

EMANUELLE REIS SIMAS

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS
DE UM COPOLÍMERO DERIVADO DE QUINOLINA.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia; Área de Concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Leni C. Akcelrud

CURITIBA

2005

Para Rafaela e Caique Reis Simas.

AGRADECIMENTOS

A Deus, infinitamente bom, que me concedeu o benefício deste aprendizado.

A Leni Akcelrud, responsável pelo meu desenvolvimento intelectual e, principalmente, ético.

Aos meus pais, Jonas e Sueli Simas; meus verdadeiros educadores.

Aos meus queridos amigos de alma: Arnaldo Glogauer e Vitor Ângelo Fonseca Deichmann, irmãos no coração, na fé e na ciência.

A Juliano de Andrade pelo suporte em todos os momentos de confusão (reais ou imaginários), com paciência irredimível.

As minhas queridas amigas Ângela Moeller, Raphaela Vasconcellos e Thaís Lordello Teixeira; presentes em uma longa caminhada de descobertas e aprendizados, com carinho e amizade constantes e incondicionais.

Ao Prof^o. Dr. Octávio Augusto da Silveira, pela ajuda sincera nesses dois anos.

Aos colegas de laboratório (LabPol e LaPPS) pelos erros e descobertas conjuntas, os quais garantiram, no mínimo, o divertimento nos momentos de trabalho árduo.

A Prof^a. Dr^a. Sônia Faria Zawadzki, pelo apoio, atenção e carinho nesses seis anos de convivência.

As instituições de fomento que viabilizaram este trabalho: LACTEC, CNPq e IMMP.

“Estuda sempre.

O estudo liberta da ignorância e favorece a
criatura com discernimento.

O estudo e o trabalho são as asas que
facilitam a evolução do ser.

O conhecimento é um bem que, por mais
que seja armazenado, jamais toma qualquer
espaço. Pelo contrário, faculta mais ampla
facilidade para novas aquisições.

O homem que ignora, caminha às
escuras.”

Joanna de Ângelis

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA	3
2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS.	3
2.2 OBTENÇÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS – ROTAS SINTÉTICAS	6
2.3 FOTOFÍSICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.	8
2.3.1 Princípio de Franck - Condon.....	8
2.3.2 Transições Eletrônicas – Diagrama de Jablonski.....	9
2.3.3 Absorção e Espalhamento de Fótons.	11
2.3.3 Fluorescência.	12
2.3.4 Processos não – radiativos.....	15
2.4 POLIQUINOLINAS	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 REAGENTES E SOLVENTES.	22
3.2 EQUIPAMENTOS.....	22
3.3 procedimento experimental.....	23
3.3.1 Síntese do 3-fenil-5-bromo-1,2-benzisoxazol [20].....	23
3.3.2 Síntese do 2-amino-5-bromobenzenofenona [21].....	23
3.3.3 Síntese do 2,2'-(<i>p</i> -fenileno)bis(6-bromo-4-fenilquinolina) [21].....	24
3.3.4 Síntese do poli{[(2,2'-bis-(4-fenilquinolina)-1,4-fenileno]-alt-fenoxi} [22]	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS.....	27
4.1.1 3-fenil-5-bromo-1,2-benzisoxazol.....	27
4.1.2 2-amino-5-bromobenzenofenona	31
4.1.3 2,2'-(<i>p</i> -fenileno)bis(6-bromo-4-fenilquinolina)	34
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL do poli{[(2,2'-bis-(4-fenilquinolina)-1,4-fenileno]-alt-fenoxi}.....	38
4.2.1 Análises de FTIR.	39
4.2.2 Análises Térmicas – DSC e TGA.....	40
4.3 Caracterização óptica	41
4.3.1 Espectros de UV-vis.	41
4.3.2 Espectros de Fluorescência.....	43
4.3.3 Espectros de Excitação.....	48
5. CONCLUSÕES.....	52

6.0 BIBLIOGRAFIA	53
-------------------------------	-----------

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	poli{[(2,2'-bis-(4-fenilquinolina)-1,4-fenileno]- <i>alt</i> -fenoxi.	2
FIGURA 2	Estruturas de alguns tipos de polímeros conjugados.	3
FIGURA 3	Poliacetileno. A) estrutura não-dimerizada; b) estrutura <i>trans</i> dimerizada.	4
FIGURA 4	a) Polímeros totalmente conjugado (poli- <i>p</i> -fenilenovinileno) e b) polímero de conjugação confinada (polivinilcarbazol).	6
FIGURA 5	Principais rotas de síntese para a obtenção e polímeros conjugados: a) acoplamento Suzuki, b) acoplamento de Yamamoto, c) reação de Wittig e d) reação de Gilch.	7
FIGURA 6	Curva de energia potencial vs distância internuclear de uma molécula diatômica.	8
FIGURA 7	Diagrama de Jablonski	9
FIGURA 8	Fenômenos que podem ocorrer quando um fóton incide sobre um átomo. a) espalhamento elástico, b) espalhamento inelástico, c) absorção, d) efeito fotoelétrico, e) espalhamento Compton.	12
FIGURA 9	Poliquinolinas sintetizadas por Beever e Stille [15].	16
FIGURA 10	Trimerização da cetona utilizada na reação de obtenção de poliquinolinas.	19
FIGURA 11	Reação de obtenção do di- <i>m</i> -cresil-fosfato (DCP).	20
FIGURA 12	Rota sintética usada na obtenção do composto de benzisoxazol.	23

FIGURA 13	Rota sintética usada na obtenção da aminocetona.	24
FIGURA 14	Rota sintética usada na obtenção do monômero de quinolina.	25
FIGURA 15	Rota sintética usada na obtenção do copolímero.	26
FIGURA 16	Espectro de FTIR do composto benzisoxazol em pastilha de KBr.	28
FIGURA 17	Espectro de RMN de ^1H do composto de benzisoxazol em CDCl_3 .	29
FIGURA 18	Espectro de RMN de ^{13}C do composto de benzisoxazol em CDCl_3 .	30
FIGURA 19	Espectro de FTIR em pastilha de KBr da aminocetona.	31
FIGURA 20	Espectro de RMN de ^1H da aminocetona em CDCl_3 .	33
FIGURA 21	Espectro de RMN de ^{13}C do composto aminocetona CDCl_3 .	34
FIGURA 22	Espectro de FTIR do monômero de quinolina em pastilha de KBr.	35
FIGURA 23	Espectro de RMN de ^1H do monômero de quinolina em CF_3COOD .	36
FIGURA 24	Espectro de RMN de ^{13}C do monômero de quinolina em CF_3COOD .	37
FIGURA 25	Formação do complexo de Meisenheimer; intermediário da reação de polimerização.	39
FIGURA 26	Espectros de FTIR do copolímero em pastilha de KBr.	39
FIGURA 27	Termogramas: a) DSC, em N_2 , 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. b) TGA, em N_2 , 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$.	41
FIGURA 28	Espectros de absorção em solução de TFA de diferentes	42

	concentrações do copolímero.	
FIGURA 29	Espectros de Fluorescência do copolímero em solução de TFA de diferentes concentrações; $\lambda_{exc}= 280nm$.	43
FIGURA 30	Espectros de Fluorescência do copolímero em solução de TFA de diferentes concentrações; $\lambda_{exc}= 360nm$.	44
FIGURA 31	Espectros de Fluorescência do copolímero em solução de TFA de diferentes concentrações; $\lambda_{exc}= 450nm$.	44
FIGURA 32	Espectros de Fluorescência da solução TFA3 (0,25 mg/mL) nos comprimentos de onda de excitação utilizados.	46
FIGURA 33	Mecanismo de protonação dos heterocíclicos pelo ácido trifluoracético.	47
FIGURA 34	Protonação no estado fundamental e no estado excitado.	47
FIGURA 35	Espectros de Excitação em solução de TFA nas diferentes concentrações de copolímero; $\lambda_{monit}= 460nm$.	48
FIGURA 36	Espectros de Excitação em solução de TFA nas diferentes concentrações de copolímero; $\lambda_{monit}= 500nm$.	49
FIGURA 37	Comparação entre os máximos apresentados pelos espectros de excitação e de absorção do copolímero.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades das poliquinolinas ilustradas na Figura 9 [15]	18
Tabela 2	Deformações assinaladas no espectro de FTIR do composto de benzisoxazol.	28
Tabela 3	Deslocamentos químicos do composto de benzisoxazol – RMN ¹ H.	30
Tabela 4	Deslocamentos químicos do composto de benzisoxazol – RMN ¹³ C.	30
Tabela 5	Deformações assinaladas no espectro de FTIR do composto de aminocetona.	32
Tabela 6	Deslocamentos químicos da aminocetona – RMN ¹ H.	33
Tabela 7	Deslocamentos químicos da aminocetona – RMN ¹³ C.	34
Tabela 8	Deformações assinaladas no espectro de FTIR do monômero de quinolina.	35
Tabela 9	Deslocamentos químicos do monômero de quinolina – RMN ¹ H.	36
Tabela 10	Deslocamentos químicos do monômero de quinolina – RMN ¹³ C.	37
Tabela 11	Deformações assinaladas no espectro de FTIR do copolímero	40

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

IC	“Internal Conversion” – Conversão interna
ISC	“Intersystem Crossing” – Cruzamento intersistema
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
UV-vis	Ultravioleta-visível
LEDs	“Light Emitting Devices”
NMP	N-metilpirrolidona
KBr	Brometo de Potássio
DMF	Dimetilformamida
THF	Tetrahidrofurano
CH ₃ OH	Metanol
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
K ₂ CO ₃	Carbonato de potássio
CDCl ₃	Clorofórmio-d
ν	Deformação axial das ligações químicas
δ	Deformação angular das ligações químicas
δ (ppm)	Deslocamento químico
CF ₃ COOD	Ácido trifluoracético - d
Nu	Nucleófilo

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

TFA	Ácido trifluoracético
T _g	Temperatura de transição vítrea

RESUMO

Polímeros conjugados contendo nitrogênio são alvo de uma série de estudos devido à grande variabilidade de aplicações comerciais que vão desde sensores químicos a dispositivos eletrônicos, uma vez que exibem boas propriedades de óptica não-linear e eletro-ópticas. No entanto, os mecanismos envolvidos e, principalmente, as propriedades fotofísicas que dão origem a essas características ainda não foram totalmente esclarecidas.

O presente trabalho compreende a síntese, caracterização estrutural e estudo das propriedades fotofísicas de um copolímero derivado de quinolina contendo ligações éter; poli{[(2,2'-bis-(4-fenilquinolina)-1,4-fenileno)-*alt*-fenoxi}. A polimerização foi feita através de uma reação de substituição aromática nucleofílica entre um haleto de arila e um fenol. A caracterização estrutural foi feita usando-se as seguintes técnicas: FTIR, RMN, DSC, TGA e GPC. Espectroscopia de UV-vis, fluorescência e excitação foram usadas no estudo das propriedades fotofísicas do copolímero. A presença das ligações éter, além de promover uma melhor solubilidade; em relação aos vários tipos de copolímeros e homopolímeros de quinolina totalmente conjugados, tornam possível o estudo das propriedades fotofísicas da unidade cromofórica isolada, através de seu confinamento na cadeia.

Neste trabalho foi estudada a fotofísica de um copolímero contendo unidades cromofóricas derivadas de quinolina em conjugação confinada.

ABSTRACT

Nitrogen containing conjugated polymers have been the subject of a series of studies because the great and variability possibilities of commercial applications. These include chemical sensors and electronic devices, since they show interesting non-linear optics (NLO) and electro-optic properties. However, the mechanisms involved and, mainly, the photophysical properties that origin these characteristics have not been completely clarified yet.

In this work we synthesized, characterized and investigated the photophysical properties of the poly{[(2,2'-bis-(4-phenylquinoline)-1,4-phenylene)-*alt*-phenoxy]; a copolymer derived of quinoline with ether linkages. The polymerization reaction was made by the nucleophilic aromatic substitution between an aromatic halogen and a phenol. The structural characterization was made by following techniques: FTIR, NMR, DSC, TGA and GPC. Ultraviolet, fluorescence and excitation spectroscopies were used in the analysis of photophysical properties. The ether linkages, apart from providing a better solubility compared to full conjugated quinoline copolymers, made it possible to access the photophysical properties of the quinoline moiety, since these linkages are responsible for the confinement of the chromoforic unit.

This work comprised the study the photophysical properties of nitrogen containing polymers with confined conjugation and the role of this element in some interesting properties.

1. INTRODUÇÃO

Os sólidos moleculares tem sido objetivo de grandes pesquisas em todo o mundo, no intuito de substituir, com grandes vantagens, os usuais sólidos inorgânicos nos mais variados ramos da ciência dos materiais. Entre eles, o mercado de eletrônicos tem sido um dos maiores patrocinadores de pesquisas para o desenvolvimento de sólidos moleculares e polímeros conjugados com propriedades semicondutoras. O uso desses materiais na fabricação de mostradores (displays), armazenadores de informação (memória óptica), lasers e óptica não-linear promete impor um grande avanço industrial em função das vantagens que orgânicos apresentam sobre os inorgânicos. Entre os orgânicos, os sólidos moleculares possuem a vantagem de ter uma estrutura mais bem definida, mas, os materiais poliméricos mostram-se mais atraentes em virtude de suas características únicas, como a capacidade de formação de filme. Entre as vantagens dos polímeros podem ser citadas: a possibilidade de fabricação de mostradores flexíveis e de grande área superficial, a maior facilidade no processamento e a diminuição dos custos produção. Seu maior atrativo, no entanto, encontra-se na possibilidade de fabricação de filmes extremamente finos, da ordem de nanômetros; o que não se consegue com nenhum outro material eletro-óptico.

Essas aplicações requerem o conhecimento das propriedades fotofísicas e semicondutoras desses materiais. O desempenho de dispositivos opto-eletrônicos, em particular os emissores de luz (LEDs), é fortemente dependente das propriedades de injeção, transporte e recombinação de cargas no material polimérico, daí a importância do perfeito conhecimento de suas propriedades de condução. A emissão de luz ocorre devido à presença de conjugação nesses materiais e, as transições eletrônicas que dão origem à fluorescência do material

são estudadas a partir de suas propriedades fotofísicas.

Como a fotoluminescência é um pré-requisito para a eletroluminescência – no momento em que a fotoluminescência mostra que existem transições eletrônicas com decaimento radiativo - o estudo das propriedades fotofísicas é de grande importância para que se possa compreender de que forma (a partir de quais mecanismos) se verifica o processo emissivo.

Neste trabalho foi realizada a síntese de um copolímero contendo unidades cromofóricas isoladas, ou seja, confinadas através da quebra da conjugação ao longo da cadeia, no intuito de se estudar as propriedades fotofísicas do cromóforo. O uso do polímero de conjugação confinada permite o estudo do cromóforo em si, uma vez que se impede as interações (ao menos intramoleculares) entre essas unidades. A quebra da conjugação não permite a interação entre dois cromóforos da mesma cadeia. A interação só ocorre se o espaçador for grande e flexível o suficiente para promover o dobramento da cadeia polimérica. A Figura 1 mostra a estrutura do copolímero em estudo.

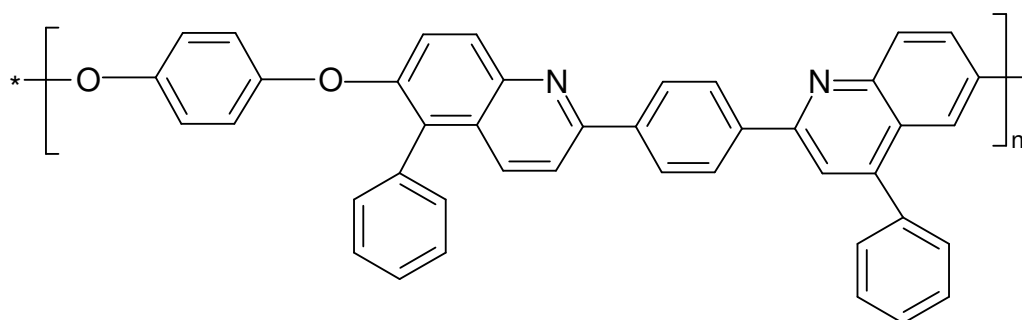


Figura 1 - poli{[(2,2'-bis-(4-fenilquinolina)-1,4-fenileno)-*alt*-fenoxi]}.

Os itens a seguir descrevem em detalhes, a síntese dos monômeros e do copolímero; bem como suas caracterizações estruturais. Por fim, tem-se o estudo das propriedades fotofísicas apresentadas pelo copolímero sintetizado.

2. REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS.

Polímeros conjugados são caracterizados pela alternância de ligações simples e duplas entre os carbonos da cadeia principal, como mostra a Figura 2:

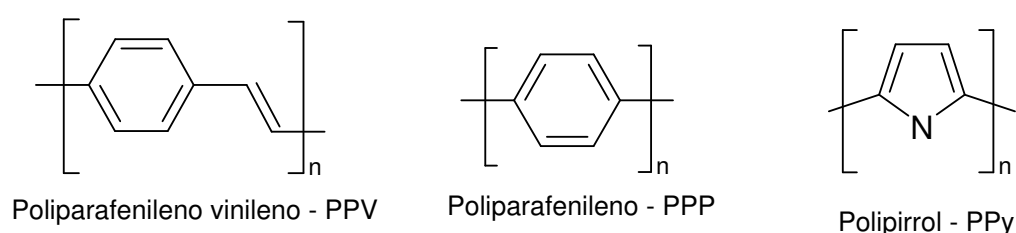


Figura 2 – Estruturas de alguns tipos de polímeros conjugados.

Essa configuração decorre da hibridização sp^2 dos átomos de carbono, o que faz com que três dos seus elétrons de valência ($s^1 p^2$) ocupem orbitais moleculares ligantes σ que cada átomo forma com seus vizinhos e o quarto elétron ocupe um orbital p_z deslocalizado. Esses orbitais p_z dos carbonos da cadeia se superpõem em um plano perpendicular ao plano da cadeia, dando origem a bandas π , que podem estar semi-preenchidas (caso dos materiais metálicos) ou então completamente preenchidas (materiais semicondutores). [1]

A origem das propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados pode ser mais bem entendida através do polímero conjugado que possui a estrutura mais simples possível: o poliacetileno ($-CH-$)_n em sua forma estrutural *trans*, ilustrado na Figura 3.

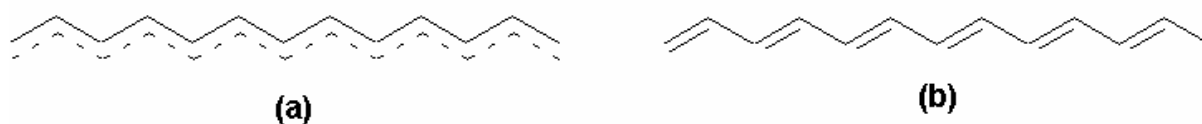


Figura 3 – Poliacetileno. a) estrutura de ressonância; b) estrutura *trans* “não-ressonante” ou “dimerizada”.

Supondo inicialmente que não ocorresse a dimerização do sistema, todas as ligações entre os átomos de carbono seriam iguais, ou seja, teriam mesmo comprimento. Nesse caso a célula unitária do *trans*-poliacetileno seria composta por um único grupo (- CH-). [2]

Em função disso, cada átomo de carbono contribuiria com somente um único elétron para a banda π formada pela superposição dos orbitais p_z de cada carbono, dando origem a uma banda estendida semipreenchida (Figura 3-a). Portanto, a cadeia de *trans*-poliacetileno, em sua forma neutra e não-dimerizada, teria propriedades eletrônicas análogas as de um metal. Nessa estrutura idealizada os elétrons de valência poderiam se mover livremente e a cadeia polimérica seria intrinsecamente condutora.

No entanto, devido a efeitos de correlação eletrônica, a estrutura se distorce, acarretando sua dimerização (Figura 3-b). Isto faz com que a célula unitária do *trans*-poliacetileno passe a ser composta por dois átomos de carbono, correspondendo a unidades (-CH=CH-). Isto seria equivalente a dizer que a estrutura é formada, na realidade, pela alternância de ligações C-C simples (longas) e duplas (curtas) de diferentes comprimentos. Conseqüentemente, a banda π passa a ser dividida em duas novas sub-bandas: π ligante, completamente preenchida e π^* anti-ligante, desocupada. Com isso, ocorre um “gap” de energia entre as bandas fazendo com que o polímero se comporte como um semicondutor.

Os polímeros contendo duplas e simples ligações alternantes podem apresentar-se de duas formas distintas: 1) totalmente conjugados e 2) confinamento da conjugação na cadeia principal. Obviamente, ambos possuem vantagens e desvantagens de acordo com a aplicação a que serão submetidos. Os polímeros totalmente conjugados apresentam uma maior extensão de conjugação, aumentando o espaço livre a ser percorrido pelos elétrons, o que, em outras palavras, facilita a formação da corrente elétrica no material. Por outro lado, o comprimento de conjugação efetiva bem como a extensão e os tipos de defeitos presentes nesta cadeia são bastante imprecisos, tornando-se variáveis agravantes à confecção do LED.

A segunda classe, a dos polímeros de conjugação confinada, possui um espaçador, ou seja, uma unidade não-conjugada entre as unidades conjugadas. A sua principal desvantagem é também sua maior vantagem. O confinamento da unidade cromofórica (unidade conjugada) provoca uma interrupção na passagem de corrente elétrica pelo material, tornando-o mais resistivo, no entanto, esse mesmo confinamento proporciona um perfeito conhecimento da unidade cromofórica e do comprimento de conjugação efetiva. Nos polímeros de conjugação confinada, é possível estudar as propriedades fotofísicas de um cromóforo de interesse com um mínimo de variáveis interferentes em relação aos totalmente conjugados. A Figura 4 ilustra esses dois tipos de polímeros.

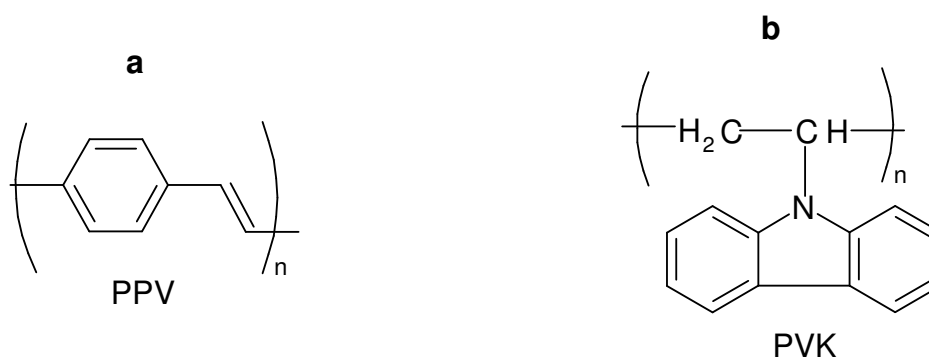
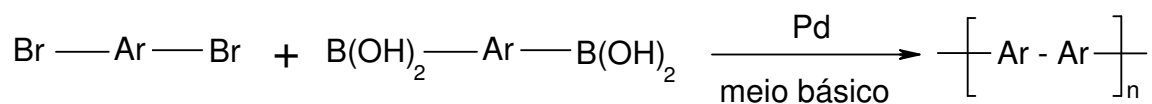


Figura 4 – a) Polímeros totalmente conjugado (poli-p-fenilenovinileno) e b) polímero de conjugação confinada (polivinilcarbazol).

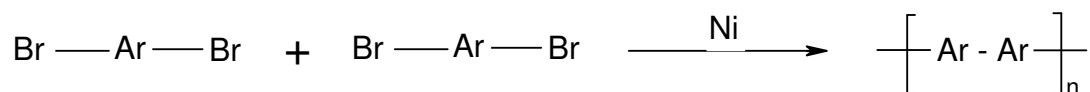
2.2 OBTENÇÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS – ROTAS SINTÉTICAS

Os polímeros totalmente conjugados são obtidos, geralmente, através de 4 principais rotas. São elas: Acoplamento Suzuki (C –C), acoplamento Yamamoto (C –C), reação de Wittig e reação de Gilch.

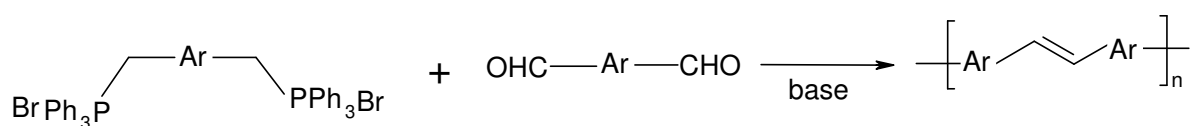
Na reação de acoplamento C –C de Suzuki[3], são utilizadas uma arila boronada e uma arila bromada que podem ser iguais ou diferentes. O acoplamento de Yamamoto é feito a através da reação entre duas arilas bromadas em presença de catalisador[4]. As reações de Wittig e de Gilch não promovem acoplamento C–C das arilas, as arilas são unidas através de um grupamento vinílico. Na síntese de Wittig tem-se a reação entre um di-aldeído aromático e um sal aromático de di-fosfônio[5]. Já na síntese de Gilch a reação se dá entre di-haletos metilados[4]. A Figura 5 ilustra a obtenção de polímeros através destes principais tipos de síntese.



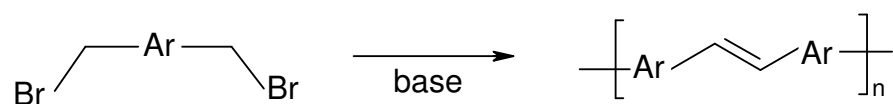
(a)



(b)



(c)



(d)

Arilas comumente utilizadas:

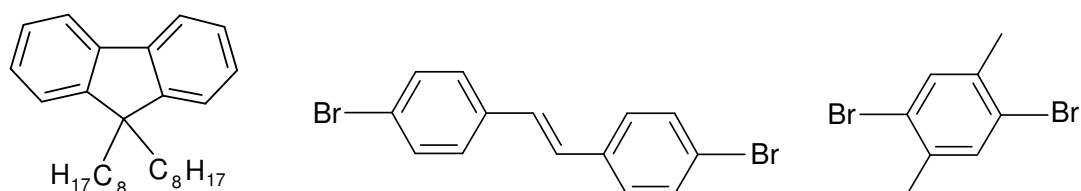


Figura 5 – Principais rotas de síntese para a obtenção e polímeros conjugados: a) acoplamento Suzuki, b) acoplamento de Yamamoto, c) reação de Wittig e d) reação de Gilch.

2.3 FOTOFÍSICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.

2.3.1 Princípio de Franck - Condon

A probabilidade de uma dada transição eletrônica é dada pelo Princípio de Franck-Condon. Este princípio está baseado na aproximação de Born-Oppenheimer para o desenvolvimento da teoria de orbitais moleculares (MO). Considerando a grande diferença de massa entre núcleo e elétrons, a transição eletrônica ocorre muito rapidamente, de modo que, logo após a absorção, a configuração nuclear permanece inalterada, sendo esta, a mesma configuração apresentada no estado fundamental, instantes antes da absorção.

Assim, o princípio de Franck-Condon prediz que as transições eletrônicas mais prováveis serão aquelas cujas configurações nucleares do estado excitado sejam semelhantes as do estado fundamental. No diagrama de energia potencial vs separação internuclear de uma molécula diatômica (Figura 6), isso corresponde a uma linha vertical unindo um nível vibracional do estado fundamental e um nível vibracional do estado excitado.

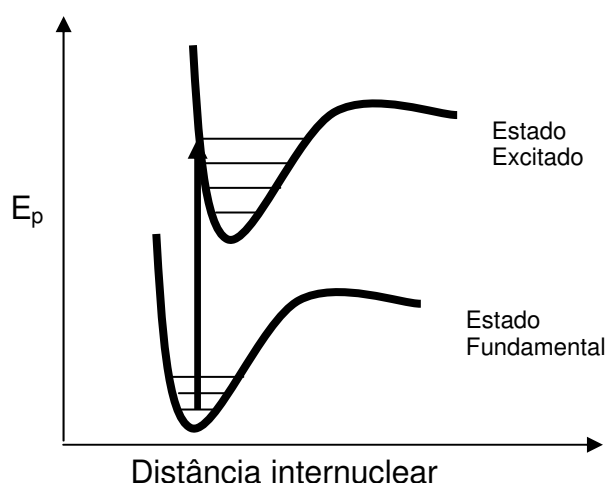


Figura 6 – Curva de energia potencial vs distância internuclear de uma molécula diatômica.

Quanto mais deslocada estiver a curva de potencial do estado excitado em relação ao estado fundamental, maior é a diferença entre as configurações eletrônicas desses estados e mais difíceis (improváveis) passam a ser as transições.

Em resumo, o princípio de Franck-Condon permite prever quais serão as transições eletrônicas permitidas, bem como suas intensidades. No caso da determinação da intensidade, é preciso fazer um tratamento quântico.

2.3.2 Transições Eletrônicas – Diagrama de Jablonski

O diagrama de Jablonski ilustrado abaixo (Figura 7) representa os principais tipos de transições eletrônicas.

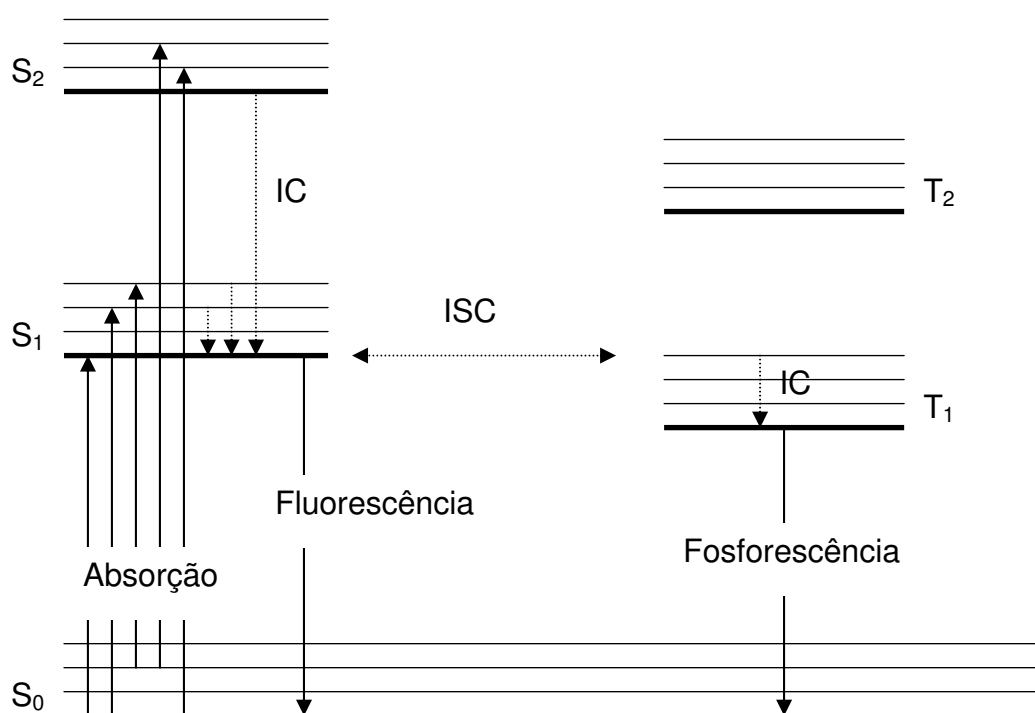


Figura 7 – Diagrama de Jablonski

Quando um fóton com energia suficiente para excitar um elétron do estado fundamental (S_0) para um nível energético superior S_n é absorvido, ocorre uma

transição óptica entre esses estados. Cada um desses níveis eletrônicos possui vários níveis vibracionais para os quais as transições ópticas podem ocorrer. O fóton de menor energia absorvido pela molécula tem energia igual à diferença entre S_0 e o primeiro estado excitado (S_1). Fótons mais energéticos podem ser absorvidos resultando em transições ópticas para níveis energéticos superiores a S_1 . Como as transições ocorrem, quase que em sua totalidade, a partir do mais baixo nível vibracional S_0 (o qual é o mais densamente populado), o espectro de absorção reflete, basicamente, os níveis vibracionais do estado excitado e seu acoplamento com o estado fundamental.

Os estados excitados mais energéticos têm um tempo vida muito curto e os elétrons excitados a esses níveis rapidamente relaxam para o nível vibracional mais baixo do S_1 , que tem um tempo de vida mais longo. Esse processo de decaimento não radiativo entre níveis de mesma multiplicidade (S-S, T-T) é conhecido como *conversão interna* (IC).

Transições ópticas a partir de S_1 podem ocorrer para um dos níveis vibracionais do estado fundamental, via decaimento radiativo, ou seja, com emissão de luz. Esse fenômeno é denominado *fluorescência*. Analogamente à absorção, a linha do espectro de fluorescência está estreitamente relacionada com os níveis vibracionais dos estados de menor energia.

Outra possibilidade, após a relaxação de um nível excitado mais energético para o primeiro nível vibracional de S_1 – por conversão interna – é a ocorrência do *cruzamento intersistema* (ISC) que dá origem a elétrons excitados no estado tripleto. ISC é o termo utilizado para designar transições entre estados de diferentes multiplicidades (S – T). Em geral, o primeiro nível do tripleto está situado em uma energia mais baixa que o primeiro nível do singleto. Isso se deve ao não emparelhamento dos elétrons que formam um estado tripleto. Como eles se repelem

mutuamente, é de se esperar que os mesmos tenham uma menor energia de ligação.

Como a multiplicidade do estado tripleto ($M=3$) é diferente da do estado fundamental ($M=1$), uma transição óptica direta é dita proibida. O decaimento do elétron de um nível tripleto a um estado menos energético pode ocorrer de duas maneiras: i) Novo ISC para um nível vibracional do estado fundamental de maior energia e posterior relaxação não radiativa. ii) Decaimento radiativo de T_1 para S_0 , processo este conhecido como *fosforescência*. Como a fosforescência envolve uma transição “proibida”, o tempo do elétron excitado tripleto é bastante longo, muito superior ao de fluorescência.

Os processos fotofísicos unimoleculares citados acima serão brevemente discutidos nos itens posteriores.

2.3.3 Absorção e Espalhamento de Fótons.

Quando um fóton incide sobre um elétron ou molécula vários processos podem ocorrer de acordo com a energia do fóton incidente. Entre eles, podem ser citados: espalhamento elástico, espalhamento inelástico, absorção por ressonância, fluorescência, efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e emissão estimulada.

Se a energia do fóton incidente é muito pequena para excitar o elétron até um de seus estados excitados, o átomo permanece no estado fundamental ou o fóton é espalhado. Uma vez que os fótons incidentes e espalhados têm a mesma energia, o espalhamento é elástico (Figura 8 – a). O espalhamento inelástico (Figura 8 – b) ocorre quando o fóton incidente tem energia suficiente para provocar a transição do átomo para um estado excitado, porém, inferior à energia de ionização. O espalhamento inelástico da luz por moléculas foi observado pela primeira vez pelo

físico hindu C. V. Raman e é por isso conhecido como espalhamento Raman [6]. Se a energia do fóton é exatamente igual à diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do átomo tem-se o fenômeno da absorção propriamente dita, (Figura 8 – c). A Figura 8-d ilustra o efeito fotoelétrico, no qual do fóton ioniza o átomo e provoca a emissão de um elétron. Por fim, a Figura 8-e ilustra o espalhamento Compton, que ocorre se a energia do fóton incidente for muito maior que a energia de ionização. No espalhamento Compton há a emissão de um elétron e de um fóton.

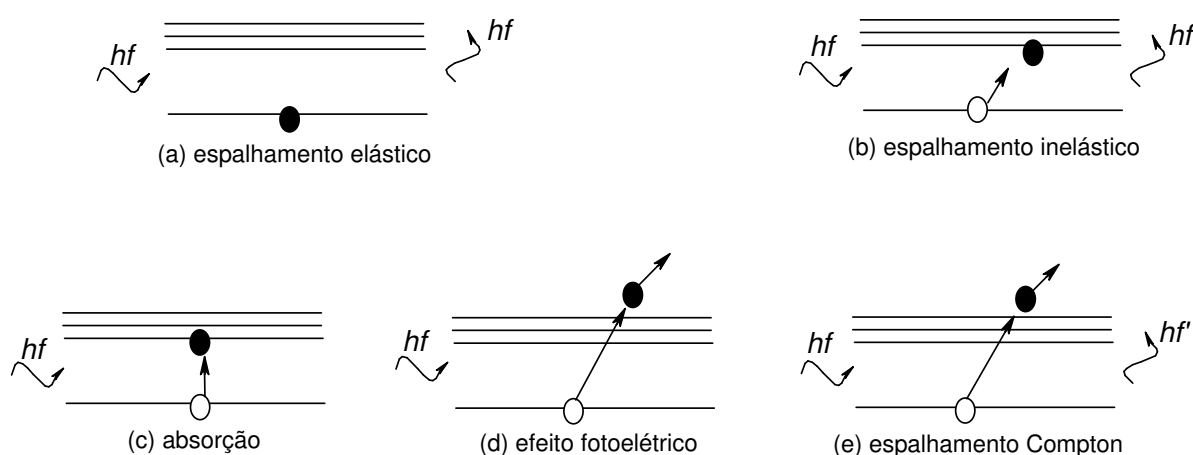


Figura 8 – Fenômenos que podem ocorrer quando um fóton incide sobre um átomo. a) espalhamento elástico, b) espalhamento inelástico, c) absorção, d) efeito fotoelétrico, e) espalhamento Compton.

2.3.3 Fluorescência.

Quando o tempo de vida do estado singlete eletronicamente excitado S_1 é suficientemente longo para que as moléculas atinjam o seu equilíbrio térmico, a emissão de fluorescência ocorre majoritariamente do nível vibrônico 0 do estado S_1 . o espectro de fluorescência, portanto, fornece informações a respeito do estado

fundamental da molécula.

A fluorescência pode ser originada a partir de processos uni ou bimoleculares. No caso de processo unimolecular, tem-se a emissão característica do cromóforo. Os processos bimoleculares dão origem a novas espécies emissoras as quais apresentam comportamento de fluorescência próprios e distintos da unidade cromofórica. Quando duas moléculas iguais estão envolvidas no processo, a nova espécie emissora recebe o nome de excímero. Quando se têm moléculas diferentes a espécie emissora é denominada exciplex.

A partir dos espectros de emissão de fluorescência pode-se classificá-la em dois tipos: fluorescência em tempo normal e fluorescência atrasada. Existem vários tipos, com diferentes mecanismos, de luminescência atrasada. A título de ilustração, serão citadas a fluorescência atrasada do tipo “E” e do tipo “D”[7].

A fluorescência atrasada tipo – E (eosin type) deve-se a um cruzamento intersistema $T_1 - S_1$, que pode ocorrer por ativação térmica de T_1 e, durante tempo de vida dos estados excitados há a transferência do elétron do estado T_1 para um estado isoenergético em S_1 . O espectro obtido é o mesmo da fluorescência normal, porém, com diferenças características no tempo e na temperatura.

A fluorescência atrasada do tipo-D trata-se de um processo bimolecular, no qual há a interação entre duas moléculas iguais nos seus estados tripleto ($^3M^*$) eletronicamente excitados.



ou



Existem quatro processos bimoleculares os quais comumente competem com

a emissão de fluorescência (e extinção interna) em soluções e, portanto, modificam as características da fluorescência.

- (i) *Extinção Colisional por Impureza* – Se a solução possui uma impureza Q, presente numa concentração [Q], as colisões (controladas por difusão) entre $^1M^*$ e Q podem levar a uma extinção do estado eletronicamente excitado $^1M^*$.
- (ii) *Extinção por Transferência de Energia* – Se a impureza contida na solução for um composto aromático (Y), o qual possui o primeiro estado excitado menos energético em relação ao cromóforo, pode ocorrer extinção de fluorescência devido à transferência de energia não-radiativa (e não colisional) para Y.
- (iii) *Extinção por Concentração* – O aumento da concentração molar da espécie emissora [1M] geralmente causa uma diminuição na intensidade de emissão. Essa concentração de extinção ou, como é mais conhecida auto-extinção, deve-se à formação de excímeros.
- (iv) *Migração Radiativa* – Na grande maioria dos casos existe uma sobreposição espectral entre a absorção e a fluorescência. Essa sobreposição leva a uma considerável auto-absorção de parte da emissão fluorescente emitida. Esse processo é também conhecido como efeito de filtro interno.

A determinação do espectro de fluorescência verdadeiro deve ser feita com uso de soluções muito diluídas a fim de se minimizar os efeitos de auto-absorção. A auto-absorção ou filtro interno reduz a intensidade das bandas vibrônicas do espectro de fluorescência.

2.3.4 Processos não – radiativos

Os processos não-radiativos – conversão interna e cruzamento intersistema – embora diminuam a intensidade de emissão fluorescente propiciam a geração de outros processos como a fosforescência e a fluorescência atrasada.

A conversão interna, como já dito, ocorre entre estados de mesma multiplicidade. Sendo assim, observa-se a conversão interna entre diferentes estados singletos e entre diferentes estados tripletos da molécula. Isso porque os estados eletronicamente excitados superiores a 1 possuem um tempo de vida extremamente curto, pois, são muito instáveis devido a sua alta energia.

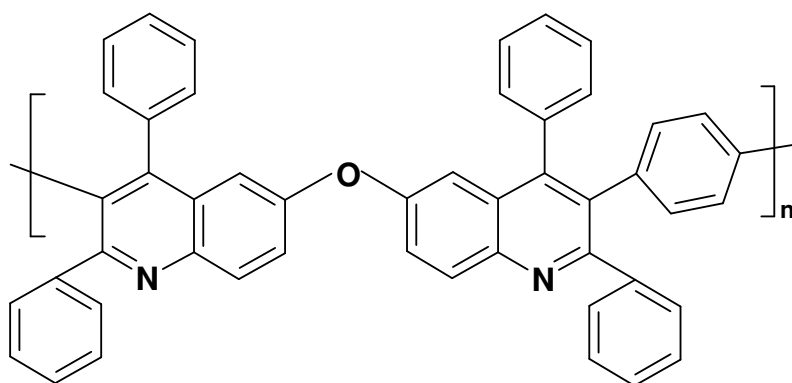
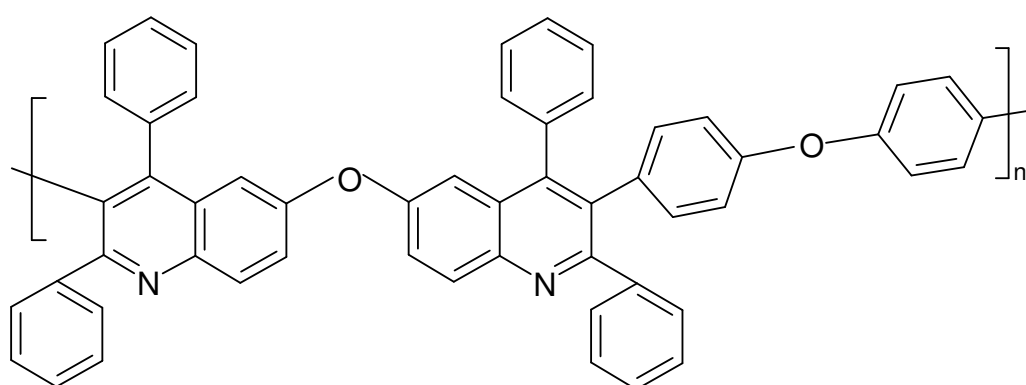
O cruzamento intersistema, é o decaimento não-radiativo entre estados de diferente multiplicidade, ou seja, entre singleto e tripleto. Através do cruzamento intersistema é possível se verificar a ocorrência de fosforescência e de fluorescência atrasada.

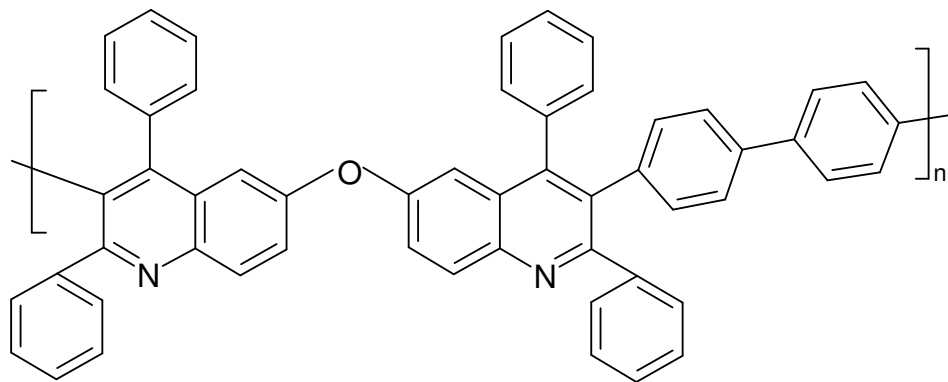
2.4 POLIQUINOLINAS

Poliquinolininas são polímeros conjugados contendo anéis heteroaromáticos (nitrogenados) na cadeia principal. A presença de heterocíclicos confere a essa classe de polímeros propriedades ópticas e elétricas especiais, tornando-os candidatos promissores ao uso na fabricação de dispositivos emissores de luz, transistores, sensores, lasers, etc. [8-12]

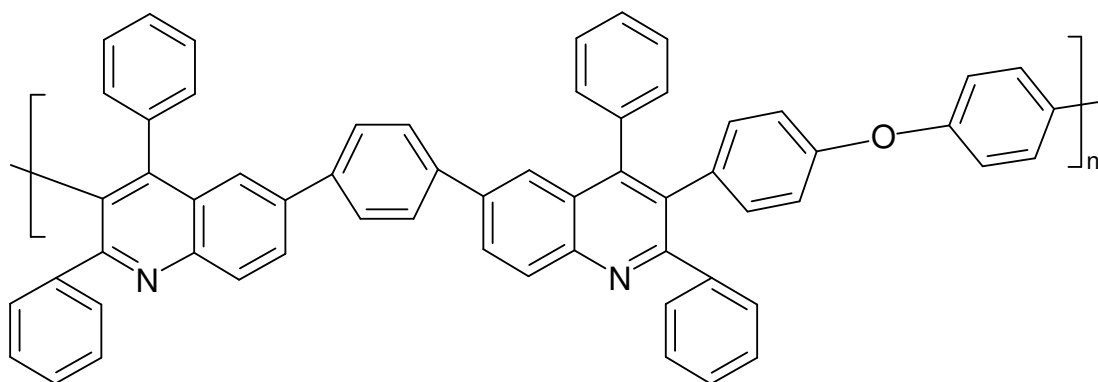
Esses polímeros são obtidos a partir da reação de Friedlander, que consiste na condensação de um diahaletos aromático com um bisfenol em meio ácido, e foram primeiramente estudados por Stille [13], na década de 70. Stille desenvolveu uma série de poliquinolininas[14] com diferentes propriedades ópticas e mecânicas, graças

à versatilidade da reação de Friedlander, que permite grandes variações estruturais na cadeia polimérica. As poliquinolinas são conhecidas por apresentarem alta estabilidade térmica, química e oxidativa. A rigidez das cadeias, causada pela estrutura conjugada e a presença de heteroaromáticos, promove alta resistência mecânica e térmica a esses materiais. A Figura 9 apresenta algumas poliquinolinas sintetizadas por Stille e colaboradores e a Tabela 1 mostra algumas propriedades desses polímeros. [15]

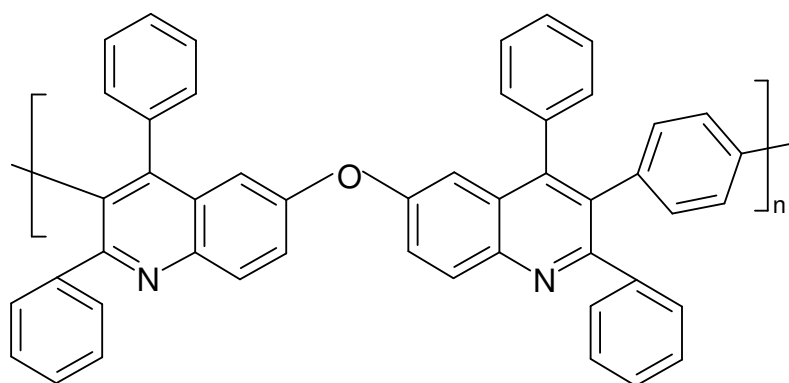




(c)



(d)



(e)

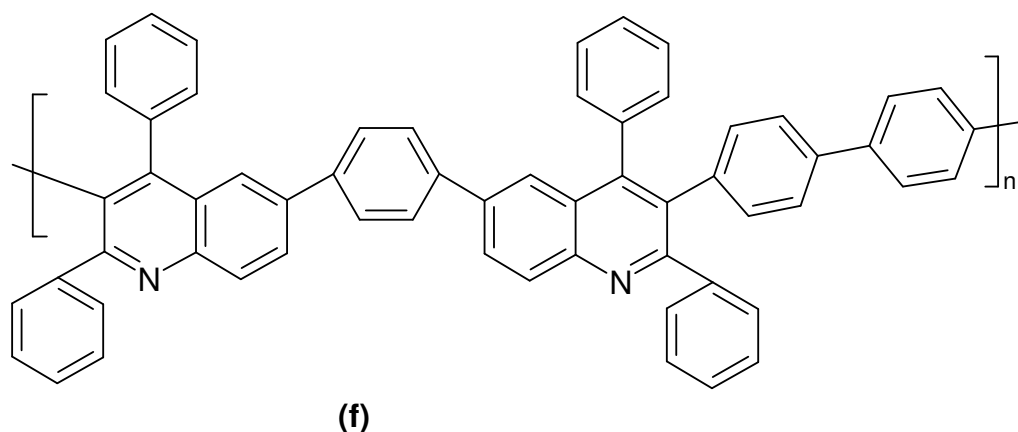


Figura 9 – Poliquinolininas sintetizadas por Beever e Stille [15].

Tabela 1 – Propriedades das poliquinolininas ilustradas na Figura 9 [15]

PQ	solubilidade ^a	[η] (dL/g)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	TGA (N ₂) (°C)
a	CHCl ₃	1,2 (CHCl ₃)	255	-		575
b	CHCl ₃	0,7 (CHCl ₃)	312	-		570
c	TCE ^b	3,6 (m-cresol)	325	-		550
d	m-cresol	0,8 (m-cresol)	305	415	475	580
e	H ₂ SO ₄	0,5 (H ₂ SO ₄)	370	437	550	575
f	m-cresol	2,4 (m-cresol)	390	-	530	585

a) Capacidade de dissolução de 10% em massa de polímero.

b) Tetracloroetano.

A grande dificuldade no estudo e comercialização desses polímeros é a sua insolubilidade em solventes orgânicos comuns. Devido à alta rigidez estrutural e ao grande número de interações inter e intracadeias (ligações hidrogênio e empilhamento π), as poliquinolininas são solúveis apenas em solventes ácidos,

fortemente polares. Stille testou uma série de solventes e misturas de solventes até obter uma relação ótima entre solubilidade e grau de polimerização. Inicialmente as polimerizações eram feitas usando-se m-cresol ou HMPA (hexa-metil-fosforamida), sendo este último altamente tóxico. Os polímeros sintetizados nesse meio fortemente ácido geralmente não apresentavam uma alta massa molar. Mais tarde chegou-se à conclusão de que essas condições provocam a trimerização da cetona aromática (Figura 10); diminuindo o rendimento da reação [16].

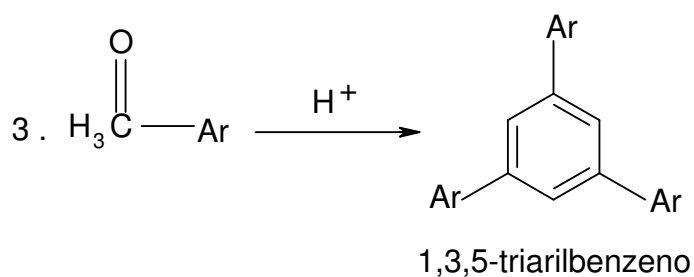


Figura 10 - Trimerização da cetona utilizada na reação de obtenção de poliquinolinas.

Depois de vários solventes utilizados Stille desenvolveu uma mistura, cuja reação de obtenção está mostrada na Figura 11, a qual recebeu o nome de DCP (di-m-cresil-fosfato) [17].

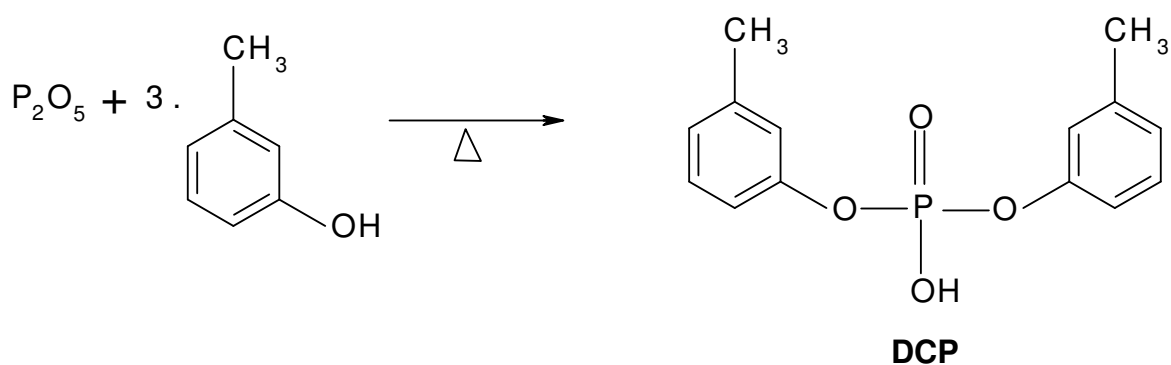


Figura 11 – Reação de obtenção do di-m-cresil-fosfato (DCP).

Essa mistura é obtida a partir da reação entre P_2O_5 e m-cresol a altas temperaturas, seguidas de várias destilações até a obtenção do DCP puro, pois, durante a reação são formados também o mono e o tri-m-cresil-fosfato. A mistura mostrou-se eficiente produzindo polímeros de alta massa molar. No entanto, o grande inconveniente é a preparação deste solvente, bastante trabalhosa e que, até hoje, não é vendido comercialmente.

Por essa razão passou-se a usar a mistura de P_2O_5 /m-cresol de uma maneira mais simples. Após vários testes, chegou-se à proporção ótima de 3:1 P_2O_5 /m-cresol. Essa mistura é então aquecida a uma temperatura de 145 °C durante cerca de 2 horas e em seguida, deixa-se que ela atinja a temperatura ambiente. Nessa temperatura são adicionados os reagentes o meio reacional é novamente aquecido à temperatura de 135 °C. Os polímeros obtidos deste modo apresentaram também uma alta massa molar, com a vantagem de um processo mais rápido e menos trabalhoso.

Os métodos mais utilizados para facilitar a solubilização e o processamento desses materiais são, em geral, uma variação de três conceitos básicos: modificações estruturais na cadeia polimérica, como a inserção de ligações flexibilizantes ou grupamentos laterais [18]. Rotas sintéticas envolvendo precursores

solúveis[18]. Recentemente Jenekhe e colaboradores [18] tem feito o uso de solventes orgânicos apróticos e ácidos de Lewis, formando um complexo doador-aceptor de elétrons. Esse complexo, ao contrário dos solventes utilizados por Stille, não causa a protonação da cadeia polimérica. As soluções de poliquonilina em DCP são extremamente viscosas inviabilizando a deposição de filmes por spin coating. Além disso, o cresol é muito difícil de ser removido, tornando o processamento de filmes de alta pureza, extremamente difícil.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E SOLVENTES.

Os reagentes para a síntese do polímero, utilizados conforme recebidos, foram: p-bromonitrobenzeno (Acros, 99%), benzilacetoneitrila (Eastmann Kodack, 99,9%), hidróxido de potássio (Vetec, P.A.), Fe⁰ (ALDRICH, 98%), diacetilbenzil (Acros, 99,9%), pentóxido de fósforo (Vetec, P.A.), hidroquinona (Acros, 98%), carbonato de potássio (Vetec, P.A.), trietilamina (Vetec, P.A.).

Os solventes ácido acético glacial (Vetec, P.A.), etanol (Vetec, P.A.), foram utilizados sem posterior purificação. Os solventes submetidos a tratamento, conforme literatura[19], foram: metanol, tetrahidrofurano, m-cresol, tolueno e N-metilpirrolidona.

3.2 EQUIPAMENTOS.

Espectros de FTIR: Espectrômetro BIORAD (DQ/UFPR). As análises foram feitas em forma líquida (solução depositada sobre pastilhas de KBr) e sólida (composto disperso em pastilhas do mesmo sal).

Espectros de RMN ¹H e ¹³C: Espectrômetro Bruker AC200 (DQ/UFPR). As análises foram realizadas em solução, usando como solvente clorofórmio-d e ácido trifluoacético-d.

Análises Térmicas: DSC: Nientzsch Thermisch Analyse modelo 200 (LACTEC/UFPR) em atmosfera inerte de nitrogênio. Amostras utilizadas na forma de filme. TGA: Nientzsch Thermisch Analyse modelo 209, em atmosfera de nitrogênio.

Massa molar do polímero: GPC: Waters, em colunas de poliestireno HR4E e

HR5E e DMF como fase móvel, em fluxo de mL/min. (DQ/UFPR)

Espectros de UV-Vis: Espectrômetro Shimadzu modelo NIR 3101 (DQ/UFPR).

Espectros de Fluorescência e Excitação: Espectrômetro Shimadzu F4500 (DQ/UFPR).

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

3.3.1 Síntese do 3-fenil-5-bromo-1,2-benzisoxazol [20]

Adicionou-se 1,75g (15mmol) de benzilacetonitrila a uma solução contendo 17,76g (310mmol) de KOH e 35mL de metanol mantida em banho de gelo. Em seguida, foi adicionada, gota-a-gota, uma solução de 3,0g (15mmol) de p-nitrobromobenzeno em 24mL de metanol e 12mL de THF. Após 3 horas de reação sob agitação vigorosa em banho de gelo, precipita-se a mistura em água. O produto puro foi obtido, por recristalização em metanol, na forma de agulhas amareladas. Rendimento médio deste composto **(1)**: 32%.

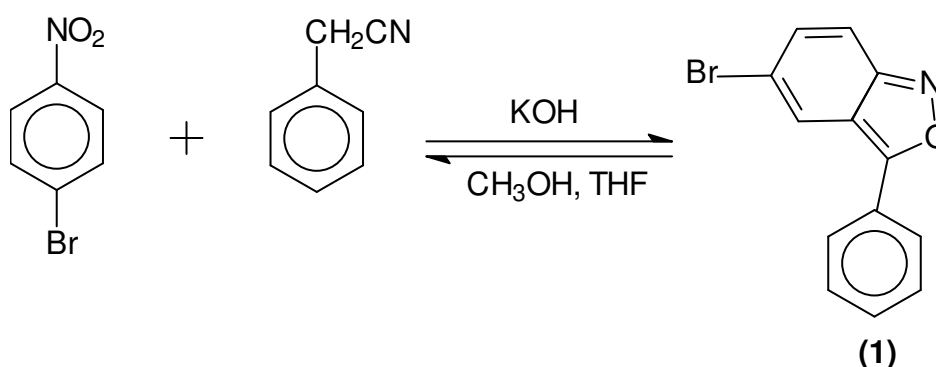


Figura 12 - Rota sintética usada na obtenção do composto de benzisoxazol.

3.3.2 Síntese do 2-amino-5-bromobenzofenona [21]

Adicionou-se 1,2g (20,6mmol) de ferro (Fe^0) em pó a uma solução de 0,5g

(1,83mmol) do composto **(1)** em 80mL de ácido acético a 85 °C. Após 30 minutos adicionou-se água. A quantidade de ferro é adicionada continuamente ao longo da reação, que tem um tempo total de 3 horas. Terminada a reação, a mistura é filtrada, à quente, para a retenção do ferro metálico e precipitada em água. O precipitado é recolhido para secagem em estufa a vácuo, à 40°C por 24h, obtendo-se um pó amarelo. Rendimento médio deste composto **(2)**: 90%.

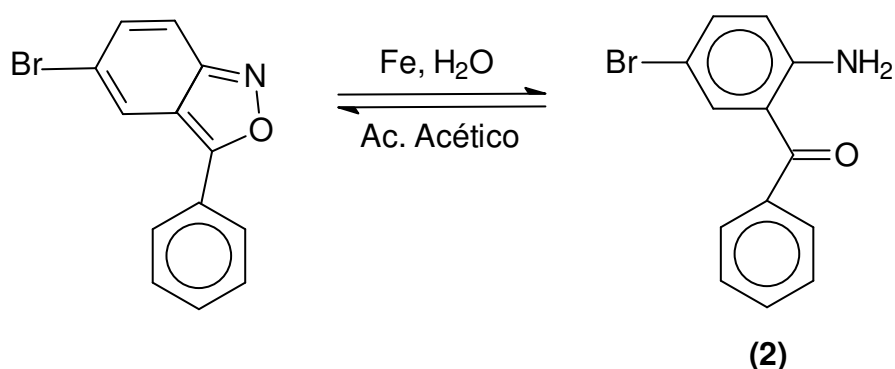


Figura 13 - Rota sintética usada na obtenção da aminocetona.

3.3.3 Síntese do 2,2'-(p-fenileno)bis(6-bromo-4-fenilquinolina) [21]

Primeiramente, uma mistura de 2,0mL de m-cresol e 1g de P₂O₅ é aquecida à 135 °C durante 2 horas. Em seguida, os reagentes - composto **(2)** e diacetilbenzil - são adicionados em temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio e a mistura é novamente aquecida à 135 °C, permanecendo sob agitação por 12 horas. A purificação é feita por precipitação em uma solução etanol/trietilamina (10:1). Após secagem em estufa a vácuo, à 60°C por 48h, obtém-se um pó branco. Este composto é o monômero derivado de quinolina que será usado na reação de polimerização. Rendimento médio deste composto: 86%.

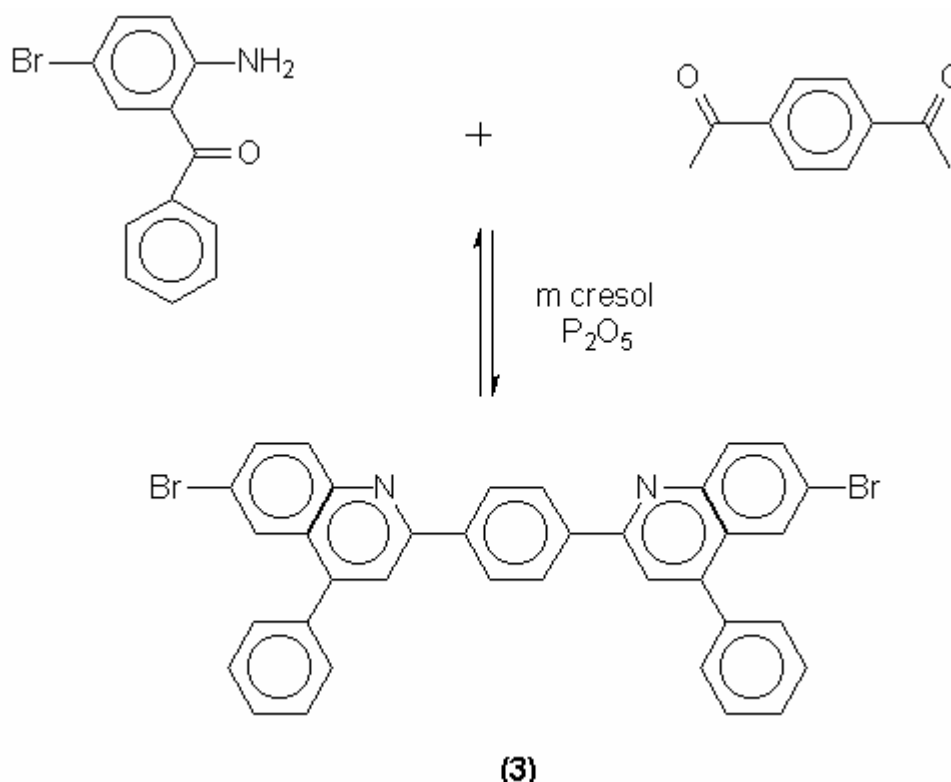


Figura 14 - Rota sintética usada na obtenção do monômero de quinolina.

3.3.4 Síntese do poli{[(2,2'-bis-(4-fenilquinolina)-1,4-fenileno]-alt-fenoxi} [22]

Em um balão de três bocas, equipado com uma armadilha do tipo dean-stark e fluxo constante de nitrogênio, são adicionados 400mg (0,623mmol) de quinolina, 206mg (1,8mmol) de hidroquinona, 400mg (2,7mmol) de K₂CO₃ e 5mL de NMP e aquecidos à 85 °C por 3h. Em seguida, adiciona-se 3mL de tolueno seco e destilado e a mistura permanece em refluxo por 4 a 8h, até que seja retirada toda a água do meio reacional. Finalmente, a temperatura é elevada para 180 °C, por 48h. A purificação é feita por filtração (para retenção dos sais), precipitação em etanol e lavagem com água fervente. O copolímero é obtido na forma de pó marrom escuro. Rendimento médio: 32%.

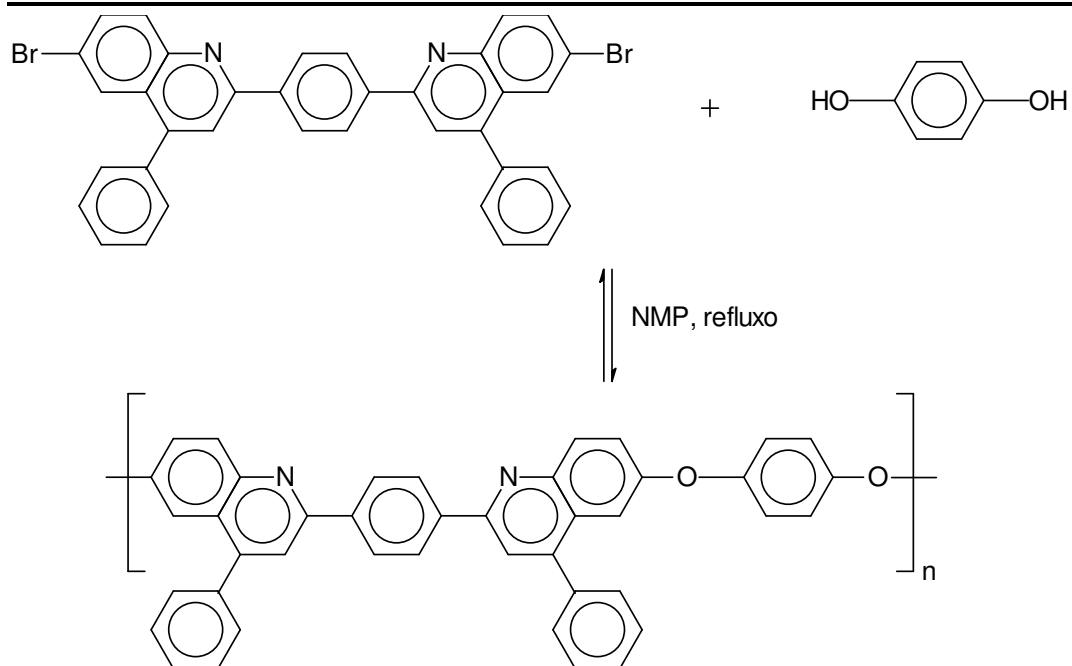


Figura 15 - Rota sintética usada na obtenção do copolímero.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização estrutural dos compostos sintetizados e, em seguida, a caracterização óptica do polímero.

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS.

Serão aqui apresentados e discutidos os resultados das análises de FTIR e RMN dos compostos intermediários à formação do monômero, bem como do monômero derivado de quinolina. O polímero, propriamente dito, será discutido em item posterior.

4.1.1 3-fenil-5-bromo-1,2-benzisoxazol

Este composto foi obtido a partir da condensação do p-bromonitrobenzeno com benzilacetoneitrila, em meio básico, a 0°C. Trata-se de uma reação altamente exotérmica e, a baixa temperatura garante a ciclização o anel; a formação da unidade oxazol [20].

A Figura 16 mostra o espectro de FTIR do composto.

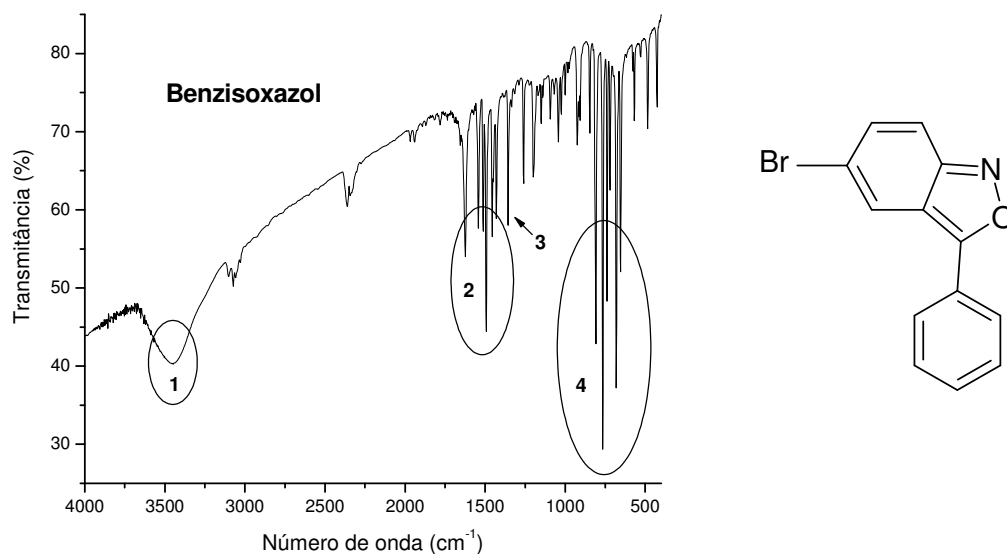


Figura 16 - Espectro de FTIR do composto benzisoxazol em pastilha de KBr.

As bandas características da estrutura foram divididas em 4 regiões, nas quais é possíveis observar as seguintes vibrações esquematizadas na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Deformações assinaladas no espectro do composto de benzisoxazol [23].

Região	1	2	3	4
Bandas (cm ⁻¹)	3475	1616/1537/1478	1352	806/767/680
Vibrações	$\nu^{\text{O-H}}$, $\nu^{\text{N-H}}$	$\delta^{\text{C-N}}$, $\nu^{\text{C=C}}$	$\nu^{\text{C-N}}$	$\delta^{\text{C-H}}$, $\nu^{\text{C=Br}}$

Na região 1, observa-se uma banda larga e desestruturada, o que indica a sobreposição de diferentes modos de vibração. Essa região, que compreende a faixa de 3500 a 3300 cm⁻¹, é característica de deformações axiais de ligações O-H (não livres, mas, ligadas a outras moléculas por ligações hidrogênio.) de álcoois primários e água. A presença dessas vibrações justifica-se pelo fato da presença de metanol residual no composto. Uma vez que este álcool é usado na etapa de

purificação, é possível ocorrer a formação de ligações hidrogênio entre o álcool e o nitrogênio do anel de oxazol. A água, presente na umidade do ar, pode ser absorvida pelo composto, em função da higroscopicidade do mesmo.

Na região 2 diferentes modos de vibração entram em ressonância nessa faixa de frequência. Entre elas, estão: deformações angulares C-N e N-O do anel de oxazol. Além disso, essa também é uma região característica de deformação axial de esqueletos de anéis aromáticos.

A região 3 mostra a deformação axial da ligação C-N do anel de oxazol.

A região 4 também é uma região importante do espectro de infravermelho, pois, várias vibrações ocorrem nessa faixa de frequência. No composto em questão as vibrações responsáveis pelas bandas assinaladas pertencem a deformações angulares (fora do plano) de esqueletos de anéis aromáticos e à deformação axial da ligação C-Br do anel.

As Figuras 17 e 18 mostram, os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , respectivamente.

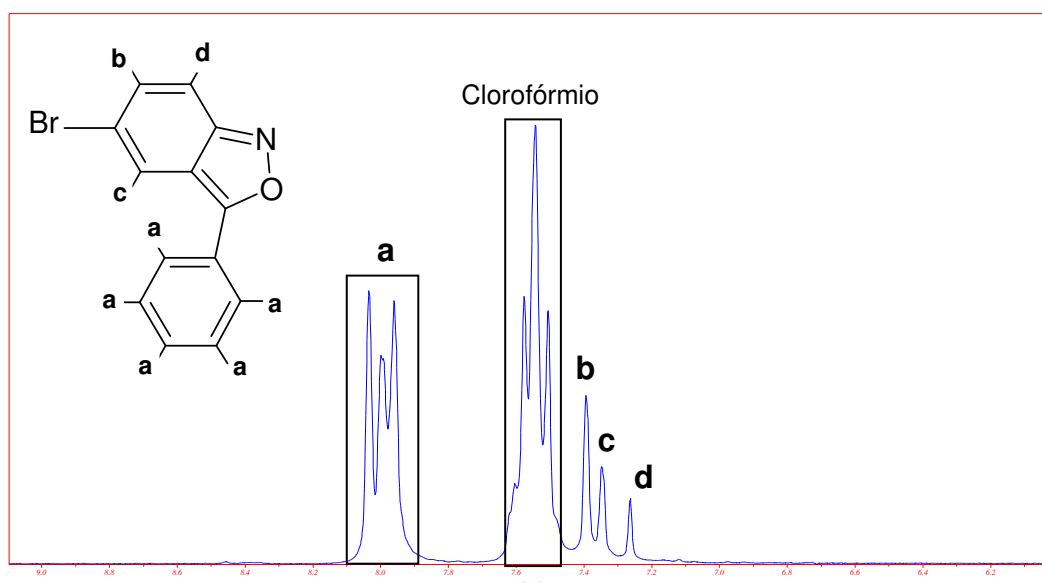
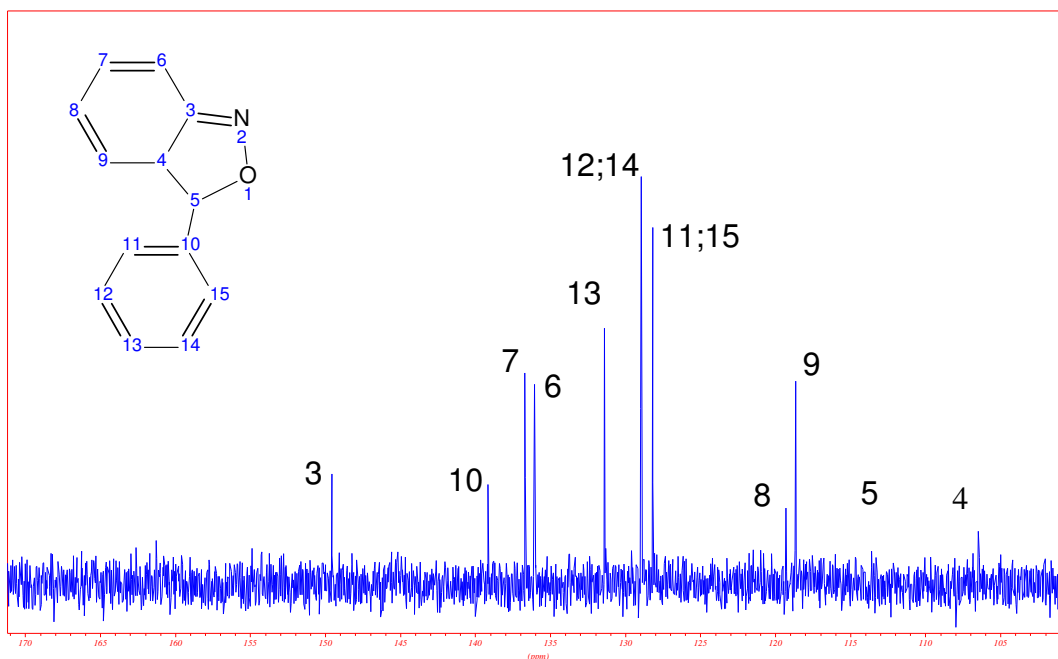


Figura 17 – Espectro de RMN de ^1H do composto de benzisoxazol em CDCl_3 .

Tabela 3: Deslocamentos químicos do composto de benzisoxazol – RMN ^1H .

H	a	b	c	d
δ (ppm)	8,0	7,4	7,35	7,28

**Figura 18** - Espectro de RMN de ^{13}C do composto de benzisoxazol em CDCl_3 .**Tabela 4** - Deslocamentos químicos do composto de benzisoxazol – RMN ^{13}C .

C	3	4	5	6	7	8	9	10	11,15	12, 14	13
(ppm)	149,7	106	114	136	137	119,5	118,5	139	127,5	129	131,2

No espectro de ^1H , os 5 hidrogênios (**a**) do anel aromático aparecem como um multiplete, o que é resultado de sua relativa equivalência química. Os hidrogênios **b**, **c** e **d** do anel bromado possuem os menores deslocamentos químicos devido à proximidade do átomo de bromo. Em geral, os halogênios

aumentam os deslocamentos químicos devido ao efeito de desproteção, gerado pelo alto valor de eletronegatividade desses átomos. O bromo, no entanto, comporta-se de forma anômala, diminuindo o deslocamento químico dos hidrogênios adjacentes.

No espectro de ^{13}C , como era de se esperar, os carbonos (**11 e 15**) e (**12 e 14**) apresentam o mesmo deslocamento químico, pois, encontram-se no mesmo ambiente químico. Os valores acima de 100ppm também estão de acordo com o esperado, devido à aromaticidade da estrutura.

4.1.2 2-amino-5-bromobenzofenona

A síntese da o-aminocetona foi feita através da clivagem reductiva, com Fe^0 , do anel de benzisoxazol. Essa redução possui uma alta cinética de reação e, como foi utilizado ferro em pó, este foi adicionado em pequenas porções, ao longo da reação, a fim de se evitar a redução do grupamento amina [21]. A Figura 19 apresenta o espectro de FTIR do composto.

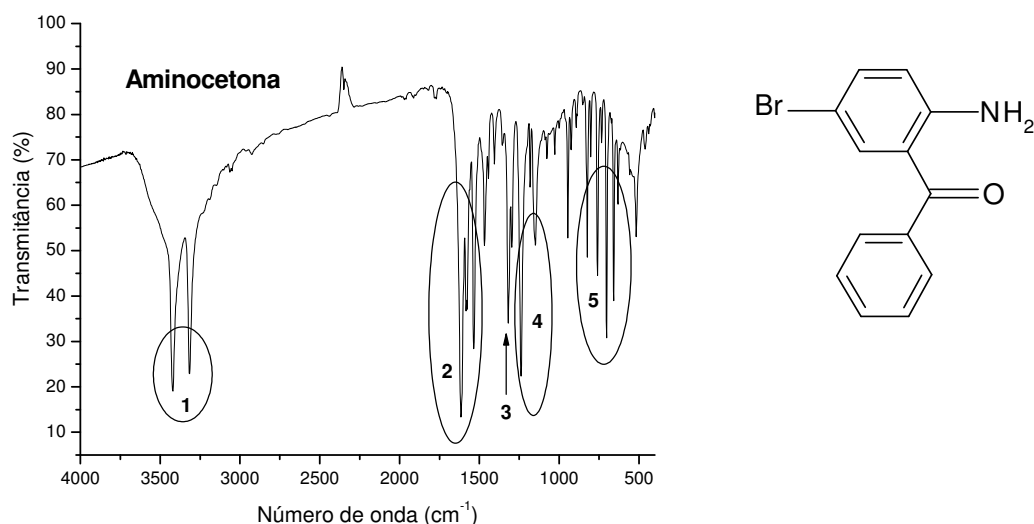


Figura 19 – Espectro de FTIR em pastilha de KBr da aminocetona.

Tabela 5 - Deformações assinaladas no espectro do composto da aminocetona.

Região	1	2	3	4	5
Bandas (cm ⁻¹)	3416/3308	1609/1529/1466	1352	1242/1152	806/767/680
Vibrações	$\nu^{\text{N-H}}$	$\nu^{\text{C=O}}$, $\delta^{\text{C-N}}$, $\nu^{\text{C=C}}$	$\nu^{\text{C-N}}$	$\delta^{\text{C-H}}$	$\delta^{\text{C-H}}$, $\nu^{\text{C-Br}}$

Como se pode notar, estão assinaladas as mesmas vibrações do espectro anterior (dada a similaridade dos grupamentos), com adição daquelas que indicam que houve reação.

Na região 1 tem-se duas bandas bem definidas atribuídas ao grupamento amino primário. À banda de maior frequência, atribui-se a deformação axial da amina ligada, ou seja, aos grupamentos submetidos a ligações hidrogênio. A banda de menor frequência (3308cm⁻¹), refere-se à deformação axial de grupamentos isolados, livres de ligações hidrogênio [23].

Na região 2 encontram-se bandas importantes, características do composto e indicativas do sucesso da reação. A banda em 1609cm⁻¹ é atribuída à deformação axial do grupamento carbonila. A baixa frequência da deformação deve-se ao efeito de ressonância, uma vez que a molécula pode ser tratada como um sistema conjugado. A ressonância diminui a constante de força da ligação C-O em função da maior estabilidade no átomo de carbono [24]. A conseqüente redução no momento de dipolo da ligação facilita o estiramento da mesma. As demais bandas representam deformações axiais dos esqueletos dos anéis aromáticos.

A região 3 mostra a deformação axial da ligação C-N do grupo amina.

Na região 4 encontram-se as mesma bandas do composto 1 (benzisoxazol) que as deformação angulares de esqueleto de anel aromático e deformação axial da ligação C-Br aromática.

Nas Figuras 20 e 21 estão representados os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , respectivamente.

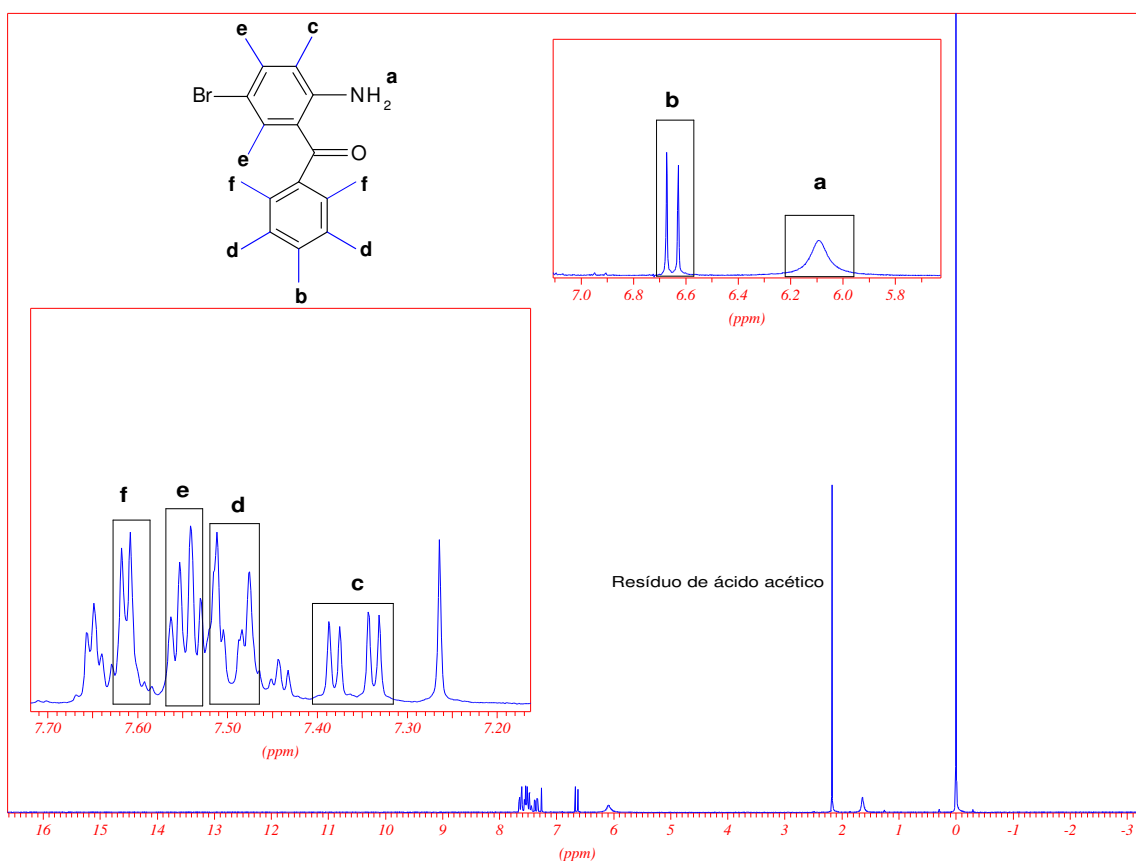


Figura 20 – Espectro de RMN de ^1H da aminocetona em CDCl_3 .

Tabela 6 - Deslocamentos químicos da aminocetona – RMN ^1H .

H	a	b	c	d	e	f
δ (ppm)	6,1	6,65	7,35	7,50	7,55	7,62

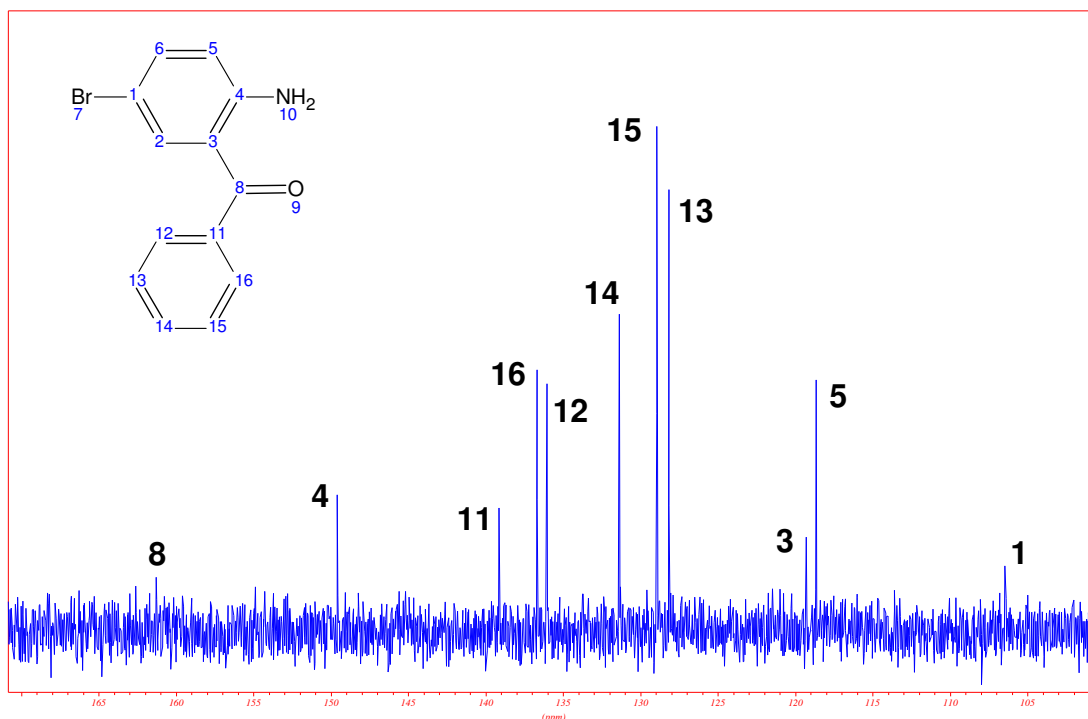


Figura 21 - Espectro de RMN de ^{13}C da aminocetona em CDCl_3 .

Tabela 7 - Deslocamentos químicos da aminocetona – RMN ^{13}C .

C	1	3	4	5	8	11	12	13	14	15	16
(ppm)	109,24	119,63	149,60	118,72	161,02	139,5	135,8	128,0	131,2	129,0	136,3

No caso da aminocetona, quase não há equivalência química entre os átomos e, portanto, conseguiu-se fazer uma distinção completa. Aqui também, devido à aromaticidade, todos os picos encontram-se em valores superiores a 100ppm.

4.1.3 2,2'-(p-fenileno)bis(6-bromo-4-fenilquinolina)

O monômero derivado de quinolina é obtido através da reação de condensação de Friedlander. A mistura de solventes utilizada (m-cresol/ P_2O_5), apresentou melhores resultados em relação a outras misturas de solventes citadas anteriormente e, portanto, foi adotada na síntese. A mistura permanece em agitação

por 2h, à 145 °C para a formação de fosfatos que (mCP e DCP, m-cresil fosfato e di-m-cresil fosfato) que possibilitam a completa solubilidade do produto da reação [21].

Na Figura 22 é apresentado o espectro de FTIR do monômero.

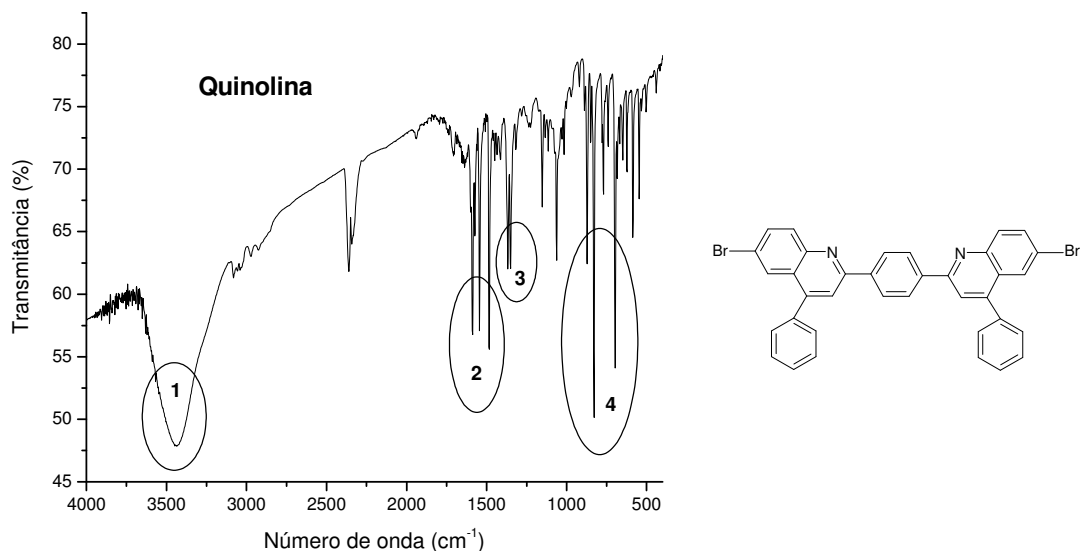


Figura 22 – Espectro de FTIR do monômero de quinolina em pastilha de KBr.

Tabela 8 - Deformações assinaladas no espectro do monômero.

Região	1	2	3	4
Bandas (cm ⁻¹)	3436	1585/1547/1489	1352	875/815/690
Vibrações	$\nu^{\text{N-H}}$	$\delta^{\text{C-N}}$, $\nu^{\text{C=C}}$	$\nu^{\text{C-N}}$	$\delta^{\text{C-H}}$, $\nu^{\text{C-Br}}$

A região 1, surge pela presença de etanol e m-cresol residuais, pelas mesmas razões expostas no espectro do composto 1, na sua respectiva região 1.

As demais regiões também ocorrem devido às mesmas vibrações já citadas.

Nas Figuras 23 e 24, abaixo, encontram-se os espectros de RMN de ¹H de

^{13}C , respectivamente.

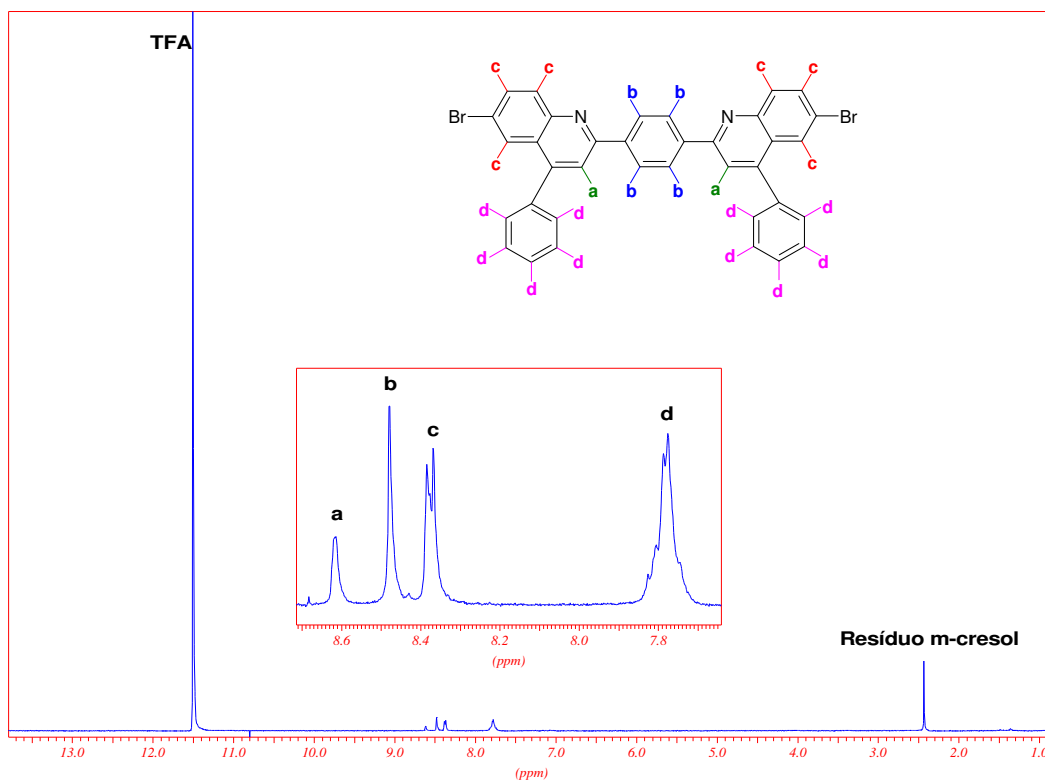


Figura 23 - Espectros de ^1H do monômero em CF_3COOD .

Tabela 9 - Deslocamentos químicos do monômero – RMN ^1H .

H	a	b	c	d
$\delta(\text{ppm})$	8,62	8,47	8,37	7,78

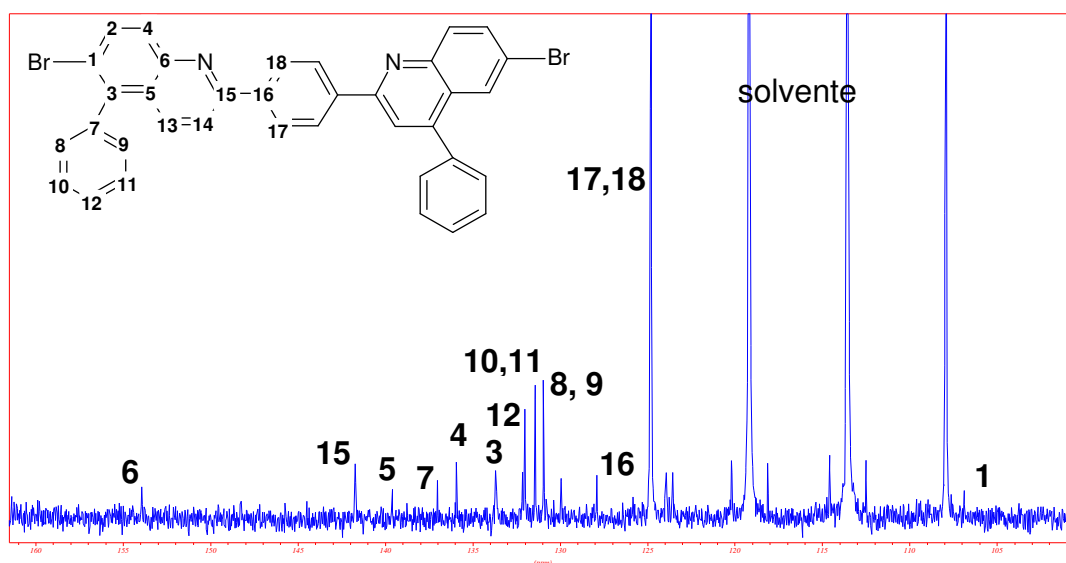


Figura 24 - Espectro de RMN de ^{13}C do monômero em CF_3COOD .

Tabela 10 - Deslocamentos químicos do monômero – RMN ^1H .

C	1	2	3	4	5	6	7	8,9	10,11	12	13	14	15	16	17,18
$\delta(\text{ppm})$	107	-	133,8	136	139,7	154	137	131	131,5	132	-	-	142	128	125

Os espectros de RMN do monômero foram feitos num solvente pouco usado nesta técnica; ácido trifluoracético (TFA). A grande dificuldade de detecção dos picos, tanto no espectro de próton quanto no de carbono, deve-se ao fato de que o solvente deuterado utilizado não possuía padrão interno de tetra-metil-silano (TMS). Além disso, o equipamento utilizado não possui esse solvente em seu banco de dados, de forma que o espectro foi obtido como se o solvente fosse clorofórmio-d. Isso ocasiona erros de ajuste de campo magnético, bem como nas correções de fase utilizadas para se obter o espectro em sua forma final, apresentada acima.

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO POLI{[(2,2'-BIS-(4-FENILQUINOLINA)-1,4-FENILENO]-ALT-FENOXI}

Neste item serão apresentadas e discutidas as análises de FTIR, RMN ^{13}C , DCS, TGA e GPC.

A síntese do polímero ocorre por meio de uma substituição aromática nucleofílica. A reação de eliminação do haleto de arila pelo fenol geralmente necessita de catalisador para aumentar a reatividade do composto e o rendimento da reação. No entanto, haletos de arila se tornam mais susceptíveis ao ataque nucleofílico quando ativado por um substituinte (no caso o anel heteroaromático contendo nitrogênio) que também pode aceitar a carga negativa [25]. Isso favorece a estabilidade do estado de transição, chamado de complexo de Meisenheimer, (Figura 25), possibilitando a ocorrência da reação [26]. Mesmo assim, essas reações apenas ocorrem em altas temperaturas (em torno de 180 °C), o que pode ocasionar oxidação dos reagentes, justificando o baixo rendimento da reação que, em média, é de 32%. Mesmo com baixo rendimento a análise de GPC mostrou que os polímeros sintetizados apresentam valores de massa molar em concordância com a grande maioria de polímeros rígidos conjugados. Os valores obtidos foram: $M_w=80.000$, $M_n= 24.800$

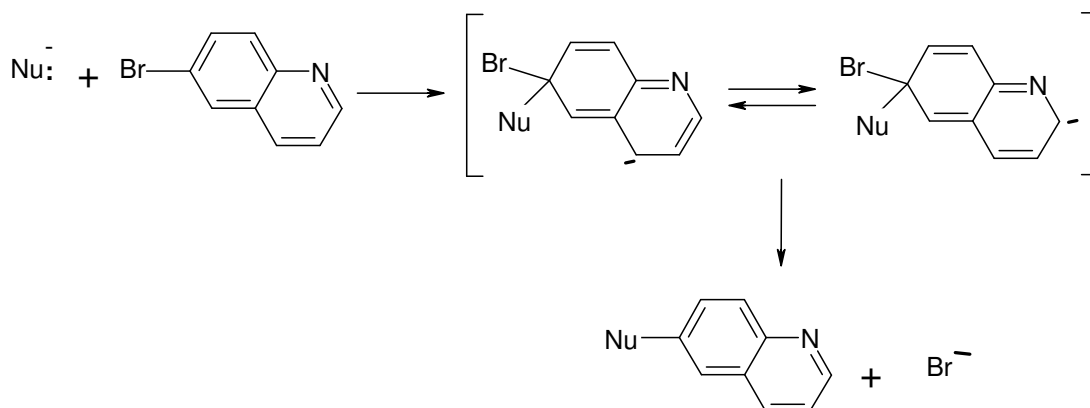


Figura 25 – Formação do complexo de Meisenheimer; intermediário da reação de polimerização.

4.2.1 Análises de FTIR.

O espectro mostrado na Figura 26 foi obtido a partir de uma solução do polímero em TFA. Colocou-se uma gota de solução sobre uma pastilha de KBr e, após a secagem, foi feito o espectro.

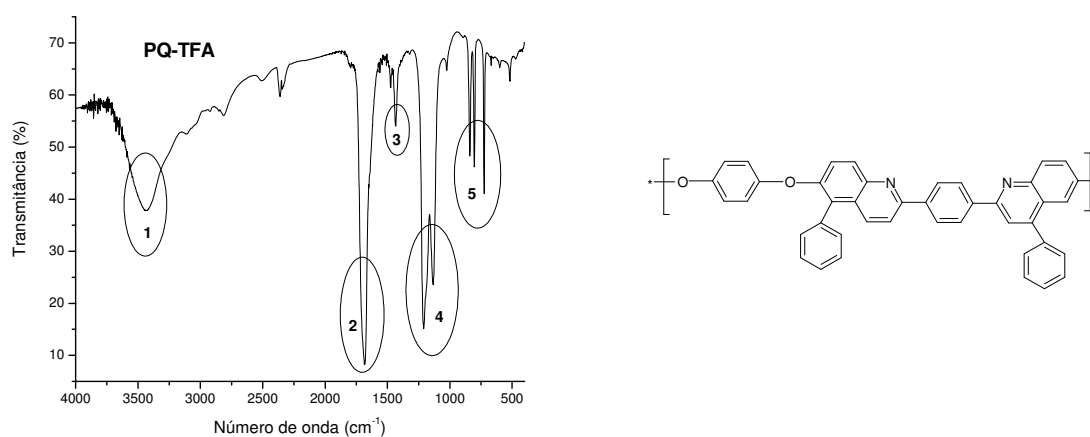


Figura 26 – Espectros de FTIR do copolímero em pastilha de KBr.

Tabela 11 – Deformações assinaladas no espectro de FTIR do polímero.

Região	1	2	3	4	5
Bandas (cm ⁻¹)	3445	1682	1440	1206/1128	875/815/690
Vibrações	$\nu^{\text{O-H}}$ $\nu^{\text{N-H}}$	$\nu^{\text{C=O}}$ $\delta^{\text{C-N}}$ $\nu^{\text{C=C}}$	$\nu^{\text{C-F}}$	$\nu^{\text{C-O-C}}$ $\delta^{\text{C-H}}$	$\delta^{\text{C-H}}$, $\nu^{\text{C-Br}}$

Na região 1, mais uma vez, tem-se uma sobreposição de bandas provenientes de deformações axiais formadas a partir de ligações hidrogênio entre o etanol (resíduo de purificação) e do solvente utilizado; hidrogênio da carboxila do TFA.

A região 2 aparece como múltiplo no qual estão incluídas as seguintes deformações: axial das carbonilas proveniente do solvente, axial do esqueleto aromático e angular da ligação C-N imina do anel.

A região 3 compreende a deformação axial da ligação C-F do ácido residual.

Na região 4 estão presentes as deformações axiais típicas da ligação éter, juntamente com as deformações angulares do esqueleto aromático.

A região 5 indica a presença de pontas bromadas nas cadeias poliméricas, devido ao estiramento da ligação C-Br aromático (690cm⁻¹), além de apresentar as deformações angulares do anel aromático fora do plano.

4.2.2 Análises Térmicas – DSC e TGA

As transições térmicas do copolímero foram investigadas por DSC. O material exibe transição vítrea em 132 °C, como mostra a Figura 27-a. A temperatura de decomposição, em atmosfera inerte, foi estimada por TGA e está acima de 250 °C (Figura 27-b). As ligações éter conferem ao copolímero uma certa flexibilidade. Isso faz com que seus valores de Tg e temperatura de decomposição sejam inferiores

aos demais tipos de poliquinolinas totalmente conjugados [15,27]. No entanto, as propriedades apresentadas pelo material permitem que ele suporte temperaturas relativamente elevadas de processamento e operação, com a vantagem da melhor solubilidade.

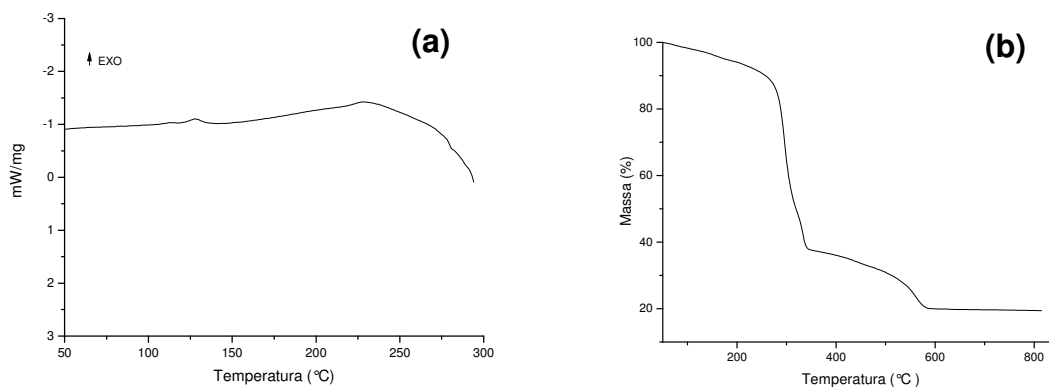


Figura 27 – Termogramas: a) DSC, em N₂, 10 °C/min. b) TGA, em N₂, 20 °C/min.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Neste item serão discutidas as propriedades fotofísicas do copolímero através das análises de espectroscopia eletrônica: ultravioleta e fluorescência.

4.3.1 Espectros de UV-vis.

Foram feitos espectros de ultravioleta em solução de ácido trifluoracético (TFA) em cinco diferentes concentrações: 1,0mg/mL; 0,5mg/mL; 0,25mg/mL; 0,05mg/mL e 0,01mg/mL, representados na Figura 28.

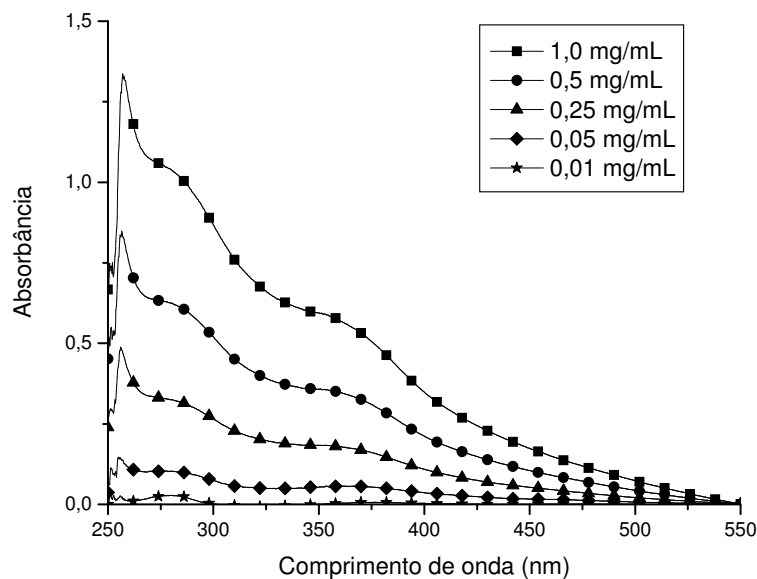


Figura 28 – Espectros de absorção em solução de TFA de diferentes concentrações do copolímero.

Todos os espectros apresentam dois máximos de absorção: o primeiro em torno de 280nm e o segundo em 360nm. A banda de maior energia é bem mais intensa porque sofre a influência do solvente, uma vez que a cauda de absorção (“cut-off”) do TFA está em 270nm [28]. Já a banda alargada centrada em 360nm é representativa da absorção do cromóforo contendo unidades quinolina, bem como, dos anéis aromáticos das ligações éter adjacentes. Há ainda um suave ombro na região de 450nm. Todos os comprimentos de ondas citados serão investigados nos espectros de fluorescência e excitação.

Em todas as concentrações, os espectros se apresentam de forma semelhante; com uma leve estrutura vibrônica que se repete independentemente da diluição. Diante deste fato, pode-se pensar em duas hipóteses para o estado conformacional das cadeias em solução; 1) As cadeias estão efetivamente separadas umas das outras - pela ação do solvente fortemente ácido – o que

impede a formação de agregados intermoleculares. 2) Mesmo na presença de solvente adequado, as cadeias podem estar unidas umas as outras na forma de dímeros moleculares, ou seja, agregados intermoleculares do copolímero os quais são estáveis no estado fundamental. Essas hipóteses serão estudadas com o auxílio dos espectros de emissão e excitação.

4.3.2 Espectros de Fluorescência.

As Figuras 29, 30 e 31 mostram, respectivamente, os espectros de fluorescência das soluções excitadas em 280nm, 360nm e 450nm, à 20 °C.

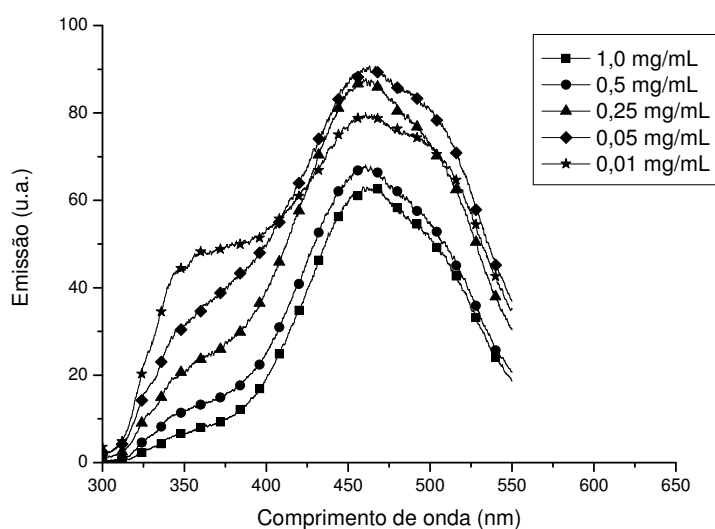


Figura 29 – Espectros de Fluorescência do copolímero em solução de TFA de diferentes concentrações; λ_{exc} = 280nm.

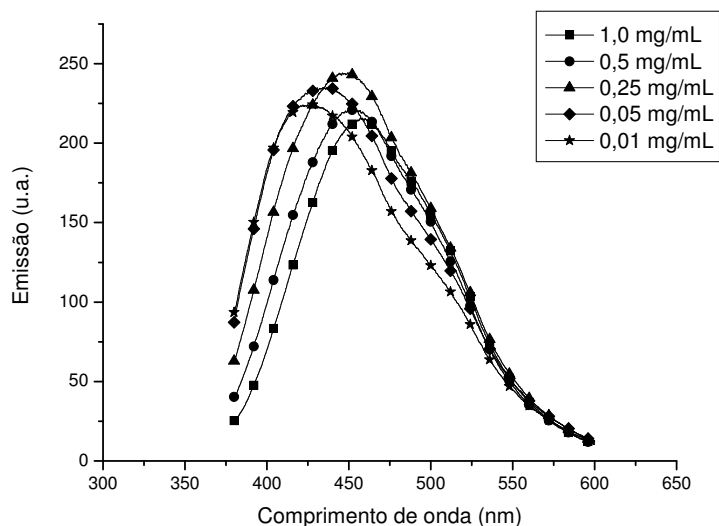


Figura 30 – Espectros de Fluorescência do copolímero em solução de TFA de diferentes concentrações; λ_{exc} = 360nm.

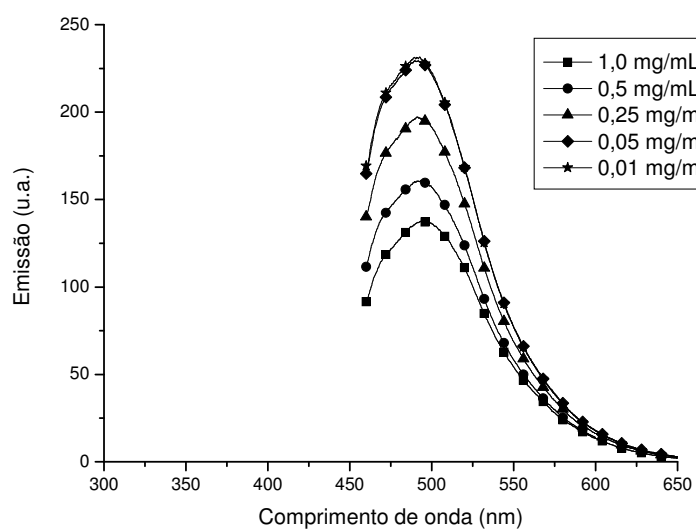


Figura 31 – Espectros de Fluorescência do copolímero em solução de TFA de diferentes concentrações; λ_{exc} = 450nm.

Tomando-se como base o espectro obtido com excitação em 280nm (Figura 29) e comparando-o com os demais espectros de fluorescência, é possível obter-se

informações importantes.

Os espectros apresentam uma forma difusa, desestruturada e sem informações relevantes a respeito dos estados vibrônicos do estado fundamental do copolímero. A diferença energética entre os orbitais $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ é muito pequena nesse tipo de heterocíclico [29] fazendo com que a excitação possa ocorrer a partir dos dois orbitais, o que favorece o decaimento radiativo. Além disso, o orbital n não-ligante é perpendicular à estrutura π do anel benzênico. Apenas uma pequena parte ligante do orbital interage com o anel. Dessa forma, a remoção dos elétrons n tem pouca influência nos estados vibracionais.

No entanto o aspecto, de uma forma geral, se reproduz independente do comprimento de onda de excitação. No espectro excitado em 280nm, pode-se assinalar dois máximos de emissão, em 360 e 460nm respectivamente e ainda, um ombro em 500nm. Nesse comprimento de onda, todas as espécies cromofóricas (ligações do tipo $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ isoladas ou conjugadas) são excitadas. Daí a variedade de máximos, e conseqüente sobreposição de bandas, levando à desestruturação do formato do espectro.

O espectro obtido em 360nm (Figura 30), apresenta um máximo em 460nm e um ombro em 500nm. A análise da forma do espectro, bem como de seus máximos, permite dizer que esse espectro é muito semelhante, tanto em forma quanto em máximos, ao espectro obtido em 280nm. Obviamente, a banda em 360nm não está presente no primeiro, pois, não há suprimento energético suficiente para excitar essas espécies.

O mesmo acontece com o espectro obtido em 450nm (Figura 31), no qual vê-se apenas o máximo em 500nm com uma única banda. Isso pode ser observado de forma mais clara na Figura 32.

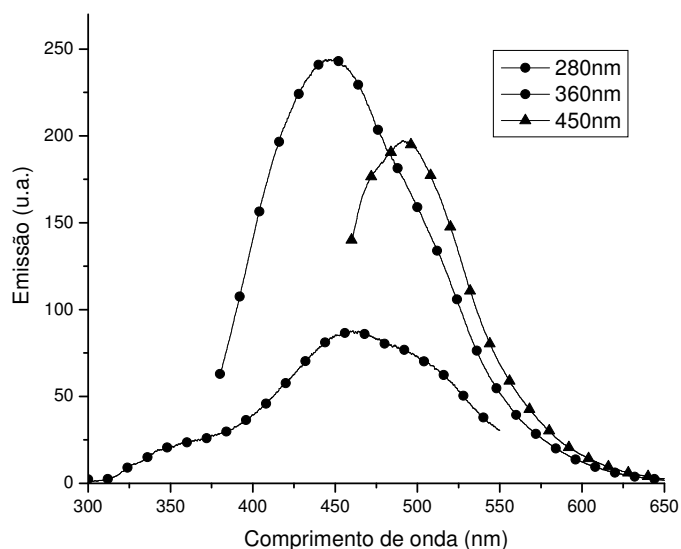


Figura 32 – Espectros de Fluorescência da solução TFA3 (0,25 mg/mL) nos comprimentos de onda excitação utilizados.

Essa breve análise sugere a presença de espécies agregadas, as quais podem ser formadas no estado fundamental (dímeros moleculares) ou no estado excitado (excímeros). A afirmação pragmática da existência dessas espécies, não é algo simplório, uma vez que sua existência é de comprovação relativamente difícil e requer demais tipos de análises. No entanto, elas apresentam algumas características que, de certo modo, permitem que bandas dos espectros de emissão sejam assinaladas como tais. Por exemplo, essas espécies respondem de maneira diferente ao cromóforo isolado, tendo suas próprias características fotofísicas que, em geral, são: um deslocamento batocrômico (para a região do vermelho) e uma maior desestruturação do espectro. Como o copolímero encontra-se numa solução fortemente polar, em solvente prótico, esses agregados podem ser fruto da protonação do TFA no anel de quinolina. A Figura 33 ilustra o mecanismo de protonação do copolímero [30].

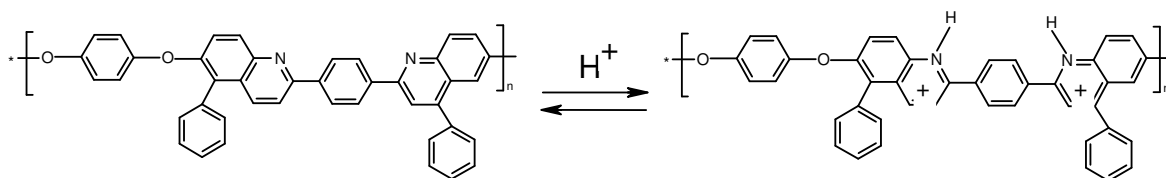


Figura 33 – Mecanismo de protonação dos heterocíclicos pelo ácido trifluoracético.

A protonação nos átomos de oxigênio é pouco provável, pois, o cátion correspondente é bastante instável [30].

Esta estrutura protonada pode ser formada tanto no estado fundamental (espécie B) quanto no primeiro estado excitado (espécie B^{*}) [30], gerando, desta maneira, diferentes espécies emissoras, conforme mostra a Figura 34.

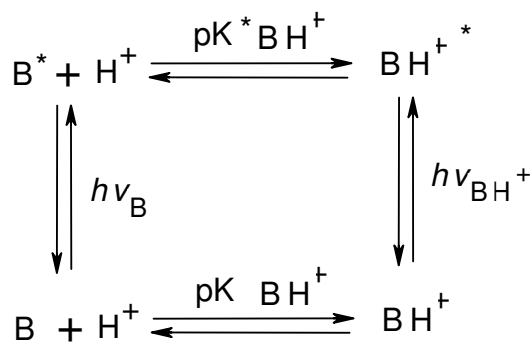


Figura 34 – Protonação no estado fundamental e no estado excitado.

Os espectros de excitação, apresentados a seguir, serão bastante úteis para elucidar a origem da possível protonação e a presença de outras espécies associadas, como por exemplo, os excímeros.

4.3.3 Espectros de Excitação

Os espectros de excitação das soluções, monitorando-se os dois máximos mais representativos de emissão: 460nm e 500nm, estão ilustrados abaixo, nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

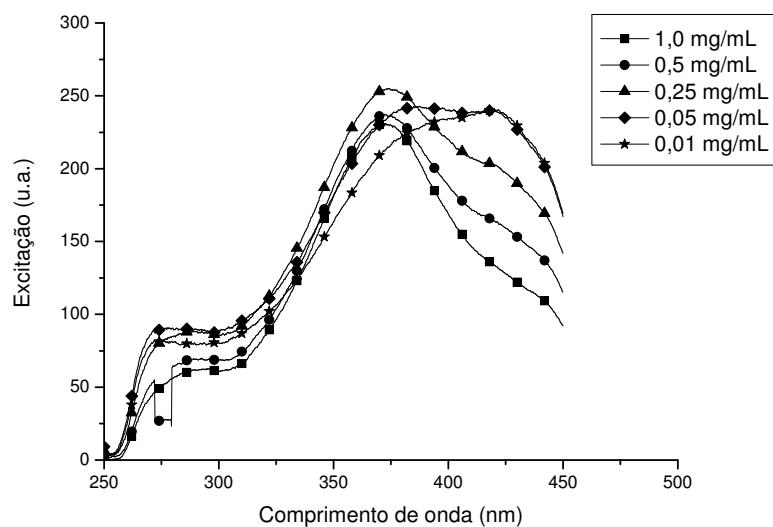


Figura 35 – Espectros de Excitação em solução de TFA nas diferentes concentrações de copolímero; $\lambda_{\text{monit}} = 460\text{nm}$.

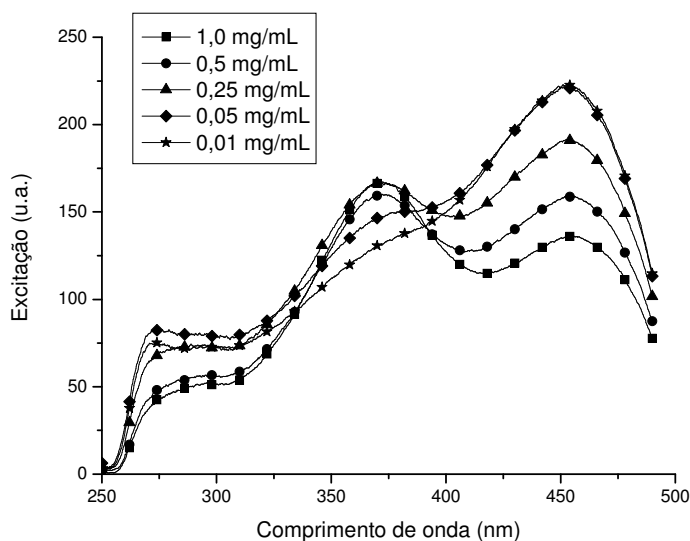


Figura 36 – Espectros de Excitação em solução de TFA nas diferentes concentrações de copolímero; $\lambda_{\text{monit}} = 500\text{nm}$.

Os espectros mostram, respectivamente, máximos em 360nm e, em algumas concentrações, um ombro em 426nm e, para o espectro monitorado em 500nm; máximos em 280, 360 e 450nm. Esses máximos correspondem exatamente às bandas de absorção do copolímero, conforme ilustra a Figura 37, mostrando que as espécies contribuintes para a emissão são as mesmas do espectro de absorção. Isso leva à indicação de que, de fato, as cadeias de copolímero estão unidas molecularmente no estado fundamental, na forma de dímeros moleculares, ou sofrendo protonação intermolecular também no estado fundamental.

Vale salientar que as propriedades de acidez e basicidade no estado excitado podem ser aumentadas e até mesmo alteradas (invertidas) num estado mais energético. No estado excitado, o caráter essencialmente não-ligante dos orbitais, o torna mais reativo. Assim, uma molécula básica pode ter sua basicidade aumentada no estado excitado [31-33] - caso dos heterocíclicos do tipo piridina - fazendo com que a protonação ocorra preferencialmente no estado excitado.

É evidente que nem todas as cadeias encontram-se associadas ou protonadas. Existe sim, uma mistura dessas espécies (protonadas e não-protonadas, agregadas ou não, associadas no estado fundamental ou excitado). E é justamente essa variedade de espécies emissoras presentes no sistema que confere ao copolímero uma emissão tão larga, com espectros desestruturados.

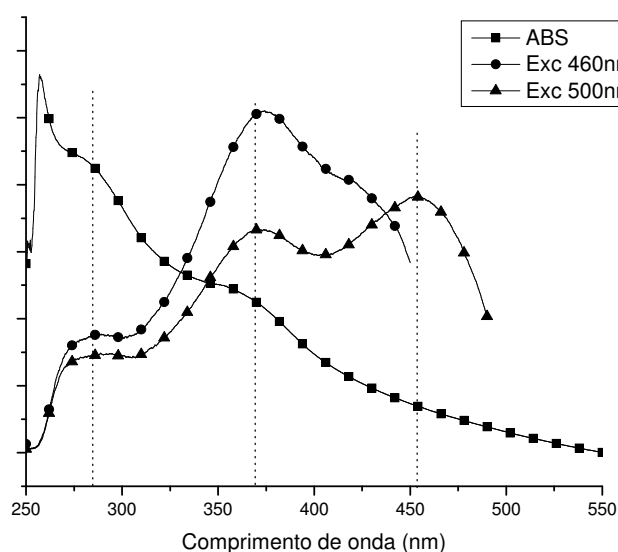


FIGURA 37 – Comparação entre os máximos apresentados pelos espectros de excitação e de absorção do copolímero.

Resta ainda, discutir o efeito da concentração nos espectros de excitação. Analisando ambos os espectros, nota-se que a solução mais diluída (0,01mg/mL) é que possui maior intensidade de espécies contribuintes no maior comprimento de onda (450nm). Ainda para esta solução, a banda em 360nm é a menos intensa em relação às outras soluções. Esse efeito é atribuído a um efeito de auto-absorção ou filtro interno, no qual a emissão em determinado comprimento de onda (no caso 360nm) é absorvida por outra espécie e emitida num comprimento de onda maior. Possivelmente, é o que pode estar ocorrendo com as emissões do copolímero. A

espécie associada, a qual é responsável pela emissão no maior comprimento de onda (500nm), absorve a emissão de outras espécies que emitem em 460nm.

5. CONCLUSÕES

Em primeiro lugar, a síntese proposta de um novo polímero derivado de quinolina contendo ligações éter foi obtida com sucesso. Além disso, a presença das ligações éter, conforme intenção inicial, de fato causou uma melhora na solubilidade e flexibilidade das cadeias, em comparação a outros polímeros derivados de quinolina reportados em literatura.

A realização deste trabalho forneceu algumas conclusões relevantes a respeito da fotofísica dos polímeros conjugados contendo anéis heterocíclicos, particularmente, aqueles contendo nitrogênio.

Entre elas, é relevante salientar a importância de fenômenos como filtro interno (auto-absorção) e protonação nas propriedades emissivas. O par de elétrons disponível do átomo de nitrogênio possibilita a ligação das cadeias, com outras cadeias (por ligações hidrogênio) ou com outras moléculas, o que leva à presença dos efeitos citados acima e, conseqüentemente, a uma emissão alargada, ou seja, sem pureza de cor e, baixo rendimento quântico, pois, essas associações de espécies têm por característica, uma maior dissipação da energia de excitação eletrônica por processos não radiativos.

6.0 BIBLIOGRAFIA

- [1] POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers**, New York; Oxford University Press. 1999. 1303p.
- [2] HADZIIOANNOU, G.; VAN HUTTEN, P. F. **Semiconducting Polymers – Chemistry, Physics and Engineering**, New York, Wiley-VCH. 2000. 631p.
- [3] SUZUKI, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles. **Journal of Organometallic Chemistry**, 576, (1999) 147-168p.
- [4] AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, 28, (2003) 875-962p.
- [5] GLOGAUER, A. **Síntese e caracterização fotofísica de dois polímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco, tendo como unidade cromofórica o fluoreno-fenileno-vinileno**. Curitiba. 2004. Dissertação de mestrado – UFPR.
- [6] TIPLER, P. **Física**. Vol 4 3^aed, LTC - Livros Técnicos. 1991. 451p.
- [7] BIRKS, J. B. **Photophysical of aromatic compounds**. London, John Wiley & Sons, 1970, 704p.
- [8] BANGCUYO, C. G.; RAMPEY-VAUGHN, M. E.; QUAN, L. T.; ANGEL, S. M.;

SMITH, M. D.; BUNZ, U. H. F. Quinoline-containing, conjugated poly(aryleneethynylene)s: novel metal and H⁺ responsive materials. **Macromolecules**, vol. 35, (2002) 1563 –1568p.

[9] ZHANG, X.; SHETTY, A. S.; JENEKHE, S. A. Electroluminescence and photophysical properties of polyquinolines. **Macromolecules**, vol.32, (1999) 7422 – 7429p.

[10] LU, L.; JENEKHE, S. A. Poly(vinyl diphenylquinoline): a new pH-tunable light-emitting and charge-transport polymer synthesized by a simple modification of polystyrene. **Macromolecules**, vol. 34, (2001) 6249 – 6254p.

[11] CAI, Y. M.; JEN, A. K-Y. Thermally stable poled polyquinoline thin film with very large electro-optic response. **Applied Physics Letters**, vol.67 n°3. (1995) 299 – 301p.

[12] HUANG, W. Y.; HO, S. W.; KWEI, T. K.; OKAMOTO, Y. Photoluminescence behavior of poly(quinoline)s in silica glasses via sol-gel process. **Applied Physics Letters**, vol.80 n°7. (2002) 1162 – 1164p.

[13] NORRIS, S. O.; STILLE, J. K. Synthesis and solution properties of phenylated polyquinolines. Utilization of the Friedlander reaction for the synthesis of aromatic polymers containing 2,6-quinoline units in the main chain. **Macromolecules**, vol. 9, n° 3. (1976) 496-505p.

[14] STILLE, J. K. Polyquinolines. **Macromolecules**, vol.14, n° 3, (1981), 870-880p.

[15] BEEVER, W. H.; STILLE, J. K. Synthesis and thermal properties of aromatic polymers containing 3,6-quinoline units in the main chain. **Macromolecules**, vol.12, n°6.

(1979) 1033 – 1038p.

- [16] NORRIS, S. O.; STILLE, J. K. Synthesis and Solution Properties of Phenylated Polyquinolines. Utilization of the Friedländer Reaction for the Synthesis of Aromatic Polymers Containing 2,6-Quinoline Units in the Main Chain. **Macromolecules**, vol. 9, n°3, (1976) 496-505p.
- [17] BEEVER, W. H.; STILLE, J. K. Polyquinolines: a class of rigid-chain polymers. **Journal of polymer Science: Polymer Symposium** vol 65 (1978). P. 41 - 63.
- [18] ASHWIMI, K.; JENEKHE, S. A. Thin-film and optical properties of conjugated rigid-rod polyquinolines for non-linear optical applications. **Chemistry Materials**, vol. 4, n° 1 (1992) p.95-104.
- [19] PERRIN, D.D.; ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals**, Oxford, Butterworth-Heinemann. 1988. 391p
- [20] SYBERT, P. D.; BEEVER, W. H.; STILLE, J. K. Synthesis and properties of rigid-rod polyquinolines. **Macromolecules**, vol. 14, n° 3 (1981) p.493-502.
- [21] MAMO, A.; NICOLETTI, S. Synthesis of substituted 2-pyridyl-4-phenylquinolines. **Molecules**, vol.7 (2002) p.618-627.
- [22] HEDRICK, J. L.; LABADIE, J.W. Poly(aryl ether-quinoxalines). **Macromolecules**, vol. 23, n° 6 (1990) p. 1561-1568.
- [23] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de**

compostos orgânicos, Rio de Janeiro, LTC, 2000 (6^a ed), 460p

- [24] COATES, J. Interpretation of infrared spectra, A practical approach. **Encyclopedia of analytical chemistry**, Newtown, John Wiley & Sons Ltd, 2000. p.10815-10837.
- [25] HAMCIUC, C.; HAMCIUC, E.; BRUMA, M.; KLAPPER, M.; PAKULA, T.; DEMETER, A. New aromatic polyethers containing phenylquinoxaline and 1,3,4-oxadiazole rings. **Polymer**, vol. 42 (2001) p.5955-5961.
- [26] HWANG, S-W.; CHEN, Y. Synthesis and characterization of new poly(aryl ether)s containing alternate emitting and electron transporting chromophores. **Polymer**, vol. 41 (2000) p. 6581-6587.
- [27] CONCILIO, S.; PFISTER, P. M.; TIRELLI, N.; KOCHER, C.; SUTER, U. W. **Macromolecules**, vol. 34 n^o 11 (2001) p.3607-3614.
- [28] PERKAMPUS, H. H. **UV-vis spectroscopy and its applications**, New York; Oxford University Press. 1982. 343p.
- [29] HARRYS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and spectroscopy – an introduction to vibrational and electronic spectroscopy**, New York, Dover Publications, INC. (1978) 550p.
- [30] TRIFONOV, R. E.; RTISHCHEV, N. I.; OSTROVSKII, V. A. Influence of medium acidity upon the luminescence properties of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole and 2,5-diphenyl-1,3-oxazole. **Spectrochimica Acta Part A**, n^o 52 (1996) p. 1875-

1882.

- [31] TURRO M., **Molecular Photochemistry**, New York, Dover Publications, INC.
(1974) 550p.
- [32] MARZZACCO, C. J.; DECKEY, G.; COLARULLI, R.; SIUZDAK, G. **J. Phys. Chem.**,
vol. 93, nº 8 (1989) p. 2395-2939.
- [33] BRINN, I. M.; CARVALHO, C. E. M.; HEISEL, F.; MIEHE, J.A. **J. Phys. Chem.**, vol.
95, nº 17 (1991) p. 6540-6544.