

**ISABEL ROMERO GROVA**

**Síntese e Caracterização Estrutural e Eletro-óptica  
do Poli(9,9'-n-di-hexil-2,7-fluoreno-diilvinileno-alt-2,5-  
tiofeno)**

Dissertação apresentada como requisito  
parcial à obtenção do grau de Mestre.  
Área de concentração: Engenharia e  
Ciência de Materiais, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia – PIPE.  
Setor de Tecnologia, Universidade  
Federal do Paraná.

**Orientadora: Profa. Dra. Leni Campos Akcelrud**

**CURITIBA**

**2007**

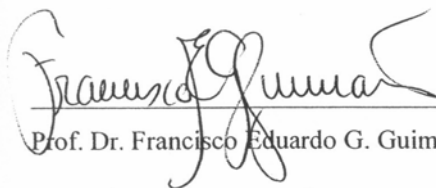


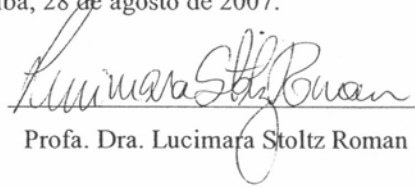
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Setor de Tecnologia

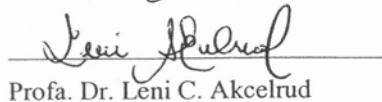
### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e oito dias do mês de agosto de 2007, no Auditório do CEHPAR no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a centésima trigésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Lucimara Stoltz Roman (UFPR), Francisco Eduardo G. Guimarães (USP-São Carlos) e Leni C. Akcelrud (UFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Isabel Romero Grova** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**Síntese e Caracterização Estrutural e Eletro-óptica do Poli(9,9-n-di-hexil-2,7-fluoreno-diilvinileno-alt-2,5-tiofeno)**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 28 de agosto de 2007.

  
Prof. Dr. Francisco Eduardo G. Guimarães

  
Profa. Dra. Lucimara Stoltz Roman

  
Profa. Dr. Leni C. Akcelrud

*A Zenho Wutkiewicz Filho, pelo amor, apoio e paciência.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida;

Aos meus pais pelo amor, dedicação e princípios ensinados;

À todos da “Wut Family” pelo carinho, incentivo e apoio;

À profa. Dra. Leni Campos Akcelrud, pela orientação, exemplo e ensinamentos;

Aos meus amigos pela amizade, incentivo e ajuda, em especial à  
Andressa Margareth Assaka;

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, pela ajuda e paciência, em especial a Sandra de Melo Cassemiro e Mitsuka Matsui;

Aos professores, técnicos e corpo administrativo do PIPE/UFPR e DQ/UFPR;

Ao conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior – CAPES e ao Instituto Multidisciplinar do Milênio – IMMP, pelo suporte financeiro.

## SUMÁRIO

|  |      |
|--|------|
| ÍNDICE DE FIGURAS.....   | VI   |
| ÍNDICE DE TABELAS.....   | IX   |
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....                                   | X    |
| RESUMO .....   | XIII |
| ABSTRACT.....  | XIV  |
| 1. APRESENTAÇÃO .....  | 1    |
| 2. INTRODUÇÃO.....   | 3    |
| 2.1. Materiais Poliméricos .....   | 3    |
| 2.1.1 - Polímeros Conjugados .....                                       | 3    |
| 2.1.2 - Propriedades Eletrônicas dos Polímeros Conjugados.....           | 4    |
| 2.1.3. Transições eletrônicas em moléculas orgânicas heteroatômicas..... | 7    |
| 2.2. Processo fotofísico .....   | 8    |
| 2.2.1. Natureza e propriedades da luz.....                               | 8    |
| 2.2.2. Processo de absorção de energia .....                             | 10   |
| 2.2.3. Estados singlete e triplete.....                                  | 11   |
| 2.2.4. Processo de emissão da radiação absorvida .....                   | 13   |
| 2.3. Polímeros conjugados eletroluminescentes .....                      | 18   |
| 2.3.1. Polifluorenos – PF .....  | 19   |
| 2.3.2. Poli(p-fenilenovinileno) – PPV .....                              | 20   |
| 2.3.3. Polítiofeno (PTio) .....  | 21   |
| 2.3.4. Síntese de polímeros conjugados eletroluminescentes.....          | 23   |
| 2.4. Dispositivo orgânico emissor de luz (OLED) .....                    | 25   |
| 2.4.1. Estrutura do dispositivo .....                                    | 26   |
| 2.4.2. Mecanismos para emissão de luz.....                               | 27   |
| 3. OBJETIVO .....  | 29   |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS .....   | 30   |
| 4.1. Reagentes e Solventes .....   | 30   |
| 4.2. Equipamentos .....  | 30   |
| 4.3. Procedimento experimental.....                                      | 31   |
| 4.3.1. Síntese do 9,9´di-n-hexilfluoreno (INT1).....                     | 32   |
| 4.3.2. Síntese do 2,7bis(bromometil)-9,9´di-n-hexilfluoreno (INT2)       | 32   |

|  |    |
|--|----|
| 4.3.3. Síntese do dibrometo de 2,7bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9´di-n-hexilfluoreno (INT3).....                  | 33 |
| 4.3.4. Síntese do PFT.....   | 33 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 34 |
| 5.1. Síntese e caracterização estrutural dos intermediários .....  | 34 |
| 5.1.1. 9,9´di-n-hexilfluoreno (INT1).....  | 34 |
| 5.1.2. 2,7-bis(bromometil)-9,9´di-n-hexilfluoreno (INT2) .....   | 39 |
| 5.1.3. Dibrometo de 2,7bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9´di-n-hexilfluoreno (INT3).....                             | 43 |
| 5.2. Síntese e Caracterização Estrutural do poli(9,9´-n-dihexil-2,7-fluorenodivinileno-alt-2,5-tiofeno) – (PFT)..... | 47 |
| 5.3. Estudo Fotoluminescência .....  | 54 |
| 5.3.1. Absorção e excitação .....  | 54 |
| 5.3.2. Fluorescência .....   | 55 |
| 5.3.3. Comparação entre Polímeros .....  | 59 |
| 5.3.4. Exemplos de utilização .....  | 61 |
| 6. CONCLUSÕES.....   | 64 |
| 7. TRABALHOS FUTUROS.....  | 65 |
| 8. REFERÊNCIA BIBILOGRÁFICA .....  | 66 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Primeiros produtos com mostrador a base de polímero eletroluminescente (PLED).....   | 1  |
| Figura 2: Exemplo de polímero conjugados: PA – poliacetileno, PPP – poli(p-fenileno), PPV – poli(p-fenilenovinileno). ....   | 4  |
| Figura 3: Faixa de condutividade elétrica de polímero conjugados.....  | 4  |
| Figura 4: Representação dos orbitais moleculares $\pi$ e $\sigma$ formados entre dois átomos de carbono unidos por uma ligação dupla.....  | 5  |
| Figura 5: Esquema de formação de orbitais moleculares entre dois átomos de carbono $sp^2$ (distribuição de energia).....   | 6  |
| Figura 6: Níveis energéticos (banda de valência e de condução).....  | 7  |
| Figura 7: Níveis de energia dos orbitais moleculares do formaldeído e suas transições eletrônicas possíveis.....   | 7  |
| Figura 8: Espectro eletromagnético.....  | 8  |
| Figura 9: Onda eletromagnética polarizada .....  | 9  |
| Figura 10: Diagrama de níveis de energia .....   | 12 |
| Figura 11: Diagrama de Franck-Condon para dois estados eletrônicos .....   | 13 |
| Figura 12: Formas de dissipação de energia por uma molécula no estado excitado.....  | 13 |
| Figura 13: Representação dos Processos fotofísicos: Diagrama de Jablonsky e Espectros de Absorção e Emissão (fluorescência e fosforescência) .....   | 15 |
| Figura 14: exemplos de polímeros eletroluminescentes - PDOPT: poli(3-(2,5-octildifenil)tiofeno); PPV: poli(p-fenilenovinileno); PDHFP: poli(9,9'-dihexil-alt-1,4 fenileno); MEH-PPV: poli(2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi-1,4-fenilenovinileno)) ..... | 18 |
| Figura 15: Configuração molecular de menor energia do fluoreno ....  | 19 |
| Figura 16: Estrutura da fluorenona.....  | 20 |
| Figura 17: Rota de Wessling para a formação de PPV .....   | 21 |
| Figura 18: Síntese do poli(1-metoxi-4-(2etilhexiloxi)p-fenilenovinileno) – MEH-PPV .....   | 21 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 19: Comparação entre a estrutura e a fotoluminescência de um homopolímero do fluoreno e copolímeros fluoreno-tiofeno..... | 23 |
| Figura 20: Acoplamento Yamamoto, Acoplamento Suzuki, Reação de Wittig e Reação de Knoevenagel.....                               | 24 |
| Figura 21: Estrutura básica de um PLED .....   | 26 |
| Figura 22: Representação da injeção de cargas em PLEDs.....  | 28 |
| Figura 23: Rota de síntese do PFT. ....  | 34 |
| Figura 24: Mecanismo da reação de alquilação .....   | 35 |
| Figura 25: Espectros FTIR fluoreno comercial e INT1. ....  | 36 |
| Figura 26: Espectro RMN <sup>1</sup> H do INT1 .....   | 37 |
| Figura 27: Espectro de RMN <sup>13</sup> C do INT1.....  | 38 |
| Figura 28: Mecanismo da reação de bromometilação do fluoreno alquilado. ....   | 39 |
| Figura 29: Espectro FTIR INT1 e INT2.....  | 40 |
| Figura 30: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do INT2. ....  | 41 |
| Figura 31: Espectro de RMN <sup>13</sup> C do INT2.....  | 42 |
| Figura 32: Mecanismo da reação de formação do sal de fosfônio. ....  | 43 |
| Figura 33: Espectros de FTIR INT2 e INT3.....  | 44 |
| Figura 34: Espectro RMN <sup>1</sup> H do INT3. ....   | 45 |
| Figura 35: Espectro de RMN <sup>31</sup> P do INT3. ....   | 46 |
| Figura 36: Espectro de RMN por correlação 2-D. ....  | 47 |
| Figura 37: Mecanismo da Reação de Wittig.....  | 48 |
| Figura 38: Espectro de FTIR - TDA, INT3 e PFT. ....  | 49 |
| Figura 39: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do PFT. ....   | 50 |
| Figura 40: Espectro de RMN <sup>13</sup> C do PFT.....   | 51 |
| Figura 41: Curva de distribuição de massa molar do PFT. ....   | 53 |
| Figura 42: Curva DSC para o PFT .....  | 53 |
| Figura 43: Espectro normalizado de absorção do PFT em solução com diferentes concentrações.....                                  | 54 |
| Figura 44: Espectro normalizado de absorção e de excitação do PFT em solução. ....   | 55 |
| Figura 45: Espectro normalizado de fluorescência do PFT em solução com diferentes concentrações.....                             | 56 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 46: Espectro normalizado de fluorescência do PFT em solução concentrada e em filme. ....                                 | 57 |
| Figura 47: Espectro normalizado de fluorescência do PFT em solução diluída, excitados com diferentes comprimentos de onda. .... | 57 |
| Figura 48: Espectros de absorção e emissão das soluções $10^{-5}$ mol/L, e do filme de PFT. ....                                | 58 |
| Figura 49: Estrutura do LaPPS 16 e do PFT .....   | 59 |
| Figura 50: Espectro normalizado de absorção do LaPPS 16 e do PFT em solução $C= 10^{-5}$ mol/L.....                             | 60 |
| Figura 51: Espectro normalizado de emissão do LaPPS 16 e do PFT em solução $C= 10^{-5}$ mol/L.....                              | 60 |
| Figura 52: Curva característica de diodo (IxV) .....  | 61 |
| Figura 53: Curva de intensidade luminosa versus tensão .....  | 62 |
| Figura 54: Espectro de absorção do PFT em solução ( $C = 10^{-5}$ mol/L) e curva de fotocorrente.....                           | 63 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Absorção de UV de cromóforos isolados .....  | 10 |
| Tabela 2: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN<br><sup>1</sup> H do INT1.....  | 37 |
| Tabela 3: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN<br><sup>13</sup> C do INT1..... | 38 |
| Tabela 4: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN<br><sup>1</sup> H do INT2.....  | 41 |
| Tabela 5: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN<br><sup>13</sup> C do INT2..... | 43 |
| Tabela 6: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN<br><sup>1</sup> H do INT3.....  | 45 |
| Tabela 7: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN<br><sup>1</sup> H do PFT.....   | 51 |
| Tabela 8: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN<br><sup>13</sup> C do PFT.....  | 52 |

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

|  |   |
|--|---|
| $\lambda$                              | Comprimento de onda   |
| $\sigma, \pi$                          | Orbitais moleculares ligantes   |
| $\sigma^*, \pi^*$                      | Orbitais moleculares antiligantes                                     |
| $\pi-\pi^*, \sigma-\sigma^*, n-\pi^*$  | Transições entre orbitais eletrônicos                                 |
| $\nu$                                  | Frequência de uma radiação eletromagnética                            |
| BC                                     | Banda de condução   |
| $(\text{Bu}_4\text{N})^+(\text{OH})^-$ | Hidróxido de tetrabutilamônio   |
| BuOH                                   | Butanol   |
| BV                                     | Banda de valência   |
| CCD                                    | Cromatografia de camada delgada                                       |
| $\text{CHCl}_3$                        | Clorofórmio   |
| COD                                    | Ciclo octadieno   |
| CRT                                    | Tubo de raios catódicos   |
| DMF                                    | Dimetilformamida  |
| DMSO                                   | Dimetilsulfóxido  |
| DSC                                    | Calorimetria de varredura diferencial                                 |
| E                                      | Energia   |
| $E_0$                                  | Energia molecular no estado fundamental                               |
| $E_1$                                  | Energia molecular no estado excitado de menor energia                 |
| EL                                     | Eletroluminescência   |
| EtOH                                   | Etanol  |
| EtONa                                  | Etóxido de sódio  |
| FTIR                                   | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier |
| FTO                                    | Óxido de estanho e flúor  |
| Gap                                    | Lacuna energética entre o HOMO e o LUMO, banda proibida               |
| GPC                                    | Cromatografia de permeação em gel                                     |
| h                                      | Constante de Planck   |
| HBr                                    | Ácido bromídrico  |

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| HCl                                | Ácido clorídrico   |
| HCHO                               | <i>p</i> -formaldeído  |
| HOMO                               | Orbital molecular ocupado de maior energia   |
| IC                                 | Conversão interna  |
| ISC                                | Conversão intersistemas  |
| INT1                               | 9,9'-di- <i>n</i> -hexilfluoreno   |
| INT2                               | 2,7-bis(bromometil)-9,9'- di- <i>n</i> -hexilfluoreno  |
| INT3                               | Dibrometo de 2,7-bis [( <i>p</i> -trifenilfosfônio) metil] -<br>9,9'-di- <i>n</i> -hexilfluoreno |
| ITO                                | Óxido de estanho e índio   |
| KI                                 | Iodeto de potássio   |
| KOH                                | Hidróxido de potássio  |
| LCD                                | Monitor de cristal líquido   |
| LEC                                | Célula eletroquímica emissora de luz   |
| LED                                | Dispositivo emissor de luz   |
| LUMO                               | Orbital molecular desocupado de menor energia  |
| MgSO <sub>4</sub>                  | Sulfato de magnésio  |
| Mn                                 | Massa molecular numérica média   |
| Mw                                 | Massa molecular ponderal média   |
| n                                  | Orbital molecular não ligante  |
| nm                                 | Nanometro  |
| NaCl                               | Cloreto de sódio   |
| NaHCO <sub>3</sub>                 | Bicarbonato de sódio   |
| Ni(COD) <sub>2</sub>               | Bisciclooctadieno níquel (0)   |
| OLED                               | Dispositivo orgânico emissor de luz  |
| PA                                 | Poliacetileno  |
| Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | Tetrakis trifenilfosfina paládio(0)  |
| PEDOT                              | Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)  |
| PF                                 | Polifluorenos  |
| PFT                                | Poli(9,9'-di- <i>n</i> -hexil-2,7-fluorenodivinileno-alt-tiofeno)                                |
| PL                                 | Fotoluminescência  |
| PPh <sub>3</sub>                   | Trifenilfosfina  |
| PPP                                | Poli( <i>p</i> -fenileno)  |
| PPV                                | Poli( <i>p</i> -fenilenovinileno)  |

|                        |  |
|------------------------|--|
| PSS                    | Poli(4-estirenosulfonado)  |
| PVK                    | Poli(9-vinilcarbazol)  |
| RMN $^1\text{H}$       | Ressonância magnética nuclear de próton                          |
| RMN $^{13}\text{C}$    | Ressonância magnética nuclear de carbono                         |
| RMN $^{31}\text{P}$    | Ressonância magnética nuclear de fósforo                         |
| RMN 2-D                | Ressonância magnética nuclear por correlação<br>(duas dimensões) |
| $S_0$                  | Estado singlete fundamental                                      |
| $S_1, S_2, \dots, S_i$ | Estados singlete excitados                                       |
| $T_1$                  | Estado triplete de menor energia                                 |
| $T_2, T_3, \dots, T_i$ | Estados triplete de maior energia                                |
| TDA                    | 2,5-tiofeno-dicarboxialdeido                                     |
| $T_g$                  | Temperatura de transição vítrea                                  |
| THF                    | Tetrahidrofurano   |
| $T_m$                  | Temperatura de fusão cristalina                                  |
| TMS                    | Tetrametilsilano   |
| TPA                    | Trifenilamina  |
| UV                     | Radiação ultravioleta  |
| UV-Vis                 | Espectroscopia na região do ultravioleta e visível               |

## RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização estrutural de um polímero conjugado cuja cadeia contém unidades emissoras de luz com características eletrônicas diferentes, dispostas alternadamente. Estas unidades são: o fluoreno e o tiofeno.

As etapas de síntese utilizadas foram: alquilação, bromometilação, substituição nucleofílica e a polimerização foi através da reação de Wittig. A caracterização de cada intermediário de reação bem como do polímero final foi obtida através de cromatografia de camada delgada, infravermelho com transformada de Fourier e ressonância magnética.

A capacidade emissora de luz deste polímero e os mecanismos de fotoluminescência foram discutidos através dos espectros de absorção UV-Vis, emissão de fluorescência e excitação.

O resultado deste trabalho foi a obtenção de um polímero fotoluminescente, com propriedades adequadas para a utilização em dispositivo emissor de luz e fotovoltaico.

## ABSTRACT

A light emitting polymeric structure is reported, combining the well known polyfluorenes moiety with the excellent electronic characteristics of the thiophene unit. The two mers were linked through vinylene bonds, the structure is of the PPV type, namely poly(9,9'-n-hexyl-2,7-fluorene-diil-vinylene-2,5-thiophene). The synthesis pathway is described along with the characterization procedures. The photophysical characterization was performed using solutions of various concentrations and also in the solid state, in thin film form.

The light emitting capacity of the polymer as well as the photoluminescence and electroluminescence mechanisms were also discussed.

## 1. APRESENTAÇÃO

O desenvolvimento de polímeros emissores de luz está transformando a indústria de dispositivos PLEDs (*Polymers Light Emitting Diodes*) devido ao desempenho superior destes materiais no que se refere a qualidade de imagem, leveza e versatilidade de formas, podendo substituir os diodos de cristal líquido (LCDs) e os tubos de raios catódicos (CRTs) em muitas aplicações existentes, bem como promover interessantes possibilidades para novas formas de produtos e aplicações. Dentre estas, estão os diodos flexíveis, televisores em relógios de pulso, aplicação em tecidos.

O descobrimento dos polímeros emissores de luz aconteceu em 1990 na Universidade de Cambridge, Grã-Bretanha, e foi considerado o maior avanço tecnológico nos últimos anos. [1]

Ao longo do tempo, espera-se que a utilização dos polímeros emissores de luz tenha um custo de 20 a 40% menor que o custo atual dos LCDs. Esta previsão baseia-se na aplicação destes polímeros na forma líquida, podendo ser impressos na superfície desejada usando-se a tecnologia das impressoras a jato de tinta.

Os primeiros produtos que utilizaram esta tecnologia foram lançados em 2002, entre eles, um barbeador (Philips) com mostrador alaranjado indicador da carga da bateria e um aparelho de MP3 (Delta Optoeletrônicos) com mostrador incorporado, ambos mostrados na Figura 1. [2]



Figura 1: Primeiros produtos com mostrador a base de polímero eletroluminescente (PLED). [2]

Devido à sua complexidade, os estudos relativos aos polímeros eletroluminescentes, bem como de seus dispositivos, requerem conhecimentos multidisciplinares envolvendo a engenharia de materiais, química e física.

Este trabalho apresenta o estudo de um polímero emissor de luz, a sua síntese e sua caracterização estrutural com base na síntese orgânica e na química analítica e a fotofísica, englobando a fotoluminescência e a eletroluminescência.

Os aspectos considerados mais relevantes para o entendimento dos resultados obtidos estão apresentados na revisão bibliográfica a seguir.

## 2. INTRODUÇÃO

### 2.1. Materiais Poliméricos

Os materiais poliméricos não são novos, eles têm sido usados desde a Antiguidade, contudo, nessa época, somente os polímeros naturais eram usados.

A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Neste início os polímeros eram apenas modificados a partir de materiais naturais.

Somente no início do século XX, os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Tais processos estão sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e com menor custo, graças a uma engenharia molecular cada vez mais complexa. [3]

Dentre os materiais básicos, os poliméricos foram os que mais cresceram em utilização nos últimos anos, com uma relevante tendência à desaceleração neste consumo, pois já teriam substituído os metais, o vidro e o papel na maioria dos principais mercados em que poderiam fazê-lo. [4]

#### *2.1.1 - Polímeros Conjugados*

Polímeros conjugados são moléculas orgânicas com ligações (carbono-carbono) duplas e simples alternadas, conforme apresentado na Figura 2 e dependendo da sua configuração, podem exibir propriedades condutoras ou semicondutoras.

A descoberta em 1974 de que o poliacetileno dopado podia exibir níveis de condutividade elétrica comparáveis aos metais, promoveu uma expansão na pesquisa destes novos tipos de materiais, apesar da baixa estabilidade térmica apresentada pelo poliacetileno. [5]

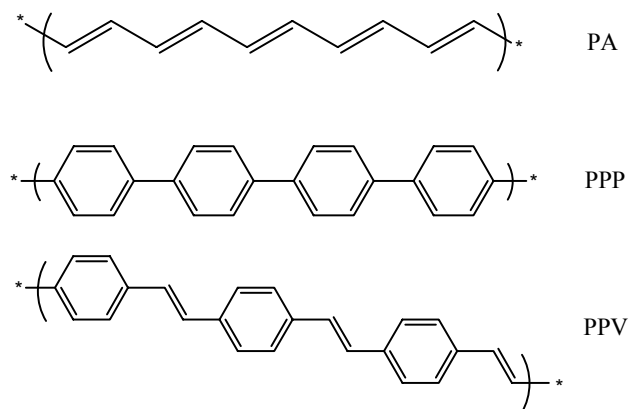


Figura 2: Exemplo de polímero conjugados: PA – poliacetileno, PPP – poli(p-fenileno), PPV – poli(p-fenilenovinileno).

Outros polímeros conjugados dopados têm sido investigados desde então, devido às suas propriedades condutoras de elétrons, tais como, o polipirrol e a polianilina, ambas com uma melhor estabilidade térmica quando comparados ao poliacetileno. [6]

Como indicado na Figura 3, os polímeros conjugados podem apresentar condutividade elétrica desde a típica de materiais isolantes até a de metais, passando pelos semicondutores.

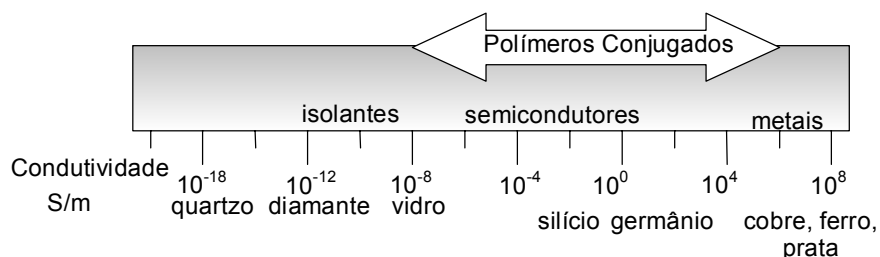


Figura 3: Faixa de condutividade elétrica típica de polímero conjugados [7].

### 2.1.2 - Propriedades Eletrônicas dos Polímeros Conjugados

Em uma molécula polimérica linear, na qual não existe conjugação, a estrutura eletrônica dos átomos ou grupos químicos que estão na cadeia principal, possuindo somente ligações  $\sigma$ . Nestes sistemas  $\sigma$  os polímeros são isolantes elétricos e transparentes para luz visível. Entretanto, nos polímeros conjugados, os orbitais híbridos  $sp^2$  são formados por ligações covalentes: entre os carbonos

vizinhos e entre o hidrogênio e o orbital  $p_z$  remanescente ocupado por um elétron, como mostra a Figura 04.

Estes orbitais  $p_z$  sobrepostos geram a deslocalização das ligações  $\pi$  estendendo-se ao longo de toda a cadeia polimérica, ou seja, os polímeros conjugados contêm um sistema regularmente alternado de simples e duplas ligações chamado de sistema  $\pi$ -conjugado deslocalizado. [5,6]

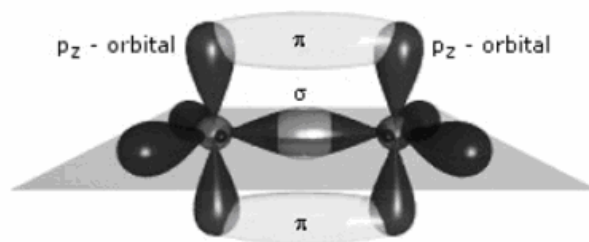


Figura 4: Representação dos orbitais moleculares  $\pi$  e  $\sigma$  formados entre dois átomos de carbono unidos por uma ligação dupla [8].

A configuração mais estável deste sistema é a planar, obtendo-se o máximo de sobreposições de orbitais  $p_z$ , formando materiais rígidos e insolúveis, quando esta configuração se repete em longas seqüências.

A estrutura de simples e duplas ligações alternadas é necessária, mas não suficiente para o estabelecimento de um sistema conjugado, pois outras condições precisam ser satisfeitas, tais como a planaridade. Grandes torções angulares entre as ligações, diminuem a deslocalização do sistema  $\pi$ -conjugado, interrompendo conjugação. [8]

As ligações  $\pi$  são mais fracas que as ligações covalentes formadas pelos elétrons  $sp^2$  ( $\sigma$ ), portanto, os elétrons deslocalizados do sistema  $\pi$ -conjugado têm uma energia de ligação menor que os elétrons da ligação  $\sigma$ . [8]

A diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia - HOMO, orbital sigma ligante, e o orbital molecular desocupado de menor energia - LUMO, sigma antiligante, é grande. Porém, a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, provenientes da ligação  $\pi$ , é bem menor, conforme ilustra a Figura 5. [8]

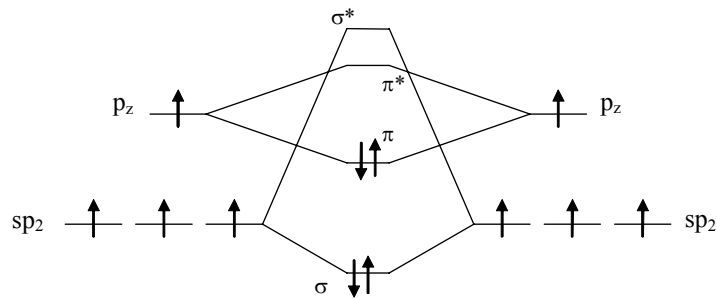


Figura 5: Esquema de formação de orbitais moleculares entre dois átomos de carbono  $sp^2$  (distribuição de energia) [8].

Nestes sistemas em que a estrutura eletrônica é baseada na formação de bandas de energia a partir de orbitais moleculares deslocalizados, forma-se uma região proibida, chamada “*band gap*”, entre os orbitais HOMO (banda de valência) e LUMO (banda de condução). O *band gap* é mostrado na Figura 6 para materiais condutores, semicondutores e não condutores.

As propriedades essenciais de um sistema  $\pi$ -conjugado, que diferenciam os polímeros conjugados de polímeros convencionais com ligações  $\sigma$ , são:

1 – o gap eletrônico é relativamente baixo ( $E_g \sim 1$  a  $3,5$  eV), com correspondente baixa energia de excitação eletrônica e um comportamento de semicondutor;

2 – as moléculas poliméricas podem ser facilmente oxidadas ou reduzidas, usualmente através de transferência de carga com um átomo ou molécula dopante, produzindo um polímero condutor;

3 – a mobilidade dos portadores de carga e a densidade destas cargas são altas o suficiente na banda de condução para obter-se altas condutividades elétricas; [9]

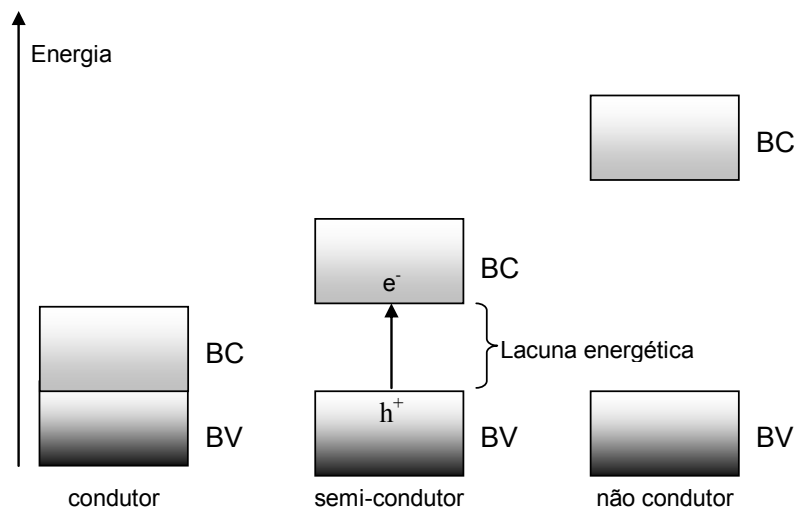


Figura 6: Níveis energéticos (banda de valência e de condução) [10].

### 2.1.3. Transições eletrônicas em moléculas orgânicas heteroatômicas

Uma molécula também pode possuir elétrons não ligantes pertencentes a um heteroátomo como oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Os orbitais moleculares correspondentes são chamados de orbitais  $n$ . A transição de um elétron não ligante para um orbital antiligante é possível e a transição associada é denotada por  $n \rightarrow \pi^*$ . [11]

Para ilustrar estes níveis de energia a Figura 7 mostra todas as possíveis transições para uma molécula de formaldeído.

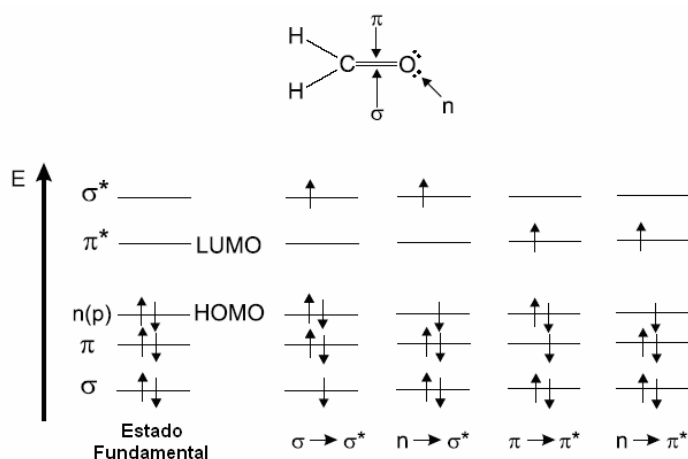


Figura 7: Níveis de energia dos orbitais moleculares do formaldeído e suas transições eletrônicas possíveis [11].

A transição  $n \rightarrow \pi^*$  merece uma atenção especial: devido à excitação, um elétron é removido do átomo de oxigênio e vai para o orbital localizado  $\pi^*$  entre o átomo de carbono e o átomo de oxigênio. O estado excitado  $n \rightarrow \pi^*$  tem um caráter de transferência de carga, mostrado pelo aumento do momento dipolo.[11]

## 2.2. Processo fotofísico

### 2.2.1. Natureza e propriedades da luz

A radiação óptica é uma parte da radiação eletromagnética, como apresentado na Figura 8, podendo ser dividida em diferentes grupos. A radiação óptica corresponde à radiação ultravioleta (UV), a radiação infravermelha (IR) e a luz visível que é dividida entre as cores relevantes. [12]

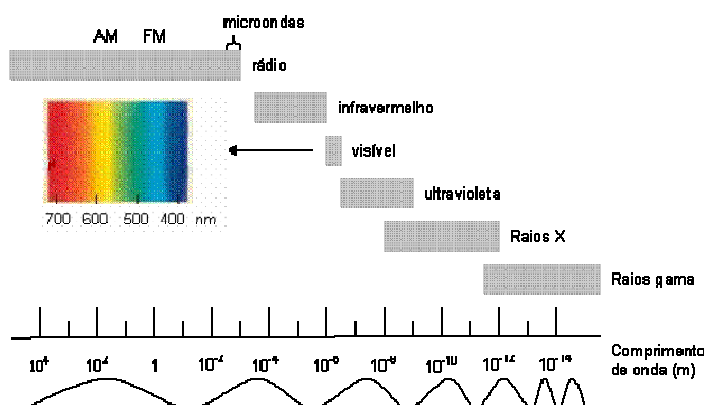


Figura 8: Espectro eletromagnético [12]

A radiação eletromagnética é uma forma de energia, que transita através do espaço desacompanhada de matéria.

A maioria das radiações eletromagnéticas não é polarizada, ou seja, possuem vetores elétricos e magnéticos em todas as direções perpendiculares à direção de propagação. A Figura 9 representa a onda eletromagnética polarizada.

Estas radiações são caracterizadas pelo seu comprimento de onda ( $\lambda$ ) e sua frequência ( $\nu$ ). [13]

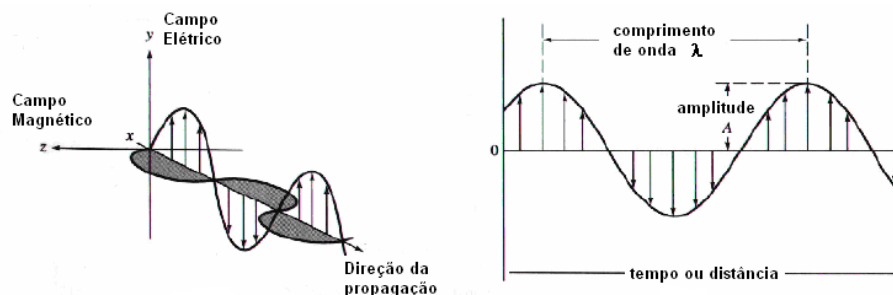


Figura 9: Onda eletromagnética polarizada [13]

A frequência é uma propriedade intrínseca e característica de cada radiação, a velocidade e o comprimento de onda dependem da natureza do meio através do qual a onda eletromagnética permeia. Estes três fatores se relacionam como indicado na equação 01:

$$\lambda = \frac{v}{\nu} \quad (01)$$

onde  $\nu$  = frequência: o número de ciclos por unidade de tempo (ciclos por segundo, Hertz – Hz);

$\lambda$  = comprimento de onda: distância entre um máximo ou mínimo sucessivo (m);

$v$  = velocidade de propagação do meio (no vácuo  $v = c = 2,9979 \cdot 10^8$  m/s)

Em algumas situações é necessária a utilização do número de onda:

$\nu'$  = número de ondas por unidade de comprimento:

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (02)$$

A forma quantizada da onda eletromagnética é chamada de fóton (*quantum* ou energia radiante). Esta energia é expressa através da equação de Planck, apresentada na equação 03. [14]

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \nu' \quad (03)$$

Onde:  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s = constante de Planck

### 2.2.2. Processo de absorção de energia

Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética (luz) ocorre uma transição eletrônica entre estados moleculares quantizados, ou seja, a molécula excitada é promovida para um estado de maior energia.

Esta energia absorvida é a diferença entre a energia da molécula no seu estado fundamental ( $E_0$ ) e a energia da molécula no estado final ( $E_1$ , excitada), que é igual à energia de um fóton. [15,16]

$$E_{\text{abs}} = E_1 - E_0 \quad (04)$$


Este processo de absorção também pode ser representado com uma equação elementar, onde M representa a molécula no estado fundamental e M\* a molécula no estado excitado: [15,16]



Durante a absorção deve haver uma interação específica entre a radiação incidente e o cromóforo, resultando em mudanças (indução) do momento dipolo da molécula durante a transição.

Os cromóforos são constituídos por grupos que contêm elétrons oriundos da ligação  $\pi$  e de orbitais  $n$ , sendo os maiores responsáveis pela absorção da radiação. A Tabela 1 apresenta alguns cromóforos e o valor máximo de comprimento de onda que estes cromóforos absorvem. [14]

Tabela 1: Absorção de UV de cromóforos isolados

| cromóforo   | Exemplo  | Solvente    | Comprimento de onda $\lambda_{\text{max}}$ (nm) |
|---|----------|-------------|---|
| C=C   | 1-hexeno | heptano     | 180   |
| C≡C   | 1-butino | vapor       | 172   |
| C=O   | acetona  | ciclohexano | 275   |
|  | tolueno  | Água        | 261   |

Os elétrons originais do orbital ligante  $\pi$  são promovidos para um orbital anti-ligante  $\pi^*$  de mais alta energia quando um fóton é absorvido. A remoção destes elétrons enfraquece a ligação se o orbital  $\pi$  for localizado.

Quando um fóton é absorvido, os elétrons originais do orbital ligante  $\sigma$  são promovidos para um orbital anti-ligante  $\sigma^*$ , como representa a Figura 5. Por causa

da diferença de energia entre os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  os elétrons requerem a absorção de um fóton de maior energia nesta transição que a exigida na transição  $\pi-\pi^*$ .

A remoção do elétron do orbital ligante  $\sigma$  deve resultar em um considerável enfraquecimento da ligação e a dissociação em radicais livres. Transições deste tipo ocorrem em moléculas orgânicas saturadas sob radiações normalmente abaixo de 300 nm.

### 2.2.3. Estados singlete e triplete

O estado eletrônico singlete fundamental ( $S_0$ ) contém dois elétrons emparelhados e os estados singletes excitados ( $S_1, S_2, \dots, S_i$ ) são obtidos após absorção de um fóton. Neste processo, um dos elétrons é deslocado para um orbital de maior energia, embora continuem emparelhados. [14,15]

O espectro de absorção de uma molécula fornece informações a respeito do tempo de vida, energia e configuração eletrônica do estado singlete.

A excitação direta do estado singlete fundamental para o estado triplete de menor energia ( $T_1$ ) através da absorção de um fóton é uma transição proibida. O estado excitado triplete de menor energia ( $T_1$ ) é obtido principalmente por transições não radiativas chamada de cruzamentos intersistemas a partir do menor estado excitado singlete. Os estados triplete de maior energia ( $T_2, T_3, \dots, T_i$ ) ocorre pela absorção de um fóton pelo elétron que estava no estado triplete de menor energia ( $T_1$ ). Os elétrons no estado excitado triplete estão desemparelhados. [14,15]

A configuração eletrônica com a maior multiplicidade de spin é mais estável. Por isso, o estado triplete de uma dada configuração eletrônica tem energia mais baixa que o correspondente estado singlete. Além disso, de acordo com o Princípio da Exclusão de Linus Pauling, dois elétrons com spins paralelos não podem ocupar o mesmo orbital molecular, conseqüentemente, ficam localizados em regiões diferentes do espaço, reduzindo a repulsão entre eles, diminuindo o nível de energia deste novo orbital. [14,15]

a) Diagrama de Jablonsky [14]:

O Diagrama de Jablonsky, mostrado na Figura 10, representa os níveis de energia singlete e triplete para um elétron e os processos ópticos entre estes estados, através da absorção de energia a partir do seu estado fundamental.

O estado singlete fundamental de um átomo genérico (estado não excitado) é indicado por  $S_0$  e os estados singlete excitados são representados por  $S_1, S_2, \dots, S_i$  e o estado excitado triplete por  $T_1, T_2, \dots, T_i$ .

Os estados excitados mais altos diferem entre si por pequenos incrementos sucessivos de energia.

O nível de energia mais alto (limite) de uma molécula é determinado pela energia requerida para a ionização ou para a dissociação de uma ligação química.

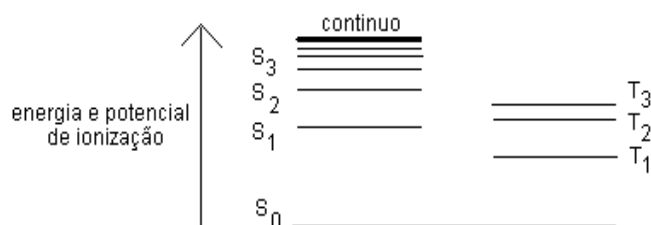


Figura 10: Diagrama de níveis de energia [14]

Em cada estado eletrônico molecular existe a possibilidade de existir mais de um nível vibracional e para cada nível vibracional existe uma série de níveis rotacionais possíveis (moléculas livres).

b) Diagrama de Franck-Condon [14]

Este diagrama, mostrado na Figura 11, é aplicado estritamente para moléculas diatômicas. Os níveis de vibração de uma molécula triatômica podem ser representados por um diagrama tridimensional, enquanto que, as moléculas poliatômicas, nas quais muitas distâncias internucleares devem ser consideradas, não podem ser graficamente representadas.

O nível  $1-1'$  representa o nível vibracional mais baixo correspondendo a separação interatômica para energias contidas em  $E_1$  (energia no estado excitado).

Os níveis vibracionais mais altos correspondem à maiores energias contidas e maiores amplitudes da distância internuclear.

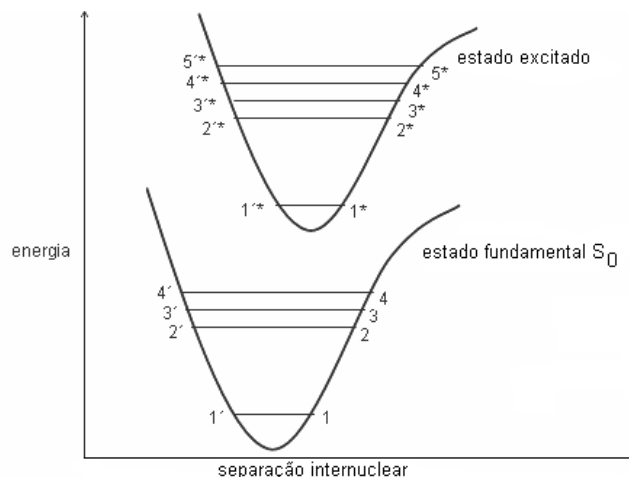


Figura11: Diagrama de Franck-Condon para dois estados eletrônicos [14]

Os estados excitados singlete e triplete possuem energia, tempo de vida e estrutura definida, e os elétrons neste estado excitado são considerados espécies químicas diferentes dos elétrons do estado fundamental, portanto possuem um comportamento eletrônico diferente.

#### 2.2.4. Processo de emissão da radiação absorvida

A energia de excitação de uma molécula pode ser dissipada de inúmeras maneiras, sendo estes processos fotoquímicos e fotofísicos. A Figura 12 apresenta as principais formas de dissipação da energia absorvida por uma molécula. [11]

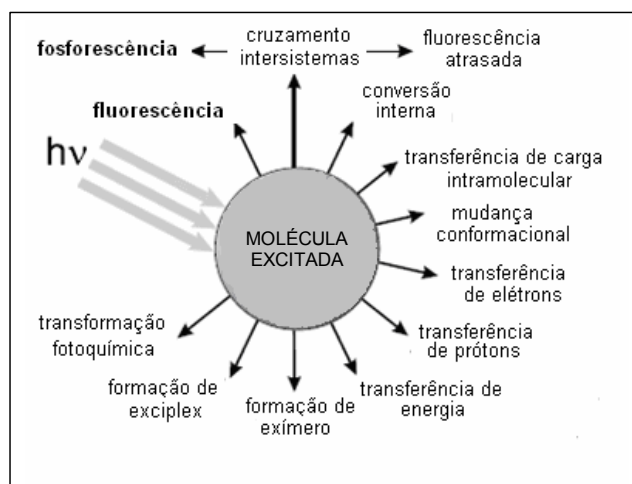


Figura 12: Formas de dissipação de energia por uma molécula no estado excitado [11]

Devido à sua relevância no estudo de dispositivos orgânicos emissores de luz, apenas os processos fotofísicos serão abordados neste trabalho, dentre os quais os processos mais importantes são: os processos radiativos e não radiativos e a transferência de energia.

#### a) Processos radiativos [14]

Uma molécula excitada eletronicamente pode perder energia de excitação pela emissão de radiação, fenômeno conhecido como luminescência.

Os dois tipos de luminescência que existem são:

- Fluorescência: processo rápido, aproximadamente  $10^{-9}$  s, ocorre somente no decaimento dos elétrons de mesma multiplicidade de spin, ou seja, elétrons do estado singlete excitado que decaem para o estado singlete fundamental.

O espectro de emissão de fluorescência, apresentado na Figura 13, está localizado em comprimentos de ondas maiores (de menor energia) que os espectros de absorção devido à perda de energia do estado excitado através de relaxações vibracionais ( $10^{-12}$  s). Em alguns casos o espectro de absorção pode estar parcialmente sobreposto ao espectro de emissão.

Em geral, diferenças entre níveis vibracionais do estado fundamental e excitados são similares, por isso o espectro de fluorescência, frequentemente, se assemelha a primeira banda de absorção. A distância (em comprimentos de onda) entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo da fluorescência é chamado de deslocamento de Stokes.

- Fosforescência: processo mais lento, aproximadamente 1 s, com menor eficiência e com comprimentos de ondas maiores, ocorre com o decaimento entre estados de diferente multiplicidade de spin, ou seja, quando o elétron decai de estado triplete para o singlete fundamental.

#### b) Processos não Radiativos [11,16]

Estes processos podem ocorrer entre diferentes estados eletrônicos e são induzidos pela vibração molecular.

Os dois tipos de transição não radiativa são:

- Conversão interna (IC): decaimento para um estado eletrônico de menor energia, durante o processo de relaxação vibracional sem a emissão de fóton, este decaimento ocorre entre estados de mesma multiplicidade de spin, ou seja,  $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$  ou  $T_3 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ . Em solução este processo é seguido por uma relaxação vibracional para o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico final e o excesso de energia pode ser transferido para o solvente durante colisões da molécula excitada com as moléculas de solvente vizinhas. A IC  $S_1 \rightarrow S_0$  é possível, porém menos eficiente que  $S_2 \rightarrow S_1$ , pois a diferença de energia entre  $S_1$  e  $S_0$  é muito maior, mas mesmo assim pode competir com a emissão de fótons (fluorescência).
- Conversão Intersistemas (ISC): o estado tripleto de menor energia se forma através do decaimento do estado singlete, que perde energia por vibração, ou seja,  $S_1 \rightarrow T_1$ .

A conversão interna e a conversão intersistemas, bem como o processo de fosforescência e de fluorescência estão representadas na Figura 13.

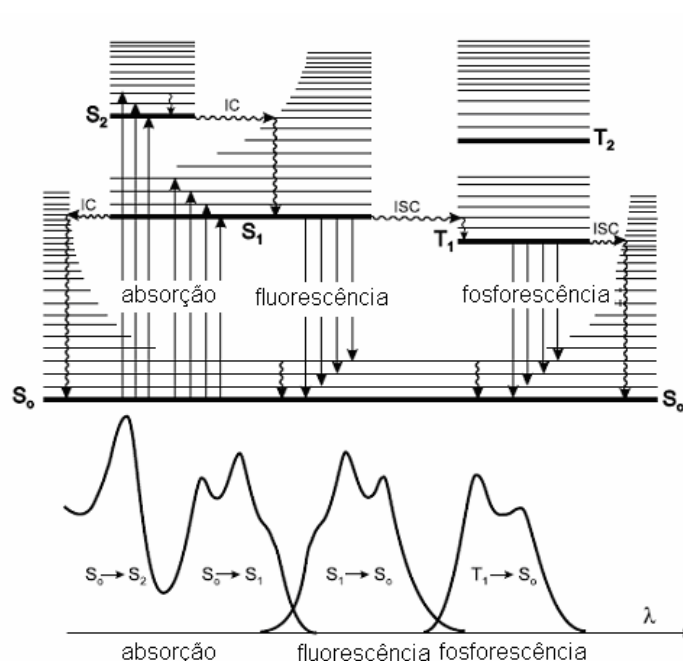


Figura 13: Representação dos Processos fotofísicos: Diagrama de Jablonsky e Espectros de Absorção e Emissão (fluorescência e fosforescência) [11]

### c) Fluorescência atrasada [11]

Um cruzamento intersistema contrário pode ocorrer, ou seja,  $T_1 \rightarrow S_1$ , quando a diferença de energia entre  $S_1$  e  $T_1$  for pequena e o tempo de vida de  $T_1$  for grande o suficiente. O resultado é uma emissão de mesma distribuição espectral que a fluorescência normal, mas com um tempo de decaimento muito maior, pois a molécula esteve no estado triplete antes de emitir fóton do estado  $S_1$ . Esta transição é termicamente ativada, conseqüentemente a eficiência aumenta com o aumento da temperatura.

Em soluções concentradas, a colisão entre duas moléculas no estado  $T_1$  pode fornecer energia suficiente para permitir que uma delas retorne ao estado  $S_1$ . Tais aniquilações triplete-triplete podem levar também a emissão de fluorescência atrasada.

### d) Processos de Transferência de Energia [11]

A transferência ocorre entre uma molécula excitada (doador –  $D^*$ ) e uma molécula (receptor – A). Estas transferências podem ocorrer entre moléculas diferentes (transferência intermolecular de energia) ou entre partes diferentes de uma mesma molécula (transferência intramolecular de energia).

Vários fatores afetam a razão de transferência de energia entre o doador ( $D^*$ ) e o receptor (A) entre elas:

- A distância entre doador e receptor;
- A orientação relativa do doador e do receptor;
- As propriedades espectroscópicas do doador e do receptor (ressonância energética);
- As propriedades ópticas do meio;
- O efeito das colisões moleculares no movimento de  $D^*$  e de A durante a excitação do doador.

Para um processo mais eficiente, a energia do estado excitado  $A^*$  deve ser menor que a do estado excitado  $D^*$ . A energia de  $D^*$  é transferida para A enquanto D ainda está no estado excitado.

Estes estudos de transferência de energia são importantes para a aplicação em fotodegradação e fotocondução de polímeros.

e) Excímeros [11]

São agregados moleculares formados entre uma molécula excitada no estado singlete de menor energia e uma molécula no estado singlete fundamental.

São formados em líquidos ou em sólidos se a estrutura cristalina ou a conformação da cadeia permitir a sobreposição dos planos moleculares dos pares de moléculas.

A formação do excímero é uma função da estrutura, sendo um fenômeno comum em polímeros e copolímeros que contêm grupos aromáticos em sua estrutura.

f) Rendimento Quântico da luminescência [11,14,17,18]

É a fração de moléculas excitadas que voltam ao estado fundamental com emissão de fluorescência, em outras palavras, é a razão do número de fótons emitidos (durante toda duração do decaimento) e o número de fótons absorvidos.

Substâncias com grande rendimento quântico, próximo à unidade, tais como a rodamina, apresentam emissão com alto brilho.

Existem diversas formas para se obter o rendimento, mas o método considerado mais confiável envolve a utilização de um material padrão com valor de rendimento quântico já definido.

Alguns fatores devem ser levados em conta quando for utilizado este método, como por exemplo, o efeito de concentração, o uso de diferentes solventes para o padrão e a amostra.

O cálculo do rendimento quântico fluorescente pode ser obtido através da seguinte equação:

$$\phi_A = \phi_P \cdot (\text{Grad}_A \cdot \eta_A^2) / (\text{Grad}_P \cdot \eta_P^2) \quad (06)$$

Onde:  $\phi_A$  corresponde ao rendimento quântico da amostra e  $\phi_P$  do padrão,  $\text{Grad}_A$  e  $\text{Grad}_P$  correspondem à área da curva de emissão obtida no mesmo comprimento de onda de excitação,  $\eta$  corresponde ao índice de refração do solvente na qual a solução da amostra e padrão estão preparados. O índice de refração só é utilizado se as soluções estiverem em solventes diferentes.

### 2.3. Polímeros conjugados eletroluminescentes

A primeira observação de eletroluminescência em materiais orgânicos foi documentada em 1965, no entanto, a baixa eficiência e o pequeno tempo de vida do dispositivo com base de antraceno fizeram com que fosse considerado inferior àqueles com base em materiais inorgânicos. [19,20,21]

Em 1990, foi descoberto que um filme fino do polímero conjugado poli(*p*-fenilvinilideno) – PPV, apresentado na Figura 14, prensado entre dois eletrodos ITO (óxido de estanho e índio) e alumínio com a aplicação de uma voltagem baixa emitiu luz. A descoberta deste fenômeno conhecido como eletroluminescência – EL em polímeros conjugados teve grande interesse na aplicação comercial de diodos emissores. [5,6,19]

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

Um dos comportamentos fundamentais destes polímeros é a facilidade de oxidação ou redução, ou seja, a abstração ou adição de um ou mais elétrons vindos normalmente das múltiplas ligações  $\pi$ , formando cátions ou ânions (polarons) sem efeito significativo nas ligações  $\sigma$  responsáveis pela integridade física do polímero. [19]

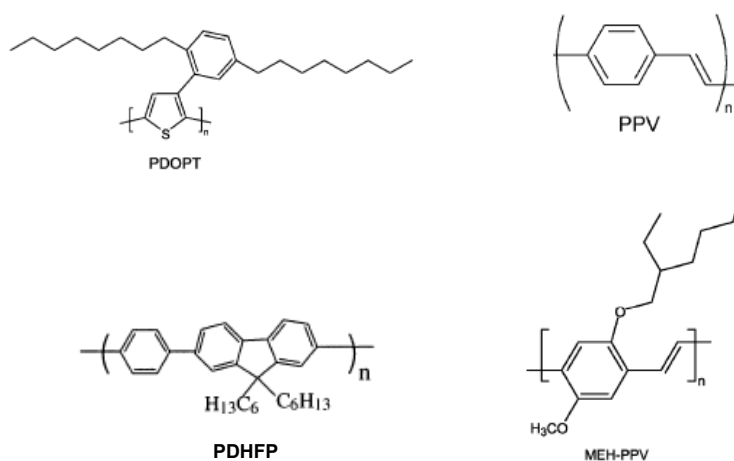


Figura 14: exemplos de polímeros eletroluminescentes - PDOPT: poli(3-(2,5-octildifenil)tiofeno); PPV: poli(*p*-fenilvinilideno); PDHFP: poli(9,9'-dihexil-alt-1,4-fenileno); MEH-PPV: poli(2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi-1,4-fenilvinilideno)) [19,21]

Após esta descoberta um grande número de diferentes classes de polímeros conjugados emissores tem sido desenvolvido como, por exemplo, os policarbazois, politiofenos, polifluorenos, poli(*p*-fenilenovinileno)s, obtendo-se emissões em diferentes faixas do espectro visível eletromagnético.

### 2.3.1. Polifluorenos – PF

Os fluorenos contêm uma estrutura bifenílica planar devido ao C-9 da sua estrutura, como indicado na Figura 15, podendo sofrer substituições nesta posição com menor efeito estérico na cadeia, em comparação com as cadeias de PPP que podem sofrer uma significativa torção na cadeia principal.[22,23]

A introdução dos polifluorenos como camada emissora em dispositivos deve-se à sua boa estabilidade térmica e alta eficiência fotoluminescente, tanto em solução como em filme, com comprimento de onda situado na região do azul. Estas propriedades são melhores do que as obtidas em PLEDs usando PPV como camada emissora. [22,23]

A alquilação do carbono de posição 9 do fluoreno é uma maneira de conferir solubilidade ao polímero além de que a não substituição destes hidrogênios confere uma predisposição à oxidação, formando a fluorenona, mostrada na figura 16. Isto pode ocorrer durante o funcionamento de um diodo formado por um polímero contendo fluoreno na sua estrutura, devido ao aquecimento do diodo. Com esta oxidação, o funcionamento do dispositivo fica comprometido. [19]

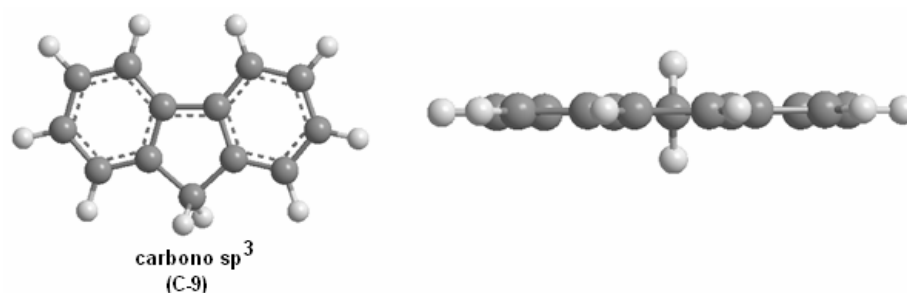


Figura 15: Configuração molecular de menor energia do fluoreno [8]

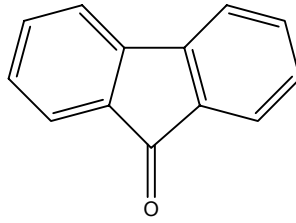


Figura 16: Estrutura da fluorenona [19]

Um outro problema que pode ocorrer com os polifluorenos é a formação de agregados que podem formar excímeros após tratamento térmico ou a passagem de corrente. Sabe-se que com a incorporação de unidades de antraceno, o qual apresenta uma emissão azul estável, previne-se a formação dos excímeros, pois o antraceno tem a habilidade de atuar como uma armadilha para os excitons, par elétron-buraco formado durante o funcionamento do dispositivo. [23]

A formação de agregados depende da massa molar. Os polímeros com baixas massas molares mostram grande formação de agregados após tratamento térmico, este efeito foi atribuído em parte a maior mobilidade das cadeias pequenas. Além disso, a natureza dos grupos terminais aparentemente afeta a tendência das cadeias de fluoreno de empacotar as ligações  $\pi$ , sendo que, polímeros terminados com estruturas mais volumosas são menos propensos a formação de excímeros. [19]

### 2.3.2. Poli(*p*-fenilenovinileno) – PPV

Como já citado anteriormente, o PPV foi o primeiro polímero eletroluminescente descoberto, despertando o interesse neste tipo de polímero pela comunidade científica.

O poli(*p*-fenilenovinileno) é um polímero eletroluminescente que emite na região de comprimentos de onda do verde ao amarelo e possui baixa solubilidade devido a sua estrutura linear, portanto mudanças estruturais devem ser feitas para superar esta dificuldade. [19]

Para se obter PPV com alta massa molar, faz-se a Rota de Wessling, a partir de uma rota precursora onde o *p*-xileno substituído era polimerizado em água e metanol formando uma halida de poli(xileno- $\alpha$ -dialquilssulfonio), passando então por uma eliminação e resultando no PPV final desejado, como apresentado na Figura

17. Esta rota envolve a preparação de um polímero intermediário solúvel que disposto em uma superfície apropriada e por tratamento térmico se converte no produto final desejado. [19]

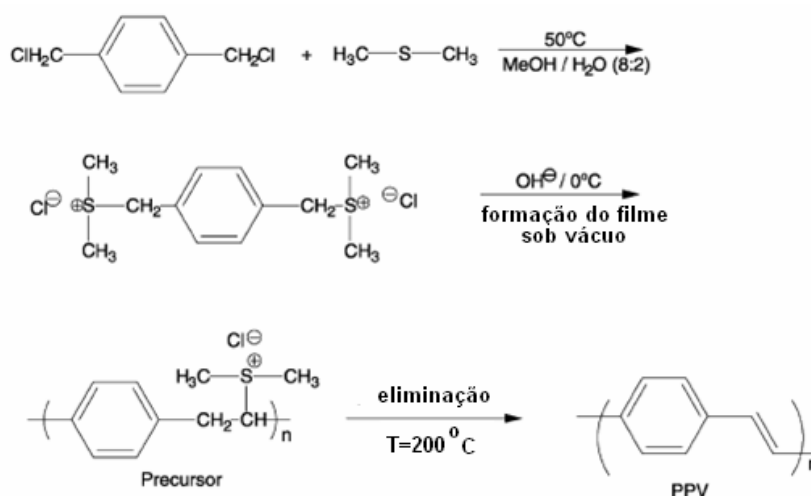


Figura 17: Rota de Wessling para a formação de PPV [19]

Um avanço natural no desenvolvimento da síntese de PPV, foi a obtenção dos derivados de PPV, que podem ser utilizados diretamente sem a necessidade de uma segunda etapa de eliminação como o apresentado na Rota de Wessling. Com precursores diferentes foi possível obter derivados de PPV com propriedades estruturais e eletrônicas diferentes.

A derivação do PPV com longas ramificações alcoóxi foi a primeira tentativa na obtenção do polímero solúvel. Como exemplo na figura 18 a síntese do MEH-PPV que emite em 580 nm (alaranjado). [19]

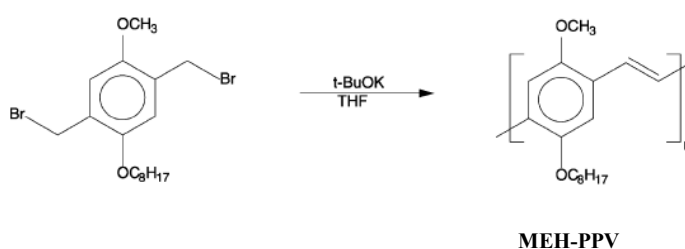


Figura 18: Síntese do poli(1-metoxi-4-(2etilhexiloxi)p-fenilenovinileno) – MEH-PPV [19]

### 2.3.3. Polítiofeno (PTio)

Os politiofenos constituem uma das classes mais importantes e estudadas dos polímeros conjugados, pois sua síntese tanto química quanto eletroquímica é versátil, e os polímeros podem ser obtidos com funcionalização variada. Possui propriedades eletrônicas únicas que podem ser alteradas resultando em materiais de utilização diversa como em aplicações eletrônicas ou opto-eletrônicas [24].

O espectro do politiofeno não dopado compreende a região de 300nm, com a dopagem, pode passar por uma mudança para a região do azul, saindo da região do visível e chegando à região do IR próximo. Dopagem com bis(2-fenilbenzotiazol) irídio acetilacetato ou platina(II) 2,8,12,17-tetraetil-3,7,13,18-trimetil porfirina, por exemplo, resulta em atividade eletrofosforescente, pois diminui grandemente a lacuna energética do polímero dopado [25].

Quando parcialmente dopados, podem ser utilizados em células eletroquímicas emissoras de luz (LECs) e na forma dopada o poli(3,4-etilenodioxítiofeno) conhecido como PEDOT (dopado com poli(4-estireno-sulfonato) - PSS) é muito utilizado como uma segunda camada cobrindo o ITO, facilitando o transporte de cargas.

Normalmente os politiofenos emitem uma luz vermelho-alaranjada (540-650nm) e possuem *band gap* de aproximadamente 2 eV. Frequentemente, no estado sólido, possuem eficiência luminescente inferior à do PF ou à do PPV. Uma possível explicação é a sua forte interação intermolecular, sendo este comportamento uma desvantagem dos politiofenos como camada emissora simples em PLEDs. [19]

Como já citado, os fluorenos são amplamente estudados devido as suas boa estabilidade térmica e alta eficiência fotoluminescente, estimulando a pesquisa do comportamento de copolímeros envolvendo unidades de fluoreno e de tiofeno. Uma mudança na fotoluminescência é esperada nesta combinação de unidades ricas em elétrons (tiofeno) e unidades deficientes em elétrons (fluoreno), pois devido à mudança da lacuna energética ocorre uma mudança na emissão. Uma melhoria no balanço de injeção/transporte de cargas quando comparado com homopolímeros do fluoreno, também seria de se esperar. [19]

A Figura 19 apresenta o comprimento de onda máximo da fotoluminescência (PL) de três polímeros, o primeiro um homopolímero do fluoreno e os outros dois copolímeros de fluoreno e tiofeno. Como pode ser observado, são obtidas emissões

em diferentes comprimentos de onda do espectro com a mudança na estrutura do polímero.

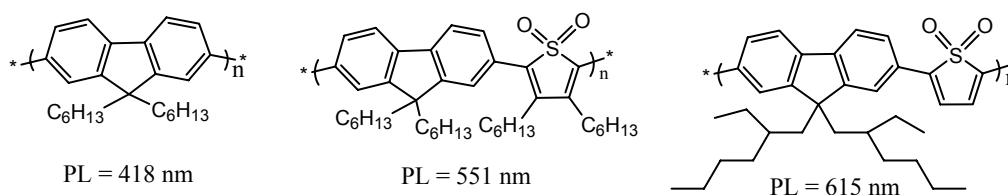


Figura 19: Comparação entre a estrutura e a fotoluminescência de um homopolímero do fluoreno e copolímeros fluoreno-tiofeno [19,26]

#### 2.3.4. Síntese de polímeros conjugados eletroluminescentes

Os polímeros conjugados de interesse tecnológico e científico estudados nos últimos anos são geralmente formados pelo acoplamento de grupos aromáticos ou heteroaromáticos. [8]

A solubilidade pode limitar a aplicação dos polímeros conjugados devido à rigidez das cadeias totalmente conjugadas. A inserção de grupamentos laterais relativamente volumosos tem sido uma forma de melhorar a solubilidade do polímero, pois estas cadeias laterais aumentam o volume livre intermolecular. [19,27]

Várias cores podem ser obtidas em LEDs com eficiência, brilho e uniformidade. Como as cores da luz emitida pelo polímero dependem da lacuna energética da transição  $\pi - \pi^*$ , o qual é função da estrutura do polímero, modificações estruturais com um específico propósito irão alterar esta lacuna energética e conseqüentemente alterar também a cor emitida pelo polímero. [19]

A síntese de polímeros eletroluminescentes geralmente requer várias etapas, envolvendo na maioria dos casos a química de compostos bromados. A bromação ou a bromometilação do anel aromático são reações muito comuns para se chegar aos monômeros que darão origem ao polímero final. O bromo é utilizado por ser um bom grupo de saída e estas reações possuem rendimentos elevados. [8]

As reações de polimerização para preparação de polímeros conjugados podem ser agrupadas de acordo com o acoplamento gerado, ou seja, formando ligações simples ( $\sigma$ ) entre aromáticos ou formando unidades vinileno entre

aromáticos. Todas estas reações podem formar homopolímeros e copolímeros (estatísticos ou alternados). [8]

As reações mais difundidas estão ilustradas na Figura 20: o acoplamento Yamamoto, que envolve duas arilas bromadas em presença de Ni como catalisador, o acoplamento Suzuki, que envolve a reação entre uma arila boronada e uma arila bromada, através de catálise por Pd, a reação de Wittig, onde um aldeído é atacado por um sal de fosfônio e as reações de Knoevenagel, entre um composto ciano-metilado e um aldeído.

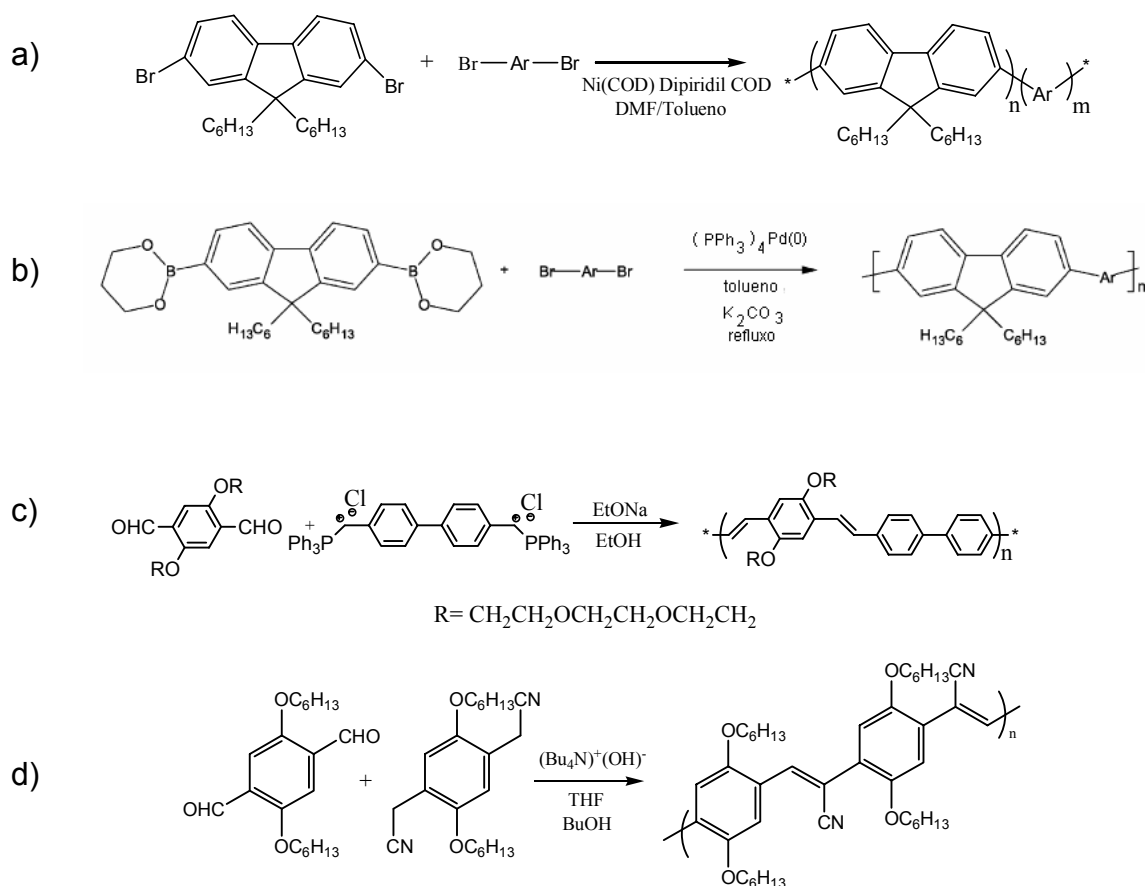


Figura 20: a)acoplamento Yamamoto [19], b)acoplamento Suzuki [19], c)reação de Wittig [26] e d)reação de Knoevenagel [19].

Vários métodos para sintetizar PPV e PF têm sido desenvolvidos, em particular os que utilizam reações de Wittig, acoplamento Suzuki e Yamamoto e polimerização por reação de Gilch. Neste trabalho foram utilizadas as reações de Wittig, que serão abordadas em detalhe a seguir.

- Reações de Wittig [8,28]

A reação de Wittig foi descoberta em 1954 por Georg Wittig que recebeu o prêmio Nobel de Química em 1979, sendo desde então, amplamente usada em síntese orgânica na preparação de alcenos.

Nesta reação, um composto carbonílico (aldeído ou cetona) é atacado por uma ilida (trifenilfosfina), também chamada de reagente de Wittig, gerando um alceno e um óxido de trifenilfosfina.

Na reação de Wittig não há ambigüidade no sítio da dupla ligação, em contraste com as reações de eliminação que produzem misturas de isômeros mais ou menos substituídos.

#### 2.4. Dispositivo orgânico emissor de luz (OLED)

Embora a eletroluminescência a partir de materiais orgânicos seja conhecida há algum tempo, dispositivos emissores de luz utilizando polímeros conjugados com eficiência quântica aproveitável foi uma novidade no final dos anos 90. [6]

O comportamento do dispositivo polimérico eletroluminescente depende da interface do polímero com o contato metálico, tornando-se uma informação básica no entendimento do comportamento dos dispositivos. [9]

O decaimento radiativo do estado excitado é produzido pelo processo de recombinação, que ocorre quando um elétron e um buraco se encontram, sendo este par neutro elétron-buraco chamado de éxciton. [26]

Para a obtenção de um dispositivo com alta eficiência é necessário que haja um balanço equilibrado na injeção de elétrons e buracos vindos de eletrodos opostos, juntamente com a mobilidade destas cargas, de modo que não haja excesso de cargas positivas ou de negativas trafegando pelo dispositivo. [19]

Quando ocorre um desbalanceamento entre o transporte e a injeção de cargas a eficiência do dispositivo diminui, devido à recombinação de cargas em filmes finos ser próxima do eletrodo metálico onde a luminescência pode ser facilmente extinta. [9]

A injeção de cargas pode ser facilitada pela introdução de camadas transportadoras, e a mobilidade pode ser alterada no sentido de se facilitar o transporte da carga de menor mobilidade no polímero emissor, através da incorporação de agente transportador, por exemplo, uma molécula de baixa massa

molar. A primeira estratégia (introdução de camada transportadora) requer que o polímero emissor e o agente transportador de carga, tenham solubilidades diferentes, para que não se misturem durante a deposição por solução das camadas. Transportadores de carga positiva que se enquadram nesta condição são o PPV e o PEDOT. A incorporação na mesma cadeia polimérica de grupos tipo  $p$  (orbitais tipo  $p$ ) e grupos tipo  $n$  (orbitais de heteroátomos como S,O,N), seria uma alternativa para contornar esta situação, tendo como vantagem adicional, a simplificação da confecção do dispositivo.[19-31]

Dispositivos baseados em fluoreno possuem um inconveniente, a ineficiente injeção de cargas na camada polimérica, devido às barreiras energéticas. Para contornar este problema, materiais transportadores de buracos como a trifenilamina (TPA) e materiais transportadores de elétrons como a triazina, tiazol, têm sido usados em vários dispositivos.[19]

#### 2.4.1. Estrutura do dispositivo

A arquitetura básica de um diodo emissor de luz ou um fotodiodo consiste em uma geometria de sanduíche onde o filme do polímero emissor fica no meio, um ânodo opticamente transparente (para a luz sair ou entrar no dispositivo) e um cátodo metálico juntamente com uma fonte de energia contínua ou alternada, conforme apresentado na Figura 21. [2,19]

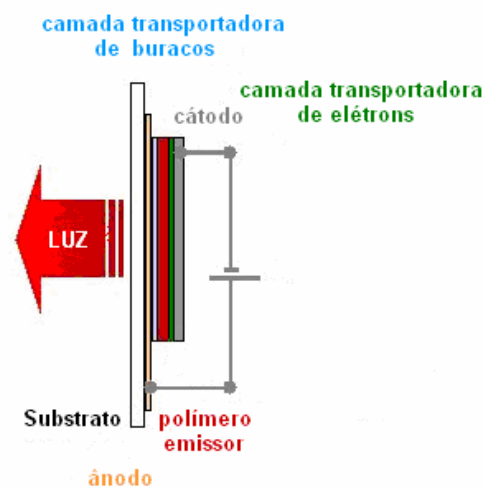


Figura 21: Estrutura básica de um PLED [2]

O ânodo mais usado é o óxido de estanho e índio (ITO) sobre vidro; este material é transparente e possui uma função trabalho razoavelmente alta, em torno de 4,4 eV. Suas propriedades elétricas dependem da sua preparação, da limpeza e dos processos utilizados. [32]

Além do ITO outros materiais podem ser utilizados com injetores de buracos, como por exemplo, o TO (óxido de estanho) que pode ser dopado com Sb ou F (FTO) e ultimamente o ZnO (óxido de zinco) que pode ser dopado com Ga ou Al (AZO).

O cátodo é tipicamente um metal com baixa função trabalho para uma boa injeção de elétrons, tais como cálcio, magnésio ou alumínio.

O polímero pode ser depositado no ITO por “*spin coating*” (o polímero em solução é derramado sob a placa a qual sofre rotação por um determinado tempo, fixando o polímero a esta placa) ou técnicas de “*dip coating*” (a placa é mergulhada na solução polimérica e depois ocorre a secagem do filme). Os filmes são tipicamente da ordem de 80 a 100 nm de espessura. O cátodo metálico é evaporado sobre o filme de polímero á vácuo. [32]

Arquiteturas mais elaboradas são variações deste esquema básico e podem envolver o uso de cromóforos multicomponentes e uma ou mais camadas transportadoras.

#### 2.4.2. Mecanismos para emissão de luz

O cátodo injeta elétrons na banda de condução do polímero (estado  $\pi^*$ ), o qual corresponde ao LUMO (1) e o ânodo injeta buracos na banda de valência (estado  $\pi$ ), o qual corresponde ao HOMO (1), como apresentado na Figura 22. Estes elétrons e buracos deslocam-se pelo polímero (2) podendo ser aniquiladas por processos específicos. [32,34]

Uma descrição simplificada envolve a formação de espécies neutras, chamadas éxcitons (3), através da combinação de elétrons e buracos. O éxciton pode estar no estado singlete ou triplete de acordo com o seu spin. Somente elétrons no estado singlete podem decair radioativamente (4) e como existe um

estado singlete para cada triplete, a eficiência quântica máxima (fótons emitidos por elétrons injetados) que pode ser obtida em polímeros eletroluminescentes é teoricamente 25%. [32,33,34]

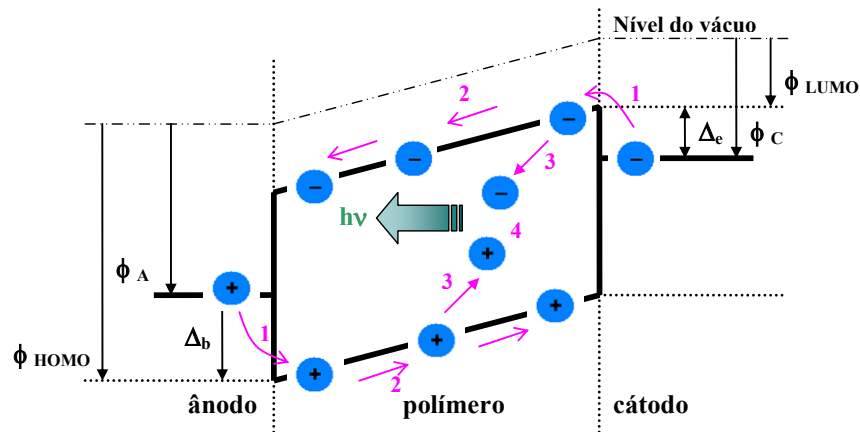


Figura 22: Representação da injeção de cargas em PLEDs [34]

Onde:

$\phi_{\text{HOMO}}$  = função trabalho HOMO ,  $\phi_{\text{LUMO}}$  = função trabalho LUMO

$\phi_{\text{C}}$  = função trabalho cátodo,  $\phi_{\text{A}}$  = função trabalho ânodo

$\Delta_{\text{b}}$  = barreira energética par a injeção de buracos,

$\Delta_{\text{e}}$  = barreira energética par a injeção de elétrons

A motivação deste trabalho é verificar quais propriedades eletro-ópticas resultam da combinação de duas unidades cromofóricas de características eletrônicas diferentes, como o fluoreno e o tiofeno.

### 3. OBJETIVO

Sintetizar e caracterizar estruturalmente um polímero contendo unidades transportadoras de cargas positivas (fluoreno) e de cargas negativas (tiofeno) em configuração alternada ao longo da cadeia principal.

Avaliar as propriedades luminescentes deste polímero: fotoluminescência e eletroluminescência.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes e Solventes

Reagentes usados conforme recebidos: ácido bromídrico – HBr (Acros, 33% em ácido acético glacial), ácido clorídrico – HCl P.A. (Vetec), bicarbonato de sódio P.A. – NaHCO<sub>3</sub> (Vetec), brometo de hexila (Aldrich, 98%), cloreto de sódio P.A. – NaCl (Vetec), fluoreno (Aldrich, 98%), hidreto de cálcio (Acros, 93%), hidróxido de potássio – KOH P.A. (Vetec, 98%), iodeto de potássio – KI P.A. (Vetec, 99%) paraformaldeído (Acros, 96%), sílica gel TLC grau *standard* contendo indicador fluorescente (Aldrich), sulfato de magnésio – MgSO<sub>4</sub> (Acros, 97%), ter-butóxido de potássio (Acros, 98%), trifenilfosfina (Vetec), 2,5-tiofeno-dicarboxialdeído – TDA (Aldrich) , 9,10-difenilantraceno (Acros, 98%),

Solventes usados conforme recebidos: acetato de etila P.A. (Vetec), cloreto de metileno P.A. (Vetec), clorofórmio P.A. (Vetec), clorofórmio-d (Aldrich, 99%), éter etílico P.A. (Quimex), hexano P.A. (Vetec), metanol P.A. (Vetec).

Solventes tratados conforme procedimento descrito em literatura [35]: dimetilformamida – DMF P.A. (Vetec), dimetilsulfóxido – DMSO P.A. (Vetec), tetrahidrofurano – THF P.A. (Vetec).

### 4.2. Equipamentos

Caracterização estrutural:

- Cromatografia por camada delgada (CCD), fase estacionária sílica grau TLC depositada em placa de vidro, fase móvel hexano e acetato de etila.

- Espectrômetro BIORAD FTS 3500 GX com leitura na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, no modo transmitância, através de pastilha de KBr foi utilizado para a obtenção dos espectros de infravermelho. (DQ/UFPR)

- Espectrômetro Brücker AC 400 MHz foi utilizado para a análise de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P e 2-D. (DQ/UFPR)

- DSC – calorimetria de varredura diferencial, Netzsch DSC 204 F1, em atmosfera de N<sub>2</sub>, 10° C/min, 15 mL/min, foi utilizado para a obtenção da análise térmica do PFT. (Lactec/PR)

- GPC – cromatografia de permeação em gel – Aligente modelo 1100. THF foi usado como eluente e poliestireno foi utilizado como padrão. (IFSC/USP)

Caracterização fotofísica e elétrica:

- Espectrômetro Shimadzu modelo NIR 3101 foi utilizado para a obtenção dos espectros de absorção UV-Vis, em solução e em filme. (DQ/UFPR)

- Espectrômetro Hitachi modelo F 4500 foi utilizado para a obtenção dos espectros de emissão de fluorescência, em solução e em filme. (DQ/UFPR)

- Fotodetector Thermo Oriel 71580 e Keithley Picoammeter (DF/UFPR)

#### 4.3. Procedimento experimental

Caracterização estrutural:

- Espectroscopia Infravermelho, usada na identificação de compostos orgânico, baseia-se no fato de que as ligações químicas possuem frequências de vibrações específicas. Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula.

Um raio monocromático de luz infravermelha passa através da amostra e a quantidade de energia absorvida é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo da faixa de comprimentos de onda de interesse ( entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ ) um espectro com as bandas correspondentes pode ser construído. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A) e são tabelados. [36]

Para sólidos utilizou-se a técnica de pastilha onde brometo de potássio (KBr) e a amostra, ambos secos, foram macerados juntos e prensados formando uma pastilha que foi fixada no suporte e colocado no equipamento para a leitura. Para líquidos utilizou-se uma célula apropriada na qual o líquido é colocado ente duas placas formando um filme.

- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear: trata-se de uma espectroscopia de absorção semelhante à de infravermelho. Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação

eletromagnética. Esta absorção é uma função de determinados núcleos da molécula e o espectro é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção. [36]

Os produtos analisados foram solubilizados em solvente deuterado (clorofórmio) e colocados em um tubo apropriado para a leitura.

#### 4.3.1. Síntese do 9,9'-di-*n*-hexilfluoreno (INT1)

O fluoreno (16 g, 0,0964 mol) e o KOH (25 g, 0,446 mol) macerados, KI (0,08 g) e 50 mL de DMSO tratado foram misturados em um balão à temperatura ambiente com agitação vigorosa. À mistura, brometo de hexila (40 mL, 46,8 g, 0,2936 mol) foi adicionado gota a gota através de um funil de adição. O meio reacional que era amarelo tornou-se cor de vinho (púrpura). Após 2 dias de reação, ainda a temperatura ambiente, o conteúdo do balão foi diluído em água destilada (400 mL) e extraído em clorofórmio (400 mL) através de um funil de separação. Após a separação da fase orgânica, este material foi seco com MgSO<sub>4</sub>. O solvente foi rotaevaporado restando um óleo alaranjado o qual foi purificado por coluna cromatográfica com hexano, obtendo-se um óleo amarelo claro. [37]

#### 4.3.2. Síntese do 2,7bis(bromometil)-9,9'-di-*n*-hexilfluoreno (INT2)

O INT1 (5 g, 0,0149 mol) e *p*-formaldeído (4,50 g, 0,1490 mol) foram misturados em um balão com um agitador magnético a temperatura ambiente e sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Através de um funil de adição foi adicionado gota a gota HBr 33% em ácido acético glacial (51,752 mL, com excesso de 10 x). A seguir a mistura reacional ainda em agitação foi lentamente aquecida até 60° C, permanecendo nesta situação por 24 h. Após resfriamento a temperatura ambiente, a mistura reacional foi diluída em água destilada gelada (400 mL) e extraída em clorofórmio (400 mL). A camada orgânica foi separada através de funil de separação sendo lavada exaustivamente com soluções saturadas de NaHCO<sub>3</sub> e NaCl. A camada orgânica foi novamente separada e seca com MgSO<sub>4</sub>. O solvente foi rotaevaporado e o óleo restante foi purificado por coluna cromatográfica com hexano e acetato de etila (15:1) obtendo-se um óleo amarelo claro. [38]

#### 4.3.3. Síntese do dibrometo de 2,7bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno (INT3)

À trifenilfosfina (3,17 g, 0,01212 mol) e o INT2 (2,1 g, 0,00404 mols) foram misturados em 50 mL de DMF e deixados em agitação, sob atmosfera de N<sub>2</sub> por 12 horas entre 105° C e 110° C . A mistura reacional foi derramada em éter etílico a temperatura ambiente, o sólido branco foi filtrado, lavado com éter etílico e seco. Este material foi então solubilizado em clorofórmio e re-precipitado em hexano, filtrado e seco em estufa a vácuo. [38]

#### 4.3.4. Síntese do PFT

Uma solução do INT3 (2,0 g, 0,00191 mol) e 2,5 dialdeído tiofeno (0,2677 g, 0,00191 mol) em 20 mL de CHCl<sub>3</sub> foi preparada. Tert-butóxido de potássio (1,076 g, 0,955 mol) foi dissolvido em 20 mL de etanol e esta solução básica foi cuidadosamente adicionada gota à gota na solução anterior. A mistura reacional foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 24 h. Após este tempo foi adicionado HCl (5 mL solução a 2%). Após 1 h em agitação derramou-se a mistura reacional em metanol gelado, o sólido alaranjado obtido foi filtrado, lavado com metanol e seco. O sólido obtido foi solubilizado em CHCl<sub>3</sub>, deixado em agitação por 1 h e precipitado em metanol gelado, filtrado, lavado com metanol e seco em estufa a vácuo. [39]

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Síntese e caracterização estrutural dos intermediários

Para a obtenção do poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-2,5tiofeno) – (PFT), o polímero desejado, são necessárias algumas etapas de reação sendo que os resultados bem como a discussão de cada etapa serão apresentados a seguir. Na Figura 23 estão apresentadas de forma esquemática as reações de preparação dos intermediários e a polimerização via Wittig.

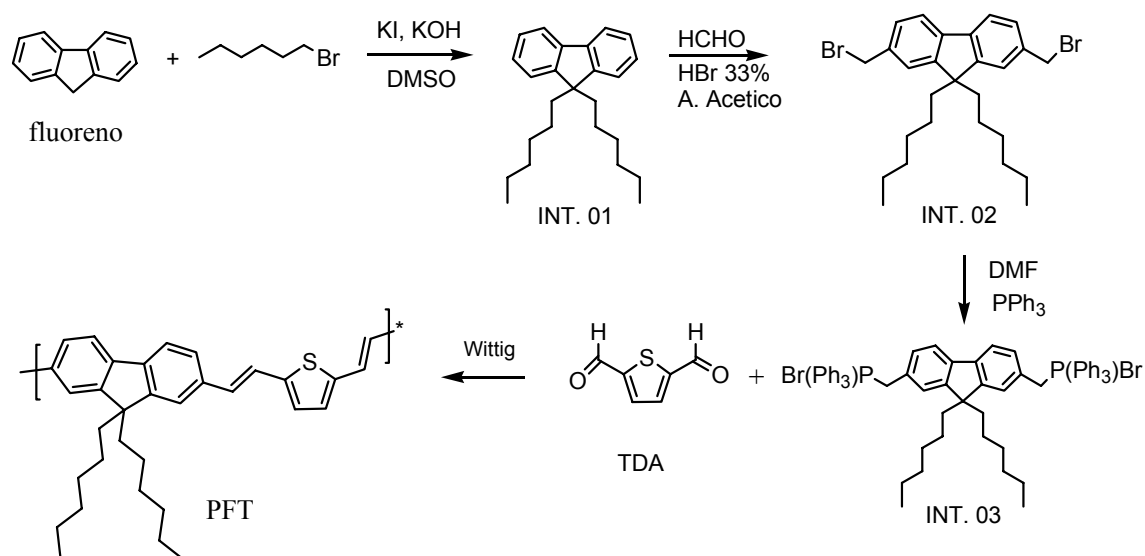


Figura 23: Rota de síntese do PFT.

#### 5.1.1. 9,9'-di-n-hexilfluoreno (INT1)

O mecanismo da reação de alquilação [8] está esquematizado na Figura 24. Esta reação ocorre em duas etapas: primeiro ocorre à formação do carbânion do fluoreno através da retirada do próton pela base, em seguida ocorre à substituição nucleofílica através do ataque do carbânion do fluoreno formado ao haleto.

A reação de eliminação não ocorre, pois a velocidade das reações de substituição nucleofílica bimolecular são maiores que a velocidade das reações de eliminação bimolecular, por causa da reatividade do reagente, ou seja, o grupo abandonador (Br) está no carbono primário da hexila.

Apesar disso, os procedimentos recomendam um excesso de brometo de hexila como garantia da substituição nucleofílica; neste trabalho foi utilizado 10% de excesso de acordo com a literatura [37].

A análise de CCD (cromatografia em camada delgada) indicou o consumo de todo o reagente e a possível formação de um único produto, pois apresentou apenas uma mancha diferente da mancha do reagente. Como esta técnica não possibilita a certeza na obtenção apenas de um produto outras análises foram feitas.

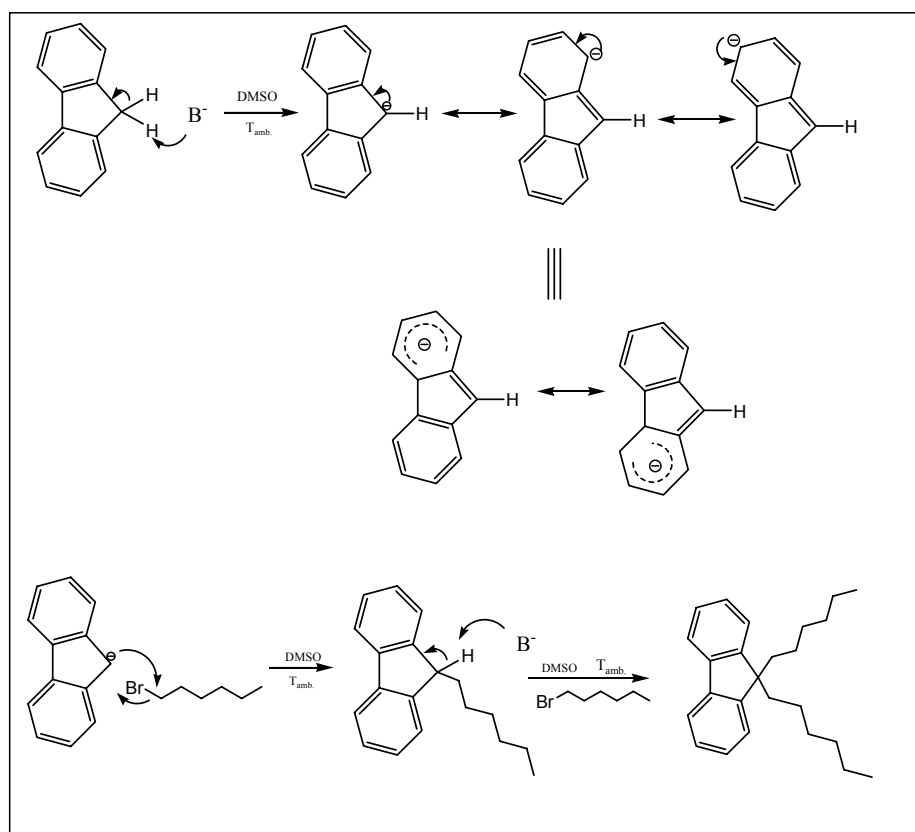


Figura 24: Mecanismo da reação de alquilação [8]

A Figura 25 mostra os espectros de FTIR do fluoreno alquilado (INT1) e o fluoreno comercial (reagente). A partir destes espectros foi possível observar a intensificação das bandas referentes à deformação axial assimétrica das ligações C-H de carbono alifático ( $2930\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro do INT1, indicando a ocorrência da alquilação. [36,40]

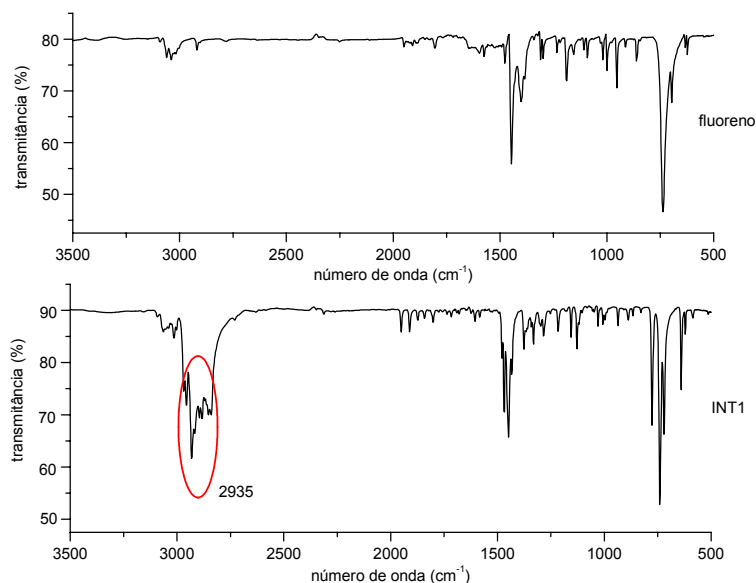


Figura 25: Espectros FTIR fluoreno comercial e INT1.

A Figura 26 mostra o espectro de RMN <sup>1</sup>H do INT1. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os hidrogênios da molécula como apresentado na Tabela 2. O solvente usado foi o clorofórmio deuterado com TMS com sinal padrão em 0 ppm.

Além da formação do composto dialquilado havia a possibilidade da formação do composto monoalquilado, porém a análise de RMN <sup>1</sup>H indicou a formação apenas do dialquilado, pois não apareceu pico na região de 3,8 ppm que corresponde ao hidrogênio do carbono 9. Por essa razão não houve necessidade de purificação adicional.

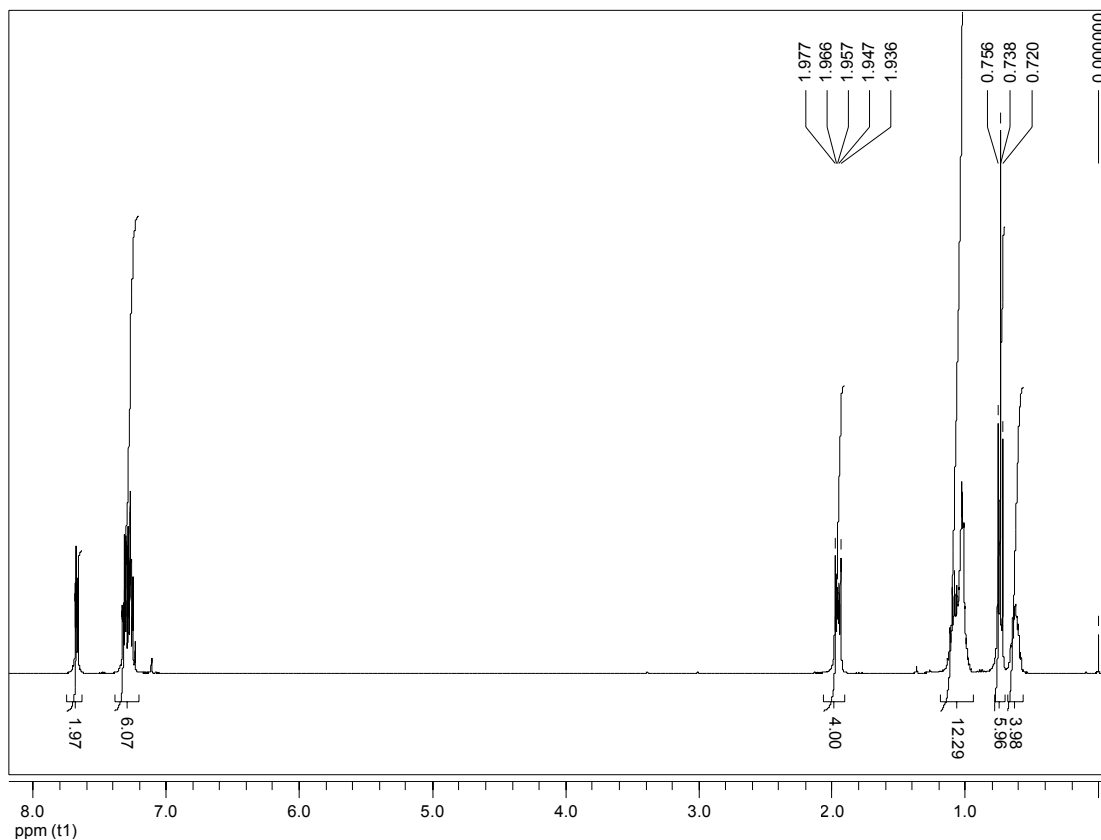
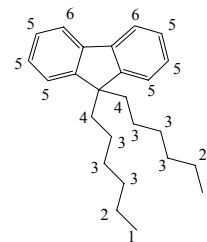


Figura 26: Espectro RMN  $^1\text{H}$  do INT1

Tabela 2: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do INT1.

|   | $\delta$ (ppm) |                           |
|---|----------------|---------------------------|
| 1 | 0,738          | t, 6H (CH <sub>3</sub> )  |
| 2 | 0,569-0,684    | m, 4H (CH <sub>2</sub> )  |
| 3 | 0,957 – 1,155  | m, 12H (CH <sub>2</sub> ) |
| 4 | 1,957          | m, 4H (CH <sub>2</sub> )  |
| 5 | 7,22 – 7,365   | m, 6H (CH, aromático)     |
| 6 | 7,637– 7,7     | m, 2H (CH, aromático)     |



A Figura 27 apresenta o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do INT1. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os carbonos da molécula como apresentado na Tabela 3. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado apresentando pico padrão em 77,23 ppm.

O carbono 9 apresenta um deslocamento químico em 55,19 o que está coerente com carbono quaternário provando que a alquilação ocorreu.

Dentre todas as reações feitas o maior rendimento obtido foi de 86,7%.

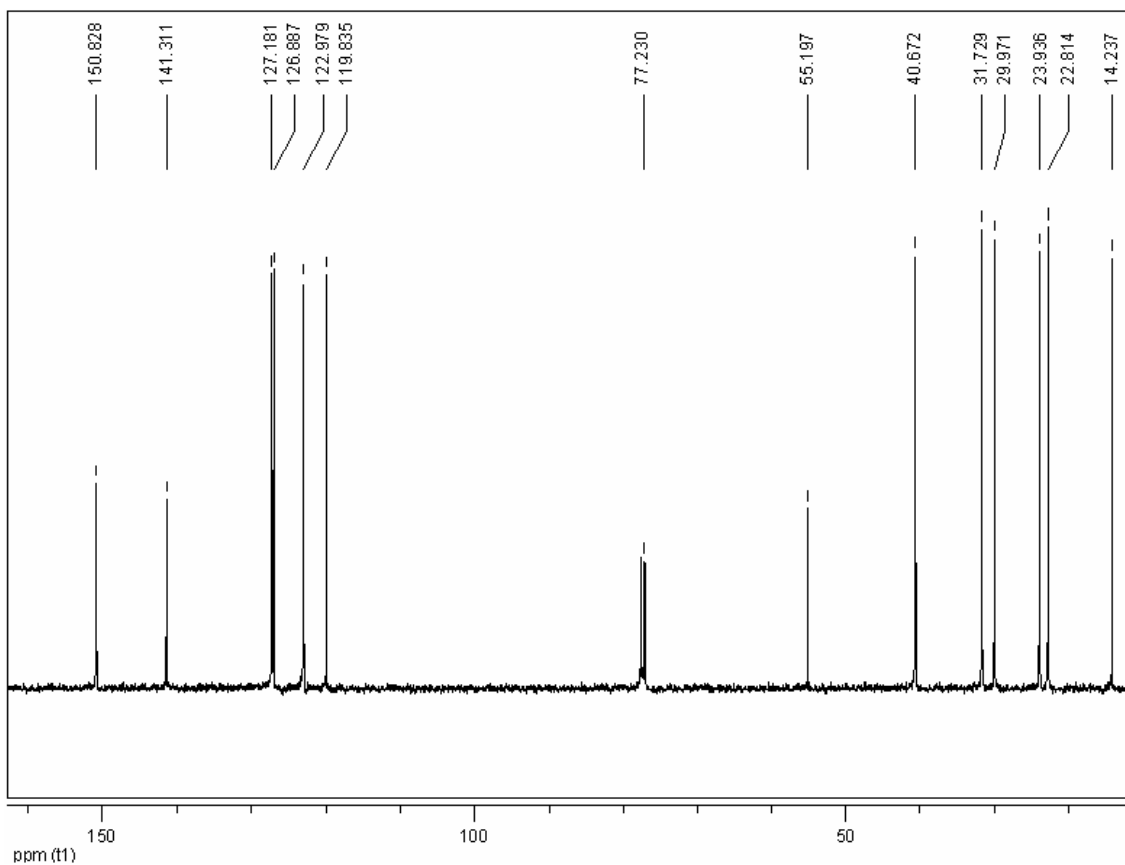
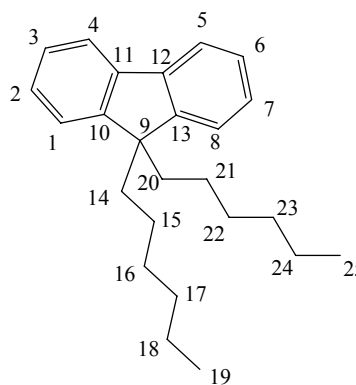


Figura 27: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do INT1.

Tabela 3: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do INT1.

|       | $\delta$ (ppm) |
|-------|----------------|
| 1,8   | 127.180        |
| 2,7   | 122.979        |
| 3,6   | 119.835        |
| 4,5   | 126.886        |
| 9     | 55.197         |
| 10,13 | 150.828        |
| 11,12 | 141.310        |
| 14,20 | 40.671         |
| 15,21 | 31.728         |
| 16,22 | 29.971         |
| 17,23 | 23.936         |
| 18,24 | 22.813         |
| 19,25 | 14.236         |



### 5.1.2. 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno (INT2)

A reação de bromometilação do fluoreno alquilado é uma reação de substituição eletrofílica aromática e a representação de seu mecanismo [8] está na Figura 28.

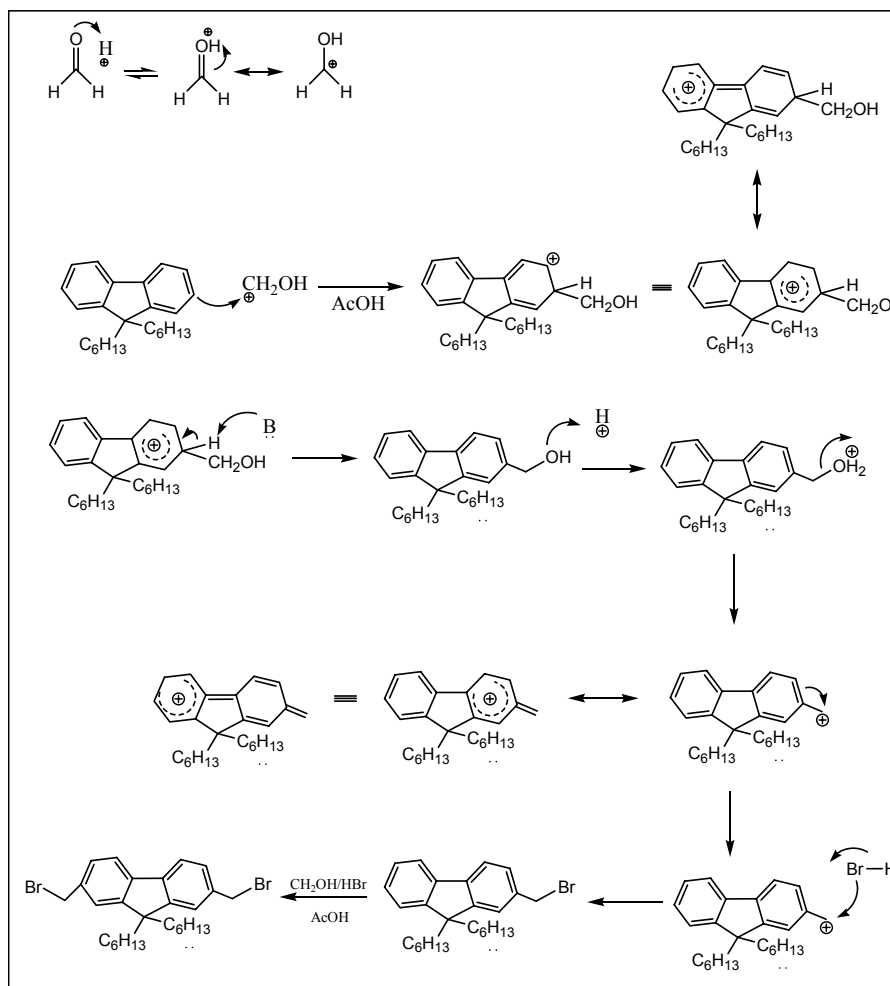


Figura 28: Mecanismo da reação de bromometilação do fluoreno alquilado [8].

A utilização de bromo e não do cloro deve-se a facilidade de utilização do produto em solução (HBr em ácido acético) e a disponibilidade do mesmo no laboratório. A não utilização de materiais metálicos (agulhas, por exemplo) deve ser observada, pois o HBr oxida o ferro contaminando o meio reacional.

O procedimento adotado gera o aldeído necessário no meio reacional através da despolimerização do paraformaldeído (polioxietileno), porém pode-se adicionar o aldeído diretamente no meio reacional na forma de formalina [8].

O número de substituições no anel nas reações de bromometilação é controlado pela temperatura, portanto para garantir apenas uma substituição em cada anel do fluoreno a temperatura de reação deve ser mantida em 60 °C [8].

O produto obtido (INT2) é sensível à água, portanto deve ser armazenado sob atmosfera de nitrogênio e mantido sob refrigeração. O ideal é a utilização deste intermediário o mais rápido possível.

A reação foi monitorada por CCD onde se observou o consumo total do reagente (INT1) observando-se apenas uma mancha após purificação em coluna cromatográfica.

A Figura 29 apresenta o espectro de FTIR do INT2 e do INT1, indicando a intensificação ou surgimento das bandas na região de 515-690  $\text{cm}^{-1}$  referente aos compostos bromados e na região de 1150-1300  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação angular simétrica fora do plano (“wagging”) do grupo  $\text{CH}_2\text{-Br}$ . [36,40].

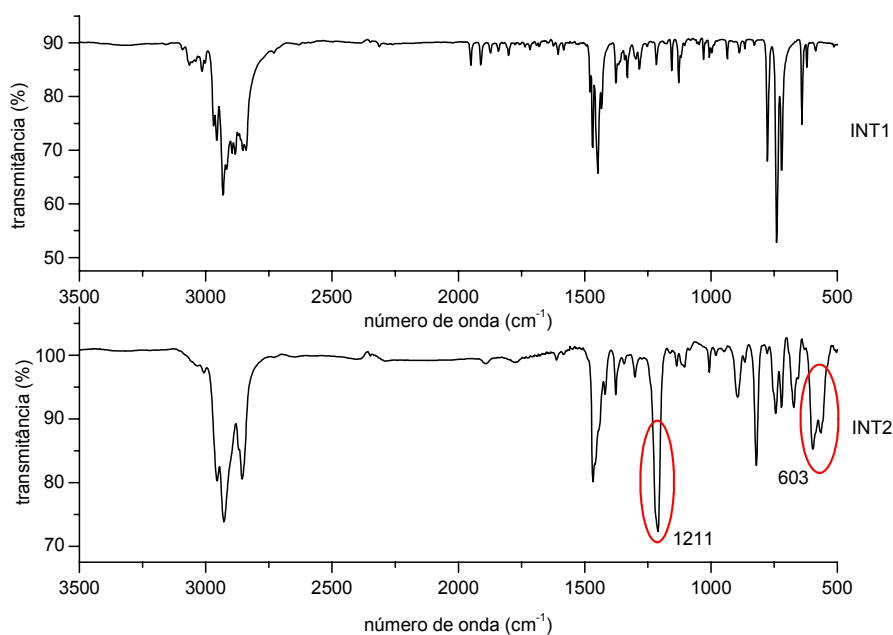


Figura 29: Espectro FTIR INT1 e INT2.

A Figura 30 mostra o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do INT2. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os hidrogênios da molécula como apresentado na Tabela 4. O solvente usado foi o clorofórmio deuterado com TMS com sinal padrão em 0 ppm.

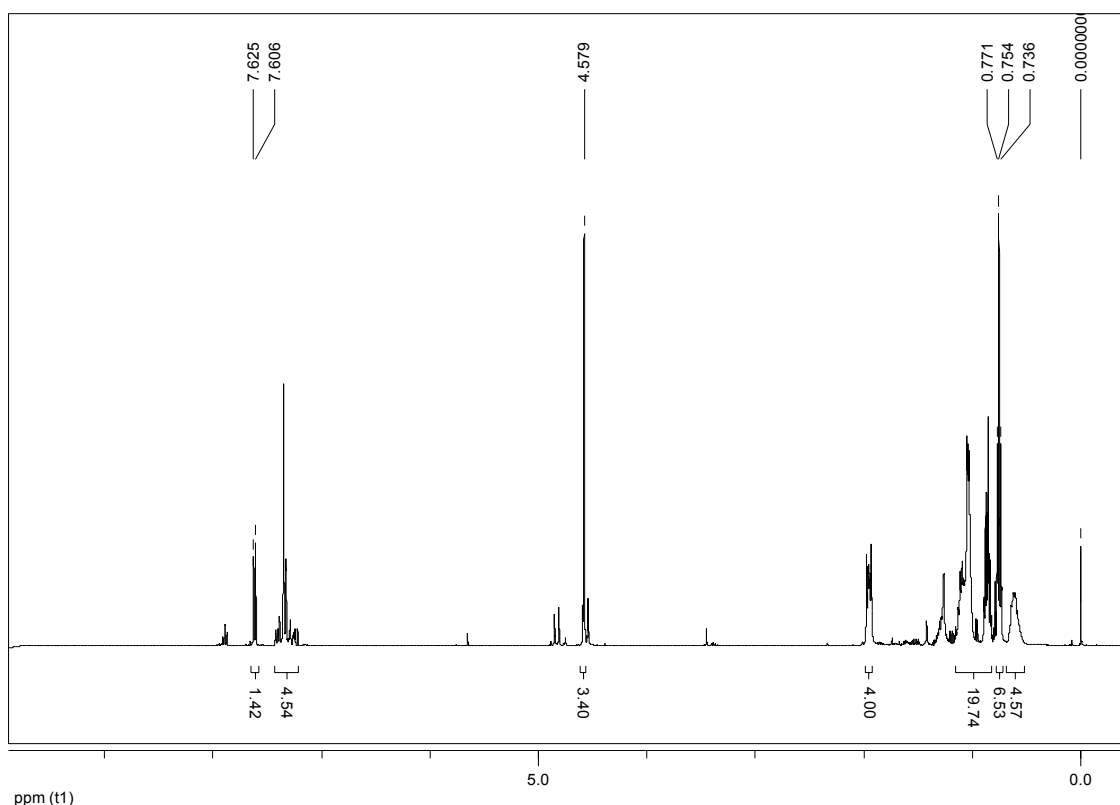
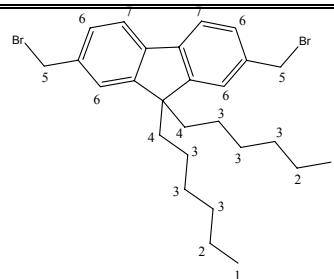


Figura 30: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do INT2.

Tabela 4: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do INT2.

|   | $\delta$ (ppm) |                           |
|---|----------------|---------------------------|
| 1 | 0,75           | t, 6H (CH <sub>3</sub> )  |
| 2 | 0,52-0,68      | m, 4H (CH <sub>2</sub> )  |
| 3 | 0,82 – 1,16    | m, 12H (CH <sub>2</sub> ) |
| 4 | 1,9-2,0        | m, 4H (CH <sub>2</sub> )  |
| 5 | 4,58           | s, 4H (CH <sub>2</sub> )  |
| 6 | 7,2 – 7,44     | m, 4H (CH, aromático)     |
| 7 | 7,6            | d, 2H (CH, aromático)     |



O sinal mais importante no espectro da Figura 30 está em 4,58 ppm, pois é o sinal dos dois hidrogênios ligados à metila (duas metilas dão sinal de 4 hidrogênios). Este sinal possui um incremento de deslocamento químico em relação aos hidrogênios de carbono alifático por se tratarem de hidrogênios de carbono benzílico.

A Figura 31 apresenta o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do INT2. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os carbonos da molécula como apresentado na

Tabela 5. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado apresentando pico padrão em 77,23 ppm.

O sinal mais importante neste espectro está em 34,4 ppm, pois é o sinal dos dois carbonos da metila, confirmando que a reação ocorreu com sucesso.

Dentre todas as reações feitas o maior rendimento obtido foi de 92,2%.

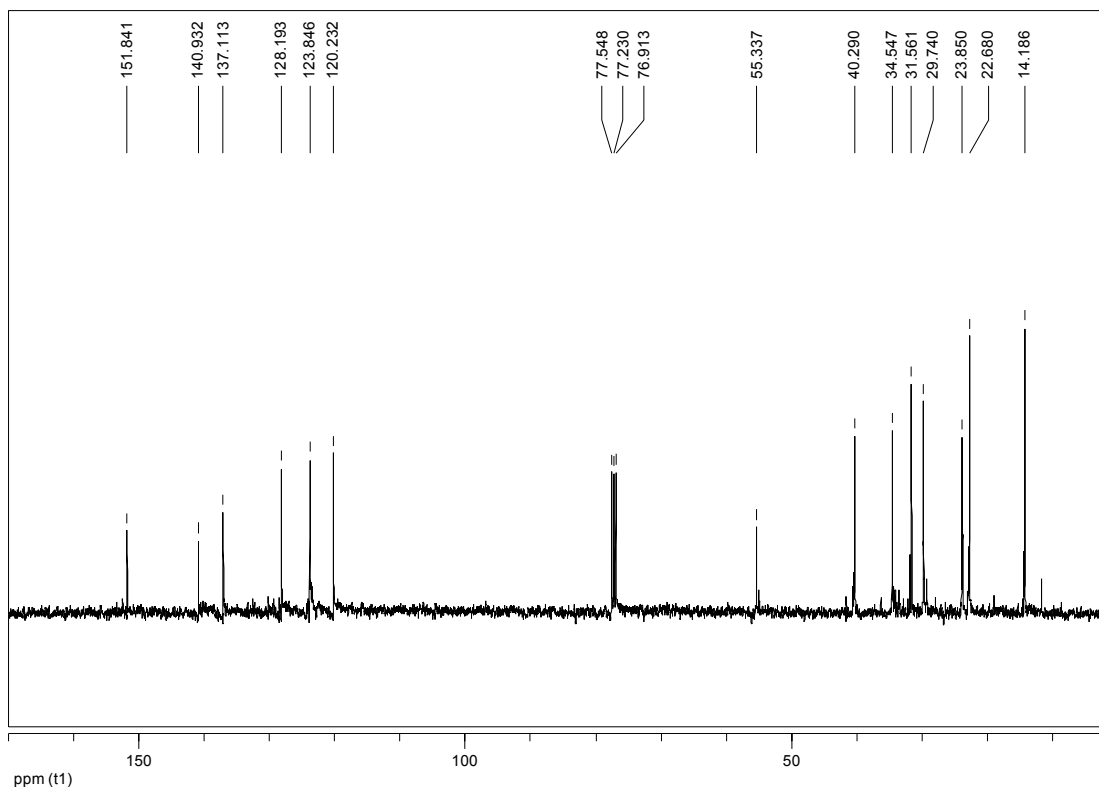
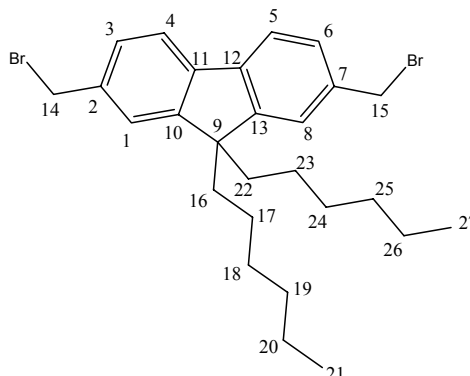


Figura 31: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do INT2.

Tabela 5: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do INT2.

| $\delta$ (ppm) |         |
|----------------|---------|
| 10,13          | 151.841 |
| 11,12          | 140.931 |
| 2,7            | 137.113 |
| 3,6            | 128.192 |
| 1,8            | 123.845 |
| 4,5            | 120.232 |
| 9              | 55.336  |
| 16,22          | 40.289  |
| 14,15          | 34.547  |
| 19,25          | 31.560  |
| 18,24          | 29.739  |
| 17,23          | 23.850  |
| 20,26          | 22.679  |
| 21,27          | 14.185  |



### 5.1.3. Dibrometo de 2,7bis[*p*-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-*n*-hexilfluoreno (INT3)

O mecanismo da reação de substituição nucleofílica bimolecular [8] está representado na Figura 32. A trifenilfosfina desloca o bromo, porém este permanece unido à molécula mediante ligação iônica.

O produto gerado desta reação é facilmente purificado por precipitação em éter etílico, eliminando possíveis contaminantes das etapas anteriores.

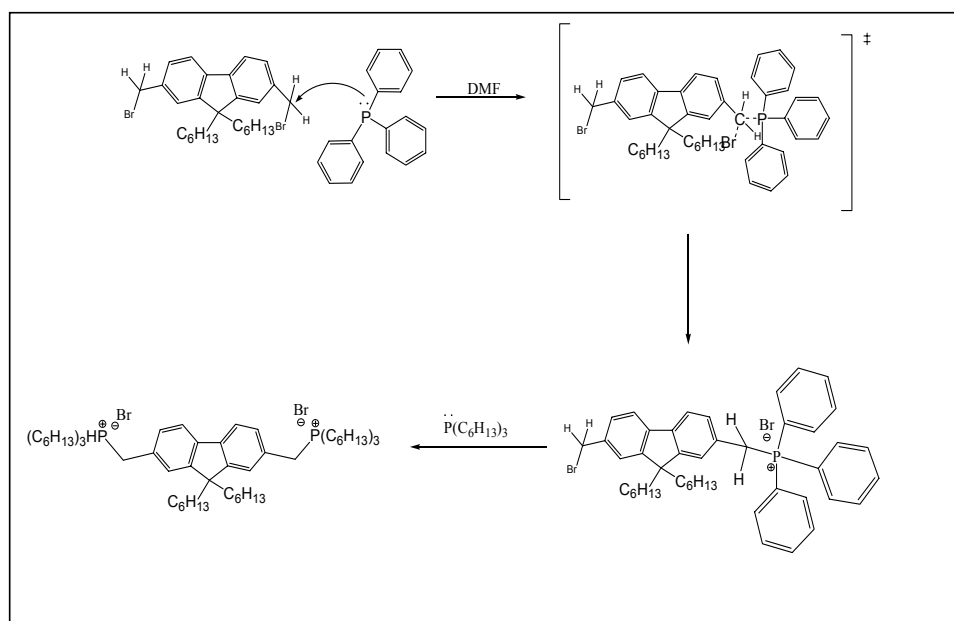


Figura 32: Mecanismo da reação de formação do sal de fosfônio [8].

A Figura 33 apresenta o espectro de FTIR do INT3 e do INT2, indicando a intensificação das bandas nas regiões de 1000, 1100 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  referentes à deformação entre o átomo de fósforo e o anel aromático, a banda na região de 1450  $\text{cm}^{-1}$  também se refere à deformação P-CH<sub>2</sub>. Verificou-se também o desaparecimento da banda na região de 1150-1300  $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação angular simétrica fora do plano do grupo CH<sub>2</sub>-Br, indicando que a reação ocorreu.

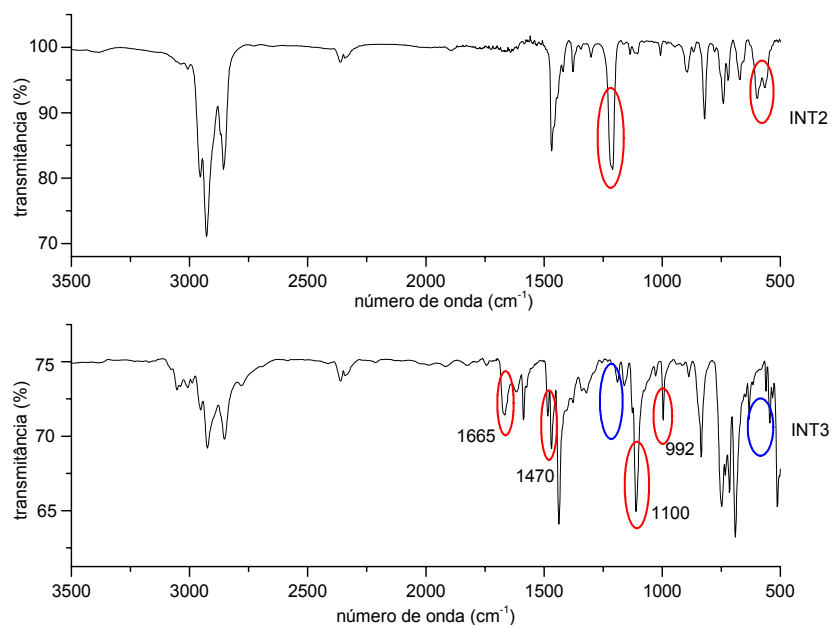


Figura 33: Espectros de FTIR INT2 e INT3.

Além destas regiões verificou-se o aumento da intensidade na região de 1650  $\text{cm}^{-1}$  a qual corresponde ao aumento da conjugação devido a inserção de novos grupos fenilas.[36,40]

O composto gerado apresenta muitos carbonos aromáticos quimicamente parecidos o que torna difícil correlacionar cada pico do espectro com cada carbono da molécula, por isso, a referência usada como rota de síntese [37] apresenta apenas o RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>31</sup>P.

A Figura 34 mostra o espectro de RMN <sup>1</sup>H do INT3. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os hidrogênios da molécula como apresentado na Tabela 6. O solvente usado foi o clorofórmio deuterado com TMS com sinal padrão em 0 ppm.



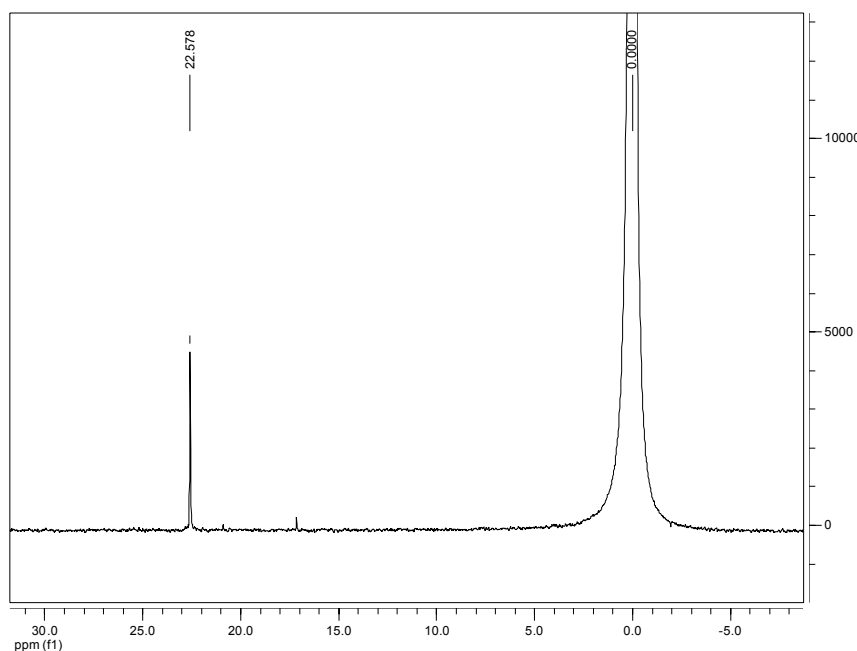


Figura 35: Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  do INT3.

Para solucionar este problema foi feita uma correlação entre o fósforo e os hidrogênios dos carbonos vizinhos ao fósforo, ou seja, hidrogênios da metila e dos anéis aromáticos. Este método de correlação também é chamado de RMN 2-D (em duas dimensões).

Como pode ser observado na Figura 36, no eixo y do espectro temos o RMN  $^{31}\text{P}$  e no eixo x do espectro temos o RMN  $^1\text{H}$ , os quais já foram apresentados anteriormente. As manchas indicam a correlação entre o fósforo e os hidrogênios dos anéis aromáticos da metila. Isto só ocorre se estes anéis aromáticos e as metilas estiveram ligadas diretamente ao fósforo, portanto, prova que a estrutura desejada foi formada.

Dentre todas as reações feitas o maior rendimento obtido foi de 83%.

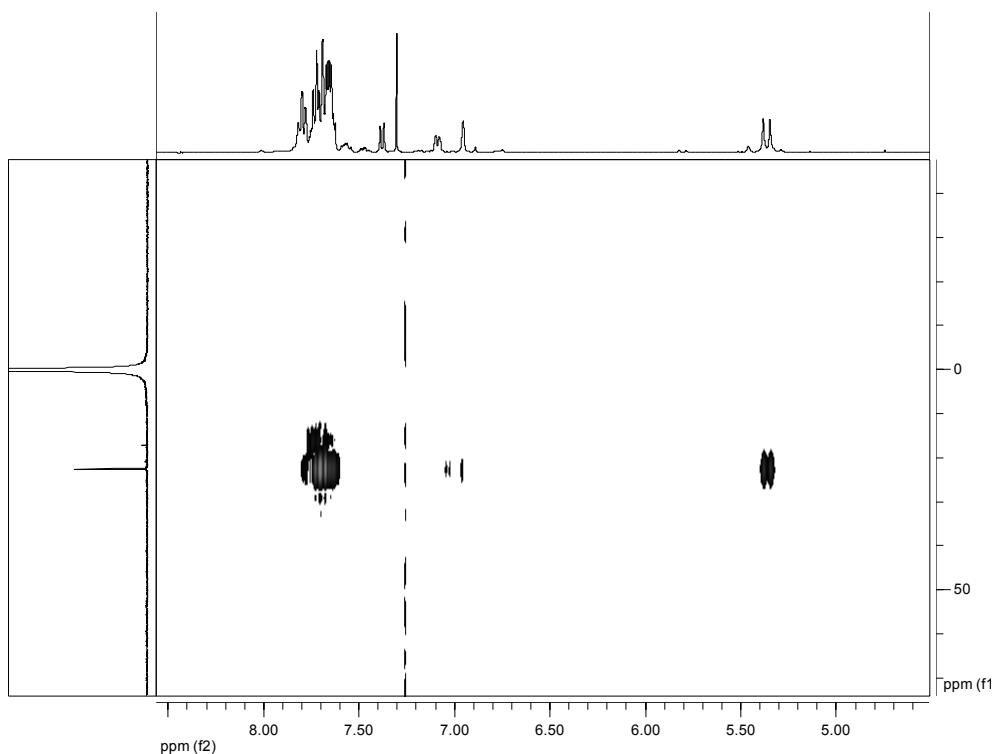


Figura 36: Espectro de RMN por correlação 2-D.

## 5.2. Síntese e Caracterização Estrutural do poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorendiilvinileno-alt-2,5-tiofeno) – (PFT)

Em reações de polimerização, a escolha de um bom solvente pode retardar a precipitação (enovelamento da cadeia polimérica) durante a polimerização, gerando polímeros de maior massa molar.

Nas reações de Wittig o benzeno, o tolueno e o THF são considerados bons solventes, porém como o sal de fosfônio utilizado é insolúvel em solventes pouco polares ou apolares, o solvente escolhido foi o  $\text{CHCl}_3$ .

O mecanismo desta reação de polimerização está esquematizado na Figura 37, a qual mostra o ataque do reagente de Wittig (ilida de fósforo) ao aldeído e a formação da ligação vinílica entre o grupo fluoreno e o tiofeno e formando ainda o óxido de trifenilfosfina com produto secundário [8].

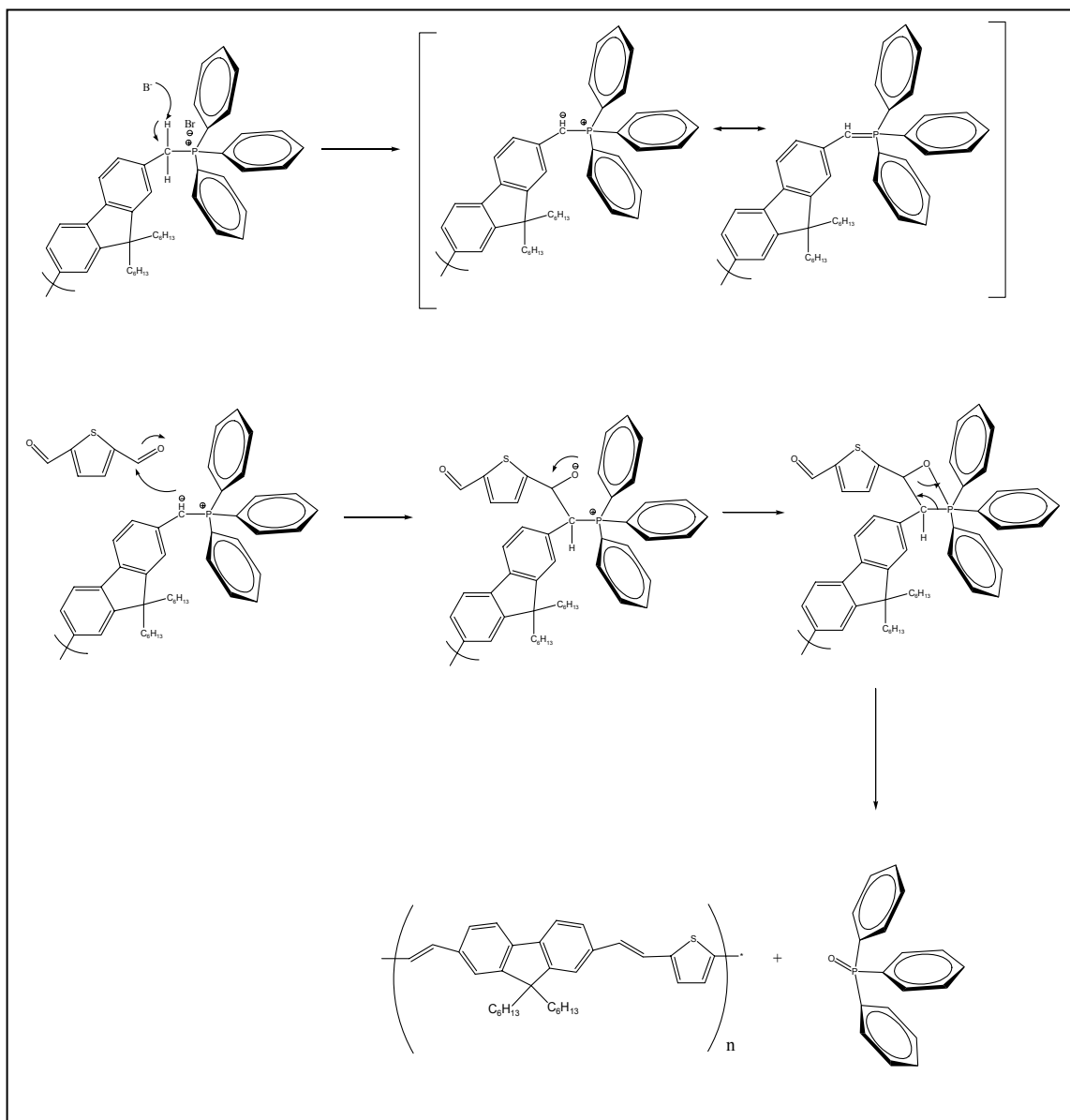


Figura 37: Mecanismo da Reação de Wittig [8].

A purificação do polímero foi feita através de precipitação em metanol gelado sob agitação. Para garantir uma maior pureza ao material obtido, após secagem, o polímero foi solubilizado em  $CHCl_3$  por 1 hora em agitação e re-precipitado em metanol gelado sob agitação.

A Figura 38 apresenta o FTIR do polímero (PFT), do INT3 e do dialdeído tiofeno (TDA). Comparando-se o FTIR dos reagentes com o do polímero verificou-se que ocorreu o desaparecimento das bandas nas regiões de 1000, 1100 e 1450  $cm^{-1}$  referentes ao fósforo, indicando que todo o reagente (INT3) foi consumido.

A banda referente ao aldeído em  $1650\text{ cm}^{-1}$  coincide com a região de absorção da vinila, impossibilitando a avaliação por comparação de bandas, porém a região de  $1200\text{ cm}^{-1}$  também referente ao aldeído, apresentou um pequeno pico, indicando um resíduo de aldeído, provavelmente das pontas da cadeia polimérica contenham aldeídos.

A intensificação das bandas na região de  $1678\text{-}1668$  e  $980\text{-}960\text{ cm}^{-1}$  referentes à deformação da ligação vinila na forma trans no espectro do polímero indica a formação da estrutura desejada. [36,40]

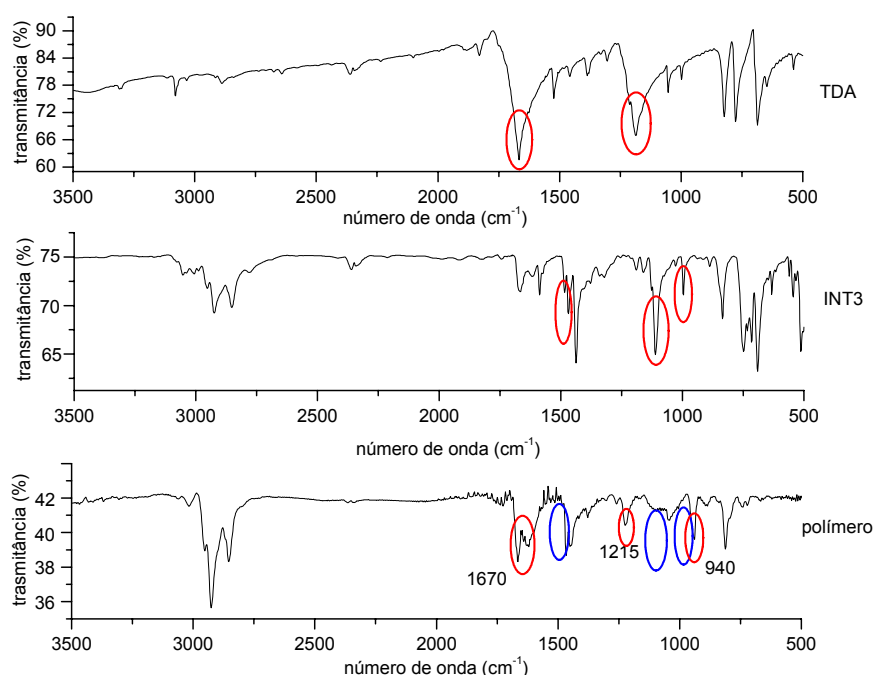


Figura 38: Espectro de FTIR - TDA, INT3 e PFT.

A Figura 39 mostra o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PFT. O solvente usado foi o clorofórmio deuterado com TMS com sinal padrão em 0 ppm.

O espectro apresenta picos alargados, condizentes com espectro de material polimérico.

A avaliação dos sinais da Figura 39 através da integração dos picos apresentou uma diferença entre os valores observados e os esperados.

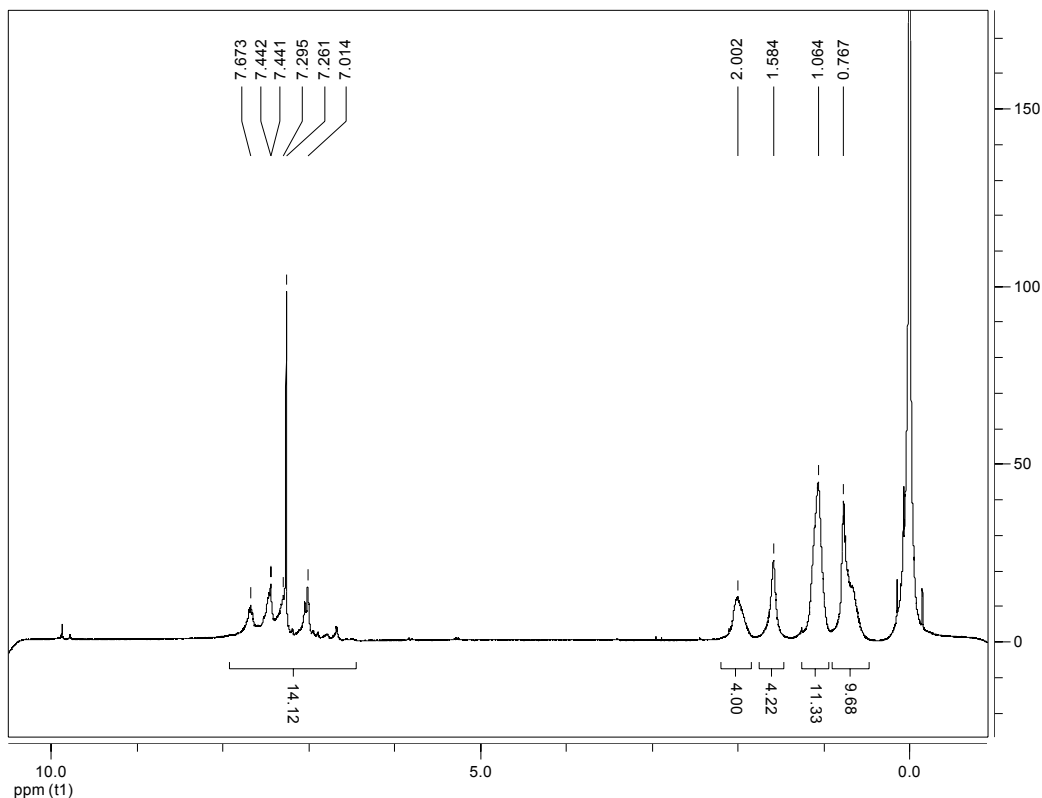


Figura 39: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PFT.

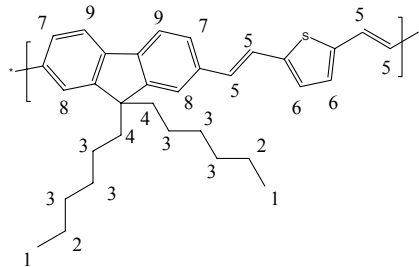
Estudando-se a região de alta frequência no espectro, correspondente aos hidrogênios de carbono aromático, a integração indica a presença de 14 hidrogênios quando deveria apresentar apenas 10 hidrogênios. Esta diferença nos valores da integração dos hidrogênios pode ser atribuída ao fato dos picos dos hidrogênios do PFT se localizam na mesma região dos picos do solvente utilizado (clorofórmio,  $\delta = 7,26$  ppm)

Na região dos hidrogênios de carbono alifático, quando a integração deveria fornecer 26 hidrogênios se obteve 28, devido ao erro já apresentado na integração dos hidrogênios aromáticos.

Apesar disto foi possível correlacionar os deslocamentos químicos com os hidrogênios da molécula, conforme apresentado na Tabela 7, a partir de valores obtidos teoricamente através do software ChemDraw Ultra 7.0.1.

Tabela 7: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PFT.

|   | $\delta$ (ppm) obtido | $\delta$ (ppm) teórico |
|---|-----------------------|------------------------|
| 1 | 0,767                 | 0,96                   |
| 2 | 1,584                 | 1,33                   |
| 3 | 1,064                 | 1,29                   |
| 4 | 2,002                 | 1,87                   |
| 5 | 7,014                 | 6,99                   |
| 6 | 7,014                 | 7,00                   |
| 7 | 7,441                 | 7,42                   |
| 8 | 7,442                 | 7,59                   |
| 9 | 7,673                 | 7,79                   |



A Figura 40 apresenta o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do PFT. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado apresentando pico padrão em 77,23 ppm.

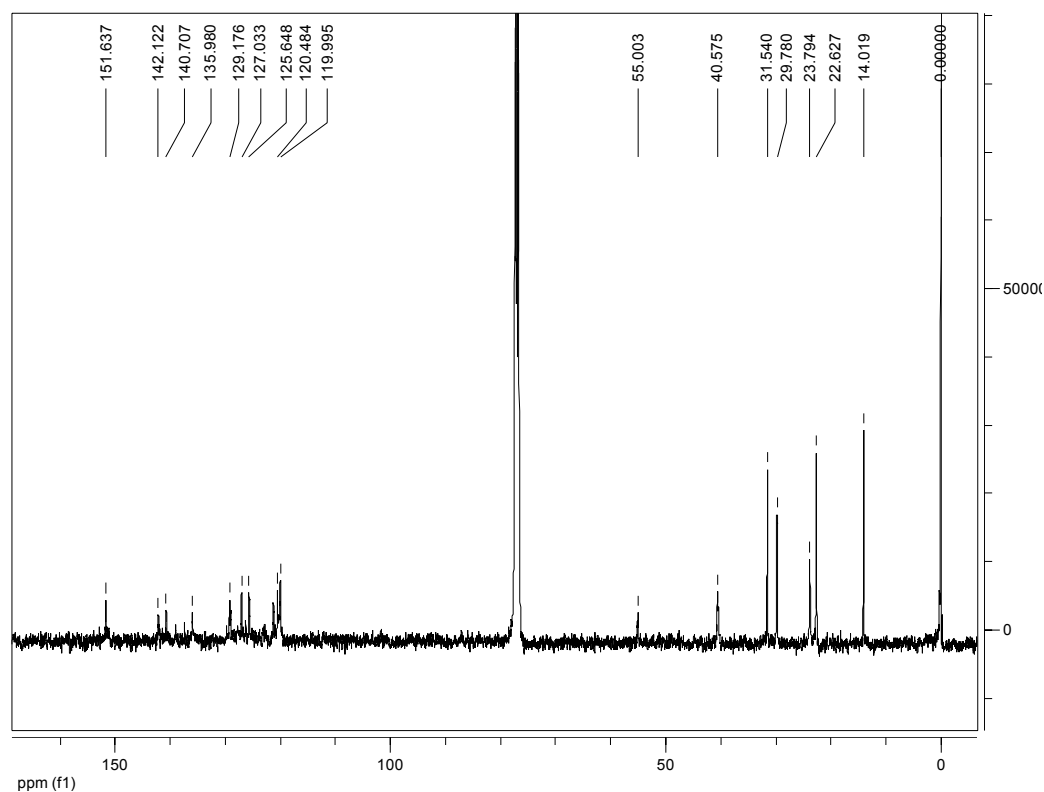


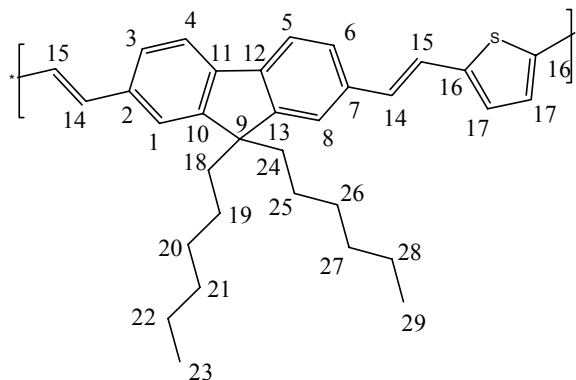
Figura 40: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do PFT.

Os picos dos carbonos alifáticos estão assinalados na Tabela 8. O fato mais importante apresentado neste espectro foi o desaparecimento do sinal correspondente ao deslocamento químico da metila (34,547 ppm) referente ao INT3 e o aparecimento do sinal de carbono aromático correspondendo ao carbono do tiofeno (135,980 e 127,033 ppm). Um dos sinais de carbono da vinila também

aparece no espectro (129,176 ppm) o outro sinal do carbono da vinila não aparece nitidamente, pois podem estar encobertos pelo sinal do carbono 3 e 6.

Tabela 8: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do PFT.

| $\delta$ (ppm) |               |
|----------------|---------------|
| 10,13          | 151.637       |
| 11,12          | 142,122       |
| 2,7            | 140,707       |
| 16             | 135,980       |
| 14             | 129,176       |
| 17             | 127,033       |
| 15             | não detectado |
| 3,6            | 125,648       |
| 1,8            | 120,484       |
| 4,5            | 119,995       |
| 9              | 55.003        |
| 18,24          | 40.575        |
| 21,27          | 31.540        |
| 20,26          | 29.780        |
| 19,25          | 23.794        |
| 22,28          | 22.627        |
| 23,29          | 14.019        |



Dentre todas as reações feitas o maior rendimento obtido foi de 73%.

O resultado da análise de cromatografia por permeação em gel (GPC) está apresentado na Figura 41. Como pode ser observado o valor da massa molar numérica média ( $M_n$ ) foi de 4.498 g/mol e da massa molar ponderal média ( $M_w$ ) foi de 7.743 g/mol e o índice de polidispersividade em 1,721, portanto este polímero possui um cadeia de 16 meros em média. Estes valores estão de acordo com a literatura para esta classe de polímeros. [8,41]

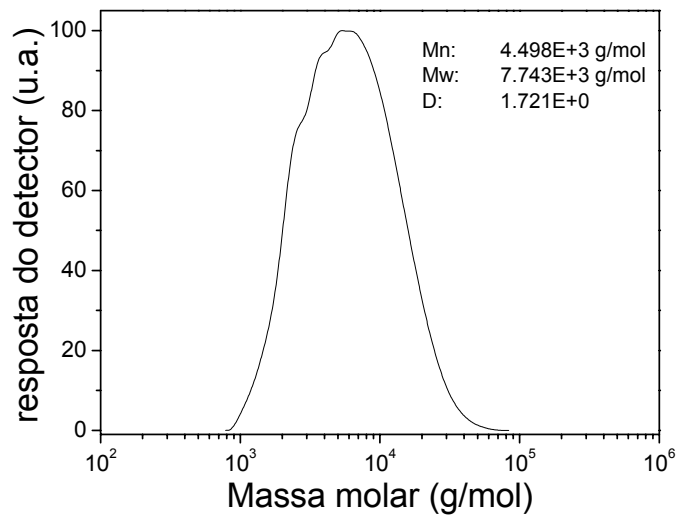


Figura 41: Curva de distribuição de massa molar do PFT.

A Figura 42 apresenta a curva de DSC do PFT, mostrando uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em  $95,4^\circ\text{C}$ , não apresentando temperatura de fusão ( $T_m$ ), indicando que o polímero é amorfo, condizente com outros polímeros encontrados na literatura. [8,42]

Estes resultados foram obtidos através do aquecimento do material de  $20^\circ\text{C}$  até  $200^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto.

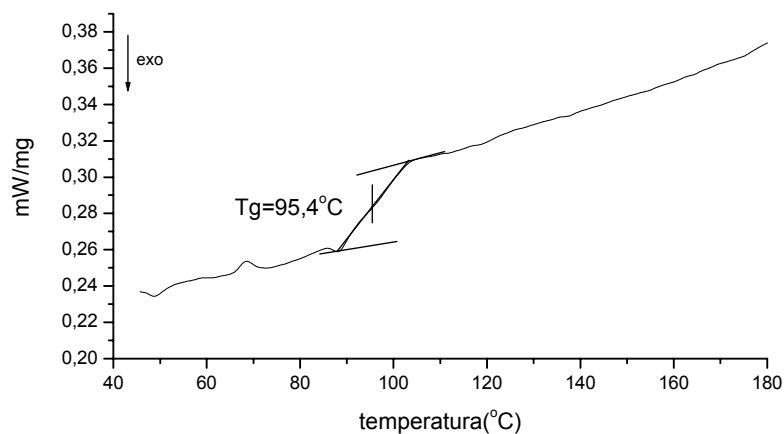


Figura 42: Curva DSC para o PFT

### 5.3. Estudo Fotoluminescência

As análises de absorção, emissão e excitação do polímero sintetizado foram feitas em filme e em soluções com diferentes concentrações. Essas análises podem indicar a ocorrência de uma série de fenômenos como a formação de excímeros e agregados.

As diferentes concentrações das soluções foram calculadas em relação ao mol de cada mero que forma o polímero (indicado na Figura 23) e o solvente utilizado foi  $\text{CHCl}_3$ . Os filmes foram depositados sobre um substrato de quartzo por evaporação do solvente (“*casting*”).

Os espectros foram normalizados para ser possível visualizar os picos máximos de fundamental relevância para as discussões a seguir.

#### *5.3.1. Absorção e excitação*

Os espectros de absorção do polímero com concentração  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  mol/L estão apresentados na Figura 43. As soluções de maiores concentrações ( $10^{-3}$  e  $10^{-4}$  mol/L) ultrapassam o limite de detecção do equipamento e a solução de menor concentração ( $10^{-7}$  mol/L) não atinge o mínimo de detecção do aparelho, por isso não foram apresentadas.

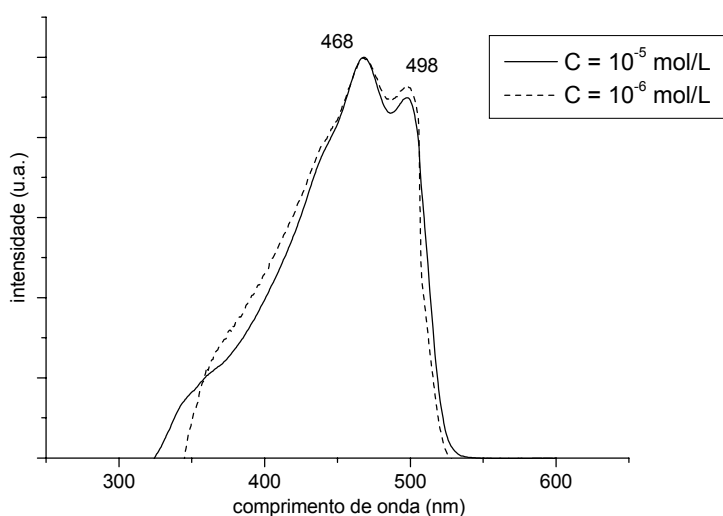


Figura 43: Espectro normalizado de absorção do PFT em solução com diferentes concentrações.

O espectro apresenta pico de máximo em 468 nm e outro pico em 498 nm, não sofrendo deslocamento com a diluição apenas diminuindo sua intensidade. Esta intensidade diminuiu tanto que a curva apresentada está normalizada para facilitar a visualização.

Os espectros de excitação monitorados a 525 nm e absorção em solução ( $C=10^{-5}$  mol/L) apresentados na Figura 44 são similares, indicando a presença de espécie emissora no estado fundamental, ou seja não há formação de exímero (estado excitado).

No espectro de excitação somente uma espécie está sendo monitorada em 525 nm, embora todas estejam sendo excitadas.

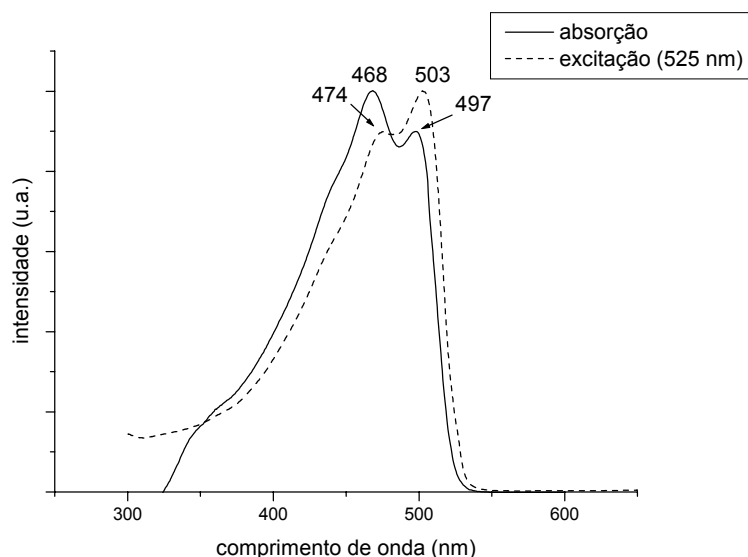


Figura 44: Espectro normalizado de absorção e de excitação do PFT em solução.

### 5.3.2. Fluorescência

Os espectros de fluorescência do PFT em solução com diferentes concentrações estão apresentados na Figura 45. Observa-se o aumento progressivo da intensidade do ombro em 554 nm com o aumento da concentração até que nas condições de maior concentração esta emissão é a única detectada, com total desaparecimento da emissão em menores comprimentos de onda. Este

deslocamento para regiões de menor energia (vermelho) com o aumento da concentração do polímero indica a formação de agregados.

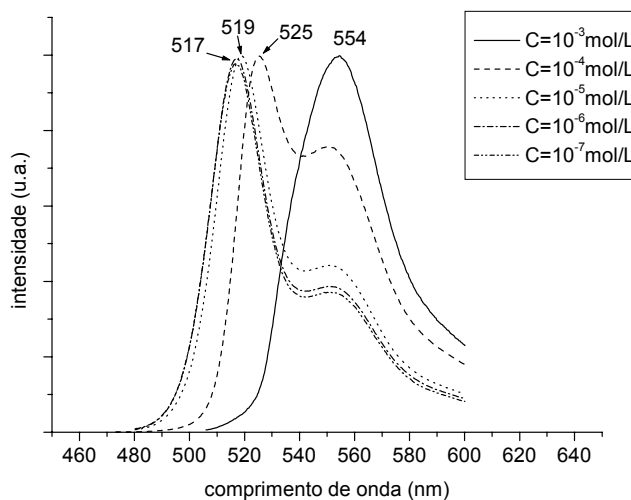


Figura 45: Espectro normalizado de fluorescência do PFT em solução com diferentes concentrações.

Os espectros de emissão de fluorescência em solução concentrada e em filme estão apresentados na Figura 46 e foram adquiridos com excitação a 470 nm. Os espectros apresentam perfil semelhante, sendo o relativo à solução mais estreito e com pico máximo deslocado de 13 nm em relação ao do filme. Este se apresenta mais alargado, indicando a contribuição de maior número de formas emissivas, provavelmente relativas a diferentes conformações que ficaram imobilizadas com a remoção do solvente.

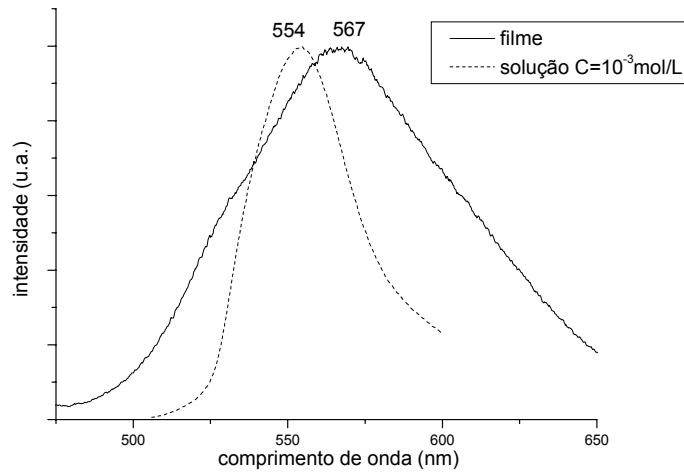


Figura 46: Espectro normalizado de fluorescência do PFT em solução concentrada e em filme.

Nos espectros de fluorescência em solução diluída ( $C=10^{-5}$  mol/L) apresentado na Figura 47 verificou-se que a variação no comprimento de onda da excitação não alterou o perfil do espectro de emissão. O mesmo compostamento foi verificado para as demais concentrações.

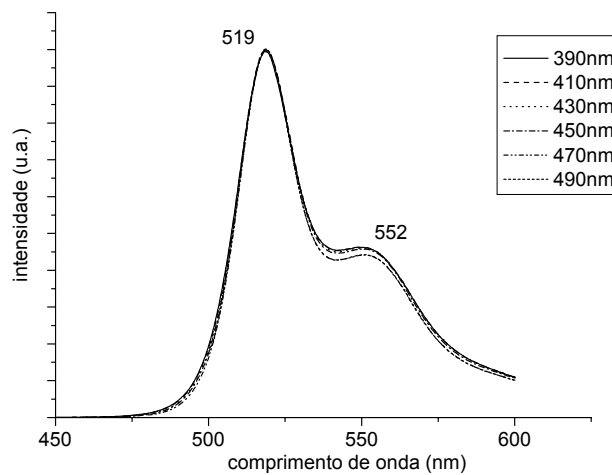


Figura 47: Espectro normalizado de fluorescência do PFT em solução diluída, excitados com diferentes comprimentos de onda.

Como pode ser observado na Figura 48 o espectro de emissão desloca-se em direção a região de menor energia. O pico máximo apresentado no espectro da solução diluída é devido ao decaimento da espécie isolada e na solução concentrada é devido ao decaimento do agregado no estado fundamental.

Quando ocorre a concentração da solução polimérica o agregado atua como uma armadilha absorvendo toda a energia da espécie isolada, por isso ocorre o decaimento apenas do agregado e não da espécie isolada.

O espectro do filme apresenta-se alargado devido as diferentes conformações das cadeias poliméricas formadas durante a evaporação do solvente.

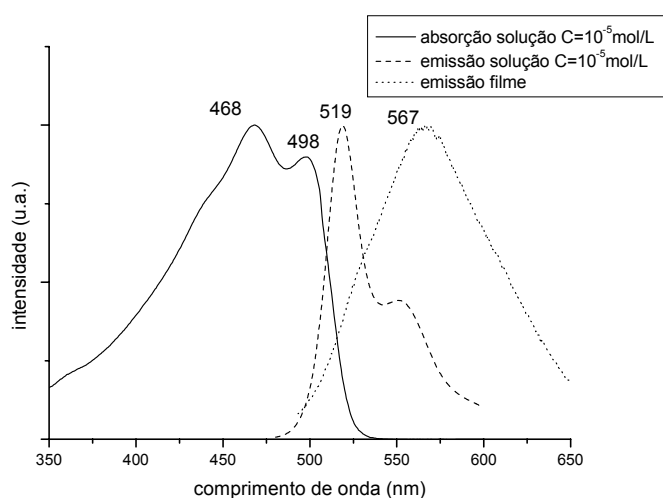


Figura 48: Espectros de absorção e emissão das soluções  $10^{-5}$  mol/L, e do filme de PFT.

Através da equação abaixo se obteve o valor de rendimento quântico do PFT,  $\phi_P = 0,60$  (rendimento quântico do padrão - difenilantraceno),  $Grad_A$  e  $Grad_P$  correspondem à área da curva de emissão obtida no mesmo comprimento de onda de excitação,  $\eta$  corresponde ao índice de refração (como utilizou-se o mesmo solvente este termo é desprezado)

$$\phi_A = \phi_P \cdot (Grad_A \cdot \eta_A^2) / (Grad_P \cdot \eta_P^2)$$

$$\phi_A = 0,50$$

Isto significa que apenas 50% das moléculas excitadas emitem fluorescência, fato que ocorre devido ao grupamento tiofeno favorecer a formação do estado

tripleto, diminuindo a intensidade de emissão radiativa a partir do estado singleto excitado.

### 5.3.3. Comparação entre Polímeros

Para verificar o efeito do grupo tiofeno na cadeia principal do PFT foi feita uma comparação com um outro polímero sintetizado no mesmo laboratório, cuja síntese está na literatura. [8,43]

A estrutura do poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodivinileno-alt-1,4-fenilvinileno) (LaPPS 16) difere do PFT pelo grupamento fenila no lugar do grupamento tiofeno, como pode ser observado na Figura 49. O LaPPS 16 possui  $M_w$  de 9.600 g/mol e o PFT possui  $M_w$  de 7.700 g/mol.

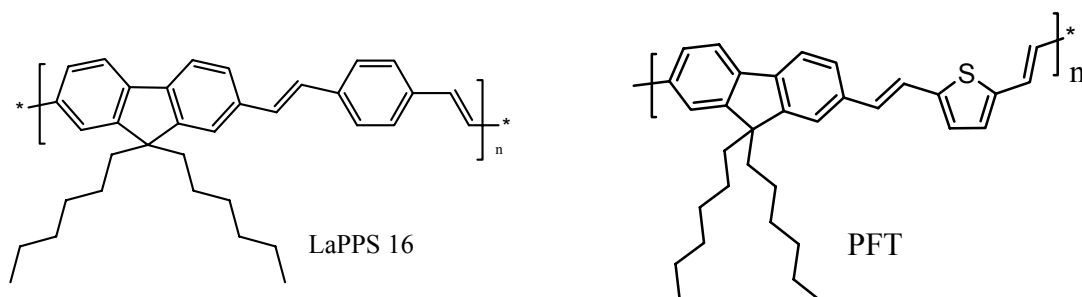


Figura 49: Estrutura do LaPPS 16 e do PFT

Como pode ser verificado na Figura 50 e na Figura 51 os espectros do PFT em relação ao LaPPS 16 sofreram um deslocamento para região de menor energia (vermelho), isto ocorre tanto no espectro de absorção quanto no espectro de emissão de fluorescência.

Este fato é devido ao grupamento tiofeno na cadeia principal tornar a cadeia polimérica mais planar que a cadeia contendo o grupamento fenila. Com o aumento da planaridade o comprimento da conjugação é maior, portanto a lacuna energia entre as bandas de valência e de condução torna-se menor.

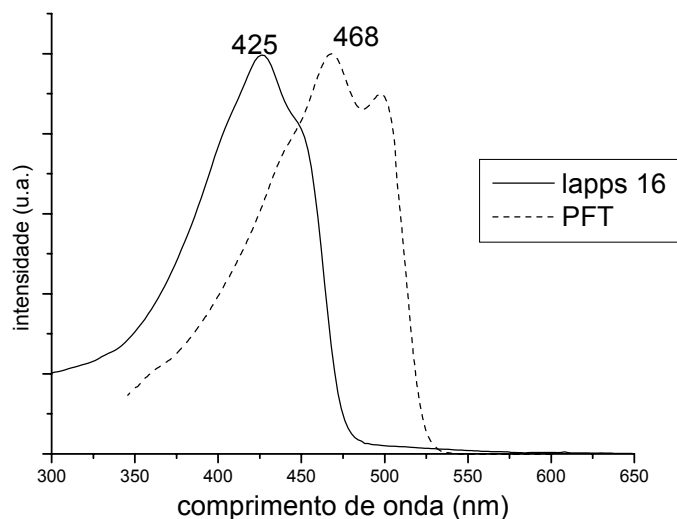


Figura 50: Espectro normalizado de absorção do LaPPS 16 e do PFT em solução  
 $C=10^{-5}$  mol/L

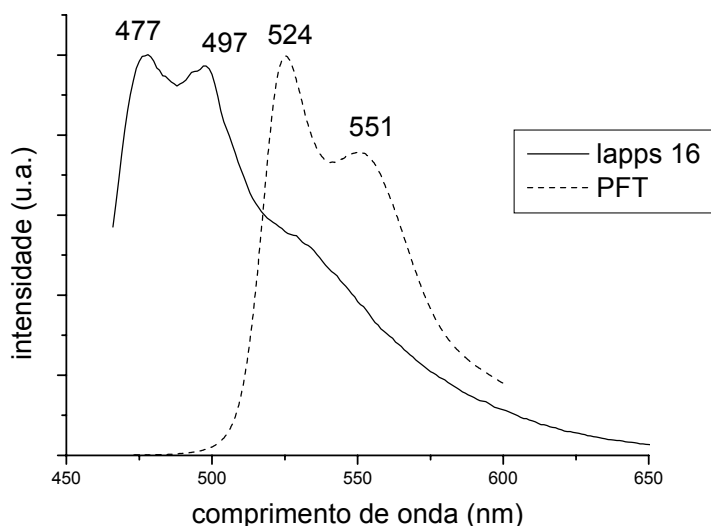


Figura 51: Espectro normalizado de emissão do LaPPS 16 e do PFT em solução  $C=10^{-5}$  mol/L.

O valor da lacuna energética para cada polímero pode ser determinado eletroquimicamente, na ausência desta medida pode-se obter a lacuna energética óptica ( $E_g$ ) a partir da curva de absorção do polímero através da relação:  $E_g = 1242/\lambda_o$ , onde  $\lambda_o$  é o maior comprimento de onda no qual foi detectada atividade de absorção molecular. [26,44]

$$E_g = 2,59 \text{ eV (LaPPS 16)}$$

$$E_g = 2,35 \text{ eV (PFT)}$$

Apesar deste cálculo não fornecer valores precisos, pois foram desprezados os efeitos das barreiras energéticas, os valores estimados estão próximos de acordo como a literatura de  $E_g = 2,56 \text{ eV}$  para o LaPPS 16 [45]

O rendimento quântico obtido para o LaPPS 16 foi de 83% valor maior que o obtido para o PFT de 50%, mostrando que a inserção do grupamento tiofeno na cadeia diminuiu a intensidade da emissão.

#### 5.3.4. Exemplos de utilização

A curva característica, corrente *versus* tensão, do dispositivo emissor de luz FTO/PEDOT/PFT/Al foi obtido como mostrado na Figura 52, indicando o comportamento de diodo (semicondutor), sendo este comportamento dependente do metal utilizado como eletrodo, espessura do filme e temperatura. [6,34]

Dispositivo confeccionado em placa de vidro com FTO, o filme de PEDOT foi formado através de “spin coating” por 60s a partir de uma solução de 100  $\mu\text{L}$ , o filme polimérico foi evaporado da superfície (“casting”) a partir de uma solução de 200  $\mu\text{L}$ .

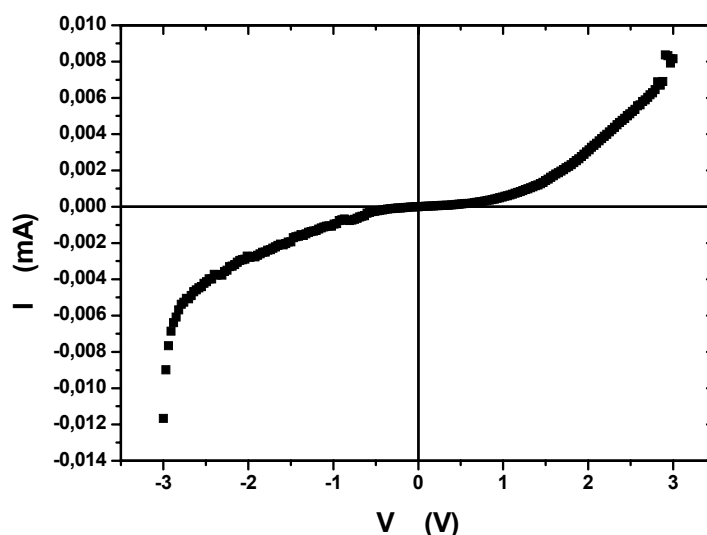


Figura 52: Curva característica de diodo (IxV)

A Figura 53 apresenta a curva de intensidade luminosa *versus* tensão mostrando que esta a luminosidade cresceu com o aumento da voltagem, sendo que, a voltagem mínima para o início da emissão de luz foi de 3,5V.

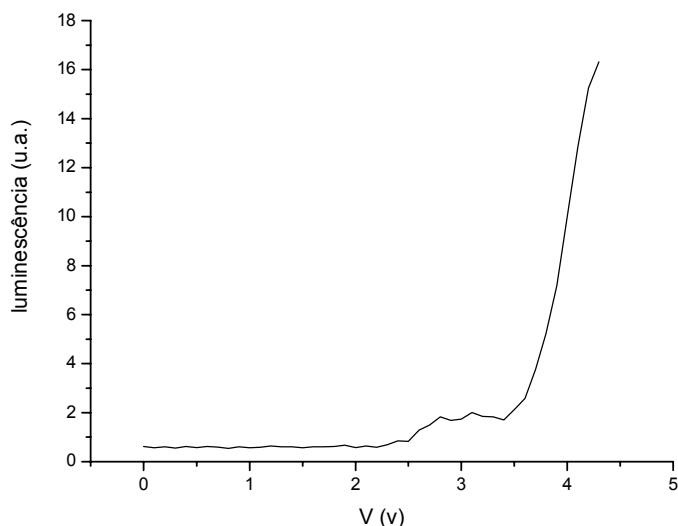


Figura 53: Curva intensidade luminosa versus tensão.

Devido à sensibilidade do equipamento utilizado ou pelo uso do Al como cátodo na confecção do dispositivo, não foi possível obter a curva de emissão eletroluminescente. Na tentativa de obtenção desta curva, em etapa futura o dispositivo será confeccionado com Ca como cátodo, pois como a barreira energética de injeção de elétrons será menor espera-se que a intensidade melhore sendo possível a detecção pelo equipamento.

Uma verificação da possível utilização deste polímero em dispositivo fotovoltaico foi feito obtendo-se a curva apresentada na Figura 54. Esta curva apresenta perfil semelhante à curva de absorção do polímero indicando que os éxcitons são formados. Em avaliação futura será feito um estudo mais profundo deste dispositivo para verificar se ocorre à dissociação destes éxcitons para geração de foto-corrente. O dispositivo usado foi FTO/PEDOT/PFT/Al, com iluminação do FTO e, área de 2 mm<sup>2</sup>.

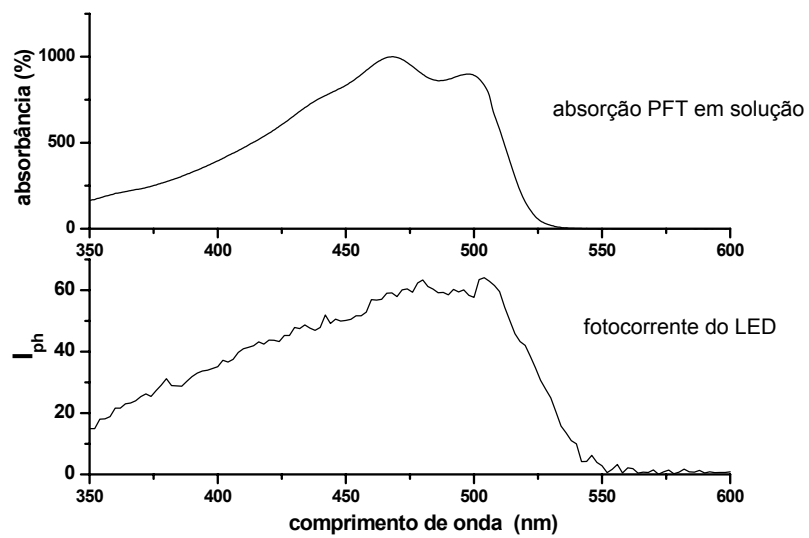


Figura 54: Espectro de absorção do PFT em solução ( $C = 10^{-5}$  mol/L) e curva de fotocorrente.

## 6. CONCLUSÕES

A síntese dos intermediários e do poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodivinileno-alt-2,5tiofeno) – (PFT), polímero conjugado com grupos tiofeno e fluoreno na cadeia principal, foi obtida como desejado, sendo que, através dos recursos de pesquisa disponíveis pela UFPR não foi encontrado na literatura um polímero com a mesma estrutura, até o presente momento.

Como não apresentou configuração na forma trans, não foi necessária uma etapa posterior de isomerização deste polímero, além disso, este polímero mostrou-se solúvel em solventes comuns (THF, CHCl<sub>3</sub>, diclorometano) facilitando o processamento e apresentou formação de filme por “casting” e por “spin coating”.

O polímero é amorfo, pois não apresentou T<sub>m</sub>, com temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) em 95,4° C. A massa molar ponderal média (M<sub>w</sub>) foi de 7.800 g/mol e o índice de polidispersividade ficou em 1,7, portanto o polímero possui aproximadamente 16 meros.

O espectro de absorção e de excitação deste polímero (monitorados a 525 nm) apresentou curvas similares, indicando uma única unidade cromófora no estado fundamental, ou seja, não há formação de exímero (estado excitado).

O pico máximo de emissão deslocou-se para regiões de menor energia (em direção ao vermelho) com o aumento da concentração da solução, indicando a emissão de espécies agregadas.

O rendimento quântico foi de 50% com uma lacuna energética de 2,35 eV.

O dispositivo FTO/PEDOT/PFT/Al apresentou curva IxV característica de diodo e aumento de intensidade de emissão com a passagem de corrente com início em 3,5V, além de apresentar um potencial como fotodetector de acordo com a curva (I<sub>ph</sub>xλ).

O efeito da inserção do grupo tiofeno na cadeia principal do PFT pode ser verificado com a comparação com polímero de estrutura semelhante. O grupamento tiofeno conferiu ao polímero uma maior planaridade aumentando o comprimento de conjugação portanto diminuindo a lacuna energética, com isso o polímero apresentou emissão em regiões de menor energia.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Melhoramento da estrutura sintetizada com o fechamento das pontas ativas da cadeia polimérica;

Obtenção dos valores de HOMO e LUMO através da voltametria cíclica;

Finalizar o estudo das propriedades eletroluminescente;

Estudo de propriedades fotovoltaicas deste polímero.

## 8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1 – Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* 1990, 347,539;

2 – retirado do site: <http://www.cdtltd.co.uk/technology/42.asp> em 25-05-07;

3 – Gorni, A. A., **A Evolução dos Materiais Poliméricos ao Longo do Tempo**, retirado do site: [http://www.gorni.eng.br/hist\\_pol.html](http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html) em 09-01-07;

4 – Smith, W.; **Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**; Ed. MacGraw-Hill, Portugal, 1998;

5 – Halls J.J.M., **Photoconductive Properties of Conjugates Polymers**, St John´s College, University of Cambridge, April, 1997;

6 – Greenham N.C., **Eletroluminescence in Conjugated Polymers**, Clare College, University of Cambridge, January, 1995;

7 – Romeu C. Rocha Filho, Nobel 2000 - **Polímeros Condutores: Descoberta e Aplicações**, Química Nova na Escola N° 12, Novembro 2000, Retirado do site: <http://www.sbgensino.foco.fae.ufmg.br/uploads/361/v12a03.pdf> em 16/01/2007.

8 – Glogauer, A., **Síntese e Caracterização Fotofísica de dois Copolímeros Eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno**, Dissertação Mestrado, Departamento de Química, UFPR, Curitiba 2004.

9 – Salaneck, W., R.; Brédas, J.,L, **Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces**, Cambridge University Press, New York, 1996.

10 – Teixeira C.P.A.B., Jardim W.F., **Processos Oxidativos Avançados**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004. retirado do site: <http://lqa.igm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf> em 12-02-2007;

11 – Valeur B., **Molecular Fluorescence Principles and Application**, Wiley VCH, 2001, ISBN 3.527.60024-8

12 – Hetem G., Pereira J., **Observatórios Virtuais – Fundamentos de Astronomia** – Cap. 4, retirado do site: <http://www.telescopiosnaescola.pro.br/aga215/cap04.pdf> em 12-02-2007

13 – Skoog, Holler & Nieman – **Principles of Instrumental Analysis**, (5th edition)

14 – Rabek J.; **Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers**; John Wiley & Sons;

15 – Guillet J., **Polymer Photophysics and Photochemistry an Introduction to the Study of Photoprocess in Macromolecules**, Cambridge University Press, 1985, UK.

16 – Lambert J.B., Shurvell H.F., Verbit L., Cooks R.G., Stout G.H., **Organic Structural Analysis**, Macmillan Publishing, New York, 1976;

17 – Lakowicz, J. R., **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, Second Edition, Kluwer Academic, 1999.

18 – Machado, A. M., **Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de Copolímeros multibloco conjugados-não-conjugados**, Tese Doutorado, Departamento de Química, UFPR, 2006.

19 – Akcelrud, L; **Eletroluminescent Polymers**, **Progress in Polymer Science**, 28 (2003) 875-962, Elsevier

20 – Anuragudom, P., Newaz, S. S., Lee, T. R. **Facile Horner-Emmons Synthesis of Defect-Free Poly(9,9'-dialkylfluorenyl-2,7-vinylene)**. *Macromolecules*. 2006, 39, 3494-3499

21 – Zheng, M., Ding, L., Lin, Z. and Karasz, F. E. **Synthesis and Characterization of Fluorenediylvinylene and Thiophenediylvinylene-Containing Terphenylene-Based Copolymers**. *Macromolecules* 2002, 35, 9939-9946.

22 – Perepichka I.F., Perepichka D.F., Meng H., Wud I.F., **Ligth Emitting Polithiophenes** ,*Advanced Materials*, 2005, 17, 2281-2305.

23 – Jin et al., **Synthesis and Properties of Poly(fluorene-alt-cyanophenylenevinylene) Based Alternating Copolymers for Light-Emitting Diodes**, *Chem Mater*, 2004,16, 3299-3307.

24 – Lim E., Jung B.-J., Shim H.-K., **Improved EL efficiency of fluorene-thieno[3,2-b]thiophene-based conjugated copolymers with hole-transporting or electron-transporting units in the main chain**, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry*, 2006, 44, 243-253.

25 – Wang X., **Electrophosphorescence from substituted poly(thiophene) doped with iridium or platinum complex**, *Thin Solid Films* 468 (2004) 226– 233.

26 – Assaka, A. M., **Síntese e caracterização de copolímeros conjugados contendo fluoreno para aplicações em dispositivos eletro-ópticos**, Tese Doutorado, Departamento de Química, UFPR, 2006.

27 – Ho C.-C., Yeh K.-M., Chen Y., **Luminescent poly(1,4-phenylene vinylene-4,4'-biphenylene vinylene)s containing oligo(ethylene oxide) or hexyloxy side groups**, *Polymer*,2004, 45, 8739–8749.

28 – retirado do site: [http://en.wikipedia.org/wiki/Wittig\\_reaction](http://en.wikipedia.org/wiki/Wittig_reaction) em 06-03-07.

29 – Donat-Bouilud et al., **Light-Emitting Diodes from Fluorene-Based  $\pi$ -Conjugated Polymers**, Chem. Mater, 2000, 12, 1931-1936.

30 – Shi, J., Zheng, S., **Conjugated Polymers Containing Arylamine Pendants for Light-Emitting Diodes**, Macromolecules, 2001, 34, 6571-6576.

31 – Seamus A. Curran, et al., **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.

32 – Pschenitzka, F., **Patterning Techniques for Polymer Light-Emitting Devices**, Dissertation, Princeton University, June 2002.

33 – Oliveira, H. P. M., Cossielo, R., Atvars, T., Akcelrud, L. **Dispositivos Poliméricos Eletroluminescentes**, Química Nova. 2006, Vol. 29, No. 2, 277-286.

34 – Bianchi R. F., **Estudo das Propriedades Eletrônicas e Ópticas de Filmes e Dispositivos Poliméricos**, TESE, Instituto de Física São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

35 – Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., **Purification of Laboratory Chemicals**. 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, 1988.

36 – Silverstein, R. M. , Webster, F. X., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 6<sup>a</sup>Ed., John Wiley & Sons, Inc, 1998.

37 – Kannan R., He G.S., Yuan L., Xu F., Prasad P.N.; Dombroskie A.G., Reinhardt B.A., Baur J.W., Vaia R.A., Tan L.-S., **Diphenylaminofluorene-Based Two-Photon-Absorbing Chromophores with Various  $\pi$ -Electron Acceptors**, Chem. Mater., 2001; 13(5); 1896-1904.

38 – Zheng M., Lin Z., Ding L., Karasz F.E., **Synthesis and Characterization of Fluorenediylvinylene and Thiophenediylvinylene-Containing Terphenylene-Based Copolymers**, *Macromolecules*; 2002; 35(27); 9939-9946.

39 – Ahn T., Song S.Y., Shim H.K., **Highly photoluminescent and Blue-Green Electroluminescent Polymers: New Silyl and Alkoxy-Substituted Poly(p-phenylenevinylene) Related Copolymers Containing Carbazole or Fluorene Groups**, *Macromolecules*, Vol. 33, no18, 2000.

40 – Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., **Introduction of Infrared and Raman Spectroscopy**, 3<sup>rd</sup>Ed., Academic Press, Inc, 1990.

41 – Vamvounis G., Schulz G.L., Holdcroft S., **Enhanced Blue-Violet Emission from Poly(fluorene-co-thiophene) Host-Guest Systems**, *Macromolecules* 2004, 37, 8897-8902.

42 – Chen B. et al., **Novel Fluorene-alt-thienylenevinylene-based Copolymers: Tuning Luminescent Wavelength via Thiophene Substitution Position**, *European Polymer Journal* 40 (2004) 1183–1191.

43 – Kim Y.C., Lee T.-W., Park O.O., Kim C.Y., Cho H.N., **Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission in a Fluorene-Based Liquid Crystalline Polymer Blend**, *Adv. Mater.* 13 (2001) 646.

44 – Janietz S., Bradley D.D.C., Grell M., Giebeler C., Inbasekaran M., Woo E.P., **Electrochemical Determination of the Ionization Potential and Electron Affinity of Poly(9,9'-dioctylfluorene)**, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73:2453-2455.

45 – Lee T.W., Park J.H., Park O.O., Lee J., Kim Y.C., **A systematic doping strategy to control the emission spectrum of ternary luminescent polymer blends for white emission**, *Optical Materials* , 2007.