas, as quais afetam diretamente nas características de transporte de carga destes materiais [40-46].

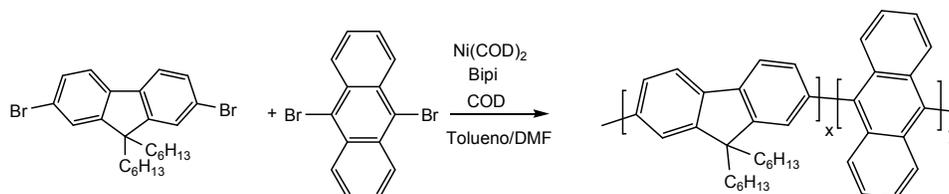
Tendo em vista todas essas importantes considerações, diferentes estratégias foram propostas na obtenção de polímeros conjugados, utilizando monômeros com características específicas para o tipo de comportamento desejado.

As reações de polimerização utilizadas na síntese de polímeros conjugados eletroluminescentes, solúveis em solventes orgânicos comuns, podem ser agrupadas segundo o tipo de acoplamento gerado. Assim, tem-se dois grandes grupos: o das polimerizações que acoplam aromáticos mediante ligações simples entre os carbonos, e o das polimerizações que originam uma unidade vinileno entre eles. Ambos podem originar homopolímeros ou copolímeros, os quais podem ser, ainda, do tipo estatístico ou alternado. Esquemas simplificados das reações mais utilizadas para cada grupo estão ilustrados na *Figura 19*.

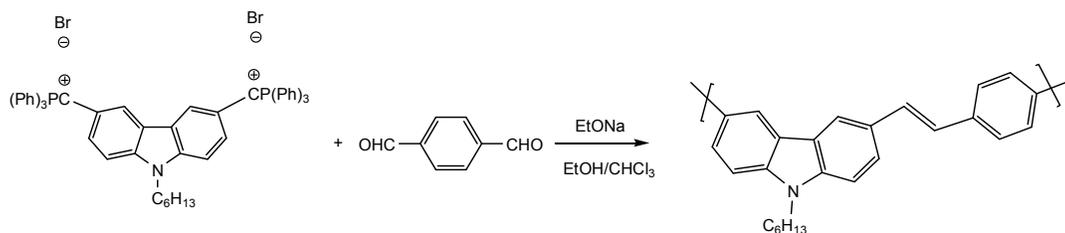
a) Acoplamento Suzuki:



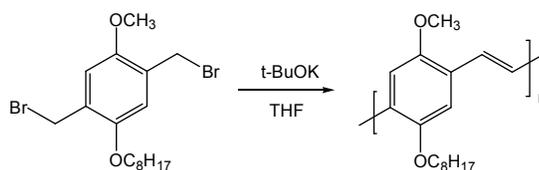
b) Acoplamento Yamamoto:



c) Condensação de Wittig:



d) Condensação de Gilch:



e) Condensação de Knoevenagel:

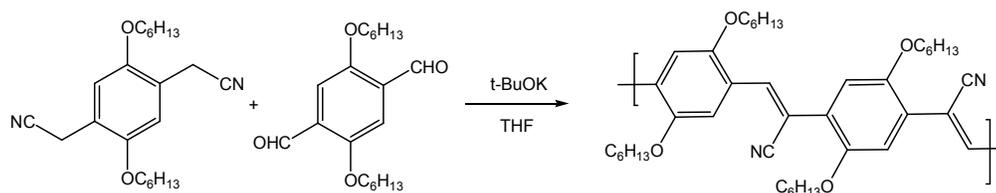


Figura 19 – Exemplos ilustrativos das reações de polimerização mais utilizadas na síntese de polímeros conjugados. Os esquemas ilustrados em (a) [8], (c) e (e) [4] geram

homopolímeros ou copolímeros alternados enquanto que (b) [36] e (d) [4] geram homopolímeros ou copolímeros estatísticos.

6.1. Poli(p-fenileno)s

Inicialmente, os PLED's com emissão nos comprimentos de onda verde, amarelo, vermelho e cores intermediárias foram fabricados com sucesso e com alta eficiência. O PLED emissor de luz azul, entretanto, foi conseguido posteriormente, devido à largura da banda associada com altas frequências, dificultando a injeção de cargas [4].

Atualmente, várias são as estruturas poliméricas reportadas na literatura que emitem no azul: copolímeros multibloco conjugados-não conjugados, politiofenos, policarbazóis, poli(p-fenilenos), polifluorenos, entre outros [4].

O poli(p-fenileno), PPP, foi introduzido em aplicações eletro-ópticas por possuir um tamanho de banda que conduz à emissão na região azul do espectro visível, combinado à alta fotoluminescência e estabilidade térmica. Entretanto, é difícil de ser manipulado por ser insolúvel e infusível, o que dificulta a fabricação de filmes e, por isso, nos primeiros estágios de pesquisa, foram relatadas limitações sobre a preparação destes polímeros [4].

A inserção de ramificações, separando as macromoléculas foi uma das estratégias usadas para melhorar a solubilidade dos PPPs, mas as restrições estéricas, impostas pela presença de ramificações, conduziram às alterações no tamanho do *gap*, resultando em indesejáveis alterações na cor da emissão. Algumas estruturas poliméricas do tipo PPP, com seus respectivos comprimentos de onda de emissão, são apresentadas na *Figura 20*.

A síntese de polímeros conjugados envolvendo união direta entre unidades aromáticas, como no caso dos polifluorenos, poli(*p*-fenilenos) e policarbazóis, pode ser conduzida mediante os acoplamentos Suzuki ou Yamamoto, dependendo do complexo metálico utilizado como catalisador.

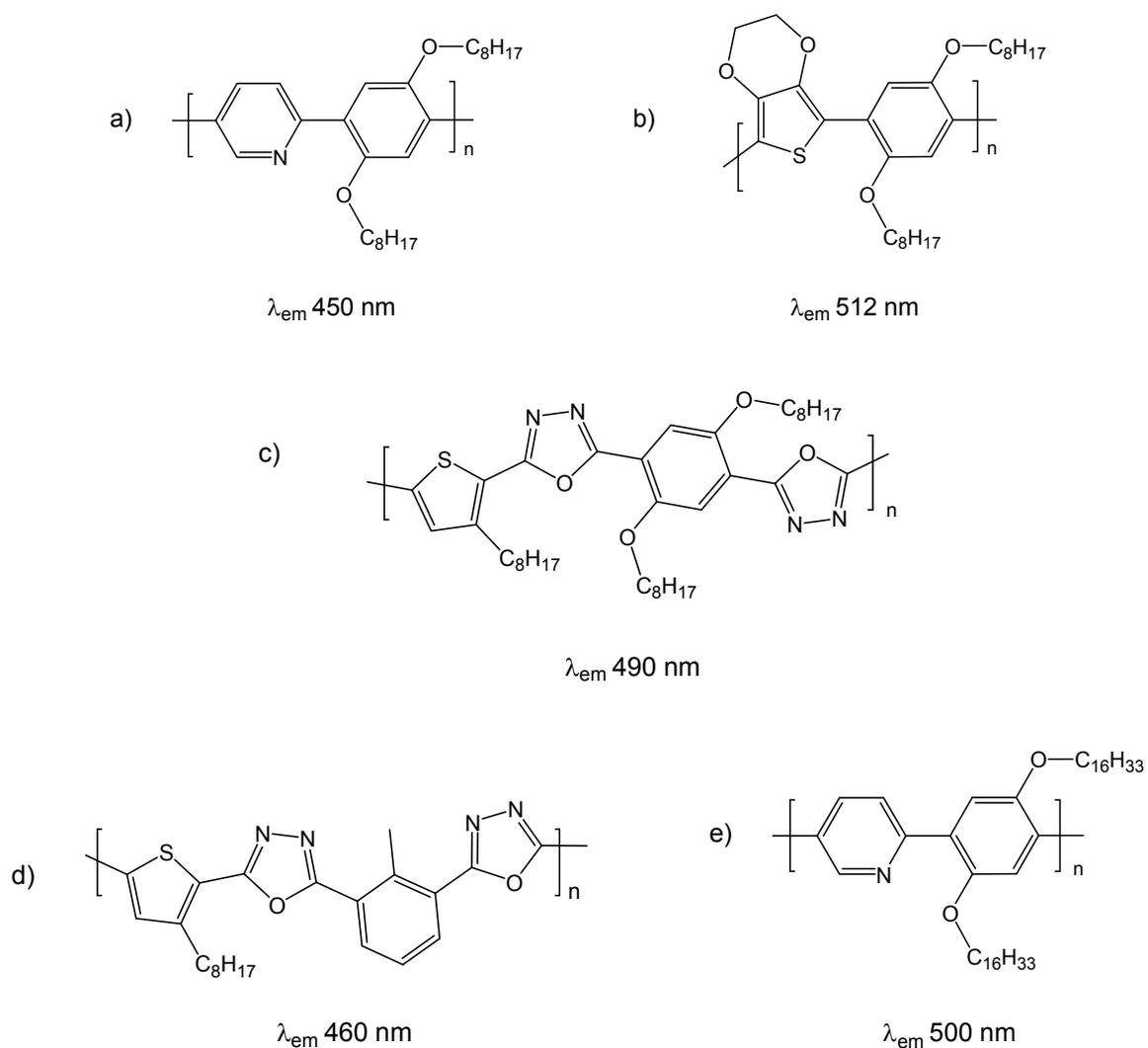


Figura 20 – Exemplos de estruturas poliméricas do tipo PPP e seus respectivos comprimentos de onda de emissão [47,48,49].

6.1.1. Fluoreno

A química do fluoreno teve seu início em 1867. Durante suas pesquisas com hidrocarbonetos, Marcellin Berthelot isolou uma nova substância, a partir do fracionamento do óleo cru de antraceno, entre 300 e 310 °C, e ficou tão impressionado pela emissão fluorescente do material, mais pronunciada que a do antraceno, que lhe deu o nome de fluoreno. Entretanto, em 1883, Hodgkinson and Matthews mostraram que essa emissão era proveniente de alguma impureza, que poderia ser removida por recristalização em ácido acético glacial ou por sublimação sob carbonato de potássio. A fluorescência notada por Berthelot foi, então, atribuída à presença de derivados de rubeno [50].

Atualmente, o fluoreno é uma molécula amplamente estudada e utilizada na síntese de polímeros eletroluminescentes devido à sua planaridade molecular, proporcionada pela presença do carbono de posição 9, sp^3 , existente entre as duas fenilas. Na *Figura 21*, está ilustrada a configuração molecular de menor energia de uma molécula de fluoreno, obtida através do cálculo de orbitais moleculares, usando o hamiltoniano AM1.

O carbono-9 possui uma configuração que torna possível a substituição dos átomos de hidrogênio, originalmente ligados a ele, por grupamentos que conferem solubilidade ao polímero e impedem ataques oxidativos [51,52]. Além disso, a funcionalização da molécula ocorre facilmente por meio de reações de substituição eletrofílica aromática somente nas posições 2 e 7, facilitando o controle do crescimento da cadeia polimérica.

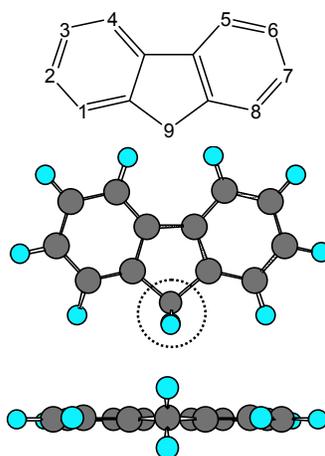


Figura 21 – Estrutura química e configuração molecular de menor energia para uma molécula de fluoreno com vista frontal e inferior (carbono-9, no detalhe), obtida através do programa computacional AM1.

Muitas moléculas poliaromáticas, como o rubreno, antraceno, fenantreno, naftaleno e pireno, não possuem características similares às apresentadas pelo fluoreno: ora as ramificações causam impedimento estérico da parte funcionalizada, ora as funcionalizações ocorrem em mais de dois pontos, ou ainda, não ocorrem em posições adequadas para posteriores reações [11,53], esse fato explica o crescente interesse científico e industrial nos polímeros contendo fluoreno, que, em sua maioria, apresentam, ainda, emissão de luz azul combinada às altas estabilidade química, eficiência fotoluminescente e estabilidade térmica e oxidativa [4,26,37,40-42,54].

6.2. *Polímeros Conjugados Contendo Metais*

Em polímeros orgânicos conjugados, o conhecimento do estado excitado T_1 é importante para a compreensão dos seus fenômenos fotofísicos básicos [55] e para a otimização de suas aplicações tecnológicas, tais como diodos emissores de luz [56].

O estado excitado T_1 , porém, é difícil de ser estudado devido à sua natureza não-emissiva, pois a emissão proveniente de um estado excitado triplete para um estado fundamental singlete, requer um giro rápido de spin, que não ocorre em transições ópticas [57].

Uma vez que não é possível detectar a emissão dos estados triplete através das técnicas convencionais, as maneiras mais comuns de investigá-los inclui medidas de absorção triplete-triplete [58,59,60], transferência de energia para corantes fosforescentes [56], ressonância magnética detectada opticamente [61] ou medidas de fluorescência atrasada [62]. Esses métodos, entretanto, podem fornecer somente uma informação parcial, enquanto que a medida direta da emissão no estado triplete (fosforescência), prontamente fornece dados de energia, estrutura vibracional e tempo de vida desse estado excitado.

A fosforescência pode ser medida quando a emissão T_1 se torna parcialmente permitida por acoplamento spin-órbita. Em polímeros orgânicos conjugados, este fenômeno é extremamente fraco, gerando uma baixa taxa de decaimento radiativo para a emissão do estado triplete, quando comparada à taxa de decaimento radiativo, bem mais alta. Sabe-se ainda, que há pouco cruzamento intersistema de S_1 a T_1 , nesses polímeros, pois esses processos ocorrem por acoplamento vibracional no qual modos

permitidos resultam em uma mudança de momento angular que compensa a rotação do spin [63].

Além disso, esse processo é fraco em moléculas aromáticas e, provavelmente, mais fraco ainda, em polímeros com sistemas contendo alta extensão de conjugação π -deslocalizada, uma vez que se requer uma grande quantidade de energia para deformar as nuvens π estendidas desses materiais. Dessa forma, a medida de fosforescência em polímeros orgânicos conjugados necessita de técnicas muito sensíveis de detecção resolvidas no tempo [64].

A quantidade de acoplamentos spin-órbita em uma molécula pode ser aumentada significativamente pela introdução na sua estrutura química de átomos pesados, como os dos metais de transição (platina [31,62-64], rutênio [65,66], európio [67], irídio [68], etc.). Assim, a taxa de decaimento radiativo do estado T_1 , é acrescida até se tornar comparável à sua taxa de decaimento não-radiativo [55] e, nesse caso, pode-se detectar a emissão do estado T_1 através de técnicas espectroscópicas de estado excitado.

O uso de metais de transição, dentro da estrutura polimérica, tem sido reconhecido como uma boa maneira de preparo de materiais, nos quais as características dos polímeros orgânicos são combinadas às propriedades comuns dos metais de transição, apresentando propriedades diferentes daqueles polímeros orgânicos clássicos [69,70,71].

Metais de transição possuem uma rica diversidade de estados de oxidação, números de coordenação e geometrias, e seus compostos de coordenação possuem um grande grupo de propriedades redox, magnéticas, ópticas, eletrônicas e catalíticas [72].

Em 1970, o preparo e os estudos físicos de polímeros contendo Pt e Pd em acetiletos ($R-C\equiv C$) despertaram interesse em materiais com funções organometálicas devido às suas propriedades únicas. A platina e o paládio foram incorporados a esses polímeros em sua configuração quadrado planar, Pt(II) e Pd (II), acoplando seus orbitais 5d e 6d com os orbitais π e π^* da unidade orgânica, preservando a conjugação ao longo da cadeia polimérica [73].

Desde então, é crescente o estudo referente a esses materiais devido à sua aplicação potencial em eletrônica, tais como alta condutividade elétrica, propriedades luminescentes, propriedades de óptica não-linear e comportamento fotovoltaico [65].

Na *Figura 22*, são ilustradas algumas estruturas químicas de polímeros contendo metais de transição.

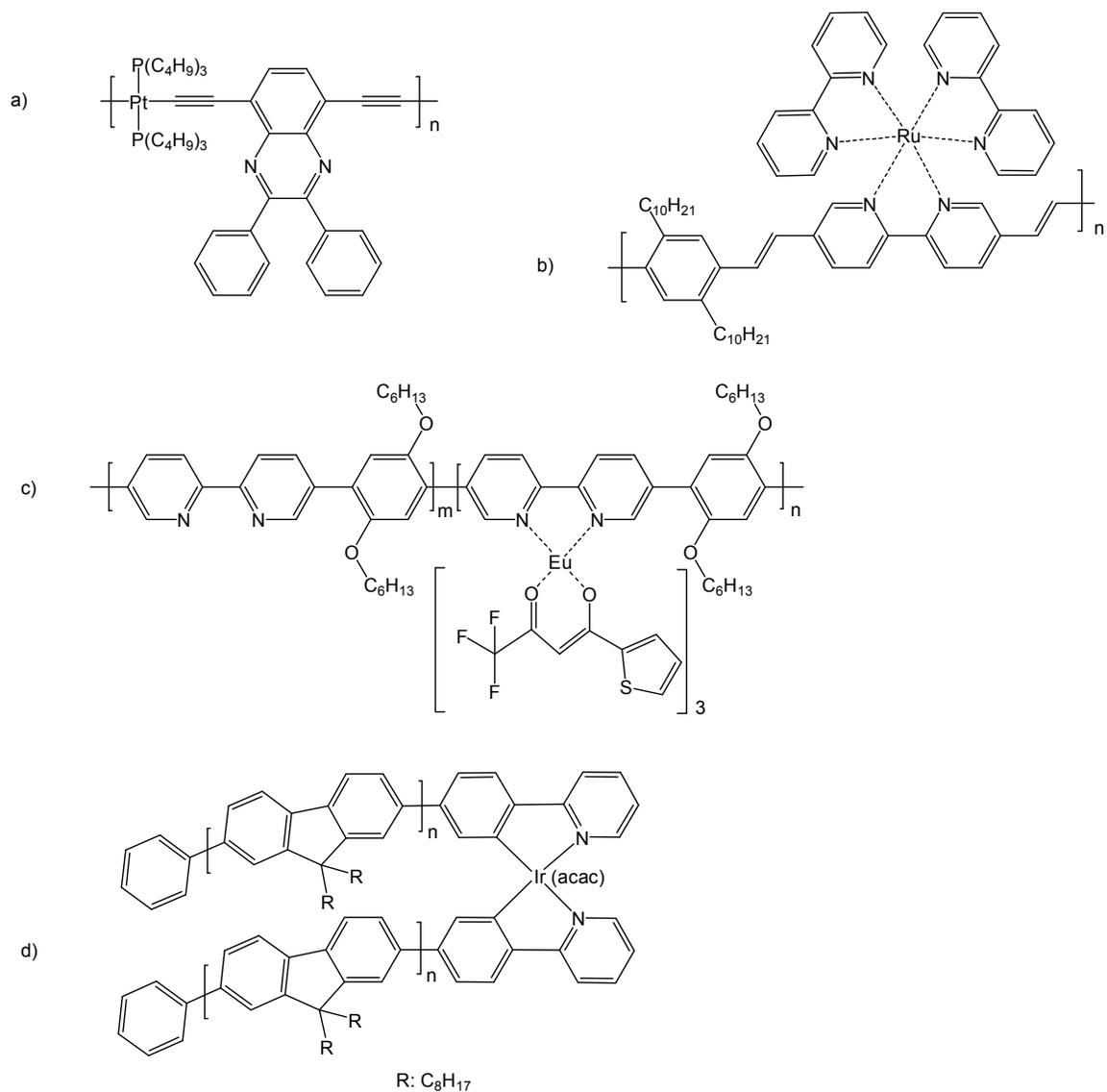


Figura 22 – Exemplos de estruturas poliméricas contendo metais. A estrutura ilustrada em (a) possui Pt na cadeia polimérica principal [31], enquanto que (b), (c) e (d) possuem compostos metálicos de coordenação inseridos como ramificações de cadeia [65,23,74].

7. OBJETIVOS

Sintetizar copolímeros completamente conjugados contendo fluoreno na cadeia principal para utilização como camada emissora ou camada transportadora em dispositivos eletro-ópticos, tais como diodos emissores de luz.

Caracterizar estruturalmente os intermediários, monômeros e polímeros sintetizados usando técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de prótons e carbono 13 (RMN ^1H e RMN ^{13}C), análise elementar e análise termogravimétrica (TGA).

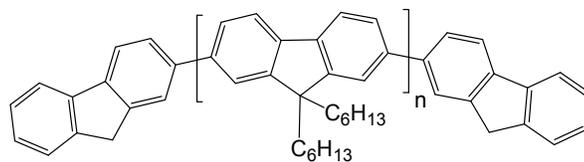
Caracterizar fotofisicamente os polímeros usando técnicas de espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-vis), de fluorescência e de excitação.

Caracterizar os polímeros como camada emissora em PLEDs, determinando a relação entre corrente elétrica, voltagem aplicada e luminância emitida, bem como a cor da emissão eletroluminescente.

Avaliar os efeitos resultantes nas características eletro-ópticas dos copolímeros alternados de fluoreno, a partir da inserção sistemática de grupamentos de crescente eletroafinidade na cadeia polimérica principal.

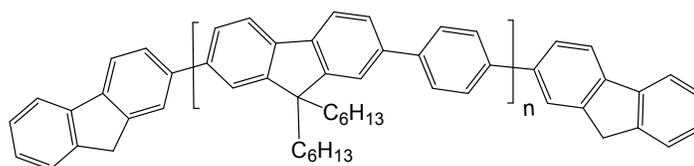
Avaliar os efeitos que ocorrem com a inserção sistemática de compostos de coordenação de platina nos copolímeros estatísticos contendo tiofeno, biperidina e fluoreno na cadeia principal, nas suas características eletro-ópticas.

Nas *Figuras 23 a 27*, estão ilustradas as estruturas poliméricas referentes a esse trabalho.



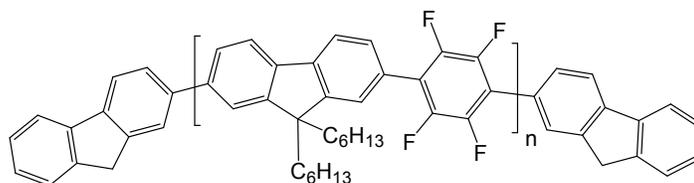
PDHF

Figura 23 – Estrutura química do poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoren-diil) - PDHF.



PDHF-PP

Figura 24 – Estrutura química do poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoren-diil-alt-p-fenileno) – PDHF-PP.



PDHF-TB

Figura 25 – Estrutura química do poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoren-diil-alt-1,4-tetrafluorobenzen-diil) – PDHF-TB.

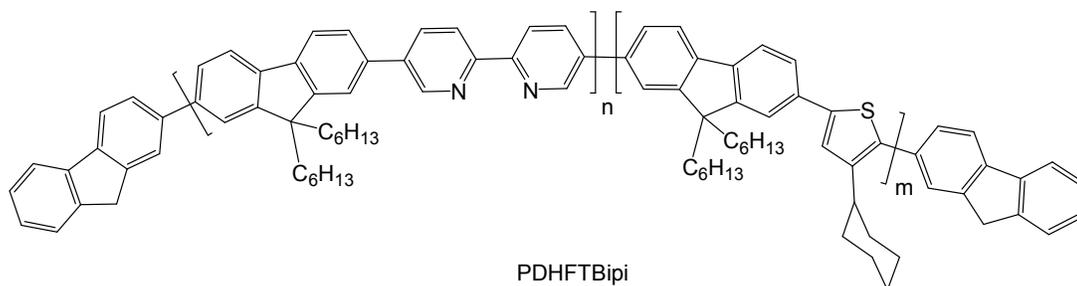


Figura 26 – Estrutura química do poli[(2,7-(9,9'-dihexilfluoreno)diil-5,5'-(2,2'-dipiridina)diil)-co-(2,7-(9,9'-dihexilfluoreno)diil-2,5-(3-ciclohexiltienileno)diil)] – PDHFTBipi.

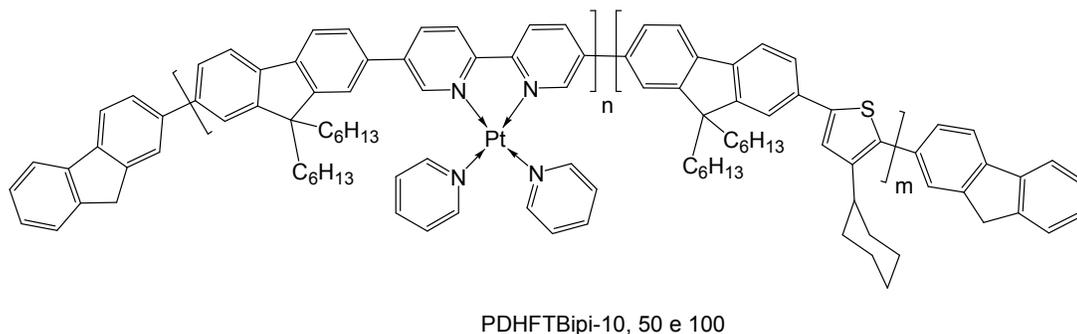


Figura 27 – Estrutura química do poli[(2,7-(9,9'-dihexilfluoreno)diil-5,5'-(2,2'-dipiridina)diil)-co-(2,7-(9,9'-dihexilfluoreno)diil-2,5-(3-ciclohexiltienileno)diil)], coordenadamente ligado, através da molécula bipiridina, a um composto de coordenação de platina nas proporções 10, 50 e 100% – PDHFTBipi-10, 50 e 100.

8. PARTE EXPERIMENTAL

8.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes, 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenzeno (Acros, 99%), 1,4-dibromo-benzeno (Acros, 98%), 2,5-dibromopiridina (Aldrich, 99%), 2-bromo fluoreno (Acros, 98%), 2-isopropoxi-4,4,5,5,-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan (Aldrich, 99,7%), ácido etilenoaminotetraacético (Aldrich, 97%), brometo de hexila (Aldrich, 98%), brometo de potássio grau espectroscópico (Acros, 99%), bromo (Aldrich, 99,9%), carbonato de sódio (Vetec P.A., 99%), cis-diclorobis (piridina) paládio (II) (Aldrich, 99%), cloreto de cálcio (Vetec P.A., 96%), cloreto férrico (Vetec P.A., 99%), fluoreno (Acros, 98%), hexa n-butildistinano (Aldrich, 98%), hidreto de cálcio (Acros, 93%), hidróxido de potássio (Vetec P.A., 98%), iodeto de potássio (Vetec P.A., 99%), n-butil lítio (Acros, 98%), tetrakis(trifenilfosfina) paládio (0) (Acros, 99%), tiosulfato de sódio (Vetec P.A., 99%) e triisopropilborato (Acros 98%), foram utilizados conforme recebidos, bem como sílica gel TLC grau standard contendo indicador fluorescente (Aldrich).

Os solventes, cloreto de metileno (Vetec P.A.), clorofórmio (Vetec, 99%), clorofórmio-d (Aldrich, 99,9% D), dimetil sulfóxido-D6 (Cambridge Isotope Laboratories Inc, 99,9% D), etanol (Vetec P.A.), hexano (Vetec P.A.), metanol (Vetec P.A.), metóxi-etanol (Aldrich, 99%), m-xileno anidro (Aldrich, 99%), tetrahidrofurado anidro (Aldrich 99%) e tolueno (Vetec P.A.), foram utilizados conforme recebidos.

Dimetilsulfóxido (Vetec P.A., 98%) e tetrahidrofurano (Vetec P.A., 99%) foram purificados conforme procedimento descrito em literatura [75].

8.2. Equipamentos

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos utilizando o espectrômetro BIORAD FTS 3500 GX com leitura na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , no modo transmitância, através de pastilhas de KBr.

Os espectros de ressonância magnética nuclear, RMN, foram feitos no equipamento Brücker 400 MHz Advance, com ^{13}C medido a 200 MHz e ^1H medido a 400 MHz, e também no Brücker 100 MHz, com ^{13}C a 50 MHz e ^1H a 100 MHz, com TMS como padrão interno.

As análises elementares foram realizadas no laboratório de microanálise da Universidade de Massachusetts (Amherst, EUA).

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram feitas no aparelho Netzsch modelo 200 com varredura 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte.

As massas molares dos polímeros foram determinadas com um cromatógrafo de permeação em gel Aligente modelo 1100, com THF como eluente e poliestireno como padrão.

A análise termogravimétrica, TGA, foi obtida no equipamento Netzsch TG209 cell com varreduras de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte.

Espectros na região do UV e do visível foram feitos no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV 2401 PC, feixe duplo, em comprimentos de onda na faixa de 250 a 750 nm.

Os espectros de emissão fotoluminescente, e de excitação, foram obtidos com a utilização de um espectrofluorofotômetro Shimadzu 5301 PC, em comprimentos de onda na faixa do visível (390 a 780 nm).

A caracterização eletroluminescente dos dispositivos foram feitas em um Monocromador ORIEL (modelo 78200, 77250,77260) e um fotômetro calibrado modelo IL 1400A, International Light Inc., sob atmosfera de argônio (Universidade de Massachussets/Universidade do Tennessee – EUA).

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato EG&G–PARC, modelo 273 A.

8.3. Síntese dos Monômeros

8.3.1. Síntese do 9,9'-di-n-hexilfluoreno (DHF)

A uma mistura de 16,6 g (0,1 mol) de fluoreno, 28 g (0,5 mol) de KOH pulverizado e 0,08g (0,0005 mol) de KI em 45 mL de DMSO, previamente tratado, foram adicionados 39 mL de brometo de n-hexila gota a gota durante 90 min, à temperatura ambiente sob forte agitação, assim permanecendo por 8 horas. A mistura foi, então, diluída em água destilada (600 mL) e extraída com tolueno (100 mL), resultando um óleo de coloração púrpura. Este óleo foi destilado a 6 mmHg a 260 °C resultando em um óleo amarelo intenso bastante viscoso [26,42].

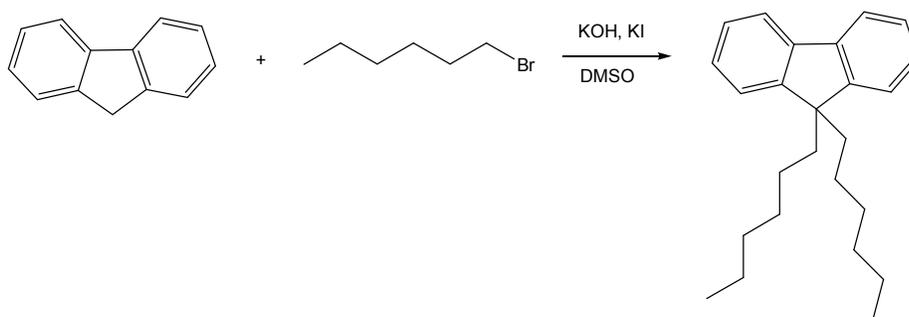


Figura 28 – Representação esquemática da síntese do DHF.

8.3.2. Síntese do 2,7-dibromo-9,9'-di-n-hexilfluoreno (DBrDHF)

A uma solução de 25,8 g (0,078 mol) de DHF em 120 mL de CHCl_3 a 0°C foram adicionados 0,27 g de FeCl_3 e 10 mL de Br_2 . A solução foi aquecida a temperatura ambiente e agitada durante 3 horas. A solução viscosa resultante foi vertida em 500 mL de uma solução 15% (m/m) de tiosulfato de sódio, em água destilada, e agitada vigorosamente, até o desaparecimento da cor avermelhada, para então, ser extraída com éter etílico. A fase orgânica foi evaporada, recristalizada em EtOH gelado, filtrada e seca, à vácuo [37].

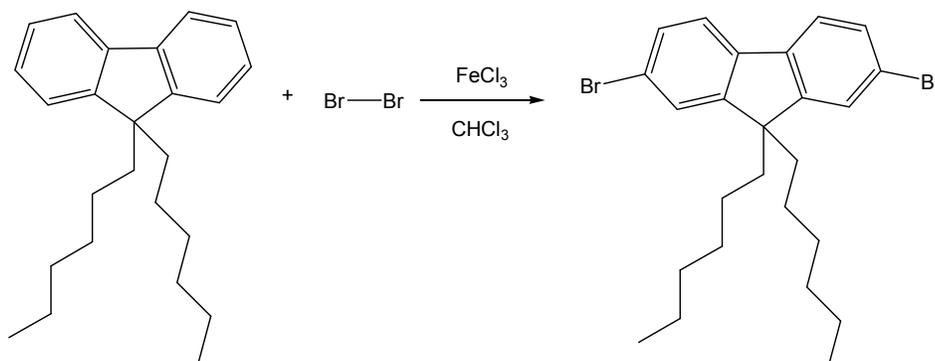


Figura 29 – Representação esquemática da síntese do DBrDHF.

8.3.3. Síntese do 2,7-diácidoborônico-9,9'-di-n-hexilfluoreno (DAcBDHF)

42 mL de n-buLi (2,5 mol/L em hexano) foram adicionados a uma solução de 27,4 g de DBrDHF em 300 mL de THF a -78°C . Foi permitido o aquecimento da solução até a temperatura ambiente na qual permaneceu, sob agitação, durante 1 hora. Novamente a solução foi resfriada a -78°C , para então, serem adicionados 39,5 g de

triisopropil borato. Permitiu-se novamente o aquecimento da solução até a temperatura ambiente, onde permaneceu sob agitação. Após 20 horas, foram adicionados 200 mL de HCl 2 mol/L. Após 4 horas sob intensa agitação, a camada orgânica foi extraída com éter e lavada com água destilada duas vezes. O solvente foi extraído à pressão reduzida. O produto foi purificado por extração em Soxlet utilizando hexano como solvente [42].

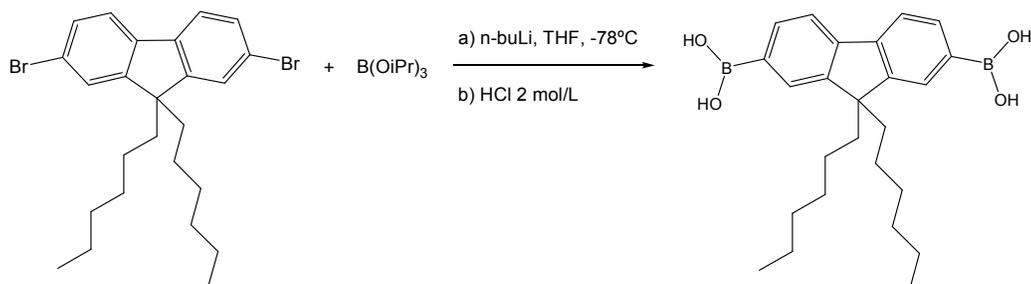


Figura 30 – Representação esquemática da síntese do DAcBDHF.

8.3.4. Síntese de 2,7-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-dihexil fluoreno (DioxDHF)

A uma solução de 2,7-dibromo-9,9-dihexilfluoreno (5 g, 9,1 mmol) em THF previamente tratado (70 mL) a -78 °C foram adicionados 7,64 mL (19,11 mmol) de n-buLi (2,5 mol/L em hexano). A mistura foi agitada a -78 °C, aquecida a 0 °C por 15 min, e resfriada novamente a -78 °C por 15 min. 2-Isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (8,00 g, 43 mmol) foi adicionado à solução e a mistura resultante foi aquecida a temperatura ambiente e agitada por 24 horas. A mistura foi então despejada em água e extraída com éter etílico. O extrato orgânico foi lavado com salmoura e seco com sulfato de magnésio. O solvente foi removido por rota-evaporação e o resíduo foi

despejado em uma mistura de água e THF (1:3). O precipitado foi então filtrado para se obter um pó branco cristalino [76-78].

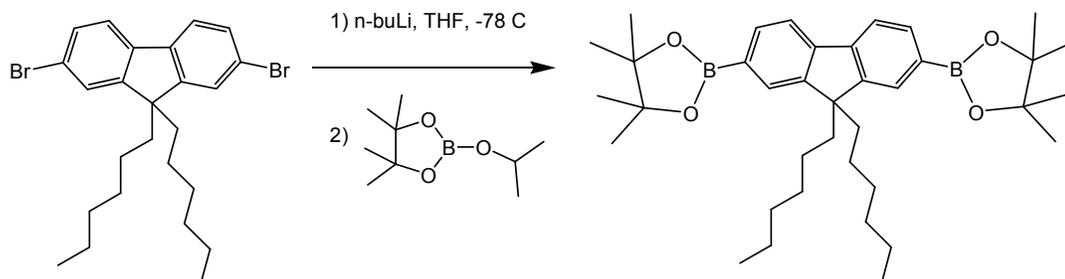


Figura 31 – Representação esquemática da síntese do DioxDHF.

8.3.5. Síntese de 5,5'-Dibromo-2,2'-Bipiridina (DBrBipi) por Acoplamento

Stille

2,5-Dibromopiridina (1,00 g, 4,33 mmol) foi colocada em um balão, o qual foi submetido ao vácuo e colocado sob atmosfera inerte. Então, 35 mL de m-xileno anidro foram adicionados, seguidos de 1,18 mL de hexa-n-butildistanano. Nitrogênio seco foi borbulhado, enquanto a mistura permaneceu sob agitação durante duas horas. Tetrakis(trifenilfosfina) paládio (0), Pd(PPh₃)₄, foi adicionado a reação (0,117 g, 0,101 mmol). A mistura foi então aquecida e mantida a 130 °C durante três dias, até a observação visual de que todo o material de partida havia sido consumido para, então, ser despejado em EDTA aquoso (1 mol/L, 25 mL). Após agitar a mistura por 15 minutos, as fases foram separadas. A fase aquosa foi extraída com diclorometano (3 vezes), e as fases orgânicas foram combinadas e secas com Na₂SO₄. Após a evaporação dos solventes, o sólido foi filtrado e o produto desejado foi separado por

coluna cromatográfica com sílica gel (CH_2Cl_2 como eluente). Após evaporação do solvente, foi obtido DBrBipi na forma de cristais brancos [79-81].

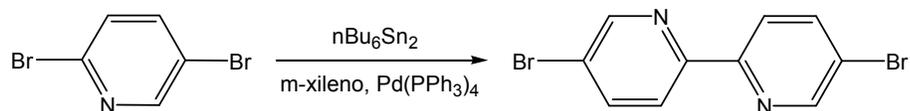


Figura 32 – Representação esquemática da síntese do DBrBipi.

8.4. Síntese dos Polímeros

8.4.1. Polimerização por Acoplamento Suzuki – SCC

Um equivalente de monômero bromado e um equivalente de DAcBDHF (ou DioxDHF) foram colocados em um balão de reação sob atmosfera inerte, juntamente com THF ([monômeros] = 0,25 mol/L) e algumas gotas de Aliquat 336[®]. Pd(PPh₃)₄ (1,0% molar) foi adicionado e Na₂CO₃, 2 mol/L (3:2 v/v). A mistura foi vigorosamente agitada 90°C por 96 horas. Após este período, foi adicionado DAcBDHF (ou DioxDHF) ao meio reacional (3,0% molar em relação ao monômero dibromado), que prosseguiu sob agitação por 24 horas. Finalmente, adicionou-se BrF ao meio reacional (1,0% molar em relação ao monômero dibromado), que prosseguiu sob agitação a 90 °C por mais 24 horas. A solução foi então resfriada a temperatura ambiente e vertida em 200 mL de uma mistura água/MeOH (1:10 v/v). Um sólido fibroso foi obtido por filtração e, depois, foi lavado com água e MeOH. As fibras foram secas, à vacuo, durante 12 horas. O processo de purificação foi feito por redissolução das fibras em THF, reprecipitação em 200 mL de uma mistura água/MeOH (1:10 v/v), filtração e secagem à vácuo, por duas vezes. Finalmente, as fibras foram secas, à vacuo, durante 12 horas [43].

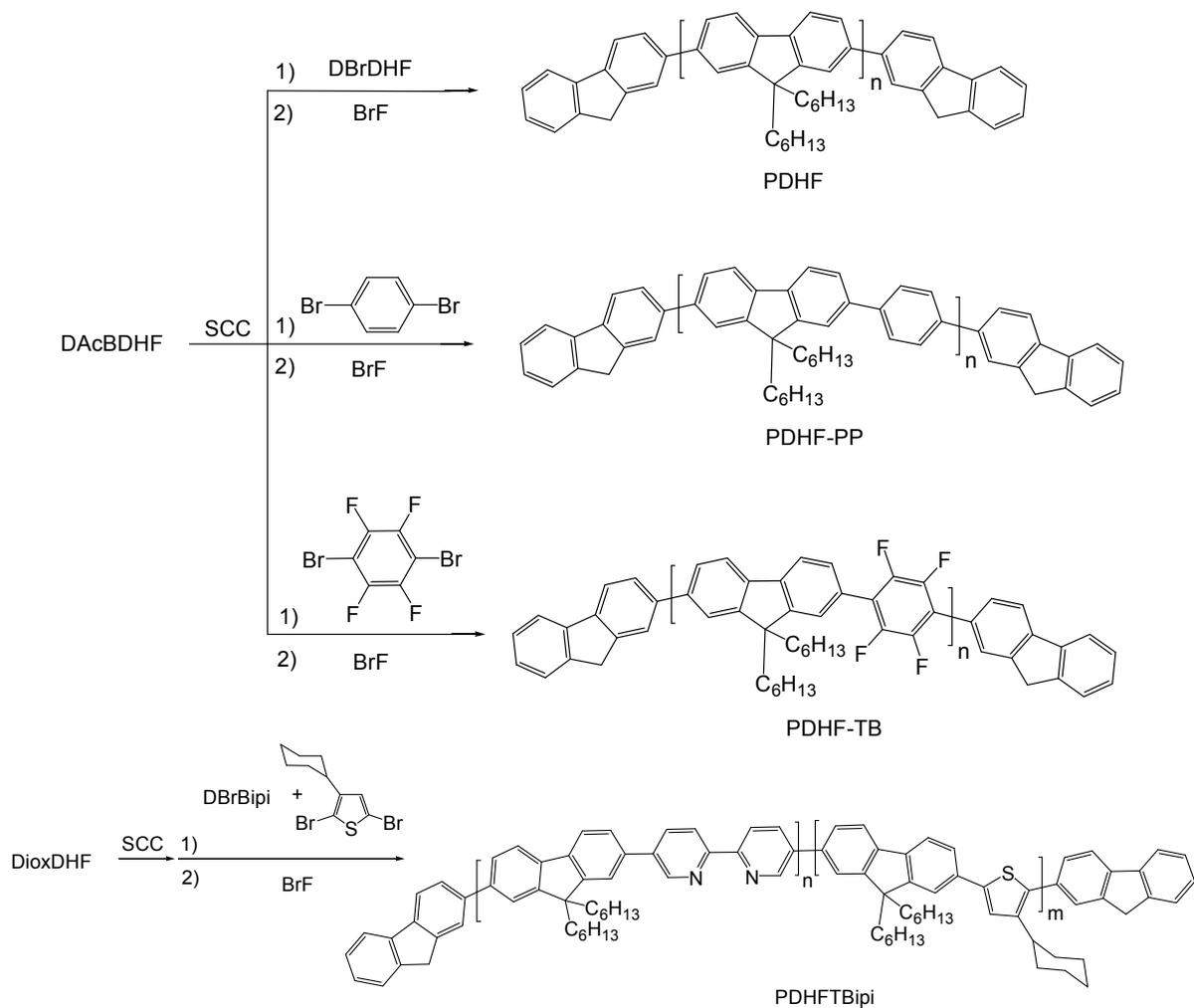


Figura 33 – Representação esquemática da formação dos polímeros por acoplamento Suzuki.

8.4.2. Procedimento Geral para a Síntese dos Polímeros Contendo Composto de Coordenação de Platina

Uma solução de 2 g de polímero em 200 mL de metóxietanol foi aquecida a 80 °C, sob agitação intensa. Foi adicionado, então, a quantidade estequiométrica

calculada de cis-diclorobis(piridina) platina (II) em etanol. O etanol foi evaporado do meio reacional e a solução resultante foi agitada a 140 °C por 4 h. Depois do resfriamento à temperatura ambiente, a solução foi vertida em uma mistura de água e MeOH (1:10 v/v). O precipitado foi filtrado e seco, à vácuo. A purificação foi feita por redissolução em THF, reprecipitação em MeOH gelado, filtração e secagem à vácuo, por duas vezes. As fibras foram, então, secas à vácuo, por 12 horas [82].

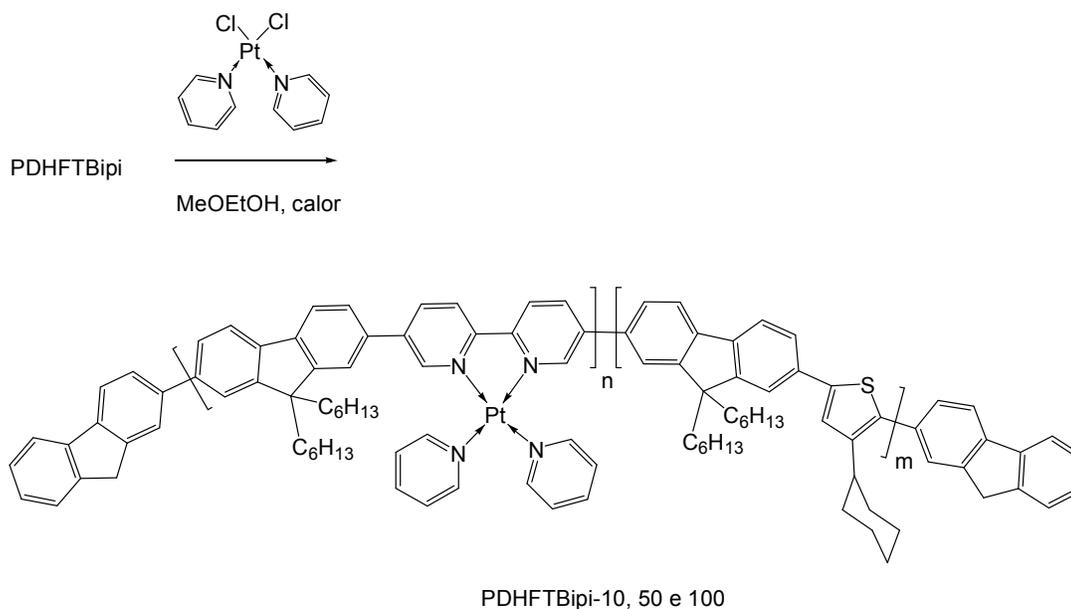


Figura 34 - Representação esquemática da síntese dos polímeros contendo compostos de coordenação de platina.

A introdução sistemática do composto de coordenação de platina foi de acordo com o raciocínio descrito a seguir.

Considera-se que uma unidade repetitiva do polímero representa 1 mol, então:

$$1 \text{ mol de PDHFTBipi} \rightarrow 985,5 \text{ g}$$

O procedimento foi seguido utilizando-se 2 g de polímero, assim:

$$2 \text{ g de PDHFTBipi} \rightarrow 2,03 \cdot 10^{-3} \text{ mols}$$

Partindo-se do princípio que a proporção entre unidades fluorenil, biperidil e tiofenil no polímero seja de 2:1:1, respectivamente, então a unidade biperidil (194 g/mol) respondeu por 17,7% da quantidade de mols do PDHFTBipi, dessa forma:

$$17,8\% \text{ de } 0,00203 \text{ mols} \rightarrow 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mols}$$

Teoricamente, buscou-se 10, 50 e 100% de unidades biperidil ligadas coordenadamente ao composto de Pt, CCPt_R (424 g/mol), então:

$$10\% \rightarrow 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mols}$$

$$50\% \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mols}$$

$$100\% \rightarrow 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mols}$$

Dessa maneira a massa de CCPt_R utilizada na reação de formação dos polímeros derivados de PDHFTBipi contendo Pt foi:

$$\text{PDHFTBipi-10} \rightarrow 0,0153 \text{ g}$$

$$\text{PDHFTBipi-50} \rightarrow 0,0766 \text{ g}$$

$$\text{PDHFTBipi-100} \rightarrow 0,1530 \text{ g}$$

8.5. Montagem dos Dispositivos

8.5.1. Processo 1

Para a fabricação dos diodos, as soluções dos polímeros (20 mg/ml em clorofórmio) foram filtradas em um 0,2 μm Millex-FGS (Millipore) e gotejadas em um vidro recoberto com substrato de PEDOT/ITO sob atmosfera de nitrogênio numa câmara inerte. A blenda PEDOT:PSS foi depositada sobre a camada anterior e seca, à vácuo a 60 °C, durante 2 dias. O eletrodo de cálcio de 400 nm de espessura foi

evaporado sobre a camada polimérica a 0,1 μ Torr seguido pela deposição de uma cobertura protetora de alumínio.

Os diodos foram construídos e caracterizados utilizando um sistema de medidas espectrais disponível no laboratório do Prof. Dr. Frank Karasz na Universidade do Massachussetts. Os dispositivos foram operados utilizando voltagem alternada, para as medidas espectrais, e voltagem contínua, para determinação da densidade de corrente [26,35,83].

8.5.2. Processo 2

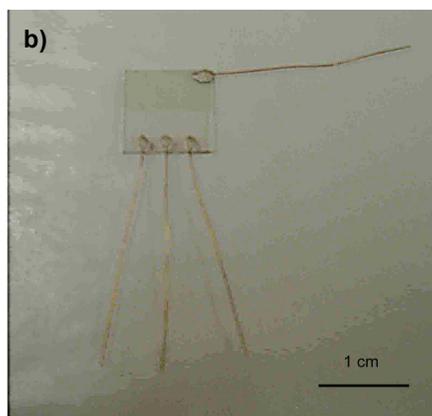
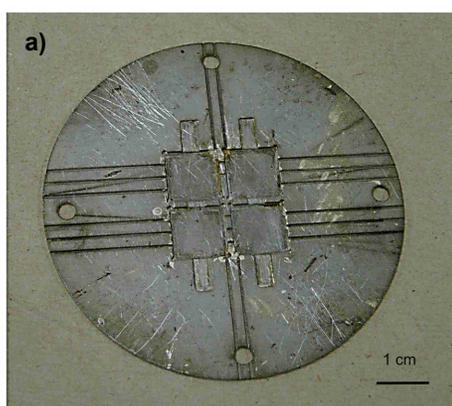
Placas de vidro, de dimensões 100 x 100 mm, recobertas parcialmente com uma camada de 60 nm de ITO, obtidas comercialmente, foram submetidas a um banho ultrassônico inicial em CHCl_3 , durante trinta minutos, com o objetivo de remover qualquer tipo de contaminante que pudesse afetar as conexões elétricas. Terminado o banho ultrassônico, as placas foram secas em estufa, à vácuo a 100 °C, durante 2 horas. As conexões elétricas consistiram de três fios de cobre em um dos lados da placa, que não continha ITO, e somente uma conexão na face paralela, contendo a camada de ITO, no sentido perpendicular aos anteriores. Para que o processo fosse facilitado, utilizou-se um molde padrão (*Figura 35 (a)*), o qual permite a confecção de quatro diodos ao mesmo tempo. A finalização das conexões foi feita com epóxi condutor, curado a 300 °C, durante 30 minutos. Os diodos (*Figura 35 (b)*) foram novamente submetidos a um banho ultrassônico de 1 hora em CHCl_3 e secos em estufa à vácuo, durante uma noite.

Amostras de material polimérico foram pesadas e diluídas em CHCl_3 (20 mg/mL, aproximadamente). Após completa dissolução, a solução foi filtrada (Milipore, 0,45 μm).

Os diodos foram, então, colocados em um “*spin coater*”, um equipamento de base giratória regulável, no qual o diodo é fixado por um sistema de vácuo, onde recebeu uma camada da solução polimérica e foi submetido à rotação de 2000 rpm. Esse processo foi executado em câmara inerte, ilustrada na *Figura 35 (c)*.

Depois dessa etapa, os diodos foram novamente colocados em estufa a vácuo para a secagem do filme polimérico durante 2 horas, a 60 °C. Os diodos foram, então, colocados em uma segunda câmara inerte (*Figura 35 (d)*), destinada à colocação dos diodos nas respectivas máscaras (*Figura 35 (f)*), as quais definiram as dimensões reais da área emissora de luz no dispositivo. As máscaras foram então colocadas na evaporadora a alto vácuo (*Figura 35 (e)*), juntamente com uma pequena quantidade do metal a ser evaporado, no caso, alumínio. Após a evaporação do metal, os diodos ficaram prontos para as análises de corrente e emissão (*Figura 35 (g)*).

Os diodos foram construídos e caracterizados utilizando a infra-estrutura disponível nos laboratórios coordenados pelo Prof. Dr. Bin Hu, na Universidade do Tennessee, durante o período de estágio de doutorado no exterior.





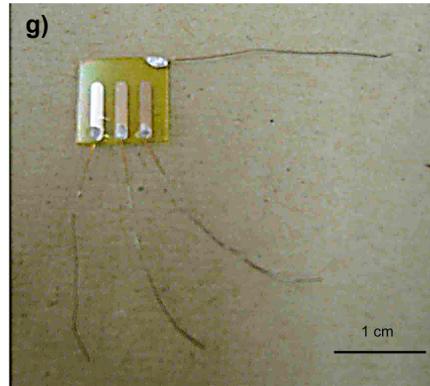
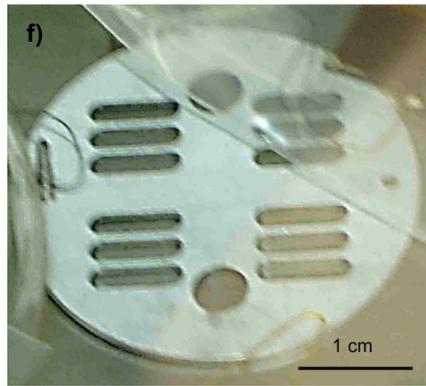


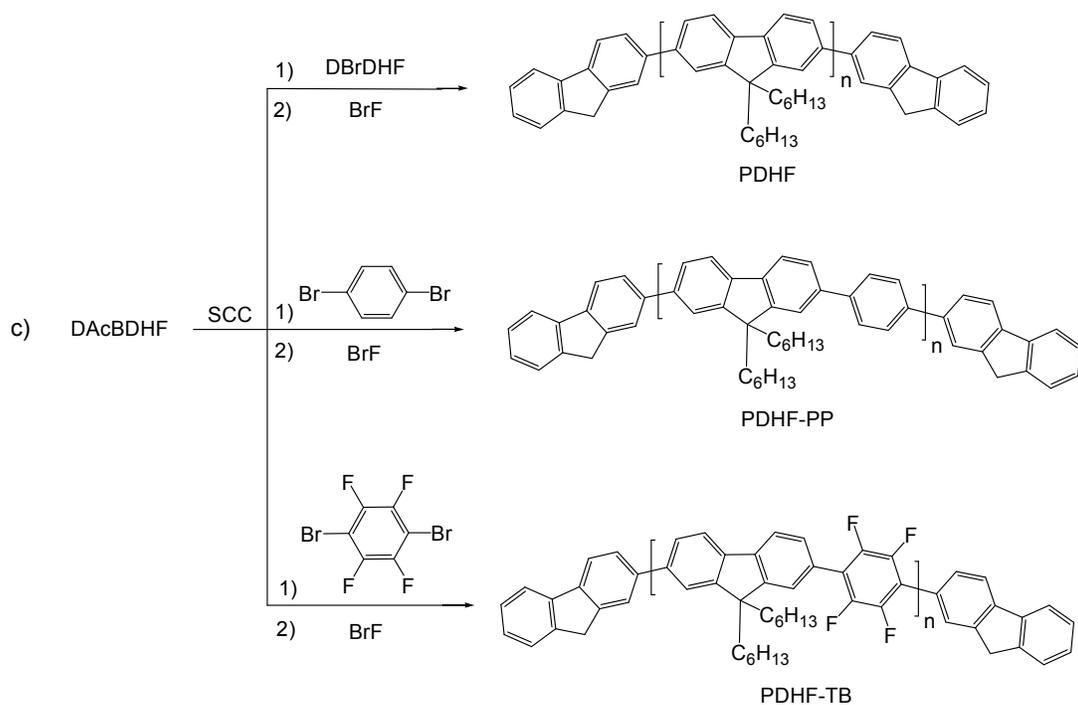
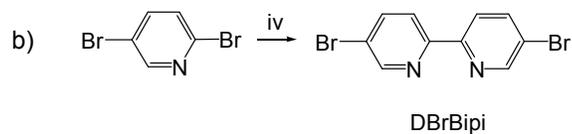
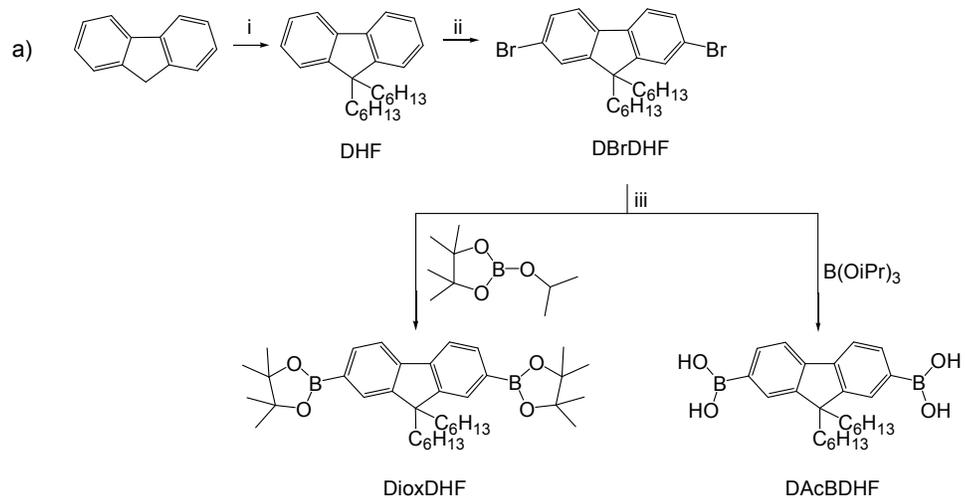
Figura 35 – Fotografias dos materiais utilizados na confecção dos diodos poliméricos. a) molde utilizado para a confecção das conexões elétricas do diodo; b) diodo com conexões elétricas; c) câmara inerte na qual é feita a deposição da camada polimérica nos diodos; d) câmara inerte onde os diodos são colocados nas máscaras; e) evaporadora; f) máscara; g) diodo: aspecto final.

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na realização da etapa experimental deste trabalho, foram sintetizadas sete estruturas poliméricas distintas, totalmente conjugadas, através do método de acoplamento Suzuki [8], as quais foram, posteriormente, caracterizadas quanto às suas propriedades fotoluminescentes e eletro-ópticas, conforme citado anteriormente. Para a obtenção dessas estruturas, primeiramente, foi necessário sintetizar e caracterizar estruturalmente, os intermediários e os monômeros necessários para a execução das polimerizações.

Dessa maneira, facilitando a visualização e compreensão das etapas envolvidas, os resultados, obtidos durante toda a parte experimental, estarão sendo apresentados em três segmentos: Síntese e Caracterização Estrutural dos Intermediários e Monômeros, Síntese e Caracterização Estrutural dos Polímeros e Caracterização Fotofísica e Eletro-óptica dos Polímeros.

As rotas de síntese utilizadas no desenvolvimento desse trabalho, bem como as estruturas químicas dos polímeros sintetizados, estão esquematicamente ilustradas na *Figura 36*.



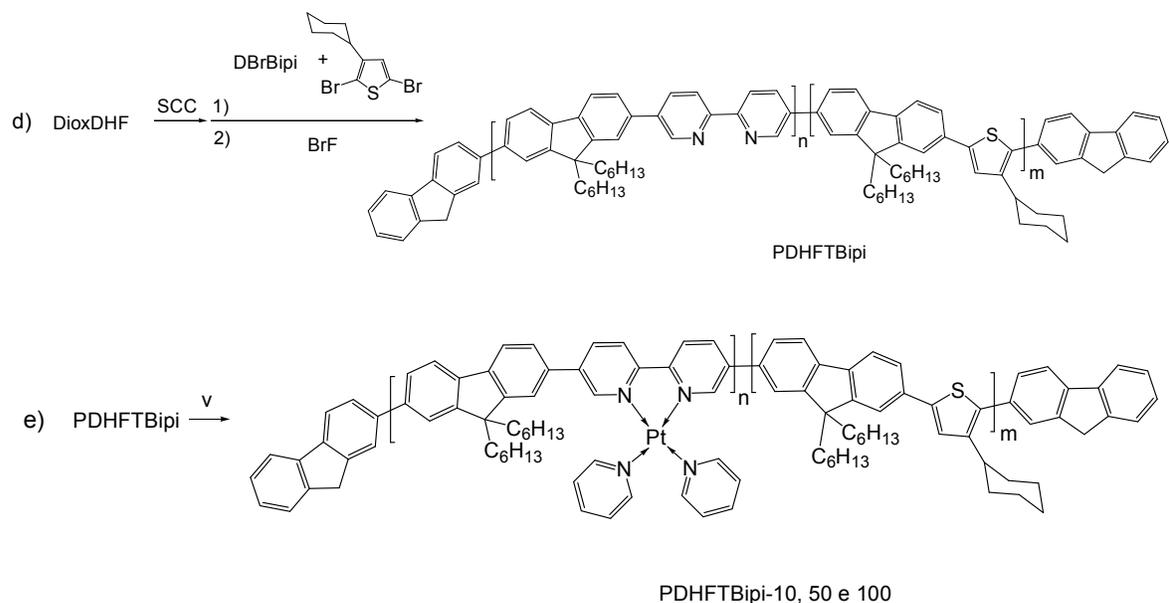


Figura 36 – Rotas sintéticas utilizadas no desenvolvimento experimental da tese. a) Ramificação do fluoreno e síntese dos monômeros: i) KOH, KI, DMSO; ii) Br₂, FeCl₃, CHCl₃; iii) *n*-BuLi, -78°C, THF; b) Síntese do monômero bipiridina: iv) *n*-Bu₆Sn₂, Pd(PPh₃)₄, *m*-xileno, calor; c) e d) Polimerizações via SCC; e) Síntese dos polímeros contendo compostos coordenados de platina: v) *cis*-diclorobis(piridina)Pt(II), MeOEtOH, calor.

9.1. Síntese e Caracterização Estrutural dos Intermediários e dos Monômeros

9.1.1. Síntese e Caracterização do DHF

Os átomos de hidrogênio, ligados covalentemente ao carbono-9 do fluoreno, são suficientemente ácidos para reagir com 1-bromohexano, em excesso, quando catalisados por KI em KOH concentrado, favorecendo a formação do produto dissustituído, DHF, com excelente rendimento (97,47%). O produto principal,

dissubstituído, foi separado do subproduto, monosubstituído, por destilação à pressão reduzida e alta temperatura, resultando em um óleo viscoso, solúvel em solventes orgânicos comuns, tais como CHCl_3 , CH_2Cl_2 , tolueno, THF, éter etílico e acetona. O esquema da síntese do DHF foi reproduzido na *Figura 37*.

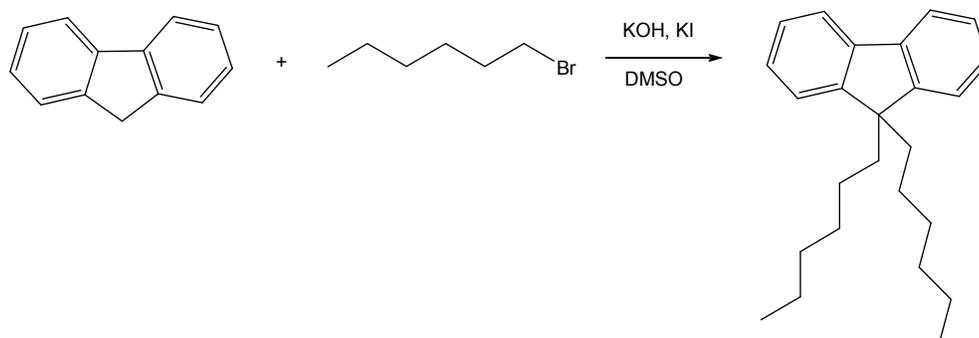


Figura 37 – Representação esquemática da síntese do DHF.

O mecanismo da reação, ilustrado na *Figura 38*, ocorreu em duas etapas. Na primeira, houve a formação do carbânion do fluoreno, devido à retirada do próton pela base e, na segunda, o carbânion atacou o haleto, através de substituição nucleofílica de segunda ordem. Através desse mecanismo de reação, poderia ser atingido um baixo rendimento para a reação, pois os nucleófilos, fluoreno e Br^- (grupo de saída), competiam pelo componente de carga positiva, tendo sucesso, no processo de substituição, aquele que fosse menos estável. Nessa reação, porém, o grupo de saída foi estabilizado pelo solvente polar, o DMSO, garantindo o alto rendimento da reação [84].

Por análise de DSC, foi obtido um único pico de fusão em $32,18\text{ }^\circ\text{C}$, a partir de uma rampa de aquecimento da amostra, iniciada na temperatura ambiente e aquecida a $100\text{ }^\circ\text{C}$, e um pico de cristalização em $4,10\text{ }^\circ\text{C}$, obtido a partir de uma rampa de

resfriamento, da temperatura ambiente até $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. O termograma foi apresentado na *Figura 39*.

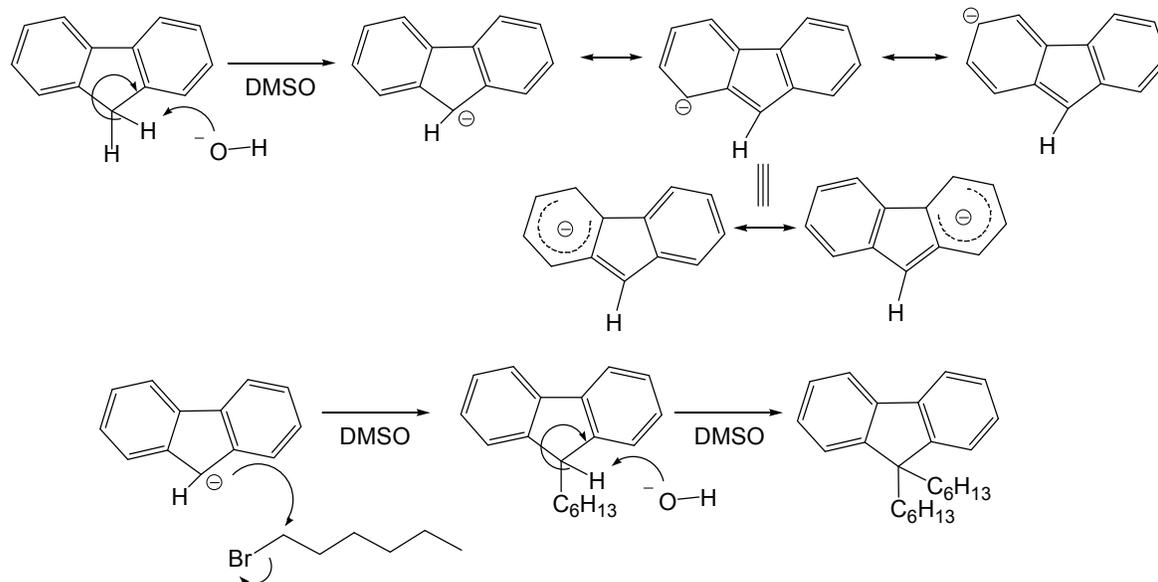


Figura 38 – Mecanismo de reação da síntese do DHF [84].

O espectro no IV do DHF purificado, ilustrado na *Figura 40*, foi comparado com o do fluoreno comercial [85]. A partir desses espectros, foi possível observar a intensificação das bandas referentes à deformação axial assimétrica das ligações C–H de carbono alifático [86] no espectro do DHF. Na *Tabela 2*, as bandas características da estrutura, assinaladas no FTIR da *Figura 40*, foram listadas e correlacionadas às vibrações correspondentes.

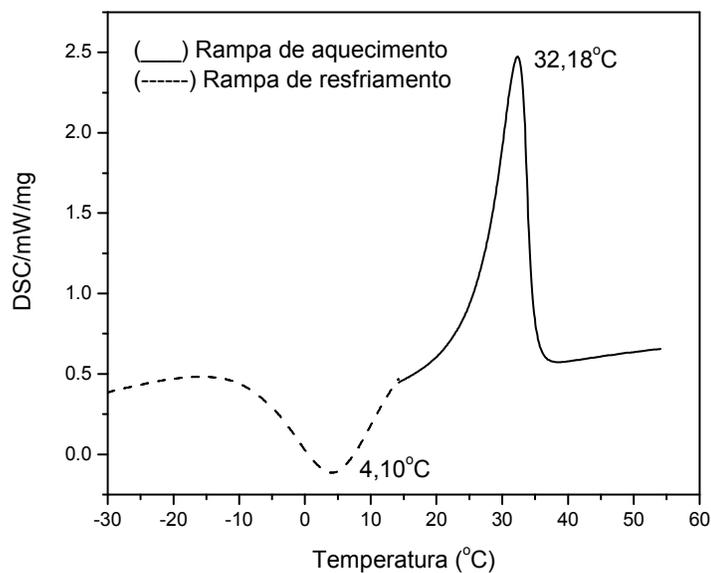


Figura 39 – Análise por DSC do DHF. A linha pontilhada é referente ao ensaio de resfriamento da amostra ($temp_{amb} \rightarrow -50\text{ }^{\circ}\text{C}$), enquanto que, a linha cheia, refere-se ao ensaio de aquecimento ($temp_{amb} \rightarrow 100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A análise do DHF por RMN foi feita à partir da solução em CDCl_3 . Os picos ^1H foram assinalados no espectro ilustrado na Figura 41. Os deslocamentos químicos foram associados aos hidrogênios da estrutura e listados na Tabela 3.

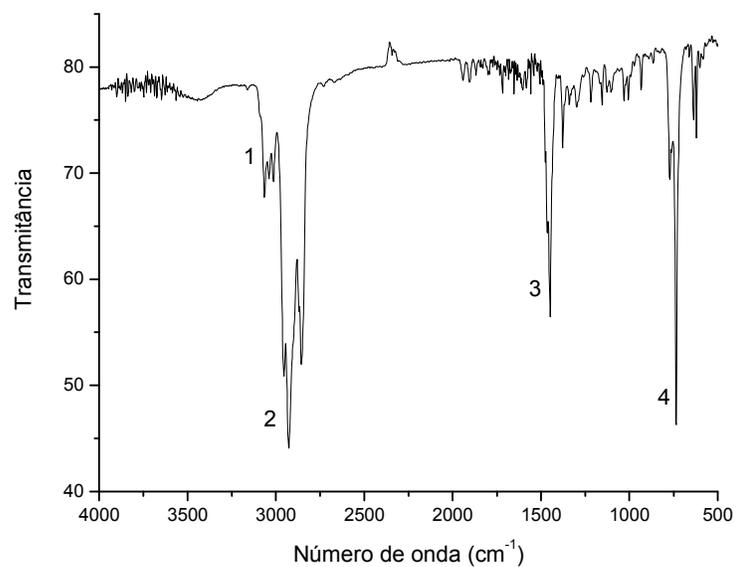


Figura 40 - FTIR do DHF.

Tabela 2 – Vibrações assinaladas no FTIR do DHF [86].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	3060	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
2	2929	$\nu^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
3	1445	$\delta^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
4	776	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)

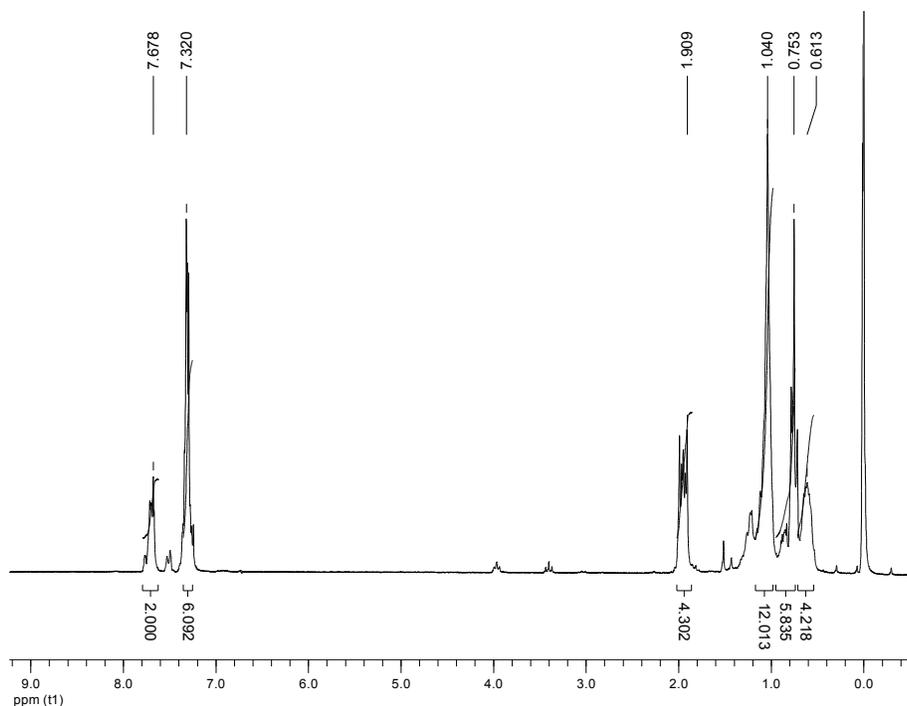


Figura 41 – Espectro RMN ^1H do DHF.

Tabela 3 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do DHF [86].

Nº	δ (ppm)
1-3	7,32 (6H)
4	7,68 (2H)
5	1,91 (4H)
6	1,04 (12H)
7	0,61(4H)
8	0,75 (6H)

O espectro de RMN ^{13}C do DHF foi mostrado na Figura 42. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os carbonos da molécula do DHF (Tabela 4).

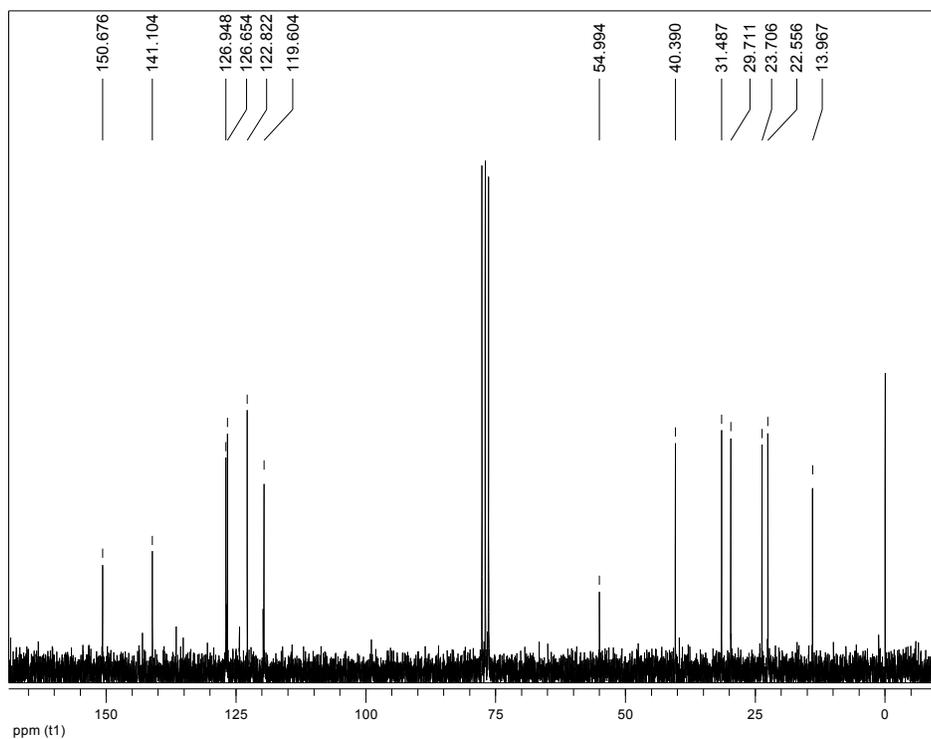
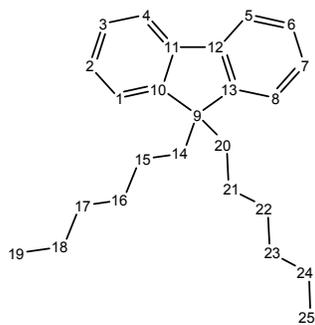


Figura 42 – Espectro RMN ^{13}C do DHF.

Tabela 4 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^{13}C do DHF [86].

Nº	δ (ppm)
1,8	126,95
2,7	122,82
3,6	119,60
4,5	126,65
10,13	150,67
11,12	141,10
9	54,99
14,20	40,39
15,21	23,70
16,22	29,71
17,23	31,49
18,24	22,57
19,25	13,97



9.1.2. Síntese e Caracterização do DBrDHF

A bromação do DHF, catalisada por cloreto férrico, ilustrada esquematicamente na *Figura 43*, ocorreu em temperatura baixa e ambiente ausente de luz, a fim de evitar a substituição na parte alifática da molécula. A indicação do final da reação foi através da constatação visual do encerramento da geração de HBr pelo meio reacional. Após a separação da fase orgânica com éter etílico, observou-se a necessidade da evaporação total dos solventes utilizados, de modo a facilitar o processo de cristalização. Foram obtidos cristais brancos com rendimento de 97,5%, solúveis em solventes orgânicos comuns, tais como CHCl_3 , CH_2Cl_2 , tolueno, THF, éter etílico e acetona.

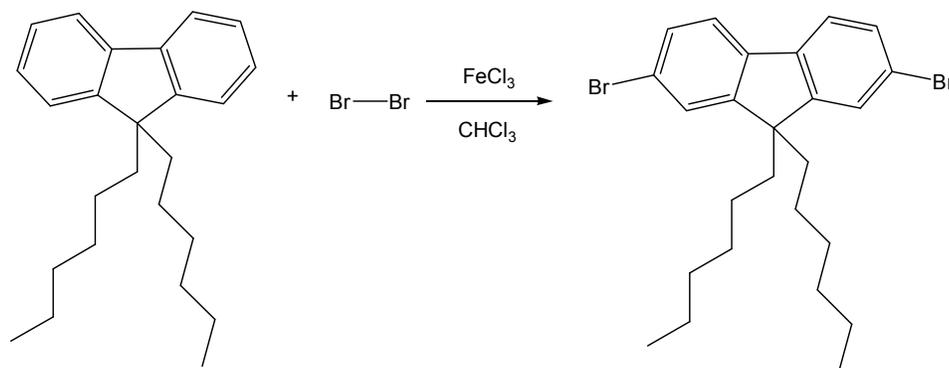


Figura 43 – Esquema de síntese do DBrDHF.

A bromação da molécula do DHF ocorreu por substituição eletrofílica aromática, segundo o mecanismo de reação em duas etapas, descrito na *Figura 44*. Na primeira etapa, lenta e, por isso, determinante da velocidade da reação, o eletrófilo formou uma ligação simples com o anel aromático do fluoreno, gerando um intermediário positivamente carregado. Isso foi possível, porque o cloreto férrico, ou qualquer outro ácido de Lewis, aumentou a força eletrofílica do bromo, formando um ânion coordenado

e um cátion bromo fortemente eletrófilo, que atacou o elemento de carga negativa. Na segunda etapa, rápida, um próton foi removido desse intermediário pela base (Br^- , ou seu composto coordenado formado com o cloreto férrico), por consequência, o par de elétrons remanescente ligou-se, imediatamente, ao carbono adjacente positivamente carregado, restaurando a aromaticidade do anel.

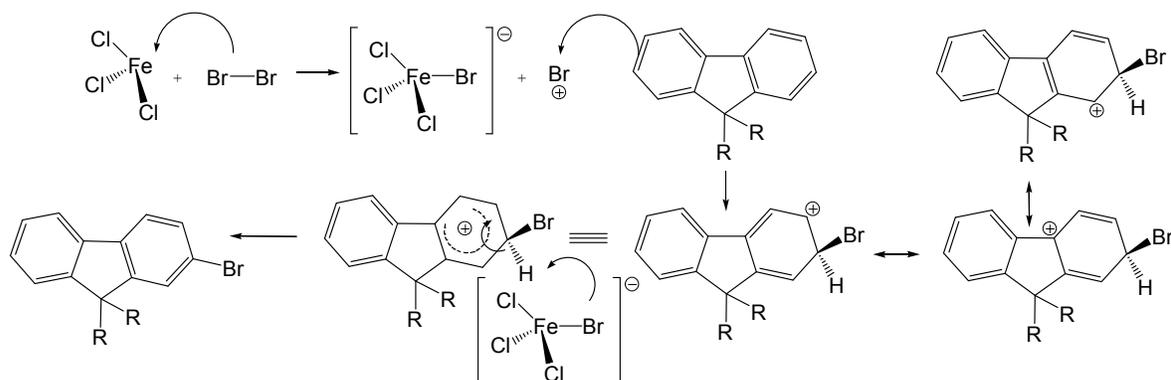


Figura 44 – Mecanismo de reação da síntese do DBrDHF. $R=\text{C}_6\text{H}_{13}$ [84].

O espectro no IV, mostrado na *Figura 45*, apresentou uma banda em 1100 cm^{-1} , característica de deformação axial da ligação $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Br}$ [86], indicando a formação do produto. Na *Tabela 5*, as bandas com sinal mais significativo foram assinaladas no espectro, identificadas e correlacionadas aos movimentos das ligações entre os átomos do DBrDHF.

A análise por DSC forneceu um gráfico que serviu para verificar a pureza do DBrDHF. Esse gráfico, ilustrado na *Figura 46*, foi obtido a partir de uma rampa de aquecimento, partindo da temperatura ambiente até $110\text{ }^\circ\text{C}$, apresentando-se na forma de um pico estreito, indicando que somente um tipo de molécula estava presente na

amostra analisada, com ponto de fusão em 71,5 °C, coincidente com a temperatura apontada pela literatura [87-89].

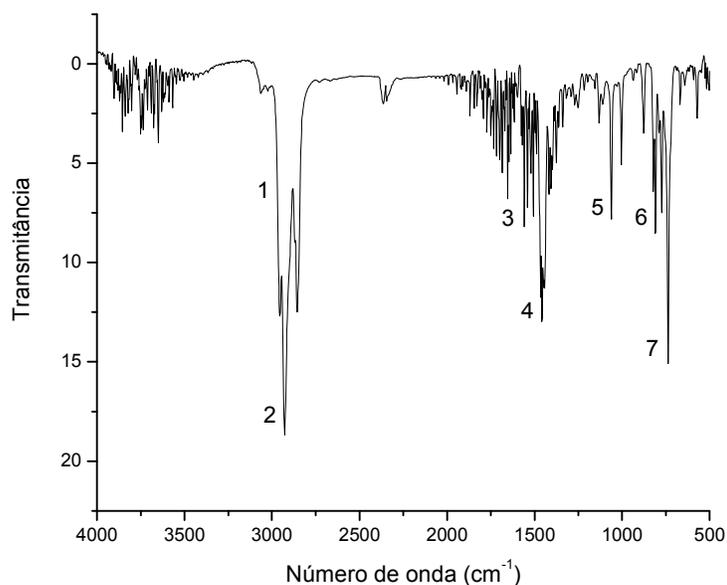


Figura 45 – Espectro no IV do DBrDHF.

Tabela 5 – Vibrações assinaladas no FTIR do DBrDHF [86].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	3030	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
2	2923	$\nu^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
3	1606	$\nu^{\text{C=C}}$
4	1455	$\delta^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
5	1115	$\nu^{\text{C-Br}}$ (aromático)
6	807	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)
7	733	$\delta^{\text{C-Br}}$ (aromático)

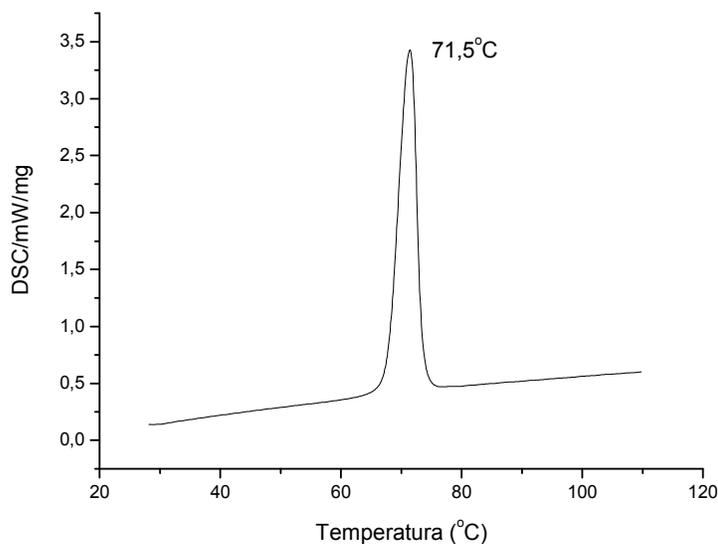


Figura 46 – Análise de DSC do DBrDHF ($temp_{amb} \rightarrow 110\text{ °C}$).

A análise do DBrDHF por RMN foi feita a partir da solução em $CDCl_3$. No espectro RMN 1H , *Figura 47*, foi possível identificar todos os prótons da amostra, os quais foram devidamente listados e correlacionados aos seus respectivos deslocamentos químicos, na *Tabela 6*.

No espectro RMN ^{13}C , ilustrado na *Figura 48*, a identificação de todos os picos foi dificultada, devido à fraca intensidade dos sinais. Como o método de purificação da amostra foi bastante confiável, não houve necessidade de repetir a análise num equipamento de maior frequência. Os picos assinalados e seus respectivos deslocamentos químicos foram listados na *Tabela 7*.

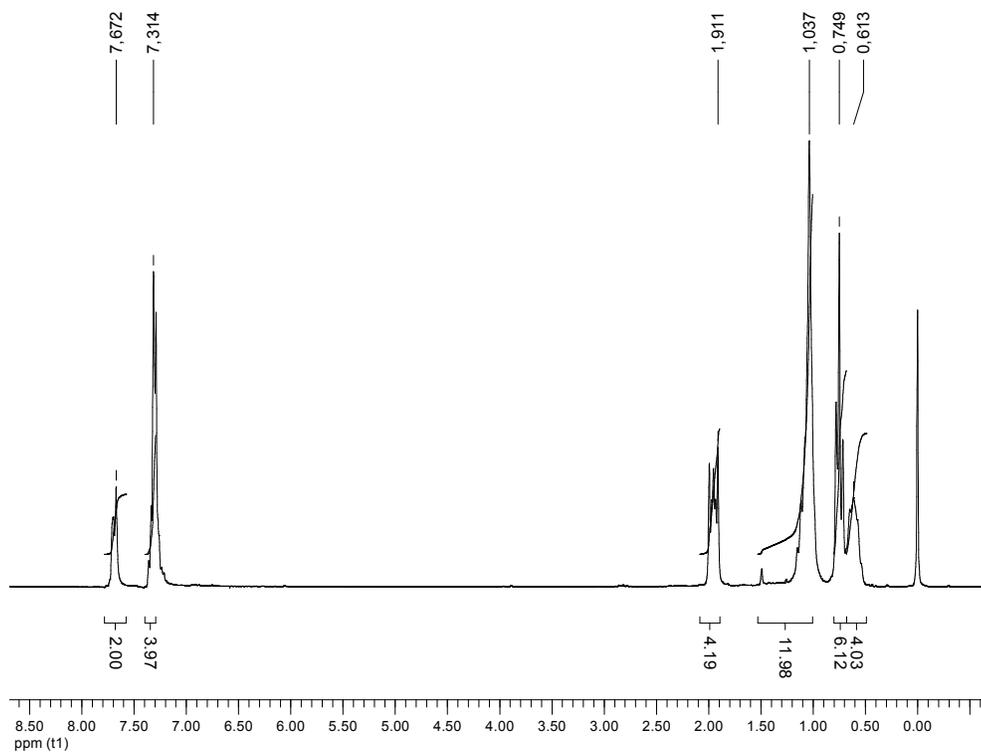


Figura 47 – Espectro RMN ^1H do DBrDHF.

Tabela 6 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do DBrDHF [86].

	Nº	δ (ppm)
	1,2	7,31 (4H)
	3	7,67 (2H)
	4	1,91 (4H)
	5	1,04 (12H)
	6	0,61(4H)
	7	0,75 (6H)

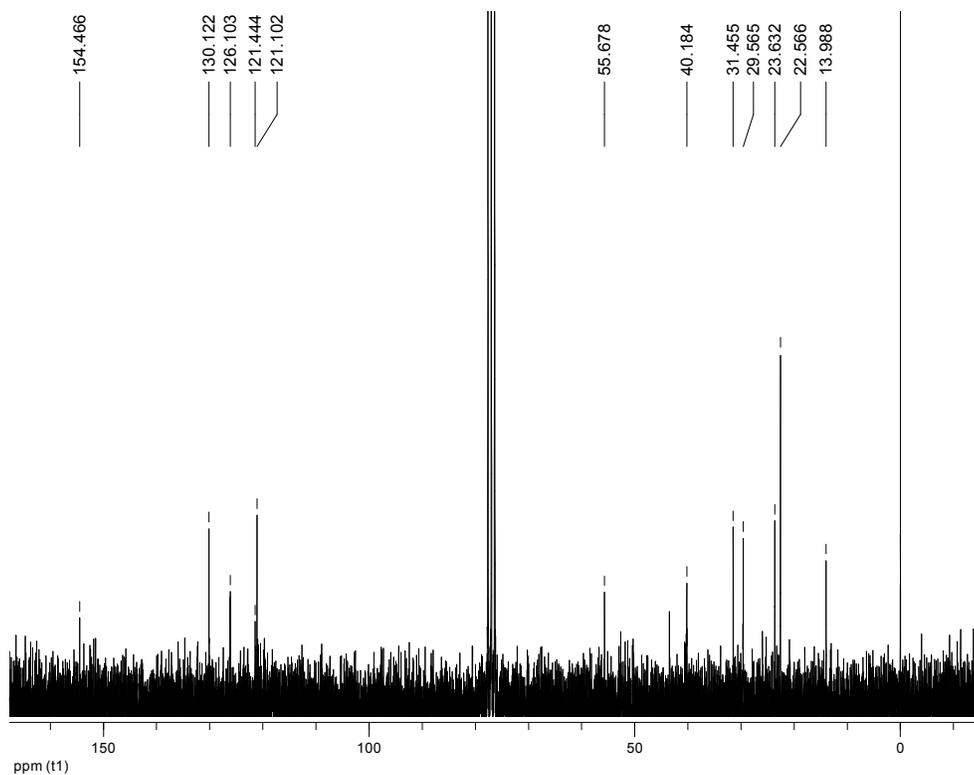
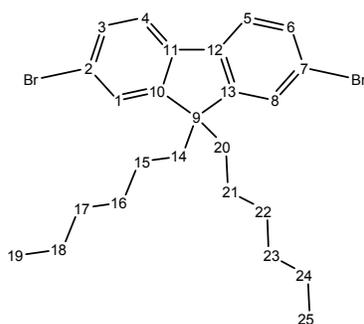


Figura 48 – Espectro RMN ^{13}C do DBrDHF.

Tabela 7 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^{13}C do DBrDHF [86].

N ^o	δ (ppm)
1,8	130,12
2,7	121,10
3,6	121,44
4,5	126,10
10,13	154,46
11,12	não detectado
9	55,68
14,20	40,18
15,21	23,63
16,22	29,56
17,23	31,45
18,24	22,57
19,25	13,99



9.1.3. Síntese e Caracterização do DAcBDHF

O DBrDHF foi convertido a ácido borônico por litição em THF a baixa temperatura, seguido pela reação com $B(OiPr)_3$, através de um procedimento bastante sensível à umidade e oxigênio, e às variações de temperatura. O esquema da reação foi reproduzido na *Figura 49*. O éster resultante foi hidrolisado com HCl, adicionado lentamente ao meio reacional inerte, resultando na imediata precipitação de um pó branco, o DAcBDHF, com 40% de rendimento. O DAcBDHF foi totalmente solúvel em DMSO e parcialmente solúvel em água.

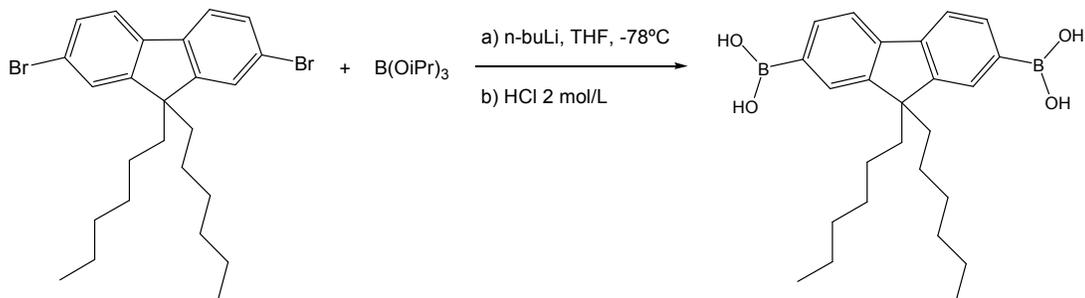


Figura 49 – Esquema de síntese do DAcBDHF.

O baixo rendimento da reação foi atribuído à dificuldade em se manter a temperatura abaixo de -75°C por tempo prolongado e à presença, mesmo em pequenas proporções, de umidade no meio reacional, durante a primeira fase da reação.

A posterior esterificação deste ácido, com utilização de 1,3-propanodiol para a remoção das quatro hidroxilas dos átomos do boro, e consequente fechamento da estrutura cíclica periférica, foi citada por outros grupos de pesquisa [40-42,52,53].

Como não foi possível perceber uma diferença significativa entre as reações de polimerização utilizando ácido e àquelas utilizando éster, optou-se pela utilização direta do DAcBDHF, pois, ao seguir o procedimento de esterificação, o rendimento da reação ficaria ainda menor.

O mecanismo global dessa reação, ilustrado na *Figura 50*, divide-se em duas partes. Na primeira, é descrito o processo no qual ocorreu a substituição do haleto ligado ao fluoreno. Esse processo de substituição nucleofílica aromática em duas etapas foi iniciado com a retirada do próton pela base e a perda do ânion Br⁻, gerando um intermediário benzino, estabilizado por ressonância, o qual, na sequência, atacou o componente de carga positiva, liberando o grupo de saída.

Na segunda parte, foi descrito o mecanismo de hidrólise do éster, no qual, inicialmente, o éster foi protonado pelo ácido, acentuando seu caráter eletrofílico. A água, então, agiu como nucleófilo atacando o boro, e os elétrons moveram-se na direção do íon, liberando o grupo de saída. Finalmente, através de uma reação ácido/base, ocorreu a deprotonação do oxigênio proveniente da molécula de água, que atua como base.

O espectro no IV do DAcBDHF, *Figura 51*, apresentou uma banda larga e intensa de deslocamento axial da ligação O–H na região entre 3400 e 3000 cm⁻¹, que se sobrepôs às vibrações C_{ar}–H e C_{al}–H. Essa ligação hidroxila foi confirmada pela presença das bandas em 1200 e 650 cm⁻¹, correspondentes ao seu deslocamento angular no plano e fora-do-plano, respectivamente. O deslocamento referente à ligação B–O, caracterizada pela banda forte na região de 1350 cm⁻¹ [90], foi observado pela intensificação da banda na região entre 1540 e 1330 cm⁻¹, também referente aos deslocamentos axiais, das ligações C=C, e angulares, das ligações C_{al}–H.

As bandas observadas no espectro da *Figura 51* foram correlacionadas aos respectivos deslocamentos, e listados na *Tabela 8*.

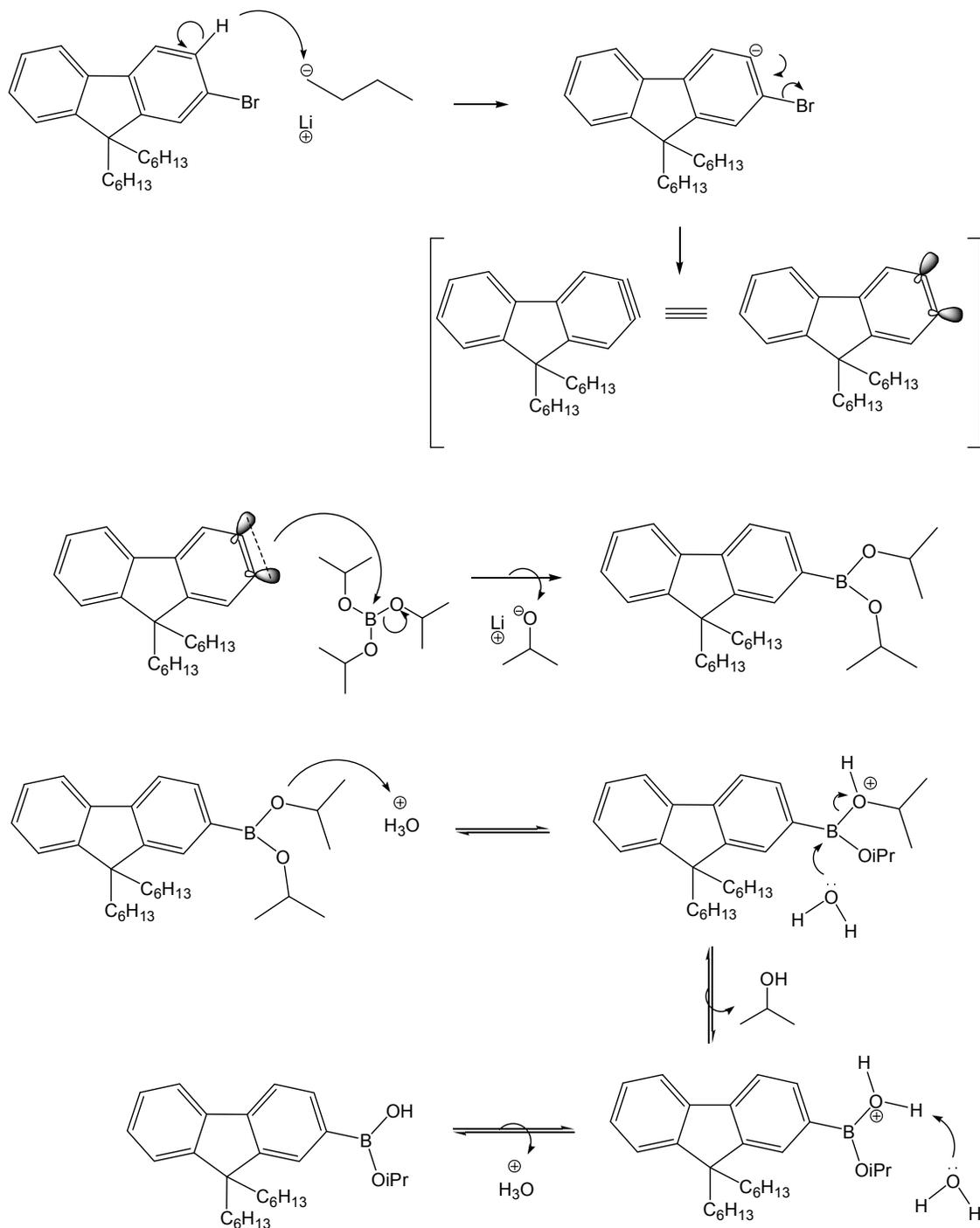


Figura 50 – Mecanismo de reação da síntese do DAcBDHF [84].

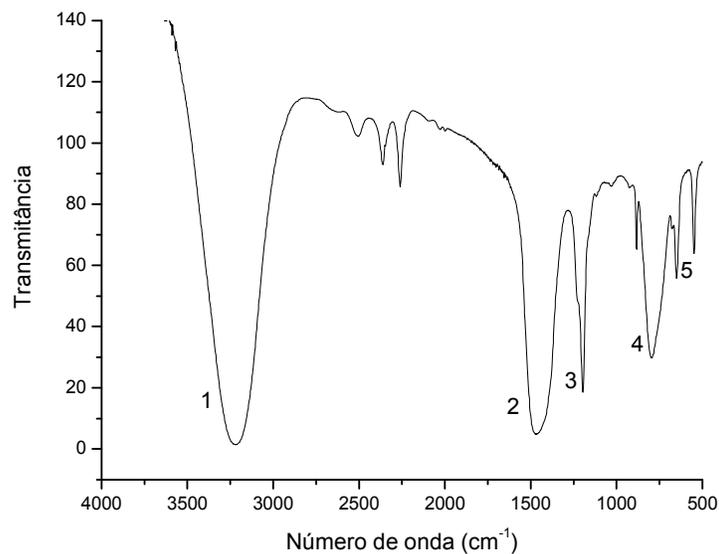


Figura 51 – Espectro no IV do DAcBDHF.

Tabela 8 – Vibrações assinaladas no FTIR do DAcBDHF [86,90].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	3431-3218-3029	$\nu^{\text{O-H}}$, $\nu^{\text{C-H}}$ (aromático), $\nu^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
2	1542-1474-1330	$\nu^{\text{C=C}}$, $\delta^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃), $\nu^{\text{B-O}}$
3	1200	$\delta^{\text{O-H}}$ (plano)
4	835-804-714	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)
5	650	$\delta^{\text{O-H}}$ (fora-do-plano)

O ensaio de DSC foi conduzido de -100 a 400 °C e o gráfico não revelou nenhum pico de cristalização ou fusão, ocorrendo somente degradação térmica do produto a 400 °C. Esse resultado foi coerente com aqueles reportados em literatura para compostos similares [42].

As análises do DAcBDHF por RMN, *Figuras 52 e 53*, foram feitas à partir da solução em DMSO_d . Os deslocamentos químicos assinalados foram associados aos hidrogênios e carbonos da estrutura em destaque e listados nas *Tabelas 9 e 10*, respectivamente.

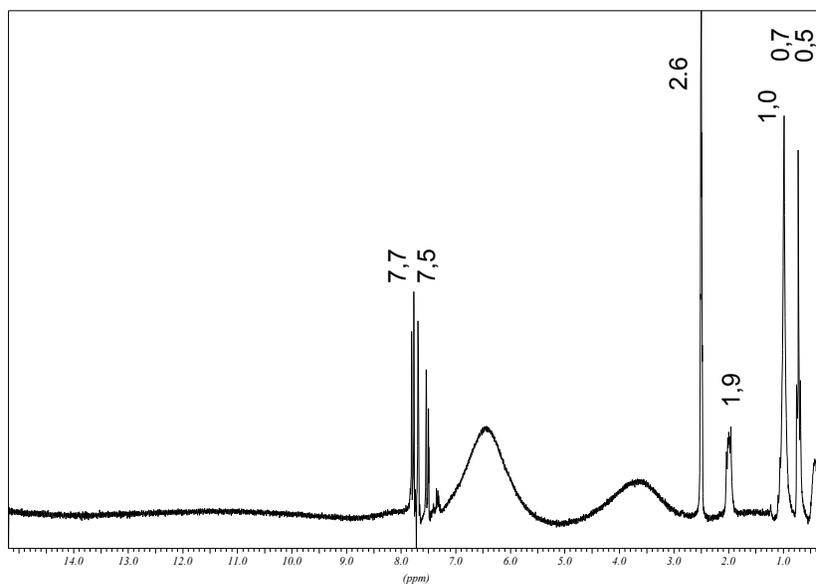


Figura 52 – Espectro RMN ^1H do DAcBDHF.

Tabela 9 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do DAcBDHF [86].

	Nº	δ (ppm)
	1,2	~7,5
	3	~7,7
	4	1,9
	5	1,0
	6	0,5
	7	0,7
	8	2,6

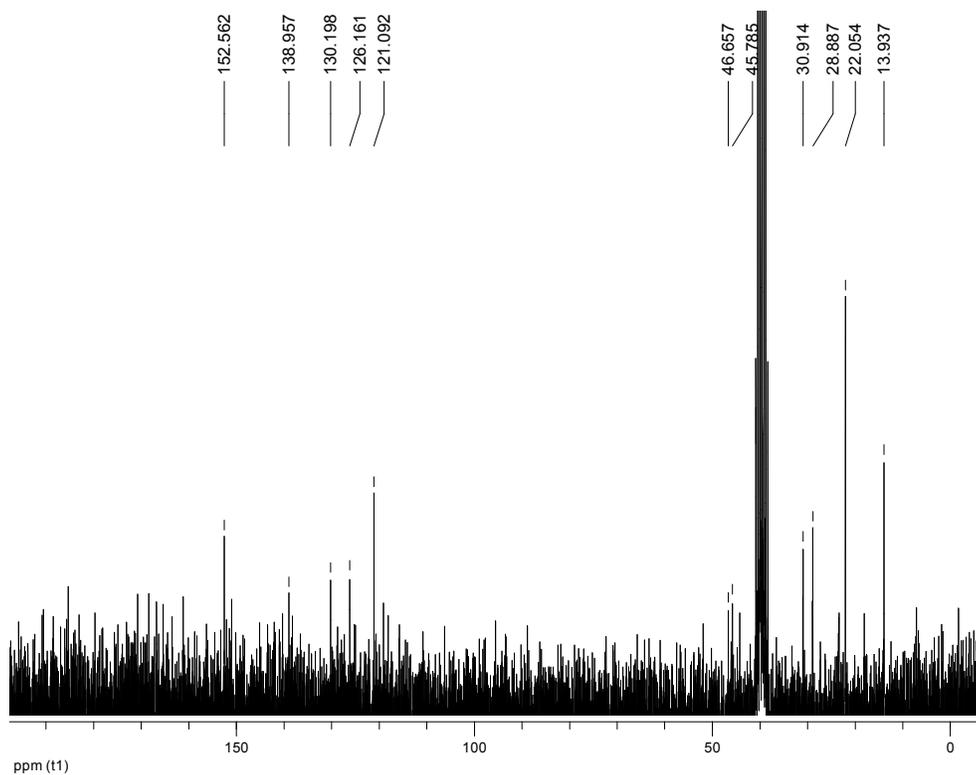


Figura 53 – Espectro RMN ^{13}C do DAcBDHF.

Tabela 10 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^{13}C do DAcBDHF [86].

Nº	δ (ppm)
1,8	130,19
2,7	não detectado
3,6	121,09
4,5	126,10
10,13	152,56
11,12	139,96
9	46,66
14,20	45,78
15,21	22,05
16,22	28,89
17,23	30,91
18,24	22,57
19,25	13,94

Foi observada uma alteração forte na linha de base do espectro RMN ^1H , na região de deslocamento químico entre o anel aromático e o sinal do DMSO d_6 . Essa alteração foi resultante da interação do solvente deuterado com os átomos de boro. Esse fenômeno não foi observado no espectro de RMN ^{13}C .

9.1.4. Síntese e Caracterização do DioxDHF

Uma importante modificação, introduzida no procedimento de boro-funcionalização das moléculas de fluoreno, foi a utilização de 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano, para a obtenção de 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-dihexil fluoreno (DioxDHF), segundo o procedimento ilustrado na *Figura 54*. Essa técnica foi empregada durante o período de estágio de doutorado no exterior.

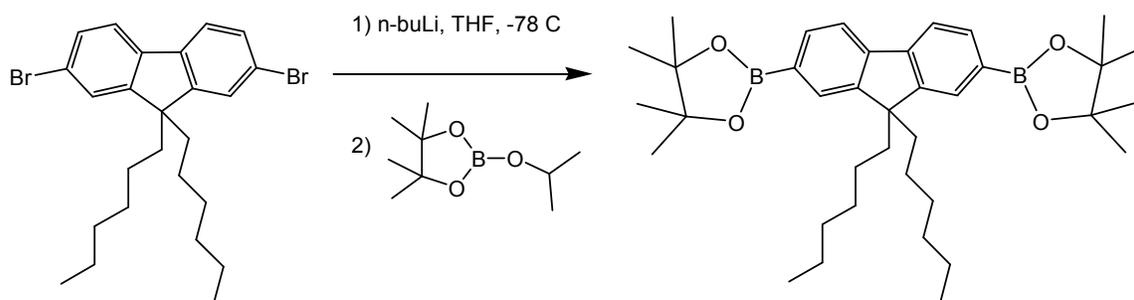


Figura 54 – Esquema de síntese do DioxDHF.

A diferença mais notável, verificada na substituição do $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$ pelo 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano, foi quanto à solubilidade do produto final. Enquanto que o DAcBDHF, relatado anteriormente, era solúvel em DMSO, o

DioxDHF foi solúvel em solventes orgânicos comuns, tais como CHCl_3 , CH_2Cl_2 , tolueno, éter etílico, e THF.

A reação para a obtenção de DioxDHF ocorreu conforme o mecanismo descrito na obtenção de DAcBDHF (*Figura 50*), porém, ausente da etapa de hidrólise do éster borônico.

O espectro no IV foi mostrado na *Figura 55*. Nesse espectro, a banda em 1350 cm^{-1} , referente ao deslocamento axial da ligação B–O, ficou bastante evidente, indicando sua presença na molécula [90]. Outras evidências da formação do produto foram fornecidas pelas bandas em 1140 e 1075 cm^{-1} referentes aos deslocamentos axial e angular das ligações O–C e C–C de cíclicos, respectivamente. As bandas mais significativas foram associadas aos respectivos deslocamentos e listadas na *Tabela 11*.

O espectro RMN ^1H , obtido para o DioxDHF em CDCl_3 , foi mostrado na *Figura 56*. Os deslocamentos químicos observados foram correlacionados com a estrutura em destaque e listados na *Tabela 12*.

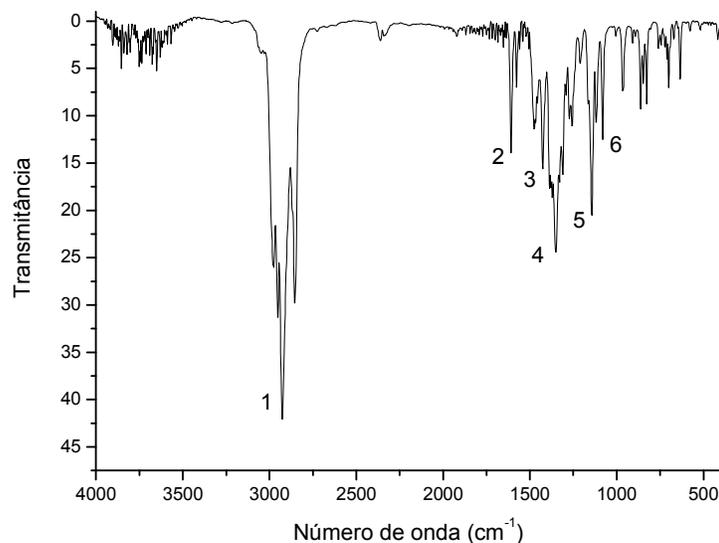


Figura 55 – Espectro no IV do DioxDHF.

Tabela 11 – Vibrações assinaladas no FTIR do DioxDHF [86].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	2927	$\nu^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
2	1600	$\nu^{\text{C=C}}$
3	1422	$\delta^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
4	1350	$\nu^{\text{B-O}}$
5	1142	$\nu^{\text{O-C}}$
6	1075	$\delta^{\text{C-C}}$ (cíclicos)

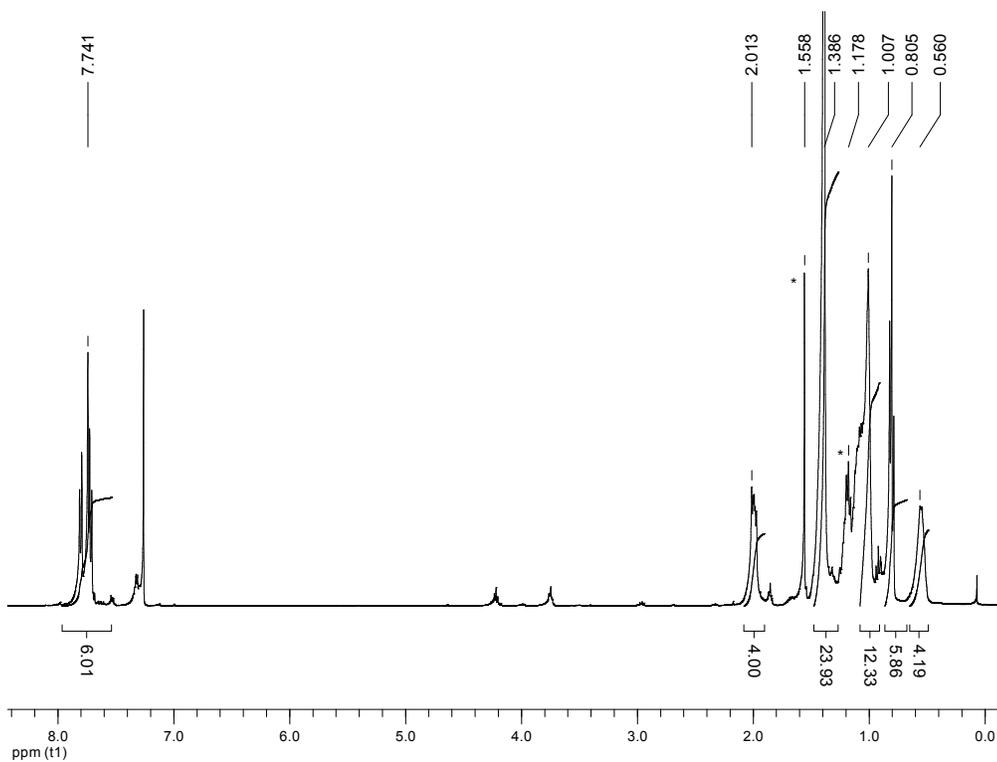
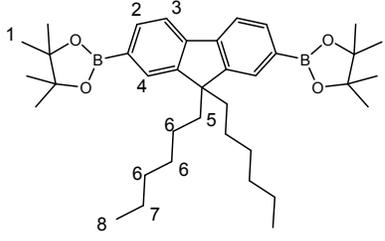


Figura 56 – Espectro de RMN ¹H do DioxDHF.

Tabela 12 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do DBrDHF [86].

	N ^o	δ (ppm)
	1	1,38 (24H)
	2,3,4	7,74 (6H)
	5	2,01 (4H)
	6	1,01 (12H)
	7	0,56(4H)
	8	0,81 (6H)

9.1.5. Síntese e Caracterização do DBrBipi

O DBrBipi foi sintetizado por acoplamento Stille, uma reação formadora de ligações $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}$ devido à reação de estananos com haletos ou pseudo-haletos (compostos que se assemelham a haletos em sua reatividade, tais como azida, $\text{NNN}-$, isocianato, $-\text{NCO}$, e isocianeto, $\text{CN}-$), adicionados estequiometricamente ao meio reacional. Compostos contendo estanho são conhecidos por serem bastante estáveis, e sua principal dificuldade é relativa à toxicidade do estanho e sua pouca polaridade, a qual os torna pouco solúveis em água e THF [84].

Após a execução do procedimento, o produto foi separado de algum traço de reagente remanescente por sublimação, seguido de recristalização em hexano. Foram obtidos cristais brancos, em forma de agulha, com rendimento de 87%, solúveis em solventes orgânicos comuns, tais como CHCl_3 , CH_2Cl_2 , tolueno, éter etílico e THF. O esquema de síntese foi ilustrado na *Figura 57*.

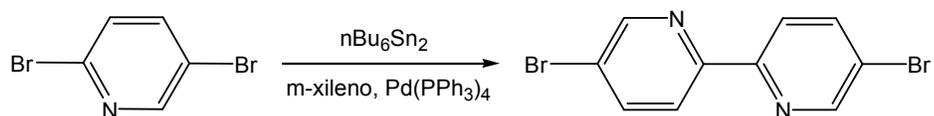


Figura 57 – Esquema de síntese do DBrBipi.

O mecanismo da reação, ilustrado na *Figura 58*, foi iniciado pela redução do catalisador de paládio para a espécie ativa Pd (0), diretamente no meio reacional. A adição oxidativa do haleto orgânico gerou um intermediário *trans* (1), que sofreu transmetalacão com o estanano, formando o intermediário (2). Em seguida, ocorreu a rápida isomerização da molécula, formando o intermediário (3), e a formação do produto desejado, (4), através de eliminação redutiva, com a consequente reposição do catalisador no meio reacional.

O produto foi, primeiramente, caracterizado pela determinação do seu ponto de fusão, em 205 °C [91]. O valor encontrado foi similar àquele reportado em literatura [79,80,81].

O espectro no IV, ilustrado na *Figura 59*, mostrou bandas nas regiões de 1100 e 750 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos deslocamentos axial e angular da ligação $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Br}$. Foram observadas também bandas nas regiões de 1550 e 1300 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos deslocamentos axial e angular da ligação $\text{C}=\text{N}$. As bandas mais significativas foram assinaladas no espectro e listadas, juntamente com os deslocamentos atribuídos a elas, na *Tabela 13*.

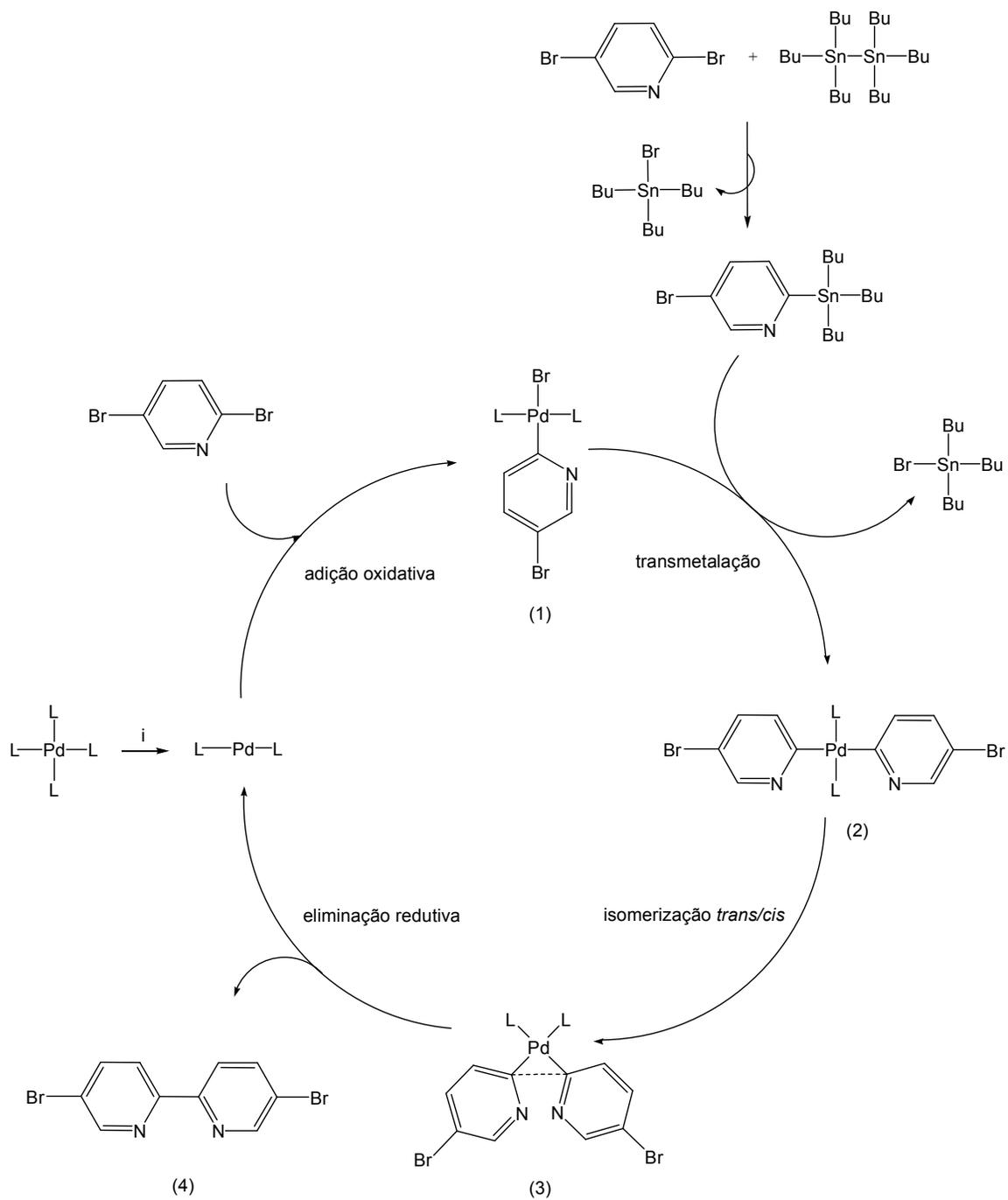


Figura 58 – Mecanismo de reação da síntese do DBrBipi, pelo acoplamento de Stille. i) Redução do catalisador. $L=(PPh_3)$ [92].

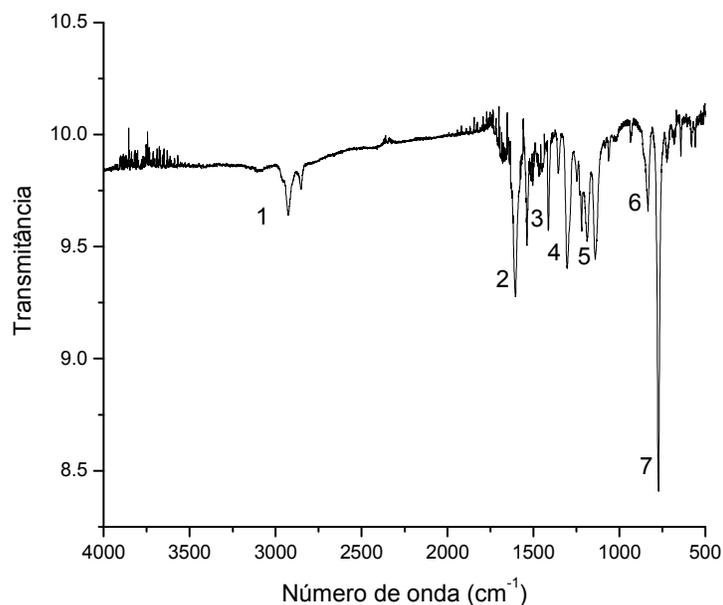


Figura 59 – Espectro no FTIR de DBrBipi.

Tabela 13 – Vibrações assinaladas no FTIR do DBrBipi [86].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	2998	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
2	1606	$\nu^{\text{C=C}}$
3	1556	$\nu^{\text{C=N}}$ (conjugado)
4	1303	$\delta^{\text{C=N}}$ (conjugado)
5	1117	$\nu^{\text{C-Br}}$ (aromático)
6	840	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)
7	753	$\delta^{\text{C-Br}}$ (aromático)

O espectro RMN ¹H do DBrBipi é mostrado na Figura 60. A região entre 7,0 e 8,75 ppm foi ampliada para facilitar as correlações. Foram observados picos, na região de 0,5 a 1,8 ppm, que puderam ser relacionados ao hexa-n-butildistanano residual capturado nos cristais de DBrBipi. Posterior purificação por recristalização foi feita, de

modo a eliminar qualquer sinal desse reagente. Na *Tabela 14*, foram listados os picos assinalados e seus respectivos deslocamentos químicos.

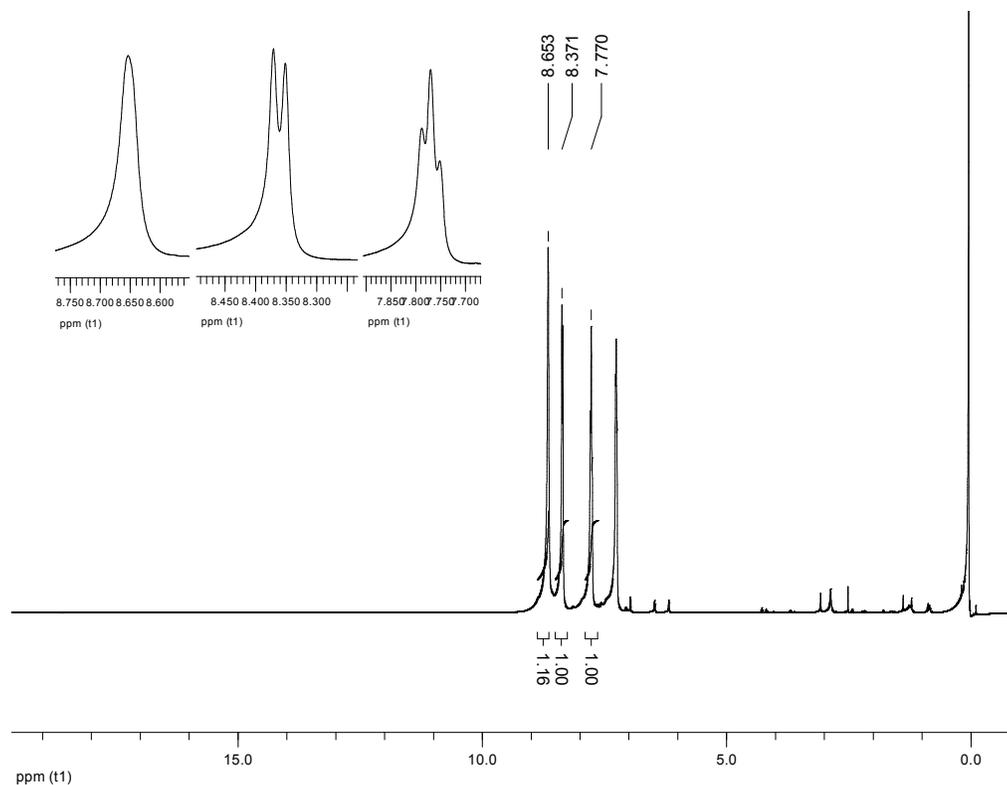


Figura 60 – Espectro de RMN ¹H de DBrBipi.

Tabela 14 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹H do DBrBipi [86].

	Nº	δ (ppm)
	1	7,77 (2H)
	2	8,37 (2H)
	3	8,65 (2H)

9.2. Síntese e Caracterização Estrutural dos Polímeros

Todas as estruturas poliméricas foram sintetizadas segundo o procedimento relatado no item 8.4.1, pelo mecanismo descrito por Suzuki [8], no qual um catalisador contendo paládio promove a reação entre um haleto de arila e um composto aromático funcionalizado com um ácido ou um éster borônico.

A adição de excesso de monômero DACBDHF foi um procedimento utilizado para garantir que todas as cadeias teriam terminação com a funcionalidade ácida, e estivessem prontas para receber o BrF como terminador de cadeia. Essa estratégia foi necessária para a eliminação das unidades com funcionalização bromada que, porventura, poderiam estar presentes no fim das cadeias, as quais, se presentes, atuariam como seqüestradores de carga nos diodos [21].

O esquema do mecanismo desse acoplamento, demonstrado entre uma molécula de fluoreno, funcionalizada com ácido borônico, e uma molécula de benzeno, funcionalizada com bromo, está esquematizado na *Figura 61*.

Primeiramente, formou-se a espécie organometálica (1), por adição oxidativa do paládio ao haleto. Sua reação com a base formou o intermediário (2), que, via transmetalção com o composto organoborado ativado, formou o intermediário (3). Finalmente, a eliminação redutiva do composto desejado (4) restaurou o catalisador ao meio reacional [93].

A diferença entre os mecanismos de Suzuki e o de Stille, ambos catalisados por $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, consiste no metal utilizado no processo de transmetalção e sua reatividade. No mecanismo descrito por Suzuki, o composto boronado precisa ser ativado por uma base, aumentando a polaridade do ligante orgânico ligado ao metal, facilitando a transmetalção. Devido à estabilidade dos reagentes, à facilidade de

preparação e à baixa toxicidade dos compostos borônicos, esse tipo de acoplamento tem sido bastante utilizado na formação de polímeros conjugados [93].

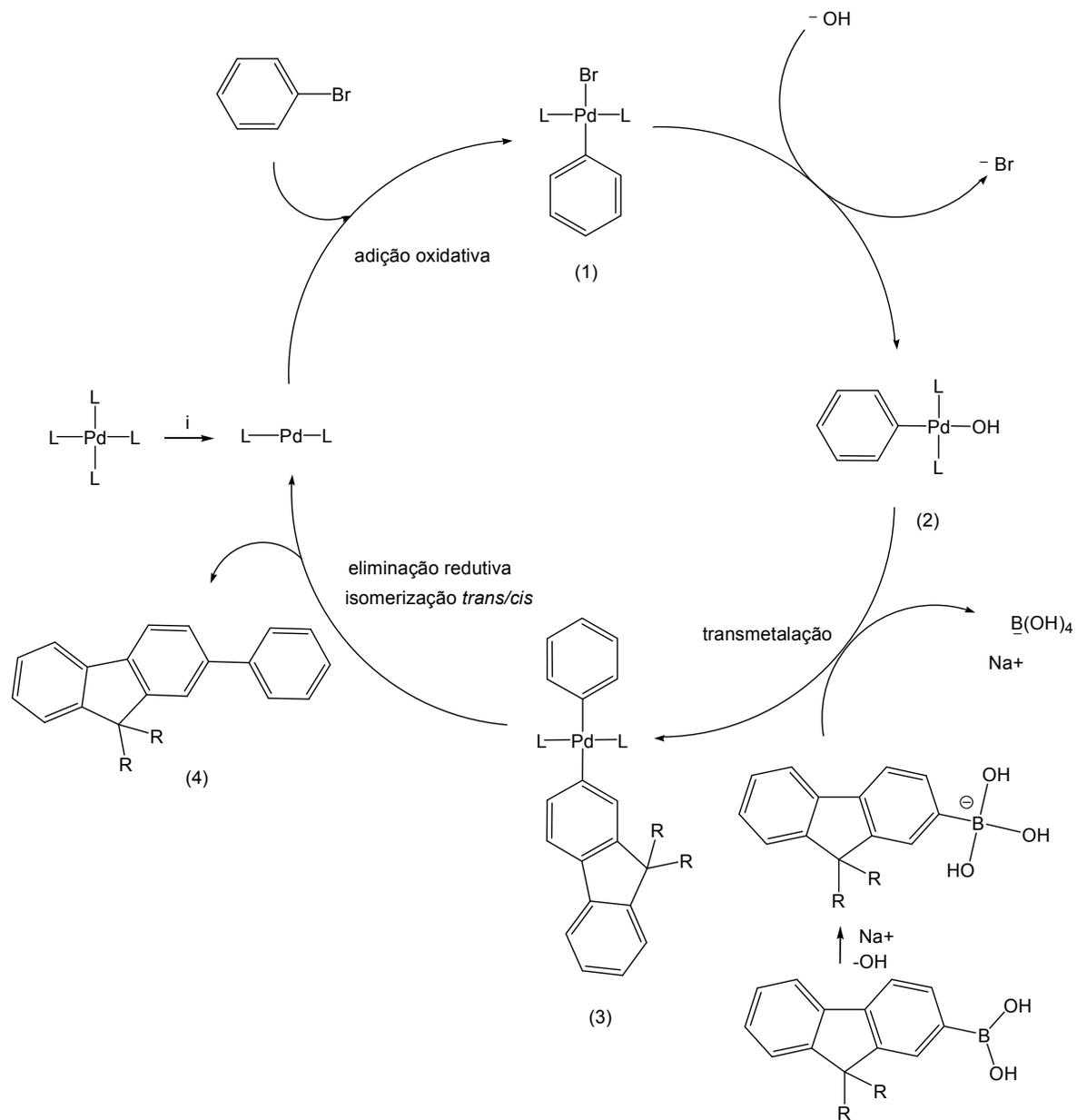


Figura 61 – Mecanismo de reação da síntese dos polímeros por SCC. i) Redução do catalisador. $L=(PPh_3)$ [93].

As três primeiras estruturas poliméricas (*Grupo 1*), PDHF ou poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoren-diil), PDHF-PP ou poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoren-diil-*alt-p*-fenileno) e PDHF-TB ou poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoren-diil-*alt-1,4*-tetrafluorobenzen-diil), foram sintetizadas e caracterizadas nas dependências do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa – LaPPS, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. A caracterização eletro-óptica dos diodos foi feita na Universidade do Massachusetts [26]. A obtenção dessas estruturas poliméricas alternadas seguiram o esquema de síntese ilustrado na *Figura 62*.

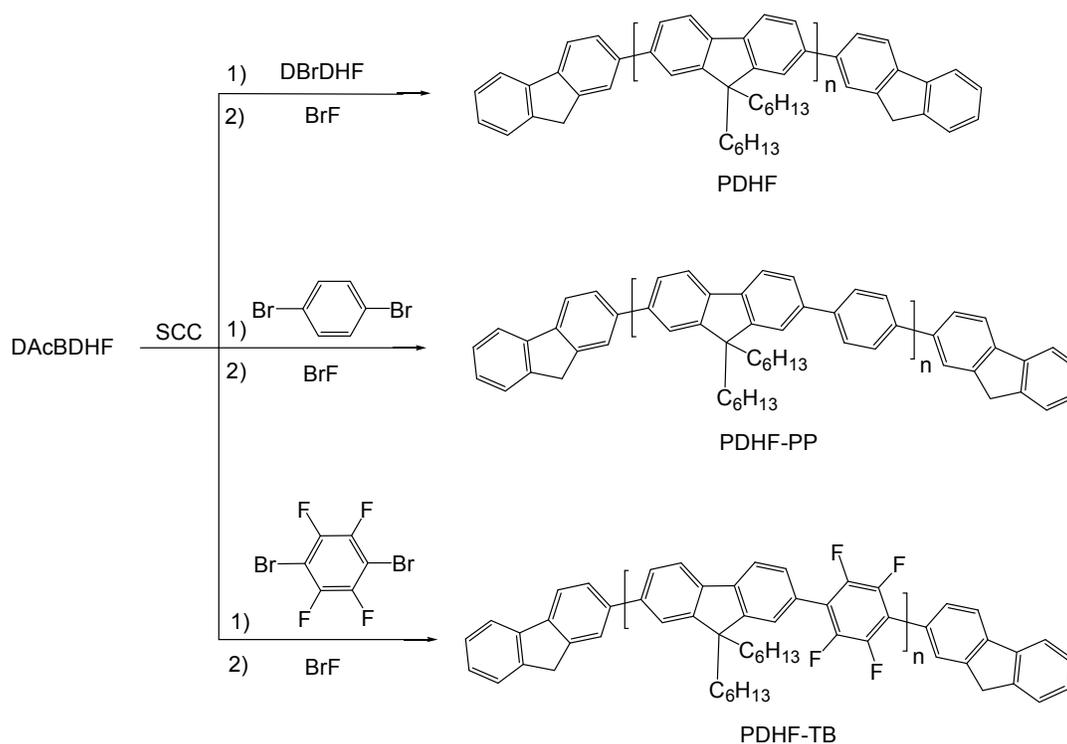


Figura 62 – Representação esquemática da formação dos polímeros alternados do Grupo 1, por SCC.

Por se tratar da comparação das propriedades do homopolímero, PDHF, e das estruturas resultantes da introdução de uma unidade diferente de fluorenil na cadeia polimérica principal, no caso do PDHF-PP, o *p*-fenileno, e, no do PDHF-TB, o tetrafluoro-*p*-fenileno, os resultados referentes a essas três estruturas foram abordados de maneira reunida (*Grupo 1*), facilitando a compreensão e a comparação dos resultados obtidos para cada uma delas.

Na segunda etapa, realizada durante o período de estágio de doutorado na Universidade do Tennessee, foram sintetizados e caracterizados os polímeros PDHFTBipi ou poli[(2,7-(9,9'-dihexilfluoren)diil-5,5'-(2,2'-dipiridina)diil)-co-(2,7-(9,9'-dihexilfluoren)diil-2,5-(3-ciclohexiltienileno)diil)] e seus derivados, PDHFTBipi-10, PDHFTBipi-50 e PDHFTBipi-100, que contêm composto de coordenação de platina ligados a 10, 50 e 100% das moléculas de bipyridina da cadeia principal, respectivamente (*Grupo 2*). O esquema de síntese dessas estruturas é mostrado na *Figura 63*.

Para a execução desse procedimento, foi utilizado o DioxDHF como monômero boro funcionalizado. A unidade tiofenilenil dibromada, contendo ciclohexano como ramificação, e DBrBipi foram introduzidos como monômeros dibromados, numa proporção 1:1.

A introdução da unidade tiofenilenil deveu-se ao interesse nas importantes propriedades de injeção e de transporte de cargas, proporcionadas pela presença desse grupamento na cadeia polimérica [4], além de possíveis propriedades fotovoltaicas [17]. Para que não houvesse problemas relacionados à solubilidade do polímero, optou-se pela utilização da unidade ramificada.

A unidade bipyridil foi introduzida devido à sua capacidade de formação de ligações coordenadas com metais [81]. É sabido que átomos metálicos, ligados à

cadeia polimérica, atuam como sequestradores de *éxcitons*, diminuindo o rendimento luminescente [21], mas melhoram seu desempenho quanto às propriedades de injeção e transporte de cargas [18], bem como possibilitam a observação de propriedades fotovoltaicas nessas estruturas [69].

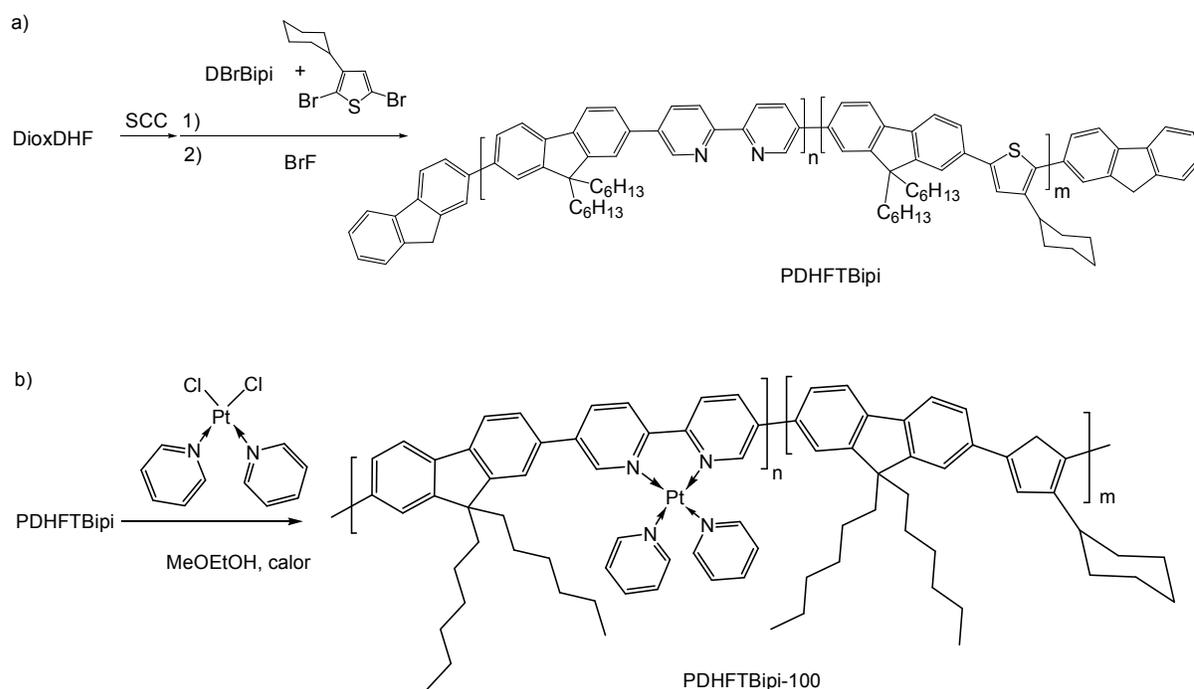


Figura 63 - Representação esquemática de a) formação do polímero PDHFTBipi por SCC e b) formação da ligação coordenada com o composto de platina, $CCPt_R$.

Os polímeros PDHFTBipi-10, 50 e 100 foram sintetizados a partir da introdução sistemática de composto de platina ligado coordenadamente às unidades bipiridil da cadeia do PDHFTBipi, segundo o procedimento descrito no item 6.4.2., esquematizado na Figura 63 (b).

Para facilitar a compreensão dos resultados obtidos a partir dessas quatro estruturas, e sua comparação, as análises e discussões referentes a elas foram também reunidas (*Grupo 2*).

9.2.1. Análise da Massa Molar

Os valores de massa molar média ponderal e numérica, obtidas por GPC, utilizando THF como solvente e poliestireno como padrão, bem como a polidispersividade, o rendimento da reação e o aspecto das fibras obtidas, para cada polímero do *Grupo 1*, são apresentados na *Tabela 15*.

Tabela 15 – Massas molares, polidispersividade, rendimento e aspecto apresentados pelos polímeros do *Grupo 1*.

Polímero	\overline{M}_n (kg/mol)	\overline{M}_w (kg/mol)	Q	γ (%)	Cor das fibras
PDHF	12	8,5	1,4	80	Amarelo
PDHF-PP	14,5	9,5	1,5	67	Amarelo pálido
PDHF-TB	13,5	9	1,5	59	Amarelo esverdeado

Os valores das massas molares não apresentaram uma variação regular, que pudesse ser relacionada à alteração do monômero dibromado utilizado na polimerização. Os valores de polidispersividade foram próximos entre si e à unidade, indicando que, independente do monômero utilizado, os tamanhos das cadeias foram bastante regulares, e que o processo de polimerização ocorreu de maneira similar nos três sistemas.

Inicialmente, foram obtidos baixos valores de rendimento, em torno de 40%, devido às condições críticas da reação, ocasionadas pela diferença de solubilidade dos

reagentes e do catalisador. O encontro entre o catalisador, o monômero dibromado e o monômero boronado ficou restrito às interfaces aquosa e orgânica impedindo o melhor aproveitamento dos componentes da reação, uma vez que o primeiro foi parcialmente solúvel em solução aquosa de Na₂CO₃ e em THF, o segundo foi solúvel em THF e, o último, pouco solúvel em Na₂CO₃ 2 mol/L e insolúvel em THF. Outro detalhe foi observado quanto ao DAcBDHF no meio reacional: a maior parte da sua massa permaneceu insolúvel, no fundo do balão de reação, sem contato algum com a solução básica, fazendo com que a agitação do sistema se tornasse um fator crucial para o crescimento das cadeias poliméricas.

As estratégias utilizadas para o aumento significativo do rendimento da reação incluíram o uso de Aliquat 336[®], um sal quaternário de amônio, utilizado como surfactante, facilitando a migração dos reagentes de uma fase à outra; o aumento da velocidade de agitação do meio reacional e maiores cuidados quanto à ausência de oxigênio no sistema.

As mesmas estratégias foram utilizadas no procedimento de síntese dos polímeros do *Grupo 2*, cujos valores de massa molar, polidispersividade, rendimento e aspecto final, encontram-se listados na *Tabela 16*.

Tabela 16 – Massas molares, polidispersividade, rendimento e aspecto apresentados pelos polímeros do *Grupo 2*.

Polímero	\overline{M}_n (kg/mol)	\overline{M}_w (kg/mol)	Q	γ (%)	Cor das fibras
PFOTBipi	12,6	31,5	2,5	85	Amarelo brilhante
PFOTBipi-10	14,4	28,8	2,0	90	Salmão
PFOTBipi-50	18,2	34,6	1,9	88	Alaranjado
PFOTBipi-100	19,8	39,6	2,0	90	Vermelho

Os valores de massas molares desses polímeros foi visivelmente mais alto que os valores obtidos para o *Grupo 1*. Isso aconteceu devido à alta solubilidade do DioxDHF em THF, facilitando seu encontro com a base, na interface, e com o catalisador, aumentando, conseqüentemente, não somente o tamanho das cadeias, como também, o rendimento global da reação.

Os valores das massas molares de PDHFTBipi-10, 50 e 100 foram maiores que o valor obtido para o PDHFTBipi. Isso ocorreu devido à adição do composto de coordenação de platina à cadeia, e também, devido à múltipla purificação do material polimérico, eliminando os oligômeros, resultando em tamanhos de cadeia mais próximos e, conseqüentemente, menores valores de Q.

9.2.2. Análise Elementar

Os testes de análise elementar, conduzidos para os polímeros do *Grupo 1*, resultaram nos valores mostrados na *Tabela 17*.

Tabela 17 – Análise elementar dos polímeros do *Grupo 1*.

Polímero	C_{calculado}	C_{obtido}	H_{calculado}	H_{obtido}	F_{calculado}	F_{obtido}
PDHF	90,30	91,50	9,70	8,50	-	-
PDHF-PP	91,12	92,30	8,88	7,70	-	-
PDHF-TB	77,48	78,90	6,71	7,10	15,81	14

No cálculo do percentual teórico de carbono, hidrogênio e flúor, foram considerados somente os meros da cadeia polimérica. A diferença entre os valores teóricos calculados, e àqueles obtidos experimentalmente, foi devido à presença dos

terminadores de cadeia BrF, que não contém ramificações, não considerados nos cálculos. Obviamente, a influência das pontas, nesse tipo de análise, tende a diminuir proporcionalmente com o aumento da massa molar do polímero.

9.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros no IV dos polímeros do *Grupo 1* estão ilustrados nas *Figuras 64 a 66*.

No espectro do PDHF, *Figura 64*, foi observada a ausência das bandas relativas ao deslocamento axial das ligações O–H e $C_{ar}-Br$, indicando a eliminação de extremidades reativas nas cadeias poliméricas. As bandas observadas, bem como os deslocamentos atribuídos a elas, foram listadas na *Tabela 18*.

No espectro no IV do PDHF-PP, ilustrado na *Figura 65*, foi observado o desaparecimento das bandas referentes ao deslocamento axial das ligações O–H e o alargamento significativo das bandas na região de 1300 a 1600 cm^{-1} , referentes aos deslocamentos axial, das ligações $C_{ar} = C_{ar}$, e angular, das ligações $C_{al}-H$. A partir desse espectro, pôde-se afirmar que não restaram terminações ácidas nas cadeias, uma vez que não foram observadas bandas fortes referentes ao deslocamento axial O–H. A presença de terminações bromadas, entretanto, não pôde ser descartada devido às bandas na região de 1100 cm^{-1} . As bandas mais significativas foram assinaladas e correlacionadas aos respectivos deslocamentos na *Tabela 19*.

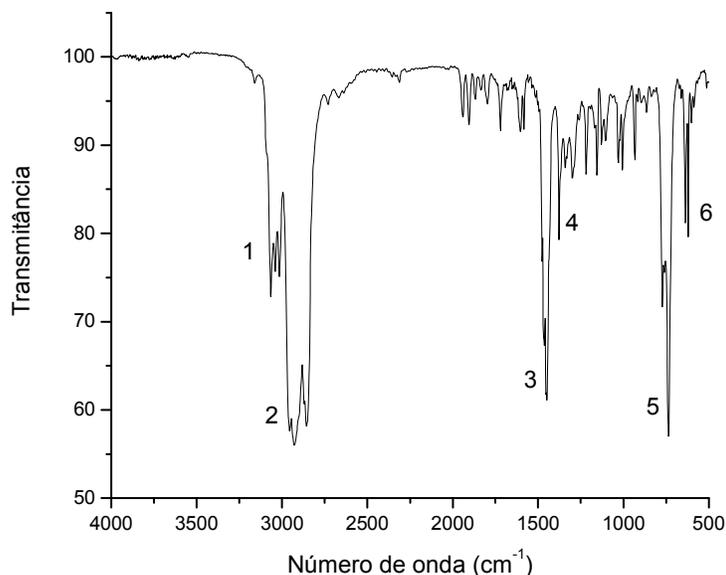


Figura 64 – FTIR do PDHF.

Tabela 18 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHF [86].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	3073	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
2	2943	$\nu^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
3	1445	$\nu^{\text{C=C}}$
4	1385	$\delta^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
5, 6	736, 633	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)

O espectro no IV do PDHF-TB, ilustrado na *Figura 66*, apresentou aspecto similar àquele obtido para o PDHF-PP. Nesse espectro pode-se notar o desaparecimento das bandas relativas ao deslocamento axial das ligações O–H, descartando a possibilidade de pontas ácidas nas cadeias. Porém, foi observada não somente a banda relativa ao deslocamento axial de C_{ar}–Br em 1100 cm⁻¹, como também, a banda de deslocamento axial das ligações C_{ar}–F, na região de 950 cm⁻¹,

sugerindo a formação do polímero. As bandas e os deslocamentos assinalados foram listados na *Tabela 20*.

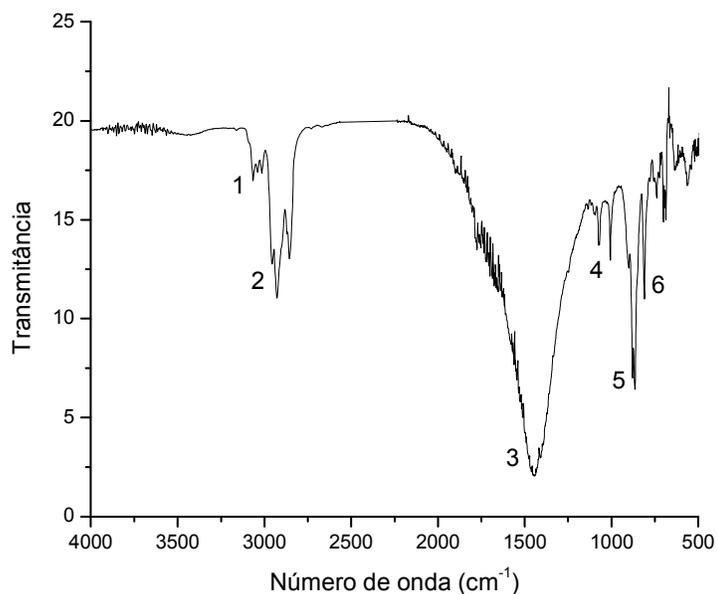


Figura 65 – FTIR do PDHF-PP.

Tabela 19 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHF-PP [86].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	3071	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
2	2921	$\nu^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
3	1666-1445-1250	$\nu^{\text{C=C}}, \delta^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
4	1100	$\nu^{\text{C-Br}}$ (aromático)
5, 6	867, 807	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)

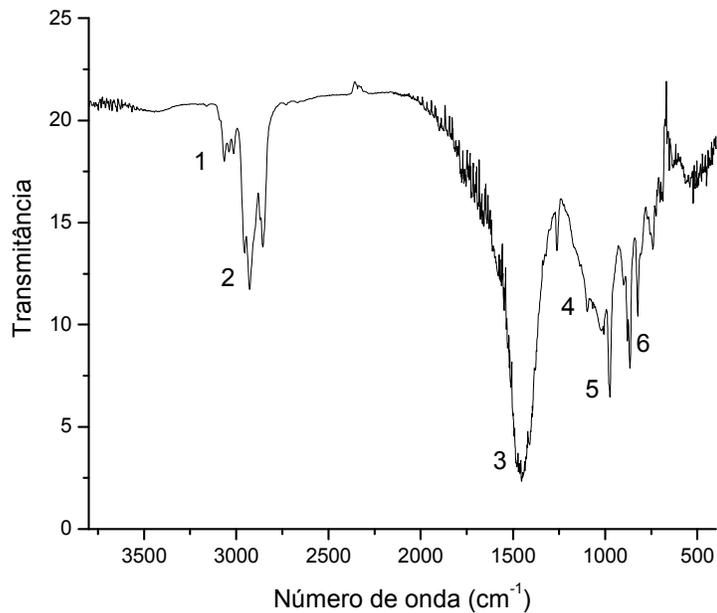


Figura 66 – FTIR do PDHF-TB.

Tabela 20 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHF-TB [86].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	3069	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
2	2930	$\nu^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
3	1685-1457-1261	$\nu^{\text{C=C}}, \delta^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
4	1100	$\nu^{\text{C-Br}}$ (aromático)
5	950	$\nu^{\text{C-F}}$ (aromático)
6	864, 817	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)

O FTIR dos polímeros do *Grupo 2*, feitos a partir de pastilhas de KBr contendo 0,15% de polímero, em massa, estão ilustrados nas *Figuras 67 a 70*.

O espectro no IV do PDHFTBipi é mostrado na *Figura 67*. As bandas observadas, e as vibrações associadas a elas, estão listadas na *Tabela 21*. À partir da observação desse espectro, pôde-se afirmar que não restaram pontas funcionalizadas nas cadeias poliméricas pela ausência dos deslocamentos axiais característicos das ligações C_{ar}-Br e B-O. Observou-se também, a presença de bandas fracas nas regiões de 1600 e 1270 cm⁻¹, que puderam ser associadas aos deslocamentos axial e angular das ligações C=N.

Conforme esperado, os espectros dos polímeros PDHFTBipi-10, 50 e 100, *Figuras 68 a 70*, foram similares àquele obtido a partir de PDHFTBipi, diferindo apenas pela intensidade das bandas relativas às vibrações das moléculas de piridina inseridas pelo composto coordenado.

Na região de 3400 cm⁻¹, foi observada a presença de uma banda larga e fraca em todos os espectros, resultante da deformação axial das ligações O-H, devido à presença de alguma umidade na amostra. Pôde-se notar também, o surgimento de uma banda, com intensidade crescente de uma amostra a outra, na região de 1060 cm⁻¹, resultante do deslocamento axial das ligações N-Pt [90]. Todas as bandas significativas foram identificadas e correlacionadas aos respectivos deslocamentos nas *Tabelas 22 a 24*.

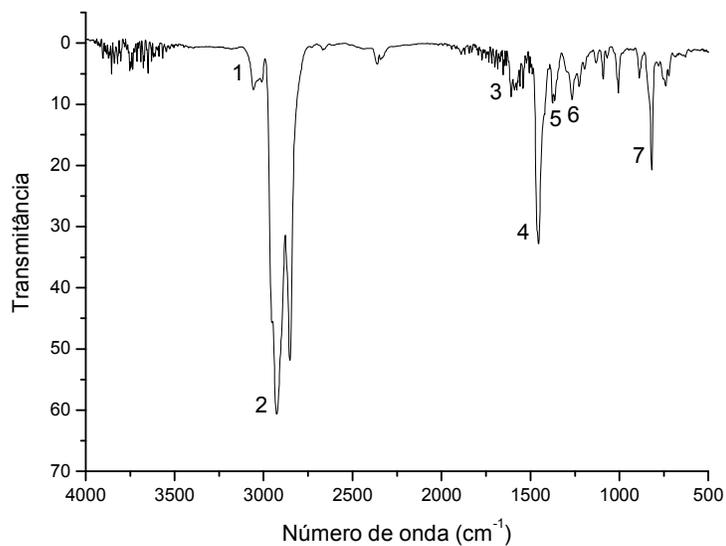


Figura 67 – FTIR do PFHTBipi.

Tabela 21 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHFTBipi [86].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	3058	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
2	2927	$\nu^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
3	1610	$\nu^{\text{C=C}}$, $\nu^{\text{C=N}}$ (conjugado)
4, 5	1452, 1369	$\delta^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
6	1268	$\delta^{\text{C=N}}$ (conjugado)
7	737	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)

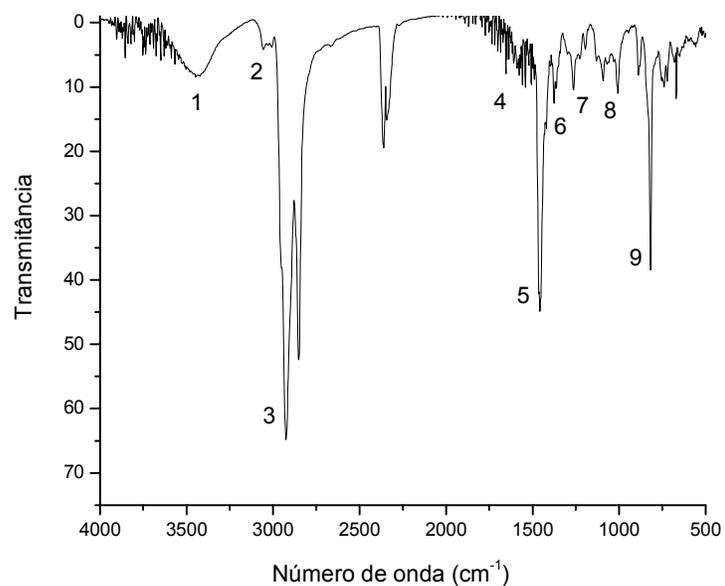


Figura 68 – FTIR do PDHFTBipy-10.

Tabela 22 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHFTBipi-10 [86,90].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	3440	$\nu^{\text{O-H}}$
2	3044	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
3	2922	$\nu^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
4	1614	$\nu^{\text{C=C}}$, $\nu^{\text{C=N}}$ (conjugado)
5, 6	1461, 1381	$\delta^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
7	1262	$\delta^{\text{C=N}}$ (conjugado)
8	1095, 1006	$\nu^{\text{Pt-N}}$
9	816	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)

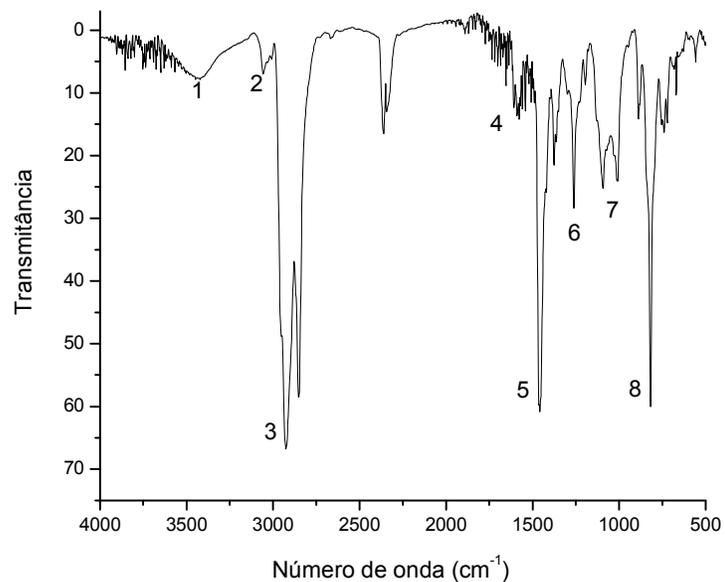


Figura 69 – FTIR do PDHFTBipi-50.

Tabela 23 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHFTBipi-50 [86,90].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	3433	$\nu^{\text{O-H}}$
2	3052	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
3	2929	$\nu^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
4	1614	$\nu^{\text{C=C}}, \nu^{\text{C=N}}$ (conjugado)
5	1463	$\delta^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
6	1266	$\delta^{\text{C=N}}$ (conjugado)
7	1095	$\nu^{\text{P=N}}$
8	822	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)

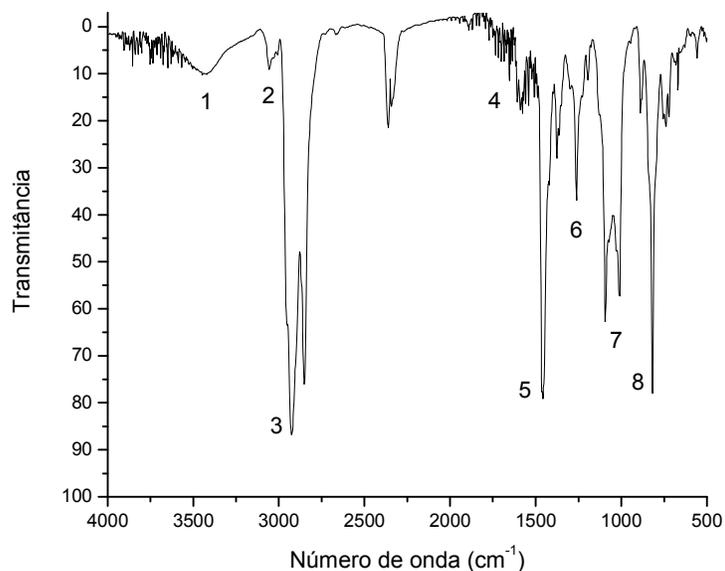


Figura 70 – FTIR do PDHFTBipi-100.

Tabela 24 – Vibrações assinaladas no FTIR do PDHFTBipi -100 [86,90].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	3438	$\nu^{\text{O-H}}$
2	3048	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
3	2925	$\nu^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
4	1586	$\nu^{\text{C=C}}, \nu^{\text{C=N}}$ (conjugado)
5	1470	$\delta^{\text{C-H}}$ (CH ₂ e CH ₃)
6	1259	$\delta^{\text{C=N}}$ (conjugado)
7	1095	$\nu^{\text{Pt-N}}$
8	816	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)

Para confirmar a banda relativa ao deslocamento das ligações N–Pt , na região de 1060 cm⁻¹, uma amostra de *cis*-diclorobis(piridina) platina(II), CCp_T_R, foi analisada por espectroscopia no IV, nas mesmas condições das amostras poliméricas (pastilhas

de KBr contendo 0,15% em massa de material a ser analisado). O espectro no IV obtido, foi ilustrado na *Figura 71* e as bandas foram correlacionadas e listadas na *Tabela 25*.

A partir dos espectros no IV, ilustrados nas *Figuras 67 a 71*, foi possível construir um gráfico, mostrado na *Figura 72*, no qual a visualização do aumento da banda, relativa ao deslocamento da ligação N – Pt, ficou evidente.

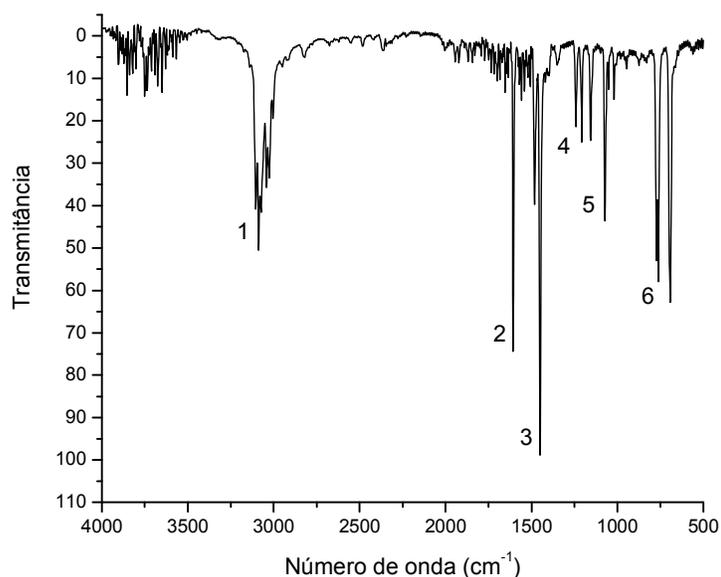


Figura 71 – FTIR do CCPT_R.

Tabela 25 – Vibrações assinaladas no FTIR do CCPT_R [86,90].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	3085	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
2, 3	1606, 1450	$\nu^{\text{C=C}}, \nu^{\text{C=N}}$ (conjugado)
4	1205	$\delta^{\text{C=N}}$ (conjugado)
5	1069	$\nu^{\text{Pt-N}}$
6	768	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)

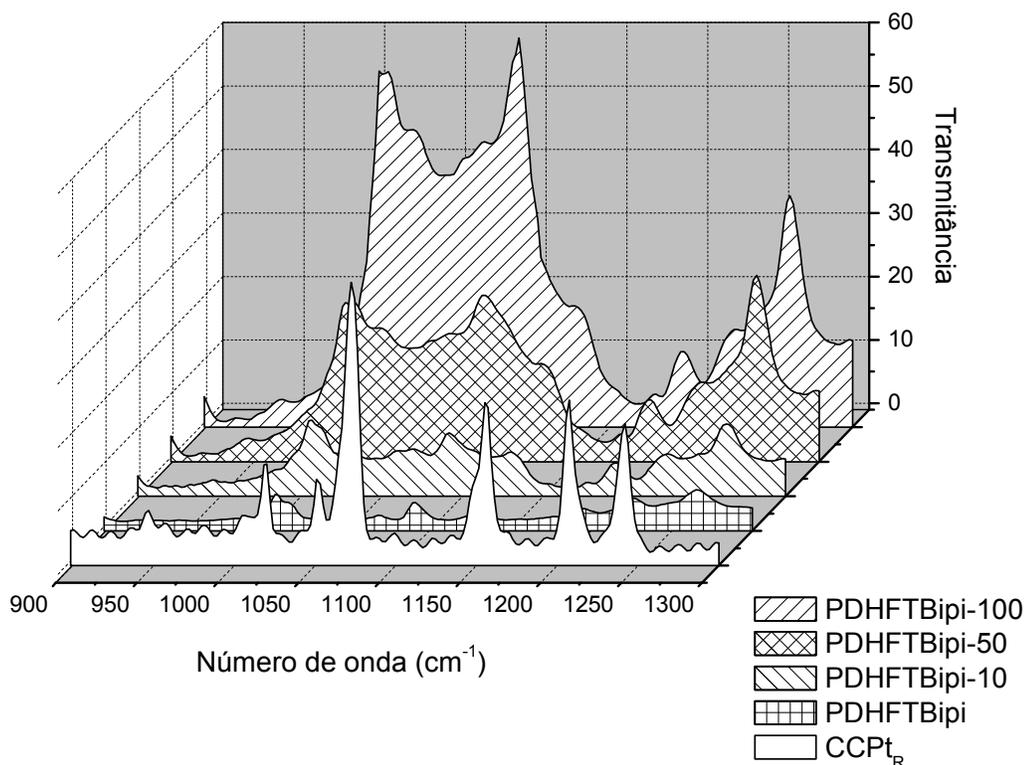


Figura 72 – Gráfico comparativo dos polímeros do Grupo 2, com o composto de coordenação contendo platina, $CCPt_R$. A região espectral ampliada foi escolhida de acordo com a ocorrência das bandas de deslocamento das ligações $N - Pt$.

A intensidade das bandas em 1066 cm^{-1} estão listadas na Tabela 26, facilitando o entendimento dos resultados.

Por uma análise simples de diferenças em relação ao PDHFTBipi, foi sugerido que a proporção da quantidade de composto coordenado de platina observada entre os polímeros, à partir dos espectros no IV de cada um, foi de 10:4,5:0,7, valores muito próximos da quantidade teórica calculada (10:5:1).

Tabela 26 – Intensidade de transmitância dos polímeros do Grupo 2, em 1066 cm⁻¹.

Polímero	Intensidade em 1066 cm ⁻¹	Razão
PDHFTBipi-100	44,31	10
PDHFTBipi-50	19,81	4,5
PDHFTBipi-10	6,30	0,7
PDHFTBipi	2,24	-

Um outro método, para estimar a quantidade de composto coordenado de platina presente nos polímeros, baseou-se no ajuste das curvas de FTIR na região compreendida entre 925 e 1175 cm⁻¹, e a determinação da área compreendida sob as prováveis bandas de deslocamento das ligações químicas N–Pt.

Os fragmentos ajustados dos espectros no IV foram mostrados nas Figuras 73 a 77.

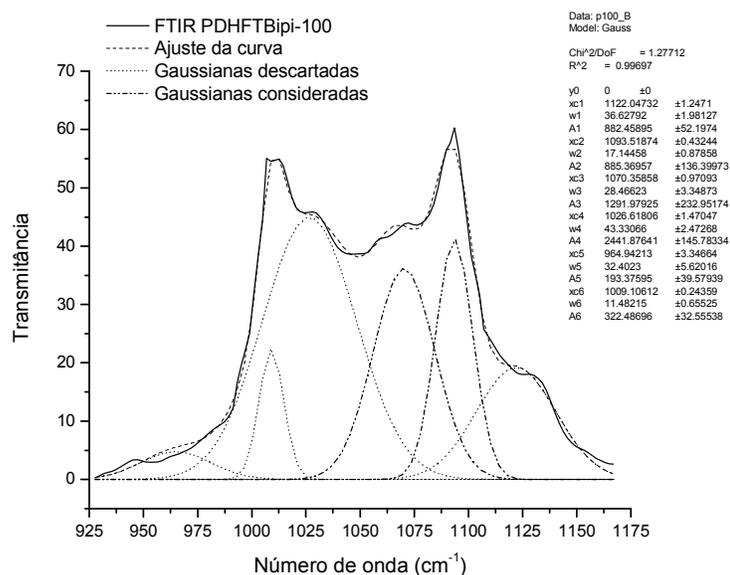


Figura 73 – Fragmento do FTIR do PDHFTBipi-100 utilizado para o ajuste da curva em gaussianas, separando as áreas relativas ao deslocamento axial das ligações N – Pt.

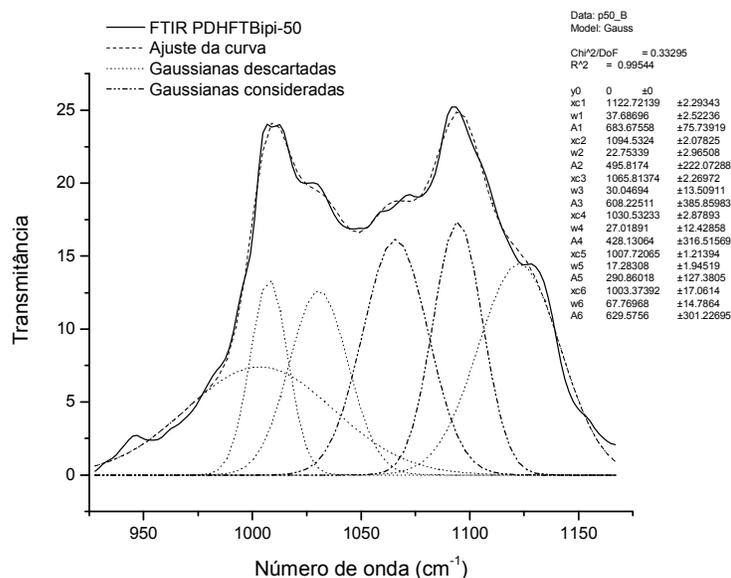


Figura 74 – Fragmento do FTIR do PDHFTBipi-50 utilizado para o ajuste da curva em gaussianas, separando as áreas relativas ao deslocamento axial das ligações N – Pt .

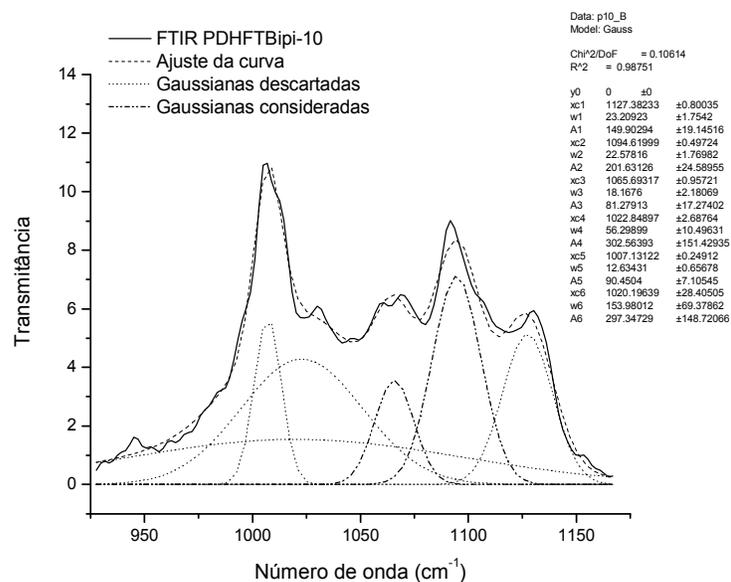


Figura 75 – Fragmento do FTIR do PDHFTBipi-10 utilizado para o ajuste da curva em gaussianas, separando as áreas relativas ao deslocamento axial das ligações N – Pt .

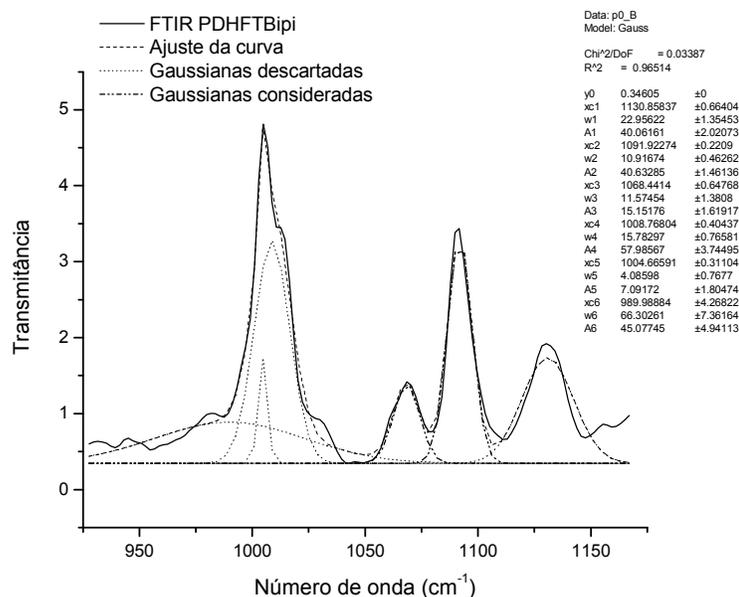


Figura 76 – Fragmento do FTIR do PDHFTBipi utilizado para o ajuste da curva em gaussianas, separando as áreas relativas ao deslocamento axial das ligações N – Pt .

Para o ajuste dos espectros, foi utilizado o programa computacional Origin, versão 6.1, que, para cada espectro, gerou seis curvas gaussianas à partir de picos em números de onda fixados previamente em: 1130, 1093, 1070, 1027, 1010 e 980 cm^{-1} , sendo que, somente as áreas relativas aos ajustes do segundo e do terceiro picos foram consideradas para essa análise, pois compreenderam a região provável do deslocamento axial da ligação N–Pt .

Os valores calculados para as áreas estão listados na *Tabela 27*, para facilitar a compreensão dos resultados obtidos.

Analisando as razões encontradas através desse método, sugeriu-se que a proporção da quantidade de composto coordenado de platina experimental observada entre os polímeros, a partir dos espectros no IV de cada um, foi de 10:5:1,3, valores bastante próximos daqueles obtidos através da análise simplificada, anteriormente

citada, e também muito próximos da quantidade teórica calculada (1:5:10). A diferença existente entre as razões encontradas para o PDHFTBipi-10 nos dois métodos pode ser atribuída à dificuldade do ajuste das curvas gaussianas, e, conseqüentemente, da determinação exata dos valores das áreas, uma vez que suas bandas no espectro FTIR não se apresentaram de maneira bem definida.

Tabela 27 – Áreas das gaussianas consideradas (A2 e A3) no ajuste dos espectros no IV dos polímeros do Grupo 2.

Polímero	A2	A3	Área total (A2+A3)	Razão
PDHFTBipi-100	885,37	1291,98	2177,35	10
PDHFTBipi-50	608,23	495,82	1104,05	5
PDHFTBipi-10	201,63	81,28	282,91	1,3
PDHFTBipi	40,63	15,15	55,78	-

Vale ressaltar que os resultados, obtidos por ambos os métodos, representam uma análise semi-quantitativa, uma vez que a banda referente à ligação N–Pt não se apresentou de forma isolada em nenhum dos espectros.

9.2.4. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos polímeros do Grupo 1, foram ilustrados nas Figuras 77 a 82.

No espectro de RMN ^1H do PDHF, ilustrado na Figura 77, todos os átomos de hidrogênio foram devidamente assinalados, de acordo com a estrutura química em destaque, e listados na Tabela 28. A presença de picos na região δ 2,8 indicou: a) a

ocorrência de algumas pontas ácidas nas cadeias poliméricas, ou b) a presença de pequena quantidade de metanol residual.

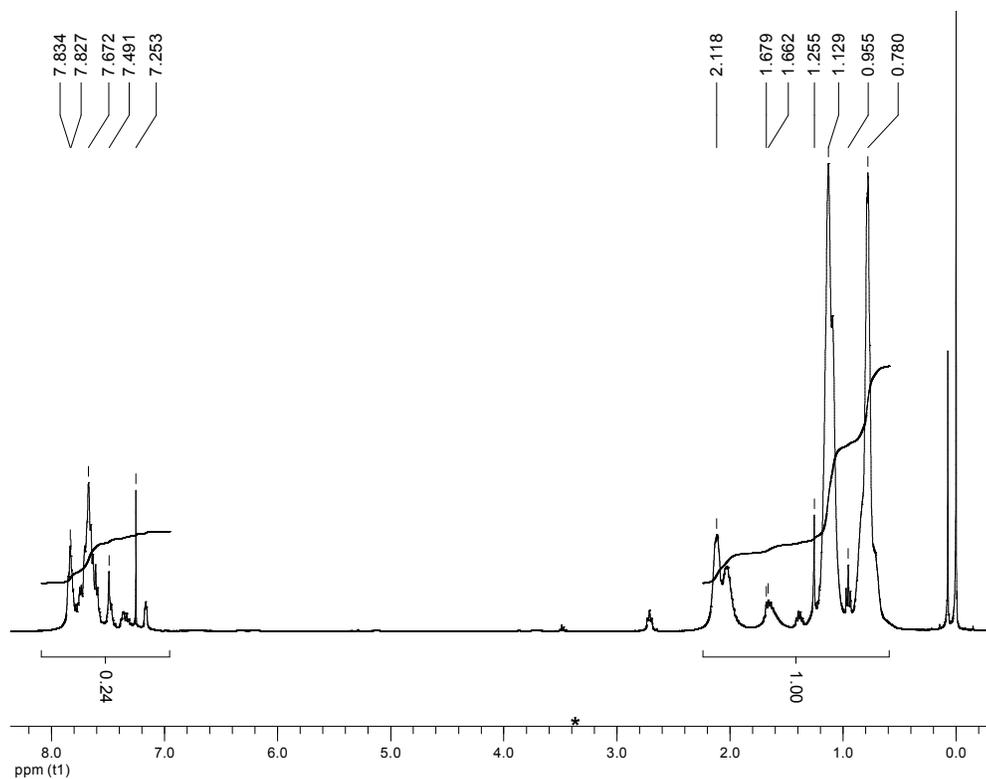


Figura 77 – Espectro RMN ^1H do PDHF.

Tabela 28 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do PDHF [86,90].

Nº	δ (ppm)
1	0,96
2	0,78
3	1,13
4	2,11
5-11	7,25-7,83
12	* 3,6

O espectro de RMN ^{13}C , ilustrado na *Figura 78*, teve todos os picos assinalados de acordo com a estrutura em destaque (*Tabela 29*). A presença de um pico entre δ 50 e 60 ppm confirmou a presença de metanol residual, o qual foi retirado do material por secagem à vacuo.

Os espectros RMN ^1H e RMN ^{13}C do PDHF-PP estão ilustrados nas *Figuras 79* e *80*, respectivamente. Os átomos de hidrogênio e de carbono foram assinalados, de acordo com a estrutura do polímero, e listados nas *Tabelas 30* e *31*.

Os espectros RMN ^1H e RMN ^{13}C do PDHF-TB estão ilustrados nas *Figuras 81* e *82*, respectivamente. Os átomos de hidrogênio e de carbono foram assinalados, de acordo com a estrutura do polímero, e listados nas *Tabelas 32* e *33*.

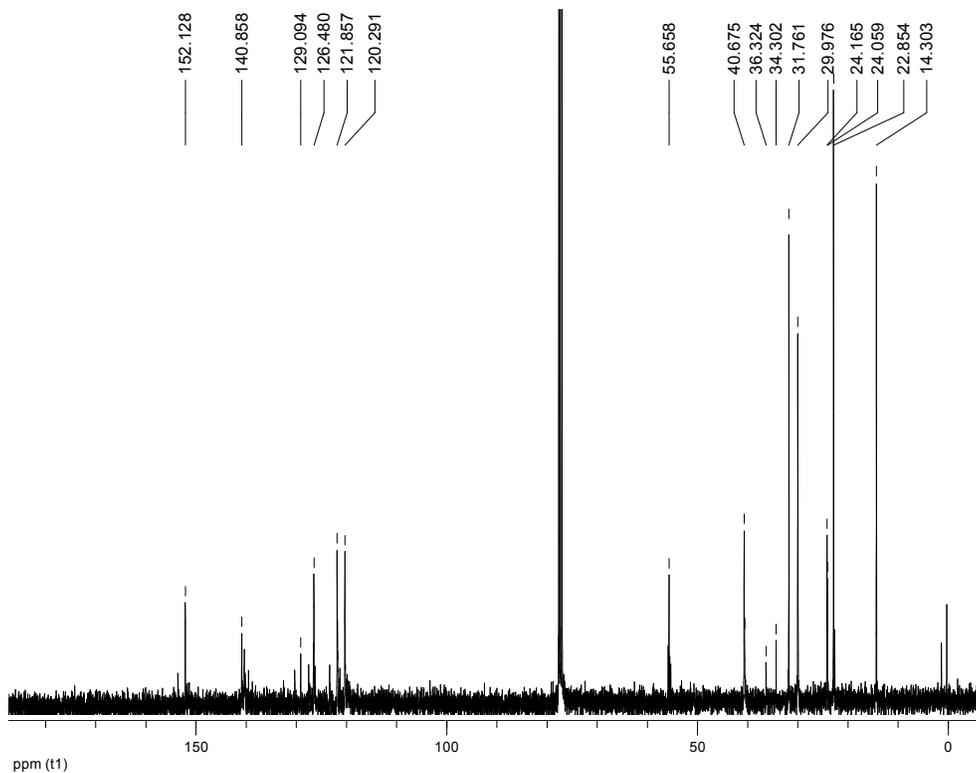
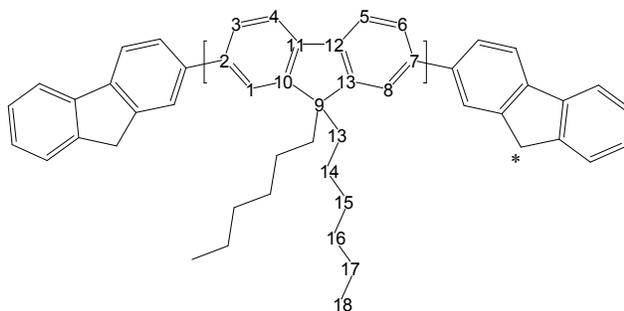


Figura 78 – Espectro RMN ^{13}C do PDHF.

Tabela 29 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^{13}C do PDHF [86,90].

Nº	δ (ppm)
1,8	121,86
2,7	140,86
3,6	120,29
4,5	126,48
10,13	152,13
11,12	129,09
9	56,66
14	40,67
15	22,85
16	29,98
17	31,76
18	24,16
19	14,30
*	34,30



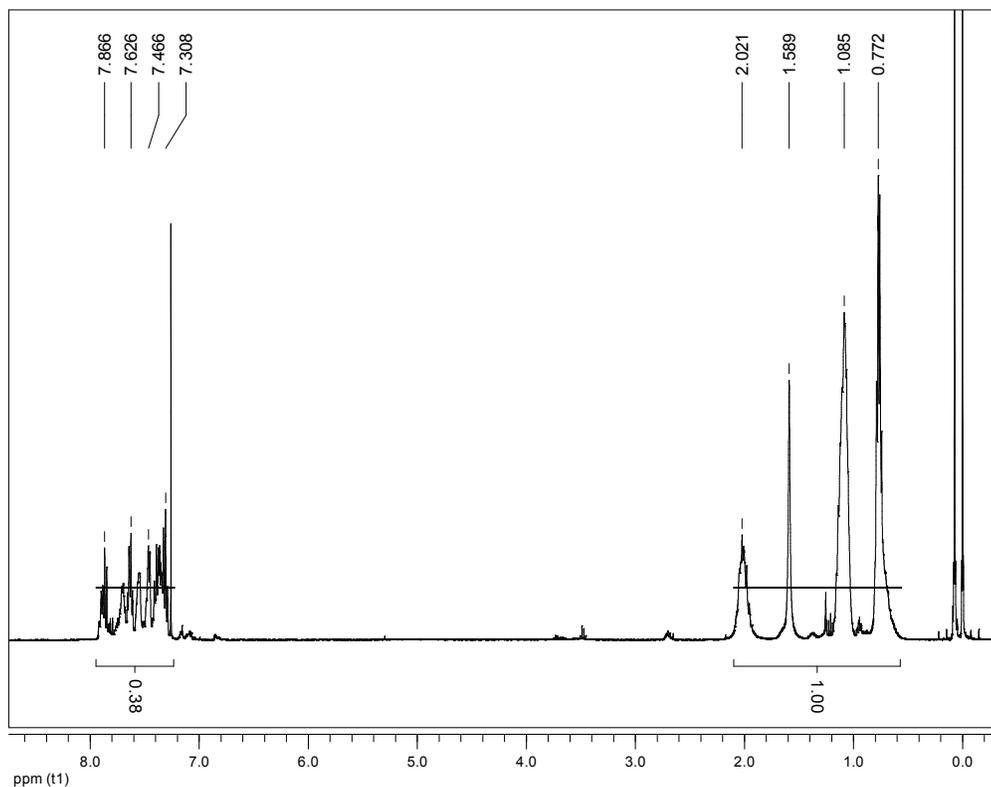


Figura 79 – Espectro RMN ^1H do PDHF-PP.

Tabela 30 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do PDHF-PP [86,90].

	Nº	δ (ppm)
	1	1,08
	2	0,77
	3	1,59
	4	2,02
	5-12	7,30-7,87
	13	3,6

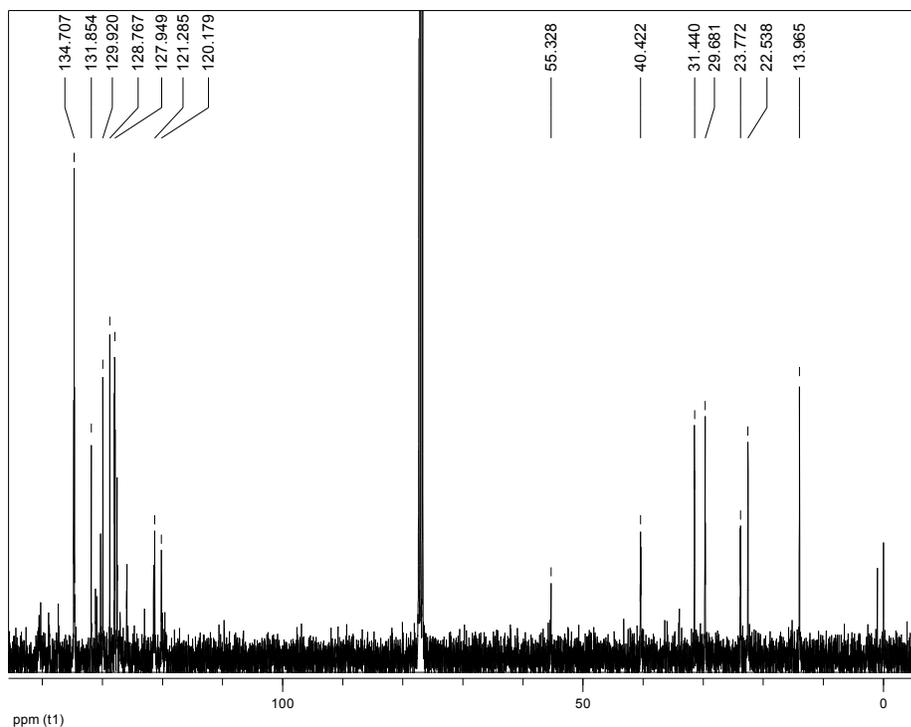
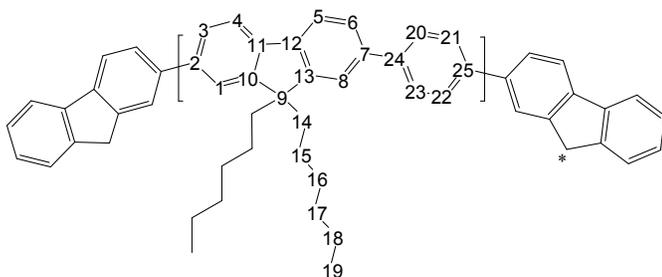


Figura 80 – Espectro RMN ^{13}C do PDHF-PP.

Tabela 31 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^{13}C do PDHF-PP [86,90].

Nº	δ (ppm)
1,8	121,26
2,7	134,70
3,6	120,18
4,5	128,77
10,13	não detectado
11,12	129,92
24,25	131,85
20-23	127,95
9	55,33
14	40,42
15	22,54
16	29,68
17	31,44
18	23,77
19	13,97
*	não detectado



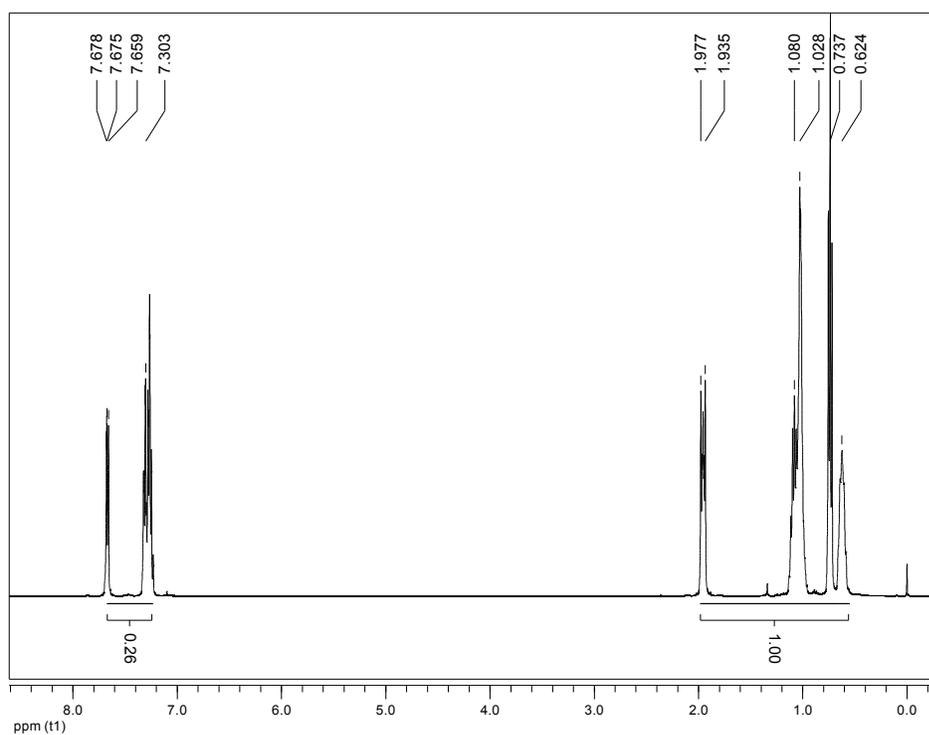
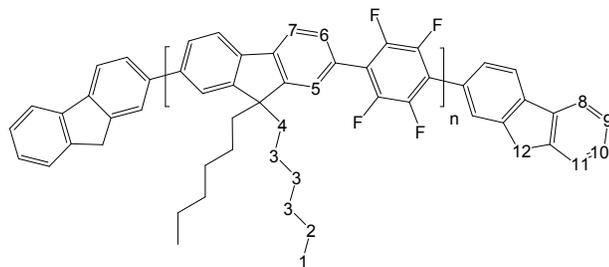


Figura 81 – Espectro RMN ^1H do PDHF-TB.

Tabela 32 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do PDHF-TB [84,90].

Nº	δ (ppm)
1	0,74
2	0,62
3	1,06
4	1,95
5-11	7,30-7,68
13	não detectado



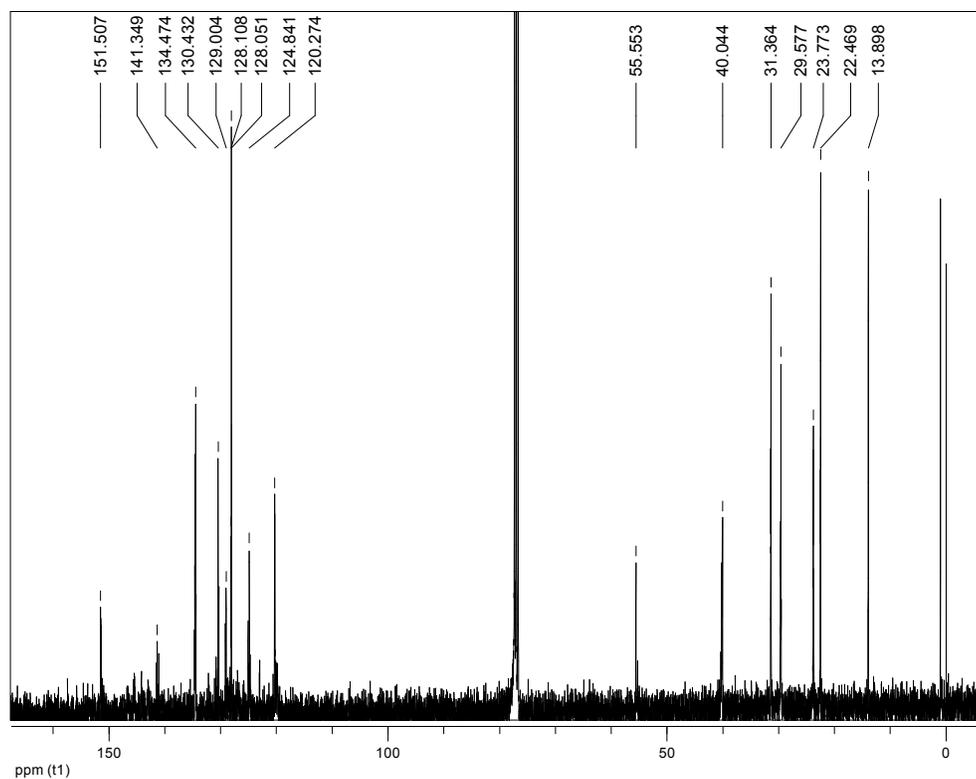
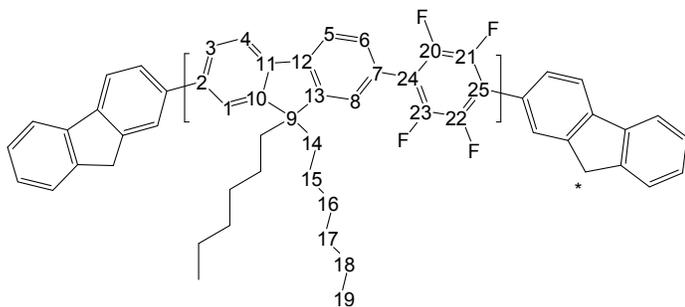


Figura 82 – Espectro RMN ^{13}C do PDHF-TB.

Tabela 33 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^{13}C do PDHF-TB [84,90].

Nº	δ (ppm)
1,8	128,07
2,7	130,43
3,6	124,84
4,5	129,00
10,13	141,35
11,12	134,47
24,25	151,51
20-23	127,95
9	55,55
14	40,04
15	22,47
16	29,56
17	31,36
18	23,77
19	13,90
*	não detectado



O espectro de RMN ^1H do PDHFTBipi, pertencente ao *Grupo 2*, está ilustrado na *Figura 83*. Na *Tabela 35*, estão listados os deslocamentos químicos e os respectivos hidrogênios da estrutura.

Conforme observado, os espectros de RMN dos polímeros foram menos estruturados e mais difíceis de analisar do que os espectro das moléculas pequenas, anteriormente caracterizadas, pois, em solução, as cadeias poliméricas assumiram diferentes conformações, devido às torções e ao enovelamento, geradas pela interação polímero/solvente. Além disso, a superestrutura dessas macromoléculas causou a degenerescência das identidades magnéticas desses núcleos, resultando na desestruturação do espectro de ressonância [11].

Os espectros de RMN ^1H , contudo, apresentaram duas regiões bem distintas, possibilitando a integração, e distinção, entre os hidrogênios aromáticos e os hidrogênios alifáticos. As razões entre esses hidrogênios foram calculadas e comparadas aos resultados experimentais, conforme indicado na *Tabela 34*.

Tabela 34 – Correlações entre os hidrogênios alifáticos e aromáticos, calculados e experimentais, para os polímeros dos *Grupos 1 e 2*.

Polímeros	$^1\text{H}_{\text{aromaticos}}$	$^1\text{H}_{\text{alifaticos}}$	$\left(\frac{^1\text{H}_{\text{aromaticos}}}{^1\text{H}_{\text{alifaticos}}}\right)_{\text{teorico}}$	$\left(\frac{^1\text{H}_{\text{aromaticos}}}{^1\text{H}_{\text{alifaticos}}}\right)_{\text{RMN}}$
PDHF	6 H	26 H	0,23	0,24
PDHF-PP	10 H	26 H	0,35	0,38
PDHF-TB	6 H	26 H	0,23	0,26
PDHDTBipi	13 H	63 H	0,20	0,22

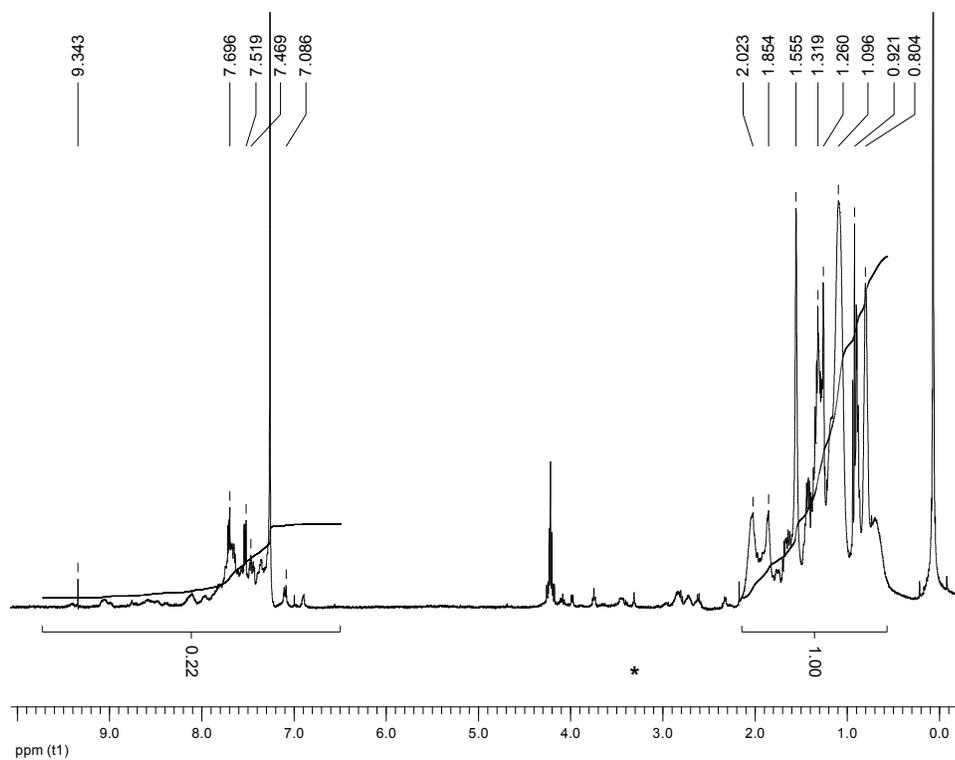


Figura 83 – Espectro RMN ^1H de PFHTBipi.

Tabela 35 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do PDHFTBipi [84,90].

N ^o	δ (ppm)
1	0,92
2	0,80
*	1,32
3	1,55
4	2,02
5-7	7,47-7,70
8	9,34
9,10	7,47-7,70
11	7,08
12	** 3,6

9.2.5. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi conduzida somente nos polímeros do *Grupo 1*.

O termograma do PDHF está ilustrado na *Figura 84*, onde foi assinalado 5% de perda de massa a 163 °C. Um processo acentuado de degradação térmica do polímero ocorreu de 288 a 500 °C, faixa de 10 a 70% de perda de massa. A degradação total do PDHF ocorreu em 650 °C.

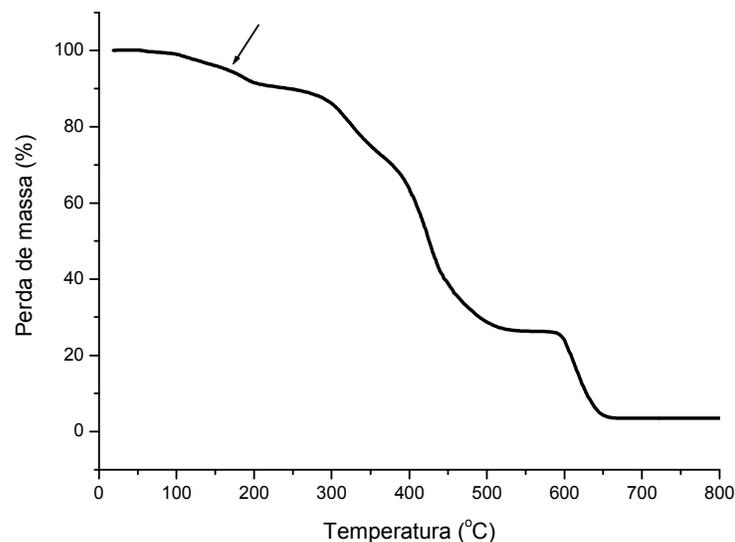


Figura 84 – Análise por TGA do PDHF. No gráfico, a seta indica o ponto de 5% de perda de massa, a 163 °C.

A análise por TGA forneceu o termograma do PDHF-PP, ilustrado na *Figura 85*, no qual foi assinalado 5% de perda de massa a 230 °C. O processo acentuado de degradação térmica do PDHF-PP ocorreu de 300 a 470 °C. A degradação total ocorreu em 660 °C. De um modo geral, a presença do anel aromático, isento de ramificações, entre as unidades DHF acrescentou estabilidade térmica ao polímero quando

comparado ao homopolímero PDHF, devido à aproximação das cadeias e maior interação entre elas.

O termograma do PDHF-TB, ilustrado na *Figura 86*, mostrou 5% de perda de massa a 320 °C. O processo de degradação acentuada ocorreu a partir de 310 até 480 °C. A degradação total ocorreu em 650 °C. Conforme era esperado, a presença dos átomos de flúor, fortemente eletronegativos, entre as unidades DHF proporcionou maior estabilidade térmica ao polímero quando comparado ao homopolímero PDHF e ao copolímero PDHF-PP, devido ao aumento da interação entre as cadeias.

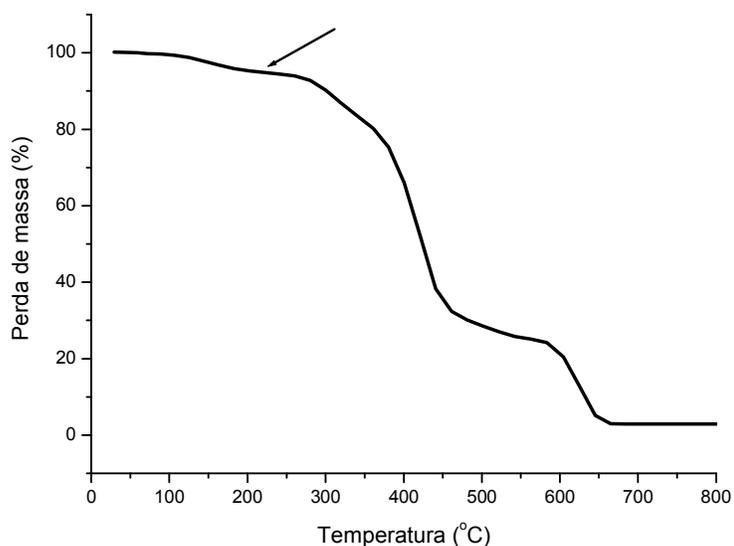


Figura 85 – Análise por TGA do PDHF-PP. No gráfico, a seta indica o ponto de 5% de perda de massa, a 230 °C.

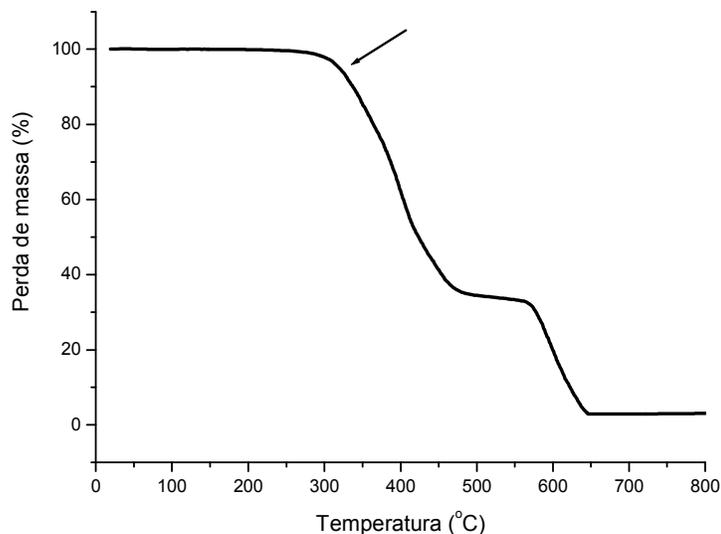


Figura 86 – Análise por TGA do PDHF-TB. No gráfico, a seta indica o ponto de 5% de perda de massa, a 320°C.

9.3. Caracterização Fotofísica e Eletro-óptica dos Polímeros

9.3.1. Absorção e Emissão

A caracterização dos polímeros do *Grupo 1* foi iniciada com a obtenção dos espectros de absorção no UV-vis e de emissão fotoluminescente, a partir de soluções diluídas, 10^{-5} mol/L em CHCl_3 , e dos filmes, depositados sobre um substrato de vidro.

Os espectros de absorção do PDHF foram idênticos para ambos, a partir da solução diluída e do filme, com um pico único em 370 nm, sem ombros, característico da transição π - π^* das moléculas. Por isso, somente uma curva foi mostrada no espectro da *Figura 87*. O formato idêntico e alargado do espectro de absorção indicou a presença dos mesmos tipos de estruturas absorvedoras de fótons, tanto no sistema

com cadeias poliméricas afastadas (solução diluída), quanto no sistema com cadeias na configuração mais próxima possível (filme).

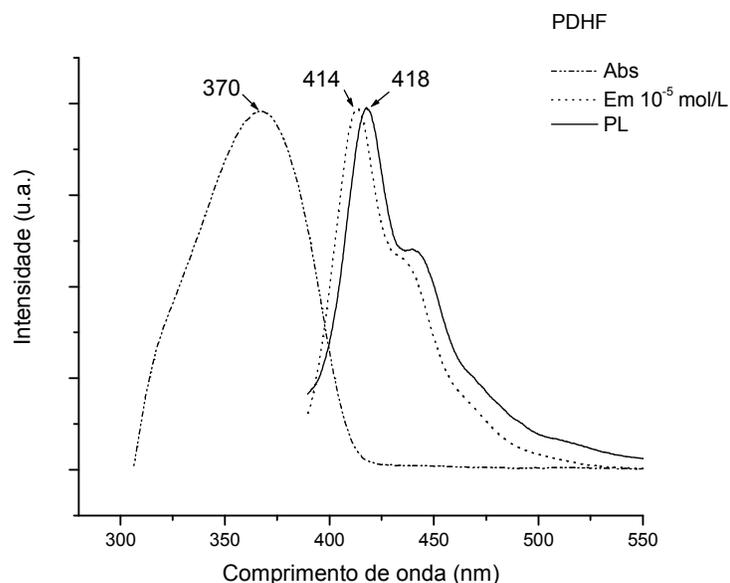


Figura 87 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHF (PL, fotoluminescência no estado sólido).

Os espectros de emissão fotoluminescente, também mostrados na *Figura 87*, foram obtidos a partir de λ_{ex} 370 nm e não se apresentaram como imagens especulares dos espectros de absorção. Os espectros, da solução diluída e do filme, apresentaram picos em 414 e 418 nm, respectivamente. O deslocamento do pico principal, em direção às regiões de menor energia do espectro, foi atribuído à forte interação entre cadeias no estado sólido. Esse efeito intercadeias, comumente notado em polímeros fotoluminescentes, pode reduzir significativamente a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO do polímero [21]. O ombro em 445 nm, presente em todos os espectros de emissão fotoluminescente, pode ser atribuído à ambas: a banda vibrônica ou a formação de excímeros, características das estruturas contendo fluoreno [94].

Os comprimentos de onda de emissão do PDHF foram referentes à cor azul no espectro visível.

Os espectros de absorção e emissão, em solução diluída e no estado sólido, do PDHF-PP, estão ilustrados na *Figura 88*.

O espectro de absorção das moléculas de PDHF-PP em solução diluída foi coincidente com o espectro no estado sólido, com máximo em 340 nm, indicando a existência de somente uma espécie absorvedora de energia no sistema.

Os espectros de emissão fotoluminescente foram obtidos a partir de λ_{ex} 340 nm e apresentaram picos em 402 e 410 nm, para a solução diluída e para o filme, respectivamente.

A emissão do PDHF-PP foi deslocada para valores de maior energia quando comparada à emissão do homopolímero PDHF. Em solução, a emissão foi deslocada 13 nm e no estado sólido 7nm. O maior valor de deslocamento foi observado na emissão da solução diluída porque as interações intercadeia nesse sistema foram fracas e o comprimento de onda de emissão, isto é, a diferença HOMO-LUMO, foi resultado, exclusivamente, das interações intracadeia e do comprimento da conjugação efetiva. No estado sólido, porém, devido à proximidade das cadeias, a diferença entre o HOMO e o LUMO foi dependente, não somente das interações intracadeia, como também das intercadeia, mais intensas nesse sistema. Essas interações, de modo conjunto, foram responsáveis pela alteração da nuvem eletrônica, facilitando o decaimento em regiões de menor energia.

A redução do comprimento da conjugação efetiva em relação ao homopolímero, PDHF, foi devido ao efeito de torção da cadeia principal exercida pelo anel aromático, aumentando o *gap* e, conseqüentemente, gerando um desvio para menores comprimentos de onda.

Os comprimentos de onda de emissão do PDHF-PP foram referentes à cor azul-violácea no espectro visível.

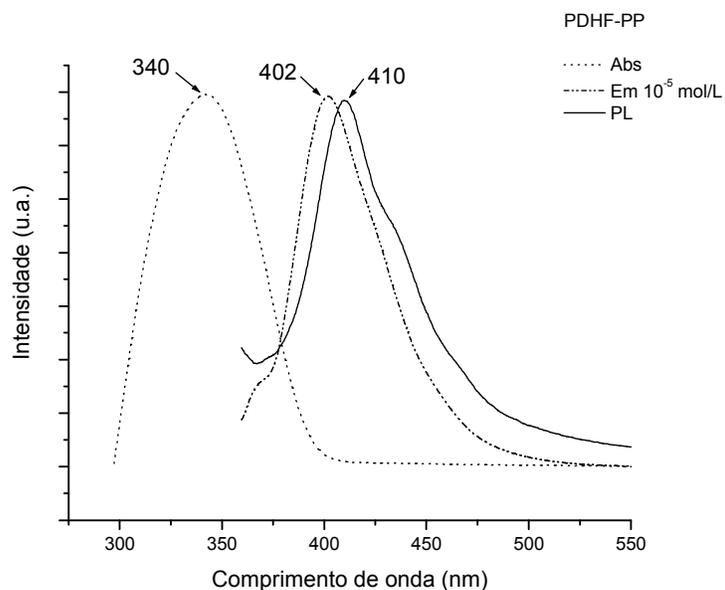


Figura 88 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHF-PP (PL, fotoluminescência no estado sólido).

Na *Figura 89* estão ilustrados os espectros de absorção e emissão, obtidos a partir da solução diluída e do filme de PDHF-TB.

O espectro de absorção das moléculas em solução diluída foi coincidente com o espectro no estado sólido com máximo em 330 nm, indicando, assim como no PDHF e no PDHF-PP, a ocorrência das mesmas espécies absorvedoras de energia.

Os espectros de emissão fotoluminescente foram obtidos a partir de λ_{ex} 330 nm com picos em 385 e 400 nm, para a solução diluída e para o filme, respectivamente. A emissão do PDHF-TB foi deslocada para valores de maior energia quando comparada à emissão do homopolímero PDHF e do copolímero PDHF-PP.

Em solução, a emissão foi deslocada 29 nm e no estado sólido 15 nm em relação ao PDHF. O maior deslocamento observado na emissão da solução diluída ocorreu pelos mesmos motivos observados na emissão do PDHF-PP. No estado sólido, porém, as interações intercadeia foram tão mais intensas, que resultaram em uma grande diferença energética existente entre o HOMO e o LUMO desse polímero.

A redução do comprimento da conjugação efetiva ocorreu devido, principalmente, ao efeito retirador de elétrons exercido pelos átomos de flúor, muito eletronegativos, introduzidos como substituinte no anel aromático, aumentando o *gap* e gerando um desvio para menores comprimentos de onda, quando comparado ao PDHF e ao PDHF-PP.

O comprimento de onda da emissão foi referente à cor azul-violácea no espectro visível.

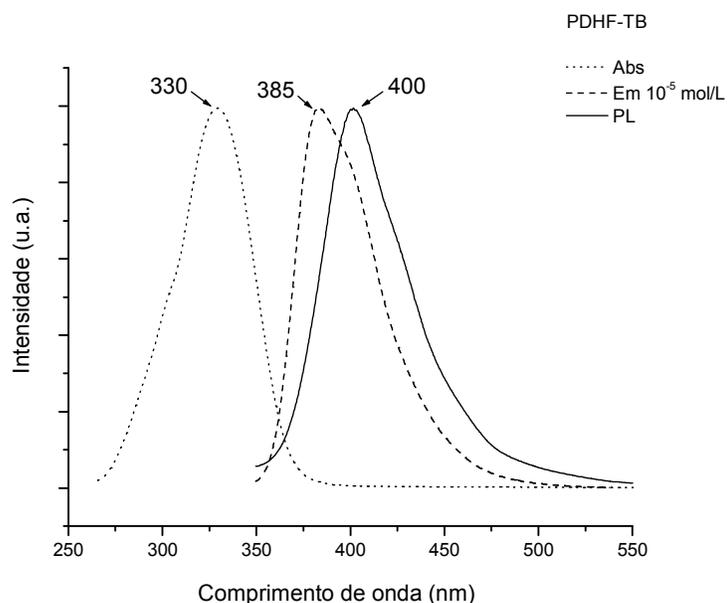


Figura 89 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHF-TB (PL, fotoluminescência no estado sólido).

A caracterização dos polímeros do *Grupo 2* foi iniciada com a obtenção dos espectros de absorção no UV-vis e de emissão fotoluminescente, a partir de soluções com diferentes diluições (10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol/L) em THF.

Os espectros de absorção e de emissão fotoluminescente do PDHFTBipi, em soluções de diferentes concentrações, está mostrado na *Figura 90*.

O pico de absorção máxima ocorreu em 380 nm e, conforme descrito anteriormente, a forma do espectro de absorção, com um pico único e largo, indicou a presença de uma espécie absorvedora de fótons nesse sistema.

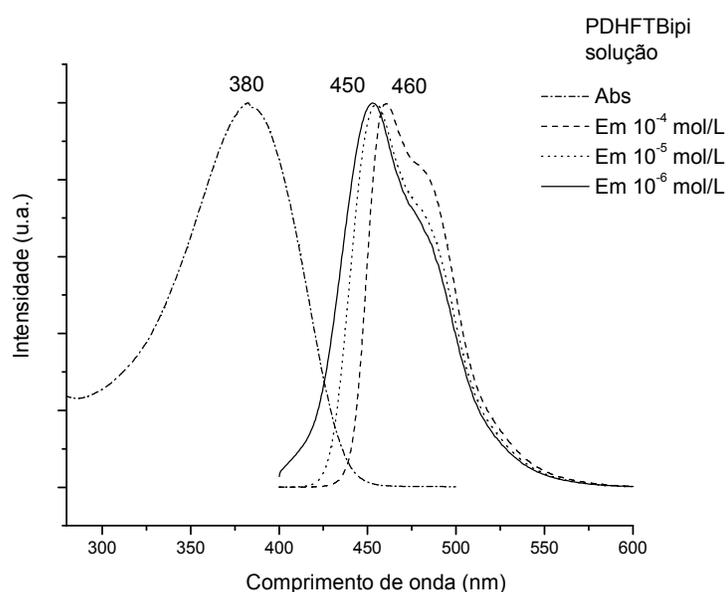


Figura 90 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHFTBipi. Soluções preparadas com THF como solvente.

O espectro de fotoluminescência das soluções diluídas (λ_{ex} 380 nm) teve seu máximo em 450 nm com um pequeno ombro em 477 nm, enquanto que a fotoluminescência da solução concentrada apresentou um deslocamento de 10 nm para regiões de menor energia, com λ_{em} em 460 nm, e a permanência do ombro em 477 nm,

indicando a formação de agregados, no estado eletrônico fundamental, ou de excímeros, devido à proximidade das cadeias nesse sistema e efeitos de filtro interno.

Na *Figura 91*, estão ilustrados os espectros de absorção e emissão do PDHFTBipi-10.

O pico de absorção máxima do PDHFTBipi-10 ocorreu em 380 nm, e o formato do espectro obtido foi bastante semelhante ao do PDHFTBipi, indicando que os cromóforos responsáveis pela absorção foram os mesmos nas duas estruturas, apesar da presença do composto coordenado de platina ligado à 10% das unidades bipiridil nas cadeias poliméricas.

Outra evidência dessa afirmação, foi a similaridade dos espectros de fotoluminescência de ambos (λ_{ex} 380 nm), com máximos em 450 e 460 nm, para a solução mais diluída e para a mais concentrada, respectivamente, com um ombro em 477 nm.

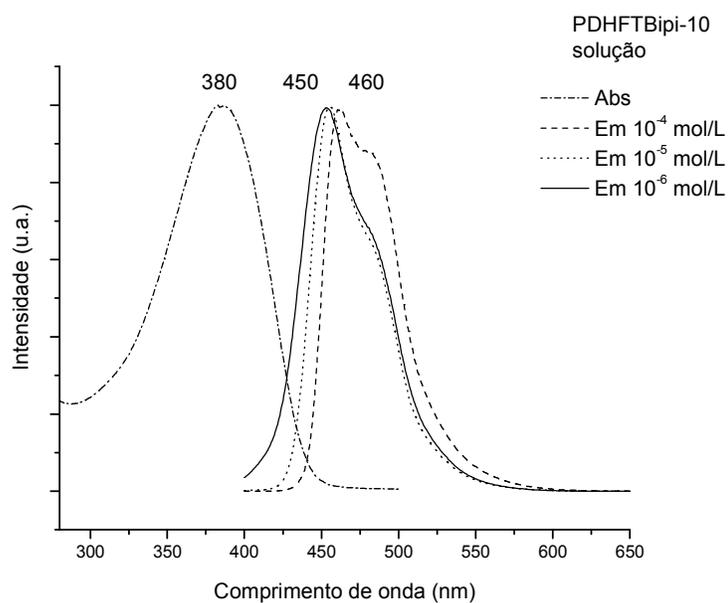


Figura 91 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHFTBipi-10. Soluções preparadas com THF como solvente.

Os espectros de absorção e de emissão do PDHFTBipi-50 foram mostrados na *Figura 92*.

O pico de absorção máxima do PDHFTBipi-50 ocorreu em 385 nm, 5 nm deslocado na direção da região de menores energias em relação aos polímeros do mesmo *Grupo* mostrados anteriormente, indicando que existiu, nessa estrutura, a mudança da espécie absorvedora desse polímero.

O espectro de fotoluminescência da solução diluída (λ_{ex} 380 nm) teve seu máximo em 450 nm com um ombro em 477 nm, muito similar aos espectros obtidos a partir das amostras anteriores. Entretanto, com a aproximação das cadeias, isto é, com o aumento da concentração da solução, ocorreu uma inversão do máximo apresentado no espectro, com pico em 480 nm e um ombro em 460 nm, indicando que, nessa concentração, ocorreu a formação de agregados, no estado eletrônico fundamental, ou de excímeros intercadeia.

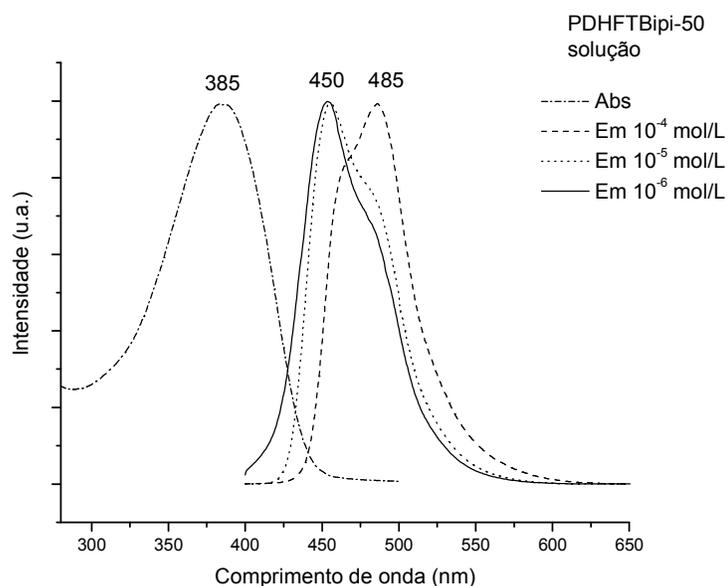


Figura 92 – Espectros normalizados de absorção e de emissão do PDHFTBipi-50. Soluções preparadas com THF como solvente.

Na *Figura 93*, foram ilustrados os espectros de absorção e de emissão do PDHFTBipi-100.

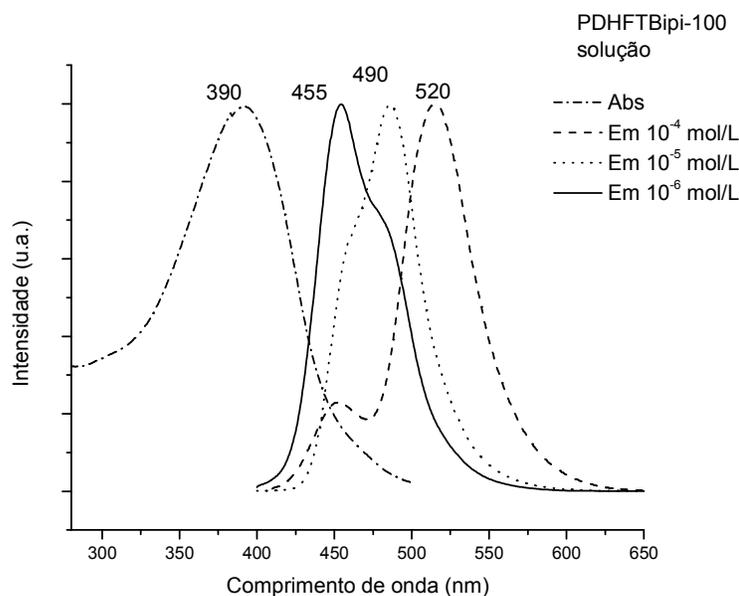


Figura 93 – Espectros normalizados de absorção e de emissão da solução do PDHFTBipi-100. Soluções preparadas com THF como solvente.

O pico de absorção máxima do PDHFTBipi-100 ocorreu em 390 nm, indicando a formação de uma nova espécie emissora na molécula.

Entretanto, o espectro de fotoluminescência da solução mais diluída (λ_{ex} 380 nm), teve seu máximo em 455 nm com um pequeno ombro em 490 nm, mostrando que, quando separados, os cromóforos dessa estrutura foram similares àqueles do polímero que não continha o composto coordenado de platina.

Na amostra de concentração intermediária, por sua vez, foi possível notar comportamento similar ao observado na amostra mais concentrada de PDHFTBipi-50, com inversão de pontos de máximo e deslocamento para regiões de menor energia, decorrente da formação de agregados moleculares ou de excímeros.

A fotoluminescência da solução mais concentrada apresentou um deslocamento de Stokes de 65 nm em relação ao pico de máximo do PDHFTBipi, λ_{em} em 520 nm, e a ocorrência de um ombro em 455 nm, indicando a evidente formação de agregados, no estado eletrônico fundamental, ou de excímeros, nesse sistema, ou ainda, fortes efeitos de transferência de carga ou mesmo de filtro interno.

A intensidade da emissão fotoluminescente diminuiu com o aumento da concentração de composto coordenado de platina nas cadeias. Pode-se concluir, então, que além da formação dos agregados ou dos excímeros, o composto de platina capturou e absorveu a energia das espécies excitadas, num processo de transferência de energia não-radiativo, conhecido como extinção ou “*quenching*”. Esse fenômeno pode ser visto a partir do decréscimo das intensidades nos espectros de emissão dos polímeros, ilustrado na *Figura 94*.

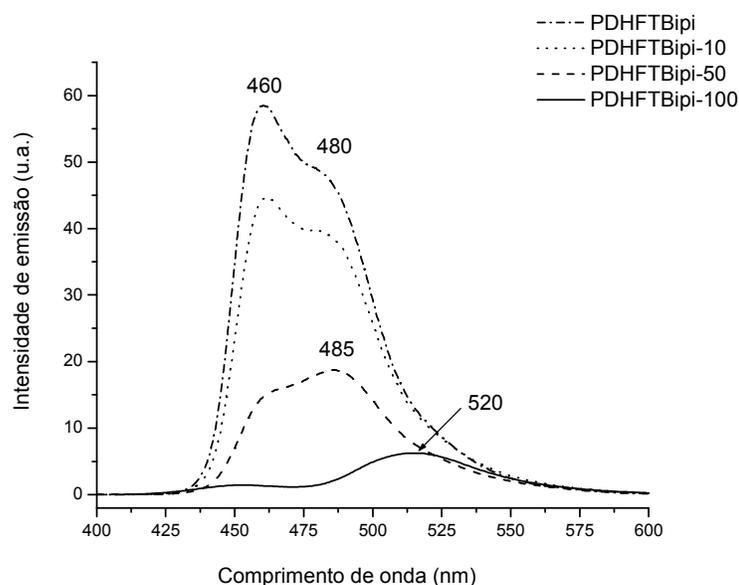


Figura 94 – Espectros de emissão das soluções de PDHFTBipi, PDHFTBipi-10, 50 e 100 (10^{-4} mol/L em THF).

Com a finalidade de investigar a absorção e a emissão provenientes da ligação coordenada formada entre as moléculas de bipyridina presentes na cadeia principal e o composto de coordenação contendo platina, foi sintetizado um padrão, o BipiPt, a partir de 2,2'-bipiridil e o CCPT_R, seguindo o mesmo procedimento descrito no item 8.4.2.

A formação da estrutura foi confirmada por determinação do ponto de fusão pelo método de Thielle [91], por cromatografia em placa delgada, bem como por espectroscopia no FTIR. Seu espectro no IV foi mostrado na *Figura 95*, com o assinalamento das bandas mais significativas, e os deslocamentos a elas associados, listados na *Tabela 36*.

Os espectros de absorção e emissão do BipiPt, em soluções de diferentes concentrações, foram ilustrados na *Figura 96*.

O pico máximo de absorção ocorreu em 285 nm, originado pelas transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$.

Os espectros de emissão fotoluminescente, coincidentemente, apresentaram formato e picos de emissão muito semelhantes aos observados para o PDHFTBipy.

A partir desses espectros, foi possível afirmar que os deslocamentos observados nos polímeros contendo composto coordenado de platina foram resultado da formação de um novo centro emissor, o qual incluiu o complexo de platina, e também de um efeito forte de transferência de carga para as unidades metálicas.

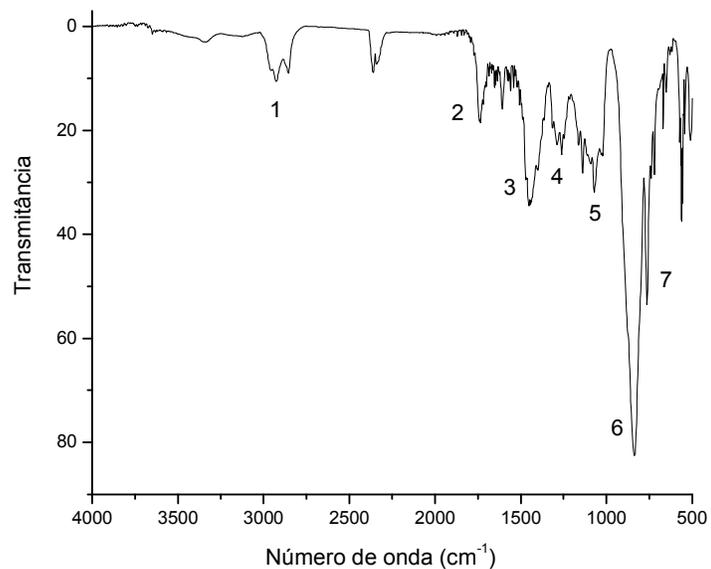


Figura 95 – FTIR do BipiPt.

Tabela 36 – Vibrações assinaladas no FTIR do BipiPt [86,90].

Região	Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
1	2927	$\nu^{\text{C-H}}$ (aromático)
2	1742	$\nu^{\text{C=N}}$ (conjugado)
3	1456	$\nu^{\text{C=C}}$
4	1260	$\delta^{\text{C=N}}$ (conjugado)
5	1069	$\nu^{\text{Pt-N}}$
6,7	835, 758	$\delta^{\text{C-H}}$ (aromático)

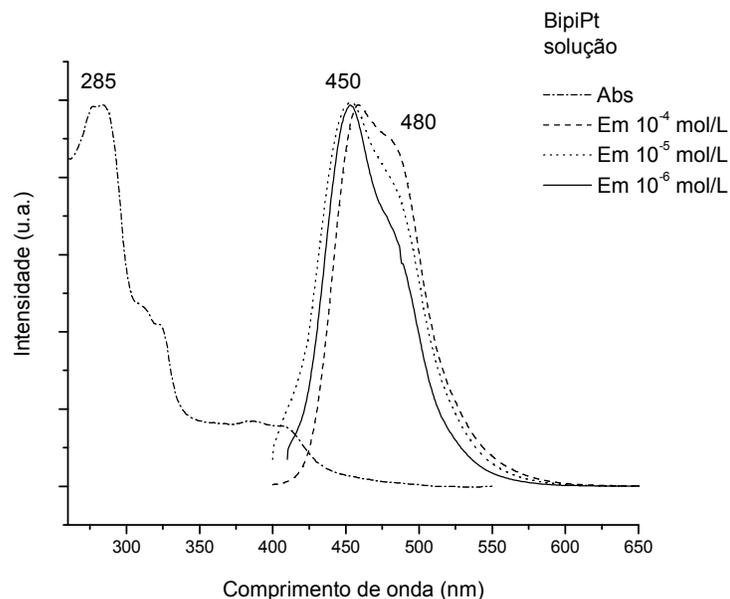


Figura 96 – Espectros normalizados de absorção e de emissão em solução do BipiPt. Soluções preparadas com THF como solvente.

Os espectros de fotoluminescência no estado sólido, mostrados na *Figura 97*, foram feitos somente com os polímeros que apresentaram características mais significativas de emissão em solução concentrada, portanto, o PDHFTBipi e o PDHFTBipi-100. A formação de agregados moleculares no estado sólido ficou bastante evidente na amostra contendo composto de platina, PDHFTBipi-100, com máximo em 550 nm, 30 nm deslocado na direção da região de menor energia, quando comparado à emissão da solução concentrada, a partir do mesmo polímero.

Com a finalidade de estudar a formação de espécies emissoras associadas no estado sólido, formadas no estado excitado ou no estado fundamental, e verificar qual a concentração mínima para que o fenômeno fosse observado, filmes depositados em vidro foram feitos a partir de soluções com concentrações variáveis de PDHFTBipy-100 em PMMA, diluídos em THF.

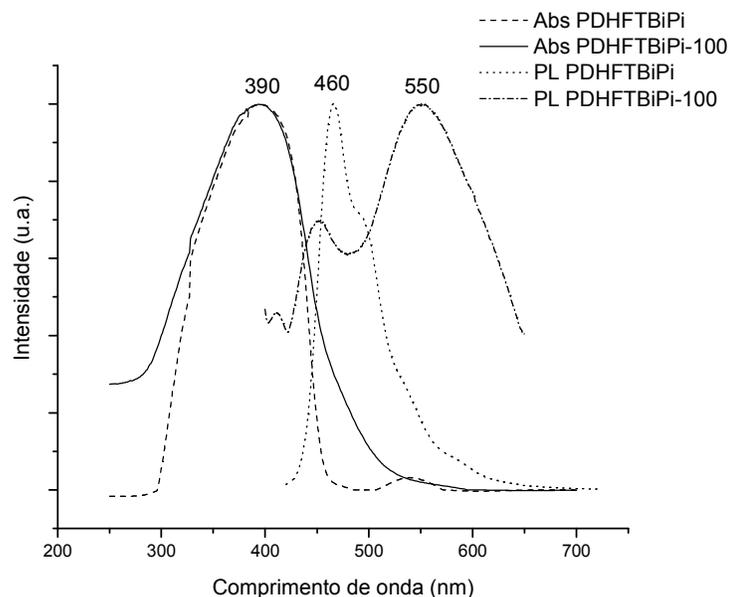


Figura 97 – Espectros normalizados de absorção e emissão no estado sólido (PL) do PDHFTBiPi e do PDHFTBiPi-100.

Os espectros de fotoluminescência obtidos desses filmes estão ilustrados na *Figura 98*. A partir deles, pode-se afirmar que a formação de agregados ocorreu quando a concentração de PDHFBipy-100 no filme foi bastante alta, mais especificamente, a partir de 70%.

Esse estudo fez-se necessário para avaliar a natureza da emissão do polímero contendo composto coordenado de platina e, de acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que ocorreu a formação de um novo centro emissor intercadeia, devido à aproximação das cadeias poliméricas.

Pode-se concluir, então, que o deslocamento do pico de máximo da emissão para regiões de menor energia ocorreu devido à formação de agregados que surgiram somente quando as cadeias poliméricas estiveram muito próximas umas das outras.

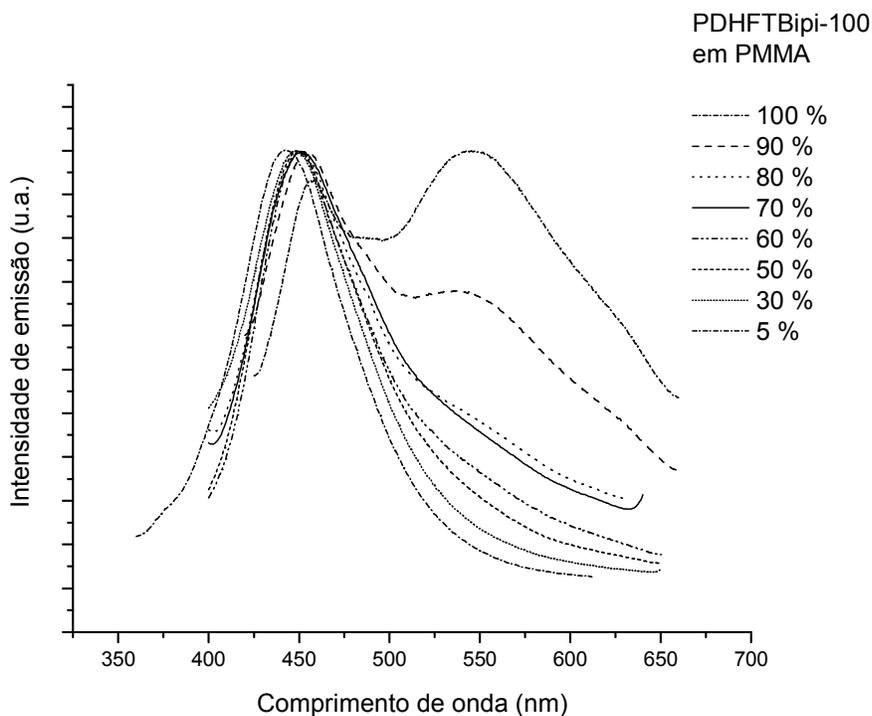


Figura 98 – Espectros normalizados de emissão fotoluminescente dos filmes contendo PDHFTBipy-100 em PMMA em diferentes concentrações.

9.3.2. Absorção e Excitação

Os espectros de excitação, ilustrados nas *Figuras 99 a 102*, foram obtidos monitorando as amostras de polímeros do *Grupo 2*, em 550 nm, à partir de soluções de concentração variável em THF, com a finalidade de estudar a natureza dos estados excitados observados nos espectros de emissão foto e eletroluminescente desses polímeros.

Ao monitorar um comprimento de onda de emissão definido, esperar-se-ia que o espectro de excitação fosse resultante da emissão de uma só espécie presente na amostra. Neste caso, os ombros e picos secundários, se existissem, deveriam ser

associados aos diferentes níveis vibrônicos da espécie emissora. Todavia, na presença de um processo de transferência de energia, a espécie monitorada seria antecipadamente excitada por outra espécie, isto é, não receberia excitação direta do feixe de luz do aparelho, mas através de emissão de fluorescência de uma outra espécie presente no sistema, resultando no surgimento de picos menos energéticos que aquele apresentado pela absorção [11,16,20].

Todos os espectros obtidos a partir das amostras PDHFTBipi, PDHFTBipi-10 e PDHFTBipi-50, ilustrados nas *Figuras 99, 100 e 101*, respectivamente, foram bastante similares, de uma maneira geral.

Comparando os espectros de excitação das soluções de maior diluição (10^{-6} mol/L), foi observado que foram idênticos entre si, indicando que as espécies emissivas presentes nas soluções mais diluídas, feitas a partir dos diferentes polímeros, foram as mesmas, com λ_{em} em torno de 390 nm. Esses espectros foram, também, bastante similares aos espectros de absorção no UV-vis, obtidos para as mesmas amostras, nas mesmas concentrações, podendo-se concluir, então, que, na situação de cadeias afastadas, as espécies contribuintes para o processo de emissão foram as mesmas que absorveram energia.

Os espectros de excitação das soluções de concentração 10^{-5} mol/L, por sua vez, também foram similares entre si, com λ_{em} em 430 nm, indicando que a espécie responsável pela emissão nos três polímeros foi a mesma, independentemente da quantidade de composto coordenado de platina inserido nas cadeias poliméricas. Verificou-se, entretanto, o deslocamento significativo dos picos de emissão em relação aos λ_{abs} , indicando a formação de estados excitados menos energéticos após a excitação primária das cadeias poliméricas, indicando a formação de espécies agregadas no estado eletrônico fundamental.

Nesses espectros, notou-se, também, a presença de um pico secundário, de menor intensidade, com λ_{em} em torno de 330 nm, atribuído ao cromóforo , predominantemente.

Já nos espectros das soluções concentradas (10^{-4} mol/L), foi possível notar o alargamento sucessivo das bases dos espectros de PDHFTBipi-10 e de PDHFTBipi-50 (λ_{em} em 485 nm, assinalados com as setas) com o aumento do percentual de composto de platina nas cadeias. Isso indicou que o número de elementos que emitem energia na região de 485 nm aumentou com a inclusão de composto de platina ligado às cadeias, sugerindo a formação de novas espécies emissoras, das quais as unidades de composto de platina foram participantes.

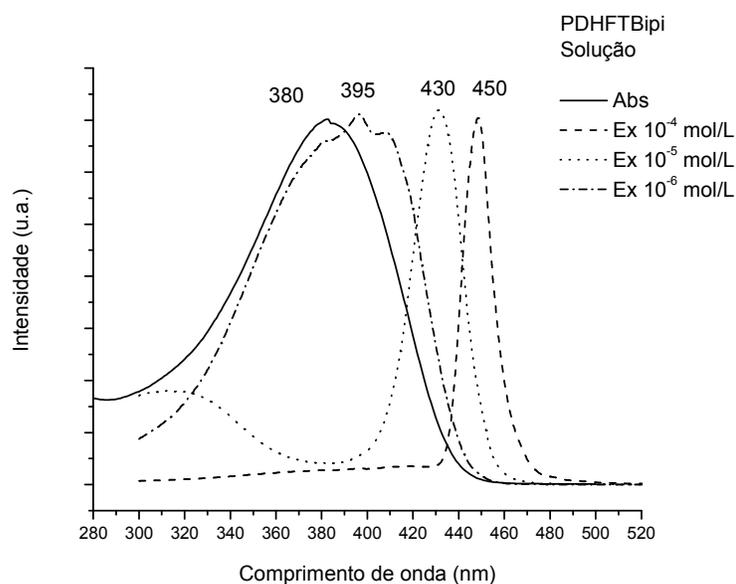


Figura 99 – Espectros normalizados de absorção e excitação ($\lambda_{em} = 550$ nm) das soluções de PDHFTBipi em THF (10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol/L).

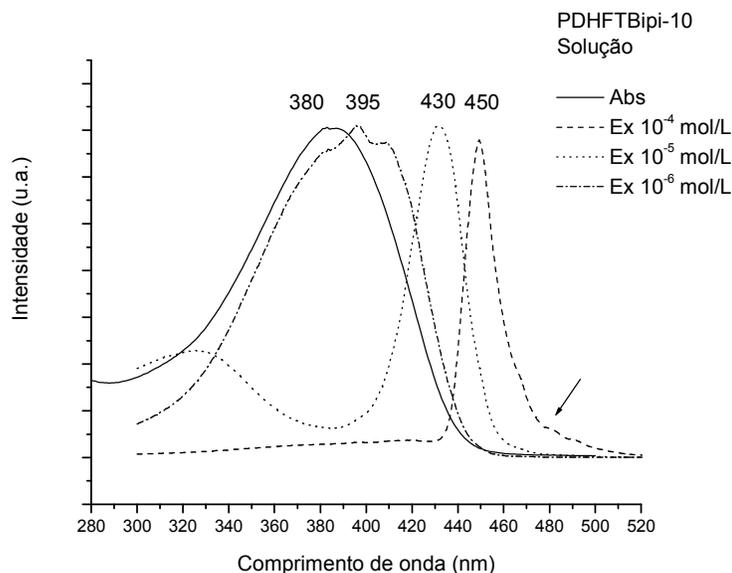


Figura 100 – Espectros normalizados de absorção e excitação ($\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$) das soluções de PDHFTBipi-10 em THF (10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol/L). A seta indica o ponto no qual se notou o alargamento da base espectral.

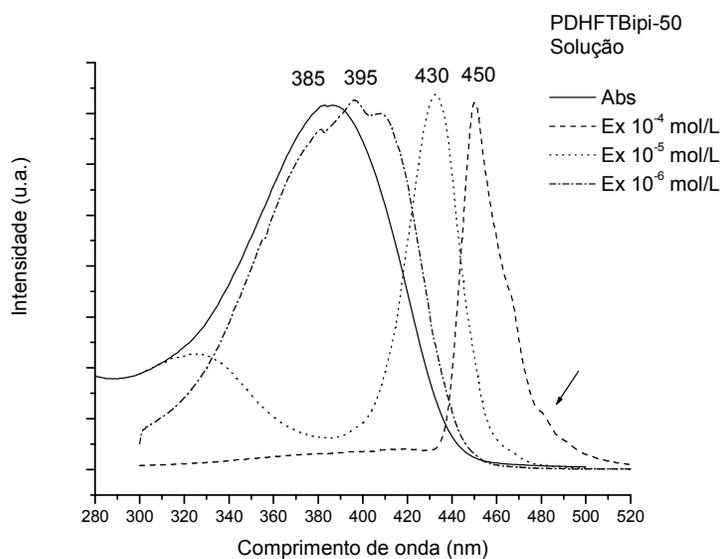


Figura 101 – Espectros normalizados de absorção e excitação ($\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$) das soluções de PDHFTBipi-50 em THF (10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol/L). A seta indica o ponto no qual se notou o alargamento da base espectral.

Na *Figura 102*, os espectros de excitação do PDHFTBipi-100 foram obtidos a partir do monitoramento das soluções nos mesmos 550 nm.

O espectro da solução diluída (10^{-6} mol/L) apresentou o mesmo perfil dos espectros obtidos a partir da excitação das amostras anteriormente citadas, ilustrados nas *Figuras 99 a 101*, com λ_{em} em torno de 400 nm, indicando que, numa situação de cadeias afastadas o composto de platina não participou do processo de emissão, mesmo estando ligado à todas as unidades bipyridil desse polímero.

Com o aumento da concentração da solução, e, conseqüentemente, de composto de platina na amostra, percebeu-se que aquele alargamento da base, observado nos espectros do PDHFTBipi-10 e do PDHFTBipi-50, tornou-se, praticamente, um ombro no espectro de excitação da solução 10^{-5} mol/L, e um pico bem definido no espectro da solução 10^{-4} mol/L, indicando a emissão das novas estruturas agregadas formadas no estado excitado, predominantemente.

Ainda no espectro de excitação da solução 10^{-5} mol/L, notou-se o aumento da intensidade do pico secundário, λ_{em} em torno de 330 nm, atribuído à emissão do cromóforo isolado, esse aumento relativo apresentado na curva normalizada, pode fornecer uma idéia equivocada de que o número de elementos que sofreram esse tipo de transição na solução passou a ser maior.

A intensidade e o número de elementos envolvidos nessa transição, não aumentou, mas sim, passou a ser significativo quando comparado à emissão principal, em λ_{em} 430 nm, que teve sua intensidade reduzida, devido ao aumento da população das novas espécies emissoras contendo composto coordenado de platina, com λ_{em} 485 nm, que atuaram como sítios de extinção de emissão radiativa.

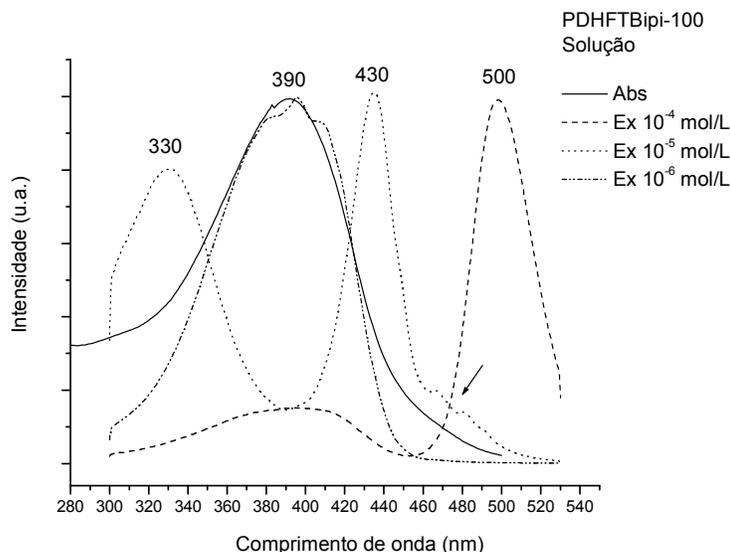


Figura 102 – Espectros normalizados de absorção e excitação ($\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$) das soluções de PDHFTBipi-100 em THF (10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol/L). A seta indica o ponto no qual se notou o alargamento da base espectral.

Da mesma forma, foi observado um pico secundário na curva de excitação da solução mais concentrada, em λ_{em} 390 nm, resultante da emissão das poucas estruturas excitadas formadas sem a participação das unidades de composto de platina. Vale ressaltar que esse pico somente foi notado devido à baixa intensidade luminosa do pico principal, em λ_{em} 500 nm, ocasionada pela extinção dos *éxcitons* através de fenômenos de transferência de energia não radiativas, pelos sítios contendo platina. O fenômeno de extinção dos *éxcitons* pelos sítios contendo platina foi observado nos espectros de emissão fotoluminescente, ilustrado na *Figura 94*.

Os espectros de excitação dos polímeros PDHFTBipi e PDHFTBipi-100 no estado sólido, bem como o de BipiPt em solução concentrada, são mostrados na *Figura 103*.

No espectro de excitação da amostra polimérica contendo platina, pode-se encontrar espécies excitadas similares, não somente às da amostra polimérica sem o composto coordenado, como também, àquelas formadas pela unidade biperidil + composto coordenado de platina, presentes na cadeia polimérica. Isso indicou que, na estrutura polimérica PDHFTBipi-100, no estado sólido, as espécies responsáveis pela emissão foram resultantes da união de estados excitados formados pelas interações que ocorreram na cadeia polimérica principal, com o envolvimento do composto de coordenação ligado a ela.

Como excímeros não podem ser diretamente excitados [20], os espectros de excitação mostraram emissões provenientes dos agregados no estado fundamental, que foram promovidos ao estado excitado e depois decaíram. Isso ficou evidente no espectro de absorção da *Figura 97*, onde notou-se a presença de um pico sutil a 550 nm, próximo ao local onde a amostra foi monitorada.

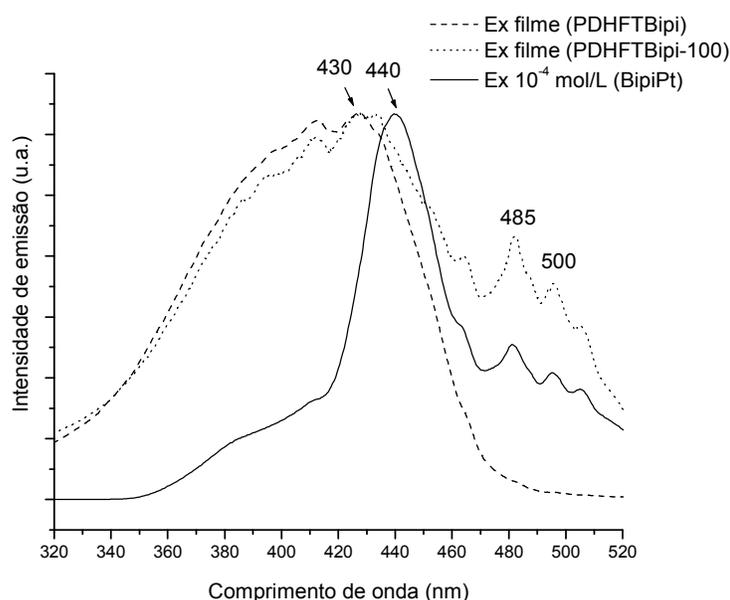


Figura 103 – Espectros normalizados de excitação ($\lambda_{em} = 550$ nm) da solução de BipiPt em THF (10^{-4} mol/L) e dos filmes de PDHFTBipi e PDHFTBipi-100.

9.3.3. Eletroluminescência

O diodos produzidos a partir dos polímeros do *Grupo 1* foram construídos segundo o procedimento descrito no item 8.5.1, resultando em dispositivos com a seguinte arquitetura: ITO/PEDOT:PSS/polímero/Ca/Al.

O espectro EL do PDHF, mostrado na *Figura 104*, apresentou um deslocamento bastante significativo para regiões de menor energia, quando comparado à PL, com pico de emissão EL, λ_{em} 488 nm, e ombros em 428, 452 e 580 nm. Esse fenômeno foi também observado e reportado por outros grupos de pesquisa [52,95,96].

O pico principal de emissão EL do polímero, entretanto, foi correlacionado à 428 nm e tanto os ombros, em 452 e 580 nm, como o pico de máximo, em 488 nm, foram atribuídos ao decaimento radiativo dos agregados ou dos excímeros intercadeias, formados pelo estímulo elétrico ao qual o diodo foi submetido.

O fenômeno do deslocamento do pico de emissão EL, para regiões de menor energia, quando comparado ao pico de emissão PL, foi observado em todos os espectros EL dos diodos construídos a partir dos polímeros sintetizados.

Sabe-se que a eficiência luminescente no estado sólido, de maneira geral, tende a ser menor que aquela medida para moléculas isoladas, devido à migração do *éxciton* para lugares de extinção e às interações intercadeia, que produziram estados excitados de menor energia [21].

A diferença existente entre espectros de PL e EL, embora fossem ambos obtidos a partir da emissão no estado sólido, deveu-se à natureza e aos mecanismos envolvidos na geração dos estados excitados, que puderam ser formados à partir de excitação direta (fótons) ou de recombinação de cargas eletrônicas na camada

polimérica, além disso, cada tipo de excitação pode gerar um tamanho de conjugação particular.

Quando espécies excitadas foram formadas, ocorreu um processo de relaxação que estabilizou a nova orientação bipolar. Se os processos de recombinação e emissão fossem mais lentos que àqueles de reorientação em ambos, tanto PL como EL seriam provenientes do mesmo estado vibrônico e teriam valores de energia muito próximos. Essa similaridade espectral, entretanto, foi pouco observada, pois a velocidade desses processos foi dependente da espessura dos filmes e, no caso da emissão EL, foi também fortemente influenciada pelos efeitos das interfaces, resultando em diferentes condições para reorientação e, conseqüentemente, diferentes tamanhos de segmentos cromofóricos envolvidos em cada tipo de processo.

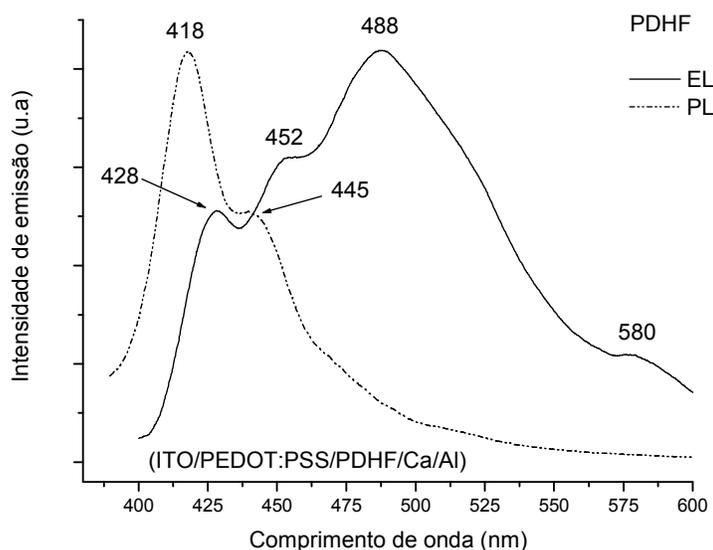


Figura 104 – Espectro de emissão EL do dispositivo feito a partir de PDHF (ITO/PEDOT:PSS/PDHF/Ca/Al).

O espectro EL do PDHF-PP, mostrado na Figura 105, apresentou deslocamento para menor energia quando comparado sua emissão PL (cujo pico de máximo ocorreu

em 410 nm). Esse deslocamento foi atribuído não somente aos motivos descritos anteriormente, mas também, à presença de diferentes zonas de emissão no filme polimérico.

A extensão da emissão nas regiões de baixas energias foi atribuída aos defeitos na camada emissiva de polímero, que agiram como novos centros de recombinação, nos quais os *éxcitons* decaíram radiativamente com energia bastante diferente da emissão da cadeia principal.

Diferente do homopolímero, a curva de emissão EL do PDHF-PP apresentou pico único, não sendo possível apontar a emissão proveniente de excímeros ou exciplexos formados pela passagem de corrente elétrica no filme polimérico, sugerindo que a presença do anel na cadeia polimérica impediu a formação destas estruturas moleculares.

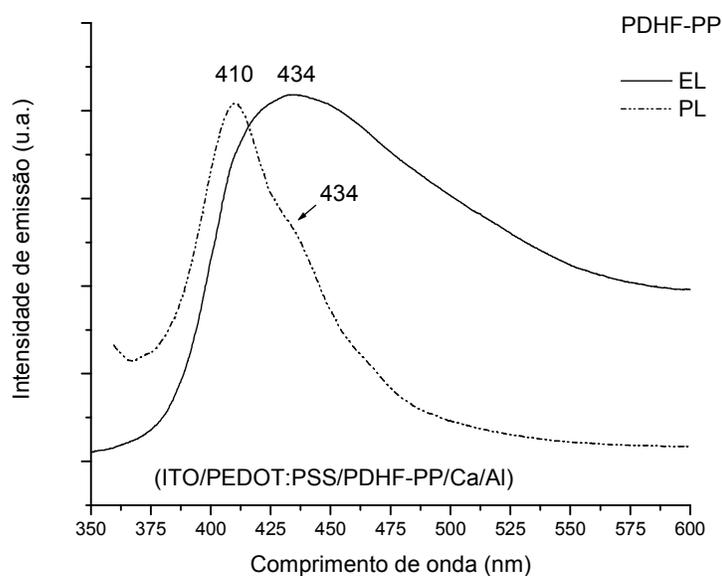


Figura 105 – Espectro de emissão EL do dispositivo feito a partir de PDHF-PP (ITO/PEDOT:PSS/PDHF-PP/Ca/Al).

O espectro de emissão EL do PDHF-TB, ilustrado na *Figura 106*, apresentou um pico de máximo em 428 nm, deslocado para regiões de menor energia quando comparado ao pico apresentado na emissão PL. Esse deslocamento foi igualmente atribuído à presença de diferentes zonas de emissão no filme polimérico [26].

No espectro de EL do PDHF-TB, foi possível observar uma extensão da emissão nas regiões de baixas energias, idêntica àquela observada no espectro EL do PDHF-PP, que foi igualmente atribuída aos defeitos na camada emissiva de polímero, que agiu como novos centros de recombinação, dos quais os *éxcitons* decaíram radiativamente com energias bastante diferentes da emissão da cadeia principal.

Semelhantemente ao copolímero PDHF-PP, na curva de emissão EL do PDHF-TB, que apresentou um pico único em 428 nm, não houve evidência da emissão de excímeros ou exciplexos, o que sugeriu que a presença dos átomos de flúor, entre unidades fluorenil, também impediram a formação destes agregados moleculares.

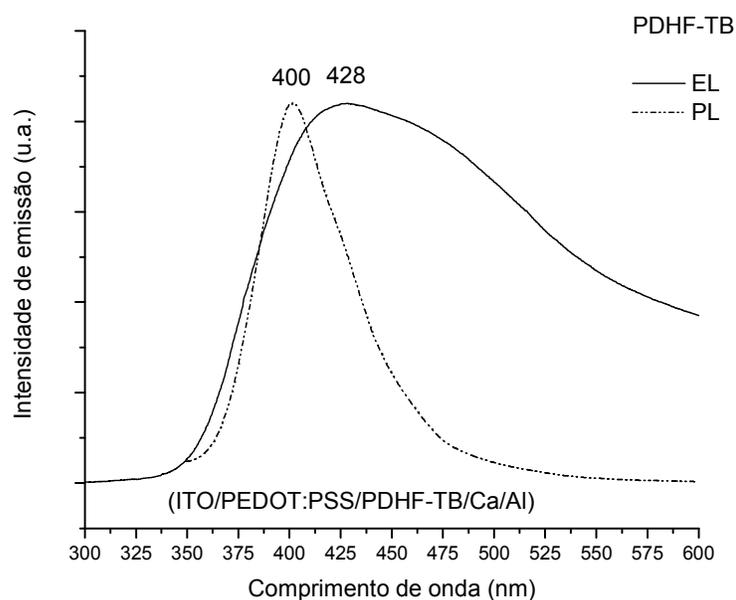


Figura 106 – Espectro de emissão EL do dispositivo feito a partir de PDHF-TB (ITO/PEDOT:PSS/PDHF-TB/Ca/Al).

O diodos produzidos a partir dos polímeros do *Grupo 2* foram construídos segundo o procedimento descrito no item 8.5.2, resultando em dispositivos com a seguinte arquitetura simplificada: ITO/polímero/Al.

Os espectros de emissão EL dos polímeros PDHFTBipi, PDHFTBipi-10, 50 e 100 foram mostrados na *Figura 107*.

Os espectros de emissão EL do PDHFTBipi e PDHFTBipi-10, emitindo luz na cor azul, assemelharam-se aos seus respectivos espectros de solução concentrada, com um deslocamento de 10 nm, bastante comum devido à origem do estímulo recebido pelo polímero, conforme explicado anteriormente. Os ombros, entretanto, apareceram em 550 nm, indicando que houve a formação de um excímero ou de um agregado, no estado fundamental ou excitado, quando a cadeia polimérica foi estimulada eletronicamente.

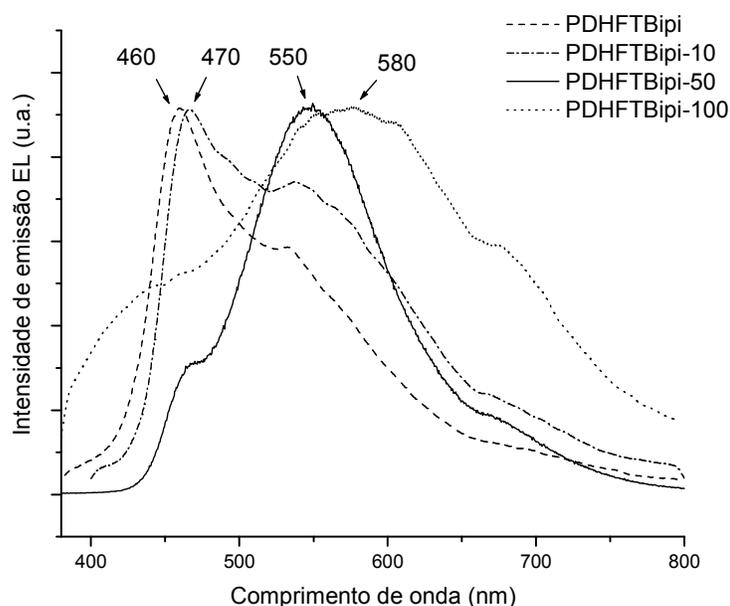


Figura 107 – Espectros normalizados de emissão EL dos dispositivos feitos a partir de PDHFTBipi, PDHFTBipi-10, PDHFTBipi-50 e PDHFTBipi-100 (ITO/polímero/Al).

O espectro de emissão EL do PDHFTBipi-50, por sua vez, foi bastante alargado com pico máximo em 550 nm. A emissão observada teve cor verde-amarelada.

Conforme foi observado no espectro de emissão da solução concentrada desse polímero, repetiu-se o fenômeno da inversão dos picos, reforçando a sugestão que, nessa concentração, os estados excitados se formaram entre as cadeias poliméricas, predominantemente, e envolveram unidades de composto coordenado de platina.

Finalmente, no espectro de emissão EL obtido a partir do PDHFTBipi-100, o pico máximo de emissão foi observado em 580 nm, com ombros em 460 e 670 nm, e a emissão do dispositivo foi na cor alaranjada. A análise desse espectro evidenciou que a formação dos agregados intercadeia, contendo composto de platina, foi responsável pelo deslocamento no pico de emissão do polímero.

Seu espectro EL se assemelha ao seu espectro de fotoluminescência no estado sólido com um deslocamento de 30 nm, dada a natureza do estímulo recebido pela amostra.

9.3.4. Desempenho Eletrônico dos Diodos Poliméricos

Os valores de densidade de corrente, comparados aos de tensão aplicada aos dispositivos, feitos a partir dos polímeros do *Grupo 1*, estão mostrados nas *Figura 108 a 110*.

No dispositivo construído a partir de PDHF, a voltagem mínima para o início da injeção de cargas foi próximo de 8 V. O brilho máximo foi de 11 cd/m² em 13 V.

O desempenho eletrônico do PLED, construído a partir de PDHF-PP como camada emissora, foi superior àquele feito a partir de PDHF, ilustrado na *Figura 109*.

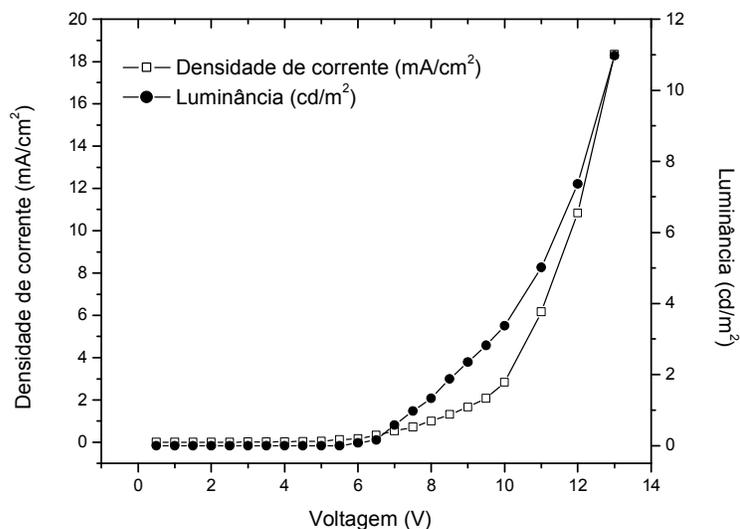


Figura 108 – Características de densidade de corrente e de luminância em função da tensão aplicada no diodo construído a partir de PDHF (ITO/PEDOT:PSS/PDHF/Ca/Al).

A voltagem mínima para o início de injeção de cargas eletrônicas no diodo de PDHF-PP foi em torno de 6 V. A diminuição da voltagem mínima, quando comparada àquela do PDHF, ocorreu devido à contribuição dos dipolos interfaciais, introduzidos pela presença do anel aromático na cadeia principal, que facilitaram a injeção de cargas no polímero.

Os valores da densidade de corrente máxima suportada, 130 mA/cm^2 , e do brilho máximo emitido pelo dispositivo, 50 cd/m^2 em 8 V, foram sete e quatro vezes maiores, respectivamente, que àqueles obtidos à partir do PDHF.

O diodo construído a partir de PDHF-TB foi notadamente superior àqueles montados a partir de PDHF e PDHF-PP. Suas características eletrônicas foram mostradas na *Figura 110*.

A voltagem mínima para o início da injeção de cargas na camada polimérica foi de 4 V e o valor da densidade de corrente máxima, 500 mA/cm^2 , foi cerca de vinte e cinco vezes maior que àquela suportada pelo dispositivo feito a partir de PDHF.

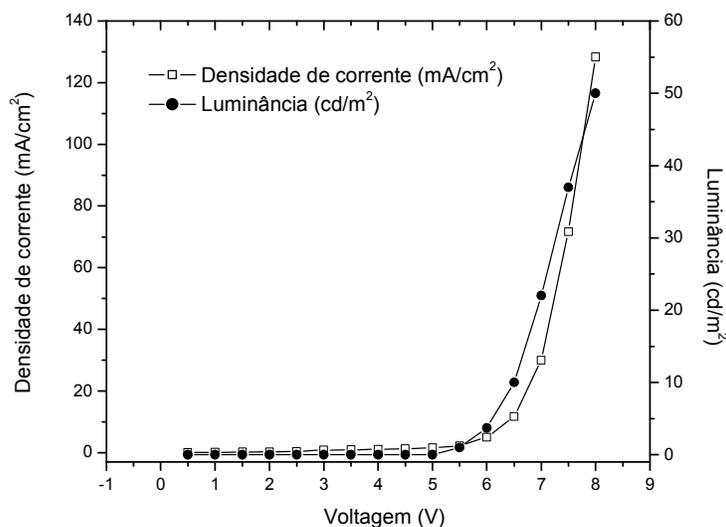


Figura 109 – Características de densidade de corrente e de luminância em função da tensão aplicada no diodo construído a partir de PDHF-PP (ITO/PEDOT:PSS/PDHF-PP/Ca/Al).

Os baixos valores de voltagem encontrados, tanto na curva de densidade de corrente por voltagem, quanto na de luminância pela voltagem, e a ausência de emissão de agregados ou de excímeros no espectro de EL, demonstram que a barreira de potencial para injeção de cargas é menor e a eficiência de decaimento radiativo é maior no diodos fabricados a partir de PDHF-TB que naqueles feitos a partir de homopolímero, PDHF, e de copolímero, PDHF-PP.

Para que o polímero eletroluminescente fosse considerado eficiente, foi necessário que seu diodo apresentasse baixas barreiras de potencial na interface dos eletrodos, balanceada injeção de cargas (elétrons e buracos), para a formação dos

éxcitons, e alto rendimento quântico de emissão desses *éxcitons* formados. Dessa forma, o baixo valor de luminância, obtido a partir do diodo de PDHF-TB, atribuído ao desbalanceamento de injeção de elétrons e buracos na camada polimérica, não o classifica como ineficiente, pois esse problema poderia ser contornado com a simples troca de cátodo ou de HTL.

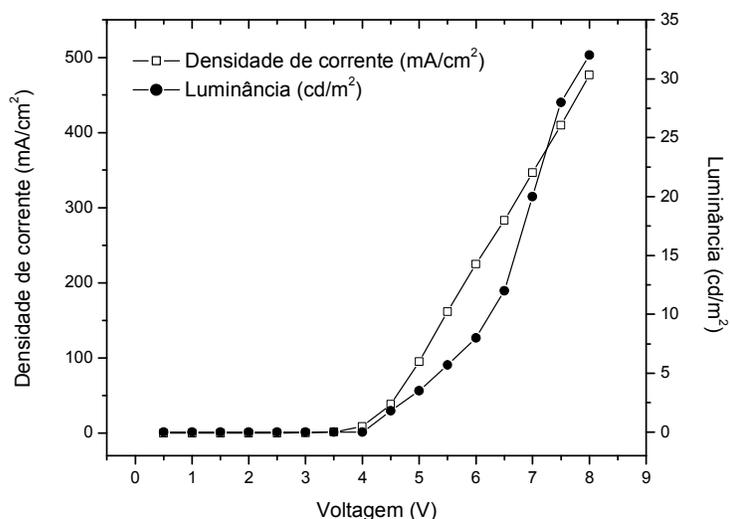


Figura 110 – Características de densidade de corrente e de luminância em função da tensão aplicada no diodo construído a partir de PDHF-TB (ITO/PEDOT:PSS/PDHF-TB/Ca/Al).

Dessa forma, a inserção dos átomos de flúor, bastante eletronegativos, na cadeia polimérica, mostrou-se uma estratégia bastante eficiente na produção de diodos poliméricos emissores de luz azul eletronicamente econômicos e eficientes.

Os valores de densidade de corrente, comparados aos de tensão aplicada aos dispositivos, fabricados a partir dos polímeros do *Grupo 2*, foram mostrados nas *Figura 111 e 112*.

Os valores das densidades de corrente máxima suportadas foram 18 e 50 mA/cm², do brilho máximo emitido pelos dispositivos, 33 e 24 cd/m² em 24 e 15 V, e a voltagem mínima para o início de injeção de cargas eletrônicas nos diodos foram 23 e 11 V para o PDHFTBipi e PDHFTBipi-100, respectivamente.

A partir da observação desses valores, foi possível perceber que a presença do metal na cadeia polimérica melhorou significativamente o desempenho do polímero quanto à voltagem, na qual se iniciou o processo de emissão luminosa, e à densidade de corrente máxima suportada pelo diodo.

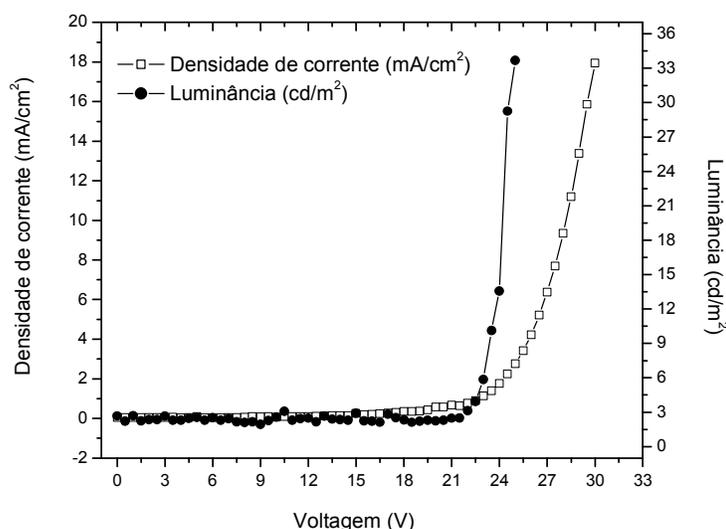


Figura 111 – Características de densidade de corrente e de luminância em função da tensão aplicada no diodo construído a partir de PDHFTBipi (ITO/PDHFTBipy/Al).

A intensidade da emissão eletroluminescente, entretanto, foi menor, indicando que, além de melhorar a capacidade de injeção e transporte de cargas na camada polimérica, o composto de platina capturou e absorveu a energia das espécies excitadas, num processo conhecido como extinção ou “*quenching*”, observado também no fenômeno de emissão fotoluminescente desses polímeros.

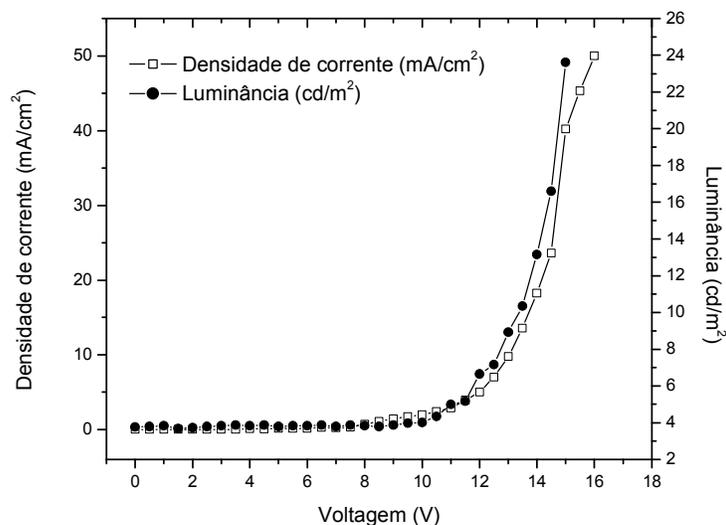


Figura 112 – Características de densidade de corrente e de luminância em função da tensão aplicada no diodo construído a partir de PDHFTBipi-100 (ITO/PDHFTBipi-100/Al).

9.3.5. Caracterização Eletroquímica

Conforme citado anteriormente, um fator crítico na obtenção de PLEDs, com emissão luminosa na região azul do espectro visível, é o planejamento de uma arquitetura para os diodos que permita sua máxima eficiência luminosa e a injeção de cargas à baixas voltagens. A emissão de luz azul está associada a um grande valor para o *gap*, implicando em grandes barreiras para injeção de cargas na camada polimérica.

Métodos para a determinação dessas barreiras são importantes porque permitem a escolha dos melhores eletrodos e das camadas transportadoras mais apropriadas, aumentando o desempenho dos diodos.

Voltametria cíclica é um método eletroquímico dinâmico no qual o potencial aplicado a uma célula eletroquímica é escaneado e quaisquer mudanças de corrente elétrica na célula de trabalho são monitoradas, gerando um voltamograma cíclico das propriedades de redução e oxidação do material sendo estudado.

A caracterização eletroquímica, através de técnicas de voltametria cíclica, foi conduzida somente para os polímeros do *Grupo 1*, e teve a intenção de investigar a influência da inserção de unidades *p*-fenileno e tetrafluorobenzeno nas cadeias poliméricas, sob um aspecto interfacial de energias.

Na *Figura 113* foram ilustrados os voltamogramas cíclicos dos polímeros PDHF, PDHF-PP e PDHF-TB. A célula eletroquímica utilizada foi constituída de três eletrodos, sendo um eletrodo de platina (trabalho), um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os filmes poliméricos foram depositados sobre a superfície do eletrodo de trabalho através do método de vazamento (“*casting*”). As medidas foram realizadas a uma velocidade de 50 mV/s em acetonitrila/LiClO₄ 0,5 mol/L. O eletrólito foi permanentemente desoxigenado durante cada varredura.

A partir da observação dos voltamogramas, foram encontrados os potenciais dos picos de redução, E_{red} , e oxidação, E_{ox} , para as células de PDHF e o PDHF-PP. O potencial do pico de redução da célula de PDHF-TB, entretanto, não pode ser determinado, pois houve o processo de redução do solvente antes que a redução do polímero pudesse ser verificada.

Também a partir dos voltamogramas, foi possível estimar o potencial de ionização (energia mínima requerida para arrancar um elétron de um átomo), I_p , e a eletroafinidade (facilidade que um átomo tem de receber um elétron libertando, assim, energia), E_a , através de uma relação empírica baseada em uma detalhada comparação entre cálculos hamiltonianos de valência efetiva e medidas eletroquímicas

experimentais, na qual $E_a = (E'_{red} + 4,4) \text{ eV}$ e $I_p = (E'_{ox} + 4,4) \text{ eV}$, onde E'_{red} e E'_{ox} foram, respectivamente, os potenciais de início da redução e da oxidação relativas ao eletrodo de referência [97]. Esses potenciais foram obtidos pelas mudanças impostas nas células de trabalho e podem ser visualizados pelas mudanças apresentadas nas curvas da *Figura 113*.

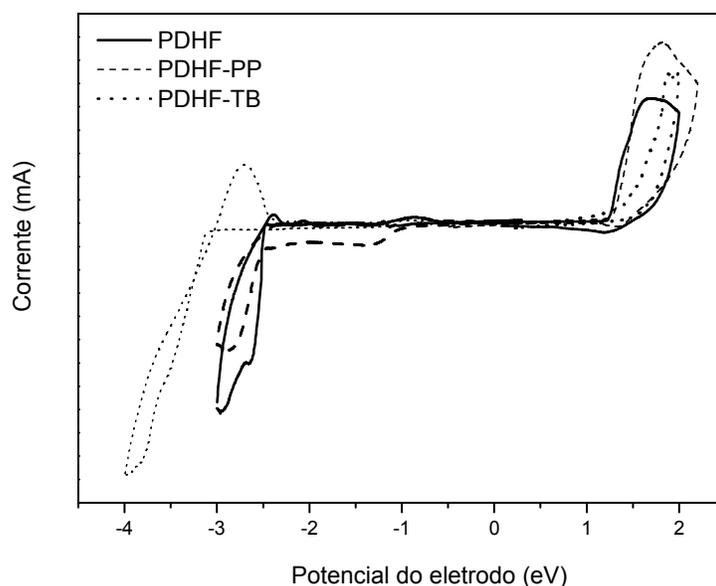


Figura 113 – Voltamogramas cíclicos dos filmes feitos a partir dos polímeros do Grupo 1. Velocidade de varredura: 50 mV/s.

O uso de potenciais de início de atividade eletrônica, em lugar dos valores dos picos, fornecem valores que representam o E_a máximo e o I_p mínimo para uma amostra típica, contendo um grupo heterogêneo de cadeias poliméricas. Geralmente, esses valores se tornam maiores com o aumento do tamanho das cadeias poliméricas, pois essas podem ter conjugação mais estendida e estar livres de defeitos eletrônicos ocasionados pela limitação da conjugação [98].

Na ausência de uma medida direta do potencial de redução, foi possível estimar o valor de E_a através da subtração do valor da energia de *gap* óptico, E_g , do valor de I_p , determinado eletroquimicamente. O valor de E_g foi, então, obtido a partir da curva de absorção do polímero em estudo pela relação: $E_g = 1242/\lambda_0$, onde λ_0 foi o maior comprimento de onda no qual foi detectada atividade de absorção molecular [98].

É reportado, entretanto, que essa manobra não fornece uma boa estimativa do valor de E_a , pois existem efeitos de dipolos interfaciais, resultantes da injeção de cargas nos diodos poliméricos, que devem ser considerados nas interpretações das barreiras energéticas e, tais efeitos, são negligenciados quando se estima o valor da eletroafinidade a partir do espectro de absorção óptica do polímero [98].

Na *Tabela 37*, estão apresentados os resultados adquiridos a partir da análise dos voltamogramas dos polímeros do *Grupo 1*.

Tabela 37 - Resultados eletroquímicos medidos nos filmes produzidos a partir dos polímeros do *Grupo 1*.

Polímero	λ_0 (nm)	E_g (eV)	Redução (eV)		Oxidação (eV)		Níveis de energia (eV)		
			E'_{red}	E_{red}	E'_{ox}	E_{ox}	I_p HOMO	E_a LUMO	E_{eq}
PDHF	420	2,95	-2,14	-2,98	1,24	1,69	5,64	2,26	3,38
PDHF-PP	405	3,05	-2,43	-2,90	1,30	1,81	5,70	1,97	3,73
PDHF-TB	385	3,22	-	-	1,39	1,96	5,79	2,57*	-

(*) Valor determinado através da relação $E_a = I_p - E_g$.

Pelos valores dispostos na *Tabela 37*, foi observado que os valores de energia do *gap* óptico, E_g , calculados a partir dos espectros de absorção, foram inferiores àqueles valores encontrados através da voltametria cíclica (E_{eq}). Isso aconteceu porque

os valores de E_{eq} para o PDHF e o PDHF-PP foram obtidos a partir de estímulos eletrônicos dependentes, entre outros fatores, de efeitos de interface, portanto, maiores, devido à dificuldade para a injeção de cargas nos filmes poliméricos através dos eletrodos e dos transportadores, que aqueles calculados para os valores de E_g , determinados a partir de estímulo fotônico direto.

Os grandes valores de eletroafinidade e potencial de redução mostraram que os polímeros do *Grupo 1* apresentam grandes barreiras de injeção, contrastando com os baixos valores de voltagem para o início da corrente elétrica encontrados nas suas curvas de densidade de corrente em função de potencial, implicando na confirmação de que o processo de emissão EL desses polímeros foi influenciado crucialmente pelos dipolos interfaciais.

O valor de E_a do PDHF-TB foi determinado a partir do seu valor de E_g , em 2,57 eV. Para a determinação dos potenciais de redução desse polímero e, conseqüentemente, a obtenção de um E_{eq} mais próximo do valor de barreira real enfrentado pelos *éxcitons* do diodo, pode-se repetir o experimento com um solvente que apresente potencial de redução maior que o da acetonitrila.

Na *Figura 114*, estão ilustrados os diagramas esquemáticos que mostram os níveis de energia do PDHF e do PDHF-PP determinados eletroquimicamente. Os valores das funções de trabalho para os eletrodos utilizados na montagem desses gráficos foram obtidos da literatura [98].

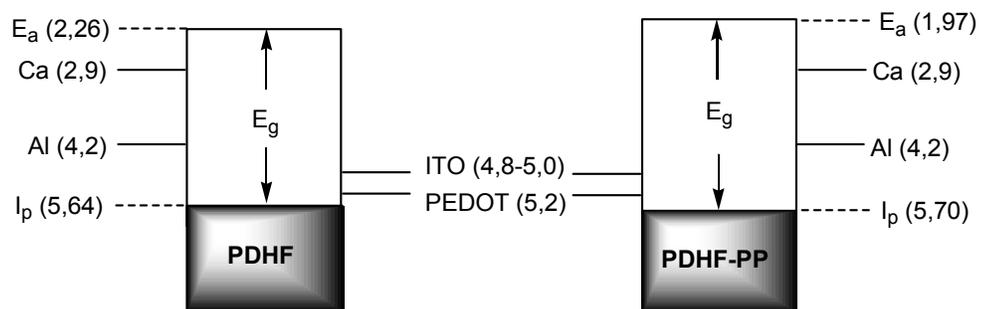


Figura 114 – Diagramas esquemáticos que mostram os níveis de energia do PDHF e do PDHF-PP, determinados eletroquimicamente, relativos às funções de trabalho dos materiais utilizados na fabricação dos PLEDs.

10. CONCLUSÕES

Os polímeros eletroluminescentes, totalmente conjugados: PDHF, PDHF-PP e PDHF-TB, foram sintetizados, através de SCC, e caracterizados quanto à sua estrutura química e às suas propriedades eletro-ópticas. Os polímeros apresentaram emissão fotoluminescente, com picos de emissão em 418, 410 e 400 nm, e emissão eletroluminescente, em 488, 424 e 428 nm, respectivamente. Foi constatado, através da caracterização eletro-óptica e eletroquímica, que a introdução de uma unidade tetrafluorobenzil entre unidades fluoreno na cadeia principal, além de aumentar a resistência térmica e oxidativa do polímero, facilitou a injeção e o transporte de cargas, aumentando a eficiência do polímero como camada emissora em PLEDs.

O copolímero estatístico, PDHFTBipi, foi igualmente sintetizado por SCC e caracterizado estruturalmente. À partir dessa estrutura, foram obtidos os polímeros: PDHFTBipi-10, 50 e 100, contendo 10, 50 e 100% das unidades biperidina da cadeia polimérica do PDHFTBipi ligadas a um composto de coordenação contendo platina, respectivamente. Todos os copolímeros foram caracterizados quanto às suas propriedades de emissão foto e eletroluminescente. Os picos de emissão fotoluminescente em solução concentrada, deslocados para regiões de menor energia com o acréscimo do percentual de composto coordenado, foram encontrados em 460 nm, para o copolímero base e 460, 485 e 520 nm, para os copolímeros contendo 10, 50 e 100% de complexo, respectivamente. O deslocamento também foi observado nos espectros de eletroluminescência desses polímeros, cujos picos foram observados em 460, 470, 550 e 580 nm, indicando a formação de agregados provenientes da aproximação das cadeias poliméricas. A introdução sistemática do composto de platina

aumentou a eficiência do polímero quanto à injeção e transporte de cargas, mas gerou sítios de extinção de *éxcitons* radiativos, diminuindo a intensidade luminosa dos diodos.

Na *Tabela 38*, foram listadas as principais propriedades encontradas para cada polímero sintetizado nesse trabalho.

Tabela 38 – Principais propriedades dos polímeros descritos nesse trabalho.

Grupo	Polímero (\overline{Mn} ; \overline{Mw}) (kg/mol)	λ_{abs}	λ_{em}	λ_{EL}^*	V_{EL}^*	i_{max}^*	L_{max}^*
		(nm)			(V)	(mA/cm ²)	(cd/m ²)
1	PDHF (12,0;8,5)	379	418	488	8	18	11
	PDHF-PP (14,5;9,5)	340	410	434	6	130	50
	PDHF-TB (13,5;9,0)	330	400	428	4	500	35
2	PDHFTBipi (12,6;31,5)	380	460	460	23	18	33
	PDHFTBipi-10 (14,4;28,8)	380	460	470	-	-	-
	PDHFTBipi-50 (18,2;34,6)	385	485	550	-	-	-
	PDHFTBipi-100 (19,8;39,6)	390	520	580	11	50	24

* medidas a partir de diodos com as arquiteturas: Grupo 1 – ITO/PEDOT:PSS/polímero/Ca/Al, Grupo 2 – ITO/polímero/Al.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 Borroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks, R.N.; Mackay, K.; Friend, R.H.; Burn, P.L. and Holmes, A.B. Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature* 1990, 347: 539-541.

2 www.research.philips.com/technologies/intsol/index.html#polelec; www.merck-oled.de/servlet/PB/menu/1459150/index.html; www2.dupont.com/Displays/en_US/; www.epson.co.in/aboutus/newscentre/OLED.shtml; www.nhk.or.jp/strl/english/index.html; www.cdtltd.co.uk/default.asp; www.almaden.ibm.com/st/.

3 Marletta, A. Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz. São Carlos, 2001. Tese de Doutorado. Instituto de Física – USP.

4 Akcelrud, L. Electroluminescent Polymers. *Progress in Polymer Science* 2003,28:875-962.

5 www.cdtltd.co.uk

6 Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K. and Heeger, A.J. J. Synthesis Of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives Of Polyacetylene, (CH)_x. *Chem. Soc. Chem. Comm.* 1977, 579.

7 Salaneck, W.R.; Lundström, I. and Ranby, B. Conjugated Polymers and Related Materials. The Interconnetion of Chemical and Electronic Structure. Oxford University Press, 1993, New York USA.

8 Miyaura, M. and Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds *Chem. Rev.* 1995, 95: 2457-2523.

9 Atkins, P. and de Paula, J. *Chemical Physics*. Vol. 2. 7th edition. Oxford University Press, 2004, London UK.

10 Bishop, M. *An Introduction to Chemistry*. 1st edition. Benjamin Cummings, 2001, San Francisco-CA USA.

11 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 de Mestrado. Departamento de Pós-graduação em Química – UFPR.

12 Mc Kellar, John F. and Allen, Norman S. *Photochemistry of Man-made Polymers*. Applied Science Publishers Ltd., 1979, London UK.

-
- 13 Leger, J.M. Electrochemical Doping and the Optical Properties of Light-Emitting Polymer Materials and Devices. Santa Cruz, 2005. PhD. Dissertation. Physics Dpt. – UCLA.
- 14 Roop, R. C. Studies in Inorganic Chemistry: Luminescence and the solid state. Elsevier Publishing Company, 1991, New York USA.
- 15 Simas, E.R. Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Fotofísicas de um Copolímero Derivado de Quinolina. Curitiba, 2005. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia – UFPR.
- 16 Guillet, J. Polymer Photophysics and Photochemistry – An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules. Cambridge University Press, 1985, London UK.
- 17 Nalwa, Hari Singh. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. Vol. 4 – Conductive Polymers. Transport, Photophysics and Applications. John Wiley & Sons Ltd., 1997, New York USA.
- 18 http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/macdiarmid-autobio.html
- 19 Blythe, Tony and Bloor, David. Electrical Properties of Polymers. 2nd edition. Cambridge University Press, 2005, New York USA.
- 20 Parker, C.A. Photoluminescence of Solutions. Elsevier Publishing Co., 1968, New York USA.
- 21 Friend, R.H.; Gymer, R.W.; Holmes, A.B.; Burroughes, J.H.; Marks, R.N.; Taliani, C.; Bradley, D.D.C.; Dos Santos, D.A.; Bredas, J.L.; Lögdlund, M. and Salaneck, W.R. Electroluminescence in conjugated polymers. Nature 1999, 397:121-128.
- 22 Atvars, Tereza D.Z. and Martelli, Cláudia. Espectroscopia de Luminescência, in www.chemkeys.com
- 23 Deichmann, V.A.F. Comportamento de Íons Eu (Iii) Ligados a Poli(Bipiridil-Alt-1,4-Dihexiloxibenzeno) Diil, e em Misturas com Poli(Vinilcarbazol). Curitiba, 2005. Dissertação de Mestrado. Departamento de Pós-graduação em Química – UFPR.
- 24 <http://web.uvic.ca/ail/techniques/Jablonski.jpg>
- 25 Haynes, P.D. Linear-scaling methods in ab initio quantum-mechanical calculations. Cambridge, 1998. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. University of Cambridge-UK.
- 26 Assaka, A.M.; Rodrigues, P.C.; Oliveira, A.R.M.; Ding, L.; Hu, B.; Karasz, F.E. and Akcelrud, L. Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence. Polymer 2004, 45: 7071-7081.
- 27 Akcelrud, L. Revista de Química Industrial 1995,701: 20-24.

-
- 28 Simas, E.R. and Akcelrud, L. Fluorescent aggregates in naphthalene containing poly(urethane-urea)s. *Journal of Luminescence* 2003,105:69-79.
- 29 Fugihara, M.C.; Hummelgen, I.A.; Peres, L.O.; Garcia, J.R.; Gruber, J. and Akcelrud, L. Interchain luminescence in poly(acetoxy-p-phenylene vinylene). *Journal of Luminescence* 2002, 96: 219 - 225.
- 30 Kim, D.Y.; Cho, H.N. and Kim, C.Y. Blue light emitting polymers. *Progress in Polymer Science* 2000, 25: 1089-1113.
- 31 Wilson, J.S.; Dhoot, A.S.; Seeley, A.J.A.B.; Khan, M.S.; Köhler, A. and Friend, R.H. Spin-dependent exciton formation in π -conjugated compounds. *Nature* 2001, 413:828-831.
- 32 www.mse.utah.edu
- 33 Crispin, X.; Marciniak, S.; Osikowicz, W.; Zotti, G.; Denier van der Gon, A.W.; Louwet, F.; Fahlman, M.; Groenendaal, L.; De Schryver, F. and Salaneck, W.R. Conductivity, Morphology, Interfacial Chemistry and Stability of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-Polystyrenesulfonate (PEDOT-PSS): A Photoelectron Spectroscopy Study. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 2003, 41: 2561.
- 34 Yan, M.; Rotheberg, L.J.; Papadimitrakopoulos, F.; Galvin, M.E. and Miller, T.M. Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence. *Phys. Rev. Lett.* 1994, 73: 744-747.
- 35 Pinto, M.R.; Hu, B.; Karasz, F.E. and Akcelrud, L. Emitting polymers containing cyano groups. Synthesis and photophysical properties of a fully conjugated polymer obtained by Wittig reaction. *Polymer* 2000, 41: 2603-2611.
- 36 Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z-H.; Nakamura, Y. and Kanbara, T. Preparation of π -Conjugated Poly(Thiophene-2,5-Diyl), Poly(Para-Phenylene), and Related Polymers Using Zero Valent Nickel-Complexes - Linear Structure and Properties of the π -Conjugated Polymers. *Macromolecules* 1992; 25:1214-1223.
- 37 Tada, K.; Sonoda, T.; Yokota, Y.; Kobashi, K. and Yoshino, K. Hole injection from diamond into conducting polymer. *J. Appl. Phys.* 1998, 84: 5635-5638.
- 38 a) Gong, X.; Moses, D.; Heeger, A.J. and Xiao, S. Excitation energy transfer from polyfluorene to fluorenone defects. *Synth. Met.* 2004,141:17-20. b) Gong, X.; Moses, D.; Heeger, A.J. and Xiao, S. White light electrophosphorescence from polyfluorene-based light-emitting diodes: Utilization of fluorenone defects. *J. Phys. Chem. B* 2004,108: 8601-8605.
- 39 Curran, S.A.; Ajayan, P.M.; Blau, W.J.; Carroll, D.L.; Coleman, J.N.; Dalton, A.B.; Davey, A.P.; Drury, A.; McCarthy, B.; Maier, S. and Strevens, A. A Composite from Poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics. *Adv. Mater.* 1998, 10: 1091.

-
- 40 Kannan, R.; He, G.S.; Yuan, L.; Faming, X.; Prasad, P.N.; Dombroskie, A.G.; Reinhardt, B.A.; Baur, J.W.; Vaia, R.A. and Tan, L-S. Diphenylaminofluorene-Based Two-Photon-Absorbing Chromophores with Various π -Electron Acceptors. *Chem. Mater.* 2001, 13: 1896-1904.
- 41 Ding, J.; Day, M.; Robertson, G. and Roovers, J. Synthesis and Characterization of Alternating Copolymers of Fluorene and Oxadiazole. *Macromolecules* 2002, 35: 3474-3483.
- 42 Ranger, M.; Rondeau, D. and Leclerc, M. New Well-Defined Poly(2,7-fluorene) Derivatives: Photoluminescence and Base Doping. *Macromolecules* 1997; 30: 7686-7691.
- 43 Miyaura, M. and Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds *Chem. Rev.* 1995; 95: 2457-2523.
- 44 Setayesh, S.; Marsitzky, D. and Müllen, K. Bridging the Gap between Polyfluorene and Ladder-Poly-*p*-phenylene: Synthesis and Characterization of Poly-2,8-indenofluorene. *Macromolecules* 2000; 33: 2016-2020.
- 45 Gurge, R.M.; Sarker, A.M.; Lahti, P.M.; Hu, B. and Karasz, F.E. Light emitting properties of fluorine-substituted poly(1,4-phenylene vinylenes). *Macromolecules* 1997, 30: 8286-8292.
- 46 Reinhardt, B.A. Highly Active Two-Photon Dyes: Design, Synthesis, and Characterization toward Application. *Chem. Mater.* 1998, 10:1863-1871.
- 47 Aubert P.H.; Knipper, M.; Groenendaal, L.; Lutsen, L.; Manca, J. and Vanderzande, D. Copolymers of 3,4-Ethylenedioxythiophene and of Pyridine Alternated with Fluorene or Phenylene Units: Synthesis, Optical Properties and Devices. *Macromolecules* 2004, 37: 4087-4098.
- 48 Yu, W-L.; Meng, H.; Pei, J. and Huang, W. Tuning Redox Behavior and Emissive Wavelength of Conjugated Polymers by *p-n* Diblock Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120: 11808-11809.
- 49 Ng, S-C.; Lu, H-F.; Chan, H.S.O.; Fujii, A.; Laga, T. and Yoshino, K. Novel Efficient Blue Fluorescent Polymers Comprising Alternating Phenylene Pyridine Repeat Units: Their Synthesis, Characterization and Optical Properties. *Macromolecules* 2001, 34: 6895-6903.
- 50 Rieveschl, G. and Ray, F.E. The chemistry of fluorene and its derivatives. *Chemical Reviews*, 1937: p. 288-374.
- 51 Scherf, U. and List, E.J.W. Semiconducting polyfluorenes – Towards reliable structure – Property relationships. *Adv. Mater.* 2002, 14: 477-187.
- 52 Leclerc, Mario. Polyfluorenes: Twenty Years of Progress. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* 2001, 39, 2867–2873.

53 Neher, D. Polyfluorene Homopolymers: Conjugated Liquid-Crystalline Polymers for Bright Blue Emission and Polarized Electroluminescence. *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22: 1366-1385.

54 Liu, M.S.; Jiang, X.; Liu, S.; Herguth, P. and Jen, A.K.Y. Effect of Cyano Substituents on Electron Affinity and Electron-Transporting Properties of Conjugated Polymers. *Macromolecules* 2002, 35: 3532-3538.

55 Beljonne, D.; Cornil, J.; Friend, R.H.; Janssen, R.A.J. and Brédas, J.L. Influence of chain length and derivatization on the lowest singlet and triplet states and intersystem crossing in oligothiophenes. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118: 6453.

56 Cleave, V.; Yahioglu, G.; Lebarney, P.; Friend, R.H. and Tessler, N. Harvesting singlet and triplet energy in polymer LEDs. *Adv. Mater.* 1999, 11: 285.

57 Ho, P.K.H.; Kim, J.S.; Burroughes, J.H.; Becker, H.; Li, S.F.Y.; Brown, T.M.; Cacialli, F. and Friend, R.H. Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes. *Nature* 2000, 404: 481.

58 Wohlgenannt, M.; Graupner, W.; Leising, G. and Vardeny Z.V. Photogeneration and recombination processes of neutral and charged excitations in films of a ladder-type poly(para-phenylene) . *Phys. Rev. B.* 1999, 60: 5321-5330.

59 Baldo, M.A.; O'Brien, D.F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M.E. and Forrest, S.R. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* 1998, 395: 151-154.

60 Colaneri, N.F.; Bradley, D.D.C.; Friend, R.H.; Burn, P.L.; Holmes, A.B. and Sprangler, C.W. Photoexcited States In Poly(Para-Phenylene Vinylene) - Comparison With Trans,Trans-Distyrylbenzene, A Model Oligomer. *Phys. Rev. B* 1990, 42: 11670-11681.

61 Lane, P.A.; Frolov, S.V. and Vardeny, Z.V. *Semiconducting Polymers.* John Wiley & Sons, NY 2000.

62 Romanowskii, Y.V.; Arkhipov, V.I. and Bäessler, H. Recombination of singlet excitons with geminate pairs of charge carriers in conjugated polymers. *Phys. Rev. B* 2001, 64: 033104.

63 Beljonne, D.; Shuai, Z.; Pourtois, G. and Bredas, J.L. Spin-orbit coupling and intersystem crossing in conjugated polymers: A configuration interaction description. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105: 3899.

64 Köhler, A.; Wilson, J.S.; Friend, R.H.; Al-Suti, M.K.; Khan, M.S.; Gerhard A. And Bäessler, H. The singlet-triplet energy gap in organic and Pt-containing phenylene ethynylene polymers and monomers. *J. Chem. Phys.* 2002, 116: 9457-9463.

-
- 65 Wang, Q. and Yu, L. Conjugated Polymers Containing Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complexes. Synthesis, Characterization, and Investigation of Photoconductive Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122: 11806-11811.
- 66 Slattery, S.J.; Gokaldas, N.; Mick, T. and Goldsby, K.A. Bis(4,4'-bis(diethylamino)-2,2'-bipyridine)dichlororuthenium(III): A New Starting Material for Ruthenium Polypyridyl Complexes Exhibiting Low Redox Potentials. *Inorg. Chem.* 1994, 33: 3621-3624.
- 67 PEI, J. Efficient energy transfer to achieve narrow bandwidth red emission from Eu³⁺ grafting conjugated polymers. *Macromolecules* 2002, 35: 7274-7280.
- 68 Chen, X.; Liao, J-L.; Liang, Y.; Ahmed, M.O.; Tseng, H-E. and Chen, S-A. High-Efficiency Red-Light Emission from Polyfluorenes Grafted with Cyclometalated Iridium Complexes and Charge Transport Moiety. *J. AM. CHEM. SOC.* 2003, 125: 636-637.
- 69 Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers.* 2002, John Wiley & Sons, NY-USA.
- 70 Nguyen, P.; Gomez-Elipe, P. and Manners I. Organometallic polymers with transition metals in the main chain. *Chem. Rev.* 1999, 99: 1515-1548.
- 71 Abd-El-Aziz, A.S. Organometallic polymers of the transition metals. *Macromol. Rapid. Commun.* 2002, 23: 995.
- 72 Wong, W-Y. Recent Advances in Luminescent Transition Metal Polyene Polymers. *J. In. Org. Polym. Mat.* 2005, 15197-219.
- 73 Fujikura, Y.; Sonogashira, K. and Hagihara, N. Preparation And Uv Spectra Of Some Oligomer-Complexes Composed Of Platinum Group Metals And Conjugated Poly-Yne Systems . *Chem. Lett.* 1975: 1067.
- 74 Sandee, A.J.; Williams, C.K.; Evans, N.R.; Davies, J.E.; Boothby, C.E.; Köhler, A.; Friend, R.H. and Holmes, A.B. Solution-Processible Conjugated Electrophosphorescent Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126: 7041-7048.
- 75 Morita T., Assumpção R. M. V., *Manual de Soluções e Solventes*, 1968, Editora Edgar Blücher Ltda, Editora USP.
- 76 Yang, J.; Jiang, C.; Zhang, Y.; Yang, R.; Yang, W.; Hou, Q. and Cao, Y. High-Efficiency Saturated Red Emitting Polymers Derived from Fluorene and Naphthoselenadiazole. *Macromolecules* 2004, 37, 1211-1218.
- 77 Lim, E.; Jung, B-J. and Shim, H-K. Synthesis and Characterization of a New Light-Emitting Fluorene-Thieno[3,2-*b*]thiophene-Based Conjugated Copolymer. *Macromolecules* 2003, 36: 4288-4293.

78 Cho, N.S.; Park, J-H.; Lee, S-K.; Lee, J.; Shim, H-K.; Park, M-J.; Hwang, D-H. and Jung, B-J. Saturated and Efficient Red Light-Emitting Fluorene-Based Alternating Polymers Containing Phenothiazine Derivatives. *Macromolecules* 2006, 39: 177-187.

79 Romero F.M. and Ziesel R. Straightforward Synthesis of 5-Bromo and 5,5'-Dibromo-2,2'-Bipyridines. *Tetrahedron Letters* 1995, 36: 6471.

80 Schwab, P.F.H.; Fleischer, F. and Michl, J. Preparation of 5-Brominated and 5,5'-Dibrominated 2,2'-Bipyridines and 2,2'-Bipyrimidines. *J. Org. Chem.* 2002, 67: 443-449.

81 Kaes, C.; Katz, A. and Hosseini, M. R. Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units. *Chemical Reviews* 2000, 100: 3553-3590.

82 Wang, Q. and Yu, L. Conjugated Polymers Containing Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complexes. Synthesis, Characterization, and Investigation of Photoconductive Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122: 11806-11811.

83 Hu, B. and Karasz, F.E. Interfacial effects in polymer LEDs. *Chem. Phys.* 1998, 227: 263-270.

84 Carey, F.A. *Organic Chemistry*. 4^o ed. 2001. McGraw-Hill, New York - USA.

85 www.acros.be

86 Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC. *Spectrometric identification of organics compounds*. 1991, Canada, Fifth edition, John Wiley and Sons Inc.

87 Yang, Z.; Karasz, F.E. and Geise, H.J. Intrinsically Soluble Copolymers With Well-Defined Alternating Substituted P-Phenylenevinylene And Ethylene-Oxide Blocks. *Macromolecules* 1993, 26: 6570-6575.

88 Yang, Z.; Sokolik, I. and Karasz, F.E. A Soluble Blue-Light-Emitting Polymer. *Macromolecules* 1993, 26: 1188-1190.

89 Beaupré, S.; Ranger M.; Leclerc M. Synthesis and characterization of a novel polyester derived from substituted terfluorene. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21: 1013-1018.

90 Stuart, B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, 2004, New York, USA.

91 http://www.geocities.com/quimica_hp/exp.htm#Fusao

92 <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/stille-coupling.shtm>

93 <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/suzuki-coupling.shtm>

94 Grell, M.; Bradley, D.D.C.; Ungar, G.; Hill, J. and Whitehead, K.S. Interplay of Physical Structure and Photophysics for a Liquid Crystalline Polyfluorene. *Macromolecules* 1999, 32: 5810-5817.

95 Cho, N.H.; Kim, D.Y.; Kim, J.K. and Kim, C.Y. Control of band gaps of conjugated polymers by copolymerization. *Synth. Met.* 1997, 91: 293-296.

96 Donat-Bouillud, A.; Lévesque, I.; Tao, Y.; D'lorio, M.; Beaupré, S.; Blondin, P.; Ranger, M.; Bouchard, J. and Leclerc, M. Light-Emitting Diodes from Fluorene-Based π -Conjugated Polymers. *Chem. Mater.* 2000, 12: 1931-1936.

97 Brédas, J.L.; Silbey, D.S.; Boudreaux, D.S. and Chance, R.R. Chain-Length Dependence Of Electronic And Electrochemical Properties Of Conjugated Systems - Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, And Polypyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105: 6555.

98 Janietz, S.; Bradley, D.D.C.; Grell, M.; Giebeler, C; Inbasekaran, M. and Woo, E.P. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of Poly(9,9-dioctylfluorene). *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73: 2453-2455.

