MARCOS ROBERTO RIBAS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE POLÍMEROS PAULO SCARPA

CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE POLIFLUORENOS E POLIPIRENOS

E

SÍNTESE DE NOVAS MOLÉCULAS PARA O EMERGENTE CAMPO DA FLUORESCÊNCIA POR UP-CONVERSION

Tese apresentada pelo aluno Marcos Roberto Ribas como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor, apresentado ao Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
Orientadora: Prof[a] Dra Leni Campos Akcelrud (Brasil)
Colaboração: Prof. Dr. Gerhard Wegner (Max Planck Institüt für Polymerforschung - Alemanha)
Dr. Stanislav Balouchev (Max Planck Institüt für Polymerforschung - Alemanha)

Curitiba
2008

A todos que me apoiaram e incentivaram a realização desta Tese, dedico.

AGRADECIMENTOS

À Prof[a] Dr[a]. Leni Akcelrud, pela orientação, apoio, incentivo e oportunidade de realizar esta Tese em seu grupo de pesquisa;

Aos meus Pais e às minhas crianças Bianca e Gabrielle;

Aos meus amigos, Leopoldo e Karin Saldanha, Isabel e Elizabeth Saldanha, Samira e Ricardo Erls, Fabio Andrade Silva, Rafael Marangoni, Manuel e Kelita Bonnet;

Aos amigos do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, em especial a Dr[a] Andressa Assaka;

Ao Prof. Dr. João Batista Marques Novo, pela correção dos relatórios anuais, preciosas sugestões dadas e participação nas bancas de qualificação e defesa;

À Prof[a] Regina Maria Queiroz de Mello, Prof. Dr. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira e Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich, pela participação na banca de qualificação;

Aos Profs. Teresa Atvars (UNICAMP) e Alexandre Marletta (UFU) pela participação na Banca de Defesa;

Aos Funcionários do Departamento de Química, em especial ao Sr. Marcelino Câmara e Sr. Ivono dos Santos;

Ao CELIN – Centro de Línguas e Interculturalidade pelas concessão de bolsas de estudo para o curso de Alemão II a V.

A todos os meus amigos do Departamento de Química;

A todos meus amigos e "família" no Europahaus em Mannheim, em especial a *Brasilienisch Familie*, durante meu curso intensivo de alemão, pela ótima atmosfera, aulas de Salsa, guerra de neve e suporte durante meus primeiros meses na Alemanha.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to sincerely thank all the people who did fruitful contributions and kind help on my Ph.D. work and life in Germany:

Prof. Dr. G. Wegner, my supervisor, for giving me the opportunity to perform this work in his research group, providing me such interesting and challenging research topic;

Dr. S. Balouchev, my project leader, for his kind and patient supervision and suggestions in my Thesis, for his scientific advise expertise in laser physics and optics.

Dr. F. Laquai, for his help concerning about the laser spectroscopy and operational works in the Streak Camera setup.

Dr. V. Yakutkin, for his help concerning the operational system of fluorescence up-conversion and suggestions in my Thesis;

Dr. Y. Avlasevich for his precious support with tetracene synthesis;

Special thanks go to the providers of the materials to my photophysical characterization, Dr. A. Mishra for the polyfluorenes synthesis and Dr. S. Kawano, for the poly (2-7 pyrene) synthesis.

I like to thank my colleagues who contributed to the nice atmosphere during my thesis: All the members of our group, especially Dr. Beate Schiewe and Frau Rita Schaefer, Vitor Barroso and Suzanna Filipe, Kyu Yun, Jochen Britz, Timo Siebel, Ly Yi, Hakan Yildiz, Carlos Gardenas, Hamit Edermi, Immanuel Willeric, and all the others for the nice atmosphere in the group.

Special Thanks go to the *Deustcher Akademischer Austauch Dienst, Max Planck Institut fuer Polymerforschung and* Sony for supporting my work with a fellowship over a period of three years.

I like to thank the Goethe Institut- Mannheim and its Staff for the nice atmosphere and support during my German Course and integration with the German Culture;

Special thanks to my *Dadashi* Herr Dr. Mohammad Ali Bahadori for his support, friendship, german class, technical support with Narguille and nice time in Germany.

Special thanks also go to my brazilian family in Mainz, Dra. Lizandra Castro, Tiago Rodrigues, Frederico Pontes, Vitor Deichmann and special to Dr. Rodrigo “Pexe” Cordeiro for the nice time in Chilli Peppers and Doenner Kebab.

Special thanks also go to my good friends in Mainz: Martha, Esther, Olaf, Avneesh, Asmorron, Azhar, Marina, Despina, Roman, Andrea, Minne, Maria, Ramon, Nikos and my soccer fellas during the MPIP Cup.

The world isn't all sunshine and rainbows. It's a very mean and nasty place... and I don´t care how tough you are, it will beat you to your knees and keep you there permanently, if you let it. You, me or nobody, is gonna hit as hard as life. But ain't about how hard you hit... It's about how hard you can get hit, and keep moving forward... how much you can take, and keep moving forward. That´s how winning is done. Now, if you know what you worth, go out and get what you worth. But you gotta be willing to take the hits. And not pointing fingers saying: You ain´t what you wanna be because of him or her or anybody. Cowards do that and that ain´t you! You´re better than that!"

*(**Sylvester Stallone - Rocky Balboa**)*

Steh auf, wenn du am Boden bist
Die Toten Hosen

Wenn du mit dir am Ende bist
und du einfach nicht weiter willst,
weil du dich nur noch fragst
warum und wozu und was dein Leben noch bringen soll

Halt durch, auch wenn du allein bist!
Halt durch, schmeiß jetzt nicht alles hin!
Halt durch, und irgendwann wirst du verstehen,
dass es jedem einmal so geht.

Und wenn ein Sturm dich in die Knie zwingt,
halt dein Gesicht einfach gegen den Wind.
Egal, wie dunkel die Wolken über dir sind,
sie werden irgendwann vorüberziehn.

Steh auf, wenn du am Boden bist!
Steh auf, auch wenn du unten liegst!
Steh auf, es wird schon irgendwie weitergehn!

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS ix
LISTA DE TABELAS xviii
LISTA DE SIGLAS xix
LISTA DE ESTRUTURAS QUÍMICAS xx
RESUMO xxiii
ABSTRACT xxv
1. INTRODUÇÃO 1
1.1 POLÍMEROS ORGÂNICOS 1
1.1.1 PRIMEIRA GERAÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES 1
1.1.2 SEGUNDA GERAÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES 3
1.1.3 POLI (P-FENILENO VINILENO) - PPV 5
1.1.4 POLI(P-FENILENO) – PPP E SEU DERIVADO POLIFLUORENO – PF 6
1.1.5 PIRENOS E SEUS DERIVADOS 7
1.1.6 TETRACENO 8
1.1.7 PERPESCTIVAS SOBRE POLÍMEROS CONJUGADOS 10
1.1.8 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO 12
1. 2 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS 15
1.2.1 MOMENTO DE TRANSIÇÃO DE DIPOLO 15
1.2.2 REGRAS DE SELEÇÃO 18
1.2.3 O PRÍNCIPIO DE FRANCK-CONDON 19
1.2.4. O ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA 21
1.2.5 TEMPO DE VIDA FLUORESCENTE 24
1.2.6 O ESTADO TRIPLETO 28
1.2.7 ESPECTRO FLUORESCENTE ATRASADO 30
1.2.7.1 FLUORESCÊNCIA ATRASADA DO TIPO P 32
1.2.8 FLUORESCÊNCIA NO ESTADO ESTACIONÁRIO E RESOLVIDA NO TEMPO 33
1.2.9 FLUORESCÊNCIA POR UP-CONVERSION EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS 34
2. OBJETIVOS 36
3. MATERIAIS E MÉTODOS 37
3.1 CÂMERA DE ESPALHAMENTO 38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 43
4.1 ESTUDO FOTOFÍSICO EM POLÍMEROS ESCALARES CONTENDO OU NÃO PONTE COM N 43
4.1.1 FOTOFÍSICA DE POLIFLUORENOS 45
4.1.1.1 Polifluoreno - PF 45
4.1.1.2 Poliindenofluoreno escalar totalmente arilado - PIF 48
4.1.1.3 Politetrafenileno escalar totalmente arilado – P4 51
4.1.1.4 Polipentafenileno do tipo escada totalmente arilado – P5 56
4.1.1.5 CONCLUSÕES PARCIAIS 59
4.1.2 FOTOFÍSICA DE POLIFLUORENOS CONTENDO PONTE EM N 62
As unidades monoméricas dos polifluorenos contendo N em ponte estudadas neste Capítulo são mostradas na Figura 51. 62
4.1.2.1 Poli tetrafenileno do tipo escada contendo 1 unidade carbazol – P4_1N 63
4.1.2.2 Polipentafenileno escalar contendo 2 pontes em N – P5_2N 66

4.1.2.3 Polihexafenileno escalar contendo 1 ponte em N – P6_1N.....72
4.1.2.4 Polihexafenileno escalar com 3 pontes N.....75
4.1.2.5 CONCLUSÕES PARCIAIS.....80
4.1.3 Comparação entre os espectros de fluorescência dos polifluorenos com/sem pontes N.....82
4.2 ESTUDO FOTOFÍSICO DE UM DERIVADO DE POLIPIRENO.....93
4.2.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....93
4.2.3 CONCLUSÕES.....104
4.3 FLUORESCÊNCIA POR UP-CONVERSION EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS..107
4.3.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....108
4.3.1.1 SÍNTESE DO BTA.....108
4.3.1.2 FLUORESCÊNCIA POR UPCONVERSION DO 1,4 –BIS(TETRACENO – 5-IL).....117
4.3.3 CONCLUSÕES.....121
5. CONCLUSÕES GERAIS.....122
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....129
ANEXO 1.....139
HISTÓRICO ESCOLAR.....139
ANEXO 2.....140
CURRICULUM VITAE.....140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da arquitetura padrão utilizada na confecção de um OLED [1]. 3

Figura 2: Representação esquemática da injeção de elétrons e buracos na camada polimérica. B_{HL} simboliza a largura da banda HOMO-LUMO [18]. 4

Figura 3: Unidade repetitiva para o poli (*p*-fenileno vinileno). 5

Figura 4: Unidade repetitiva para o poli (*p*-fenileno). 6

Figura 5: Unidade repetitiva do polifluoreno, indicando-se o átomo de C_9. 6

Figura 6: Estrutura do pireno. 7

Figura 7: Formação do excímero para o pireno em função do aumento na concentração. A ~ 10^{-2}M, B ~ 10^{-3}M, C ~ 10^{-4}M, D ~ 10^{-5}M, E ~ 10^{-6}M, F ~ 10^{-7}M. Adaptada de [83]. 8

Figura 8: Estrutura do tetraceno e seu empacotamento no estado sólido, mostrando seu arranjo "V" [75]. 9

Figura 9: Representação esquemática do acoplamento Yamamoto. 12

Figura 10: Representação esquemática do acoplamento Suzuki. 13

Figura 11: Representação geral do acoplamento Suzuki [82]. 13

Figura 12: Polimerização via reação de Wittig: homopolímeros e copolímeros alternados ou estatísticos. 14

Figura 13: Polimerização via reação de Gilch: homopolímeros ou copolímeros estatísticos. 14

Figura 14: Polimerização via reação de Knoevenagel: homopolímeros ou copolímeros estatísticos. 14

Figura 15: Representação do diagrama de energia potencial, mostrando as funções de onda para os estados fundamental e excitado [84]. 19

Figura 16: Representação do Diagrama de Jablonski. Adaptada de [83]. 20

Figura 17: Divisão da banda excitônica e deslocamento da energia provocados pela formação de dímeros físicos. O estado do dímero $\psi_{E(+)}$ é de menor energia quando $\beta < 0$. A Figura também mostra as duas transições óticas possíveis para o dímero [84]. 24

Figura 18: Representação das transições de depopulação do estado singleto excitado S_1[84]. 25

Figura 19: Processos envolvidos na up-conversion de uma molécula orgânica na presença de uma porfirina. Adaptada de [91]. 35

Figura 20: Princípio operacional do tubo da Câmera de Espalhamento. 39

Figura 21: Tempo de sincronismo. 40

Figura 22: Configuração básica da Câmera de Espalhamento. 41

Figura 23: Os espectros de fluorescência resolvidos no tempo I=f(λ) e as curvas de decaimento de fluorescência I=f(t) extraídos das imagens da Câmera de Espalhamento [93]. 42

Figura 24: Unidade repetitiva do poli(2-7 carbazol). 43

Figura 25: Unidades repetitivas dos polifluorenos com ponte em N estudados. 45

Figura 26: Imagem da fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento, em solução, com concentração de 1,7 mmol/L à temperatura ambiente e λ_{exc}= 390 nm. 46

Figura 27: Imagem da fluorescência obtida pela câmera de espalhamento, em solução congelada a 77 K e λ_{exc}= 390 nm. 46

Figura 28: Espectro de fluorescência, obtido através da Câmera de Espalhamento, para solução de 1,7 mmol/L para o PF à temperatura ambiente e 77 K. λ_{exc}= 390 nm. 47

Figura 29: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado para o PF à temperatura ambiente e 77 K. 47

Figura 30: Imagem da fluorescência obtida através da Câmera de Espalhamento, em solução de concentração de 89 nmol/L à temperatura ambiente e λ_{exc}= 390 nm. 48

Figura 31: Imagem fluorescência obtida através da Câmera de Espalhamento, em solução congelada a 77 K e λ_{exc}= 390 nm. 48

Figura 32: Espectro de emissão integrado a partir da imagem obtida pela Câmera de Espalhamento, em solução de 89 nmol/L do poliindenofluoreno escalar à temperatura ambiente e 77 K. λ_{exc}= 390 nm. 49

Figura 33: Curva de decaimento de estado eletrônico excitado obtidos da Câmera de Espalhamento, em solução de concentração 89 nmol/L do poliindenofluoreno à temperatura ambiente e 77K. 49

Figura 34: Espectro fosforescente obtida com 100 ms de tempo de atraso em solução congelada do poliindenofluoreno escalar. λ_{exc}= 355 nm. 50

Figura 35: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado fosforescente. 50

Figura 36: Espectro de fluorescência imediato e atrasado, com tempos de atraso de 0 ns, 1 μs e 10 ms, apresentando o espectro fosforescente, obtido da solução congelada a 77 K com concentração de 82 nmol/L e λ_{exc}= 355 nm. 51

Figura 37: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento para o politetrafenileno escalar em solução de 82 nmol/L à TA. 52

Figura 38: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento para o politetrafenileno escalar em solução congelada a 77 K, com concentração de 82 nmol/L. 52

Figura 39: Espectro de emissão normalizado do politetrafenileno escalar, em solução de 82 nmol/L, à temperatura ambiente e 77 K, obtidos através da integração da imagem obtida pela Câmera de Espalhamento, com λ_{exc}= 390 nm. 52

Figura 40: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado para a emissão em 0-0 do politetrafenileno escalar à temperatura ambiente e 77 K. 53

Figura 41: Espectros fluorescente atrasado e fosforescente, obtidos com 100 ms de tempo de atraso usando um obturador mecânico em solução congelada a 77 K. λ_{exc}= 355nm. 54

Figura 42: Tempo de decaimento do estado eletronicamente excitado T_1. 54

Figura 43: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução com concentração de 42 nmol/L do polipentafenileno escalar, à temperatura ambiente. λ_{exc}= 390 nm. 55

Figura 44: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução do polipentafenileno escalar, a 77 K. λ_{exc}= 390 nm. 55

Figura 45: Espectro de emissão obtido através da Câmera de Espalhamento, de uma solução de polipentafenileno escalar com [42 mmol/L] sob temperatura ambiente e 77 K, com λ_{exc}= 380 nm. 56

Figura 46: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado do polipentafenileno escalar, em solução de 42 mmol/L, para a emissão da transição 0-0, à temperatura ambiente e 77 K. 56

Figura 47: Espectros de fluorescência atrasada e fosforescência obtidos em solução congelada a 77 K, com um atraso de 100 ms. λ_{exc}= 355 nm. 57

Figura 48: Tempo de decaimento fosforescente para a transição proibida em solução congelada a 77 K. 57

Figura 49: Espectros de fluorescência para a série de polímeros escalares em solução de concentração definida à temperatura ambiente. 59

Figura 50: Espectros de fluorescência para a série de polímeros escalares em solução congelada a 77 K. 60

Figura 51: Unidades repetitivas dos polifluorenos com ponte em N estudados. 61

Figura 52: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento para o politetrafenileno escalar contendo 1 ponte em N, em solução à TA. 62

Figura 53: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento para o politetrafenileno escalar contendo 1 ponte em N, em solução a 77 K. 62

Figura 54: Espectro fluorescente em solução de 74 mmol/L em mTHF, à TA e 77 K, para o politetrafenileno escalar contendo 1 ponte com N. λ_{exc}=390 nm. 63

Figura 55: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado para o politetrafenileno escalar contendo 1 ponte com N, em solução de 74 mmol/L á temperatura ambiente e 77 K. 63

Figura 56: Espectros de fluorescência atrasada e fosforescência obtidos a 77 K com 100 ms de tempo de atraso para o politetrafenileno escalar contendo 1 ponte N. λ_{exc}= 355 nm. 64

Figura 57: Tempo de decaimento para a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$ no P4_1N, obtida de uma solução a 77 K em mTHF, com concentração de 74 mmol/L e λ_{exc}= 355 nm. 64

Figura 58: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução de concentração de 64 mmol/L em mTHF, à TA, do polipentafenileno escalar com 2 pontes em N. λ_{exc}= 390 nm. 65

Figura 59: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução de concentração de 64 mmol/L em mTHF a 77 K, do polipentafenileno escalar com 2 pontes em N. λ_{exc}= 390 nm. 65

Figura 60: Espectro fluorescente para o polipentafenileno escalar contendo 2 pontes de N, com solução de 64 mmol/L em mTHF, à TA e a 77 K. λ_{exc}= 390 nm. 66

Figura 61: Tempos de decaimento do estado eletrônico excitado do polipentafenileno escalar contendo 2 pontes de N, com solução de 64 mmol/L em mTHF à temperatura ambiente e a 77 K. λ_{exc}= 390 nm. 66

Figura 62: Espectro fluorescência atrasada a 77 K, para a solução de 64 mmol/L em mTHF do P5_2N. λ_{exc}= 355 nm. 67

Figura 63: Espectro de fluorescência atrasada para o polipentafluoreno escalar com 2 pontes N, obtidos com 1 μs e 100 ms de atraso, em solução congelada de mTHF. λ_{exc}= 355 nm. 68

Figura 64: Espectro fosforescente para o polipentafenileno escalar contendo 2 pontes com N, obtidos com 100 ms de atraso com o uso de um obturador mecânico. λ_{exc}= 355 nm. 69

Figura 65: Tempo de vida de estado eletrônico excitado fosforescente. 69

Figura 66: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento, em solução de 50 mmol/L do polihexafenileno com 1 N em ponte. 70

Figura 67: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento, em solução congelada com concentração 50 mmol/L do polihexafenileno com 1 N em ponte. 70

Figura 68: Espectro fluorescente para o polihexafenileno escalar contendo 1 ponte em N, em solução de concentração 50 mmol/L em mTHF, à temperatura ambiente e a 77 K. λ_{exc}= 390 nm. 71

Figura 69: Curvas de decaimento do estado eletrônico excitado para o polihexafenileno escalar contendo 1 ponte em N, em solução de concentração 50 mmol/L em mTHF, à temperatura ambiente e a 77 K. 71

Figura 70: Espectro fosforescente obtido com 100ms de atraso, em solução de 50mmol/L em mTHF de polihexafenileno com 1 N em ponte, a 77 K. λ_{exc}= 355 nm. 72

Figura 71: Curva de decaimento para a transição proibida do polihexafenileno com 1 N em ponte. 73

Figura 72: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução com concentração de 50 mmol/L em mTHF à TA. 73

Figura 73: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução com concentração de 50 mmol/L em mTHF, à 77 K. 73

Figura 74: Espectro de fluorescência para o polihexafenileno escalar contendo 3 pontes em N, com soluções de 50 mmol/L, em mTHF, à temperatura ambiente e a 77 K. λ_{exc}=390 nm. 74

Figura 75: Curvas de decaimento do estado eletrônico excitado para o polihexafenileno escalar contendo 3 pontes em N, com soluções de 50 mmol/L à temperatura ambiente e a 77 K. 75

Figura 76: Espectro de fluorescência atrasada do polihexafenileno escalar com 3 pontes N, considerando 0 ns de atraso e tempo de detecção de 100 ns, realizadas sob temperatura ambiente e a 77 K. λ_{exc}= 355 nm. 76

Figura 77: Espectro de fluorescência atrasada do polihexafenileno escalar com 3 pontes N, considerando 1 – 100 ms de atraso e tempo de detecção de 1-100 ms, realizadas sob 77 K, em solução de concentração 50 mmol/L em mTHF a 77 K. 76

Figura 78: Tempo de decaimento do estado eletrônico excitado para a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$. 77

Figura 79: Comparação entre os espectros de fluorescência à temperatura ambiente para os polifluorenos escalares em ponte de N. λ_{exc}= 390 nm. 78

Figura 80: Comparação entre os espectros de fluorescência a 77 K para os polifluorenos escalares com ponte em N. 79

Figura 81: Estrutura molecular do politetrafenileno escalar. 80

Figura 82: Estrutura molecular do politetrafenileno escalar contendo 1 unidade carbazol. 80

Figura 83: Espectros de emissão obtidos para os polímeros sob temperatura ambiente, em mTHF e λ_{exc}= 390 nm. 81

Figura 84: Espectros de emissão obtidos para os polímeros sob 77 K, em mTHF e λ_{exc}= 390 nm. 82

Figura 85: Tempos de vida de estado eletrônico excitado para os polímeros à temperatura ambiente. 82

Figura 86: Tempos de vida de estado eletrônico excitado de decaimento para os polímeros a 77 K. 83

Figura 87: Unidade monomérica do polipentafenileno escalar. 83

Figura 88: Unidade monomérica do polipentafenileno escalar com 2 pontes N. 83

Figura 89: Comparação entre os espectros de emissão dos polímeros, polipentafenileno escalar e polipentafenileno escalar contendo 2 pontes N, medidos à temperatura ambiente, em solução de mTHF e λ_{exc}= 390 nm. 84

Figura 90: Comparação entre os espectros de emissão dos polímeros, polipentafenileno escalar e polipentafenileno escalar contendo 2 pontes N, medidos a 77 K, em mTHF e λ_{exc}= 390 nm. 85

Figura 91: Comparação entre os tempos de vida de estado eletrônico excitado de decaimento para os polímeros à temperatura ambiente. 86

Figura 92: Comparação entre os tempos de vida de estado eletrônico excitado de decaimento para os polímeros a 77 K. 86

Figura 93: Estruturas moleculares para o polímero (P3) e composto modelo (2). 90

Figura 94: Espectro de absorção e fluorescência do (a) composto modelo (λ_{exc}= 340 nm) e (b) P3 (λ_{exc} = 325 nm) com concentração de 3,7 μmol/L em 1,2-DCB. 91

Figura 95: Dependência da concentração para o espectro de fluorescência do **P3** (λ_{ex} = 355 nm, [unidade] = 10^{-8}-10^{-5} mol/L em 1,2-DCB, normalizado em função da amplitude em λ= 430 nm). 93

Figura 96: Espectro de emissão do polímero P3 mostrando a dependência do máximo de emissão em relação a polaridade do solvente, λ_{ex} = 355 nm, [unidade = 1.9 x 10^{-6} molL^{-1}]. O espectro foi normalizado em relação a amplitude de 490 nm. As setas indicam o espectro correspondente ao uso de diferentes solventes cujas constantes dielétricas encontram-se entre parênteses. (i) ciclohexano (2,0), (ii) THF (7,6), (iii) $CHCl_3$ (4,8), e (iv) 1,2-DCB (9,9)[99]. 94

Figura 97: Imagem obtida pela Câmera de Espalhamento do polipireno em solução de mTHF com concentração de 3,7 μmol/L (2 frame). 95

Figura 98: Imagem obtida pela Câmera de Espalhamento do polipireno em filme fino (2 frame). 95

Figura 99: Imagem obtida pela Câmera de Espalhamento do polipireno em solução de mTHF com concentração de 3,7 μmol/L (1 frame). 95

Figura 100: Imagem obtida pela Câmera de Espalhamento do polipireno em filme fino (1 frame). 95

Figura 101: Comparação entre os espectros de emissão em solução (3,7 mm/L) e filme fino, obtidos pela Câmera de Espalhamento à temperatura ambiente. 96

Figura 102: Curva de decaimento do estado eletronicamente excitado para o polímero P3 em solução (3,7 μmol/L). 97

Figura 103: Curva de decaimento do estado eletronicamente excitado para o polímero P3 em filme fino. 97

Figura 104: Estudo do efeito da blenda de PS com P3 no espectro fluorescente; λ_{ex} = 371 nm. As concentrações de PS em massa variaram de: (i) 0%, (ii) 50%, (iii) 67%, (iv) 80%, (v) 91% e (vi) 95%. 98

Figura 105: Espectro fluorescente para a blenda de P3 e PS (95% em massa). 99

Figura 106: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado para a blenda do polipireno com PS. 100

Figura 107: Estrutura molecular do 1,4-bis(tetraceno -5 il). 103

Figura 108: Rota de síntese do BTA. 104

Figura 109: Espectro de FTIR obtido para o bromo tetraceno. 105

Figura 110: Espectro de ^{1}HRMN obtido em THF para o bromo tetraceno. 106

Figura 111: Representação geral do acoplamento Suzuki [82]. 108

Figura 112: Etapa 1 no acoplamento Suzuki para formação do derivado organometálico do BTA [81]. 108

Figura 113: Etapa 2 no acoplamento Suzuki para formação do intermediário (2) [81]. 109

Figura 114: Mecanismo proposto para a transmetalação envolvido na síntese do intermediário (3) [81]. 109

Figura 115: Reação de transmetalação do intermediário 3 originando o precursor do BTA [81]. 110

Figura 116: Espectro de FTIR para o BTA. 110

Figura 117: Espectro de ^{1}HRMN para o BTA em $CDCl_3$. 111

Figura 118: Espectros de absorção e emissão para o tetraceno em solução de $CHCl_3$. 113

Figura 119: Espectros de absorção e emissão para o BTA, em solução de $CHCl_3$ à temperatura ambiente. 113

Figure 120: Emissão por up-conversion para o bifenil bistetraceno na presença de porfirinas com diferentes centros metálicos. 114

Figura 121: Espectro de fluorescência por up-conversion do BTA em Pd Ph4OMe8TNP 10^{-6} $molL^{-1}$ em solução de $CHCl_3$ com excitação em 690 nm. 115

Figura 122: Emissão de up-conversion para o BTA em $PtOBu_8Ph_4OMe_8TNP$, em $CHCl_3$ com concentração de $10^{-6}molL^{-1}$. 115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo dos resultados obtidos para os polifenilenos escalares. 88

Tabela 2: Resumo dos resultados obtidos para os polifenilenos escalares com ponte em N. 88

Tabela 3: Dados dos espectros de absorção e fluorescência para os materiais **2** e **P3** em 1,2-DCB. 92

Tabela 4: Comparação entre os tempos de decaimento do estado eletronicamente excitado em solução, filme fino e blenda com PS obtidos através da integração da imagem obtida pela Câmera de espalhamento. 102

Tabela 5: Vibrações assinaladas no FTIR para o Br-tetraceno. 106

Tabela 6: Deslocamentos químicos observados para o espectro de RMN ^{1}H para o Br-tetraceno em $CDCl_3$. 107

Tabela 7: Vibrações assinaladas no FTIR para o BTA. 111

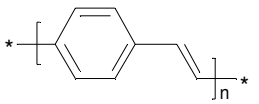
Tabela 8: Deslocamentos químicos do espectro de RMN ^{1}H para o BTA em $CDCl_3$. 112

LISTA DE SIGLAS

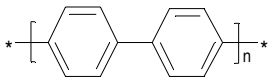
OLEDs	Diodos orgânicos emissores de luz (Organic light emitting diodes)
PF	polifluoreno
PPV	Poli(fenileno vinileno)
λ	Comprimento de onda
λ_{ems}	Comprimento de onda de emissão
EL	Eletroluminescência
Alq_3	8-hidroxiquinolina de alumínio
ITO	óxido de estanho e índio
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	Orbital molecular desocupado mais baixo (Lowest Unccopied Molecular Orbital)
PPP	Poli *p*-fenileno
PL	Emissão fotoluminescente
LCD	Diodo de cristal líquido (Liquid Crystal Diode)
PET	Polietileno tereftalato
PLED	Diodo emissor de luz polimérico (Polymer Light Emitting Diode)
FETs	Transistores elétricos de campo
BO	Aproximação de Bohr-Oppenheimer
^1L_a	Estado singleto fundamental
^3L_a	Estado tripleto excitado eletronicamente
^1L_b	Estado singleto excitado eletronicamente
$S_1 \rightarrow S_0$	Transição eletrônica de absorção
S_1	estado singleto excitado eletronicamente
T_1	estado tripleto excitado eletronicamente
S_0	estado singleto fundamental
CI	Conversão interna
ISC	Cruzamento inter-sistema
HAC	hidrocarbonetos aromáticos cíclicos
τ	tempo de vida de um fluoróforo no estado eletronicamente excitado
q_{FM}	eficiência quântica fluorescente molecular
$F(\nu)$	espectro de fluorescência molecular
TE	transferência de energia
mTHF	Metil tetrahidrofurano
MPIP	Max Planck Instituet fuer Polymerforschung
ps	Picosegundos
TA	Temperatura ambiente
$Pd_2(PPh)_3$	Tetrakis(trifenilfosfina) paládio (0)
BTA	1,4-bis(tetraceno -5 il)

LISTA DE ESTRUTURAS QUÍMICAS

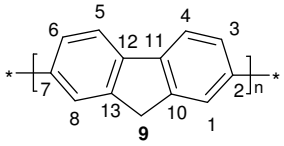
Unidade monomérica para o poli(p-fenilenovinileno)- PPV



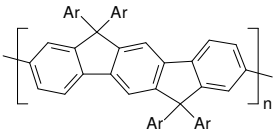
Unidade monomérica do poli(p- fenileno) – PPP



Unidade repetitivas para o polifluoreno – PF. Apresenta-se a numeração dos átomos da unidade monomérica, com destaque para o carbono 9.

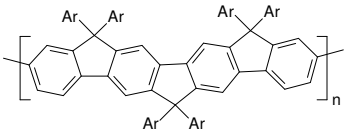


Unidade repetitiva do poliindeno fluoreno escalar, totalmente substituído com 1-fenil decano

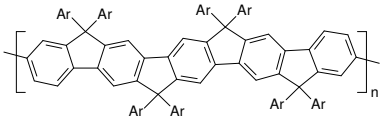


.

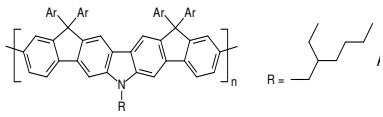
Unidade monomérica do politetrafenileno escalar totalmente substituído com 1-fenil decano.



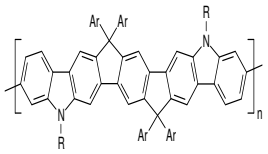
Unidade monomérica do polipentafenileno escalar totalmente substituído com 1-fenil decano.



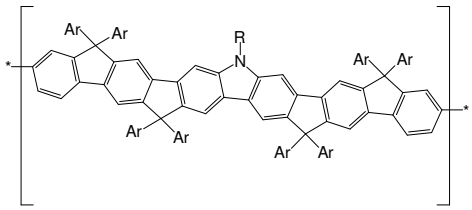
Unidade monomérica do politetrafenileno escalar contendo uma ponte em N, totalmente substituído com 1-fenil decano.



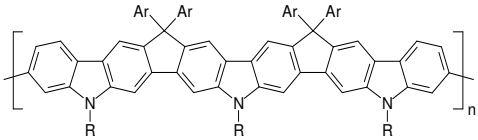
Unidade monomérica do polipentafenileno escalar contendo duas pontes em N, totalmente substituído com 1-fenil decano.



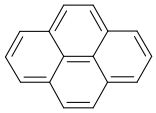
Unidade monomérica do polihexafenileno escalar contendo uma ponte em N, totalmente substituído com 1-fenil decano.



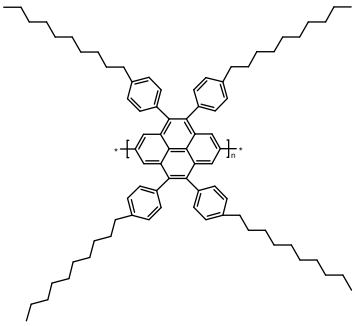
Unidade monomérica do polihexafenileno escalar contendo três pontes em N, totalmente substituído com 1-fenil decano.



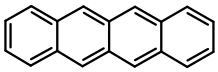
Estrutura molecular do pireno.



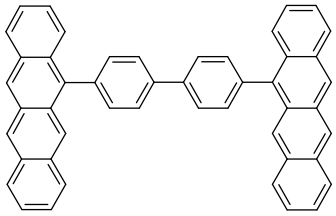
Unidade repetitiva do poli 2,4,5,10 tetra(1-fenil-4 dodecano) 2,7-pireno)



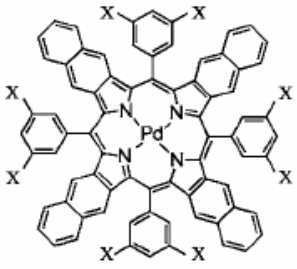
Estrutura molecular do tetraceno.



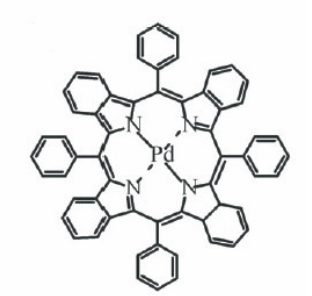
Estrutura molecular do 1,4-Bis(tetraceno-5-il) benzeno.



Estrutura molecular da $PdPh_4OMe_8TNP$ (X= OCH_3)



Estrutura molecular da PdPh4TBP



RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias capazes de apresentarem dados de maneira mais rápida e com maior resolução em dispositivos portáteis é uma das áreas de pesquisa mais prósperas deste século. Atualmente, o mercado de monitores planos movimenta mais de 30 bilhões de dólares por ano. A tecnologia de OLEDs é relativamente nova e promissora. Dispositivos orgânicos apresentam grandes vantagens em comparação aos de cristal líquido; por exemplo baixa voltagem de trabalho, brilho mais intenso e alta taxa de repetição. Os OLEDs são ideais para uso em pequenos mostradores (telefones celulares), bem como em mostradores maiores. Portanto, eles devem ser mais finos, leves e resistentes a manipulação, flexíveis e sua manufatura é bem mais barata do que outros materiais, mas problemas em sua durabilidade e tempo de vida são ainda observados.

Os polímeros baseados em fluoreno são os mais promissores materiais poliméricos para a confecção de dispositivos emissores na região do azul. No entanto, a posição C_9 é passível de oxidação, formando os grupos fluorenona que deslocam o sinal de emissão para regiões de menores energias e reduzem o tempo de vida dos dispositivos. Desta maneira, o poli(2-7 carbazol) constitui uma promissora classe de emissores azuis, uma vez que o átomo de N na posição 9 é mais estável frente a oxidação. Porém, seu máximo de emissão encontra-se em 417 nm (uma região do espectro visível na qual o olho humano possui baixa sensibilidade), as posições 3 e 6 são passíveis de ataque químico e, os policarbazóis possuem baixa solubilidade.

Para contornar essas dificuldades, uma série de novos carbazóis baseados nos polifenilenos escalares foram sintetizados pelo Dr. Mishra, do grupo do Prof. Dr. Muellen, visando a combinação das propriedades fotofísicas dos polifluorenos e da estabilidade frente a oxidação dos carbazóis.

Foram estudados polímeros contendo ou não grupos carbazol, visando a determinação do efeito do aumento no comprimento de conjugação sob as propriedades fotofísicas, estes estudos foram conduzidos através da técnica de espectroscopia fluorescente ultra-rápida resolvida no tempo.

O segundo capítulo desta Tese trata das propriedades fotofísicas de outro material polimérico emissor no azul, o primeiro polipireno conectado pelas posições 2 e 7 substituído com 4 grupos arila em sua cadeia lateral. Foi realizado o estudo do efeito solvatocrômico e da concentração e a caracterização fotofísica foi executada através da

técnica de espectroscopia fluorescente ultra-rápida resolvida no tempo, usando a Câmera de Espalhamento.

Como um capítulo especial desta Tese, apresenta-se a síntese e caracterização de novas moléculas orgânicas aplicáveis para o emergente campo da fluorescência por *up-conversion* através da relação corante-sensitizador para aplicações em células solares.

ABSTRACT

The development of new technologies capable to present data faster and in a more detailed way in portable devices, is one of the most prosperous areas of research in this century. Currently, the market for flat monitors puts into motion more than 30 billion dollars per year. The OLEDs technology is relatively new and promising. Organic displays possess enormous advantages in comparison to the current liquid crystal ones, as for example low working voltage, intense brightness and high refresh rate (useful in monitors, for example). The OLEDs are ideal for use in small sized displays (mobile phones), as well as in large screens. Moreover, they are thinner, lighter, more resistant to manipulation, flexible, and their manufacture is cheaper than other materials, but problems in their durability and lifetime are still remaining. Conjugated polymers are interesting materials for application in OLEDs, OFETs, polymer lasers and solar cells.

Fluorene based polymers are one of the most promising classes of conjugated polymers for the fabrication of blue-emitting devices. Nevertheless, the C_9 position is very prone to oxidation, giving rise to fluorenone groups that redshift the emission and decrease the durability of the devices. In this respect, poly (2,7-carbazole) is a promising class of blue emitters, since the N-atom is more stable to oxidation. On the other hand, their main emission band is located at 417 nm, the 3,6 positions are vulnerable to chemical attack, and their solubility is low. To address these difficulties, a serie of novel carbazole based step-ladder type poly(phenylene)s was done because these materials retain the polyfluorene properties, stable to oxidation, and are soluble in common organic solvents.

Polyfluorenes with and without carbazole groups were studied, aiming on the evaluation of the chain length effect upon the photophysical properties. Without carbazole units, the molecules had 1 to 5 fluorene units, and 1 to 6 units, with carbazole ones. The comparison of the photophysical properties of a series of step-ladder polyphenylenes of different monomer length, with and without carbazole groups, was carried out using the Streak Camera technique to determine their excited state lifetimes.

The photophysical properties of another blue emitting material, the first 2,7-linked conjugated polypyrene tethering four aryl groups has been done. The study about the solvatochromic and concentration effect was done and a deep photophysical characterization was done using the Streak Camera technique to determine their excited

state lifetimes. As an alternative to maintain the blue emission of this polymer, the use of a blend with polystyrene was done and its lifetime decays have been done.

As a special chapter, the synthesis and characterization of new organic compounds suitable for the emerging field of noncoherent photoenergy up-conversion beyond dye-sensitizer solar cells was done.

1. INTRODUÇÃO

1.1 POLÍMEROS ORGÂNICOS

1.1.1 PRIMEIRA GERAÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros orgânicos conjugados que emitem luz quando submetidos a ação de um campo elétrico, têm recebido grande atenção nos últimos anos por apresentarem condições favoráveis ao desenvolvimento de uma nova geração de materiais opto-eletrônicos [1-4].
A principal e mais importante característica desta nova classe de materiais é a possibilidade de grande combinação de cores que pode ser alcançada com o modulamento do comprimento de onda da luz emitida, a partir de variações na estrutura polimérica [1,5].

Os polímeros condutores fazem parte de um sub-grupo pertencente a um vasto e antigo grupo de condutores elétricos orgânicos e inorgânicos. De fato, em 1862, Letheby, através da oxidação anódica da polianilina, obteve um material parcialmente condutor, a polianilina. Em 1963 foi observada, pela primeira vez, a eletroluminescência (EL) de um semicondutor orgânico, no trabalho pioneiro de Pope e colaboradores. Neste, foi reportada a emissão de luz por cristais de antraceno, porém com uma baixa eficiência [1,5-10]. No início de 1970, foi descoberto que o polímero inorgânico explosivo, polinitrato de enxofre $(SN)_x$, era supercondutor a temperaturas extremamente baixas (T_c = 0,26 K), enquanto muitos compostos orgânicos eram, também, conhecidos por serem supercondutores a *altas temperaturas* (T_c ~ 10 K). Um famoso exemplo trata de sais de aceptores inorgânicos e doadores orgânicos com um vasto sistema conjugado de elétrons π cíclicos, assumindo uma configuração de moedas empilhadas no estado sólido. No entanto, foi o poliacetileno que transformou, de maneira impactante, o conhecimento sobre os polímeros orgânicos emissores de luz.

Os poliacetilenos, foram preparados primeiramente em 1958 por Natta e colaboradores, através da polimerização do acetileno em hexano usando $Et_3Al/Ti(OPr_4)$ (Et = etil e Pr= propil) como catalisador. O material resultante era altamente cristalino com estrutura regular, sensível ao ar, escuro, infusível e insolúvel. A polimerização Ziegler-Natta foi desenvolvida para a polimerização de alquenos tais como o etileno pela inserção de uma molécula insaturada dentro da ligação C-Ti da molécula em desenvolvimento,

dependendo grandemente da escolha do sistema catalítico. No início de 1970, Shirakawa adaptou o método para sintetizar filmes bem definidos de poliacetileno. A maior descoberta feita por Shirakawa foi de que a polimerização podia ser efetuada sob a superfície de uma solução concentrada do sistema catalítico em um solvente inerte. O procedimento sintético envolveu a adição de $Ti(OBu)_4$ e Et_3Al em um pequeno volume de tolueno sob atmosfera inerte. A solução foi agitada, a 20^{o}C durante 45 min. e então foi resfriada a -78^{o}C. O meio gasoso reacional foi evacuado e acetileno gasoso foi introduzido, permitindo a reação com o filme formado nas paredes do balão. O filme de poliacetileno formou-se imediatamente, com a reação sendo controlada pela evacuação do gás acetileno que não reagiu. Este procedimento produziu um filme com coloração cúprea e 95% do poliacetileno formado apresentavam a configuração *cis.* A configuração *trans* foi obtida usando-se n-hexano como solvente e aquecendo o meio a 150^{o}C. No entanto, ambas as condutividades foram modestas; o cis-poliacetileno apresentou uma condutividade de 10^{-8}-$10^{-7}Sm^{-1}$ contra 10^{-3}-$10^{-3}Sm^{-1}$ do trans-poliacetileno.

Em 1975 Heeger e MacDiamird participaram do estudo das propriedades metálicas de polímeros covalentes inorgânicos $(SN)_x$. Através do encontro entre MacDiarmid e Shirakawa, a polimerização do poliacetileno foi refinada, através do tratamento com iodo. Shirakawa e Ikeda notaram que após este tratamento, os filmes de poliacetileno apresentaram uma redução na transmissão no IR sem qualquer alteração na coloração deste filme. MacDiarmid juntou-se com Heeger, e ambos mediram uma condutividade de 3000 Sm^{-1} para o trans-poliacetileno modificado com iodo, um aumento de 7 ordens de grandeza em relação ao poliacetileno puro.

A seguir Shirakawa conseguiu controlar a razão entre ligações cis/trans. O iodo, possivelmente, tinha isomerizado todo o polímero para a configuração trans, tornando a dopagem livre de defeitos, de forma que o grau de orientação no poliacetileno possuiu uma maior média. A dopagem do cis-poliacetileno com AsF_5 resultou em um aumento da condutividade para cerca de $10^{11}Sm^{-1}$.

O poliacetileno continua como o polímero condutor mais cristalino, mas não foi o primeiro polímero condutor a ser comercializado. Isto se deve a alta oxidação deste frente ao oxigênio atmosférico e sensibilidade à umidade [1, 11].

Desde a divulgação do trabalho pioneiro de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, a ciência de polímeros condutores se propagou em várias direções. Recentemente, polímeros altamente puros tornaram-se disponíveis e, uma grande quantia de dispositivos semicondutores têm sido confeccionados e até comercializados[1,15].

1.1.2 SEGUNDA GERAÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES

Pode-se afirmar que a 2ª geração de polímeros iniciou-se com o trabalho pioneiro de Tang e Van Slyke (1987) que conseguiram uma EL mais eficiente através de um filme polimérico e desenvolveram a configuração básica para um diodo emissor de luz, mostrado na Figura 1. O filme polimérico encontra-se inserido entre um ânodo opticamente transparente e um cátodo metálico, acoplados a uma fonte de potencial elétrico que pode ser operada em modo contínuo ou intermitente [1,10]. O ânodo é, na maioria das vezes, constituído por uma liga de óxido de estanho e índio (ITO) depositado sob vidro. O polímero, depositado por vazamento ou deposição rotacional, forma filmes com espessura na faixa de 80-100 nm. O cátodo, constituído de um filme metálico (Ca, Al ou Mg) com baixa função trabalho, é depositado por sublimação a vácuo sobre o polímero.

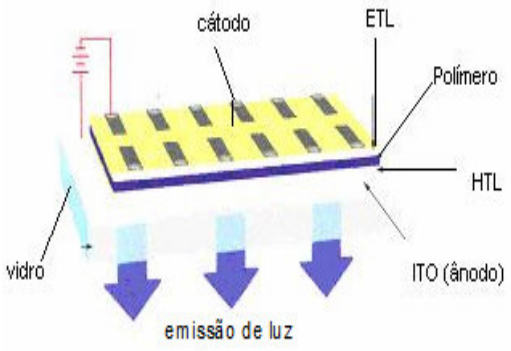


Figura 1: Representação da arquitetura padrão utilizada na confecção de um OLED [1].

A "função trabalho" é a quantidade de energia necessária para um elétron "escapar" do interior do material. Existem outras variações de dispositivos mais elaboradas que envolvem o uso de várias espécies emissoras (como blendas poliméricas, por exemplo) e a inclusão de camadas de transporte de carga, que aumentam a eficiência do dispositivo [1,7, 14,15, 19].

O processo de operação de um PLED é descrito por três etapas: injeção, transporte e recombinação de cargas. Os processos físicos básicos envolvidos em um diodo polimérico emissor de luz podem ser visualizados em um esquema simplificado de níveis de energia, ilustrado na Figura 2.

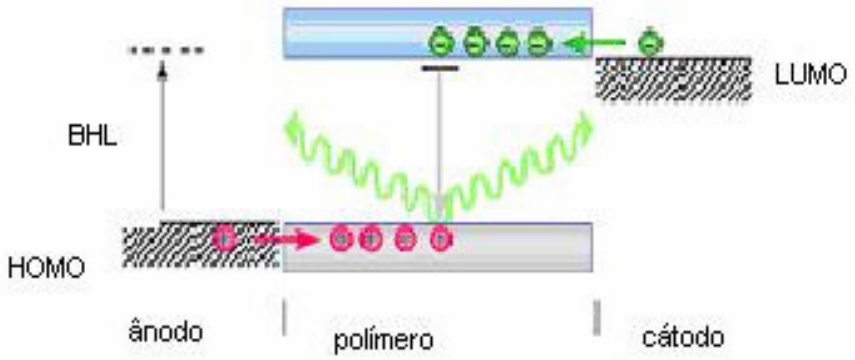


Figura 2: Representação esquemática da injeção de elétrons e buracos na camada polimérica. B_{HL} simboliza a largura da banda HOMO-LUMO [18].

A etapa de injeção consiste na inserção de cargas através dos eletrodos: elétrons são injetados no LUMO (banda de condução) e buracos são injetados no HOMO (banda de valência) da camada polimérica. A etapa de transporte consiste no tráfego destas cargas através do polímero semicondutor em direção ao pólo oposto e a etapa de recombinação ocorre com o encontro de elétrons e buracos formando uma espécie neutra denominada *éxciton*. A eficiência da etapa de transporte pode ser aumentada através da inclusão de camadas transportadoras de cargas, constituídas por filmes de materiais orgânicos (polímeros ou moléculas de baixa massa molar dispersas em substrato polimérico) depositados entre o filme emissor e os eletrodos. Um condutor de elétrons/bloqueador de buracos muito usado é o complexo de alumínio tris(8-quinolinolato), disperso em matriz de policarbonato, denominada ETL (“electron transporting layer”), pode ser utilizado como camada transportadora. Para isso, seu HOMO deverá ter menor energia e maior afinidade eletrônica que a camada emissora, confinando buracos. Ocorre a formação de um campo elétrico na interface que promove um balanço de cargas ETL/emissor. Analogamente, pode ser utilizado um condutor de buracos/bloqueador de elétrons ou HTL (“hole transport layer”), o PPV por exemplo. O uso de camadas transportadoras promove um equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas que trafegam no polímero, uma vez que a condutividade para cada tipo de carga obviamente não é a mesma e depende da natureza do material [1,7,14,16,17].

1.1.3 POLI (P-FENILENO VINILENO) - PPV

O poli (p-fenileno vinileno) – PPV, cuja unidade repetitiva está representada na Figura 3, é um polímero rígido e cristalino que exibe emissão na cor amarelo-esverdeado e foi o primeiro polímero orgânico a ser aplicado no modelo de Tang e Van Slyke. Estruturas modificadas do PPV foram elaboradas a fim de contornar sua baixa solubilidade, através da introdução de longas ramificações do tipo alcóxi ou alquil nas unidades do PPV, para permitir a síntese em solução, através de diversas técnicas de policondensação. Estes podem ser depositados sobre a superfície do eletrodo (ITO) através de técnicas de deposição, como vazamento (casting) ou deposição rotacional (spin coating) [1-33].

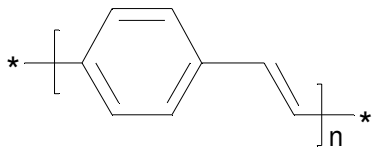


Figura 3: Unidade repetitiva para o poli(*p*-fenileno vinileno).

Este polímero possui um *gap* energético entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO- π) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO-π^*) de cerca de 2.5 eV, com uma luminescência verde amarelada. Eficiências muito mais altas foram reportadas para LEDs confeccionados com uma camada PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poliestirenosulfonato) [1,2,6,24-33].

O primeiro LED baseado no PPV foi caracterizado por apresentar uma baixa eficiência, na ordem de 0,01% (1 fóton emitido por 10.000 elétrons injetados). Muitas estratégias foram desenvolvidas para aumentar o desempenho de tais dispositivos, dentre estas, tem-se a tentativa de prender os éxcitons em poços quânticos, e então evitar os decaimentos não-radiativos. Este método proporcionou um melhoramento por volta de 2 ordens de grandeza na eficiência eletroluminescente do dispositivo. Outra rota de sucesso tem sido criar sítios preferenciais para que os transportadores de carga se recombinem na interface entre as diferentes camadas poliméricas no dispositivo, ou quando baseado em copolímeros do PPV, na interface entre sequências de homopolímeros. A execução de altas eficiências em LEDs também requer um apropriado balanceamento na velocidade de injeção de elétrons e buracos com a intenção de evitar um rápido aniquilamento dos éxcitons por defeitos de carga. Um destes, tenta minimizar a barreira de energia entre a energia de Fermi do eletrodo metálico e a energia dos níveis de fronteira da camada

polimérica, modulando as posições dos limites das bandas do polímero através da derivação de seu esqueleto conjugado, por exemplo com doadores/aceptores de elétrons π. A inserção de grupos ciano lateralmente aumenta a afinidade eletrônica do PPV, conseqüentemente provocando um favorecimento no uso de metais com alta estabilidade térmica, tais como o Al como eletrodo metálico. Neste contexto, a fabricação de dispositivos de dupla camada baseados no PPV e derivados com CN foram estudados como sendo muito eficientes porque ambos minimizam as barreiras de energia na interface polímero-metal e o forte confinamento dos portadores de carga na interface polímero-polímero contribuem para o ganho na alta eficiência quântica; os melhores valores reportados foram de 12 % [1, 35-37].

1.1.4 POLI(P-FENILENO) – PPP E SEU DERIVADO POLIFLUORENO – PF

O poli(*p*-fenileno), outro polímero intensamente estudado, representado na Figura 4, apresenta um largo *band gap* (~ 3 eV) quando seus anéis aromáticos estão torcidos, para aliviar as interações estéricas desfavoráveis no esqueleto carbônico (as quais limitam o comprimento efetivo da conjugação). Substituintes volumosos podem ser incorporados à cadeia polimérica principal para melhorar sua processabilidade, porém estes substituintes exacerbam as interações estéricas e, por consequência, alteram suas propriedades eletrônicas [38-44].

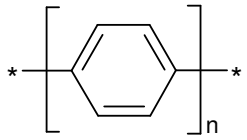


Figura 4: Unidade repetitiva para o poli(*p*-fenileno).

Uma variação dos PPP´s, os polifluorenos – PF, são extremamente interessantes neste ponto, uma vez que existe um número considerável de propriedades inerentes a estes materiais que vêem contornando muitos dos problemas apresentados pelos PPP´s e PPV´s. Estes polímeros apresentam uma unidade bifenílica rígida e planar que permite substituições em seu **C_9**, no qual o arranjo tetraédrico das ligações σ força os ligantes a se estenderem ortogonalmente ao plano da cadeia carbônica principal. A Figura 5 mostra a unidade repetitiva do PF, com destaque para o C_9. Isto conduz a um aumento em sua solubilidade e permite uma maior processabilidade sem modificações significativas nas interações estéricas de sua

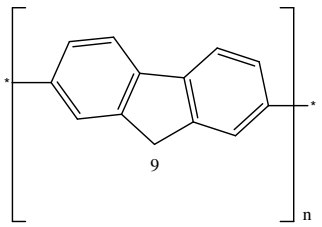


Figura 5: Unidade repetitiva do polifluoreno, indicando-se o átomo de C_9.

cadeia polimérica. Além disso, estas ramificações podem ser utilizadas como forma de se obter um maior controle sobre as interações entre cadeias
(as quais conduzem à formação de agregados intermacromoleculares). Estes polímeros podem ser modulados quimicamente para emitir comprimentos de onda em todas as intensidades do espectro visível, do azul ao vermelho. Além disso, possuem uma alta eficiência quântica fotoluminescente, boas características de transporte de carga e altos ganhos quânticos.

Mesmo com as melhorias em termos de estabilidade e pureza espectral os dispositivos baseados em polifluorenos apresentam certo grau de degradação durante sua operação, registrada através da formação de uma banda de emissão de baixa energia em 2,2 – 2,3 eV com um tempo de vida do estado eletronicamente excitado mais longo e de baixa eficiência quântica. Esta banda, encontrada na emissão fotoluminescente (PL) do polímero fotooxidado, tem sido atribuída a formação de grupamentos cetona no C_9 do polifluoreno. Este defeito cetônico atua como um sítio de armazenamento de baixa energia para éxcitons singletos, sendo populado através de uma transferência de energia de excitação da cadeia principal do PF [1-59].

Dessa maneira, tem uma grande importância, o desenvolvimento de uma rota de síntese efetiva para a obtenção de um material com alta massa molar, e que esteja livre de defeitos químicos, como os radicais cetônicos e impurezas.

1.1.5 PIRENOS E SEUS DERIVADOS

O pireno é formado por 4 anéis benzênicos fundidos e é o menor HAC fundido na forma peri, onde um dos anéis está fundido através de mais de uma face, isso faz com que ele apresente uma maior estabilidade por ressonância do que os materiais derivados formados por 5 anéis. A Figura 6 mostra a estrutura fundamental do pireno.

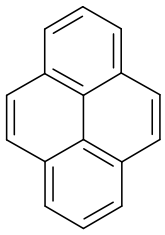


Figura 6: Estrutura do pireno.

O pireno possui um rendimento quântico de 0,65, o que o torna um padrão na determinação do rendimento quântico de novos materiais, e o tempo de decaimento do estado eletronicamente

excitado do pireno é de 410 ns, em etanol a 293 K. As intensidades relativas das bandas fluorescentes são extremamente sensíveis em relação a polaridade do solvente - isso se deve a uma diferença na estrutura da molécula em seu estado eletronicamente excitado.

Além de todas as propriedades fotofísicas interessantes observadas para o pireno, sua habilidade em formar excímeros é certamente a mais conhecida. O excímero forma-se da interação entre um pireno no estado eletrônico excitado e outro pireno no estado fundamental. Enquanto que o monômero do pireno tem um máximo de emissão em 375 nm, o excímero emite em 480 nm. Estudos recentes mostram que a formação de excímeros pode ser contornada com a substituição de grupos volumosos em sua cadeia lateral [74].

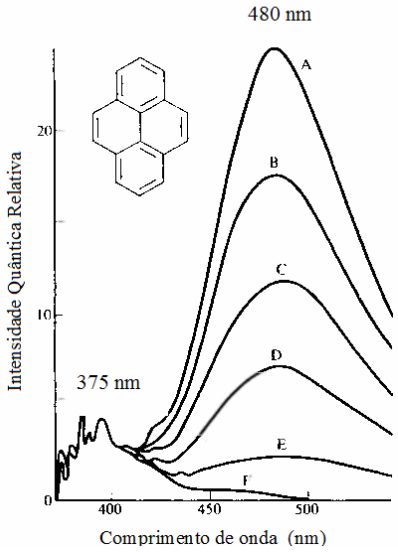


Figura 7: Formação do excímero para o pireno em função do aumento na concentração. A ~ 10^{-2}M, B ~ 10^{-3}M, C ~ 10^{-4}M, D ~ 10^{-5}M, E ~ 10^{-6}M,

O pireno e seus derivados estão entre as amostras fluorescentes mais populares usados no estudo de processos fotofísicos e fotoquímicos em meios homogêneos, micelas, polímeros e unidades estruturais tais como vesículas e células, empregando a sensibilidade de seus parâmetros espectrais tais como a mudança na estrutura vibracional (especialmente a razão das intensidades das 1ª e 3ª bandas vibrônicas), rendimento quântico fluorescente, formação do excímero, tempo de decaimento fluorescente, aniquilamento interno e externo, na mudança do ambiente [60 - 75].

1.1.6 TETRACENO

Os oligoacenos, tais como antraceno, tetraceno e pentaceno, têm sido considerados, recentemente, como materiais promissores para aplicações em opto-eletrônicos e, devido a sua cristalização orientada e flexibilidade eles são preferíveis em relação aos materiais orgânicos convencionais utilizados, tais como o PPP e PPV [75]. Geralmente, os filmes de oligoacenos altamente ordenados são obtidos por evaporação a vácuo ou deposição por vapor químico [76,77].

Os cristais de tetraceno adotam um arranjo em forma de V no estado sólido, conforme visto na Figura 8, e é menos estável que o antraceno e se decompõe ao ar ou sob incidência da luz, com uma velocidade de decomposição significativamente mais lenta que o pentaceno. Estudos recentes em derivados solubilizados do tetraceno mostram que o maior nível de fotodecomposição é a fotodimerização, formando o conhecido dímero "borboleta". No entanto, apesar da similaridade com os dímeros do pentaceno, os dímeros do tetraceno são convertidos lentamente no monômero do tetraceno em solução [76-81].

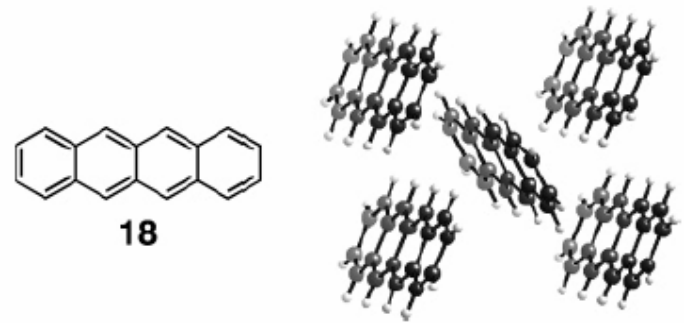


Figura 8: Estrutura do tetraceno e seu empacotamento no estado sólido, mostrando seu arranjo "V" [75].

O tetraceno tem sido usado na confecção de FETs, com uma mobilidade de buracos tão alta quanto 0,1 $cm^2/V.s$ e tem sido pareado com o C_{60} para originar uma célula solar com uma eficiência de conversão de 2,3 %. Devido a habilidade desta molécula de formar cristais de alta qualidade através de métodos de crescimento por vapor, o tetraceno tem sido muito mais estudado em dispositivos de cristais isolados, obtendo-se mobilidades de 1,3 $cm^2/V.s$. O estudo dos dispositivos formados na superfície de cristais permite a determinação das propriedades dos materiais, que é livre de defeitos, o que é crucial para a compreensão do transporte de cargas e das propriedades eletrônicas em sólidos orgânicos [76,81].

A alta mobilidade de buracos nos filmes de tetraceno, juntamente com um alto rendimento quântico, tornam o tetraceno um semicondutor ideal para transistores de efeito de campo emissores de luz. A emissão de luz por estes dispositivos é baixa, tornando-os indesejáveis para aplicações em mostradores, mas dados da eletroluminescência desses dispositivos podem fornecer muitos detalhes a respeito dos processos elétricos que ocorrem [78-80].

O interesse em sistemas diméricos de poliacenos concentra-se nas propriedades únicas deste material, além de uma baixa energia de absorção, o tetraceno exibe também uma fissão e fusão do éxciton em estado sólido. A divisão no estado excitado singleto em

um par de tripletos é energeticamente permitida devido a energia de T_1 ser, quase, exatamente 50% da energia de S_1. Este processo permitido por spin é de especial interesse, porque ele pode, a princípio, fornecer um rendimento quântico maior do que 1 [81].

1.1.7 PERPESCTIVAS SOBRE POLÍMEROS CONJUGADOS

Após anos de intensa pesquisa, a classe dos polímeros conjugados como materiais eletroluminescentes atingiram um nível de material proeminente em futuras tecnologias com amplas possibilidades de aplicação. Nos últimos anos destacam-se as seguintes melhorias:

- emissão em todo o espectro visível;
- maior eficiência;
- brilho mais intenso com menor taxa de consumo;
- tempo de vida útil maior para os dispositivos e,
- melhoria da qualidade e pureza química (devido principalmente às novas rotas de síntese desenvolvidas) dos polímeros [4,20-23].

É possível que os polímeros não atinjam nunca a velocidade de processamento e miniaturização do silício, mas serão capazes de chegar a lugares aonde o silício não pôde chegar, além de suas novas aplicações como: resistores, capacitores, diodos, fotodiodos, diodos emissores de luz, cartões de identificação de radiofreqüência, armazenagem de dados de alta capacidade, visores baratos e até descartáveis (ou que possam ser enrolados), células fotoelétricas, sensores químicos, materiais sensíveis à pressão, entre outros [23-26].

As vantagens que os materiais poliméricos orgânicos apresentam sobre os inorgânicos são: processabilidade e disponibilidade de várias técnicas de síntese, maior flexibilidade, processos a baixas temperaturas e compatibilidade com uma variedade de substratos (folhas de PET, papel, e até mesmo sobre tecidos), sendo estas as chaves para aplicações industriais [2,14,22,26-37]. Uma importante vantagem apresentada pelos mostradores orgânicos, é que podemos variar o ângulo de visualização de uma imagem sem perder a sua nitidez, o que não ocorre com os mostradores de cristais líquidos (LCD´s) [28].

Os LEDs orgânicos que emitem luz em todos os comprimentos de onda podem ser construídos com os mais diversos intuitos:

- filtragem da luz branca para um específico comprimento de onda;
- aplicação de diferentes potenciais no LED;
- uso de corantes eficientes que convertam as cores;
- modelagem dos pixels para as três cores principais (azul, verde, vermelho);

A filtragem da luz branca é um processo simples, porém despende energia na geração de comprimentos de onda não-desejáveis. Alguns materiais emissores produzem diferentes comprimentos de onda dependendo do potencial de operação. No entanto, torna-se complicado controlar a intensidade e a emissão destes comprimentos de onda ao mesmo tempo. Existem corantes que são extremamente eficientes na conversão da luz incidente em pequenos ou grandes comprimentos de onda. A luz azul pode ser convertida para a verde ou vermelha através dos corantes próprios, o que significa que um PLED azul pode, sozinho, gerar todos os comprimentos de onda do espectro visível, enquanto que os dispositivos verde e vermelho não podem ser convertidos no azul pelo mesmo processo.

Apesar de todas as três principais cores terem sido apresentadas pelos PLEDs, apenas os verdes e alaranjados tem habilidade suficiente para serem aplicados comercialmente. Os polímeros emissores em comprimentos de onda azulados ainda precisam ser desenvolvidos enquanto que os vermelhos devem ser aperfeiçoados [1,10].

Aplicações comerciais necessitam de um tempo de vida ativa superior a 10.000 horas e tempo de estoque de pelo menos 5 anos. Como os polímeros conjugados sofrem fotooxidação na presença de água e O_2, torna-se necessário o encapsulamento dos dispositivos, porém isso acarreta na perda de flexibilidade do dispositivo, uma vez que se usam materiais rígidos como camadas protetoras. Dispositivos em operação, frequentemente, apresentam defeitos na forma de "black spots", os quais são atribuídos a presença de impurezas no eletrodo metálico, permitindo o ingresso de H_2O e O_2. Também, têm-se sugerido que a presença do oxigênio do ITO pode influenciar o desempenho do dispositivo [9,39]. A identificação dos mecanismos de degradação em polímeros conjugados continua um dos fatores de grande importância para se compreender e melhorar a performance do tempo de vida dos dispositivos baseados em polímeros.

Dois dos maiores objetivos da pesquisa sobre estes materiais são, então:

- Preparação de bons aceptores e transportadores de elétrons (materiais do tipo *p*), pois muitos dos polímeros são materiais do tipo *n* (transportam buracos). Esses polímeros transportadores de elétrons são extremamente necessários para a

aplicação em transistores do tipo *n*, como componentes em células fotovoltaicas, para melhorar a eficiência dos LEDs [26,39,40].

- Obtenção de emissão em comprimentos de onda no azul estáveis química e termicamente, com maior eficiência para completar o espectro luminescente e para servir como doadores de transferência de energia quando usados em conjunto com outros fluoróforos [4,25,36-41].

1.1.8 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização utilizadas na síntese de polímeros eletroluminescentes, solúveis em solventes orgânicos comuns, podem ser agrupadas segundo o tipo de acoplamento gerado. Assim, têm-se dois grandes grupos: o das polimerizações que acoplam os aromáticos mediante ligações simples (σ) entre os carbonos aromáticos (Suzuki e Yamamoto) e o das polimerizações que originam uma unidade vinileno entre os carbonos aromáticos (Wittig, Horner, Gilch e Knoevenagel) [1,2]. Ambos os grupos são capazes de sintetizar homopolímeros e copolímeros. Quanto aos copolímeros, estes podem ser, ainda, do tipo estatístico ou alternado.

A reação de Yamamoto, ilustrada esquematicamente na Figura 9, envolve o acoplamento de arilas halogenadas por intermédio de reagente contendo níquel, como o bis(ciclooctadieno)níquel - $Ni(COD)_2$. Se os monômeros forem iguais ($Arila_1$ = $Arila_2$) a reação de acoplamento fornecerá um homopolímero, se forem diferentes será obtido um copolímero estatístico [1,56].

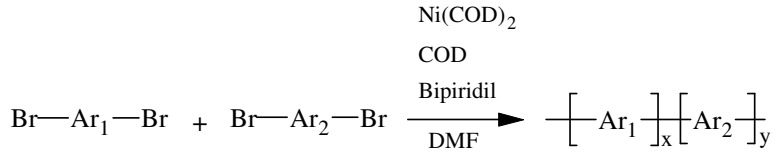


Figura 9: Representação esquemática do acoplamento Yamamoto.

A reação de Suzuki, representada esquematicamente na Figura 10, promove o acoplamento entre arilas organoboradas e arilas halogenadas por meio de catalisador contendo paládio. Como no caso acima, se as arilas dibromadas e diboronadas forem iguais, o acoplamento fornecerá um homopolímero, mas se forem diferentes, será obtido um copolímero perfeitamente alternado, porque as arilas dibromadas ou diboronadas não homopolimerizam. É necessário ressaltar que a polimerização ocorre homogeneamente

para todos os monômeros, respeitando a estequiometria do catalisador contendo paládio, que se disponibiliza novamente a cada ciclo [1].

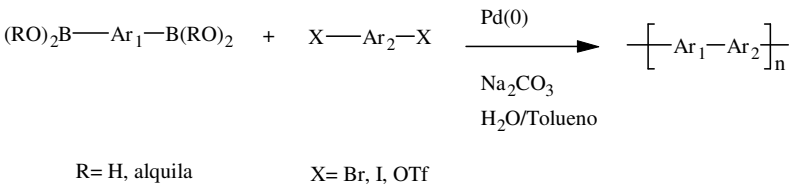


Figura 10: Representação esquemática do acoplamento Suzuki.

O esquema representado na Figura 10 mostra o primeiro acoplamento de Suzuki publicado na literatura, o qual ocorre através do acoplamento cruzado entre ácidos organoborônicos e haletos, catalisados através de paládio. Desenvolvimentos realizados neste acoplamento alargaram as possibilidades de síntese, de forma tal que, esta reação não é mais restrita a arilas, mas inclui alquilas, alquenilas e alquinilas e trifluoboratos de potássio e organoboratos ou ésters de boronatos podem ser usados no lugar dos ácidos borônicos [1,56].

No mecanismo de Suzuki temos que o ácido borônico deve ser ativado através de uma base. Esta ativação melhora a polarização do ligante orgânico, facilitando a transmetalização. Ao final do processo, o catalisador de Pd volta ao meio reacional.

Devido a sua estabilidade, facilidade de preparação e baixa toxicidade dos ácidos borônicos, têm-se aplicado largamente o acoplamento de Suzuki. A Figura 11 representa, em termos gerais, todo o mecanismo envolvido.

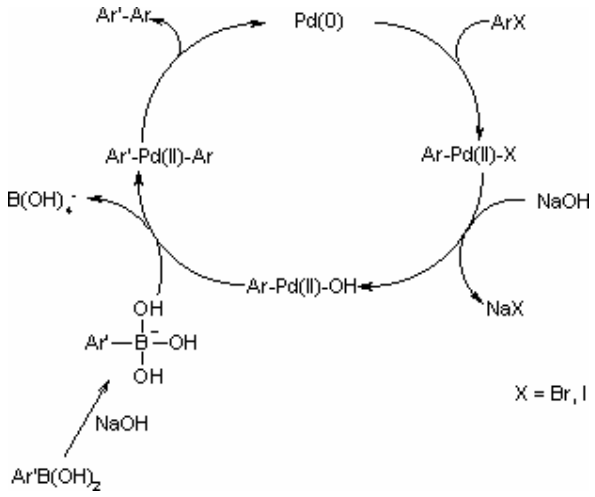


Figura 11: Representação geral do acoplamento Suzuki [82] .

As polimerizações via reações de Wittig (Figura 12), Gilch (Figura 13) e Knoevenagel (Figura 14) possibilitam o acoplamento carbono-carbono por meio de duplas ligações. A reação de Wittig utiliza uma ilida como carbânion. Gilch tem sido amplamente utilizada, porém possui a limitação de sintetizar apenas homopolímeros ou copolímeros estatísticos. Como vantagem, a polimerização de Gilch forma majoritariamente *trans* alquenos (a forma *trans* é preferida pois a *cis* quebra a conjugação) e seus monômeros são de mais fácil obtenção com sínteses de alto rendimento. Polímeros obtidos via reação de Knoevenagel diferenciam-se deste grupo por apresentar a substituição de um hidrogênio por um grupamento ciano na ligação vinilênica [1].

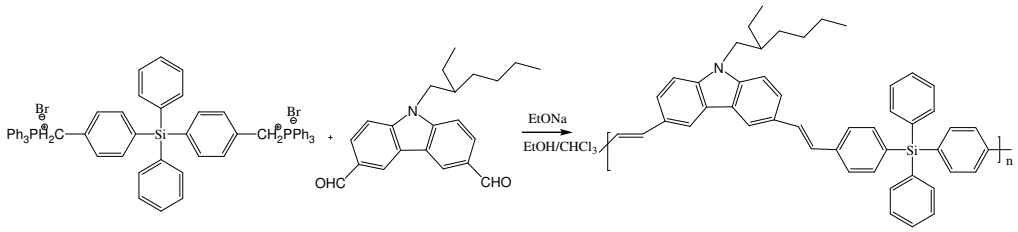


Figura 12: Polimerização via reação de Wittig: homopolímeros e copolímeros alternados ou estatísticos.

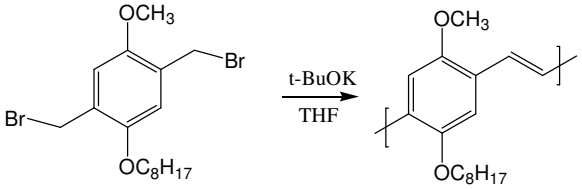


Figura 13: Polimerização via reação de Gilch: homopolímeros ou copolímeros estatísticos.

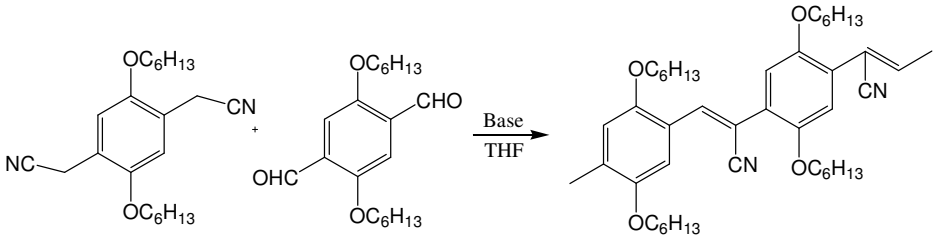


Figura 14: Polimerização via reação de Knoevenagel: homopolímeros ou copolímeros estatísticos.

1. 2 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS

1.2.1 MOMENTO DE TRANSIÇÃO DE DIPOLO

Todas as propriedades macroscópicas de um sistema orgânico podem ser deduzidos se a função de onda do sistema for conhecida, esta é obtida através da resolução da Equação de Schrödinger (1):

$$\mathrm{H}\psi = E\psi \tag{1}$$

Onde *H* representa o operador Hamiltoniano, que é a soma de vários operadores de energia do sistema. Tratando-se de moléculas, o operador Hamiltoniano consiste de operadores de energia eletrônica, H_e, operadores de energia cinética nuclear e energia potencial, H_n, e interação núcleo-elétron, H_{NE}. Dessa maneira, ψ é uma função das coordenadas eletrônicas $\mathbf{r}_i$ e das coordenadas nucleares $\mathbf{Q_k}$, enquanto que o operador de momento de dipolo elétrico ($\vec{M}$) é usado similarmente ao momento de dipolo elétrico clássico definido por duas cargas (+q e -q), pela distância $\vec{r}$, e:

$$\vec{M} = \vec{q} \times \vec{r} \tag{2}$$

Como moléculas orgânicas podem ser consideradas como sistemas multi-eletrônicos, então, o momento dipolo é relacionado como a soma sobre todos os números de elétrons *i*: $\sum e\mathrm{r_i}$, com *e* sendo a carga de 1 elétron. Segundo a teoria quântica, o momento de transição dipolo pode ser expresso através da Equação 3:

$$\left\langle M_{ul} \right\rangle = \left\langle \psi_u^T \middle| \vec{M} \middle| \psi_l^T \right\rangle \tag{3}$$

Onde $\vec{M}$ é o operador do momento de dipolo, ψ_u^T e ψ_l^T representam os auto-valores dos estados fundamentais e excitados, respectivamente [82-85].

Muitas das formulações dos estados moleculares eletrônicos trabalham apenas com o movimento vibracional e eletrônico, uma vez que as energias rotacionais são relativamente pequenas. O tratamento das transições vibrônicas é geralmente realizado com a aproximação *BO* adiabática. Esta aproximação baseia-se no fato de que existe uma larga disparidade entre as massas nucleares e eletrônicas, de forma que os elétrons apresentam uma resposta instantânea a qualquer modificação na configuração do núcleo. O termo adiabático pode ser compreendido se for considerado o movimento das posições relativas do núcleo como performance do trabalho na forma da molécula sem o acompanhamento de perda ou ganho de energia eletrônica através do campo de radiação. Segue-se que na aproximação *BO*, duas superfícies energéticas potenciais de dois estados eletrônicos diferentes não apresentam intersecção.

A função de onda eletrônica é, portanto, calculada usando as posições nucleares instantâneas, enquanto o movimento do núcleo é considerado dentro de um potencial dado pela energia eletrônica, a qual é função da configuração nuclear. Como resultado, as funções de onda vibrônicas moleculares ψ_j são dadas pelo simples produto dado pela Equação (4):

$$\psi_j\,(r_i, Q_k) = \phi_j(r_i, Q_k)\; x\; Q_k \tag{4}$$

Onde $\phi_j(r_i, Q_k)$ é a função de onda eletrônica que satisfaz o autovalor da Equação (5):

$$[H_E(r_i) + H_{NE}\,(r_i, Q_K)]\,\phi_j(r_i, Q_K) = E_j(Q_K)\,\phi_j(r_i, Q_K) \tag{5}$$

Com os termos E_j sendo os auto-valores e os termos $\chi(\mathbf{Q}_K)$ são as funções de onda nucleares:

$$[E_j(\mathbf{Q}_K) + H_N(\mathbf{Q}_K)]\,\chi(\mathbf{Q}_k) = E_j\chi(\mathbf{Q}_k) \tag{6}$$

As funções de onda $\phi_j(r_i, Q_K)$ e $\chi(\mathbf{Q_K})$ ainda não são autovalores de $H_E + H_{NE} + H_N$ desde que os efeitos de $H_N(\mathbf{Q}_K)$ em ϕ_j sejam negligenciados. Com esta aproximação, a energia total de um estado vibrônico molecular é, simplesmente a soma das energias eletrônicas e vibracionais. Mesmo se a aproximação adiabática é válida, a função de onda nuclear não descreve os estados dos osciladores harmônicos, e suas formas funcionais dependem do estado eletrônico. Ao contrário do que foi dito, é de prática comum - pelo menos para cálculos de ordem de magnitude – expandir o potencial na Equação de Schrödinger (Equação 1) para uma segunda ordem na substituição para o equilíbrio. Esta

aproximação negligencia o acoplamento da energia cinética nuclear entre os vários estados vibrônicos e é, então, apenas válida se a superfície de potencial eletrônico $E_j(\mathbf{Q}_K)$ for bem separada de todas as outras superfícies. Para o caso de estados degenerados ou próximos a degenerescência, a aproximação adiabática falha completamente desde que o elemento de matriz vibrônica não seja considerada relativamente pequena para a diferença entre as energias E_j-E_i. De fato, transições não-radiativas em moléculas isoladas são uma manifestação direta na quebra da aproximação BO.

$$\upsilon_{ij} \equiv \langle \psi_i \, / \, H_N \, / \, \psi_j \, \rangle \quad \text{onde j} \neq \text{i} \tag{7}$$

A função de onda total é quebrada em partes eletrônicas, nucleares e sua função spin, de forma que o momento de dipolo de transição pode ser expresso pelo produto de suas respectivas funções de onda eletrônica ψ, vibracional χ, e spin eletrônico, que correspondem a configuração molecular no estado fundamental e excitado [84-86].

$$\vec{M}_{ul} = \left\langle \psi_u \left| \vec{M} \right| \psi_l \right\rangle \times \langle \chi_u \, | \, \chi_l \rangle \times \langle S_u \, | \, S_l \rangle \tag{8}$$

Para a equação do momento de transição ($\vec{M}_{ul}$), o vetor $\vec{M}$ expressa o momento de dipolo elétrico, cujas componentes cartesianas $\sum ex_i$, $\sum ey_i$ e $\sum ez_i$, onde o subscrito *i* refere-se a um elétron em particular na molécula e a soma é efetuada sobre todos os elétrons da molécula [83].

A probabilidade de transição entre dois estados eletrônicos é proporcional ao quadrado do momento de transição:

$$P_{ul} \propto \left| \left\langle \vec{M}_{ul} \right\rangle \right|^2 = \left| \left\langle \psi_u^T \left| \vec{M} \right| \psi_l^T \right\rangle \right|^2 \tag{9}$$

Desde que o operador do momento de dipolo trabalha apenas com as funções eletrônicas espaciais, quando a aproximação de Born-Oppenheimer é aplicada a Equação 9, temos a Equação 10:

$$P_{ul} \propto \left| \left\langle \psi_u \left| \vec{M} \right| \psi_l \right\rangle \right|^2 \times \left| \langle \chi_u \, | \, \chi_l \rangle \right|^2 \times \left| \langle S_u \, | \, S_l \rangle \right|^2 \tag{10}$$

A transição será proibida se um dos termos da equação for igual a zero. Da Equação 10, derivam-se as 4 regras de seleção para as transições eletrônicas [83-86].

1.2.2 REGRAS DE SELEÇÃO

Um estado eletrônico é caracterizado por certas propriedades básicas, tais como sua energia e sua multiplicidade. Essas propriedades básicas conduzem a importantes regras de seleção que influenciam a probabilidade de transição entre os diferentes estados eletrônicos:

Multiplicidade: Moléculas orgânicas apresentam um pareamento dos seus elétrons em seu estado eletrônico fundamental. Se um elétron π é excitado sem mudança no spin, o estado eletrônico resultante também será um estado singleto, enquanto que, se uma inversão em seu spin ocorrer durante a excitação, o seu estado excitado resultante será um estado tripleto. Os termos singleto e tripleto referem-se a multiplicidade do estado eletrônico de spin, o qual descreve seu grau de degenerescência na ausência de um campo magnético. *As transições entre dois estados eletrônicos de multiplicidades diferentes são sempre proibidos pela regra de multiplicidade*.

Simetria: As transições entre estados eletrônicos de simetrias diferentes são proibidos, e esta regra de seleção influencia a probabilidade de transição entre os diferentes estados eletrônicos.

Paridade: Em moléculas simétricas centrais, os estados são divididos em pares (g = gerade) e ímpares (u = ungerade), dependendo de ambas as funções de onda eletrônica simétricas ou antisimétricas com respeito a reflexão ao seu centro de gravidade. A regra de seleção de paridade, a qual é um caso especial da regra de seleção de simetria, é que as transições de dipolo elétrico entre estados de mesma paridade são proibidos.
De acordo com esta regra de seleção, as transições do estado fundamental pareado (^1A_g) para os estado excitados de paridade ímpar (^1A_u) são permitidas, mas apenas aqueles para estados eletrônicos excitados de paridade par (g) são proibidas [83,87-88].

1.2.3 O PRÍNCIPIO DE FRANCK-CONDON

Uma consequência imediata da aproximação de Born-Oppenheimer é de que a transição eletrônica em uma molécula ocorre tão rapidamente que o núcleo não altera sua posição imediatamente após a transição eletrônica. Isto é conhecido como princípio de Frank-Condon [83-88].

O diagrama de coordenadas de configuração mostrada na Figura 15 representa, de forma monodimensional, as superfícies de energia potencial associadas a determinado estado eletrônico.

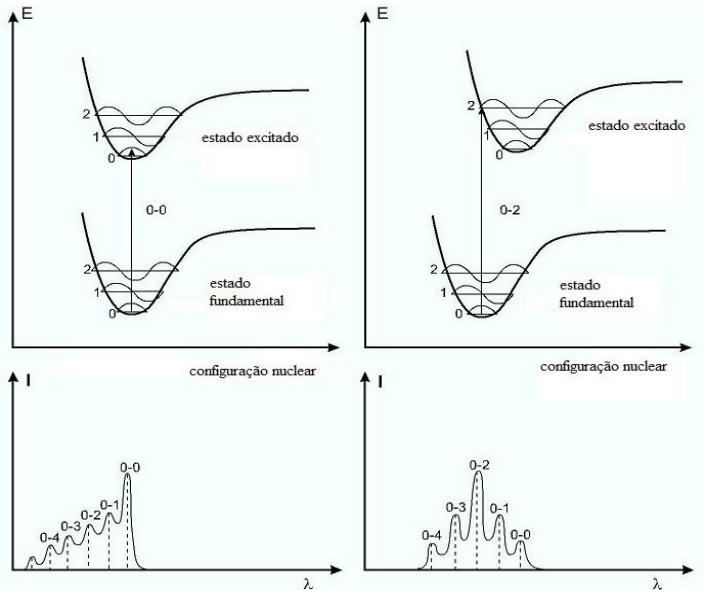


Figura 15: Representação do diagrama de energia potencial, mostrando as funções de onda para os estados fundamental e excitado [84].

Como as transições ocorrem em $\leq 10^{-15}$s quando comparado aos 10^{-13}s dos movimentos nucleares, muitas das transições eletrônicas estarão finalizadas antes que o núcleo possa alterar suas relações espaciais. O conjunto das bandas vibrônicas de um sistema de absorção é referido como um conjunto de Frank-Condon, e seu máximo corresponde ao máximo Franck-Condon. Isto se aproxima da posição da mais intensa banda de absorção vibrônica, e se, mais tarde a transição 0-0 for como a absorção $S_1 \leftarrow S_0$, isso indicará que a configuração eletrônica nuclear de um estado eletrônico excitado possui uma configuração similar a seu estado fundamental [84-88].

Os processos fotofísicos que ocorrem a partir da absorção e emissão são melhores visualizados através do diagrama de Jablonski, mostrado na Figura 16 [83].

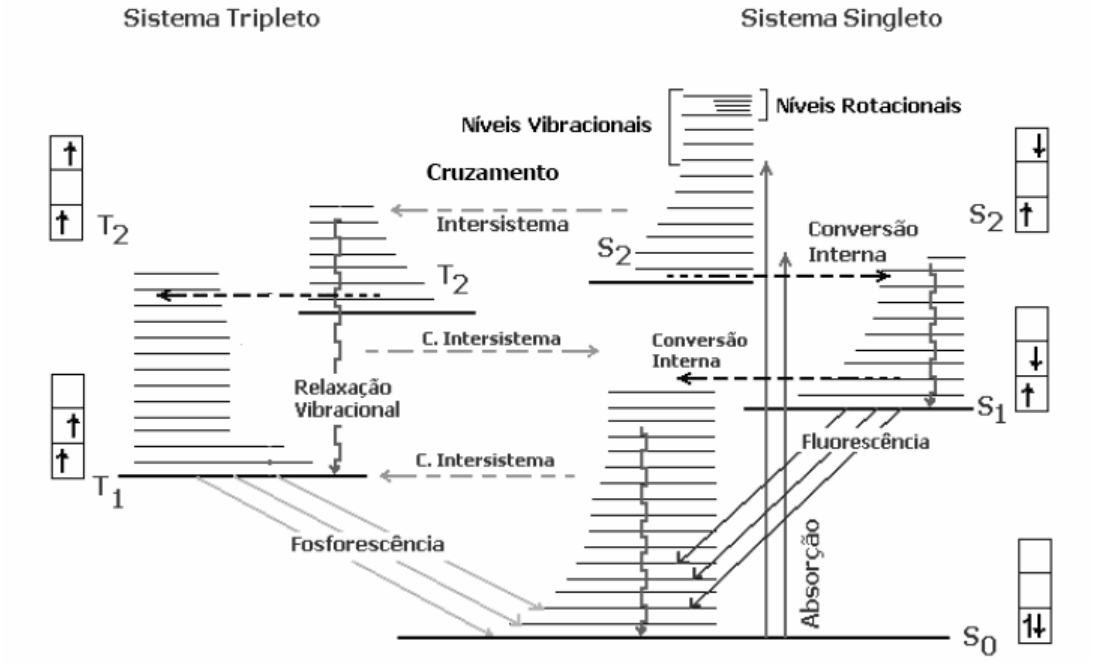


Figura 16: Representação do Diagrama de Jablonski. Adaptada de [83].

A Figura 16 nos mostra que logo após a absorção de um fóton, os elétrons singleto do estado fundamental da molécula são excitados para um estado eletrônico de maior energia, com seu spin permanecendo com a mesma multiplicidade. Dependendo da energia do fóton, esta transição pode encerrar-se no primeiro estado singleto excitado (S_1) ou estados excitados S_n de maior energia. O estado singleto, junto com o primeiro e segundo estado excitado são definidos por S_0, S_1 e S_2, respectivamente. Em cada um desses níveis eletrônicos, os fluoróforos podem existir em um número de níveis vibracionais, denotados por 0, 1, 2 ..... As transições entre estados são mostradas como linhas verticais na Figura 16, visando mostrar a natureza instantânea da absorção de luz.

Após a excitação do estado singleto ocorre um processo extremamente rápido chamado de ***conversão interna (CI)***. A conversão interna é um processo não-radiativo entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. Em solução, este processo é seguido de uma relaxação vibracional através do menor estado vibracional do estado eletrônico final. O excesso de energia vibracional pode ser disperso para o solvente através de colisões da molécula no seu estado eletronicamente excitado com as moléculas do

solvente. A conversão interna de S_1 para S_0 é possível, porém, apresenta uma menor eficiência do que a conversão interna de S_2 para S_1, devido a maior diferença energética entre os estados S_1 e S_0 [83-85,88]. A conversão interna é geralmente de maior importância para a emissão. Portanto, a emissão fluorescente geralmente resulta de um estado excitado equilibrado termicamente, ou seja, o estado vibracional de menor energia de S_1 [83-86,88].

Moléculas no estado S_1 podem também, através de conversão de spin, atingir o primeiro estado tripleto, T_1. A emissão do T_1 geralmente é deslocada para o vermelho (baixa energia) relativa a fluorescência. A conversão de S_1 para T_1 é denominada de **cruzamento intersistemas (CIS)** e, trata-se de uma transição não-radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos com diferentes multiplicidades. Como exemplo temos que uma molécula excitada do seu estado fundamental para o primeiro estado singleto eletronicamente excitado pode mover-se para o nível isoenergético tripleto, e a relaxação vibracional o leva ao menor estado vibracional T_1; como consequência temos que as constantes de velocidade para a emissão tripleto são de ordens de magnitude muito menores do que a fluorescência. O cruzamento entre estados de diferentes multiplicidades é proibido pelas regras de seleção, no entanto, o acoplamento spin-órbita torna-o possível. Esse acoplamento provocará uma sobreposição entre as funções de onda do estado singleto excitado e as do estado tripleto, permitindo assim uma transferência de energia entre essses estados [86-88].

De acordo com Hundt's a configuração eletrônica com a maior multiplicidade de spin é a mais estável. Por esta razão, o estado triplete possui menor energia que o seu respectivo estado singleto. Devido a este fator, cerca de 75% dos elétrons excitados singletos migram para o estado tripleto [88].

1.2.4. O ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA

À temperatura ambiente, muitas das moléculas estão em seu estado eletrônico fundamental ocupando o nível vibracional mais baixo, e a partir da absorção de luz estas moléculas são elevadas a seu estado eletrônico excitado. A excitação pode fazer com que a molécula atinja qualquer um dos sub-níveis vibracionais associados a cada estado eletrônico. Como a energia é absorvida em *quantas* discretos, isto resulta em uma série de bandas de absorção distintas.

Muitos compostos possuem uma banda de absorção ampla (exceto para aquelas nos quais os níveis rotacionais são restritos – HAC). Após a absorção de energia e a promoção para um nível vibracional de um estado eletronicamente excitado, a molécula irá, rapidamente, perder o excesso de sua energia vibracional através da colisão e decaimento para um nível vibracional mais baixo no estado eletronicamente excitado. Além disso, praticamente todas as moléculas que ocupam um estado eletronicamente excitado, podem, através de conversão interna, passarem do nível vibracional mais baixo de um estado superior para um nível vibracional elevado de um estado vibracional mais baixo, que possui a mesma energia. Vale lembrar que temos, novamente, a perda de energia durante este processo. A partir deste estado a molécula poderá retornar para qualquer um dos níveis vibracionais no estado fundamental, emitindo o excesso de sua energia como fluorescência

Nos estados singletos excitados, o éxciton que se encontra no orbital excitado é pareado (com spin oposto) ao éxciton no orbital fundamental, de forma que, o retorno do elétron excitado para o seu estado fundamental é um processo permitido por spin e ocorre rapidamente com a emissão de um fóton.

A eficiência quântica fluorescente molecular, q_{FM}, pode ser definida como a relação entre o número de fótons fluorescentes emitidos pelo sistema em solução diluída para o número de moléculas excitadas dentro do S_1, ou seja o número de fótons absorvidos. O espectro de fluorescência molecular F(v) é então, definido como a intensidade quântica fluorescente com frequência v, normalizada através da integração dada na Equação 19:

$$q_{FM} = \int_0^\infty F(v)\, dv \tag{19}$$

Um estudo mais detalhado do diagrama de Jablonski mostra que a energia de emissão é tipicamente menor do que a de absorção. Então, a fluorescência ocorre tipicamente sob baixas energias ou longos comprimentos de onda. A perda de energia entre a excitação e a emissão é observada universalmente para todas as moléculas fluorescentes em solução. Uma causa comum para o deslocamento do sinal é o rápido decaimento do menor nível energético de S_1. Portanto, os fluoróforos geralmente decaem para os níveis vibracionais mais altos do estado S_0, resultando em grande perda de energia de excitação pela termalização do excesso de energia vibracional [83-87].

Outra propriedade fluorescente é de que o mesmo espectro de emissão fluorescente é, geralmente, observado de maneira independente a seu λ_{exc}, isto é conhecido como a regra de Kasha. Com a excitação para níveis eletrônicos e vibracionais mais elevados, o

excesso de energia é rapidamente dissipado, conduzindo o fluoróforo a seu estado vibracional S_1 mais baixo. Esta relaxação ocorre com cerca de 10^{-12}s e supõe-se como sendo o resultado de uma forte sobreposição entre numerosos estados de energia semelhante. Devido a esta rápida relaxação, o espectro de emissão é, usualmente, independente do λ_{exc} [87].

A transição fluorescente $S_1 \rightarrow S_0$ é basicamente o processo inverso da transição de absorção $S_1 \leftarrow S_0$, de forma que temos o espectro de emissão como a imagem espectral do espectro de absorção. Isso ocorre devido a excitação eletrônica não alterar, de maneira plausível, a geometria nuclear do átomo. Ou seja, o espaçamento dos níveis de energia vibracionais do estado excitado é similar ao do estado fundamental. A simetria envolvida neste caso é o resultado de várias transições que estão envolvidas em ambas as emissões e absorções e as similaridades apresentadas pelos níveis vibracionais de S_0 e S_1. Um teste rigoroso para a regra de imagem especular requer que o espectro de absorção e emissão sejam apresentados nas unidades apropriadas. A relação de simetria deve existir entre o espectro modificado:

$$\varepsilon(\overline{\upsilon}) \; e \; \frac{F(\overline{\upsilon})}{\overline{\upsilon^3}} \tag{20}$$

Com $\varepsilon(\bar{v})$ como o espectro de absorção e $F(\bar{v})$ sendo o espectro de absorção sob o incremento do número de onda $\bar{v}$.

Muitas exceções são encontradas para a regra da imagem espectral, sendo que tais situações ocorrem devido a diferentes arranjos geométricos do núcleo no estado eletrônico excitado quando comparado ao estado fundamental. O deslocamento nuclear pode ocorrer prioritariamente para a emissão, em função do relativo longo tempo de vida do estado S_1, tempo longo o suficiente para permitir o movimento nuclear seguido do processo quase que instantâneo de absorção. Em alguns hidrocarbonetos aromáticos cíclicos, isto pode indicar que alguns anéis são mais planares no estado excitado, resultando em um espectro de emissão muito mais estruturado do que o de absorção [84-87].

Outra exceção à regra da imagem espectral pode ser explicada em termos de formação de agregados. O fenômeno de agregação ocorre da interação entre dois monômeros através de dimerização física ou através de um processo de dimerização química, no qual ocorre uma interação dos estados eletrônicos fundamentais que comprimem o agregado. Esta agregação cria um potencial de interação que induz uma

distribuição entre os estados eletrônicos excitados iniciais dos monômeros entre dois níveis eletronicamente excitados distintos com simetrias diferentes, tal fenômeno pode ser visualizado na Figura 17 [83,84].

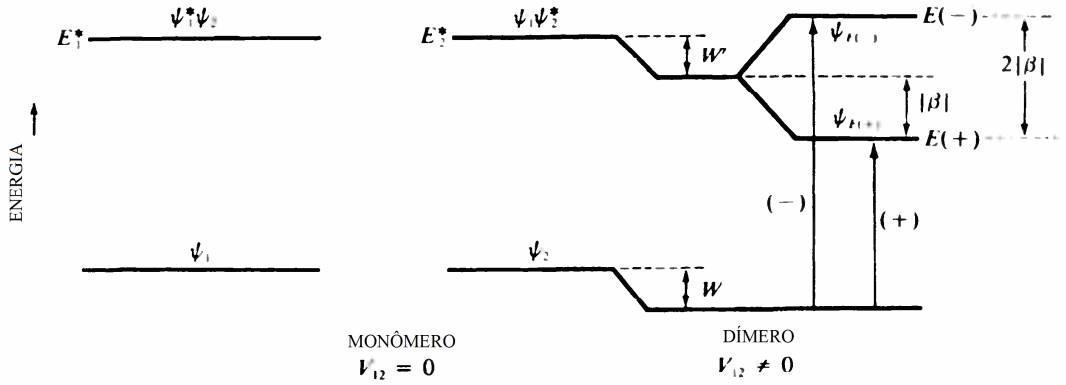


Figura 17: Divisão da banda excitônica e deslocamento da energia provocados pela formação de dímeros físicos. O estado do dímero $\psi_{E(+)}$ é de menor energia quando $\beta < 0$. A Figura também mostra as duas transições óticas possíveis para o dímero [84].

As interações entre cromóforos no estado excitado, também podem causar desvios na regra da imagem especular. Por exemplo citamos o espectro de emissão do antraceno em dietilanilina, no qual a emissão estruturada em curtos comprimentos de onda é a imagem espectral do processo de absorção, enquanto que a emissão não-estruturada em curtos comprimentos de onda ocorre devido a formação de um complexo de transferência eletrônica entre o estado excitado do antraceno e a dietilanilina. Estes complexos do estado excitado são chamados de *exciplexos* [83-88].

1.2.5 TEMPO DE VIDA FLUORESCENTE

Em um sistema real, existem transições radiativas e transições não-radiativas ocorrendo entre diferentes estados excitados. A Figura 18 mostra uma versão simplificada das transições de população que podem ocorrer entre níveis singletos e tripletos. As transições vibrônicas não estão representadas, visando uma maior simplificação do processo.

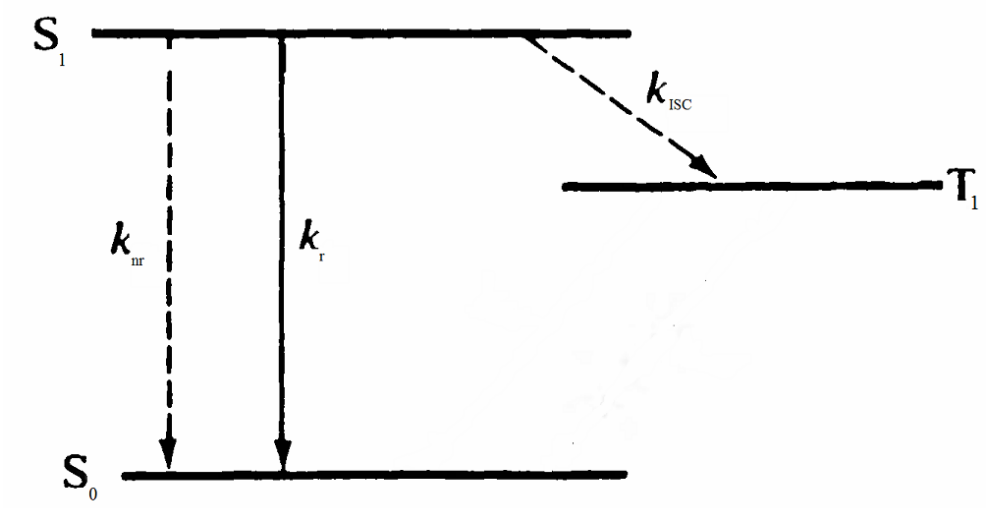


Figura 18: Representação das transições de depopulação do estado singleto excitado S_1[84].

As velocidades de transição k para a depopulação do estado S_1 ocorrem através de diferentes canais, onde:

k_r velocidade de transição radiativa (fluorescência)

k_{nr} velocidade de transição não-radiativa (emissão de fóton)

k_{ISC} transição inter-sistemas ($S_1 \rightarrow T_1$)

Nos sistemas reais, todas essas transições ocorrem simultaneamente e o tempo de vida fluorescente τ_F medido experimentalmente é definido como o recíproco da soma de todos as velocidades de transição envolvidas no processo, conforme descrito pela Equação 21:

$$\tau_F = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{ISC}} \qquad (21)$$

a qual é diferente do tempo de decaimento radiativo τ_r ($\tau_R = \frac{1}{k_R}$). Dessa maneira, o rendimento quântico fluorescente, descrito na Equação 21, é [83,84,86]:

$$\phi_F = \phi^* \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_{ISC}} = \phi^* \frac{\tau_F}{\tau_r} \tag{22}$$

As probabilidades absolutas das transições eletrônicas dependem dos tipos dos estados eletrônicos envolvidos e determinam a intensidade total das bandas de absorção correspondentes. As transições eletrônicas possíveis são, também, possíveis na emissão, e existe uma relação direta entre a probabilidade da emissão fluorescente de uma maneira e o coeficiente molecular de extinção da banda de absorção correspondente de outra. Primeiramente, precisamos considerar a cinética do processo de emissão fluorescente. Suponha que um número de moléculas, n_o, tenham sido excitadas de um estado particular, sob condições nas quais apenas um caminho para seu decaimento seja possível para a emissão de luz. A probabilidade de que uma dessas moléculas emitirá luz e retornará ao menor estado é independente da presença de outras moléculas excitadas e também a qualquer tempo, t, o número de moléculas emitidas por segundo é proporcional ao número, n, presente a qualquer tempo, ou seja:

$$\frac{dn}{dt} = -k_f n \tag{23}$$

A integração da Equação (23) leva a Equação (24):

$$n = n_0 e^{-k_r t} \tag{24}$$

A velocidade de emissão de luz, Q, é dado por:

$$Q = -\frac{dn}{dt} = k n_0 e^{-k_r t} = Q_0 e^{-k_r t} \tag{25}$$

Então a intensidade de fluorescência decai exponencialmente. O termo tempo de vida radiativa de fluorescência, τ_r é definido por:

$$\tau_r = \frac{1}{k_f} \tag{26}$$

e este é o tempo requerido pelo decaimento de 1/e de seu valor inicial. O parâmetro k_f é a constante de velocidade de primeira ordem para o processo de emissão fluorescente.

Um grande variedade de fórmulas foram derivadas para relacionar tempo de vida, τ_r, para o coeficiente de extinção. O modelo mais simples usado é (considerando-se μm^{-1}):

$$\frac{1}{\tau_r} = 2900\, n^2 \nu_0^2 \int \varepsilon\, dv \quad (\tau_r \text{ está considerado em } s) \tag{27}$$

onde a integral representa a área sob a curva do ε x λ, ν_o é o comprimento de onda do máximo de absorção, e n é o índice de refração do solvente. Para muitos propósitos, esta equação fornece um valor extremamente preciso para τ_r. Um versão mais complexa é a recomendada por Förster:

$$\frac{1}{\tau_r} = 2900 n^2 \int \frac{(2\nu' - \nu)^3}{\nu}\, dv \tag{28}$$

no qual ν' é o número de onda do ponto de simetria espectral entre as bandas de absorção e de emissão. A fórmula de Förster foi corrigida para a assimetria da banda de absorção mas assume uma relação de imagem espectral com a banda de fluorescência. Birks e Dyson [83] introduziram mais tarde uma equação mais refinada válida quando não existe uma imagem espectral, e também considera a dispersão do solvente. Isto requer a integração a ser carregada sob o espectro de emissão fluorescente assim como o espectro de absorção. A equação de Birks-Dyson pode ser descrita em unidades de μm^{-1} como:

$$\frac{1}{\tau_r} = 2880 \frac{g1}{gu} \times \frac{n_{f^3}}{n_a} \times \frac{\int F dv}{\int F \nu^{-3} dv} \times \int \frac{\varepsilon dv}{\nu} \tag{29}$$

onde g_1 e g_u são as multiplicidades para os estados fundamental e excitado, desta forma g_1/g_u é a unidade para a transição singleto-singleto que origina a fluorescência, n_f e n_a são os índices de refração do solvente sob as bandas de absorção e fluorescência, F é a intensidade de fluorescência no número de onda v.

A Equação 29 pode ser derivada a uma fórmula mais simples. Então, as alturas de meia-banda efetivas (Δν) de muitas bandas de absorção na região do visível e visível próximo são, a temperatura ambiente, na ordem de 0,2-0,5 μm^{-1}, considerando-se 0,3 μm^{-1} como média. Nós podemos arredondar $\int \varepsilon dv$ para aproximadamente 0,3 μm^{-1}, onde o ε_{max} é o coeficiente de extinção máximo da banda de absorção. Com n^2 aproximadamente 2, e

escolhendo 2,5 μm^{-1} como o centro da escala espectral de maior interesse, nós obtemos pela substituição na Equação 30:

$$\frac{1}{\tau_r} \sim \quad 10^4 \, \varepsilon_{max} \tag{30}$$

Desta forma, um composto com forte absorção (como um corante, por exemplo) com ε_{max} cerca de 10^{-5} deveria ter um tempo de vida na ordem de 10^{-9} s.

Deve-se notar que os tempos de vida calculados até aqui são os tempos de vida radiativos, ou seja, os tempos de vida observados na ausência de todos os outros processos, pelos quais a molécula retorna ao seu estado fundamental. Os tempos de vida observados são quase sempre menores do que os calculados devido a competição entre os processos não-radiativos. O tempo de vida radiativo da molécula em seu estado singleto de menor energia é um dos fatores fundamentais que governam a intensidade de fluorescência observada em solução a temperatura ambiente. Se o tempo de vida for excepcionalmente longo, existe uma grande chance dos processos não-radiativos competirem com sucesso com os processos radiativos que originam a fluorescência, e a intensidade deste último deverá ser menor [83-88].

1.2.6 O ESTADO TRIPLETO

Na maioria das situações todas as moléculas orgânicas possuem um estado fundamental onde todos os elétrons estão pareados. Dois elétrons ocupando o mesmo orbital devem, pelo princípio de exclusão de Pauli, possuir spins opostos e como resultado sua multiplicidade é 1. No entanto, quando um desses elétrons é promovido para um orbital superior, seu spin deve permanecer orientado no mesmo sentido ou então em direção oposta em relação ao elétron que permaneceu no estado fundamental. Se os elétrons se orientarem paralelamente, a multiplicidade resultante será 3, e seu vetor poderá assumir valores de +1, 0, -1, quando o sistema for posicionado sob um campo magnético. Os três valores do número quântico de spin correspondem então aos três componentes de diferente energia e então a molécula é dita como estando no estado *tripleto*. O grau de separação das três componentes do estado tripleto na ausência do campo magnético depende do acoplamento entre o spin e os movimentos orbitais e o último ainda depende das massas dos átomos na molécula. Com um átomo leve, o acoplamento será menor e o estado

tripleto irá se comportar como se estivesse em um estado simples, na ausência de campos externos.

Em geral, a multiplicidade do estado é dado por 2n +1, onde *n* é o número de elétrons desemparelhados. Como quase todas as moléculas possuem elétrons pareados em seu estado fundamental, elas tem multiplicidade 1 e são chamadas de estado singleto. No entanto, existem moléculas com números pares de elétrons em seu estado fundamental que possuem 2 elétrons desemparelhados ocupando diferentes orbitais. A mais importante dessas moléculas é o oxigênio molecular, que possui um estado triplete como estado fundamental.

O fato de que o elétron excitado para um orbital superior pode ter seu spin alinhado na mesma ou direção oposta em relação a seu estado fundamental significa que cada tipo de excitação pode, a princípio, dar origem a dois tipos de estado excitado, o singleto e o tripleto.

As transições radiativas entre estados de diferentes multiplicidades, entre singletos e tripletos, são teoricamente proibidos. Na prática, estas transições ocorrem devido ao acoplamento spin-órbita, porém apresentam uma probabilidade extremamente baixa quando comparada com as transições singleto-singleto ou tripleto-tripleto. Baixa probabilidade de transição significa que a banda de absorção será fraca e o tempo de vida radiativa da transição reversa será mais longa. Desta forma, enquanto o tempo de vida radiativo de um estado singleto de baixa energia para uma transição fortemente permitida (transições $\pi \rightarrow \pi^*$) é da ordem de 10^{-9}-10^{-8} s, e mesmo para a transição singleto-singleto menos provável (transições $\pi^* \rightarrow n$) raramente excedem 10^{-6}s, o tempo de vida radiativa da transição do nível triplete mais baixo para o estado fundamental é raramente menor do que 10^{-4}s, e para muitas moléculas é considerada maior do que 1 s. O termo fosforescente é empregado sempre que a transição envolve estados de multiplicidades diferentes. Isto o distingue das transições fluorescentes do estado singleto para o estado fundamental. Em função de seu extraordinário longo tempo de vida, as moléculas no estado tripleto podem perder facilmente sua energia através de processos não-radiativos, ou seja, eles são extremamente suscetíveis a colisões com moléculas de solventes em sistemas fluidos, ou com o encontro de moléculas do soluto. Moléculas como o oxigênio molecular, são particularmente efetivas na remoção da energia de excitação do estado triplete e agem mesmo sob baixíssimas concentrações. Por estas razões a fosforescência a partir de soluções sob temperatura ambiente é raramente observada. Através da dispersão da substância em um meio rígido e/ou através de seu congelamento a baixas temperaturas, a

velocidade dos processos não-radiativos é reduzido consideravelmente, sendo a fosforescência observada com alta intensidade nestas condições.

A população do nível triplete pela absorção direta de luz na banda de absorção singleto-tripleto é claramente um processo difícil de ser executado experimentalmente devido a esta banda ser muito fraca. Existe, porém, para muitas substâncias, um método muito mais eficaz de popular o nível tripleto, que é através da absorção de luz através do primeiro estado singleto excitado e seu mecanismo envolve o *cruzamento intersistemas*, o qual é proibido por spin. No entanto, ele é facilitado pelo *acoplamento spin órbita* (*SO*) [83-86].

A magnitude do acoplamento spin-órbita em um átomo aumenta com o número atômico *Z*. A intensidade relativa (f_M) é observada como sendo inversamente proporcional a 50^a potência de *Z*. Para os hidrocarbonetos aromáticos, os quais contêm apenas átomos leves de baixo *Z* (H = 1, C = 6), o acoplamento spin-órbita é pequeno, e para as transições T_1-S_0 o fator de proibição por multiplicidade $f_M \approx 10^8$. O acoplamento spin-órbita em uma molécula aromática aumenta pela substituição de átomos de alto número atômico, reduzindo assim f_M e aumentando a probabilidade das transições tripleto-singleto [85].

1.2.7 ESPECTRO FLUORESCENTE ATRASADO

Cada uma das transições radiativas $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$ origina uma emissão característica que serve de identificação do estado excitado correspondente e fornece uma base para classificar a emissão em relação ao processo pelo qual o estado excitado foi produzido. Pode-se empregar o termo geral fluorescência para toda a emissão originária da transição $S_1 \rightarrow S_0$ e o termo fosforescência é empregado para àquela originária da transição $T_1 \rightarrow S_0$ [85].

Existem inúmeras maneiras na qual o estado S_1 pode ser populado e estes dão origem a diferentes tipos de fluorescência. O modo mais simples é aquele produzido pela excitação da molécula do seu estado fundamental através da absorção de luz, permanecendo em seu estado S_1 por um tempo médio igual ao seu tempo de vida, decaindo então para seu estado fundamental através da transição $S_1 \rightarrow S_0$. Esta emissão é chamada de *fluorescência imediata*. Inúmeros são os processos nos quais uma molécula pode passar do estado singleto excitado para o estado tripleto. Estes processos também resultam em uma

emissão característica de uma transição $S_1 \rightarrow S_0$, porém com um tempo de vida igual ao do estado S_1. Este tipo de fluorescência é conhecido como *fluorescência atrasada* [88].

Dois tipos de emissão atrasada podem ser observadas, diferindo apenas na distribuição espectral e na dependência da temperatura. A primeira emissão (α) ocorre à temperatura ambiente apresenta uma distribuição espectral idêntica a fluorescência imediata. Com o congelamento da solução, a intensidade da emissão-α decresce, e uma segunda emissão (β), com espectro deslocado para o vermelho aparece com um aumento na sua intensidade a baixas temperaturas.

Na terminologia atual, a emissão-β corresponde a fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$, enquanto a emissão-α termicamente ativada refere-se a fluorescência atrasada do tipo E (tipo eosin). A fluorescência atrasada do tipo E envolve a excitação vibracional de T_1 para um nível isoenergético com S_1 através de um cruzamento inter-sistemas. Ela é observada apenas quando o gap energético $S_1 \leftarrow T_1$, Δ_{ST}, é suficientemente pequeno ou a temperatura é suficientemente alta.

Um segundo tipo de fluorescência atrasada é observada em cristais, soluções rígidas concentradas ou ainda em soluções fluídas de moléculas aromáticas. Estas se referem a fluorescência atrasada do tipo *P* (tipo pireno), sendo que esta ocorre através do aniquilamento tripleto-tripleto:

$$^3M^* + {}^3M^* \rightarrow {}^1M^* + {}^1M \qquad (31)$$

Em soluções rígidas, onde a difusão molecular e a formação de excímero são inibidos, o processo acima gera a fluorescência atrasada do tipo p. Em soluções fluídas, um processo subseqüente:

$$^3M^* + {}^3M^* \rightarrow {}^1D^* \qquad (32)$$

pode ocorrer, conduzindo a fluorescência atrasada *P*. Evidências experimentais mostram que os processos 31e 32 ocorrem simultaneamente em soluções fluídas, além da formação de excímeros e dos processos de dissociação:

$$^1M^* + {}^1M^* \leftrightarrow {}^1D^* \qquad (33)$$

Vários outros tipos de fluorescência atrasada tem sido observadas de sistemas moleculares aromáticos. Entre estes inclui-se:

(a) fosforescência do excímero: o excímero formado no estado tripleto $^3D^*$;
(b) fluorescência atrasada sensibilizada: envolvendo a transferência de energia intramolecular,
(c) recombinação fluorescente e fosforescente: produzida pela recombinação de íons moleculares positivos ($^2M^+$) e elétrons para formar $^1M^*$ e $^3M^*$ [83-88].

1.2.7.1 FLUORESCÊNCIA ATRASADA DO TIPO P

Na ausência de do aniquilamento tripleto-tripleto (baixa [$^1M^*$], baixa intensidade de luz I_0, e⁄ou alta viscosidade do solvente), três processos competem para a excitação $^3M^*$, produzida inicialmente pelo ***CIS*** $S_1 \rightarrow T_1$:

(1) fosforescência (k_{PT});
(2) CIS $T_1 \rightarrow S_0$ (k_{GT});
(3) CIS ativado termicamente $T_1 \rightarrow S_1$ (k_{MT}).

Se q_{FM} é a eficiência quântica fluorescente, a razão do rendimento quântico da fluorescência atrasada E (ϕ_{FM}^E) e fosforescência (ϕ_{PT}) é:

$$\frac{\phi_{FM}^E}{\phi_{PT}} = \frac{q_{FM}\ k_{MT}}{k_{PT}} \tag{34}$$

As duas emissões tem um tempo de decaimento em comum:

$$\tau_T^E = \frac{1}{k_{PT} + k_{GT} + k_{MT}} \tag{35}$$

O processo (3) consiste da ativação térmica do nível vibracional do ponto zero de T_1 através do gap energético Δ_{ST}, seguida do CIS para S_1 (velocidade k'_{MT}) de forma que:

$$k_{MT} = k'_{MT} \exp\left(\frac{-\Delta_{ST}}{kT}\right) \tag{36}$$

Combinando as equações 34 e 36:

$$\frac{\phi_{FM}^{E}}{\phi_{PT}} = \frac{q_{FM}}{k_{PT}} k'_{MT} \exp\left(\frac{-\Delta_{ST}}{kT}\right) \tag{37}$$

O gap energético $T_1 \rightarrow S_1$, Δ_{ST} em hidrocarbonetos aromáticos é normalmente muito largo para a fluorescência atrasada do tipo E excitada termicamente, a ser observada à temperatura ambiente.

1.2.8 FLUORESCÊNCIA NO ESTADO ESTACIONÁRIO E RESOLVIDA NO TEMPO

Os espectros fluorescentes podem ser classificadas em 2 tipos: resolvida no tempo e estacionária. As medidas no estado estacionário são aquelas onde a amostra é iluminada com um feixe de luz constante e a intensidade ou emissão é obtido. Devido a escala de tempo da fluorescência ser da ordem de ns, grande parte das medidas é feita no estado estacionário. Quando a amostra é exposta à luz de excitação, o estado estacionário é alcançado quase que imediatamente.

O segundo tipo de medida, são as resolvidas no tempo, e são usadas para medir o tempo de decaimento. Para estas medidas, a amostra é exposta a um pulso de luz, onde a largura do pulso é menor do que o tempo de decaimento da amostra. A intensidade do decaimento é obtida através de um sistema de detecção de alta velocidade, que permite que a intensidade ou anisotropia sejam medidas no regime temporal de ns [83-88].

1.2.9 FLUORESCÊNCIA POR UP-CONVERSION EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS

A fluorescência por up-conversion em materiais orgânicos tem sido reportadas, na qual a aniquilação triplete-triplete tem sido considerada como um mecanismo proeminente para a fluorescência atrasada por up-conversion pelo mesmo corante O processo de aniquilação tripleto-tripleto é visualizado na Equação 42 [89-92].

$$^{1}T^{*} + {}^{1}T^{*} \rightarrow {}^{1}S^{*} + {}^{0}S \qquad (42)$$

Os princípios da operação do processo de fluorescência por up-conversion bimolecular, são que após a absorção de um fóton na banda Q singleto da molécula de uma porfirina, devido a um efetivo ***CIS*** fortemente realçado pelo acoplamento spin-órbita do centro metálico, o longo estado tripleto da porfirina é altamente populada. Este estado tripleto pode, adicionalmente, ser considerado como uma reserva de estados excitados para subseqüentes transferências de energia. Então, dois níveis de excitação são possíveis. Primeiro, como uma consequência da aniquilação tripleto-tripleto (TTA) entre as moléculas excitadas da porfirina, um dos éxcitons singleto excitados da porfirina retorna ao estado fundamental e a outra é excitada para um estado singleto excitado superior. Isto é seguido por uma efetiva transferência da excitação singlete da porfirina para o estado singleto excitado do emissor azul. Segundo, um canal adicional de fluorescência por up-conversion, compreendendo primeiro a transferência da excitação tripleto da porfirina diretamente para o estado tripleto das moléculas do emissor, seguido novamente por uma TTA efetiva, resultando novamente em um estado singleto excitado no emissor [89-91]. Os processos responsáveis pela fluorescência por *up-conversion* são visualizados na Figura 19.

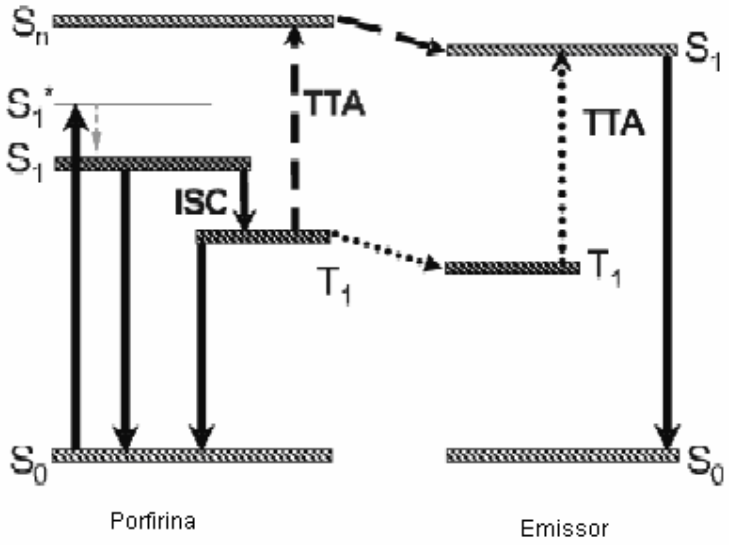


Figura 19: Processos envolvidos na fluorescência por up-conversion de uma molécula orgânica na presença de uma porfirina. Adaptada de [91].

A grande quantidade de exemplos é uma indicação de que a aniquilação tripleto-tripleto causada através da fluorescência bimolecular por up-conversion é um fenômeno universal ao invés de um padrão particular para certas moléculas [89].

Para mencionar uma das muitas aplicações de uma fluorescência por up-conversion eficiente e de fóton de alta energia, seria o seu elegante uso para melhorar a eficiência de células solares [89-91].

2. OBJETIVOS

A pesquisa de polímeros orgânicos, visando a confecção de dispositivos emissores de luz, tem recebido atenção mundial, sendo reforçado pelo enorme investimento oriundo de instituições privadas para o desenvolvimento desse setor. Nos dias de hoje podemos facilmente adquirir polímeros condutores no mercado internacional, porém, a relação custo/beneficio relacionada à aquisição desses materiais não é vantajosa, pois o valor agregado é extremamente elevado. Torna-se imperativo a implementação de tecnologia nacional, tanto no que concerne aos processos de síntese dos polímeros, quanto aos mecanismos envolvidos nos processos fotofísicos.

Dessa maneira, o presente trabalho visa o desenvolvimento e implementação da tecnologia de polímeros emissores de luz em território brasileiro.

Esta Tese está dividida nos seguintes Capítulos:

- O primeiro capítulo trata da caracterização das propriedades fotofísicas de polímeros escalares do tipo polifluorenos e polifluorenos contendo nitrogênio com configuração em ponte utilizando métodos espectroscópicos de fluorescência ultra-rápida à temperatura ambiente e a 77 K, fluorescência atrasada (tipo P) e fosforescência. E, a partir daí correlacionar os resultados obtidos com as estruturas químicas dos polímeros de modo a analisar a influência do aumento sistemático da unidade repetitiva na cadeia polimérica e presença do heteroátomo na cadeia do polifenileno escalar;
- O segundo capítulo visa a determinação das propriedades fotofísicas do primeiro polipireno conectado através das posições 2 e 7, sendo estes determinados através do estudo do efeito da concentração, efeitos solvatocrômicos e formação de blendas com poliestireno (PS). Nesse capítulo foi realizado, também, um estudo fotofísico aprofundado através da técnica de espectroscopia de fluorescência ultra-rápida resolvida no tempo (emissão e tempo de decaimento do estado eletrônico excitado), em soluções e filmes finos à temperatura ambiente.
- O terceiro capítulo, trata da síntese e caracterização de uma molécula simples, o 1,4 –bis(tetraceno–5-il), para aplicação na emergente técnica de fluorescência por up-conversion.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções para as medidas espectroscópicas foram preparadas em atmosfera ambiente, seguindo os procedimentos normais de preparo. Soluções com 10 mg⁄mL de concentração em mTHF foram preparadas para as medidas feitas em filme fino, onde estas foram depositadas em substratos de quartzo através da deposição por rotação em 1000 rpm durante 60s. Após a rotação, o solvente foi evaporado à vácuo durante 24 horas. As espessuras dos filmes foram determinadas através de um analisador de superfícies Dektak e suas espessuras ficaram entre 50 – 80 nm. Para estudos fotofísicos em filmes poliméricos, que consideram a interação entre as cadeias, soluções diluídas resfriadas a 77 K (que possibilitam o estudo das propriedades fotofísicas de cadeias poliméricas isoladas) foram preparadas. Desta forma, um requisito crucial é uma boa solubilidade e uma alta diluição do polímero, uma vez que agregados formados em solução podem distorcer os resultados obtidos. O solvente usado deve formar uma matriz vítrea, o que restringe a sua disponibilidade. O 2-metil-tetrahidrofurano é usado pois forma um sólido vítreo a 77 K.

Os espectros de RMN ^{1}H foram coletados em um aparelho Brucker DRX 250 (250 e 62,5 MHz, respectivamente.

Os dados de UV-vis foram coletados em um aparelho Perkin-Elmer Lambda 9, e as medidas de PL foram obtidas, em solução, através de um aparelho SPEX Fluorolog 2.

Para medidas resolvidas no tempo, os substratos de quartzo foram fixados em um suporte de cobre, montado no próprio MPIP, conectado a um criostato. As medidas em solução foram realizadas usando-se uma cubeta especial para medidas à TA e 77 K e com uma abertura de 4mm de diâmetro e caminho óptico de 1 mm . Durante as medidas em solução congelada, as amostras foram mantidas sob vácuo dinâmico de 10^{-8} bar. As soluções foram resfriadas em N_2 liquído.

A espectroscopia atrasada em filmes e solução foi realizada pela excitação das amostras a uma energia de 3,49 eV (355 nm) com um sistema laser de Nd:YAG com frequência triplicada com uma taxa de repetição de 10 Hz. Alternativamente uma energia de excitação de 3,18 eV (390 nm) foi fornecida por um gerador de segundo harmônico (SHG, GWU Lasertechnik) sendo pulsado por um oscilador ótico paramétrico (OPO, GWU Lasertechnik). A luz emitida foi dispersa por um monocromador com 300 linhas e resolução de 0,5 nm antes de ser detectado por uma analisador multi-canais ótico (EG & OMA III). Para a detecção da fluorescência atrasada, foi escolhido um atraso típico

de 1 μs com um tempo de integração entre 1 μs a 100 ms. No caso para tempos de decaimento de longos estados excitados, a taxa de repetição do laser foi reduzida por um obturador mecânico. O sistema de detecção foi alterado por um pulso elétrico laser e a provocação foi previamente checada pela detecção do pulso laser com um fotodiodo seguindo a abertura e o pulso do laser com um osciloscópio. Os espectros foram acumulados sobre 100 medidas para aumentar o sinal.

As medidas de espectroscopia de fluorescência ultra-rápida resolvida no tempo foram realizadas usando um sistema de Câmera de Espalhamento Hamamatsu C4742. As amostras foram excitadas usando um laser de Ti-safira de dupla frequência, produzindo aproximadamente pulsos de 200 fs operando a uma taxa de repetição de 80 MHz. O comprimento de excitação foi modulado entre 390-430 nm. As amostras foram analisadas com uma energia de excitação de 3,18 eV correspondendo ao λ de 390 nm usado. Para evitar danos a amostra, a potência de excitação foi mantida em 500μW e o tamanho do feixe laser teve um diâmetro de aproximadamente 1 mm. A luz emitida foi coletada através de lentes acromáticas e dispersas por um monocromador com 0,25 m com uma grade de 50 linhas / mm antes de ser detectada pela Câmera de Espalhamento.

Para a fluorescência por up-conversion, usou-se, como fonte de energia, laser de diodo de módulo simples (TEM_{00}) usando o comprimento de onda de excitação de 630 nm para a banda Q da tetrabenzoporfirina (TBP) e 695 nm para a tetranaftoporfirina (TNP). Foi necessário o uso de filtros na região de 633 nm (Semrock Inc) para a separação da radiação de excitação da up-conversion, sendo que estes foram efetivamente suprimidos.

3.1 CÂMERA DE ESPALHAMENTO

A técnica da Câmera de Espalhamento é também chamada de *medida fotoluminescente rápida resolvida no tempo*. Ela é um dispositivo para medir fenômenos luminosos ultra-rápidos e relaciona intensidade *vs* tempo, intensidade *vs* posição ou ainda intensidade *vs* comprimento de onda. Nenhum outro instrumento, que detecta fenômenos luminosos ultra-rápidos, possui melhor resolução temporal do que a Câmera de Espalhamento.

Como a Câmera de Espalhamento é um dispositivo bidimensional, ela pode ser usada na detecção de vários canais de luz simultaneamente. Por exemplo, quando ela é combinada com um espectroscópio, a variação da intensidade de luz emitida pela amostra

(I) em função do tempo (t) e do comprimento de onda de emissão (λ) pode ser medido (espectroscopia resolvida no tempo, I=f(t, λ)).

A largura do laser pulsado está na ordem de 200 fs, com a resolução temporal variando de 0 a 2 ns. A Figura 20 mostra o princípio operacional da Câmera de Espalhamento. A luz a ser medida passa através de uma fissura sendo transformada pelo sistema ótico em uma imagem alongada no fotocátodo do tubo da Câmera de Espalhamento. Neste momento, supõem-se que temos quatro pulsos óticos, com intensidades óticas diferentes, que variam ligeiramente em termos de tempo e espaço, estes passam através da fissura e chegam ao fotocátodo.

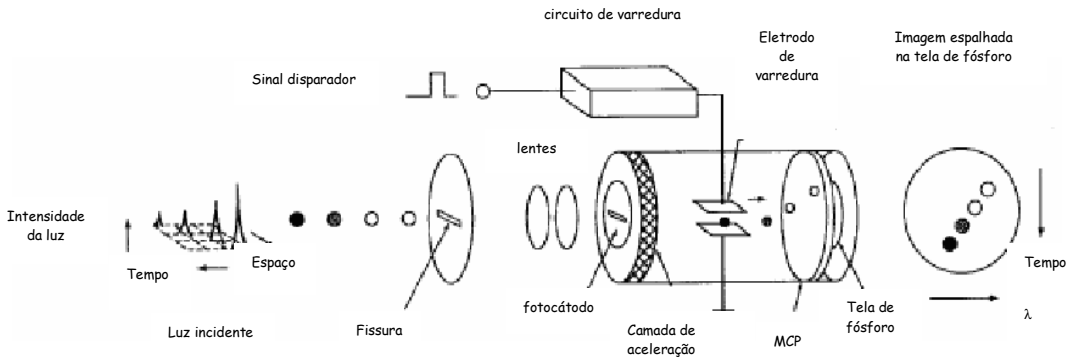


Figura 20: Princípio operacional do tubo da Câmera de Espalhamento [93].

A luz incidente no fotocátodo é convertida em um número de elétrons proporcionais à intensidade da luz, de modo que estes pulsos óticos sejam convertidos seqüencialmente em elétrons. Estes, então, passam através de um par de eletrodos de aceleração, onde são acelerados e bombardeados contra uma tela de fósforo. Como os elétrons produzidos através dos pulsos óticos passam entre um par de eletrodos de varredura, uma alta tensão é aplicada aos eletrodos de varredura em um sincronismo à luz incidente (Figura 21). Isto inicia uma varredura de alta velocidade (os elétrons são varridos do alto ao fundo). Durante a varredura de alta velocidade, os elétrons, que chegam em tempos ligeiramente diferentes, são deflexionados em ângulos verticais ligeiramente diferentes, e entram pela MCP (placa da micro-canaleta). Enquanto os elétrons passam pela MCP, estes estão sendo multiplicados por vários milhares de elétrons; após o impacto contra a tela de fósforo, eles são convertidos outra vez em luz.

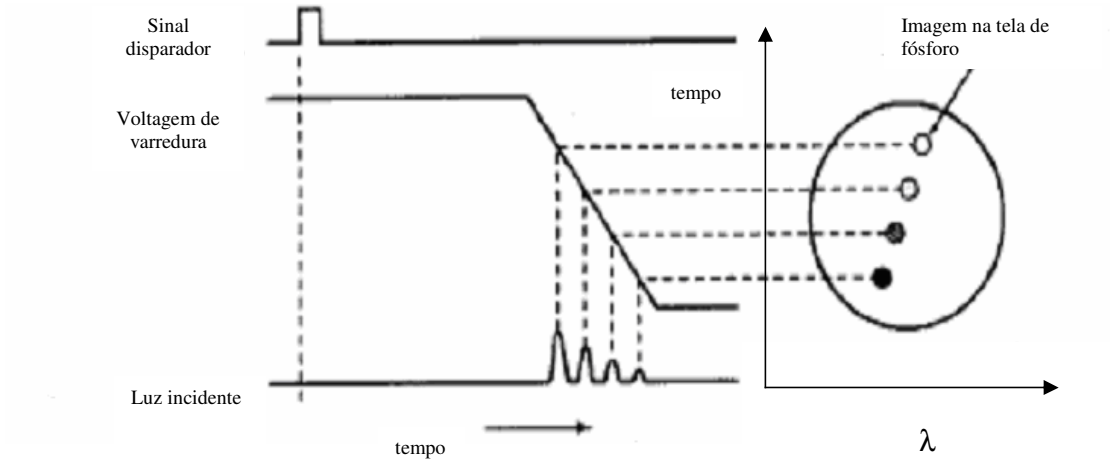


Figura 21: Tempo de sincronismo [93].

Na tela de fósforo, a imagem corresponde ao pulso ótico que estava mais adiantado ao chegar é colocada na primeira posição, onde as outras imagens estão sendo arranjadas numa ordem seqüencial, do topo ao fundo; o sentido vertical na tela de fósforo se refere à escala de tempo (t). O brilho das várias imagens do fósforo é proporcional à intensidade dos pulsos óticos incidentes (provenientes da emissão da amostra, I). A posição no sentido horizontal da imagem está relacionada com o comprimento de onda da luz emitida pela amostra (λ). Desta maneira, a Câmera de Espalhamento pode ser usada para converter mudanças na intensidade temporal e espacial da luz que está sendo medida em uma imagem que mostra a distribuição do brilho na tela de fósforo. Nós podemos, assim, encontrar a intensidade ótica da imagem do fósforo, a posição e o tempo da luz incidente através da posição na imagem de fósforo.

A configuração básica deste sistema é mostrada na Figura 22. A seção do disparador controla o sincronismo da varredura da raia. Esta seção tem que ser ajustada de modo que uma varredura da raia seja iniciada quando a luz que está sendo medida chega à Câmera de Espalhamento. Para esta finalidade, nós usamos uma unidade de atraso, que controla quanto tempo o sinal do disparador que inicia a varredura da raia está atrasado, e um divisor da freqüência, que divida a freqüência do sinal externo do disparador, se a freqüência de repetição do sinal do disparador for demasiado elevada. Também, nos casos onde o sinal do disparador não pode ser produzido dos dispositivos, tais como em um laser, ele deve ser produzido a partir da luz que está sendo medida, e esta requer um fotodiodo PIN.

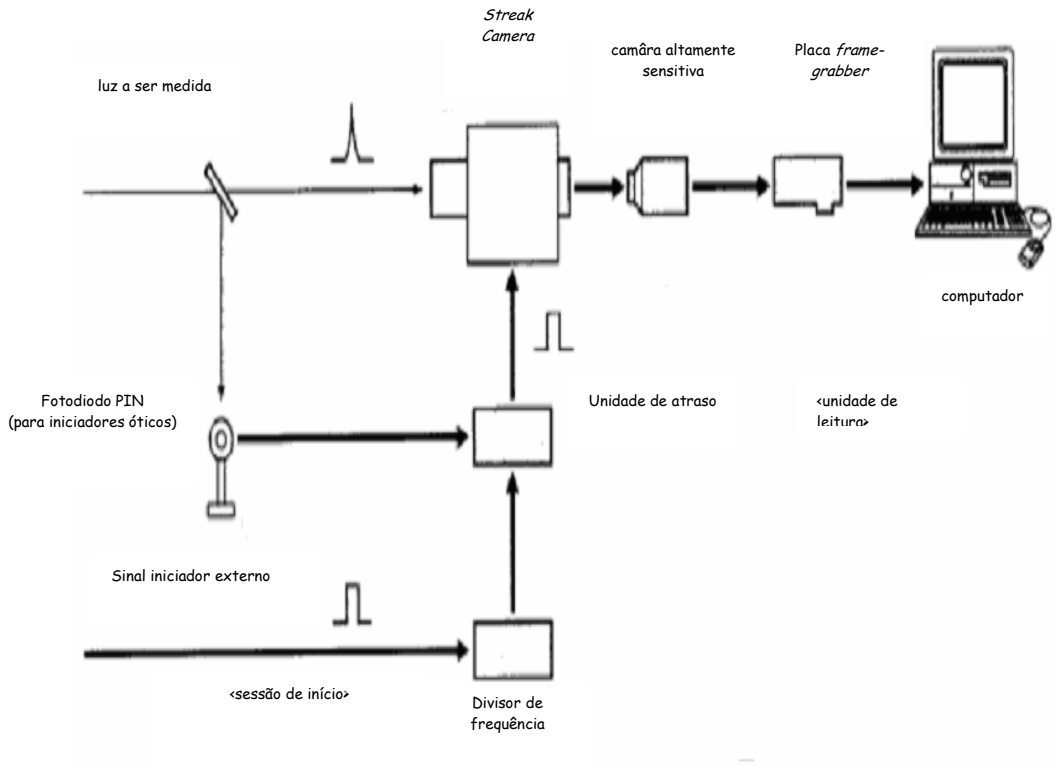


Figura 22 : Configuração básica da Câmera de Espalhamento. Adaptado de [92].

A seção de saída lê e analisa as imagens da raia produzidas na tela de fósforo que está na saída da Câmera de Espalhamento. Porque a imagem da raia é fraca e desaparece em um instante, uma câmera de alta sensibilidade é usada. A análise das imagens da raia é feita através da transferência das imagens através de uma placa *grabber* do computador. As cores das imagens representam a intensidade da PL. Os espectros de fluorescência resolvidos no tempo I=f(λ) e as curvas de decaimento de fluorescência I=f(t) são integrados a partir da imagem obtida, conforme mostrado na Figura 23 [84-88,92].

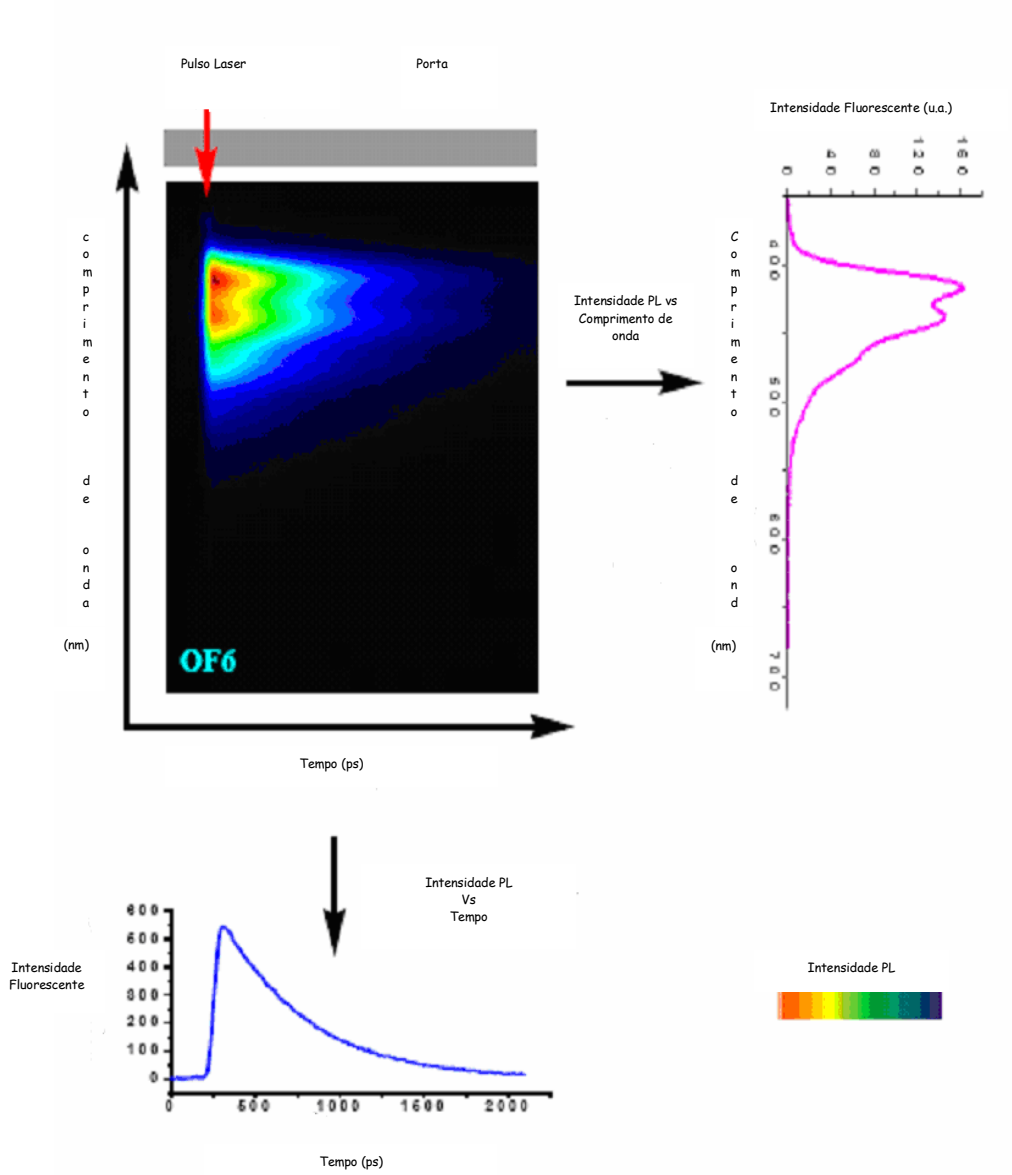


Figura 23: Os espectros de fluorescência resolvidos no tempo I=f(λ) e as curvas de decaimento de fluorescência I=f(t) extraídos das imagens da Câmera de Espalhamento [92].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO FOTOFÍSICO EM POLÍMEROS ESCALARES CONTENDO OU NÃO PONTE COM N

Conforme explicado na Introdução desta Tese, os polifluorenos possuem uma grande tendência em oxidar suas posições que são a cabeça da ponte entre os anéis fenilênicos. Esta oxidação gera um grupo cetônico que desloca a emissão do PF, de 420 nm para 530 nm. Polímeros como o polindenofluoreno e polifenilenos escalares têm apresentado uma maior estabilidade frente a esta oxidação [58].

Os poli(2-7 carbazóis) constituem uma importante classe de materiais emissores na região do azul, uma vez que a substituição do átomo de C por um de N, no polifluoreno, contorna a oxidação. No entanto, eles possuem uma emissão numa região não-sensitiva ao olho humano (~ 400 nm) e as posições 3 e 6 são passíveis de funcionalização e estes são, ainda, insolúveis. Com o intuito de desenvolver polifluorenos solúveis e com maior resistência frente à oxidação, foram sintetizadas uma série de polifenilenos contendo ou não N em ponte, pelo Dr. Mishra no grupo do Prof. Dr. Müllen [94]. A Figura 24 nos mostra a unidade repetitiva do poli(2-7 carbazol).

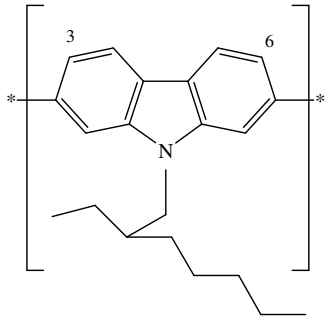


Figura 24: Unidade repetitiva do poli(2-7 carbazol).

Dessa maneira, os polímeros escalares contendo ou não ponte em N foram estudados, visando-se determinar o efeito do aumento da cadeia polimérica nas propriedades fotofísicas, sendo que estas cadeias variaram de 1 até 5 unidades fluoreno e de 1 a 7 unidades fluoreno, com a presença de grupo carbazol. Ambos os polímeros apresentam em sua cadeia lateral o grupamento Ar = $(C_6H_{12})C_{10}H_{22}$, para conferir melhor solubilidade.

Primeiramente, foram realizadas as medidas de espectro de emissão e tempo de vida de estado eletrônico excitado para cada polímero nas 2 séries, com o intuito de se determinar estas propriedades. Estas medidas foram realizadas usando um sistema de Câmera de Espalhamento. O comprimento de excitação foi de 390 nm.

Foram usadas soluções de concentração determinadas para cada um dos polímeros estudados, com as quais foram realizadas as medidas à temperatura ambiente. Após essa medida, a mesma solução foi congelada a 77 K com N_2 liquído e a medida em estado sólido pode ser realizada.

Em seguida, as medidas de fluorescência atrasada, espectro de fosforescência e tempo de decaimento do estado eletrônico excitado fosforescente foram realizadas. Essas foram realizadas com excitação das amostras a uma energia de 3,49 eV (355 nm) com um sistema laser de Nd:YAG com frequência triplicada com uma taxa de repetição de 10 Hz. Para a detecção da fluorescência atrasada, foi escolhido um atraso típico de 1 μs com um tempo de integração entre 1 μs a 100 ms. No caso para tempos de decaimento de longos estados excitados, a taxa de repetição do laser foi reduzida por um obturador mecânico. O sistema de detecção foi alterado por um pulso elétrico laser e a provocação foi previamente checada pela detecção do pulso laser com um fotodiodo seguindo a abertura e o pulso do laser com um osciloscópio. Os espectros foram acumulados sobre 100 medidas para aumentar o sinal.

Comparou-se, então, os resultados obtidos entre polifluorenos com e sem grupamentos carbazol, visando estudar o efeito do grupamento carbazol nas propriedades de tempo de decaimento e espectro de emissão.

4.1.1 FOTOFÍSICA DE POLIFLUORENOS

A Figura 25 apresenta as unidades monoméricas dos polifluorenos estudados neste Capítulo.

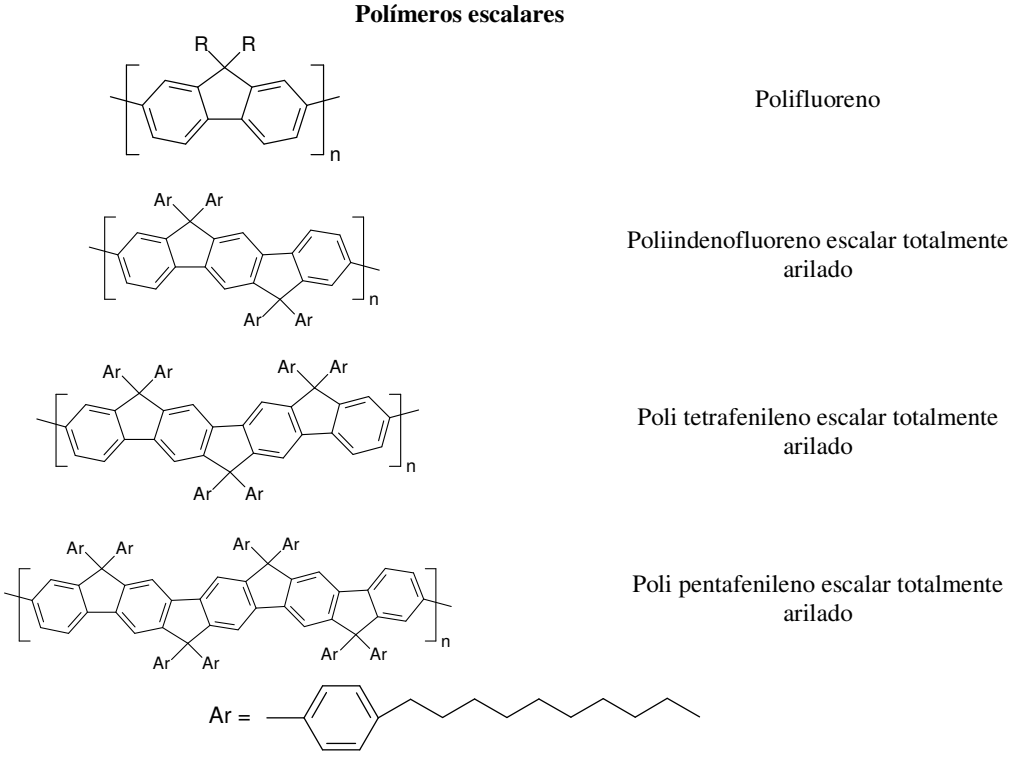


Figura 25: Unidades repetitivas dos polifluorenos com ponte em N estudados.

4.1.1.1 Polifluoreno - PF

Para o estudo fotofísico do PF foi usada uma solução de concentração 1,7 mmol/L, com a qual foi realizada a medida à temperatura ambiente e a 77 K. As Figuras 26 e 27 mostram as imagens obtidas pela Câmera de Espalhamento e a integração dos sinais visualizados nestas imagens resultam nos espectros de emissão e tempos de decaimento do estado eletronicamente excitado visualizados nas Figuras 28 e 29.

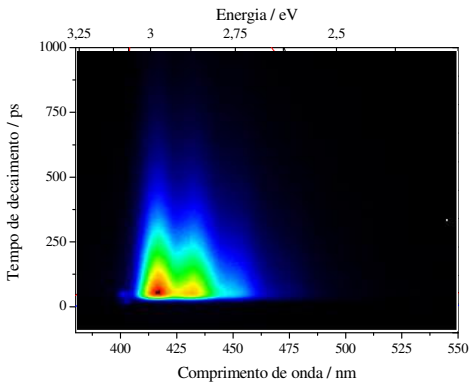


Figura 26: Imagem da fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento, em solução, com concentração de 1,7 mmol/L à temperatura ambiente e λ_{exc}= 390 nm.

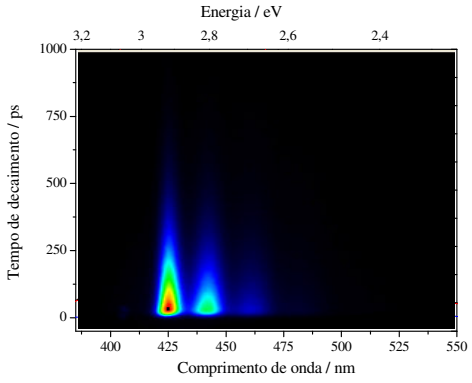


Figura 27: Imagem da fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento, em solução congelada a 77 K e λ_{exc}= 390 nm.

O polifluoreno apresenta, à temperatura ambiente, uma transição 0-0 (I) em 420 nm (3,04 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 440 nm (2,89 eV) e um ombro (III) em 470 nm (2,63 eV). A 77 K, a transição 0-0 (I) ocorre em 425 nm (3,00 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 455 nm (2,72 eV) e um ombro em 480 nm (2,65 eV) (III), representados na Figura 28. Espera-se que a distribuição espectral da medida em solução congelada seja característica da cadeia polimérica simples, sem qualquer formação de excímeros ou agregados.

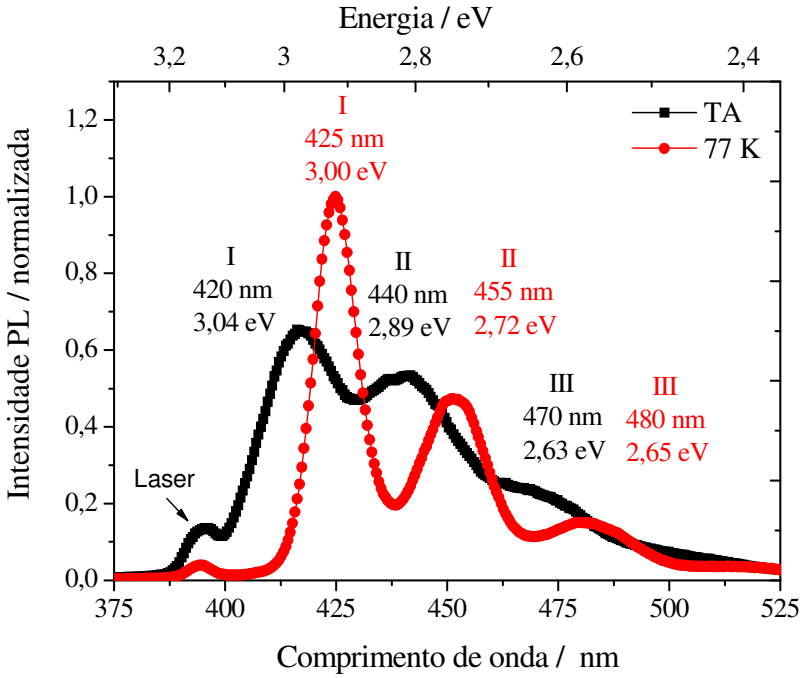


Figura 28: Espectro de fluorescência, obtido através da Câmera de Espalhamento, para solução de 1,7mmol/L para o PF à temperatura ambiente e 77 K. λ_{exc}= 390 nm.

O tempo de vida de estado eletrônico excitado para o PF é representado na Figura 29. À temperatura ambiente, o valor encontrado foi de 420 ± 50 ps e a 77 K 320 ± 50 ps. Os tempos de vida de estado eletrônico excitado foram obtidos considerando-se as transições 0-0 (I), 0-1 (II) e ombro (III).

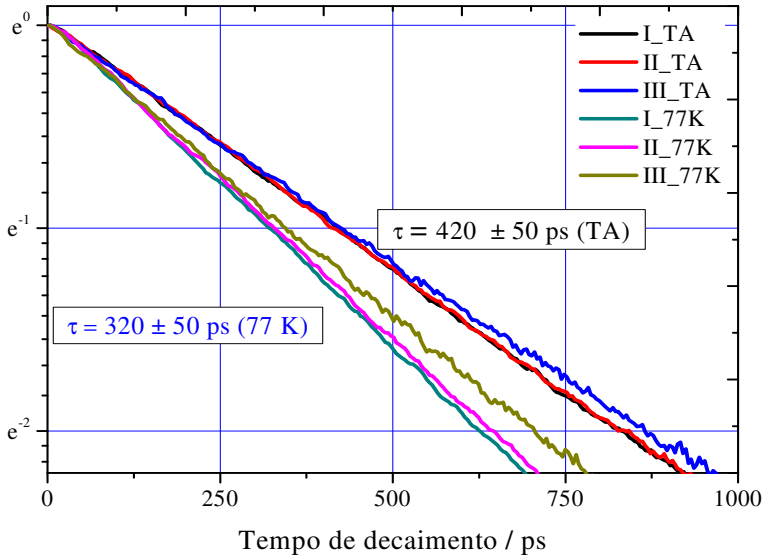


Figura 29: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado para o PF à temperatura ambiente e 77K.

4.1.1.2 Poliindenofluoreno escalar totalmente arilado - PIF

As imagens obtidas pela Câmera de Espalhamento, visualizadas nas Figuras 30 e 31, referem-se a uma solução do PIF de concentração de 89 nmol/L com a qual foram realizadas as medidas à temperatura ambiente e a 77 K.

A integração destas imagens resulta no espectro de emissão e tempo de decaimento do estado eletronicamente excitado, vistos nas Figuras 32 e 33.

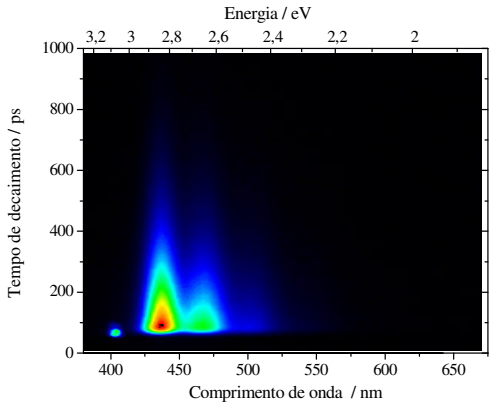


Figura 30: Imagem da fluorescência obtida através da Câmera de Espalhamento, em solução de concentração de 89 nmol/L à temperatura ambiente e λ_{exc}= 390 nm.

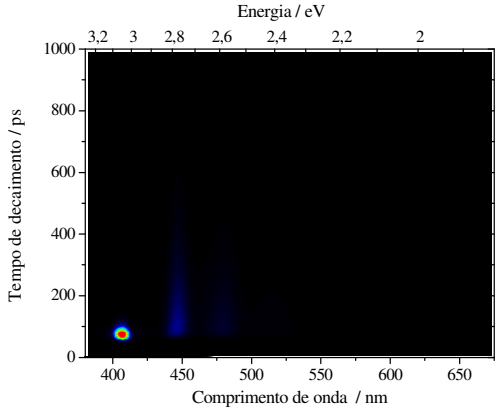


Figura 31: Imagem fluorescência obtida através da Câmera de Espalhamento, em solução congelada a 77 K e λ_{exc}= 390 nm.

A Figura 32 nos mostra os espectros fluorescentes obtidos a TA e 77 K. À temperatura ambiente, sua transição 0-0 (I) ocorre em 430 nm (2,86 eV) com a transição vibrônica (0-1) (II) em 460 nm (2,68 eV) e um ombro (III) em 490 nm (2,50 eV). A 77 K, a transição 0-0 (I) ocorre em 440 nm (2,82 eV) com a transição vibrônica (0-1) em 470 nm (2,64 eV) (II) e um ombro em 490 nm (2,64 eV).

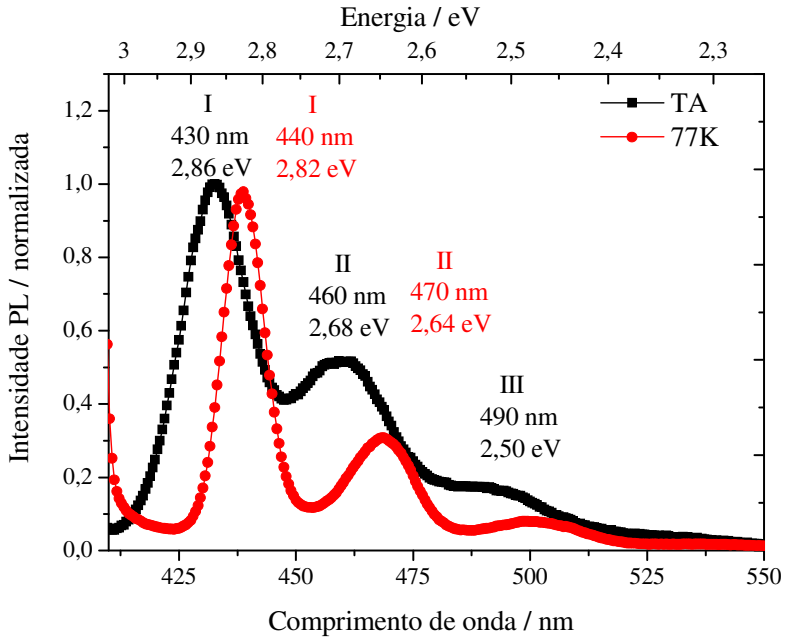


Figura 32: Espectro de emissão integrado a partir da imagem obtida pela Câmera de Espalhamento, em solução de 89 nmol/L do poliindenofluoreno escalar à temperatura ambiente e 77 K. λ_{exc}= 390 nm.

As medidas dos tempos de vida de estado eletrônico excitado, representados na Figura 33, respectivamente, foram de 380 ± 50 ps à temperatura ambiente e 340 ± 50 ps para a transição 0-0 a 77 K.

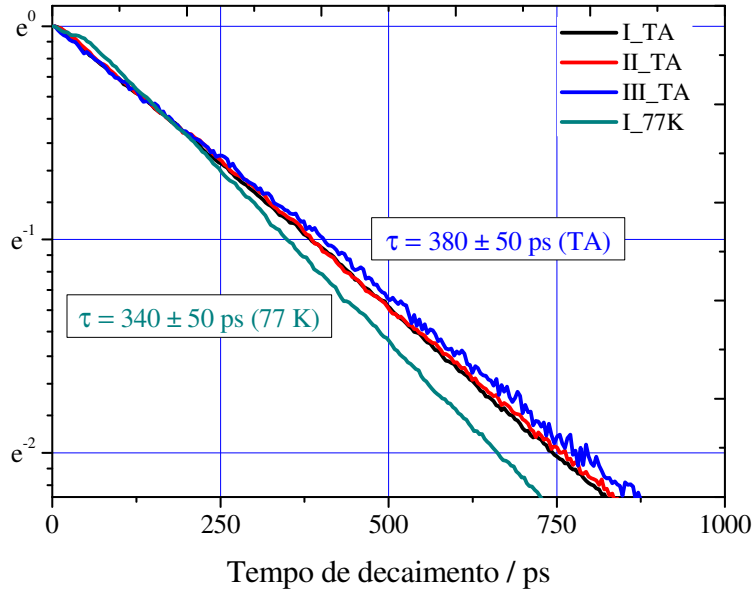


Figura 33: Curva de decaimento de estado eletrônico excitado obtidos da Câmera de Espalhamento, em solução de concentração 89 nmol/L do poliindenofluoreno à temperatura ambiente e 77K.

A Figura 34 mostra os espectros fluorescente atrasado e fosforescente. A fosforescência foi obtida com 100 ms de tempo de atraso, realizadas através de um obturador mecânico. Um intenso sinal fosforescente pode ser observado em 580 nm (2.19 eV) para a transição proibida $T_1 - S_0$, deslocada batocromicamente por 0.71 eV em relação a fluorescência atrasada (440 nm). A fosforescência apresenta a mesma estrutura vibrônica que a fluorescência uma vez que ambas terminam no estado fundamental, e o espectro assemelha-se a estrutura vibrônica do estado fundamental S_0.

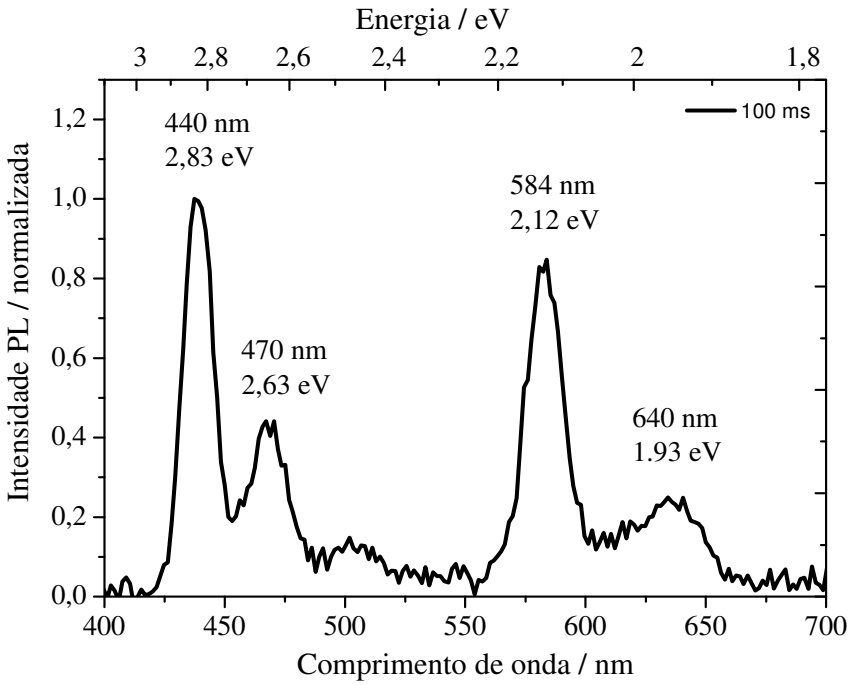


Figura 34: Espectro fosforescente obtida com 100 ms de tempo de atraso em solução congelada do poliindenofluoreno escalar. λ_{exc}= 355 nm.

A Figura 35 mostra a curva de decaimento do estado eletrônico excitado para a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$, sendo esta de 1,2 s.

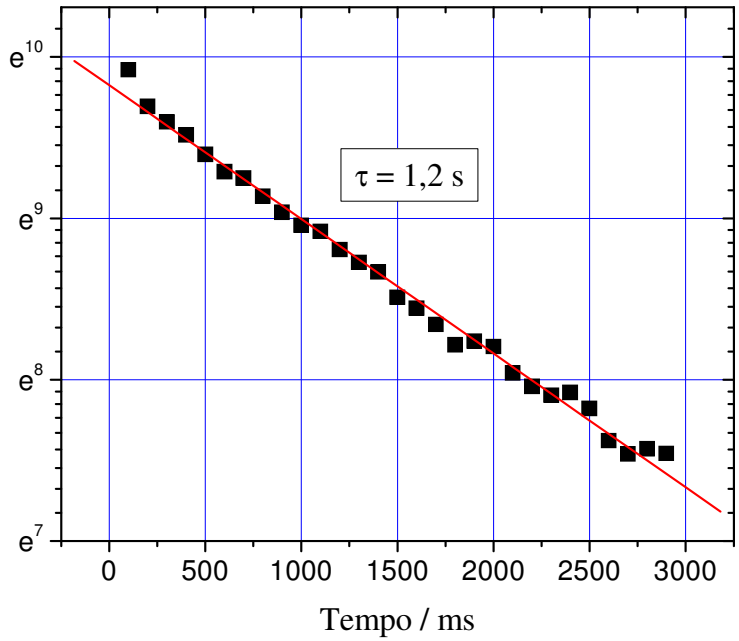


Figura 35: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado fosforescente.

4.1.1.3 Politetrafenileno escalar totalmente arilado – P4

A Figura 36 mostra o espectro de fluorescência atrasada normalizado com variações no tempo de atraso de 0 ns a 10 ms, sendo obtido de uma solução de concentração 82 nmol/L a 77 K e com λ_{exc}= 355 nm. O polímero apresenta um espectro de fluorescência imediata com a transição 0-0 em 440 nm (2,93 eV), uma transição vibrônica (0-1) em 470 nm (2,81 eV) e um ombro em 500 nm (2,69 eV). Com um atraso de 1 μs, a transição 0-0 aparece em 450 nm (2,90 eV), com uma transição vibrônica (0-1) em 480 nm (2,78 eV) e um ombro em 515 nm (2,64 eV). A fosforescência apresenta sua transição proibida 585 nm (2,33 eV) e sua transição vibrônica (0-1) em 639 nm (2,10 eV). A transição fosforescente apresenta um aumento em sua intensidade com um aumento no tempo de atraso, devido, provavelmente a um aumento no tempo para população do estado tripleto.

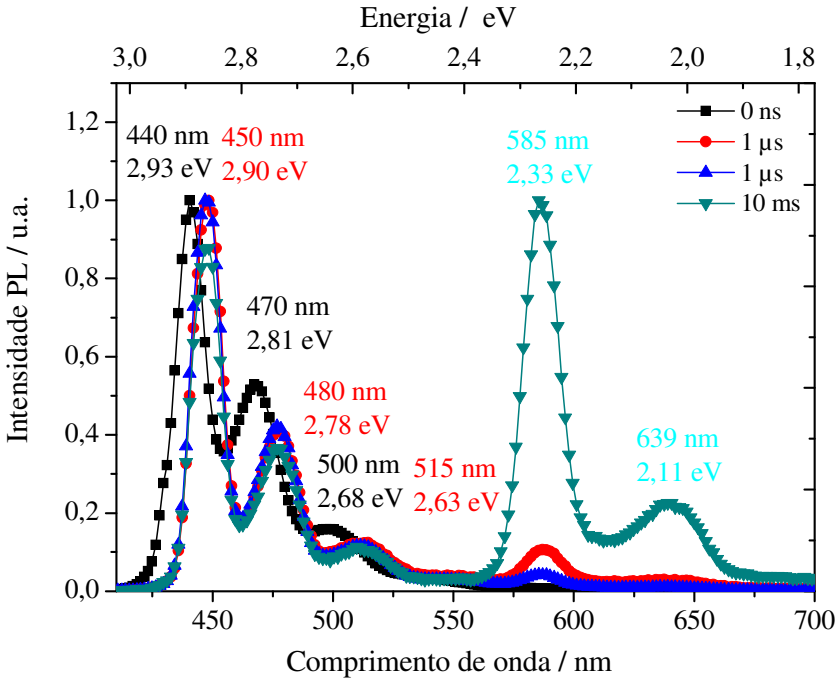


Figura 36: Espectro de fluorescência imediato e atrasado, com tempos de atraso de 0 ns, 1 µs e 10 ms, apresentando o espectro fosforescente, obtido da solução congelada a 77 K com concentração de 82 nmol/L e λ_{exc}= 355 nm.

As Figuras 37 e 38 apresentam as imagens obtidas na Câmera de Espalhamento à temperatura ambiente e a 77 K. A integração dos sinais visualizados nestas imagens resulta nos espectros de emissão e tempos de decaimento do estado eletrônicamente excitado vistos nas Figuras 39 e 40, respectivamente.

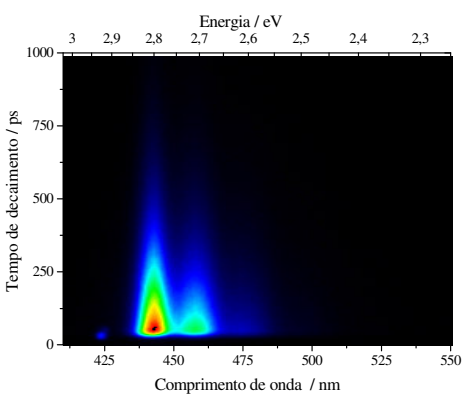


Figura 37: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento para o politetrafenileno escalar em solução de 82 nmol/L à TA.

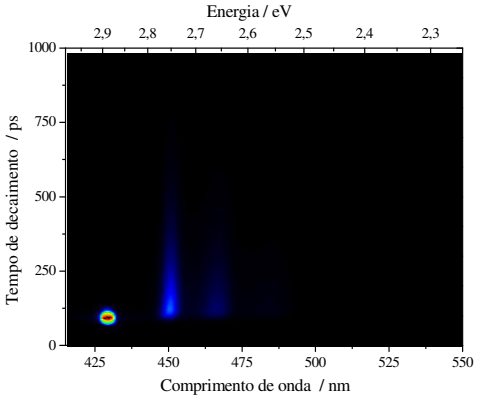


Figura 38: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento para o politetrafenileno escalar em solução congelada a 77 K, com concentração de 82 nmol/L.

A seguir temos, na Figura 39, os espectros fluorescentes obtidos através da integração da imagem obtida na Câmera de Espalhamento. À temperatura ambiente, este polímero apresentou sua transição 0-0 (I) em 440 nm (2,81 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 470 nm (2,65 eV) e um ombro (III) em 500 nm. A 77 K a transição (0-0) (I) ocorre em 445 nm (2,76 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 475 nm (2,60 eV) e um ombro (III) em 510 nm (2,41 eV).

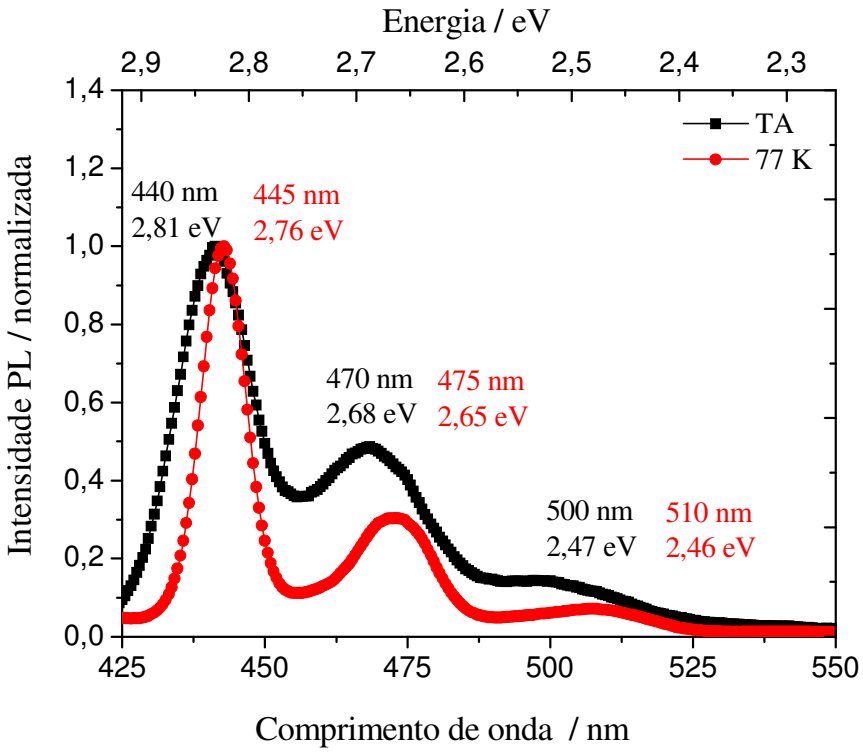


Figura 39: Espectro de emissão normalizado do politetrafenileno escalar, em solução de 82 nmol/L, à temperatura ambiente e 77 K, obtidos através da integração da imagem obtida pela câmera de espalhamento, com λ_{exc}= 390 nm.

Na Figura 40 temos as respectivas curvas de decaimento do estado eletrônico excitado apenas para as transições 0-0. À temperatura ambiente este valor foi de 400 ± 50 ps e a 77 K foi 330 ± 50 ps.

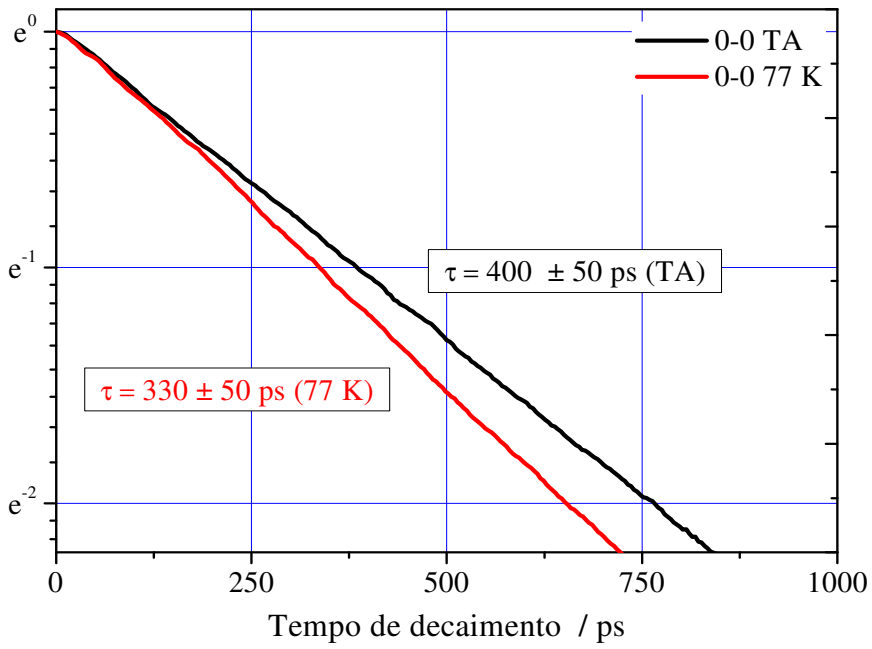


Figura 40: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado para a emissão em 0-0 do politetrafenileno escalar à temperatura ambiente e 77K.

A Figura 41 apresenta os espectros de fluorescência atrasada e fosforescência, obtido com auxílio de um obturador mecânico, com 100 ms de atraso. A fluorescência atrasada tem o sinal mais intenso em 450 nm (2,76 eV) e sua progressão vibrônica em 470 nm (2,60 eV) e um ombro em 510 nm (2,41 eV), enquanto que o sinal fosforescente é observado em 590 nm (2,11 eV) para a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$, com uma transição vibrônica (0-1) em 650 nm (1,93 eV). A transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$ está deslocada para o vermelho em 0,65 eV em relação a fluorescência atrasada. A fosforescência apresenta a mesma estrutura vibrônica que a fluorescência uma vez que ambas terminam no estado fundamental, e o espectro assemelha-se a estrutura vibrônica do estado fundamental S_0.

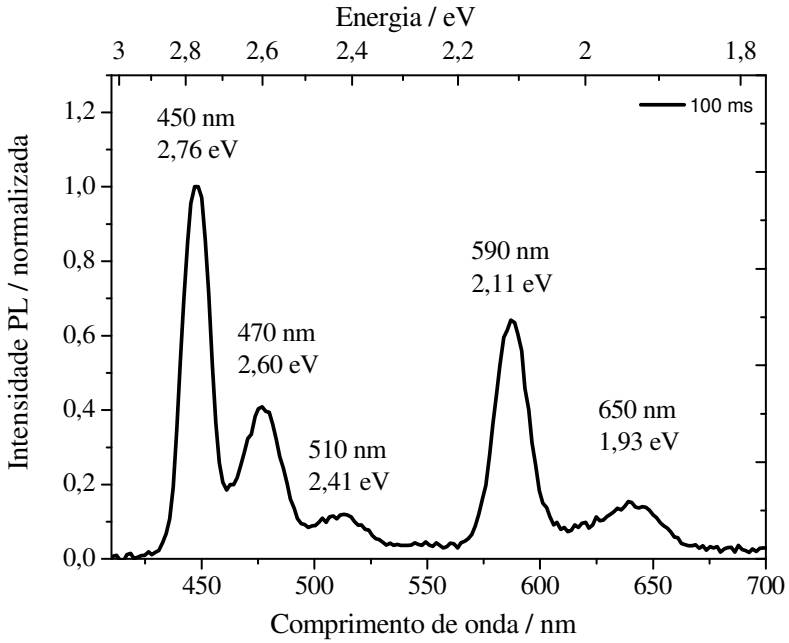


Figura 41: Espectros fluorescente atrasado e fosforescente, obtidos com 100 ms de tempo de atraso usando um obturador mecânico em solução congelada a 77 K. λ_{exc}= 355nm.

O tempo de vida de estado eletrônico excitado para a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$ foi 1,34 s, apresentado na Figura 42.

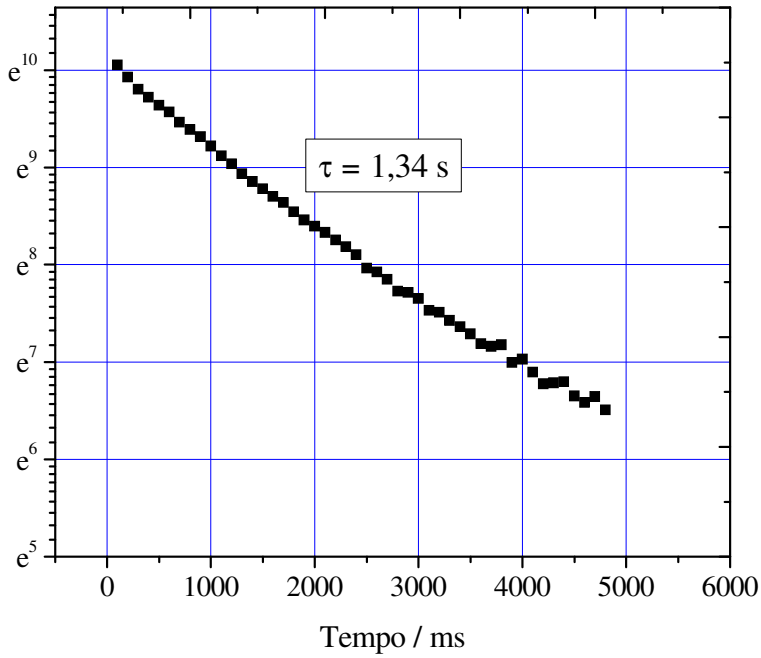


Figura 42: Tempo de decaimento do estado eletronicamente excitado T_1.

4.1.1.4 Polipentafenileno do tipo escada totalmente arilado – P5

As imagens obtidas pela Câmera de Espalhamento de uma solução com concentração de 42 nmol/L, obtidas a TA e a 77 K são mostradas nas Figuras 43 e 44. As Figuras 45 e 46 mostram os respectivos valores obtidos através da integração das imagens vistas nas Figuras 43 e 44, para medidas à TA e 77 K.

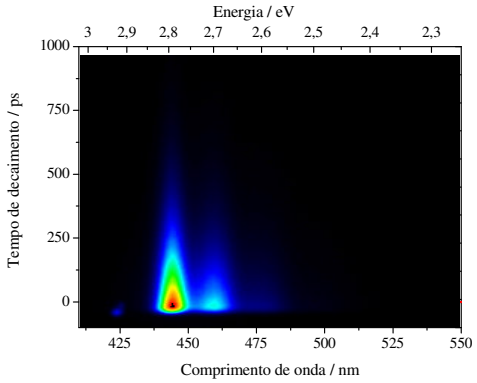


Figura 43: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução com concentração de 42 nmol/L do polipentafenileno escalar, à temperatura ambiente. λ_{exc}= 390 nm.

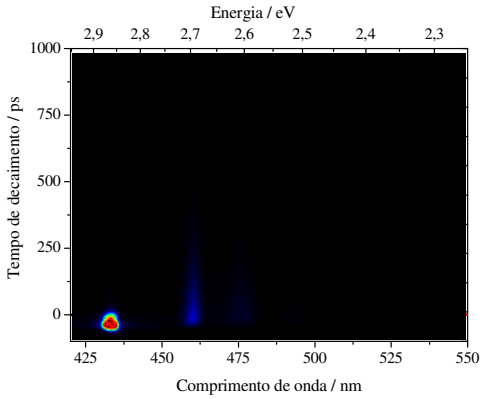


Figura 44: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução do polipentafenileno escalar, a 77 K. λ_{exc}= 390 nm.

Integrando-se estas imagens obteve-se os respectivos espectros fluorescentes. À temperatura ambiente, sua transição (0-0) (I) ocorre em 440 nm (2,78 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 470 nm (2,61 eV) e um ombro (III) em 510 nm (2,41 eV). A 77 K, a transição (0-0) (I) ocorre em 460 nm (2,68 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 490 nm (2,64 eV), conforme visualizado na Figura 45.

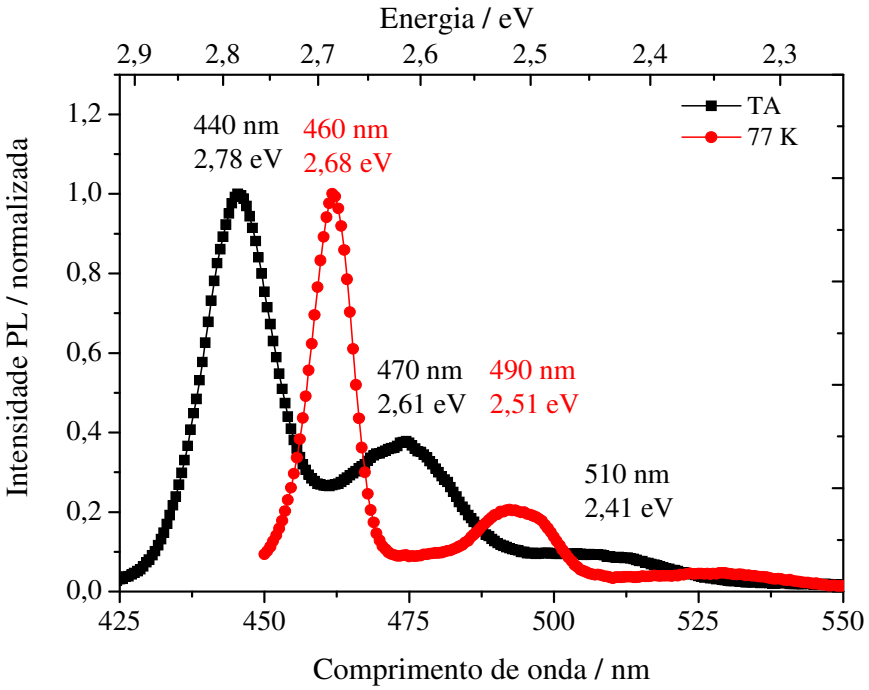


Figura 45: Espectro de emissão obtido através da Câmera de Espalhamento, de uma solução de polipentafenileno escalar com [42 mmol/L] sob temperatura ambiente e 77 K, com λ_{exc}= 380 nm.

O tempo de vida de estado eletrônico excitado sob temperatura ambiente foi 330 ± 50 ps e a 77 K foi 280 ± 50 ps, representado na Figura 46.

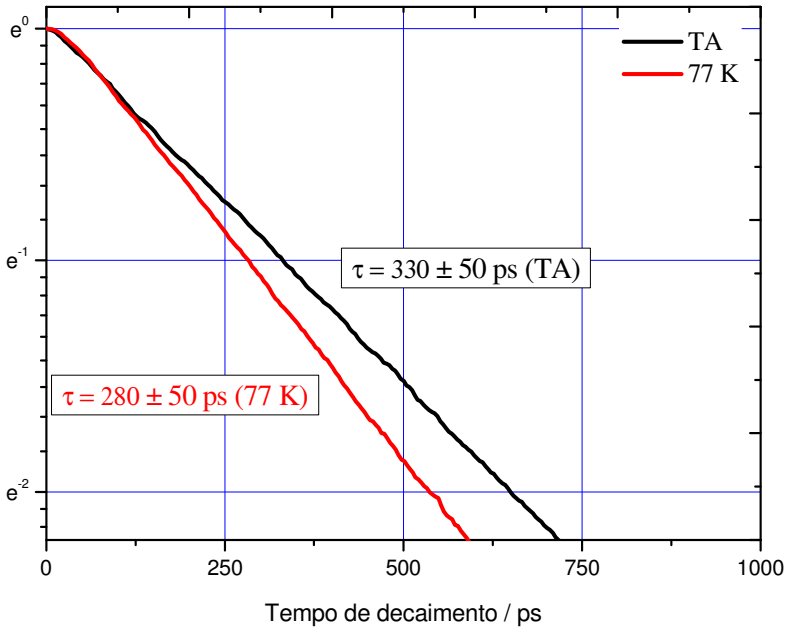


Figura 46: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado do polipentafenileno escalar, em solução de 42 mmol/L, para a emissão da transição 0-0, à temperatura ambiente e 77 K.

A Figura 47 mostra o espectro de fluorescência atrasada e fosforescência obtidos em solução congelada (com concentração 42 mmol/L) a 77 K, com um atraso de 100 ms obtido com auxílio de um obturador mecânico. A transição 0-0 para a fluorescência atrasada ocorre em 460 nm (2,70 eV) com uma progressão vibrônica em 490 nm (2,52 eV) e a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$ ocorre em 600 nm (2,06 eV). A transição proibida está deslocada para o vermelho por 0,76 eV em relação a fluorescência atrasada.

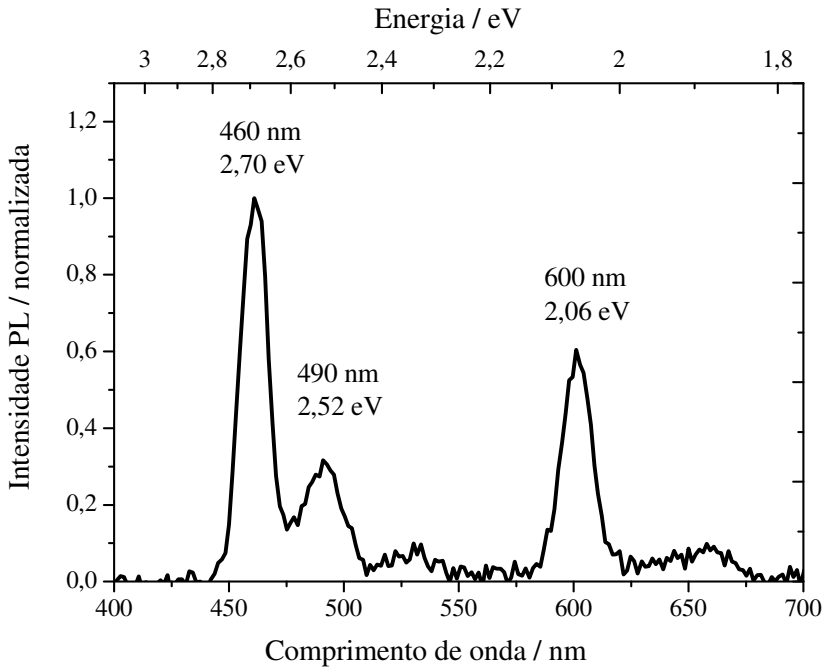


Figura 47: Espectros de fluorescência atrasada e fosforescência obtidos em solução congelada a 77 K, com um atraso de 100 ms. λ_{exc}= 355 nm.

Na Figura 48, tempos o tempo de decaimento da transição proibida, apresentando-se com 1,02 s.

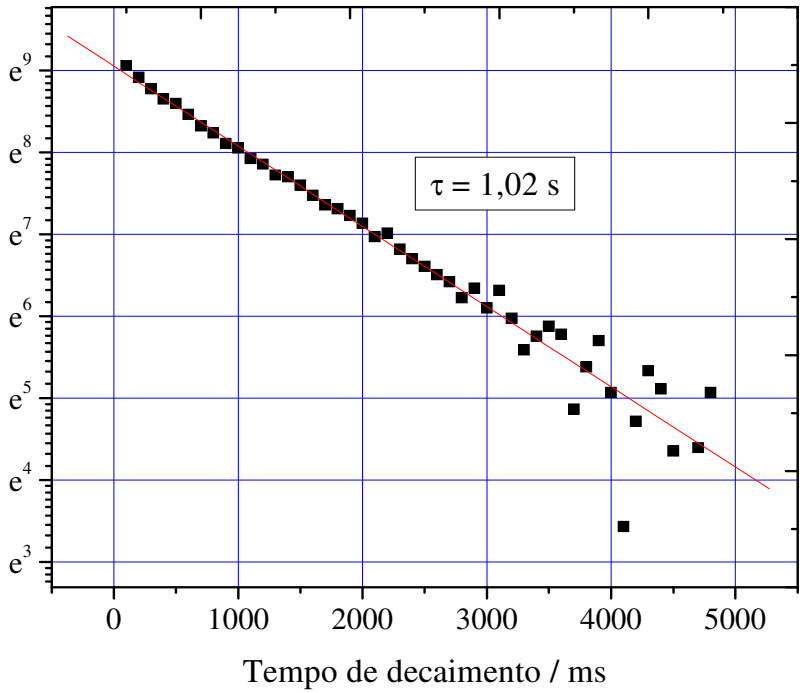


Figura 48: Tempo de decaimento fosforescente para a transição proibida em solução congelada a 77 K.

4.1.1.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Apresenta-se aqui os resultados parciais referentes as medidas de fluorescência, fluorescência atrasada, fosforescência e tempos de decaimentos dos estados eletrônicos excitados singleto e tripleto, para a série de polifenilenos escalares sem a presença de N em ponte.

Comparando-se os valores obtidos nestas séries de polifluorenos para os espectros fluorescentes, vemos que ocorre um deslocamento para o vermelho em função do aumento do comprimento da conjugação, este deslocamento ocorre tanto em solução quanto em estado sólido (solução congelada), indicando, possivelmente, uma maior planarização da estrutura em função do aumento da cadeia polimérica. Para os resultados em solução congelada, existe uma interação mais próxima das cadeias isoladas, o que leva a uma sobreposição dos orbitais π adjacentes e a uma menor energia para os estados excitados, em função de um maior aumento no comprimento de conjugação com o congelamento.

O polifluoreno e o poliindenofluoreno apresentam, à TA, um sinal para a transição 0-0 em 420 nm e 430 nm, respectivamente, estando em concordância com a literatura [29, 95-108]

A Figura 49 nos mostra a comparação entre os espectros fluorescentes em solução, sob temperatura ambiente, para esta série de polímeros escalares. Nesta série temos o PF, com 1 unidade fluoreno, apresentando seu máximo de emissão em 420 nm, enquanto que o P5, com 5 unidades fluoreno, tem seu máximo de emissão em 445 nm.

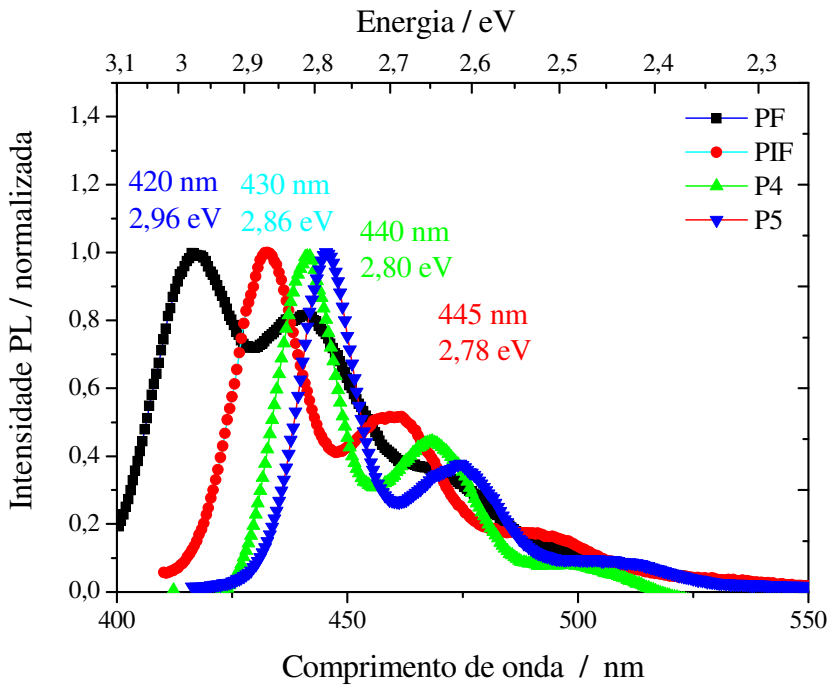


Figura 49: Espectros de fluorescência para a série de polímeros escalares em solução à temperatura ambiente.

Para as medidas em solução congelada a 77 K, os valores são sutilmente deslocados para o vermelho em relação as medidas feitas à TA. O PF apresenta seu máximo de emissão em 425 nm, enquanto que o P5 tem seu máximo de emissão em 460 nm. A Figura 50 nos mostra essas curvas.

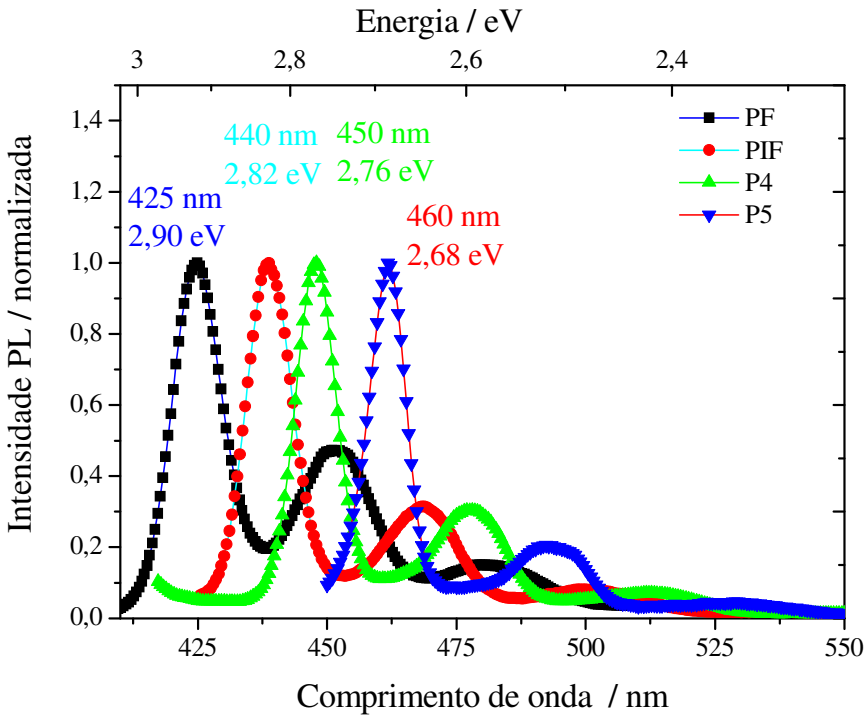


Figura 50: Espectros de fluorescência para a série de polímeros escalares em solução congelada a 77 K.

Os tempos de vida de estado eletrônico excitado para estes materiais apresentam-se quase na mesma ordem, no entanto, os valores obtidos para o PF e PIF encontram-se discordantes em relação a literatura, que apresentaram valores de 397 ps para o PF e 460 ps para o PIF [59,101,102], no entanto, esses valores foram obtidos de polímeros com diferentes massas molares.

Para a fosforescência obtida com 100 ms de atraso, todos os polifluorenos apresentaram sinais na região de 580 nm para a transição $S_0 - T_1$, com tempo de vida na ordem de 1 a 1,3 s. O polihexafenileno contendo 3 grupos carbazol apresentou um tempo de vida fosforescente perto de 2 s. A fosforescência apresenta a mesma estrutura vibrônica que a fluorescência desde que ambas as transições encerram-se no estado fundamental singleto, portanto o espectro assemelha-se a estrutura vibrônica do estado fundamental singleto S_0.

4.1.2 FOTOFÍSICA DE POLIFLUORENOS CONTENDO PONTE EM N

As unidades monoméricas dos polifluorenos contendo N em ponte estudadas neste Capítulo são mostradas na Figura 51.

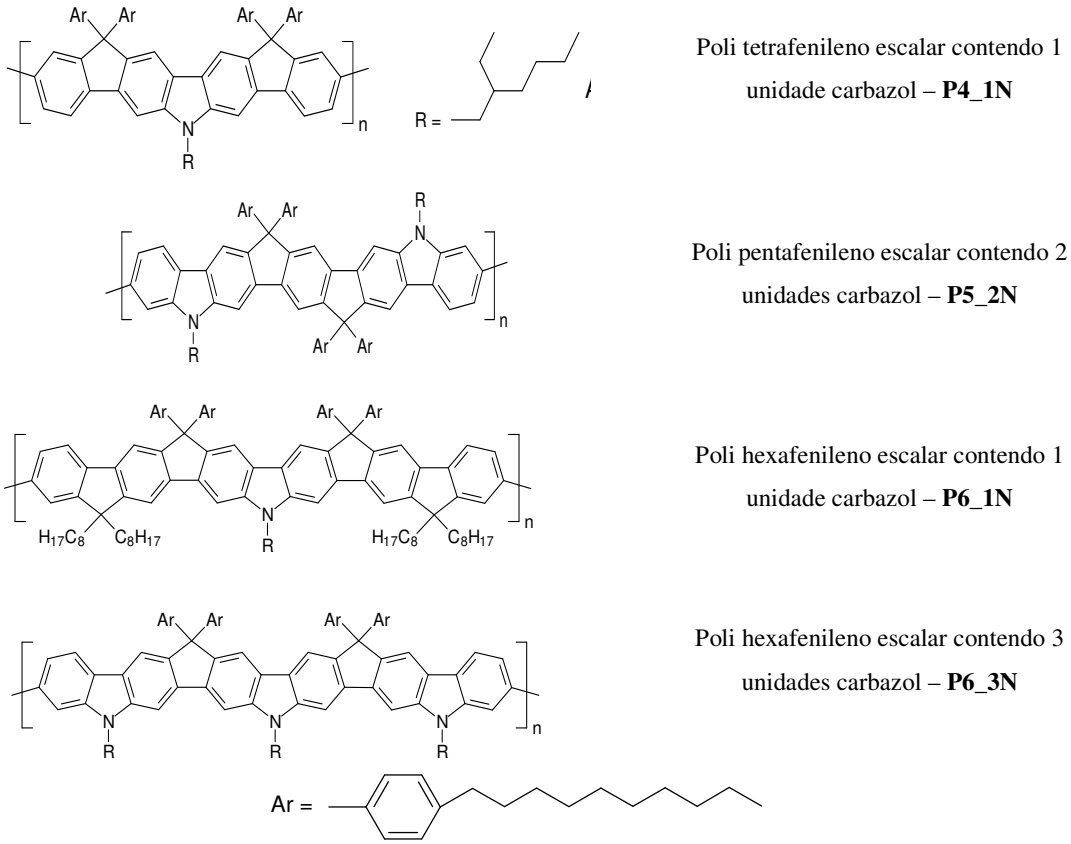


Figura 51: Unidades repetitivas dos polifluorenos com ponte em N estudados.

4.1.2.1 Poli tetrafenileno do tipo escada contendo 1 unidade carbazol – P4_1N

As respectivas imagens fluorescentes obtidas pela Câmera de Espalhamento para uma solução de concentração 74 mmol/L para o P4_1N são apresentadas nas Figuras 52 e 53, para as medidas realizadas à TA e a 77 K, respectivamente.

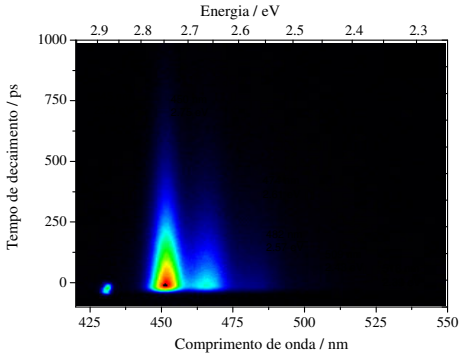


Figura 52: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento para o politetrafenileno escalar contendo 1 ponte em N, em solução à TA.

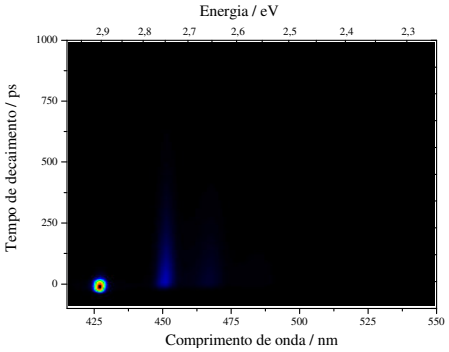


Figura 53: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento para o politetrafenileno escalar contendo 1 ponte em N, em solução a 77 K.

A integração das imagens apresentadas acima mostrou, para o P4_1N, à temperatura ambiente, uma transição 0-0 (I) em 440 nm (2,78 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 470 nm (2,61 eV) e um ombro (III) em 510 nm (2,43 eV). A 77 K, a transição 0-0 (I) ocorre em 450 nm (2,75 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 480 nm (2,57 eV) e um ombro (III) em 520 nm (2,39 eV), tais espectros podem ser visualizados na Figura 54.

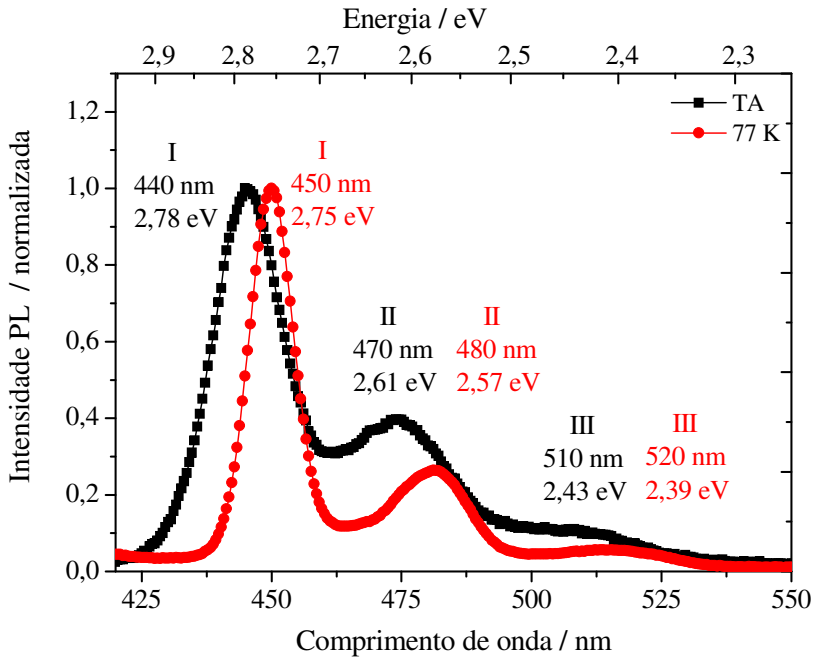


Figura 54: Espectro fluorescente em solução de 74 mmol/L em mTHF, á TA e 77 K, para o politetrafenileno escalar contendo 1 ponte com N. λ_{exc}=390 nm.

O tempo de vida de estado eletrônico excitado ocorre a 390 ± 50 ps à temperatura ambiente e 330 ± 50 ps a 77 K e encontra-se plotado na Figura 55.

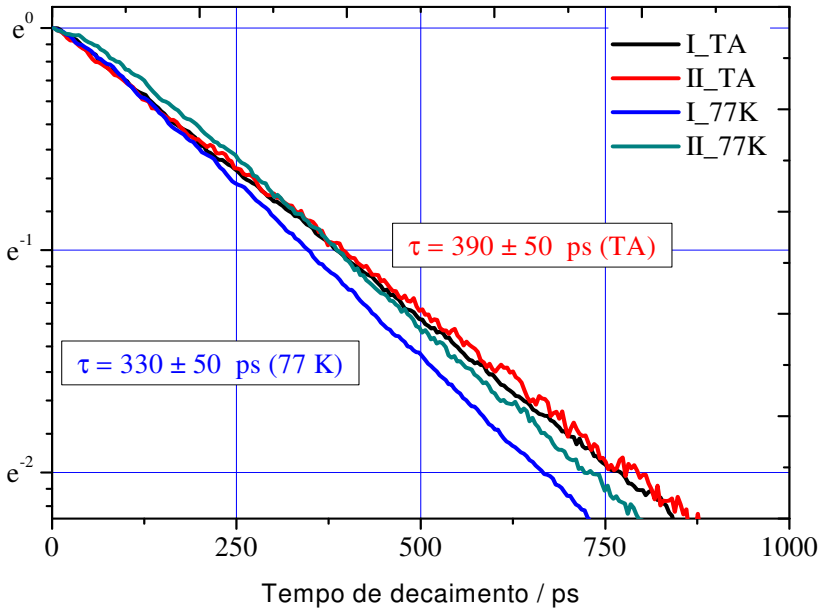


Figura 55: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado para o politetrafenileno escalar contendo 1 ponte com N, em solução de 74 mmol/L á temperatura ambiente e 77 K.

Na Figura 56 apresentamos os espectros de fluorescência atrasada e fosforescência obtidos a 77 K com 100 ms de tempo de atraso. A fluorescência atrasada apresenta sua transição (0-0) em 450 nm (2,80 eV) com uma transição vibrônica em 480 nm (2,63 eV) e a fosforescência apresenta sua transição proibida $T_1 - S_0$ em 630 nm (1,98 eV), com uma transição vibrônica em 650 nm (1,93 eV). A transição proibida está deslocada para o vermelho por 0,62 eV em relação a fluorescência atrasada.

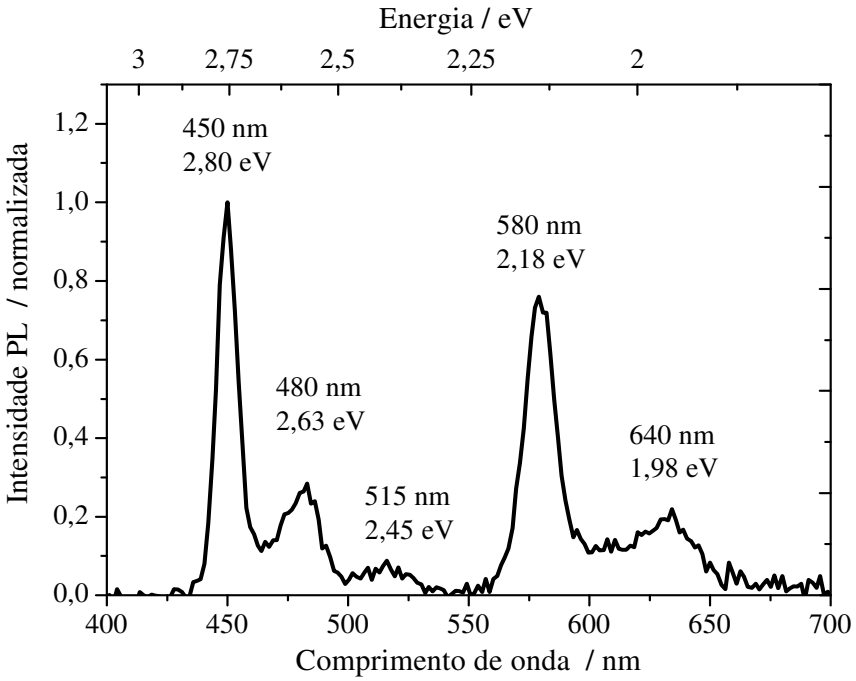


Figura 56: Espectros de fluorescência atrasada e fosforescência obtidos a 77 K com 100 ms de tempo de atraso para o politetrafenileno escalar contendo 1 ponte N. λ_{exc}= 355 nm.

A Figura 57 mostra o tempo de decaimento integrado para a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$, sendo este de 1,3s.

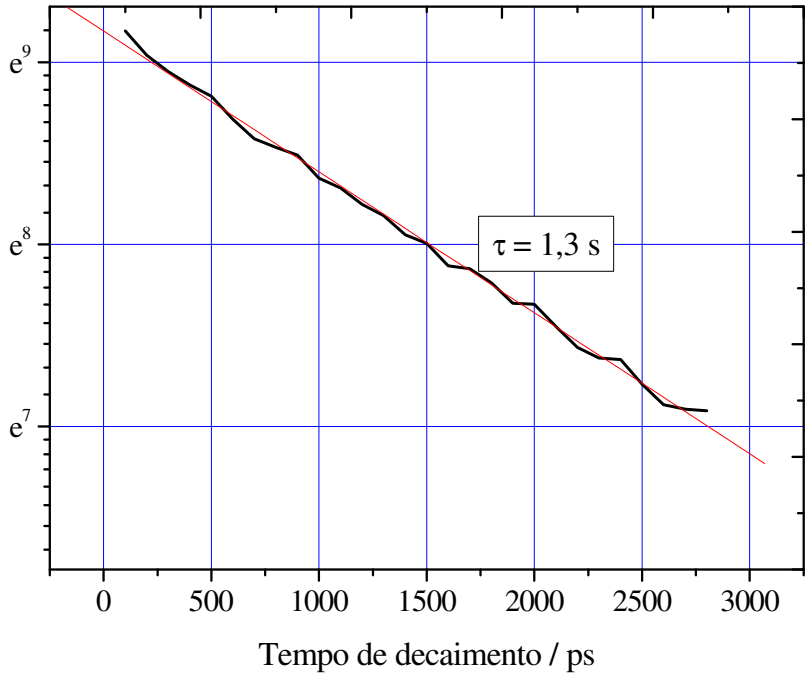


Figura 57: Tempo de decaimento para a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$ no P4_1N, obtida de uma solução a 77 K em mTHF, com concentração de 74 mmol/L e λ_{exc}= 355 nm.

4.1.2.2 Polipentafenileno escalar contendo 2 pontes em N – P5_2N

Uma solução do polímero P5_2N, de concentração 64 mmol/L em mTHF foi usada nas medidas de espectroscopia ultra-rápida resolvida no tempo à TA e 77 K. As respectivas imagens de fluorescência obtidas na Câmera de Espalhamento são apresentadas nas Figuras 58 e 59.

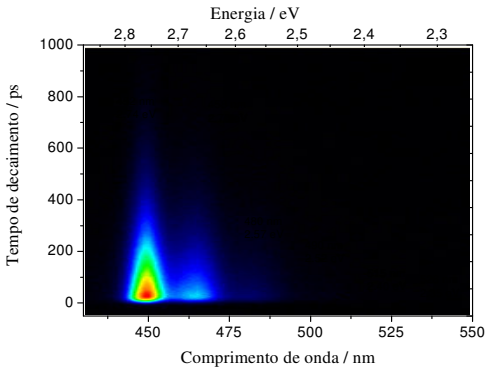


Figura 58: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução de concentração de 64 mmol/L em mTHF, à TA, do polipentafenileno escalar com 2 pontes em N. λ_{exc}= 390 nm.

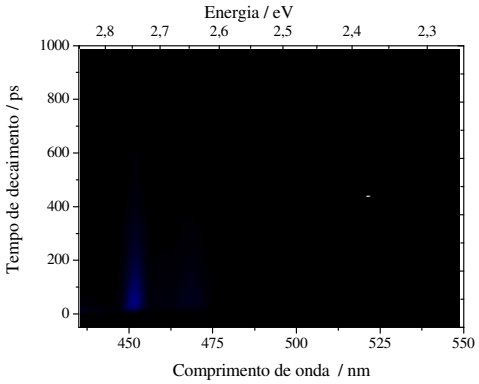


Figura 59: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução de concentração de 64 mmol/L em mTHF a 77 K, do polipentafenileno escalar com 2 pontes em N. λ_{exc}= 390 nm.

A integração das imagens mostradas acima mostrou, à temperatura ambiente, uma transição 0-0 (I) em 450 nm (2,74 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 480 nm (2,57 eV) e um ombro (III) em 520 nm (2,40 eV). A 77 K, a transição 0-0 (I) ocorre em 460 nm (2,70 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 490 nm (2,52 eV) e um ombro (III) em 530 nm (2,35 eV). Os espectros são comparados na Figura 60.

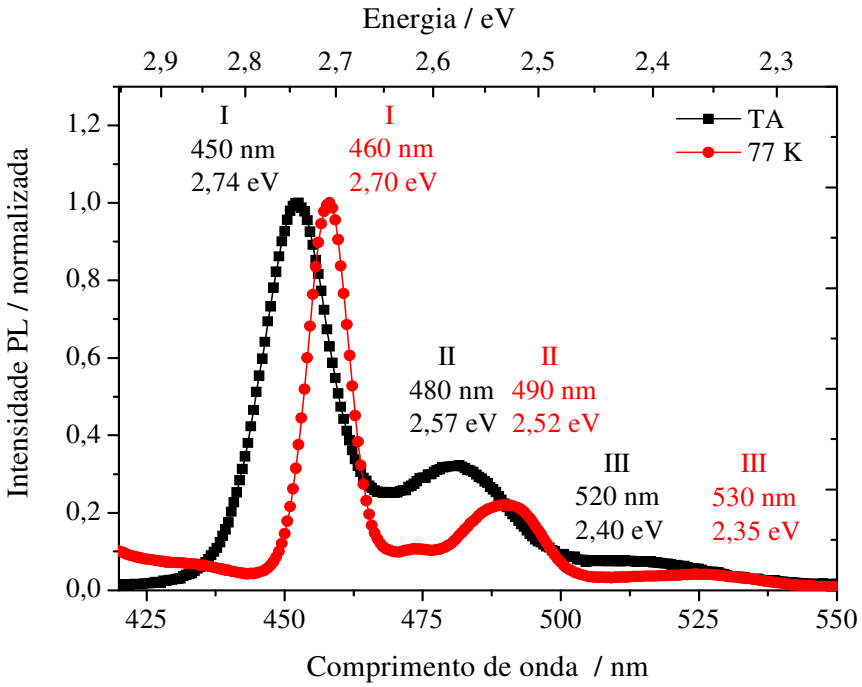


Figura 60: Espectro fluorescente para o polipentafenileno escalar contendo 2 pontes de N, com solução de 64 mmol/L em mTHF, à TA e a 77 K. λ_{exc}= 390 nm.

À temperatura ambiente, o tempo de vida de estado eletrônico excitado foi 390 ± 50 ps e a 77 K foi 350 ± 50 ps, sendo estes comparados na Figura 61.

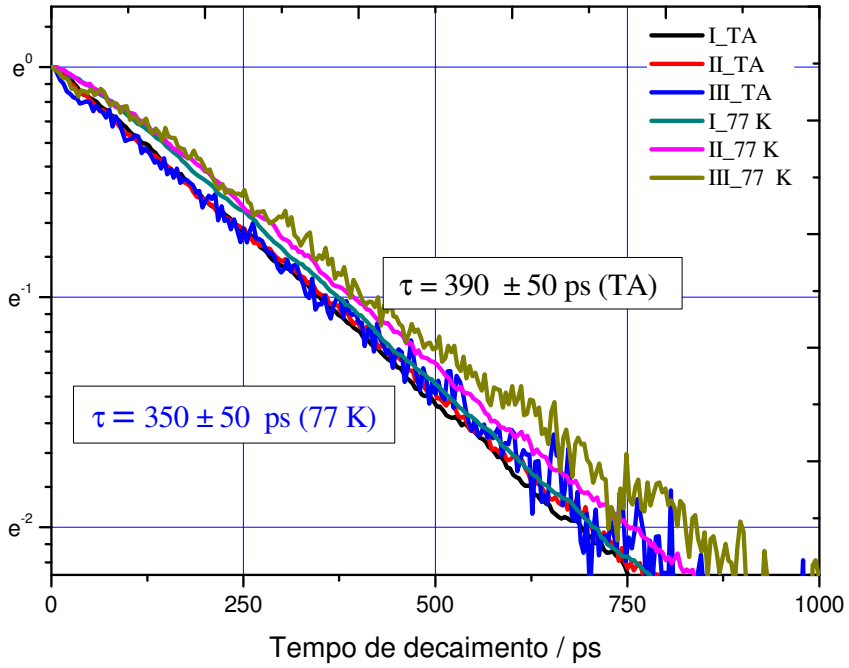


Figura 61: Tempos de decaimento do estado eletrônico excitado do polipentafenileno escalar contendo 2 pontes de N, com solução de 64 mmol/L em mTHF à temperatura ambiente e a 77 K. λ_{exc}= 390 nm.

Na Figura 62 apresentamos a fluorescência imediata à temperatura ambiente e a fluorescência atrasada (tipo P) a 77 K. A fluorescência imediata mostra a transição (0-0) (I) ocorrendo em 440 nm (2,77 eV) com a transição vibrônica (0-1) (II) em 480 nm (2,60 eV) e um ombro (III) em 520 nm (2,41 eV). Enquanto que a fluorescência atrasada apresenta a transição (0-0) (I) em 450 nm (2,73 eV) com a transição vibrônica (0-1) (II) em 490 nm (2,55 eV) e um ombro (III) em 530 nm (2,36 eV).

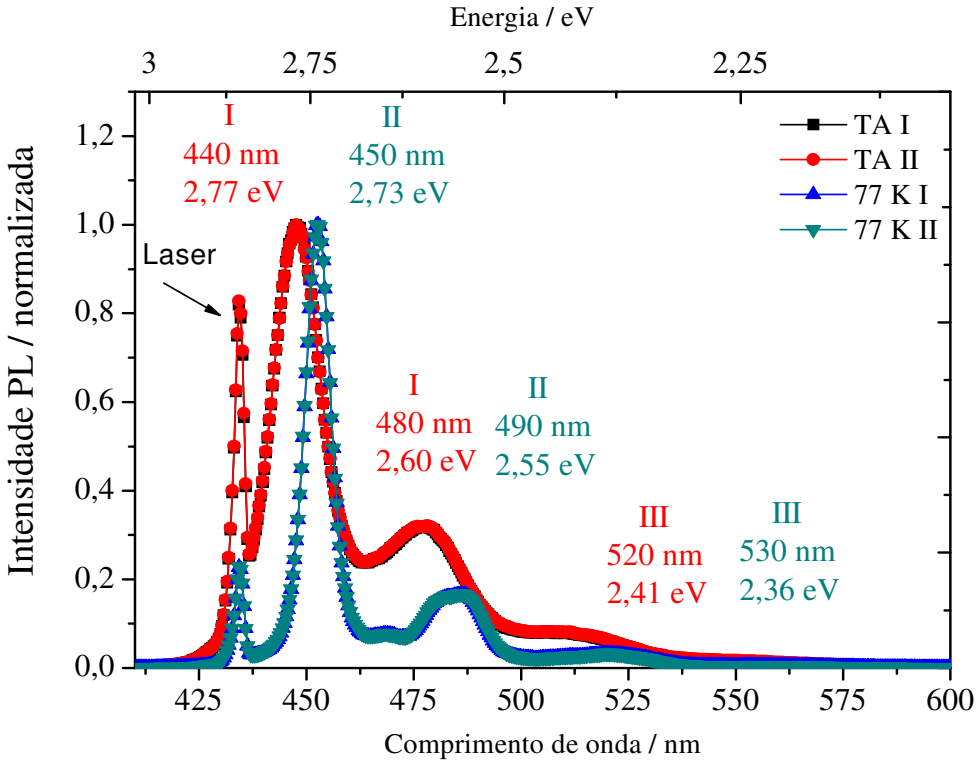


Figura 62: Espectro fluorescência atrasada a 77 K , para a solução de 64 mmol/L em mTHF do P5_2N. λ_{exc}= 355 nm.

A fluorescência atrasada, considerando-se o tempo de atraso entre 1 e 100 ms a 77 K é mostrada na Figura 63. A transição (0-0) (I) aparece em 450 nm (2,73 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 490 nm (2,55 eV). A transição fosforescente tem o sinal mais intenso em 570 nm (2,17 eV), onde este sinal aumenta de intensidade com o aumento no tempo de atraso, provavelmente devido a uma maior população do estado tripleto.

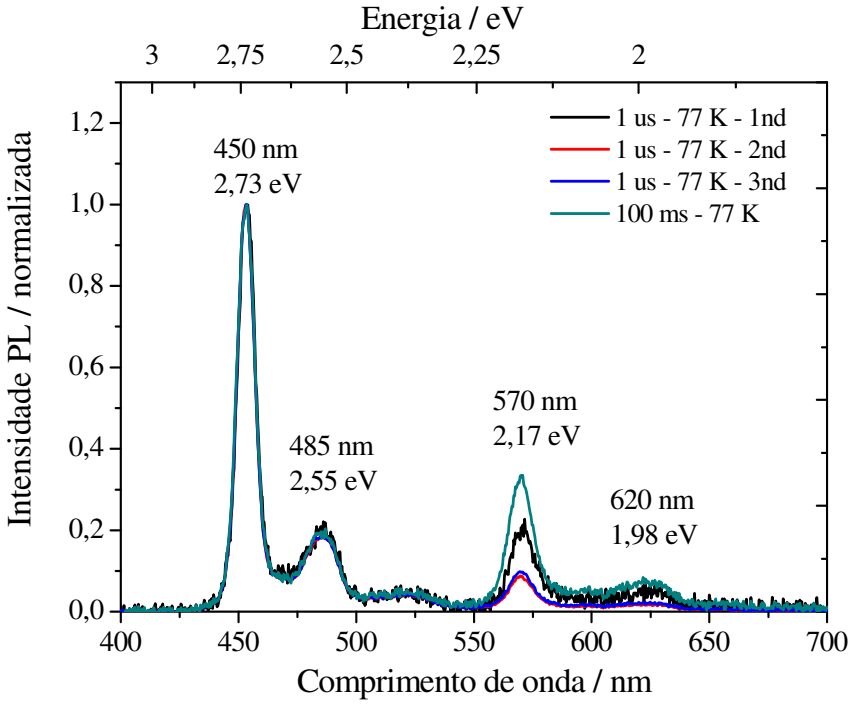


Figura 63: Espectro de fluorescência atrasada para o polipentafluoreno escalar com 2 pontes N, obtidos com 1 μs e 100 ms de atraso, em solução congelada de mTHF. λ_{exc}= 355 nm.

A fosforescência, considerando-se um atraso de 100 ms, mostra a transição (0-0) para a fluorescência atrasada em 450 nm (2,71 eV), enquanto que o intenso sinal fosforescente é observado em 570 nm (2,17 eV) para a transição proibida $T_1 - S_0$. A transição proibida está deslocada para o vermelho por 0,55 eV em relação a fluorescência atrasada, conforme visualizado na Figura 64.

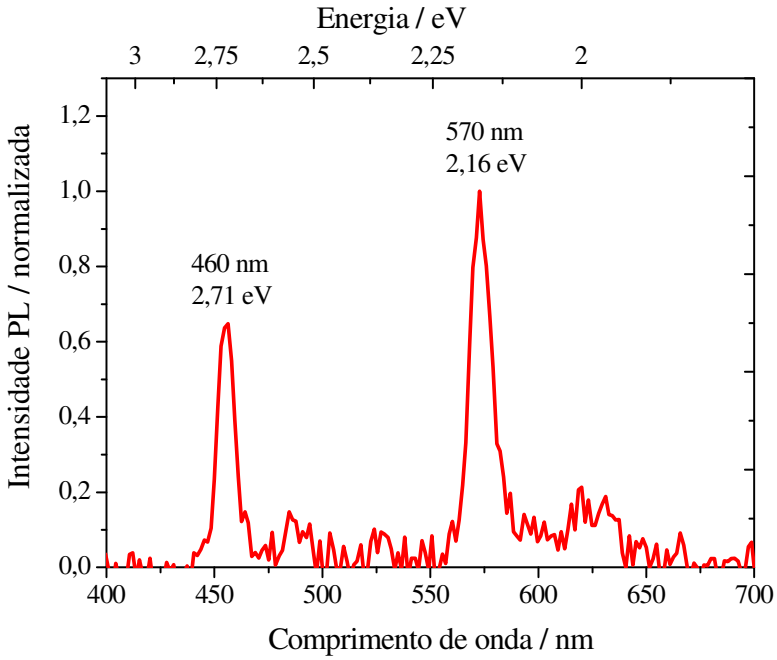


Figura 64: Espectro fosforescente para o polipentafenileno escalar contendo 2 pontes com N, obtidos com 100 ms de atraso com o uso de um obturador mecânico. λ_{exc}= 355 nm.

O tempo de decaimento para a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$ foi de 0,9 s, conforme mostrado na Figura 65.

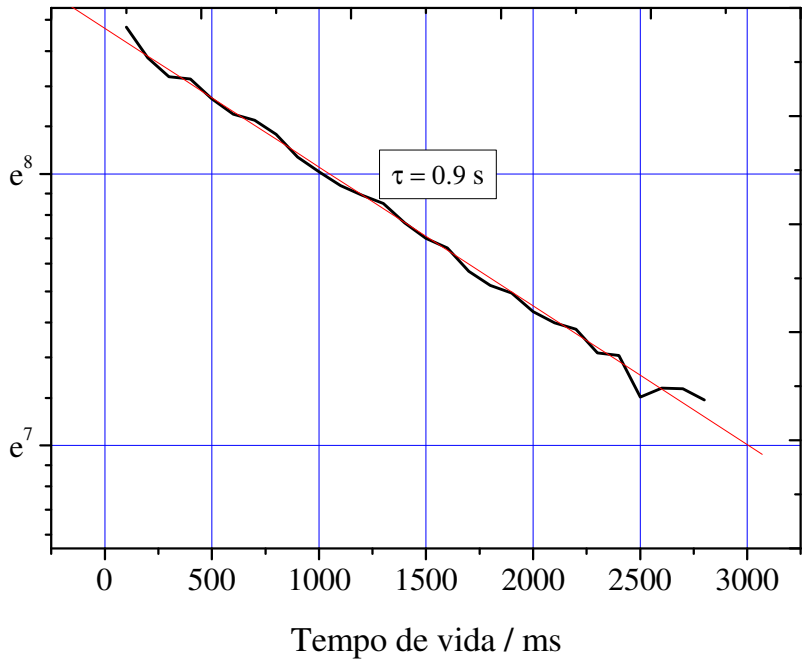


Figura 65: Tempo de vida de estado eletrônico excitado fosforescente.

4.1.2.3 Polihexafenileno escalar contendo 1 ponte em N – P6_1N

Uma solução do polímero P6_1N, com concentração de 50 mmol/L foi preparada para as medidas na Câmera de Espalhamento, onde as Figuras 66 e 67 mostram as respectivas imagens de fluorescência obtidas à TA e 77K, respectivamente.

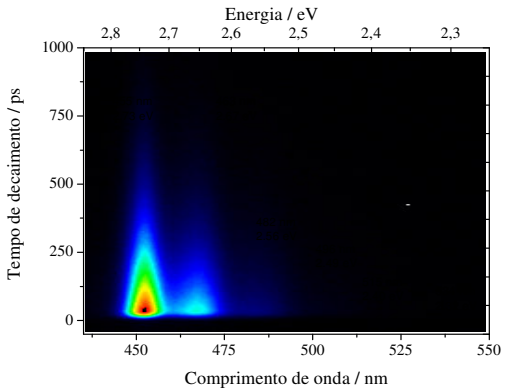


Figura 66: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento, em solução de 50 mmol/L do polihexafenileno com 1 N em ponte.

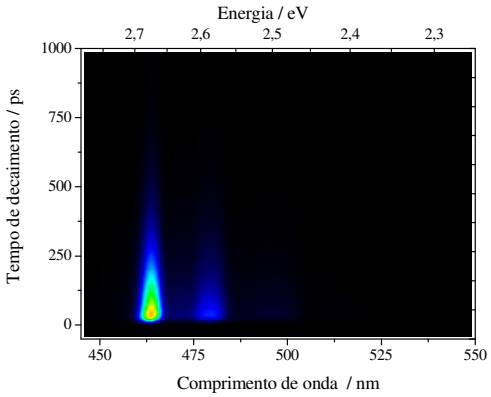


Figura 67: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento, em solução congelada com concentração 50 mmol/L do polihexafenileno com 1 N em ponte.

Os espectros obtidos através da integração das imagens acima, são visualizados na Figura 68, mostrando, à temperatura ambiente, uma transição (0-0) (I) em 450 nm (2,73 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 480 nm (2,56 eV) e um ombro (III) em 520 nm (2,40 eV). A 77 K a transição (0-0) (I) aparece em 460 nm (2,67 eV) com sua transição vibrônica (0-1) (II) em 500 nm (2,49 eV) e um ombro (III) em 530 nm (2,32 eV).

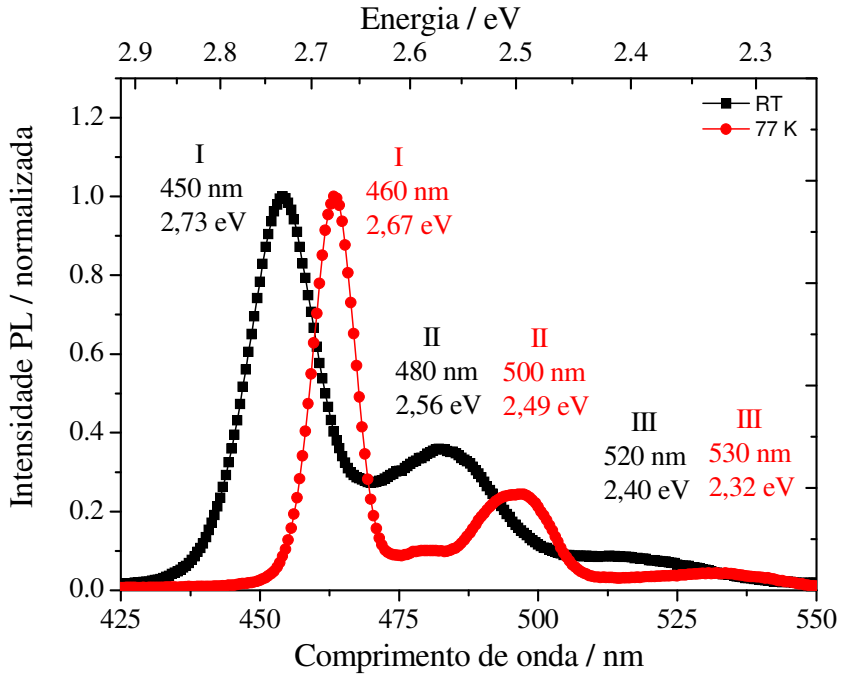


Figura 68: Espectro fluorescente para o polihexafenileno escalar contendo 1 ponte em N, em solução de concentração 50mmol/L em mTHF, à temperatura ambiente e a 77 K. λ_{exc}= 390 nm.

Os tempos de decaimento do estado eletrônico excitado, representados na Figura 69, mostra um valor de 320 ± 50 ps a 77 K e à temperatura ambiente, 410 ± 50 ps.

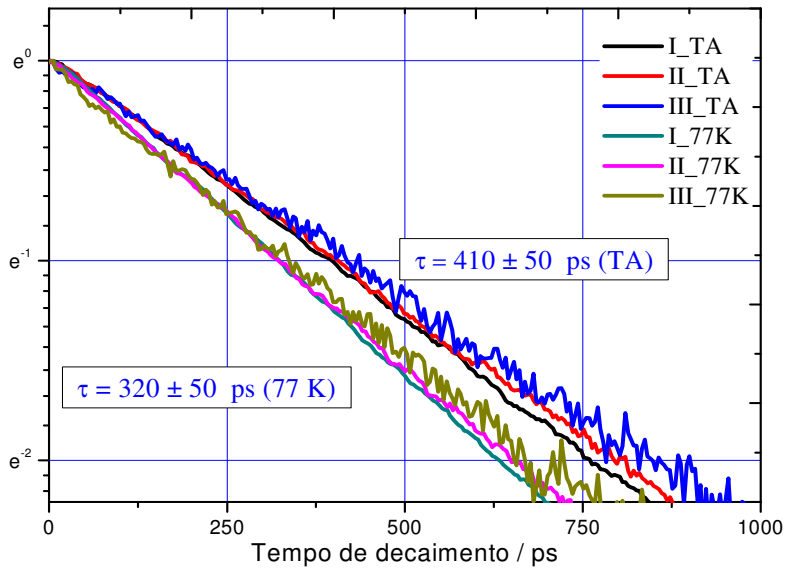


Figura 69: Curvas de decaimento do estado eletrônico excitado para o polihexafenileno escalar contendo 1 ponte em N, em solução de concentração 50 mmol/L em mTHF, à temperatura ambiente e a 77 K.

O espectro fosforescente, plotado na Figura 70, foi obtido com um tempo de atraso de 100 ms. A transição (0-0) da fluorescência atrasada ocorre em 465 nm (2,67 eV) com sua transição vibrônica em 495 nm (2,50 eV) e a um intenso sinal fosforescente pode ser observado em 595 nm (2,08 eV) para a transição proibida $T_1 – S_0$. A transição proibida está deslocada para o vermelho por 0,79 eV em relação a fluorescência atrasada.

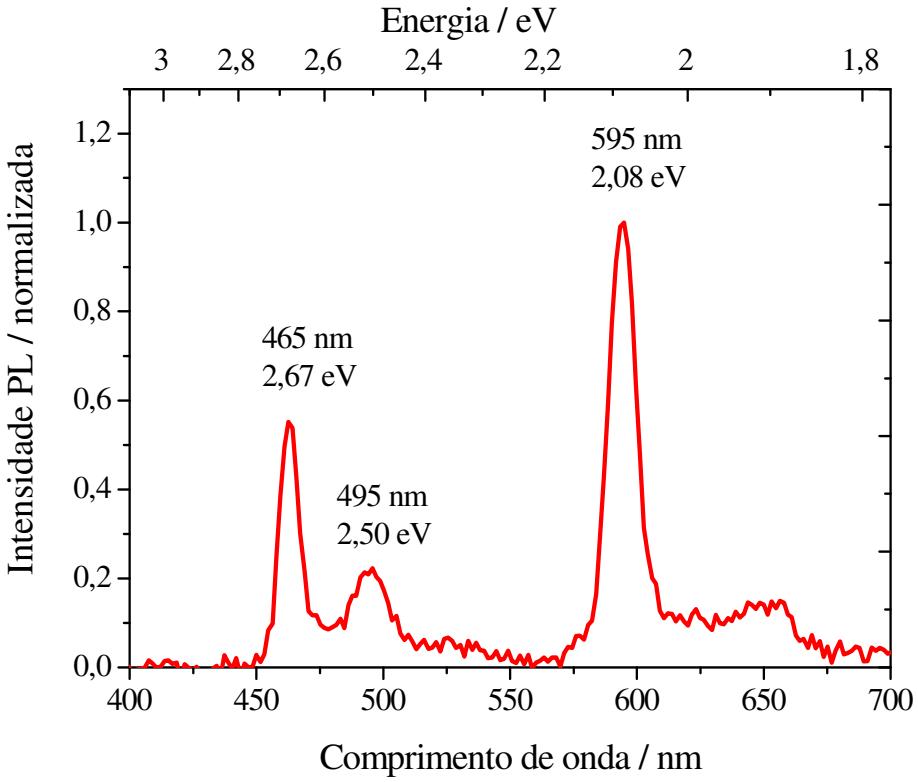


Figura 70: Espectro fosforescente obtido com 100ms de atraso, em solução de 50 mmol/L em mTHF de polihexafenileno com 1 N em ponte, a 77 K. λ_{exc}= 355 nm.

O tempo de decaimento do estado eletrônico excitado fosforescente, mostrado na Figura 71, é de 1,2 s.

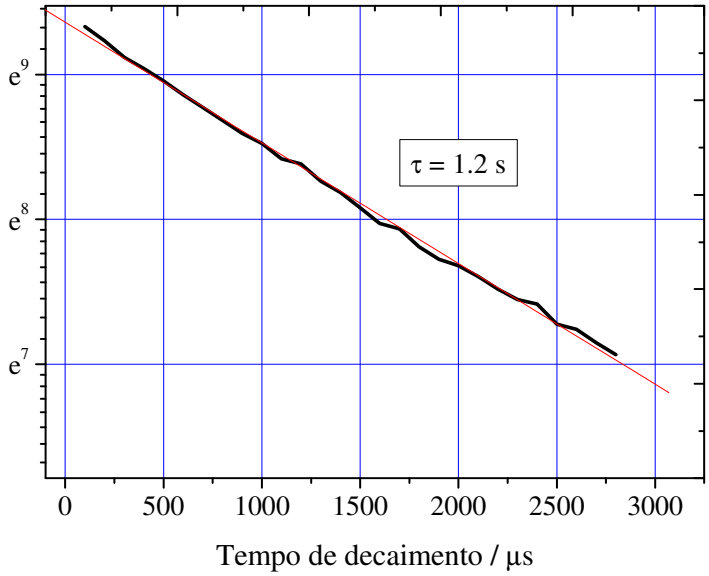


Figura 71: Curva de decaimento para a transição proibida do o polihexafenileno com 1 N em ponte.

4.1.2.4 Polihexafenileno escalar com 3 pontes N

Uma solução do polímero P6_3N, com concentração de 60 mmol/L foi preparada para as medidas na Câmera de Espalhamento, onde as Figuras 72 e 73 mostram as respectivas imagens de fluorescência obtidas à TA e 77K, respectivamente. A imagem referente a medida realizada em solução congelada apresenta-se mais intensa devido a um aumento na potência de excitação de 500mW para 5 W, isso resultou em uma emissão estimulada, apresentado tempos de decaimento do estado eletrônico excitado mais lentos.

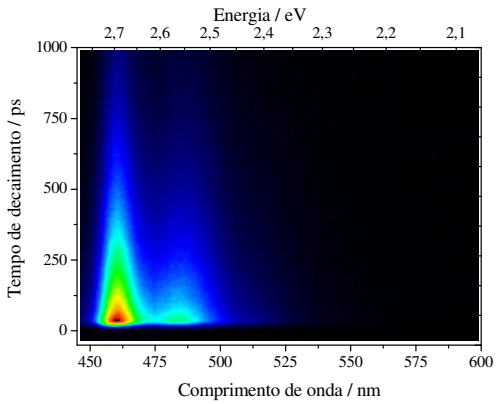


Figura 72: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução com concentração de 50 mmol/L em mTHF à TA.

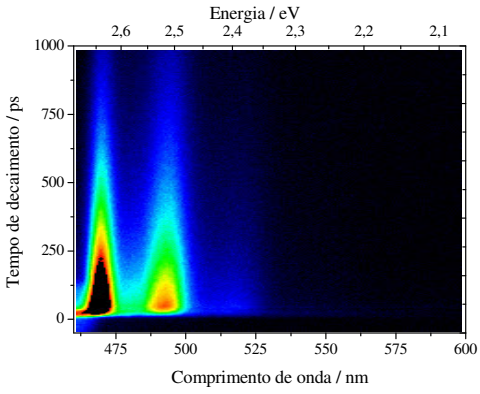


Figura 73: Imagem de fluorescência obtida pela Câmera de Espalhamento em solução com concentração de 50 mmol/L em mTHF, à 77 K.

Os espectros fluorescentes obtidos através da integração das imagens são mostrados na Figuras 74 onde, à temperatura ambiente, a transição (0-0) (I) em 460 nm (2,65 eV) com sua transição vibrônica (0-1) (II) em 500 nm (2,46 eV) e um ombro (III) em 550 nm (2,25 eV). A 77K, a mesma transição (0-0) (I) ocorre a 470 nm (2,63 eV) com sua transição vibrônica (0-1) (II) em 510 nm (2,43 eV) e um ombro (III) em 540 nm (2,27 eV).

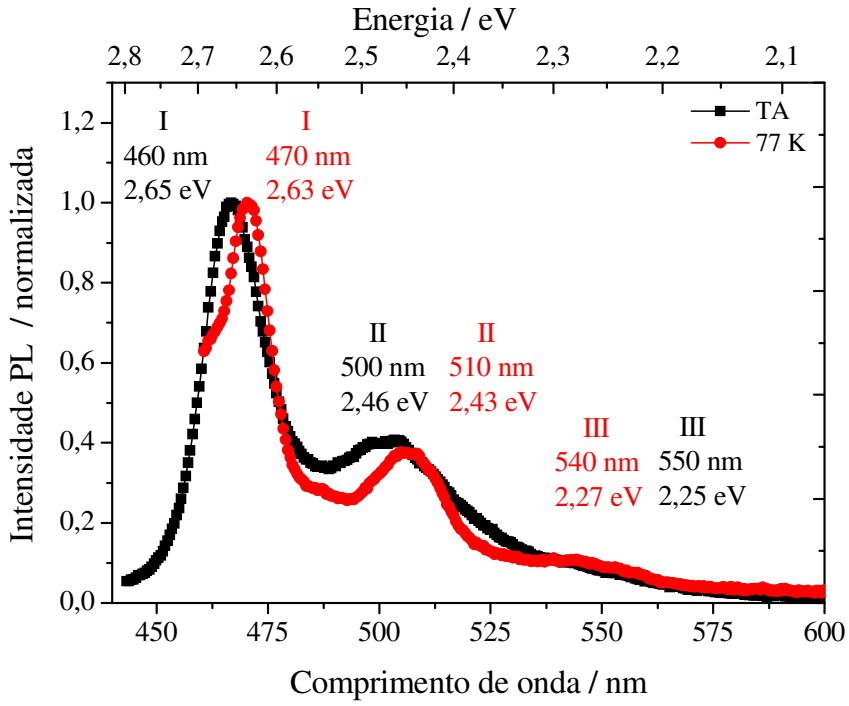


Figura 74: Espectro de fluorescência para o polihexafenileno escalar contendo 3 pontes em N, com soluções de 50 mmol/L, em mTHF, à temperatura ambiente e a 77 K. λ_{exc}=390 nm.

O tempo de vida de estado eletrônico excitado à temperatura ambiente foi 520 ± 50 ps para a transição (0-0) e 590 ± 50 ps para a transição (0-1), a 77 K estes apresentam-se em 430 ± 50 ps para a transição (0-0) e 650 ± 50 ps para a transição (0-1), sendo este último o valor anômalo obtido. Os decaimentos estão plotados na Figura 75.

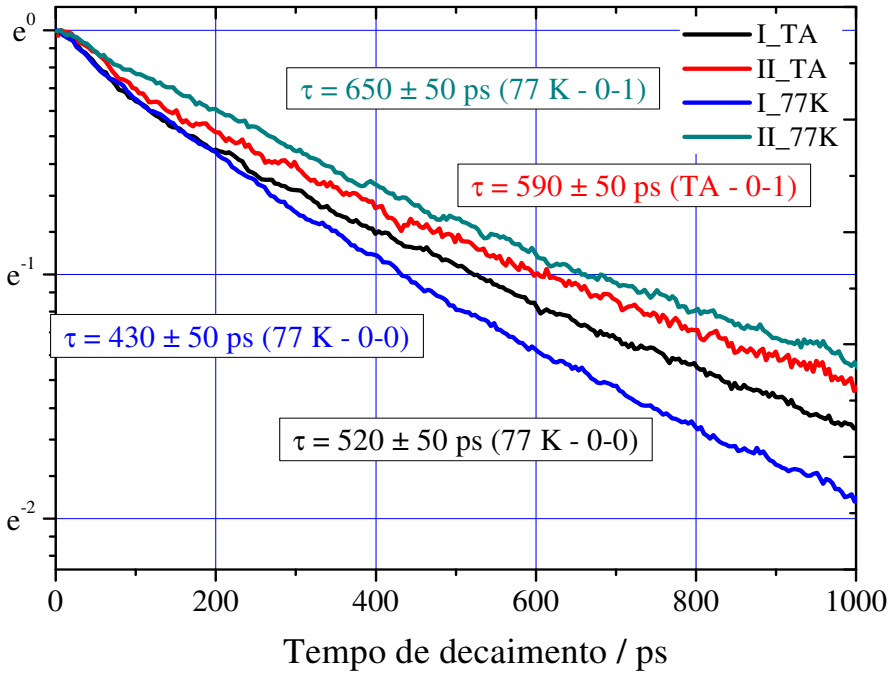


Figura 75: Curvas de decaimento do estado eletrônico excitado para o polihexafenileno escalar contendo 3 pontes em N, em solução 50 mmol/L à temperatura ambiente e a 77 K.

A Figura 76 apresenta os espectros de fluorescência atrasada do polihexafenileno escalar com 3 pontes N, considerando 0 ns de atraso e tempo de detecção de 100 ms, realizadas à temperatura ambiente e a 77 K. À temperatura ambiente, a transição (0-0) (I) apareceu em 465 nm (2,65 eV) com sua transição vibrônica (0-1) (II) em 500 nm (2,46 eV). A 77 K, a transição 0-0 (I) ocorre em 470 nm (2,67 eV) com sua transição vibrônica (0-1) (II) em 505 nm (2,46 eV) e um ombro (III) em 540 nm (2,28 eV).

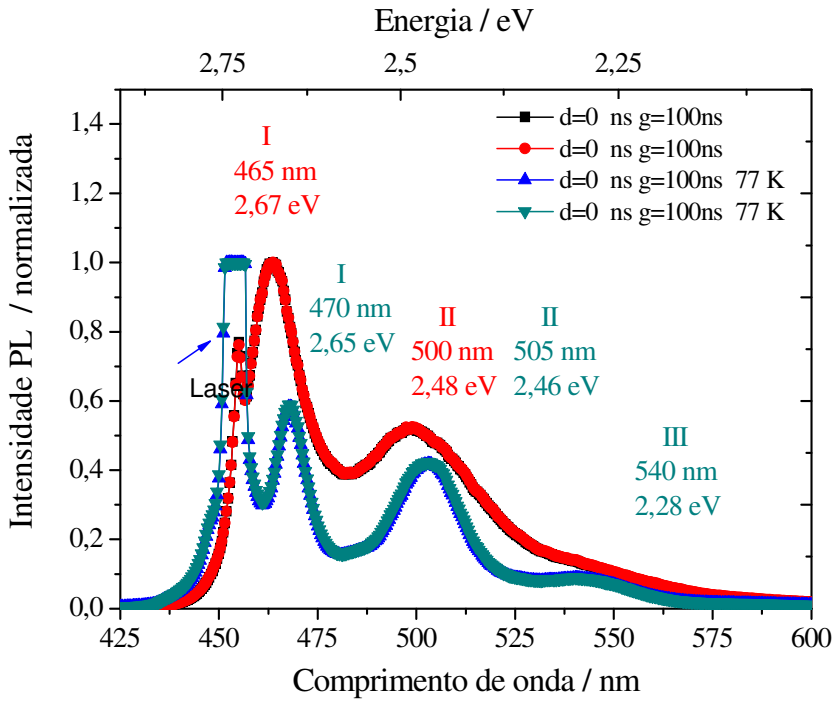


Figura 76: Espectro de fluorescência atrasada do polihexafenileno escalar com 3 pontes N, considerando 0 ns de atraso e tempo de detecção de 100 ns, realizadas sob temperatura ambiente e a 77 K. λ_{exc}= 355 nm.

A fluorescência atrasada P, variando-se o tempo de atraso de 1 a 100 ms, realizada sob 77 K é mostrada na Figura 77. A transição (0-0) (I) ocorre em 470 nm (2,73 eV) a sua transição vibrônica (0-1) (II) em 505 nm (2,57 eV). O sinal fosforescente, para a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$, aparece em 650 nm (1,96 eV). A diferença no espaçamento vibrônico pode estar relacionada a presença de armadilhas na estrutura polimérica.

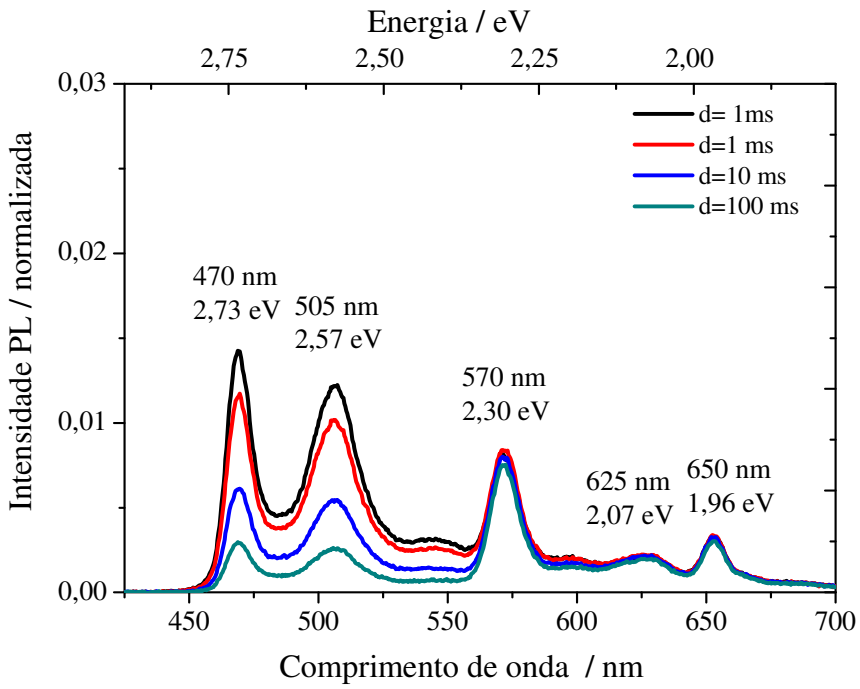


Figura 77: Espectro de fluorescência atrasada do polihexafenileno escalar com 3 pontes N, considerando 1 – 100 ms de atraso e tempo de detecção de 1-100 ms, realizadas sob 77 K, em solução de concentração 50 mmol/L em mTHF a 77 K.

O tempo de decaimento do estado eletrônico excitado para a transição proibida é de 1,9 s e está apresentado na Figura 78.

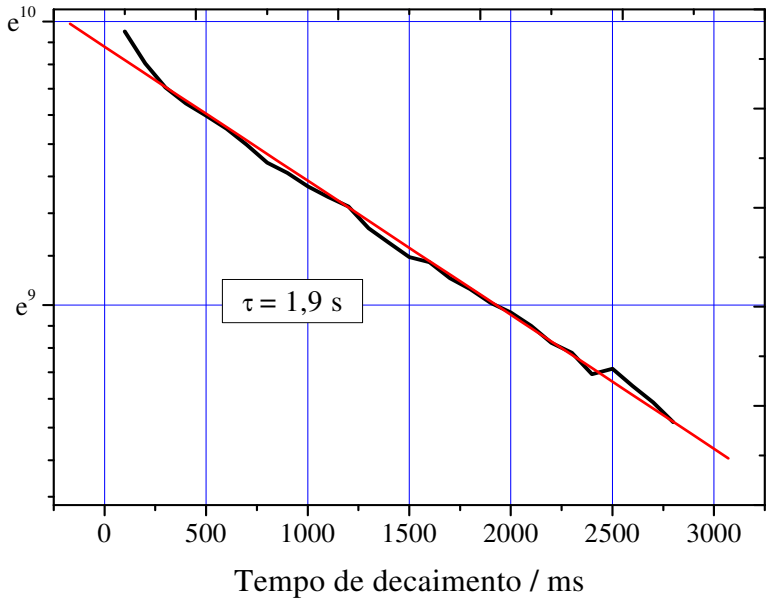


Figura 78: Tempo de decaimento do estado eletrônico excitado para a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$.

4.1.2.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Apresenta-se aqui os resultados parciais referentes as medidas de fluorescência, fluorescência atrasada, fosforescência e tempos de decaimentos dos estados eletrônicos excitados singleto e tripleto, para a série inédita de polifenilenos escalares com N em ponte.

Comparando-se esses valores com os outros obtidos nestas séries de polifluorenos, vemos que ocorre um deslocamento para o vermelho em função do aumento no comprimento de conjugação e no aumento no número de pontes N nestes materiais, este deslocamento ocorre tanto em solução quanto em estado sólido. A Figura 79 mostra os valores obtidos à TA. O P4_1N tem seu máximo de emissão em 445 nm, enquanto que o último polímero da série, o P6_3N apresenta este valor em 465 nm.

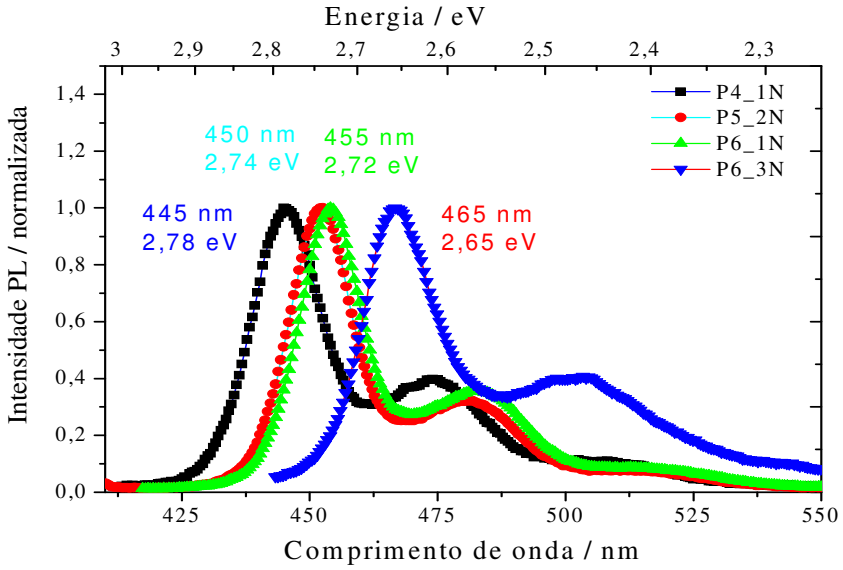


Figura 79: Comparação entre os espectros de fluorescência à temperatura ambiente para os polifluorenos escalares em ponte de N. λ_{exc}= 390 nm.

As medidas realizadas a 77 K nesta série de polímeros, mostram valores de máximos de emissão entre 450 nm (P4_1N) e 470 nm (P6_3N). A Figura 80 apresenta as respectivas curvas.

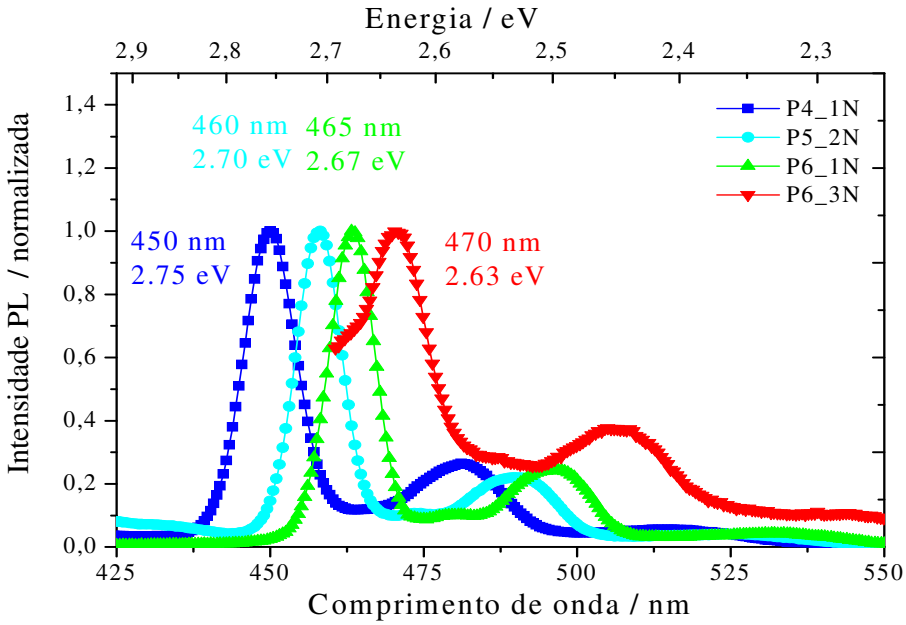


Figura 80: Comparação entre os espectros de fluorescência a 77 K para os polifluorenos escalares com ponte em N.

O único efeito considerável apresentado pelos polifluorenos contendo grupos carbazol, foi de que os respectivos espectros apresentaram-se sutilmente deslocados para o vermelho em comparação com os polifluorenos. A fluorescência atrasada foi observada para o polipentafenileno, onde este apresentou um sinal bem resolvido para a fosforescência na ordem de 590 nm (2,33 eV), variando-se os valores de atraso entre 0 ns e 10 ms. Na série de polímeros contendo grupo carbazol, apenas o polipentafenileno contendo 1 grupo carbazol não apresentou fluorescência atrasada, enquanto os demais mostraram valores de transição $S_0 - T_1$ que variaram de 570 a 650 nm.

Os tempos de vida de estado eletrônico excitado para estes materiais apresentam-se quase na mesma ordem, ou seja, estes são independentes do comprimento de conjugação.

O polihexafenileno contendo 3 grupos carbazol apresentou um tempo de vida fosforescente perto de 2 s. A fosforescência apresenta a mesma estrutura vibrônica que a fluorescência desde que ambas as transições encerram-se no estado fundamental singleto, portanto o espectro assemelha-se a estrutura vibrônica do estado fundamental singleto S_0.

4.1.3 Comparação entre os espectros de fluorescência dos polifluorenos com/sem pontes N

Com intuito de observar o efeito do grupamento carbazol na cadeia polimérica, foi realizado uma comparação entre os espectros obtidos através da Câmera de Espalhamento, considerando-se os números de unidades fluoreno no polímero.

As comparações entre o espectro de fluorescência e o tempo de vida de estado eletrônico excitado foram comparados à temperatura ambiente e sob 77 K.

As primeiras análises foram realizadas sobre os polímeros politetrafenileno com e sem carbazol. As Figuras 81 e 82 mostram, novamente, as estruturas químicas destes dois polímeros.

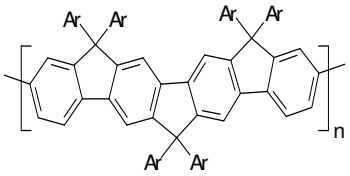


Figura 81: Estrutura molecular do politetrafenileno escalar.

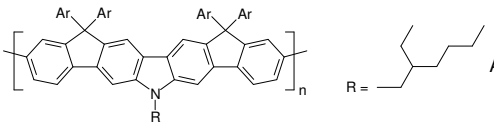


Figura 82: Estrutura molecular do politetrafenileno escalar contendo 1 unidade carbazol.

A comparação entre os espectros fluorescentes de tais polímeros são apresentados nas Figuras 83 e 84. Para a comparação à temperatura ambiente, temos o politetrafenileno com sua transição (0-0) (I) em 440 nm (2,80 eV), uma transição vibrônica (0-1) (II) em 470 nm (2,64 eV) e uma ombro (III) em 500 nm (2,48 eV). O polímero com a presença de uma unidade carbazol, apresenta sua transição (0-0) (I) em 450 nm (2,78 eV), uma transição vibrônica (0-1) (II) em 480 nm (2,60 eV) e um ombro (III) em 510 nm (2,43 eV).

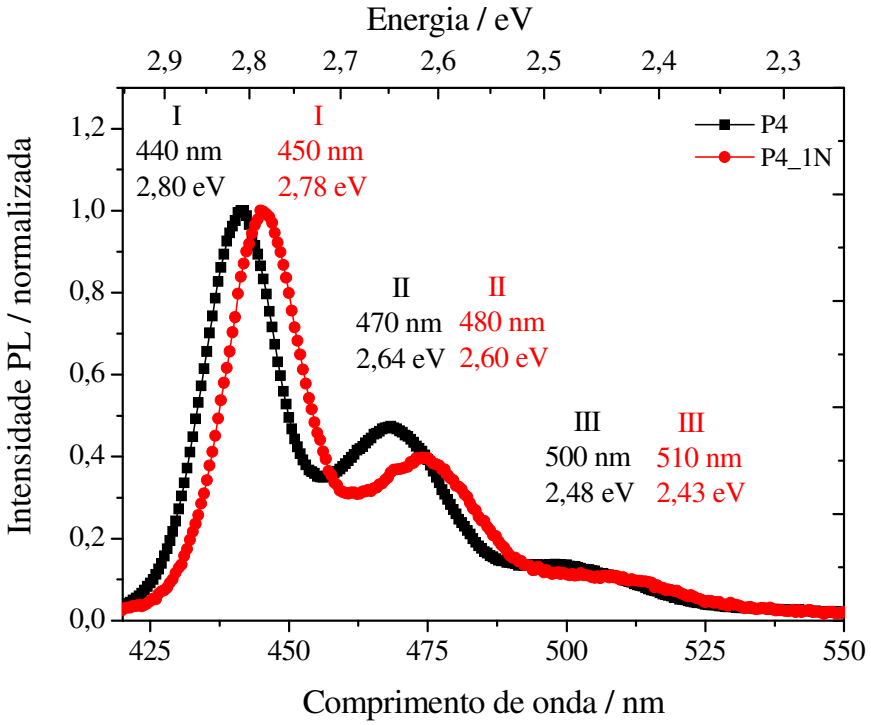


Figura 83: Espectros de emissão obtidos para os polímeros sob temperatura ambiente, em mTHF e λ_{exc}= 390 nm.

Para a comparação a 77 K, o polímero sem carbazol apresentou uma transição (0-0) (I) em 440 nm (2,77 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 470 nm (2,60 eV) e um ombro (III) em 510 nm (2,42 eV). Enquanto que sua contra-parte com ponte em N tem uma transição (0-0) (I) em 450 nm (2,75 eV) com uma transição vibrônica (0-1) (II) em 480 nm (2,57 eV) e um ombro (III) em 520 nm (2,27 eV). Os espectros estão plotados na Figura 84.

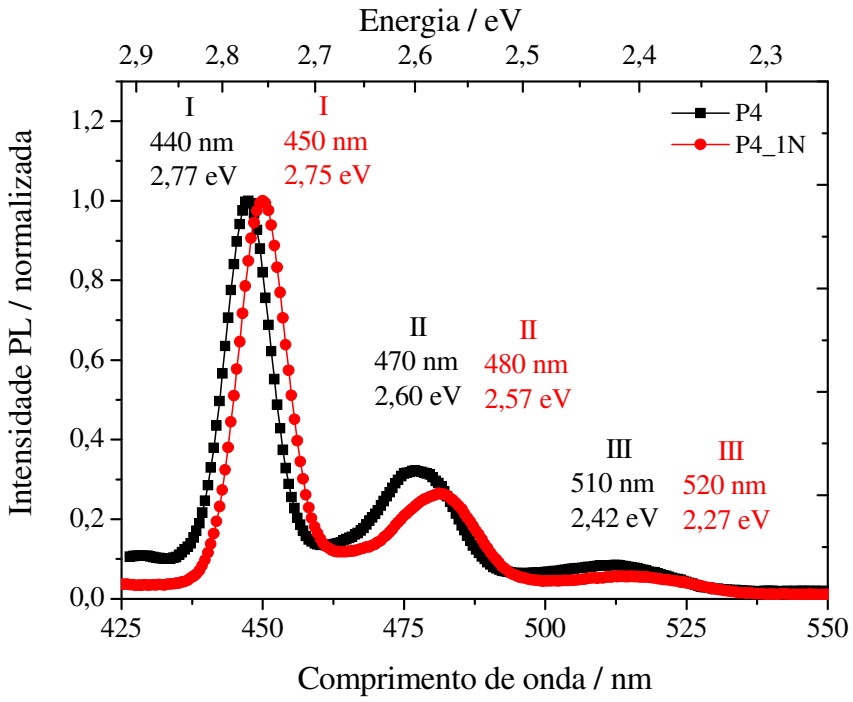


Figura 84: Espectros de emissão obtidos para os polímeros sob 77 K, em mTHF e λ_{exc}= 390 nm.

A seguir, nas Figuras 85 e 86, temos as comparações entre os tempos de vida do estado eletrônico excitado, à temperatura ambiente e a 77 K.

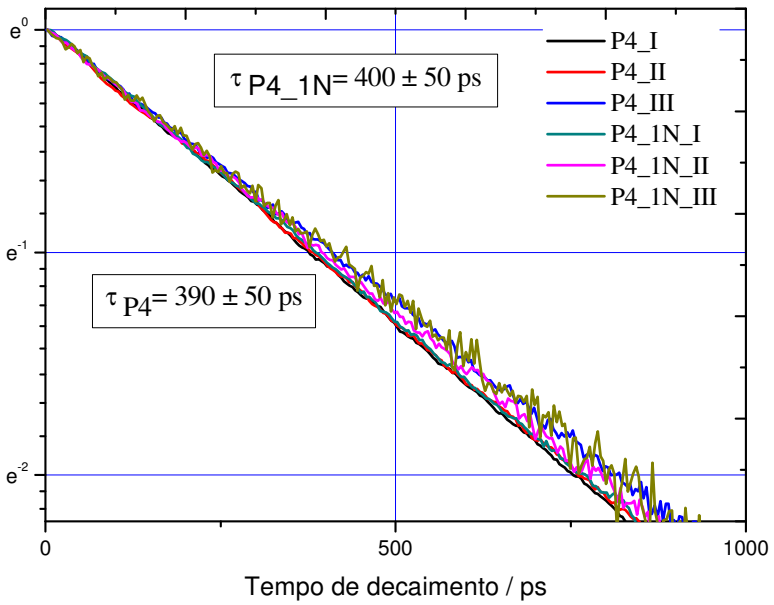


Figura 85: Tempos de vida de estado eletrônico excitado para os polímeros à temperatura ambiente.

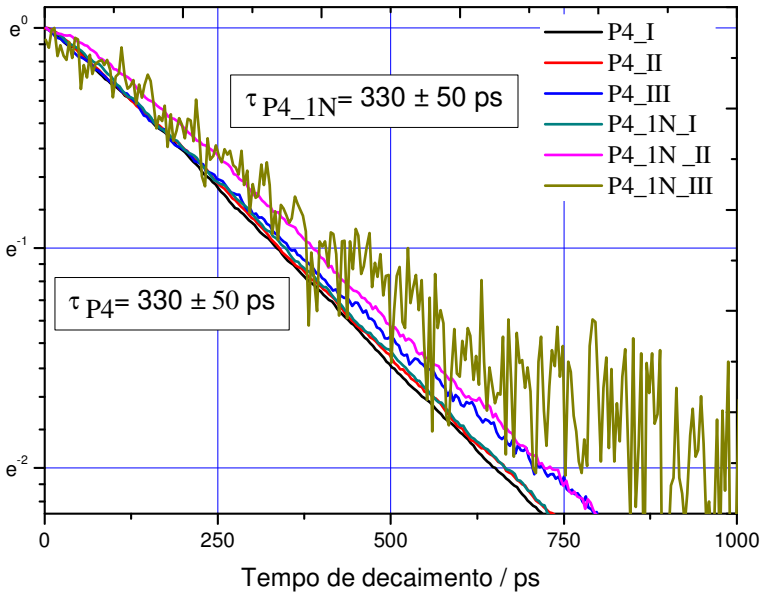


Figura 86: Tempos de vida de estado eletrônico excitado de decaimento para os polímeros a 77 K.

A diferença entre os tempos de vida de estado eletrônico excitado foram muito pequenos, o que indica a presença da unidade carbazol, a princípio, não representa grande variação neste sistema.

A seguir, temos as comparações efetuadas para os polímeros poli pentafenileno sem e com duas unidades carbazol. As Figuras 87 e 88 relembram as unidades repetitivas destes dois polímeros.

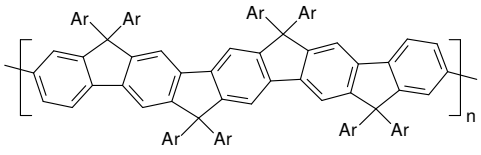


Figura 87: Unidade monomérica do polipentafenileno escalar.

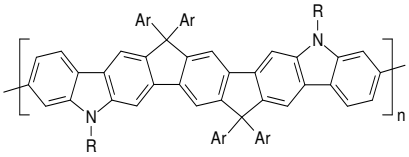


Figura 88: Unidade monomérica do polipentafenileno escalar com 2 pontes N.

A comparação entre os espectros fluorescentes de tais polímeros são apresentados na Figura 89. À temperatura ambiente, o polímero sem carbazol apresenta uma transição (0-0) (I) em 440 nm (2,78 eV) com sua transição vibrônica (0-1) (II) em 470 nm (2,61 eV) e um ombro (III) em 510 nm (2,41 eV). Sua contra-parte, com duas unidades carbazol, apresenta sua transição (0-0) (I) em 450 nm (2,74 eV) com sua transição vibrônica (0-1) (II) em 480 nm (2,60 eV) e um ombro (III) em 520 nm (2,37 eV).

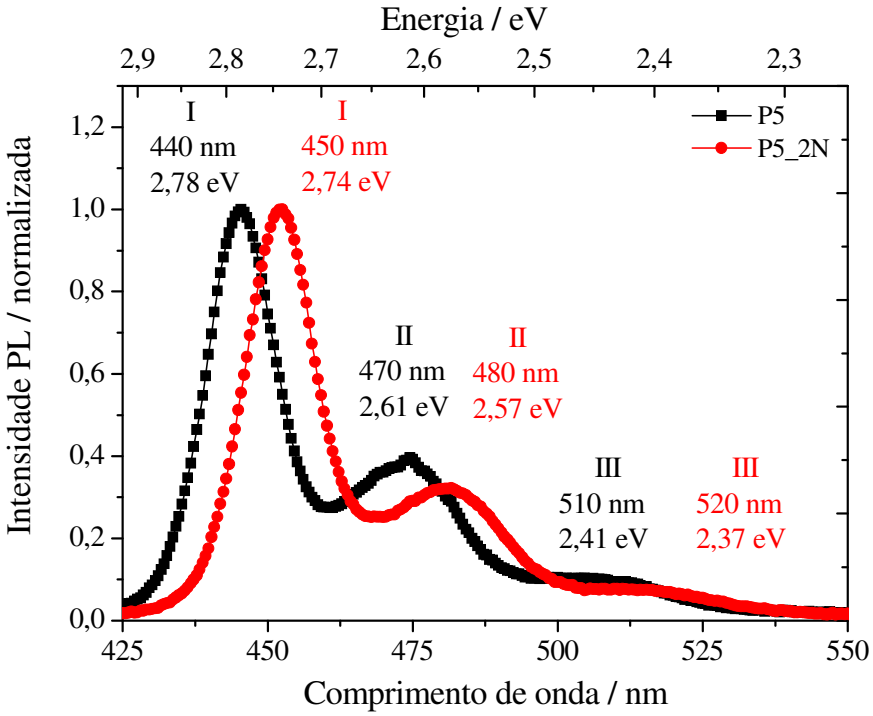


Figura 89: Comparação entre os espectros de emissão dos polímeros, polipentafenileno escalar e polipentafenileno escalar contendo 2 pontes N, medidos à temperatura ambiente, em solução de mTHF e λ_{exc}= 390 nm.

A 77 K, o polímero polipentafenileno do tipo escada apresentou sua transição (0-0) (I) em 460 nm (2,70 eV) com sua transição vibrônica (0-1) (II) em 490 nm (2,52 eV). O polipentafenileno com duas unidades carbazol apresenta sua transição (0-0) (I) em 470 nm (2,68 eV) com sua transição vibrônica (0-1) (II) em 500 nm (2,48 eV). Os espectros fluorescentes em solução congelada estão comparados na Figura 90.

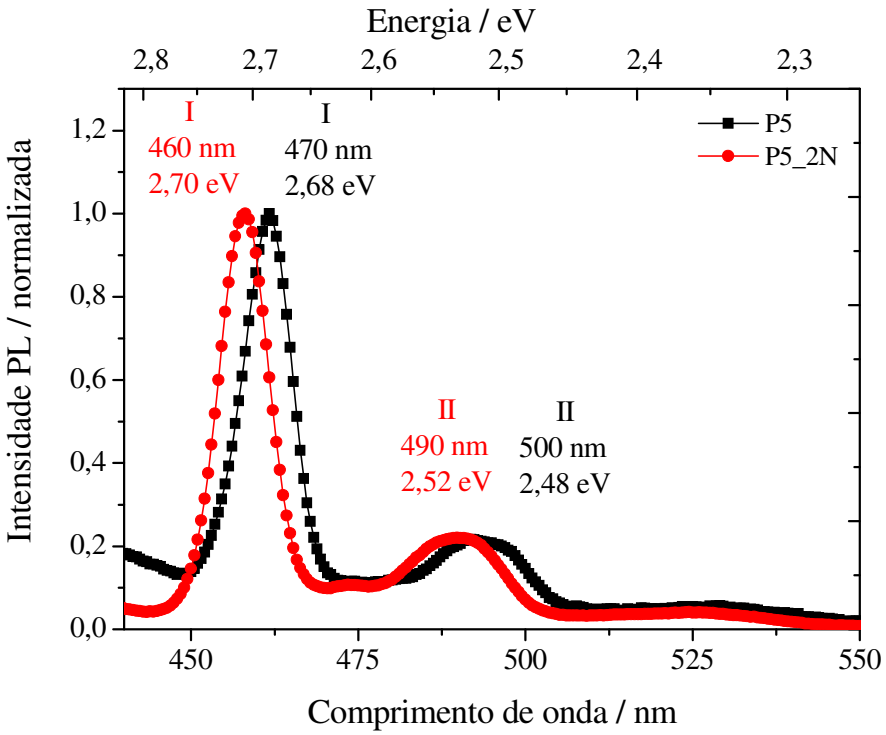


Figura 90: Comparação entre os espectros de emissão dos polímeros, polipentafenileno escalar e polipentafenileno escalar contendo 2 pontes N, medidos a 77 K, em mTHF e λ_{exc}= 390 nm.

Na comparação dos espectros de emissão a 77 K entre o P5 e o P5_2N, ocorre uma inversão na posição das bandas 0-0 sendo, possivelmente, explicada em função da geometria do estado excitado do P5 ser mais estável e planar do que a do P5_2N.

As Figuras 91 e 92 mostram a comparação entre os tempos de decaimento do estado eletronicamente excitado sob diferentes temperaturas.

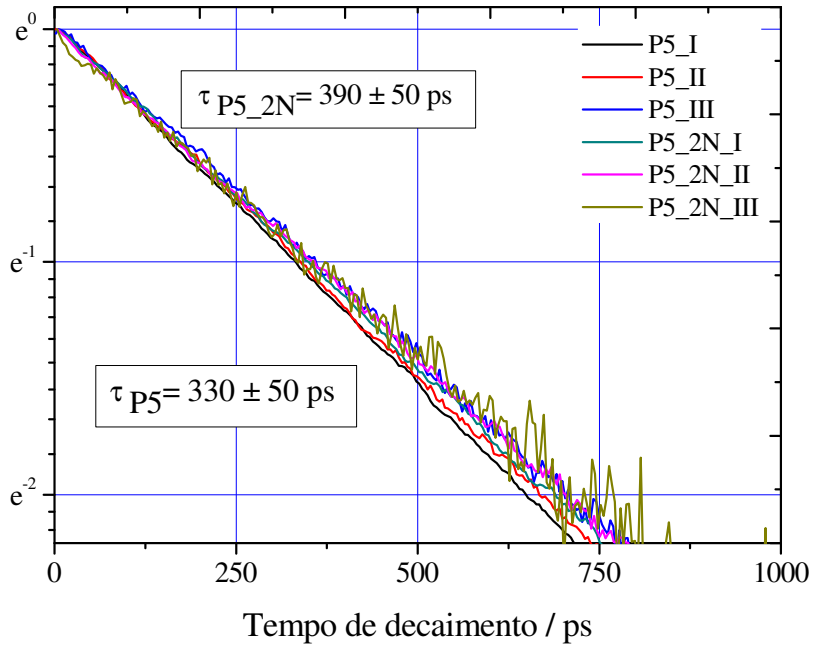


Figura 91: Comparação entre os tempos de vida de estado eletrônico excitado de decaimento para os polímeros à temperatura ambiente.

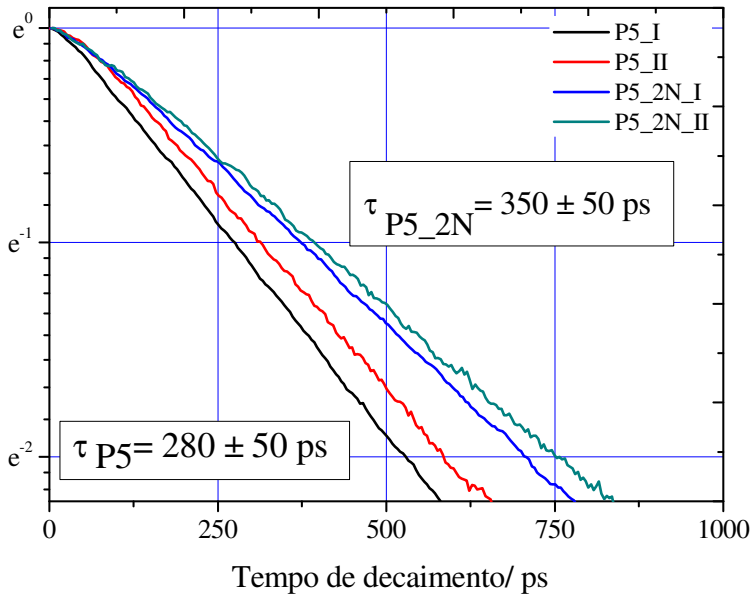


Figura 92: Comparação entre os tempos de vida de estado eletrônico excitado de decaimento para os polímeros a 77 K.

A temperatura ambiente e a 77K, o material sem carbazol apresentou um tempo de vida de estado eletrônico excitado mais rápido que sua contraparte. Em relação aos desvios esperados em relação a precisão do aparelho, podemos afirmar que os tempos de decaimento do estado eletrônico excitado são semelhantes à TA e a 77K.

4.1.3 CONCLUSÕES FINAIS

Uma série de polifluorenos contendo pontes em N ou não foram investigados usando a técnica de espectroscopia ultra-rápida resolvida no tempo com o intuito de determinar suas propriedades fotofísicas em filme (solução congelada) e solução. Um interesse especial foi dado na determinação dos tempos de vida de estado eletrônico excitado da fluorescência e fluorescência atrasada. A fosforescência não foi observada para todos os polímeros destes conjuntos.

O objetivo destas medidas foi correlacionar os resultados obtidos com as estruturas químicas dos polímeros de modo a analisar a influência do aumento sistemático da unidade repetitiva na cadeia polimérica.

Os espectros em solução e estado sólido para os polifluorenos, apresenta para o PF valores de 420 nm e 430 nm, respectivamente. Esses valores estão em concordância com os citados na literatura [29,58,95-1002].

O politetrafenileno apresentou valores para os espectros em solução e em estado sólido em 440 e 450 nm, respectivamente. Comparando-se esses valores com os outros obtidos nestas séries de polifluorenos, vemos que tem-se um deslocamento para o vermelho em função do aumento do comprimento da conjugação, este deslocamento ocorre tanto em solução quanto em estado sólido. Este deslocamento para o vermelho, na fluorescência, fluorescência atrasada e fosforescência, ocorre de maneira distinta para as medidas em estado sólido desde que existe uma interação mais próxima das cadeias isoladas, o que leva a uma sobreposição dos orbitais π adjacentes e a uma menor energia para os estados excitados.

O único efeito considerável apresentado pelos polifluorenos contendo grupos carbazol, foi de que os respectivos espectros apresentaram-se sutilmente deslocados para o vermelho em comparação com os polifluorenos. A fluorescência atrasada, do tipo P, foi observada para o polipentafenileno, onde este apresentou um sinal bem resolvido para a fosforescência na ordem de 590 nm (2,33 eV), variando-se os valores de atraso entre 0 ns e 10 ms. Na série de polímeros contendo grupo carbazol, apenas o polipentafenileno contendo 1 grupo carbazol não apresentou fluorescência atrasada, enquanto os demais mostraram valores de transição $S_0 - T_1$ que variaram de 570 a 650 nm. Esses resultados são resumidos nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Resumo dos resultados obtidos para os polifenilenos escalares.

	S_0-S_1 (nm)		Tempo de decaimento (ps)	
	TA	***77 K***	***TA***	***77 K***
PF	420	430	420	320
PIF	430	440	380	340
P4	440	440	400	330
P5	450	460	330	280

Tabela 2: Resumo dos resultados obtidos para os polifenilenos escalares com ponte em N.

	S_0-S_1 (nm)		Tempo de decaimento (ps)	
	RT	***77 K***	***RT***	***77 K***
P4_1N	440	450	390	330
P5_2N	450	460	390	350
P6_1N	450	460	410	320
P6_3N	470	480	520	430

Para a fosforescência obtida com 100 ms de atraso, todos os polifluorenos apresentaram sinais na região de 580 nm para a transição $S_0 - T_1$, com tempo de vida na ordem de 1 a 1,3 s. O polihexafenileno contendo 3 grupos carbazol apresentou um tempo de vida fosforescente perto de 2 s. A fosforescência apresenta a mesma estrutura vibrônica que a fluorescência desde que ambas as transições encerram-se no estado fundamental singleto, portanto o espectro assemelha-se a estrutura vibrônica do estado fundamental singleto S_0.

Com o congelamento da solução temos uma diminuição na 1⁄2 altura da banda, devido a eliminação das bandas quentes.

Os tempos de vida de estado eletrônico excitado para estes materiais apresentam-se quase na mesma ordem, no entanto, os valores obtidos para o PF e PIF encontram-se discordantes em relação a literatura, que apresentaram valores de 397 ps para o PF e 460 ps para o PIF [59,101,102], no entanto, esses valores foram obtidos de polímeros com diferentes massas molares.

Os resultados obtidos foram comparados em função do comprimento da cadeia polimérica e da presença de grupos carbazol. Através dos espectros obtidos através da Câmera de Espalhamento, bem como de seus respectivos tempos de decaimento, conclui-se que a presença do grupo carbazol não altera de maneira significativa as propriedades fotofísicas do polifluoreno. A razão mais provável para isto é que o carbazol possui um alto nível energético para seu estado singleto e os éxcitons singletos são transferidos através de um processo descendente para o polifluoreno, onde será emitido fluorescência. Assim, estima-se que os polifenilenos escalares contendo pontes com N possam ser usados como materias emissores em OLED's, em função das suas propriedades similares aos polifluorenos e maior estabilidade frente a oxidação devido a presença do átomo de N no C_9.

Parte destes resultados estão publicados em: ***Series of Poly(ladder-type phenylene)s:*** Frédéric Laquai, Ashok K. Mishra, Marcos R. Ribas, Annamaria Petrozza, Josemon Jacob, Leni Akcelrud, Klaus Müllen, Richard H. Friend, and Gerhard Wegner*,* ***Advanced Functional Materials****, 77, 3231-3240, 2007.*

4.2 ESTUDO FOTOFÍSICO DE UM DERIVADO DE POLIPIRENO

4.2.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Descreve-se aqui as propriedades fotofísicas do primeiro polipireno (P3) conjugado ligado pelas posições 2-7 apresentando 4 grupos arila em sua cadeia lateral, conforme mostrado na Figura 93. Os resultados obtidos para o P3 são comparados com seu composto modelo (2), sendo ambos materiais sintetizados pelo Dr. Kawano no grupo do Prof. Dr. Muellen.

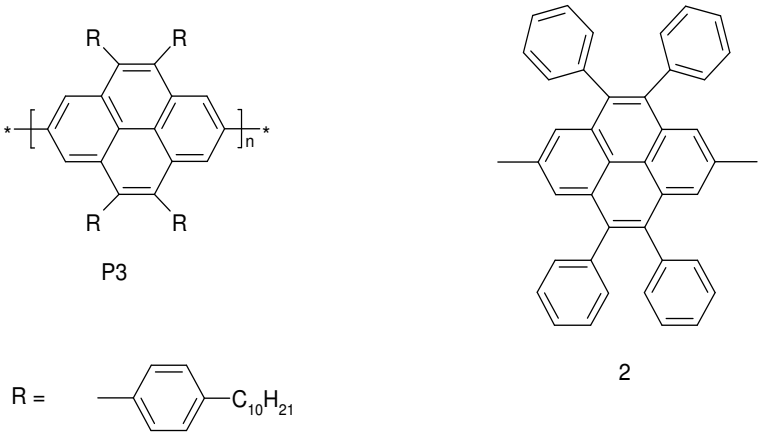


Figura 93: Estruturas moleculares para o polímero (P3) e composto modelo (2).

Os espectros de absorção e fluorescência do composto modelo **2 e P3** em 1,2-diclorobenzeno são mostrados na Figura 94. O composto modelo (2) apresenta seu máximo de absorção em 355 nm, com uma transição vibrônica (1-0) em 340 nm e ombro em 325 nm. O respectivo espectro de emissão tem seu máximo em 385 nm, com a transição vibrônica em 400 nm e ombros em 430 e 455 nm. O polipireno tem seu máximo de absorção em 380 nm com uma transição vibrônica (1-0) em 355 nm e ombro em 335 nm. O espectro de emissão apresenta seu máximo, para a transição 0-0, em 430 nm, com ombros em 450, 500 e 530 nm.

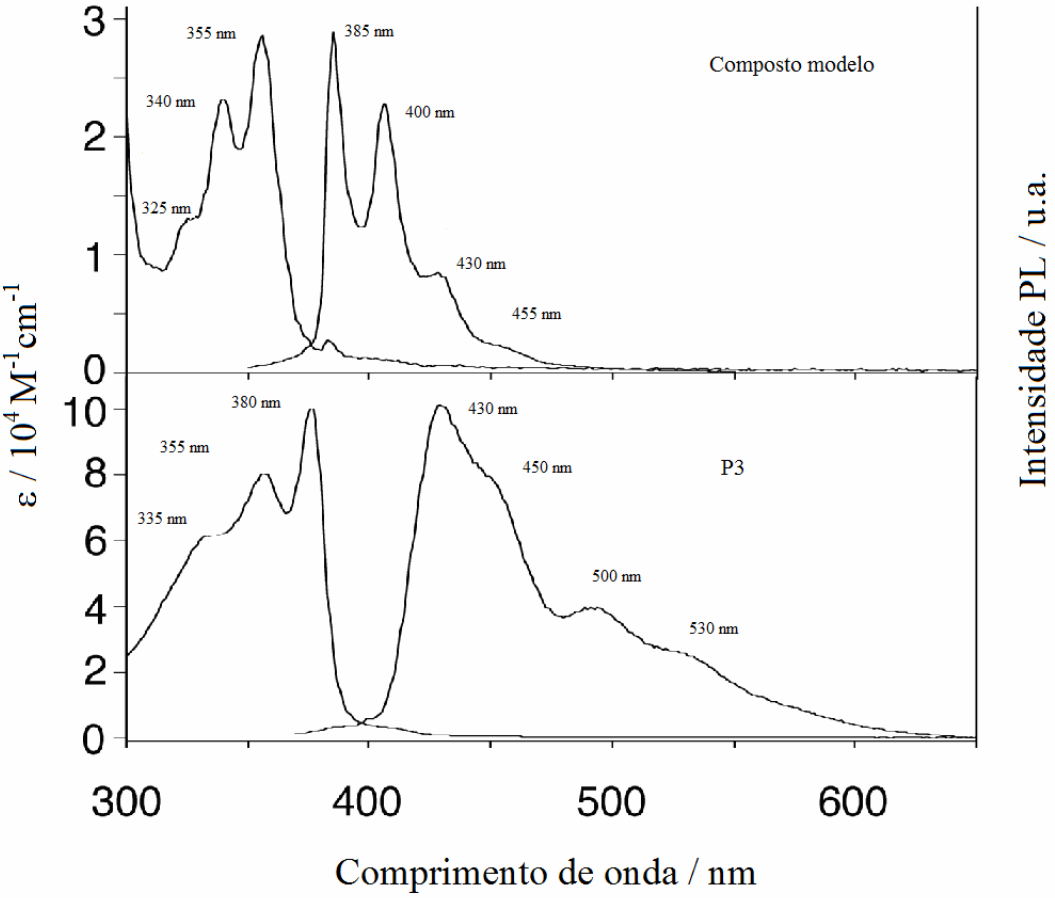


Figura 94: Espectro absorção e fluorescência do (a) composto modelo (λ_{exc}= 340 nm) e (b) P3 (λ_{exc} = 325 nm) com concentração de 3,7 μmol/L em 1,2-DCB.

Comparado ao espectro de absorção do composto modelo, o polímero **P3** apresenta seu máximo de absorção deslocado para o vermelho em 20 nm. Julgando pelo pequeno deslocamento do máximo de absorção, o comprimento efetivo de conjugação do polímero aparenta ser pequeno quando comparado a outros polímeros conjugados. Estes resultados suportam a idéia inicial de que a conjugação ao longo da cadeia principal é dificultada pela conecção dos pirenos através dos planos nodais, os monômeros não se encontram no mesmo plano.

Nota-se uma redução na resolução vibracional do pireno com sua polimerização, quando comparado ao composto modelo.

Os principais dados obtidos dos espectros de absorção e emissão, bem como do rendimento quântico são resumidas na Tabela 3.

Tabela 3: Dados dos espectros de absorção e fluorescência para os materiais **2** e **P3** em 1,2-DCB

Composto	**λ_{abs} / nm (ε / M^{-1} cm^{-1})**	**λ_{fl} / nm[a]**	**ϕ_f**
2	325 (13000) 340 (23000) 356 (62000)	385, 406, 428, (454)	0,22[b]
P3b	334 (62000) 356 (81000) 376 (100000)	429, (450), 493, (530)	0,09[c]
P3b[d] film	333 355 374	442, 495, 522	-

a Os λ em parênteses indicam os ombros dos espectros;

b O rendimento quântico fluorescente foi obtido em THF usando o 9,10-difenilantraceno (Φ_f =0.91 in EtOH);

c O rendimento quântico fluorescente relativo foi determinado quando **P3** foi usado como padrão;

d O filme foi preparado através de rotação de uma solução 10mg/mL em $CHCl_3$;

e Valores estimados.

Diferentes modelos foram propostos para explicar a origem da emissão esverdeada (deslocada para região de menor energia quando comparada com a emissão singleto da unidade monomérica correspondente) para polímeros conjugados emissores no azul. No entanto, nenhum destes modelos chegou a uma conclusão plausível para a natureza exata dessas emissões.

Portanto, tentou-se verificar e reconhecer a explicação mais provável para a banda deslocada para o vermelho, tratando-se do **P3**. A princípio, as bandas deslocadas para o vermelho foram determinadas pela medida da dependência da concentração da fluorescência. O formato espectral de **P3** não variou mesmo sob altas diluições (10^{-8} molL^{-1} por unidade monomérica) indicando que os polímeros formam espécies associadas intracadeias em solução ou dímeros que não se dissociam em solução, conforme visualizado na Figura 95.

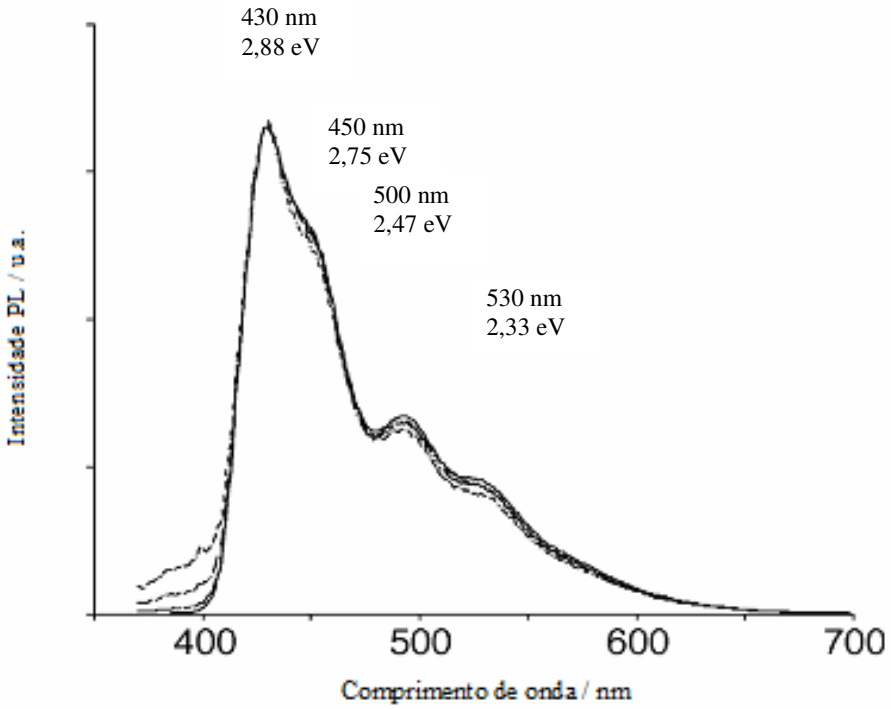


Figura 95: Dependência da concentração para o espectro de fluorescência do **P3** (λ_{ex} = 355 nm, [unidade] = 10^{-8}-10^{-5} mol*/*L em 1,2-DCB, normalizado em função da amplitude em λ= 430 nm).

A princípio, o deslocamento para o vermelho pode, também, ser induzido por uma transferência de carga intramolecular, a qual pode ser evidenciada através dos deslocamentos solvatocrômicos do máximo da emissão [98-100]. No entanto, para o polímero **P3** não foi observado nenhum deslocamento nos sinais do espectro de emissão, observa-se apenas uma mudança nas intensidades relativas para os máximos de fluorescência (Figura 96). A mudança nas intensidades relativas para os máximos de fluorescência reforça a presença da agregação intracadeias.

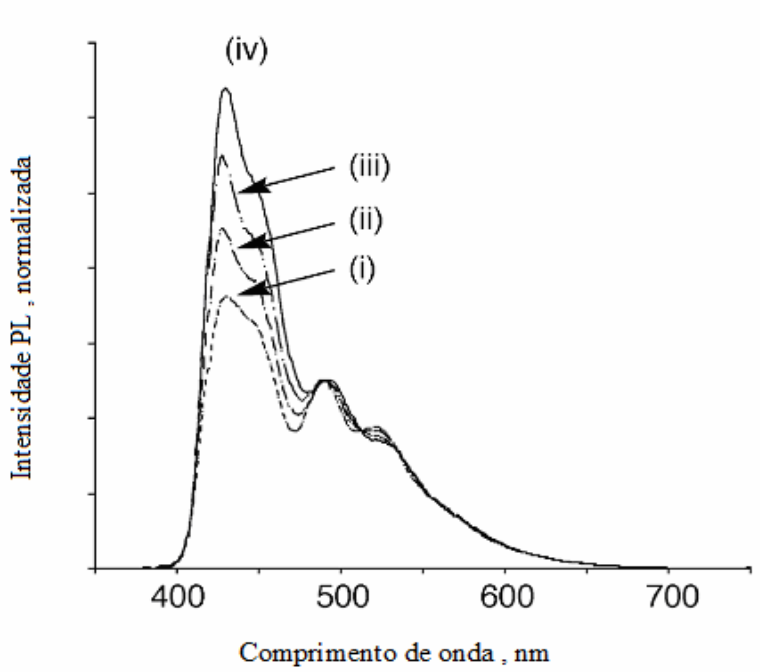


Figura 96: Espectro de emissão do polímero P3 mostrando a dependência do máximo de emissão em relação a polaridade do solvente, λ_{ex} = 355 nm, [unidade = 1.9 x 10^{-6} molL^{-1}]. O espectro foi normalizado em relação a amplitude de 490 nm. As setas indicam o espectro correspondente ao uso de diferentes solventes cujas constantes dielétricas encontram-se entre parênteses. (i) ciclohexano (2,0), (ii) THF (7,6), (iii) $CHCl_3$ (4,8), e (iv) 1,2-DCB (9,9)[99].

Em função dos resultados obtidos, um estudo fluorescente através da técnica de fluorescência ultra-rápida resolvida no tempo foi necessária. As Figuras 97 a 100, apresentam as respectivas imagens obtidas pela Câmera de Espalhamento à temperatura ambiente, em solução e filme fino. Em função do limite temporal da Câmera de Espalhamento ser de 0-2 ns em cada imagem, uma adaptação para a extração de um tempo de decaimento do estado eletrônico excitado foi necessário, de forma que as respectivas imagens obtidas estão divididas em duas. Essa limitação nos levou a uma estimativa a respeito do tempo de decaimento do estado excitado, supõe-se que este polímero apresente um tempo de decaimento na ordem de 100 ns.

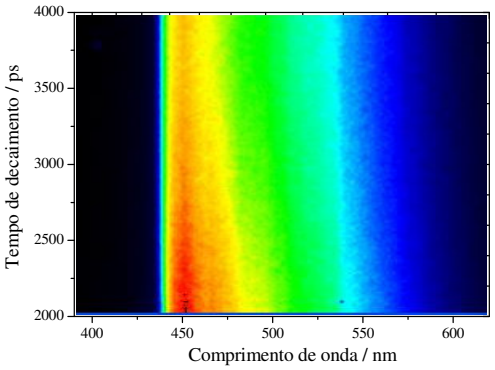


Figura 97: Imagem obtida pela Câmera de Espalhamento do polipireno em solução de mTHF com concentração de 3,7 μmol/L (2 frame).

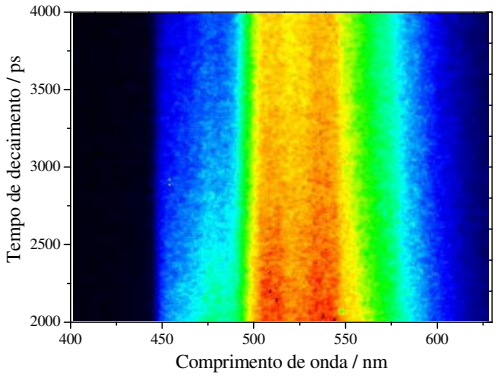


Figura 98: Imagem obtida pela Câmera de Espalhamento do polipireno em filme fino (2 frame).

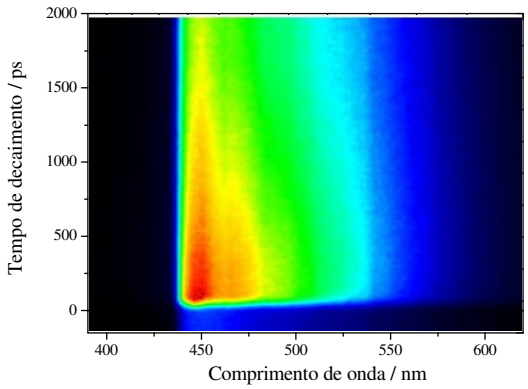


Figura 99: Imagem obtida pela Câmera de Espalhamento do polipireno em solução de mTHF com concentração de 3,7 μmol/L (1 frame).

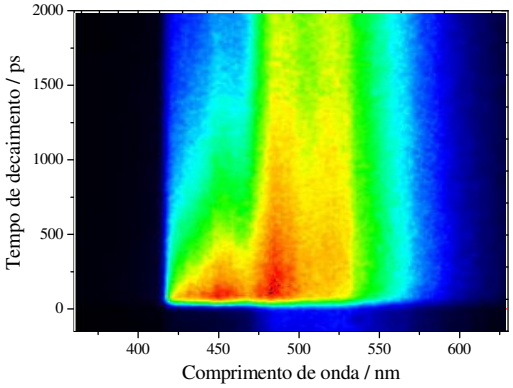


Figura 100: Imagem obtida pela Câmera de Espalhamento do polipireno em filme fino (1 frame).

Integrando as imagens acima, obtemos os gráficos mostrados na Figura 101. Observa-se que o espectro de fluorescência para uma solução de polímero P3 com concentração de 3,7 μmol/L tem a transição 0-0 (I) em 440 nm com ombros em 456, 480 e 525 nm.

A fluorescência resultante do filme apresentou uma coloração esverdeada, diferente da coloração azulada observada em solução. O raio da intensidade entre o máximo de emissão localizado no espectro fluorescente mudou radicalmente no estado sólido; a intensidade da parte azul do espectro de emissão (λ = 430 nm e λ = 460 nm) decresceu, em comparação às outras bandas (λ = 500 e 530 nm), ao redor de 4 ordens de magnitude.

Esse decréscimo, juntamente com a banda alargada de emissão indica, novamente, a presença de espécies associadas intracadeias em solução ou dímeros que não se dissociam em solução.

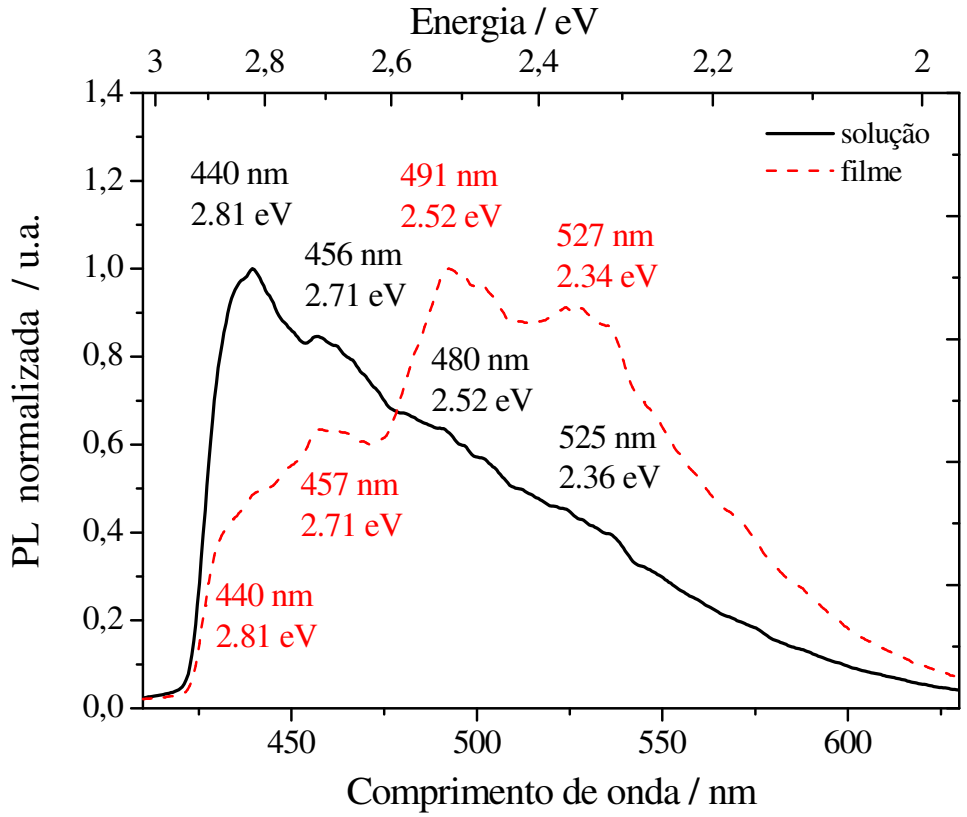


Figura 101: Comparação entre os espectros de emissão em solução (3,7 µmol/L) e filme fino, obtidos pela Câmera de espalhamento à temperatura ambiente.

Os tempos de decaimento do estado eletrônicamente excitado referem-se ao máximo de emissão local, integrados do espectro em solução: I (429 nm) 4,9 ns; II (460 nm) 5,2 ns; III (480 nm) 6,0 ns e IV (530 nm) 7,5 ns, visualizados na Figura 102. Os tempos de decaimento do estado eletronicamente excitado em filme, são mostrados na Figura 103. Os tempos de decaimento referem-se para o máximo de cada emissão local: I (430 nm) 1,0 ns; II (460 nm) 1,2 ns; III (480 nm) 6,2 ns e IV (530 nm) 7,7 ns.

De forma similar, os tempos de decaimento correspondentes a ambos os máximos na região do azul foram reduzidos em mais de 4 vezes em comparação aos decaimentos obtidos em solução. Este resultado pode ser explicado pelo aumento na redistribuição de energia entre as cadeias poliméricas com alguns agregados no estado sólido.

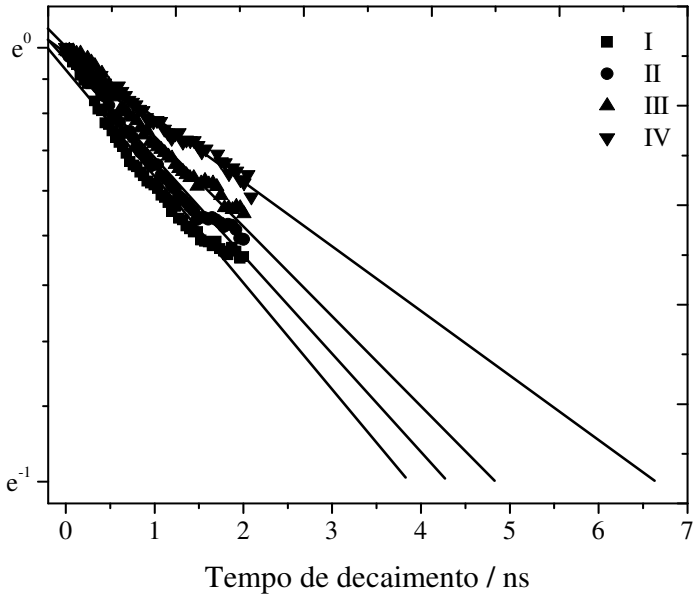


Figura 102: Curva de decaimento do estado eletronicamente excitado para o polímero P3 em solução (3,7 μmol/L).

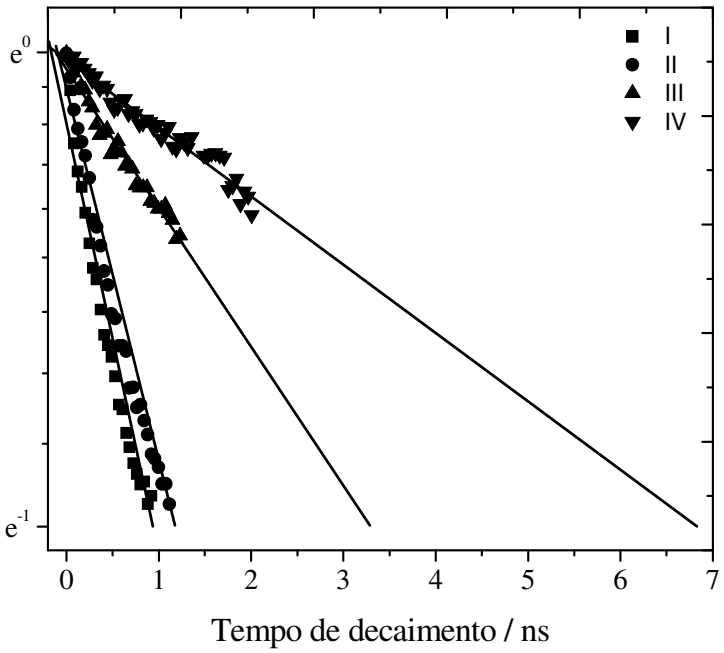


Figura 103: Curva de decaimento do estado eletronicamente excitado para o polímero P3 em filme fino.

Um método usado com sucesso para recuperar a emissão na região azul do espectro visível no estado sólido consiste em usar blendas de polímeros emissores com polímeros não-conjugados (poliestireno) [101]. Foram criadas blendas do polímero conjugado **P3** e poliestireno (PS, M_n = 21000gmol^{-1}, PD =1.4, PS padrão). O aumento relativo na concentração de PS levou a um aumento significativo na parte azulada do espectro de

emissão fluorescente de **P3** (Figura 103, v e vi). Com uma concentração de 95% de PS, o máximo da emissão local ocorre em 430 e 460 nm e foram duas vezes mais intensos quando comparados as mesmas bandas no espectro em estado sólido de **P3** puro (Figura 104, I). No entanto, a banda mais intensa permanece centrada ao redor de 490 nm. Esses resultados confirmam que o poliestireno pode inibir de forma eficiente a agregação em filmes de polímeros conjugados. No entanto, a emissão esverdeada continua sendo a mais intensa para o polímero P3.

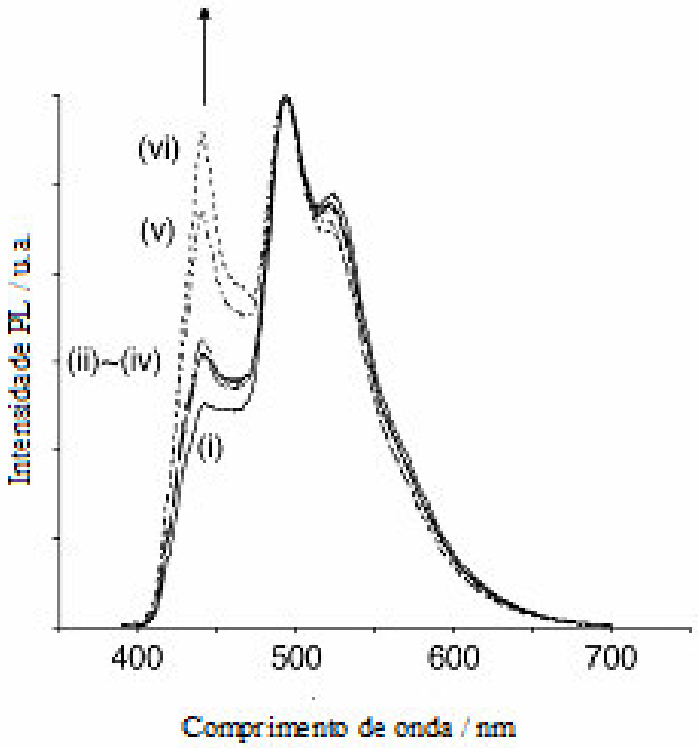


Figura 104: Estudo do efeito da blenda de PS com P3 no espectro fluorescente; λ_{ex} = 371 nm. As concentrações de PS em massa, variaram de: (i) 0%, (ii) 50%, (iii) 67%, (iv) 80%, (v) 91% e (vi) 95%.

Considerando a concentração de 95 % em peso do PS em P3, a medida na Câmera de Espalhamento foi realizada. A transição em 440 nm (2,90 eV) apresenta uma aumento ao redor de 2 ordens de grandeza em sua intensidade, no entanto as transições em 500 e 530 nm continuam as mais intensas. O espectro de emissão do P3 em blenda de PS através da Câmera de espalhamento é apresentado na Figura 105.

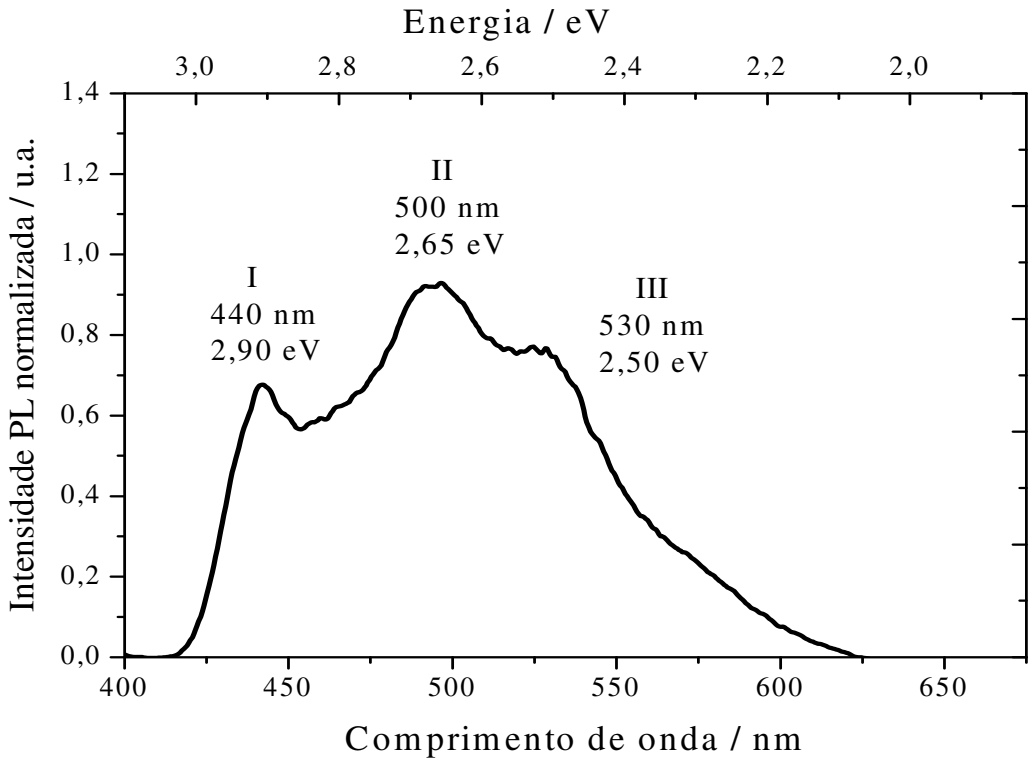


Figura 105: Espectro fluorescente para a blenda de P3 e PS (95% em massa).

Os tempos de vida do estado excitado fluorescente, para as transições observadas na Figura 105 foram determinados ao redor de 4,9 ns, 6,0 ns e 7,5 ns, respectivamente. Como os máximos de emissão de **P3** em tolueno a temperatura ambiente mostraram tempos de vida na mesma ordem, estes resultados indicam que as emissões ao redor de λ = 490 e 530 nm são derivadas de cadeias simples dissolvidas. Os tempos de decaimento do estado eletronicamente excitados estão plotados na Figura 106.

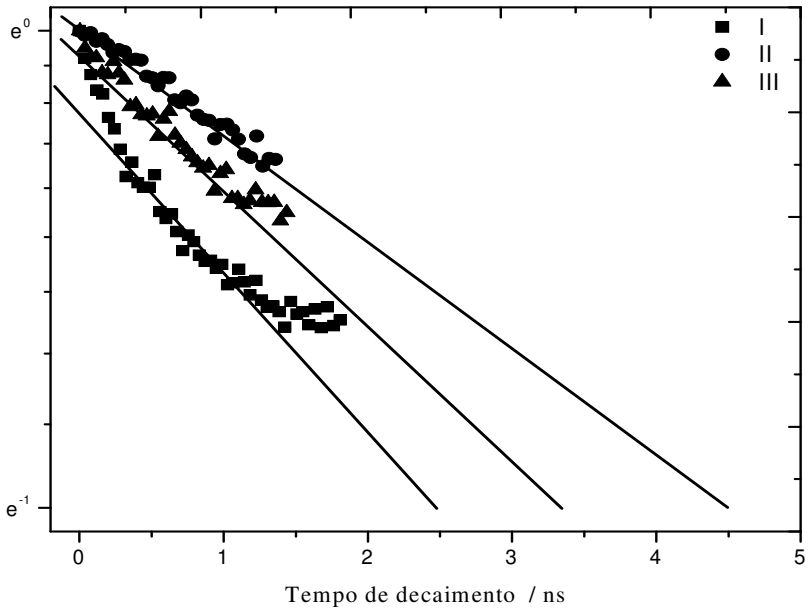


Figura 106: Curva de decaimento do estado eletrônico excitado para a blenda do polipireno com PS.

4.2.3 CONCLUSÕES

O estudo fotofisico do primeiro polipireno substituído nas posições 2 e 7 são apresentados nesta Tese.

O composto modelo (2) apresenta seu máximo de absorção em 355 nm, com uma transição vibrônica (1-0) em 340 nm e ombro em 325 nm. O respectivo espectro de emissão tem seu máximo em 385 nm, com a transição vibrônica em 406 nm e ombros em 430 e 455 nm. O polipireno tem seu máximo de absorção em 380 nm com uma transição vibrônica (0-1) em 355 nm e ombro em 335nm. O espectro de emissão apresenta seu máximo, para a transição 0-0, em 430 nm , com ombros em 450, 500 e 530 nm. Em função da transição mais intensa em solução em 430 nm, há indícios indicando que este polímero pode ser empregado como material emissor em comprimentos de onda na região do azul. Comparado ao espectro de absorção do composto modelo, o polímero **P3** apresenta características similares devido ao acoplamento vibrônico e seu máximo de absorção é deslocado para o vermelho em 20 nm. Julgando pelo pequeno deslocamento do máximo de absorção, o comprimento efetivo de conjugação do polímero aparenta ser pequeno quando comparado a outros polímeros conjugados. Estes resultados suportam a idéia inicial de que a conjugação ao longo da cadeia principal é dificultada pela conecção dos pirenos através dos planos nodais, conduzindo a um desacoplamento eletrônico parcial das unidades repetidas.

Nota-se, também, uma redução na resolução vibracional do pireno com sua polimerização, quando comparado ao composto modelo.

O estudo do efeito da concentração no polipireno mostra que o formato espectral não variou mesmo sob altas diluições (10^{-8} $molL^{-1}$) indicando que os polímeros formam espécies associadas intracadeias em solução ou dímeros que não se dissociam em solução. A formação de espécies associadas é reforçada através do estudo do efeito solvatocrômico, uma vez que observa-se uma mudança nas intensidades relativas para os máximos de fluorescência.

Em função dos resultados obtidos, um estudo fluorescente através da técnica de fluorescência ultra-rápida resolvida no tempo foi necessário. Foi comparado o espectro de emissão para uma solução de polímero P3 com concentração de 3,7 μmol/L, onde a transição 0-0 (I) ocorre em 440 nm com ombros em 456, 480 e 525 nm. Já o espectro de emissão no filme apresentou uma coloração esverdeada, diferente da coloração azulada

observada em solução. O raio da intensidade entre o máximo de emissão localizado no espectro fluorescente mudou radicalmente no estado sólido; a intensidade da parte azul do espectro de emissão (λ = 430 nm e λ = 460 nm) decresceu, em comparação às outras bandas (λ = 500 e 530 nm), ao redor de 4 ordens de magnitude. Esse decréscimo, juntamente com a banda alargada de emissão indica, novamente, a presença de espécies associadas intracadeias em solução ou dímeros que não se dissociam em solução.

Um método usado com sucesso para recuperar a emissão na região azul do espectro visível no estado sólido consiste no uso de blendas de polímeros emissores com polímeros não-conjugados (poliestireno). O aumento relativo na concentração de PS levou a um aumento significativo na parte azulada do espectro de emissão fluorescente de **P3,** sendo que a uma concentração de 95% de PS, o máximo da emissão na região de 430 e 460 nm apresentou um aumento de 2 vezes em sua ordem de magnitude, comparados às mesmas bandas no espectro em estado sólido de **P3** puro. No entanto, a banda mais intensa permanece centrada ao redor de 490 nm. Esses resultados confirmam a inibição eficiente na agregação em blendas de polímeros conjugados com a formação de blendas com PS.
Considerando a concentração de 95 % em massa do PS em P3, a medida na Câmera de Espalhamento foi realizada. A transição em 440 nm (2,90 eV) apresenta uma aumento ao redor de 2 ordens de grandeza em sua intensidade, no entanto as transições em 500 e 530 nm continuam as mais intensas.

Os tempos de decaimento do estado eletronicamente excitado, referentes a cada máximo de emissão local, integrados do espectro em solução, filme fino e blenda com PS são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Comparação entre os tempos de decaimento do estado eletronicamente excitado em solução, filme fino e blenda com PS obtidos através da integração da imagem obtida pela Câmera de espalhamento.

I (430 nm)	4,9	1,0	4,9
II (460 nm)	5,2	1,2	-
III (500 nm)	6,0	6,2	6,0
IV (530 nm)	7,5	7,7	7,5

De forma similar, os tempos de decaimento correspondentes a ambos os máximos na região do azul foram reduzidos em mais de 4 vezes em comparação aos decaimentos obtidos em solução. Este resultado pode ser explicado pelo aumento na redistribuição de energia entre as cadeias poliméricas com alguns agregados no estado sólido. Como os máximos de emissão de **P3** em tolueno a temperatura ambiente mostraram tempos de vida na mesma ordem, estes resultados indicam que as emissões ao redor de λ = 490 e 530 nm são derivadas de cadeias simples dissolvidas.

A formação de blenda com PS age de maneira eficiente na inibição de agregados e os tempos de decaimento do estado eletrônico excitado mostram valores de mesma magnitude que em medidas feitas em solução.

O artigo referente a este trabalho está publicado em: ***Blue-Emitting Poly(2,7-pyrenylene)s: Synthesis and Optical Properties,*** Shin-ichiro Kawano, Changduk Yang, Marcos Ribas, Stanislav Baluschev, Martin Baumgarten, and Klaus Muellen, ***Macromolecules, 2008, 41 (21), 7933-7937****.*

4.3 FLUORESCÊNCIA POR UP-CONVERSION EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS

A geração de fótons de alta energia pela absorção simultânea ou seqüencial de dois ou mais fótons de baixa energia é frequentemente associada com o uso de intensidades de excitação relativamente altas, disponíveis em lasers pulsados. A fluorescência por up-conversion de fótons tem sido descrita para uma série de materiais inorgânicos no estado sólido, incluindo filmes finos e nanopartículas. A fluorescência por up-conversion em corantes tem sido reportadas, na qual a aniquilação triplete-triplete tem sido considerada como um mecanismo proeminente para a fluorescência atrasada up-converted pelo mesmo corante [89-92].

O presente capítulo mostra a síntese e caracterização do 1,4-bis(tetraceno-5il) (bifenilbistetraceno - BTA) para aplicação na pioneira técnica de fluorescência por up-conversion, visando um melhor desempenho destes materiais quando aplicados em células solares. A Figura 107 apresenta a estrutura molecular deste derivado de tetraceno.

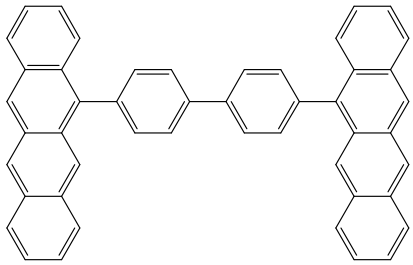


Figura 107: Estrutura molecular do 1,4-bis(tetraceno -5 il).

O objetivo deste trabalho foi de aumentar a eficiência da emissão do tetraceno a partir de uma transferência de excitação, através do aniquilamento tripleto-tripleto, de uma molécula de sensitizador (porfirina) para o emissor BTA.

4.3.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1.1 SÍNTESE DO BTA

A Figura 108 nos mostra a rota de síntese usada para sintetizar o bifenilbistetraceno- BTA.

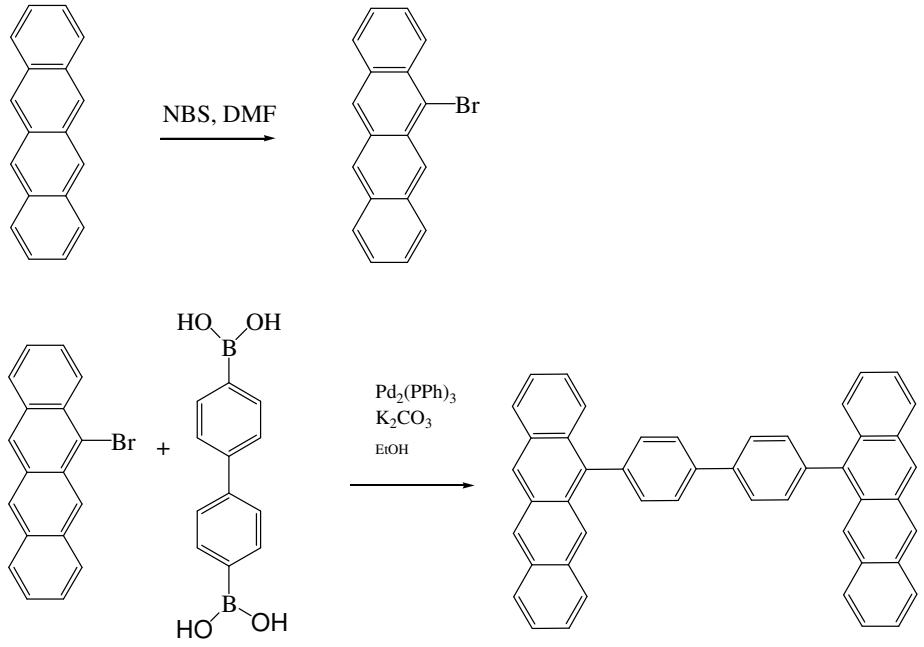


Figura 108: Rota de síntese do BTA.

A primeira etapa foi a bromação do tetraceno, usando N-bromosuccninamida (NBS) em dimetilformamida (DMF), o que permitiu a síntese do BTA com rendimento de 90% [80].

Etapa 1: Em um balão volumétrico, 1mmol de tetraceno (256 mg) foi diluído em 500 mL de DMF e misturado a uma solução de NBS (700 mg – 4 mmol) em DMF com aquecimento de 100 ^{o}C. Após 24 horas de aquecimento, a mistura reacional permaneceu sobre agitação por mais 24 horas. O produto final apresentou 90% de pureza.

A Figura 109 apresenta o espectro por FTIR obtido para o tetraceno bromado em pastilha de KBr, onde este apresenta uma banda em 1280 cm^{-1}, característica de deformação axial

da ligação ao C-Br [102], indicando a formação do derivado bromado. Na Tabela 5, as bandas com sinal mais significativo foram assinaladas no espectro, identificadas e correlacionadas aos movimentos das ligações entre os átomos do Br-tetraceno.

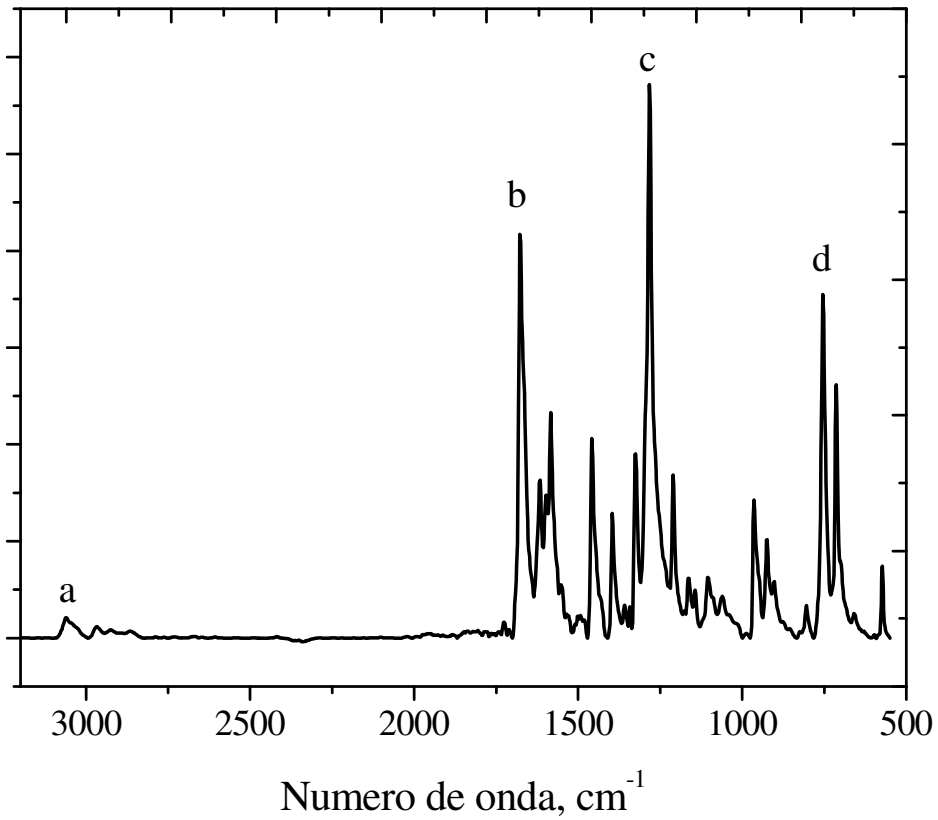


Figura 109: Espectro de FTIR obtido para o bromo tetraceno.

A Tabela 5 identifica as principais transições observadas no FTIR do Br-tetraceno.

Tabela 5: Vibrações assinaladas no FTIR para o Br-tetraceno [109].

Região	**Banda (cm^{-1})**	**Vibração**
a	3050	ν (C-H – aromático)
b	1680	ν (C=C – aromático)
c	1280	ν (C-Br – aromático)
d	750	δ (C-Br – aromático)

A seguir, o espectro de ^{1}HRMN para o Br-tetraceno é mostrado na Figura 110, e sua caracterização é mostrada na Tabela 6. Os átomos de hidrogênio foram devidamente assinalados, de acordo com a estrutura química em destaque e listados na Tabela 6. A presença de picos na região de campo mais baixo (e) indicam a presença de Br na estrutura [109].

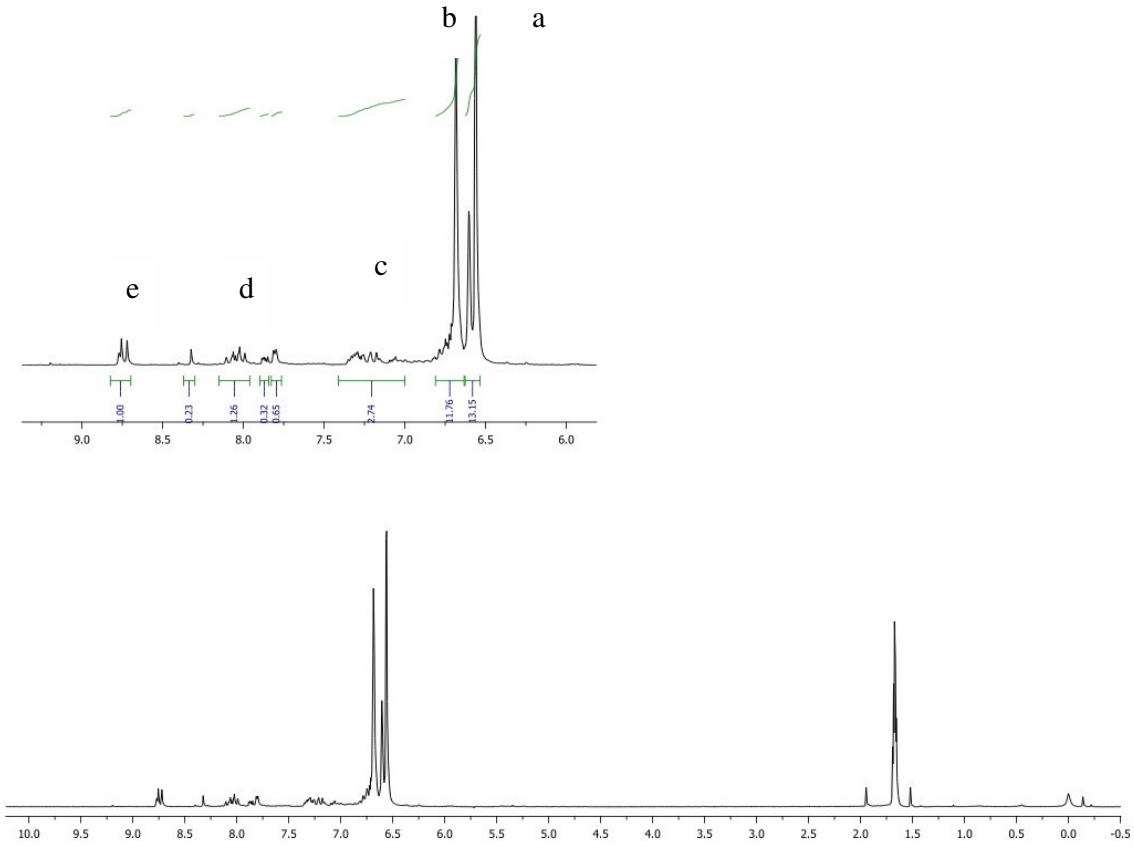
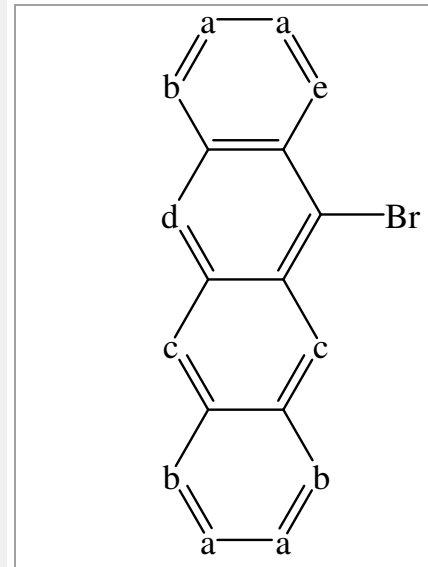


Figura 109: Espectro de ^{1}HRMN obtido em THF para o bromo tetraceno.

Tabela 6: Deslocamentos químicos observados para o espectro de RMN ^{1}H para o Br-tetraceno em $CDCl_3$ [109].



Referência	Sinal δ (ppm)
a	6,6
b	6,8
c	7,25
d	8,1
e	8,7

Acoplamento Suzuki: O 5-bromotetraceno (5 mmol), 1,4 bifenil ácido borônico (1 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1 mmol) em $CHCl_3$ (500mL) e K_2CO_3 ($1molL^{-1}$ – 5 mL) são misturados em um balão volumétrico. A mistura é aquecida a $105^{o}C$ por 5 dias. O produto foi purificado através de coluna de sílica (3:3 éter de petróleo e DCM) e apresentou 90% de pureza. O rendimento da reação foi de aproximadamente 20%, extremamente baixo em função da fotooxidação do tetraceno. Obteve-se um sólido com coloração alaranjada, solúvel em THF, DCM, tolueno e $CHCl_3$.

O esquema representado na Figura 111 mostra o acoplamento Suzuki publicado na literatura, o qual ocorre através do acoplamento cruzado entre ácidos organoborônicos e haletos, catalisados através de paládio [1, 56]. No mecanismo de Suzuki temos que o ácido borônico deve ser ativado através de uma base. Esta ativação melhora a polarização do ligante orgânico, facilitando a transmetalização. Ao final do processo, o catalisador de Pd volta ao meio reacional. Devido a sua estabilidade, facilidade de preparação e baixa toxicidade dos ácidos borônicos, têm-se aplicado largamente o acoplamento de Suzuki.

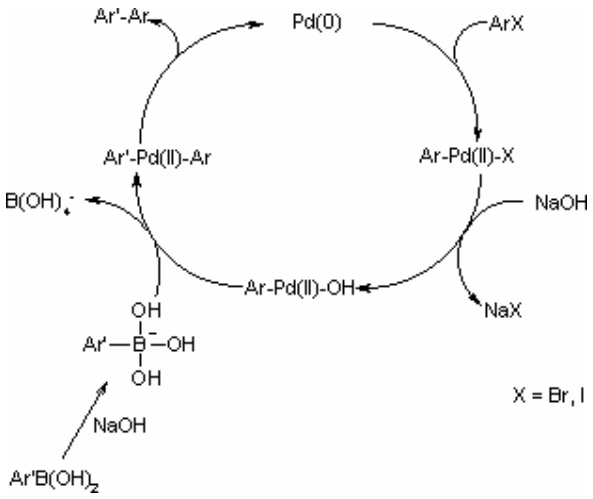


Figura 111: Representação geral do acoplamento Suzuki [82] .

O mecanismo resumido da formação do BTA é mostrado através das seguintes etapas: Primeiramente, formou-se a espécie organometálica (1), por adição oxidativa do paládio ao haleto, visualizado na Figura 112 [81]:

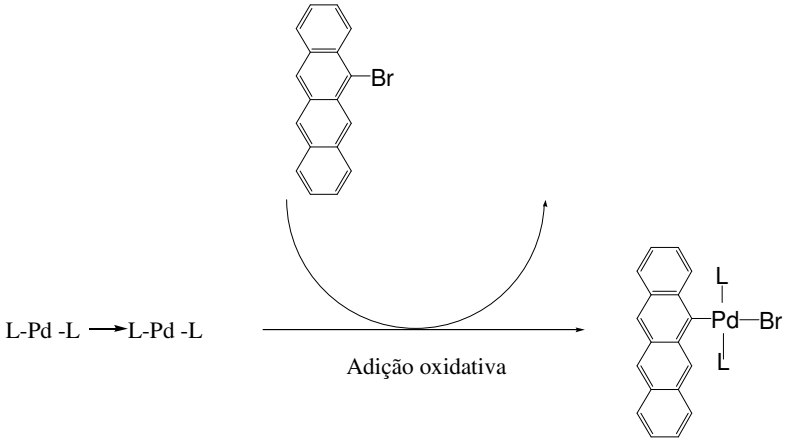


Figura 112: Etapa 1 no acoplamento Suzuki para formação do derivado organometálico do BTA [81].

A seguir a reação de **(1)** com a base (OH^-) forma o intermediário **(2)**, apresentado na Figura 113 [81]:

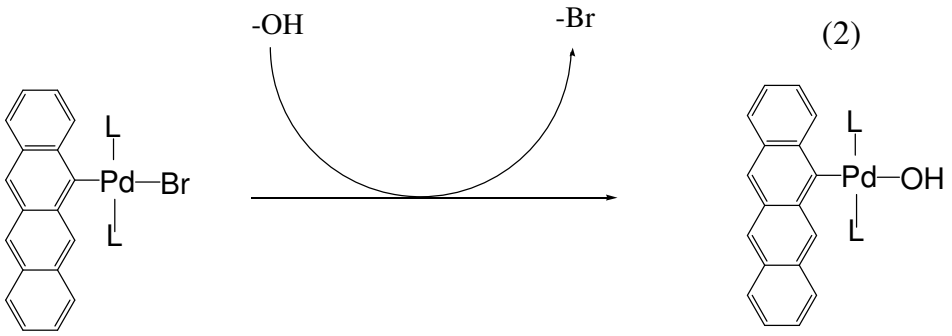


Figura 113: Etapa 2 no acoplamento Suzuki para formação do intermediário (2) [81].

Através das transmetalação de (2) com o composto organoborado ativado, temos a formação do intermediário (3), conforme apresentado na Figura 114 [81].

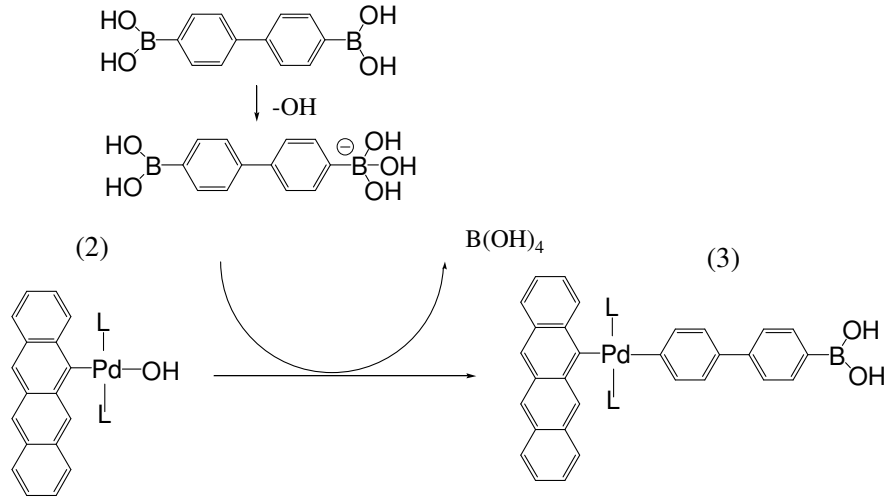


Figura 114: Mecanismo proposto para a transmetalação envolvido na síntese do intermediário (3) [81].

Com a eliminação redutiva do intermediário (3), temos a formação do intermediário (4) e a restauração do catalisador ao meio reacional. O processo ocorre novamente a partir da etapa 2, formando no final o bifenil bistetraceno. A Figura 115 mostra a etapa de formação do intermediário (4) [81].

(4)

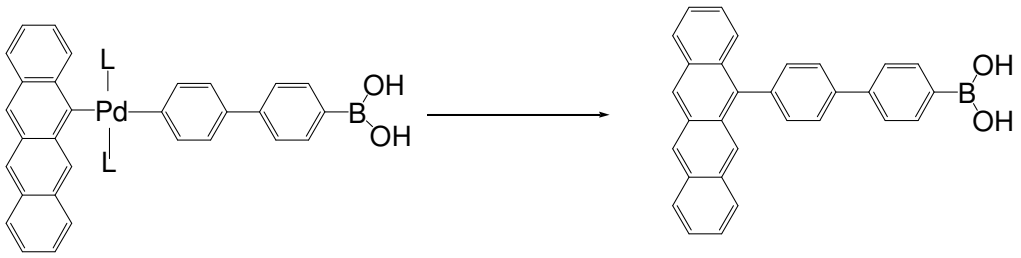


Figura 116: Reação de transmetalação do intermediário 3 originando o precursor do BTA [81].

A Figura 117 mostra o espectro de FTIR obtido para o bifenil bistetraceno. Os deslocamentos axiais C-C e C=C em compostos aromáticos, com sinais em 2980cm^{-1} e 1430 cm^{-1} indicam a presença do sistema cíclico. As bandas mais significativas foram associadas aos respectivos deslocamentos e listadas na Tabela 7.

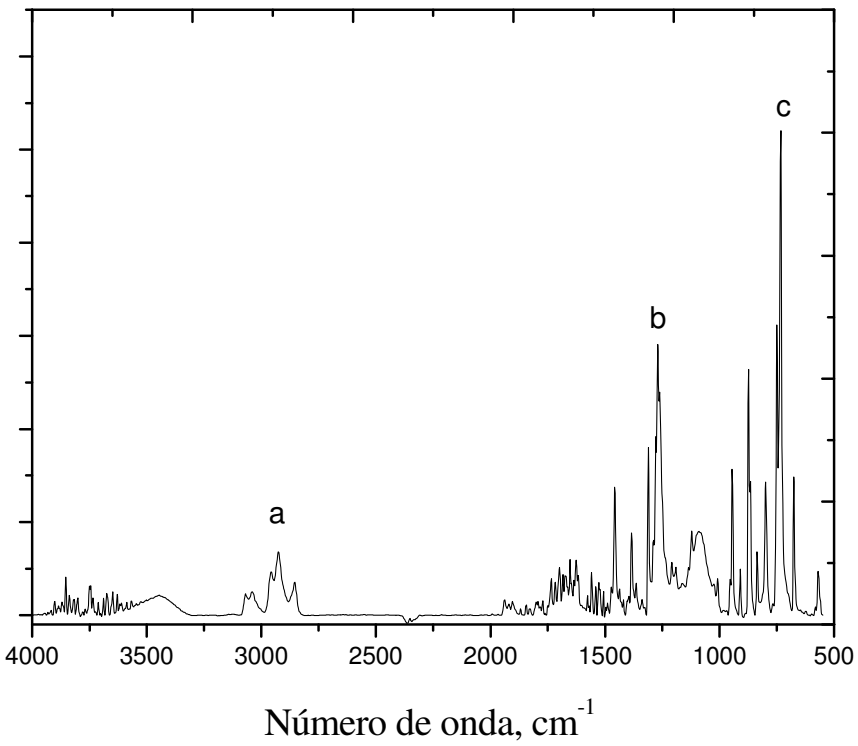


Figura 117: Espectro de FTIR para o BTA.

Tabela 7: Vibrações assinaladas no FTIR para o BTA.

Região	Banda (cm^{-1})	Vibração
a	2980	ν (C-H – aromático)
b	1430	ν (C=C – aromático)
c	780	δ (C-H – aromático)

A seguir mostramos, na Figura 118, o espectro de ^{1}HRMN para o BTA, bem como sua caracterização na Tabela 8. Os átomos de hidrogênio foram devidamente assinalados, de acordo com a estrutura química em destaque e listados na Tabela 9. O deslocamento dos sinais confirmam que este material é cíclico com ligações conjugadas C=C.

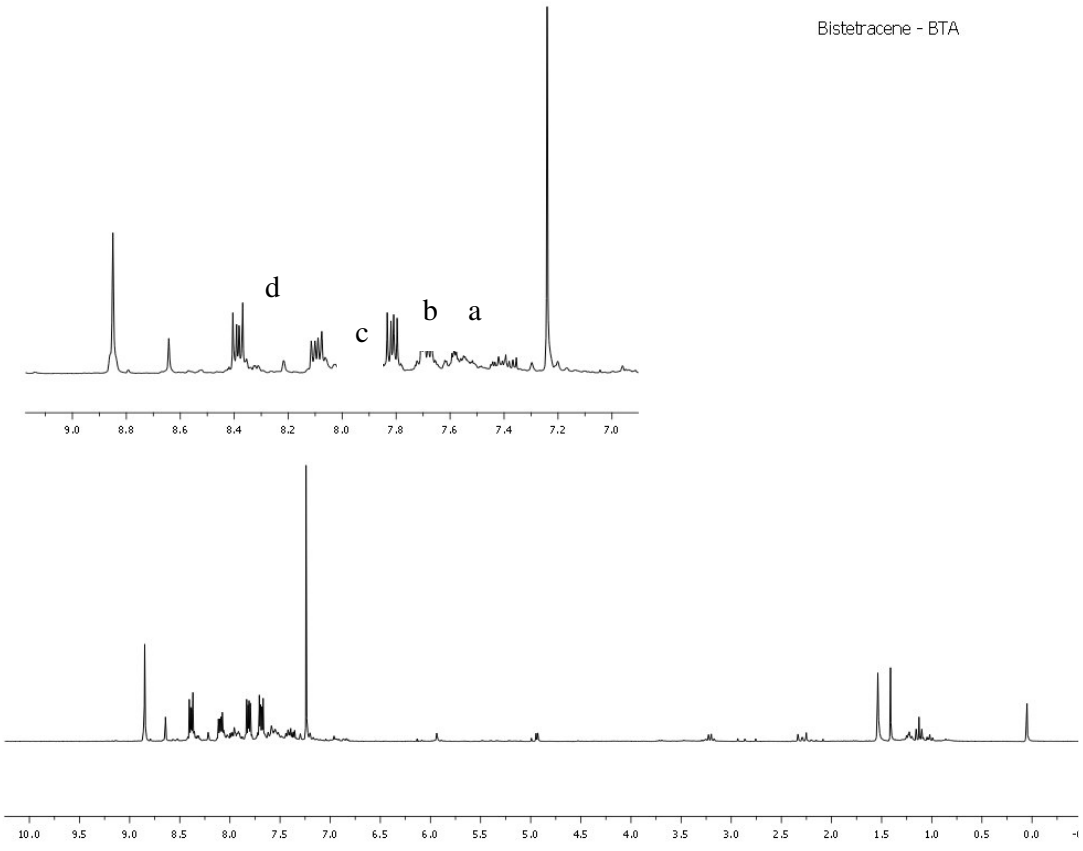
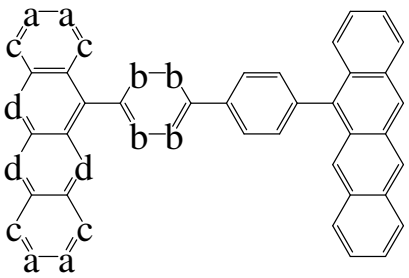


Figura 118: Espectro de ^{1}HRMN para o BTA em $CDCl_3$.

Tabela 8: Deslocamentos químicos do espectro de RMN ^{1}H para o BTA em $CDCl_3$.



Referência	Sinal δ (ppm)
a	7,7
b	7,8
c	8,1
d	8,4

4.3.1.2 FLUORESCÊNCIA POR UPCONVERSION DO 1,4 –BIS(TETRACENO – 5-IL)

O espectro de absorção e emissão de soluções em $CHCl_3$ para o bistetraceno e tetraceno à temperatura ambiente são mostrados na Figura 119 e 120, respectivamente. O tetraceno mostra o sinal de absorção mais intenso em 474 nm, e suas respectivas progressões vibrônicas em 444, 418 e 396 nm. O espectro de emissão mostra uma estrutura vibrônica bem definida, com a transição 0-0 em 512 nm, 0-1 em 549 nm e um ombro em aproximadamente 600 nm. A progressão vibrônica bem resolvida com espaço energético de aproximadamente 160 meV pode ser atribuída a vibração C=C.

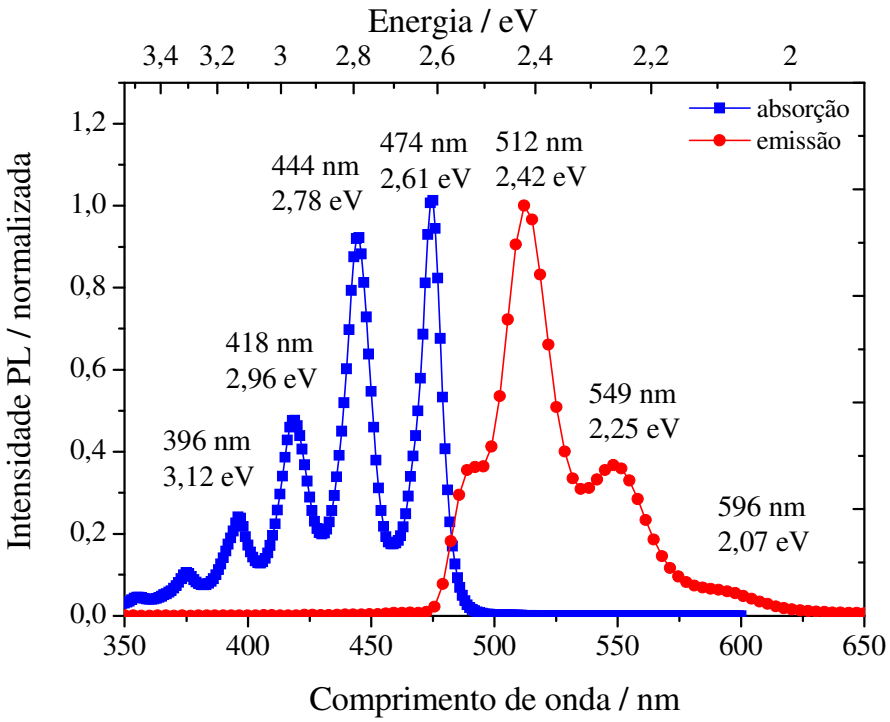


Figure 119: Espectros de absorção e emissão para o tetraceno em solução de $CHCl_3$.

O BTA mostra o sinal de absorção em 483 nm, e sua respectiva progressão vibrônica em 454 nm. O espectro de emissão mostra uma estrutura vibrônica bem definida, com a transição 0-0 em 496 nm, a transição 0-1 em 530 nm e um ombro em aproximadamente 566 nm.

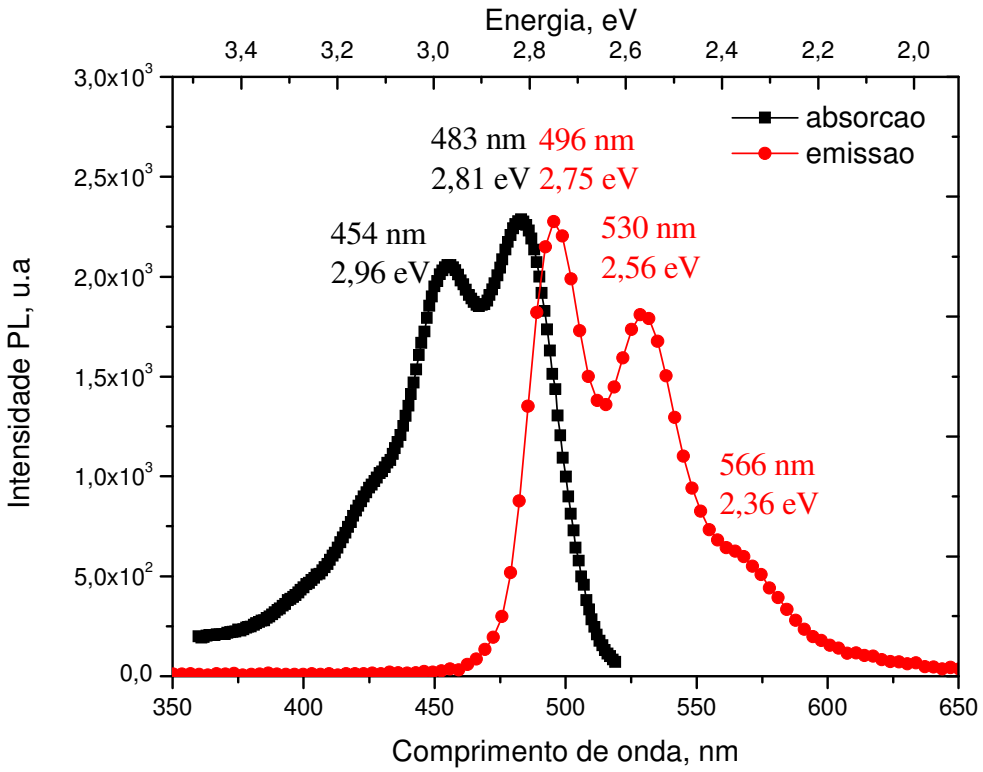


Figura 120: Espectros de absorção e emissão para o BTA, em solução de $CHCl_3$ à temperatura ambiente.

A seguir apresentamos na Figura 121 o espectro de fluorescência por up-conversion do BTA em solução com porfirinas, nas quais o centro metálico variou. Nestes, temos que a primeira transição (0-0) ocorre em 502 nm (2,46 eV) com uma transição vibrônica (0-1) em 533 nm (2,32 eV) e um ombro em 575 nm (2,17 eV). O espectro fluorescente por up-conversion é deslocado para o azul em relação ao espectro fluorescente do BTA na ausência de sensitizadores.

As porfirinas livres de centro metálico não apresentam qualquer indício de up-conversion devido a estas não apresentarem uma população no estado tripleto. Das misturas estudadas, a porfirina que apresentou uma fluorescência por up-conversion mais eficiente foi a contendo Pd como centro metálico.

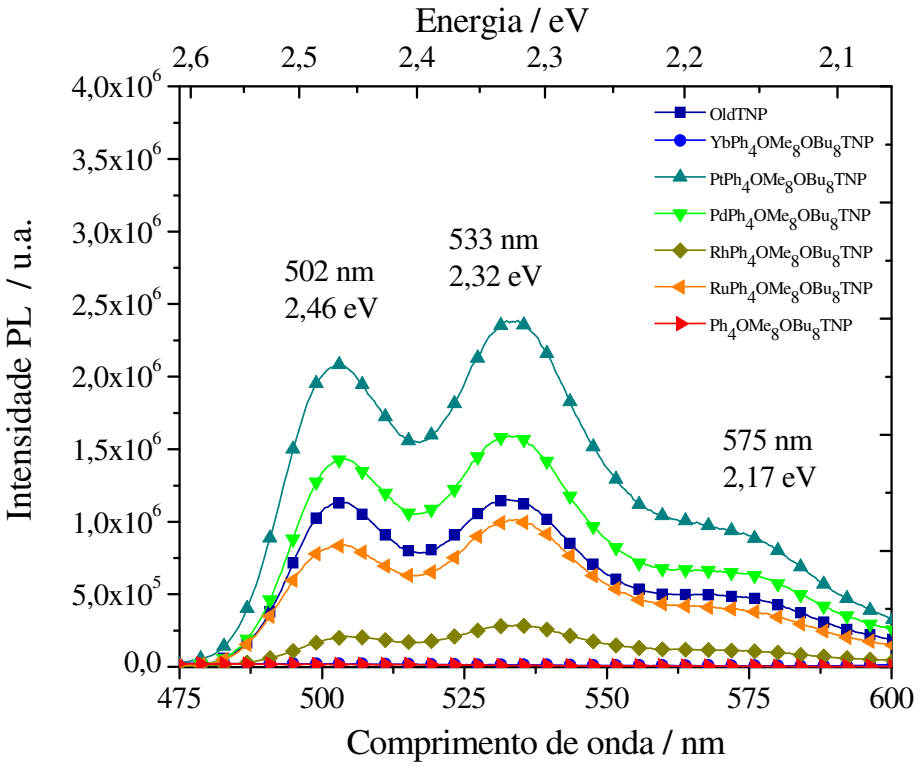


Figure 121: Emissão por up-conversion para o bifenil bistetraceno na presença de porfirinas com diferentes centros metálicos.

Outra porfirina utilizada foi a que apresentava o grupamento butanóxi em sua cadeia lateral. Em tal medida, observamos um aumento na intensidade da emissão por up-conversion em função deste grupo mudar a sobreposição entre as bandas tripleto e, também, em função de seu diferente nível de absorção. A Figura 122 nos mostra o espectro fluorescente da TNP contendo grupamentos metanoxi em sua cadeia lateral e a Figura 122 mostra a TNP contendo grupamentos butanoxi em sua cadeia lateral.

Analisando os espectros mostrados abaixo, vemos que ocorre um aumento de 1000 ordens de grandeza na intensidade de emissão por up-conversion com a mudança na cadeia lateral da porfirina.

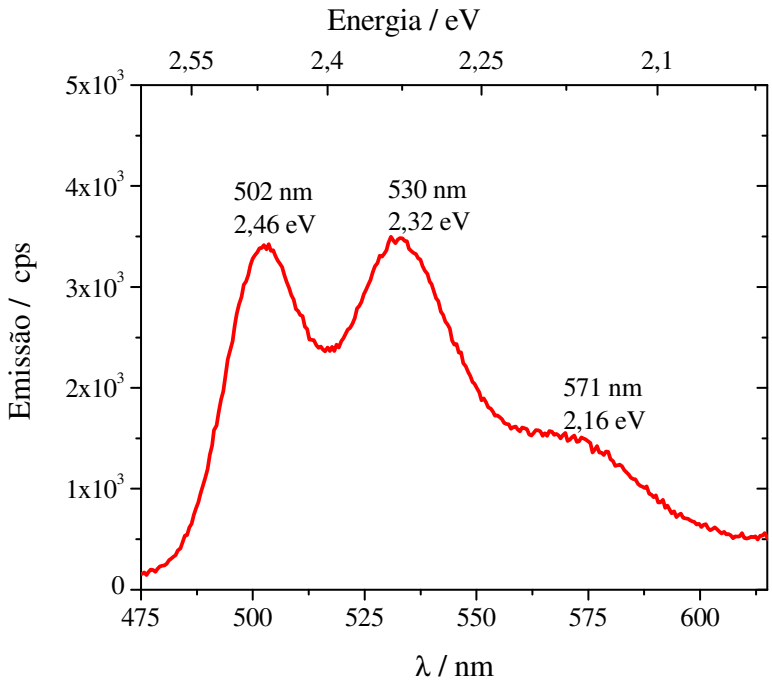


Figura 122: Espectro de fluorescência por up-conversion do BTA em Pd Ph4OMe8TNP 10^{-4} $molL^{-1}$ em solução de $CHCl_3$ com excitação em 690 nm.

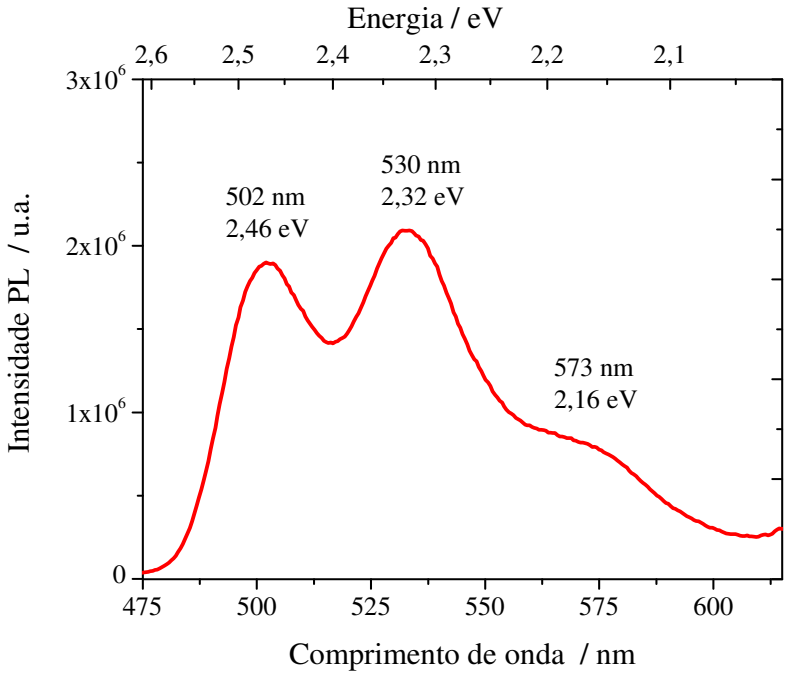


Figura 123: Emissão de up-conversion para o BTA em $PtOBu_8Ph_4OMe_8TNP$, em $CHCl_3$ com concentração de $10^{-4}molL^{-1}$.

4.3.3 CONCLUSÕES

Apresentou-se aqui, a síntese do 1,4-bifenil –bistetraceno-(5-il) e sua eficiente aplicação como emissor na técnica pioneira da fluorescência por up-conversion.

A síntese do BTA foi realizada a partir do precursor bromado e do ácido bifenil diborônico, na presença de um catalisador de Pd. A reação apresentou um rendimento muito baixo, devido provavelmente a baixa estabilidade do tetraceno em solução. A síntese deve ser aperfeiçoada.

Através dos resultados aqui obtidos, confirmamos a eficiência da técnica de up-conversion, uma vez que a intensidade de emissão aumentou em 4 vezes o seu valor normal (na presença apenas de BTA).

O espectro de fluorescência por up-conversion do bifenil bistetraceno em solução com porfirinas, apresentou a primeira transição (0-1) em 502 nm (2,46 eV) com uma transição vibrônica em 533 nm (2,32 eV) e um ombro em 575 nm (2,17 eV). A intensidade da emissão em 502 nm apresentou um aumento de 1000 vezes em sua ordem de grandeza.

As porfirinas que se mostraram mais eficientes na fluorescência por up-conversion são as que contém Pd e Pt.

Os resultados aqui obtidos estão sendo preparados para a submissão da patente, bem como da referida publicação. No entanto, a síntese e caracterização devem ser melhoradas, além da realização das medidas de análise elementar, ponto de fusão e HPLC.

Próximas etapas:

- Melhorar a rota de síntese;
- Desenvolver novas moléculas baseadas no tetraceno;
- Usar um λ_{exc} não coerente (luz solar);
- Desenvolvimento de novos sensitizadores.

5. CONCLUSÕES GERAIS

O desenvolvimento de novas tecnologias capazes de apresentarem dados de maneira mais rápida e com maior resolução em dispositivos portáteis é uma das áreas de pesquisa mais prósperas deste século. Atualmente, o mercado de monitores planos movimenta mais de 30 bilhões de dólares por ano. A tecnologia de OLEDs é relativamente nova e promissora. Dispositivos orgânicos apresentam grandes vantagens em comparação aos de cristal líquido; por exemplo baixa voltagem de trabalho, brilho mais intenso e alta taxa de repetição. Os OLEDs são ideais para uso em pequenos mostradores (telefones celulares), bem como em mostradores maiores. Portanto, eles devem ser mais finos, leves e resistentes a manipulação, flexíveis e sua manufatura é bem mais barata do que outros materiais, mas problemas em sua durabilidade e tempo de vida são ainda observados.

A pesquisa de polímeros orgânicos vem sendo reforçada pelo enorme investimento oriundo de instituições privadas para o desenvolvimento desse setor. Nos dias de hoje podemos facilmente adquirir polímeros condutores no mercado internacional, porém, a relação custo/beneficio relacionada à aquisição desses materiais não é vantajosa, pois o valor agregado é extremamente elevado. Torna-se imperativo a implementação de tecnologia nacional, tanto no que concerne aos processos de síntese dos polímeros, quanto aos mecanismos envolvidos nos processos fotofísicos.

Dessa maneira, o presente trabalho visa o desenvolvimento e implementação da tecnologia de polímeros emissores de luz em território brasileiro.

No período de 31 de Março de 2006 a 31 de Julho de 2008 realizei parte de minha Tese no Instituto Max Planck de Pesquisa em Polímeros em Mainz. Durante este período, a interação com pesquisadores de várias nacionalidades que foram de grande importância para complementação de minha capacitação profissional.

Tive também a oportunidade de participar dos seguintes cursos inter-disciplinares ofertados por pesquisadores de institutos de pesquisa de renome internacional e de empresas multi-nacionais, oferecidos pela Escola Internacional do Instituto Max Planck de Pesquisa em Polímeros (MPIP), tais como:

Molecular Optics: curso de complementação acadêmica realizado entre os dias 9-13 de Outubro de 2006 em Bad Dürkenheim-Alemanha, contendo diferentes tópicos, tais como:

- *Aspectos Químicos de confecção de um Cromofóro*: Dr. Herrmann (MPIP);
- *Excitações eletrônicas em moléculas e polímeros, procesos de transferência de energia, éxcitons, espectroscopia de moléculas simples*: Dr. Bubeck (MPIP).
- *Ferramentas e Aproximações na espectroscopia molecular óptica resolvida no tempo*: Dr. Balouchev (MPIP).
- *Espectroscopia de correlação fluorescente: conceitos, métodos e limitações, aplicações*: Dr. Koynov (MPIP).
- *Efeitos Ópticos de aproximação de campo: melhorias no campo, variações no tempo de vida do estado eletronicamente excitado, reciprocidade óptica, SERS*: Dr. Kreiter (MPIP).
- *Microscopia Óptica em seus limites e além:* Dr. Donnert (Universidade de Göttingen).
- *Aplicações de Métodos fluorescentes para estudos em questões bio-relacionadas:* Dr. Seidel (Universidade de Düsseldorf).

Caracterização de Polímeros: curso de especialização acadêmica realizado entre os dias 14-21 de Julho de 2007 em Istambul-Turquia, contendo diferentes tópicos, tais como:

- *Conceitos Teóricos de Light Scattering, exemplos selecionados de light scattering, técnicas não-padronizadas:* Dr. Schaertl (Universidade de Mainz);
- *Introdução a FFF, Vários campos de força em FFF, FFF com fluxo:* Dr. Maskos (Universidade de Mainz);
- *GPC e HPLC:* Dr. Pasch (Escola Técnica de Darmstadt);
- *Exemplos selecionados de Light Scattering Dinâmico, dinâmica polimérica, espectroscopia dielétrica, RAMAN:* Dr. Loppinet (FORTH – Grécia).

Filmes Finos: curso de especialização acadêmica realizado entre os dias 26-31 de Novembro de 2007 em Oberwesel-Alemanha, contendo os seguintes tópicos:

- *Fenômeno do Ângulo de Contato*: Prof.Dr. Butt (MPIP);
- *Técnicas de Preparação de Filmes e sua caracterização:* Dr. Gutmann (MPIP);

- *Modificações de sólidos com polímeros:* Dr. Jordan (Universidade Técnica de Munique);
- *Caracterização Mecânica via indentação:* Dr. Kwade (Universidade Técnica de Braunschweig);
- *Forças de Superfície*: Dr. Kappl (MPIP);
- *Espectroscopia de Filmes Finos:* Dr. Zharnikov (Universidade de Heidelberg);
- *Formação de filmes em filmes de Latex:* Dr. Pakusch (BASF).

A avaliação do rendimento por parte do aluno de tais ciclos de semários foi realizada através de debate, discussão e apresentação de seminários sobre o conteúdo discutido. Além dos cursos descritos acima, tive oportunidade de participar dos seminários: Patenting and Licensing, Research Results Valorisation e Business Plan Development, realizados no MPIP entre 6 e 8 de Novembro de 2006, em colaboração com o Instituto INNOVA – Technology Transfer Valorisation.

A obtenção da bolsa cedida pelo DAAD em colaboração com a CAPES não só possibilitou meu aprimoramento profissional, mas também pessoal. A inserção na cultura alemã, através do curso realizado no Instituo Goethe em Mannheim, participação em eventos na universidade e participação de eventos culturais oferecidos pela cidade alemã, além de vivenciar a realidade econômica na área de pesquisa em um país desenvolvido serve de força motriz para que se possa desenvolver meu próprio grupo de pesquisa em território brasileiro para aplicar todo o conhecimento adquiridoe colaborar para que nosso país consiga atingir um nível de excelência em pesquisa comparável ao alemão

Esta Tese foi dividida em 3 capítulos:

O primeiro tratou da análise fotofisica de uma série de polifluorenos contendo pontes em N ou não foram investigados usando espectroscopia resolvida no tempo ultra-rápida com o intuito de determinar suas propriedades fotofísicas em filme (solução congelada) e solução. O objetivo destas medidas foi correlacionar os resultados obtidos com as estruturas químicas dos polímeros de modo a analisar a influência do aumento sistemático da unidade repetitiva na cadeia polimérica.

Os espectros em solução e estado sólido para os polifluorenos, apresenta para o PF valores de 420 nm e 430 nm, respectivamente. Esses valores estão em concordância com os citados na literatura [29,58,95-1002].

O politetrafenileno apresentou valores para os espectros em solução e em estado sólido em 440 e 450 nm, respectivamente. Comparando-se esses valores com os outros obtidos nestas séries de polifluorenos, vemos que tem-se um deslocamento para o vermelho em função do aumento do comprimento da conjugação, este deslocamento ocorre tanto em solução quanto em estado sólido. Este deslocamento para o vermelho, na fluorescência, fluorescência atrasada e fosforescência, ocorre de maneira distinta para as medidas em estado sólido desde que existe uma interação mais próxima das cadeias isoladas, o que leva a uma sobreposição dos orbitais π adjacentes e a uma menor energia para os estados excitados.

O único efeito considerável apresentado pelos polifluorenos contendo grupos carbazol, foi de que os respectivos espectros apresentaram-se sutilmente deslocados para o vermelho em comparação com os polifluorenos. A fluorescência atrasada, do tipo P, foi observada para o polipentafenileno, onde este apresentou um sinal bem resolvido para a fosforescência na ordem de 590 nm (2,33 eV), variando-se os valores de atraso entre 0 ns e 10 ms. Na série de polímeros contendo grupo carbazol, apenas o polipentafenileno contendo 1 grupo carbazol não apresentou fluorescência atrasada, enquanto os demais mostraram valores de transição $S_0 - T_1$ que variaram de 570 a 650 nm.

Para a fosforescência obtida com 100 ms de atraso, todos os polifluorenos apresentaram sinais na região de 580 nm para a transição $S_0 - T_1$, com tempo de vida na ordem de 1 a 1,3 s. O polihexafenileno contendo 3 grupos carbazol apresentou um tempo de vida fosforescente perto de 2 s. A fosforescência apresenta a mesma estrutura vibrônica que a fluorescência desde que ambas as transições encerram-se no estado fundamental singleto, portanto o espectro assemelha-se a estrutura vibrônica do estado fundamental singleto S_0.

Com o congelamento da solução temos uma diminuição na 1⁄2 altura da banda, devido a eliminação das bandas quentes.

Os tempos de vida de estado eletrônico excitado para estes materiais apresentam-se quase na mesma ordem, no entanto, os valores obtidos para o PF e PIF encontram-se discordantes em relação a literatura, que apresentaram valores de 397 ps para o PF e 460 ps para o PIF [59,101,102], no entanto, esses valores foram obtidos de polímeros com diferentes massas molares.

Os resultados obtidos foram comparados em função do comprimento da cadeia polimérica e da presença de grupos carbazol. Através dos espectros obtidos através da Câmera de Espalhamento, bem como de seus respectivos tempos de decaimento, conclui-

se que a presença do grupo carbazol não altera de maneira significativa as propriedades fotofísicas do polifluoreno. A razão mais provável para isto é que o carbazol possui um alto nível energético para seu estado singleto e os éxcitons singletos são transferidos através de um processo descendente para o polifluoreno, onde será emitido fluorescência. Assim, estima-se que os polifenilenos escalares contendo pontes com N possam ser usados como materias emissores em OLED's, em função das suas propriedades similares aos polifluorenos e maior estabilidade frente a oxidação devido a presença do átomo de N no C_9.

Parte destes resultados estão publicados em: ***Series of Poly(ladder-type phenylene)s:*** Frédéric Laquai, Ashok K. Mishra, Marcos R. Ribas, Annamaria Petrozza, Josemon Jacob, Leni Akcelrud, Klaus Müllen, Richard H. Friend, and Gerhard Wegner*,* ***Advanced Functional Materials****, 77, 3231-3240, 2007.*

O segundo Capítulo desta Tese trata do estudo fotofisico do primeiro polipireno substituído nas posições 2 e 7.

Este trabalho baseou-se na comparação das propriedades fotofísicas básicas entre o poli(2,7-pireno) e seu composto modelo.

Sendo que o composto modelo (2) apresenta seu máximo de absorção em 355 nm, com uma transição vibrônica (1-0) em 340 nm e ombro em 325 nm. O respectivo espectro de emissão tem seu máximo em 385 nm, com a transição vibrônica em 406 nm e ombros em 430 e 455 nm. O polipireno tem seu máximo de absorção em 380 nm com uma transição vibrônica (0-1) em 355 nm e ombro em 335nm. O espectro de emissão apresenta seu máximo, para a transição 0-0, em 430 nm , com ombros em 450, 500 e 530 nm. Em função da transição mais intensa em solução em 430 nm, há indícios indicando que este polímero pode ser empregado como material emissor em comprimentos de onda na região do azul. Comparado ao espectro de absorção do composto modelo, o polímero **P3** apresenta características similares devido ao acoplamento vibrônico e seu máximo de absorção é deslocado para o vermelho em 20 nm. Julgando pelo pequeno deslocamento do máximo de absorção, o comprimento efetivo de conjugação do polímero aparenta ser pequeno quando comparado a outros polímeros conjugados. Estes resultados suportam a idéia inicial de que a conjugação ao longo da cadeia principal é dificultada pela conecção dos pirenos através dos planos nodais, conduzindo a um desacoplamento eletrônico parcial das unidades repetidas.

Nota-se, também, uma redução na resolução vibracional do pireno com sua polimerização, quando comparado ao composto modelo.

O estudo do efeito da concentração no polipireno mostra que o formato espectral não variou mesmo sob altas diluições (10^{-8} molL^{-1}) indicando que os polímeros formam espécies associadas intracadeias em solução ou dímeros que não se dissociam em solução. A formação de espécies associadas é reforçada através do estudo do efeito solvatocrômico, uma vez que observa-se uma mudança nas intensidades relativas para os máximos de fluorescência.

Em função dos resultados obtidos, um estudo fluorescente através da técnica de fluorescência ultra-rápida resolvida no tempo foi necessário. Foi comparado o espectro de emissão para uma solução de polímero P3 com concentração de 3,7 μmol/L, onde a transição 0-0 (I) ocorre em 440 nm com ombros em 456, 480 e 525 nm. Já o espectro de emissão no filme apresentou uma coloração esverdeada, diferente da coloração azulada observada em solução. O raio da intensidade entre o máximo de emissão localizado no espectro fluorescente mudou radicalmente no estado sólido; a intensidade da parte azul do espectro de emissão (λ = 430 nm e λ = 460 nm) decresceu, em comparação às outras bandas (λ = 500 e 530 nm), ao redor de 4 ordens de magnitude. Esse decréscimo, juntamente com a banda alargada de emissão indica, novamente, a presença de espécies associadas intracadeias em solução ou dímeros que não se dissociam em solução.

Um método usado com sucesso para recuperar a emissão na região azul do espectro visível no estado sólido consiste no uso de blendas de polímeros emissores com polímeros não-conjugados (poliestireno). O aumento relativo na concentração de PS levou a um aumento significativo na parte azulada do espectro de emissão fluorescente de **P3,** sendo que a uma concentração de 95% de PS, o máximo da emissão na região de 430 e 460 nm apresentou um aumento de 2 vezes em sua ordem de magnitude, comparados às mesmas bandas no espectro em estado sólido de **P3** puro. No entanto, a banda mais intensa permanece centrada ao redor de 490 nm. Esses resultados confirmam a inibição eficiente na agregação em blendas de polímeros conjugados com a formação de blendas com PS.
Considerando a concentração de 95 % em massa do PS em P3, a medida na Câmera de Espalhamento foi realizada. A transição em 440 nm (2,90 eV) apresenta uma aumento ao redor de 2 ordens de grandeza em sua intensidade, no entanto as transições em 500 e 530 nm continuam as mais intensas.

O artigo referente a este trabalho está publicado em: **Blue-Emitting Poly(2,7-pyrenylene)s: Synthesis and Optical Properties,** Shin-ichiro Kawano, Changduk Yang, Marcos Ribas, Stanislav Baluschev, Martin Baumgarten, and Klaus Muellen, **Macromolecules, 2008, 41 (21), 7933-7937**

Como projeto paralelo as minhas medidas fotofísicas previstas na execução desta Tese, foi iniciada a síntese de moléculas simples para medidas de fluorescência por upconversion, que tem se mostrado com grande proeminência perante a comunidade científica e interesse de grandes multi-nacionais do setor, haja visto que houve uma curta colaboração com o grupo de Novos Materias da Sony em Sttutgart.

Apresenta-se nesta Tese, a síntese do 1,4-bifenil –bistetraceno-(5-il) e sua eficiente aplicação como emissor na técnica pioneira da fluorescência por up-conversion.

A síntese do BTA foi realizada a partir do precursor bromado e do ácido bifenil diborônico, na presença de um catalisador de Pd. A reação apresentou um rendimento muito baixo, devido provavelmente a baixa estabilidade do tetraceno em solução. A síntese deve ser aperfeiçoada.

O espectro de fluorescência por up-conversion do bifenil bistetraceno em solução com porfirinas, apresentou a primeira transição (0-1) em 502 nm (2,46 eV) com uma transição vibrônica em 533 nm (2,32 eV) e um ombro em 575 nm (2,17 eV). A intensidade da emissão em 502 nm apresentou um aumento de 1000 vezes em sua ordem de grandeza.

Os resultados aqui obtidos estão sendo preparados para a submissão da patente, bem como da referida publicação. No entanto, a síntese e caracterização devem ser melhoradas, além da realização das medidas de análise elementar, ponto de fusão e HPLC.

Pode-se afirmar, portanto, que os objetivos desta Tese foram concluídos além do planejado, uma vez que foram publicados 2 papers em periódicos internacionais e 3 encontram-se em processo final de correção. Destes 5 papers, espera-se obter 3 patentes.

O proponente espera, agora, encontrar uma IE onde possa iniciar seu grupo e, desenvolver e aplicar as técnicas aprendidas na sua estadia na Alemanha, de forma a desenvolver o setor de eletrônica orgânica em território nacional.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]AKCELRUD, L., Electroluminescent Polymers, **Prog. Polymer Science**, 28, pp. 875-962, 2003.

[2]KIM, D.Y., CHO, H.N., KIM, C.Y., Blue light emitting polymers, **Prog. Polymer Science,** 25, pp. 1089-1139, 2000.

[3]ANIETZ, 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), **Applied Physical Letters**, 73, pp. 2453-2455, 1998.

[4]DE DEUS, J.F., ANDRADE, M.L., ATVARS, T.D.Z., AKCELRUD, L., Photo and electroluminescence studies of poly(methyl methacrylate-co-9-anthryl methyl methacrylate), **Chemical Physics**, 297, pp. 177-186, 2004.

[5]GUSTAFSSON, G., CAO, Y., TRACY, G.M., KLAVETTER, F., COLANERI, N., HEEGER, A.J., Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers, **Nature**, 357, pp. 477-479, 1992.

[6]FRIEND, R.H., GYMER, R.W., HOLMES, A.B., BURROUGHES, J.H., MARKS, R.N., TALIANI, C., BRADLEY, D.D.C., DOS SANTOS, D.A., BRÉDAS, J.L., LOGDLUND, M., SALANECK, W.R., Electroluminescence in conjugated polymers, **Nature**, 397, pp. 121-128, 1999.

[7]ZIEMELIS, K., Glowing developments, **Nature**, 399, pp. 408-411, 1999.

[8] MEERHOLZ, K., Enlightening solutions, **Nature**, 437, pp. 327-328, 2005.

[9]CAO, Y., PARKER, I.D., YU, G., ZHANG, C., HEEGER, A.J., Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers, **Nature**, 397, pp. 414-417, 1999.

[10]TANG, C.W., VANSLYKE, S.A., Organic electroluminescent diodes, **Applied Physics Letters,** 51, pp. 913-915, 1987.

[11]NORDÉN, B., KRUTMEIJER, E., Conductive Polymers, **The Royal Swedish Academy of Sciences**, The Nobel Prize in Chemistry, 2000.

[12]CHIANG, C.K., FINCHER, C.R., JR., PARK, Y.W., HEEGER, A.J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., GAU, S.C., MACDIARMID, A.G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, **Physical Review Letters**, v. 39, no.17, p. 1098-1101, 1977.

[13]KRAFT, A., GRIMSDALE, A.C., HOLMES, A.B., Electroluminescent Conjugated Polymers – Seeing Polymers in a New Light, **Angewandte Chemie International Edition**, 37, pp. 402-428, 1998.

[14]DE PAOLI, M.A., MENESCAL, R.K., Polímeros Orgânicos Condutores de Corrente Elétrica; Uma revisão, **Química Nova,** 9, 2, pp. 133-140, 1986.

[15]KANATZIDIS, M.G., Conductive Polymers, **C&EN**, December, 3, p. 36-50, 54, 1990.

[16]BIDAN, G., DIVISA-BLOHORN, B., LAPKWSKI, M., KERN, J-M., SAUVAGE, J-P., Electroactive Films of Polypyrroles Containing Complexing Cavities Preformed by Entwining Ligands on Metallic Centers, **Journal of the American Chemical Society**, 114, p. 5986-5994, 1992.

[17]FEAST, W.J., TSIBOUKLIS, J., POUWER, K.L., GROENENDAAL, L., MEIJER, E.W., Synthesis, Processing and Material Properties of Conjugated Polymers, **Polymer**, 37, 22, pp. 5017-5047, 1996.

[18] www.mse.utah.edu

[19]FAN, S., SUN, M., CHEN, Z., LUO, J., HOU, Q., PENG, J., YANG, H., ZHANG, D., LI, F., CAO, Y., Comparative study on Polymer Light-Emitting Devices based on Blends of Polyfluorene and 4,7-Di-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole with Devices based on Copolymer of the same Composition, **Journal of Physical Chemistry B,** 111, pp. 6113-6117, 2007.

[20]FORREST, S.R., The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, **Nature**, 428, pp.911-918, 2004.

[21]JOHANSSON, D.M., THEANDER, M., SRDANOV, G., YU, G., INGÄNAS, O., ANDERSSON, M.R., Influence of polymerisation temperature on molecular weight, photoluminescence, and electroluminescence for a phenyl-substituted poly(p-phenylenevinylene), **Macromolecules**, 34, pp. 3716SS719, 2001.

[22]TEETSOV, J., FOX, M.A., Photophysical characterization of dilute solutions and ordered thin film of alkyl-substituted polyfluorenes, **Journal of Materials Chemistry,** 9, pp. 21117-2122, 1999.

[23]CHO, S.Y., GRIMSDALE, A.C., JONES, D.J., WATKINS, S.E., HOLMES, A.B., Polyfluorenes without Monoalkylfluorene Defects, **Journal of Amercian Chemical Society,** 129, pp. 11910-11911, 2007.

[24]BLIZNYUK, V.N., CARTER, S.A., SCOTT, J.C., KLÄNER, G., MILLER, R.D., MILLER, D.C., Electrical and Photoinduced Degradation of Polyfluorene based Films and Light-emitting Devices, **Macromolecules,** 32, pp. 361- 369, 1999.

[25]BURNELL, T., CELLA, J.A., DONAHUE, P., DUGGAL, A., EARLY, T., HELLER, C.M., LIU, J., SHIANG, J., SIMON, D., SLOWINSKA, K., SZE, M., WILLIAMS, E., Synthesis and electrooptical properties of copolzmers derived from phenolßfunctionalized telechelic oligofluorenes, **Macromolecules,** 38, pp. 10667-10677, 2005.

[26]ASSAKA, A.M., RODRIGUES, P.C., de OLIVEIRA, A.R.M., DING, L., Hu, B., KARASZ, F., AKCELRUD., L., Novel Fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence, **Polymer**, 45, pp. 7071-7081, 2004.

[27]BRADLEY, D., Electroluminescent Polymers: Materials, Physics and Device Engineering, **Current Opinion in Solid States & Materials Science**, 1, pp. 789-797, 1996.

[28]DE PAOLI, M-A, Plásticos Inteligentes, **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, 2, 2001.

[29]HEEGER, A.J., Semiconducting and Metalic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials, **Synthetic Metals**, 125, pp.23-42, 2002.

[30]VASCHETTO, M.E., MONKMAN, A.P., SPRINGBORG, M., First-Principles Studies of some Conducting Polymers: PPP, Ppy, PPV, PpyV and PANI, **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, 468, pp. 181-191, 1999.

[31]KANATZIDIS, M.G., Conductive Polymers, **C&EN**, December, 3, pp. 36-50, 54, 1990.

[32]BIDAN, G., DIVISA-BLOHORN, B., LAPKWSKI, M., KERN, J-M., SAUVAGE, J-P., Electroactive Films of Polypyrroles Containing Complexing Cavities Preformed by Entwining Ligands on Metallic Centers, **Journal of American Chemical Society**, 114, pp. 5986-5994, 1992.

[33]BRÉDAS, J.L., CORNIL, J., MEYERS, F., BELJONNE, D., Electronic Structure and Optical Response of Highly Conducting and Semiconducting Conjugated Polymers and Oligomers, **Handbook of Conductors Polymers,** ed. S.A., Skotheim, Marcel Dekker, New York, vol.1, cap. 10, 1998.

[34]CHO, H.N., KIM, D.Y., Kim, J.K., KIM, C.Y., Control of band gaps of conjugated polymers by copolymerisation, **Synthetic Metals,** 91, pp. 293-296, 1997.

[35]MONTES, V.A., LI. G., POHL, R., SHINAR, J., ANZENBACHER Jr, P., Effective color tunning in organic light-emitting diodes based on aluminium tris(5-aryl-8-hydroxiquinoline) complexes, **Advanced Materials,** 16, 22, pp. 2001, 2004.

[36]AMRUTHA, S.R., JAYAKANNAN, M., Probing the p-Stacking Induced Molecular Aggregation in p-Conjugated Polymers, Oligomers, and Their Blends of p-Phenylenevinylenes, **Journal of Physical Chemistry B,** 112, pp. 1119-1129, 2008.

[37]GYMER, R.W., Organic Electroluminescent Displays, **Endeavour**, 20, pp.115-120, 1996. [22] PATIL, A.O., HEEGER, A.J., WUDI, F., Optical Properties of Conducting Polymers, **Chemical Review**, 88, pp. 183-200, 1988.

[38]DODABALAPUR, A., Organic und polymer transistors for electronics, **MaterialsToday**, 9, n^{o} 4, pp. 24-30, 2006.

[39]LECLERC, N., PASAREANU, M-C., ATTIAS, A-J., Synthesis and Photophysical Properties of Polymers Containing a Novel Class of Light Emitters, **Macromolecules,** 38, pp. 1531-1534, 2005.

[40]KREYENSCHMIDT, M., KLAENER, G., FUHRER, T., ASHENHURT, J., KARG, S., CHEN, W.D., LEE, V.Y., SCOTT, J.C., Miller, R.D., Thermally Stable Blue-Light Emitting Copolymers of Poly(alkyfluorene), **Macromolecules,** 31, 1099-1103, 1998.

[41]KEIVANIDIS, P.E., JACOB, J., OLDRIDGE, L., SONAR, P., CARBONNIER, B., BALUSCHEV, S., GRIMSDALE, A.C., MÜLLEN, K., WEGNER, G., Photophysical Characterization of light-emitting poly(indenofluorene)s, **ChemPhysChem,** 6, 1650-1660, 2005.

[42]BEAUPRÉ, S., LECLERC, M., Optical and Electrical Properties of π-conjugated polymers based on electron-rich 3,6-dimethoxy-9,9'- dehexylfluorene unit, **Macromololecules**, 36, pp. 8986-8991, 2003.

[43]KLAERNER, G., MILLER, R.D., Polyfluorene derivatives: effective conjugation lenghts from well-defined oligomers, **Macromolecules**, 31, pp. 2007-2009, 1998.

[44]BURROUGHES JH, BRADLEY DDC, BROWN AR., MARKS R.N., MACKAY K, FRIEND R H, BURN PL, AND HOLMES AB, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, **Nature**, 347, pp. 539-541, 1990.

[45]COLLINS, G.P., A versatilidade dos plasticos eletronicos, **Scientific American Brasil**, set. 2004, pp. 78-85.

[46]JACOB, J., SAX, S., PIOK, T., LIST, E.J.W., GRIMSDALE, A.C., MÜLLEN, K., Ladder-type pentaphenylenes and their polymers: efficient blue-light emitters and electronßaccepting materials via a common intermediate, **Journal of the American Chemical Society**, 126, pp. 6987-6995, 2004.

[47]SCURLOCK, R.D., WANG, B., OGILBY, P.R., SHEATS, J.R., CLOUGH, R.L., Singlet oxygen as a reactive intermediate in the photodegradation of an electroluminescent polymer, **Journal of the American Chemical Society**, 117, pp. 10194-10202, 1995.

[48]NOMURA, K., MORIMOTO, H., IMANISHI, Y., RAMHANI, Z., GEERTS, Y., Synthesis of high molecular weight trans-poly(9,9-di-n-octylfluorene-2,7-vinylene) by the acyclic diene metathesis polymerization using molybdenum catalysts, **Journal of Polymer Science .: Part A: Polymer Chemistry**, 39, pp. 2463-2470, 2001.

[49]LEISING, G., STADLOBER, B., HAAS, U., HAASE, A., PALFINGER, C., GOLD, H., JAKOPIC, G., Nanoimprinted Devices for Integrated Organic Electronics, **Microelectronic Engineering**, 83, pp. 831-838, 2006.

[50]MIKROZANNIDIS, J.A., PERSEPHONIS, P.G., GIANNETAS, V.G., Poly(fluorene) and poly(p-phenylene)s with pyrenyltriazine segments: synthesis and photophysics, Synthetic Metals, 148, pp. 293-299, 2005.

[51]SIMS, M., BRADLEY, D.D.C., ARIU, M., KOEBERG, M., ASIMAKIS, A., GRELL, M., LIDZEY, D.G., Understanding the origin of the 535 nm emission band in oxidized poly(9,9-dioctylfluorene): The essential role of inter-chain/inter-segment interactions, **Advanced Functional Materials,** 14, pp. 765-781, 2004.

[52]LIST, E.J., GUENTNER, DE FREITAS, S.P., SCHERF, U., The effect of Keto Defect Sites on the Emission Properties of Polyfluorene-Type Materials, **Advanced Materials**, 5, 14, pp. 374- 378, 2002.

[53]CRAIG, M.R., KOK, M.M., HOFSTRAAT, J.W., SCHENNING, A.P.H.J., MEIJER, E.W., Improving Color purity and stability in a blue emitting polyfluorene by monomer purification, **Journal of Materials Chemistry,** 13, pp. 2861-2862, 2003.

[54]JACOB, J., SAX, S., GAAL, M., LIST, E.J.W., GRIMSDALE, A.C., MÜLLEN, K., A Fully Aryl-Substituted Poly(ladder-type penthaphenylene): A Remarkably Stable Blue-Light-emitting Polymer., **Macromolecules,** 38, pp. 9933-9938, 2005.

[55]LIU, L., LU, P., XIE, Z., WANG, H., TANG, S., WANG, Z., ZHANG, W., MA, Z., Role of Nonemissive Quenchers for the Green Emission in Polyfluorene, **Journal of Physical Chemistry B,** 111, pp. 10639-10644, 2007.

[56]SONAR, P., GRIMSDALE, A.C., HEENEY, M., SHKUNOV, M., McCULLOCH, I., MÜLLEN, K., **Synthetic Metals,** 157, pp. 872-875, 2007.

[57]LINDGREN, L.J., ZHANG, F., ADMASSIE, S., WANG, X., ANDERSSON, M.R., INGANAS, O., Blue Light-Emitting Diodes based on Novel Polyfluorene Copolymers, **Journal of Luminescence,** 122-123, pp. 670-613, 2007.

[58]CHEN, Z., MA, D., Improved Color Purity and Efficiency in Polyfluorene-based Light-Emitting Diodes, **Materials Science and Engineering B,** 141, pp.71-75, 2007.

[59]LAQUAI, F., MISHRA, A.K., RIBAS, M.R., PETROZZA, A., JACOB, J., AKCELRUD, L., MÜLLEN, K., FRIEND, R.H., WEGNER, G., Photophysical Properties of a Series of Poly(ladder-type phenylene)s, **Advanced Functional Materials,** 17, pp. 3231-3240, 2007.

[60]LIU, F., LAI, Wen-YONG, TANG, C., Wu, Hong-Bin, CHEN, Qing-quang, PENG, B., WEI, W., HUANG, W., CAO, Y., Synthesis and Characterization of Pyrene-Centered Starburst Oligofluorenes, **Macromolecules Rapid Communication**, 29, pg. 659-664, 2008.

[61]WERDER, S., MALINOVSKII,V.L., HAENER, R., Triazolylpyrenes: Synthesis, fluorescence properties and Incorporation into DNA, **Organic Letters**, 10, 10, pg. 2011-2014, 2008.

[62]TAMAI, T., WATANABE, M., MAEDA, H., MIZUNO, K., Fluorescent polymer particles incorporating pyrene derivatives, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, pg. 1470-1475, 2008.

[63]RAUSCH, D., LAMBERT, C., Synthesis and Spectroscopic properties of a Hexapyrenylbenzene Derivative, **Organic Letters**, 8, pg. 5037-5040, 2006.

[64]SHYAMALA, T., SANKARARAMAN, S., MISHRA, A.K., 1,3,6,8-tetraethynylpyrene and 1,3,6,8 – tetrakis (trimethylsilylethynyl) pyrene: photophysical properties in homogeneous media, **Chemical Physics**, 330, pg. 469-477, 2006.

[65]GRIMSDALE, A. C.; MÜLLEN, K, The Chemistry of Organic Nanomaterials, **Angewandet Chemie Int. Ed.**, 44, pg.5592-5629, 2006.

[66]GRIMSDALE, A.C., MÜLLEN, K., Polyphenylene-type emissive materials: Poly(*p*-phenylene)s, polyfluorenes and Ladder polymers, **Advances in Polymer Science,** Springer, 2006.

[67]GRIMSDALE, A.C., MÜLLEN, K., Bridged polyphenylenes – from polyfluorenes to ladder polymers, **Advances in Polymer Science**, Springer, 2006.

[68]TANG, C., LIU, F., XIA, Y-J., Lin, J., XIE, L-H., ZHONG G-Y., FAN, Q-L., HUANG, W., Fluorene-substituted pyrenes—Novel pyrene derivatives as emitters in nondoped blue OLEDs, **Organic electronics**, 7, pp. 155-162, 2006.

[69]HALLEUX, V., MAMDOUHB, W., FEYTER, S. De, SCHRYVER, F. DE., LEVIN, J., GEERTS, Y.H., Emission properties of a highly fluorescent pyrene dye in solution and in the liquid state, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,** 178, pp. 251–257, 2006.

[70]YANGA, C-H., GUOB, T-F., SUNA, I-W., Highly efficient greenish blue-emitting organic diodes based on pyrene derivatives, **Journal of Luminescence**, 124, pp. 93–98, 2007.

[71]SIU, H., DUHAMEL, J., The Importance of Considering Nonfluorescent Pyrene Aggregates for the Study of Pyrene-Labeled Associative Thickeners by Fluorescence, **Macromolecules***, 38, pp.* 7184-7186, 2005.

[72]DOMINISKA, M., JACKOWKA, K., KRYSINSKI, P., BLANCHARD, G.J., Probing Interfacial Organization in Surface Monolayers Using Tethered Pyrene. 1. Structural Mediation of Electron and Proton Access to Adsorbates, **Journal of Physical Chemistry B,** *109, pp.* 15812-15821, 2005.

[73]SUBUDDHI, U., HALDAR, S., SANKARARAMAN, S., MISHRA, A., Photophysical behaviour of 1-(4-*N*,*N*-dimethylaminophenylethynyl)pyrene (DMAPEPy) in homogeneous media, **Photochemical Photobiological Science**, *5*, pp. 459–466, 2006.

[74]MIKROYANNIDISA, J.A., PERSEPHONISB, P.G., GIANNETASB, V.G., Poly(fluorene)s and poly(*p*-phenylene)s with pyrenyltriazine segments: synthesis and photophysics, **Synthetic Metals**, 148, pp. 293–299, 2005.

[75]PARK, Y.H., RHOB, H.H., PARK, G., KIM, Y.S., Theoretical investigation of tetra-substituted pyrenes for organic light emitting diodes, **Current Applied Physics**, 6, pp. 691–694, 2006

[76]ANTHONY, J.E., Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics, **Chemical Review,** 106, pp. 5028-5048, 2006.

[77]ABTHAGIR, P.S, HA, Y-C., YOU, E-A., JEONG, S-H., SEO, H-S., CHOI, J-H., Studies of Tetracene- and Pentacene-Based Organic Thin-Film Transistors Fabricated by the Neutral Cluster Beam Deposition Method, **Journal of Physical Chemistry B***,* 2005, 109, pp. 23918-23924, 2005.

[78]SONY, P., SHUKLA, A., A correlated study of linear optical absorption in tetracene and pentacene, **Synthetic Metals**, 155, pp. 316–319, 2005.

[79]YOU, E-A., HA, Y-G., CHOI, T-C., CHOI, J-H., Characterization of tetracene-based electroluminescent devices produced by cluster beam deposition methods, **Synthetic Metals,** 153, pp. 209-212, 2005.

[80]REICHWAGEN, J., HOPF, H., GUERZO, A. DEL, DESVERGNE, J-P., BOUAS-LAURENT, H., Photodimers of a soluble tetracene derivative. Excimer fluorescence from the head-to-head isomer, **Organic Letters**, v. 6, n. 12, pp. 1899-1902, 2004.

[81]MÜLLER, A.M., AVLASEVICH, Y., MÜLLEN, K., BARDEEN, C.J., Evidence for exciton fission and fusion in a covalently linked tetracene dimer, **Chemical Physical Letters,** 421, pp. 518-522, 2006.

[82]www.organic-chemistry.org/namedreactions/suzuki-coupling.shtml

[83]BIRKS, J.B., **Photophysics of Aromatic Molecules**, John Wiley and Sons Ltda, 1970.

[84]POPE, M., SWENBERG, C.L., **Electronic Process in Organic Crystals and Polymers**, 2ª edição, Oxford Science Publications, 1999.

[85]PARKER, C.A. **Photoluminescence of Solutions**, Amsterdam: American Elsevier, 1968.

[86]GUILLET, J., **Polymer Photophysics and Phochemistry – An Introduction to the study of photopreocesses in macromolecules,** Cambridge University Press, Cambridge, 1985.

[87]LAKOWICZ, J.R., **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, 2ª edição, Kluwer Academic / Plenum Publishers , 1999.

[88]VALEUR, B., **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

[89]BALUSCHEV, S., KEIVANIDIS, P. E., , JACOB, J., GRIMSDALE, A. C., WEGNER, G., MÜLLEN, K., MITEVA,T., YASUDA, A., NELLES, G., Up-conversion photoluminescence in poly(ladder-type-pentaphenylene) doped with metal (II)-octaethyl porphyrins, **Applied Physics Letters**, 86, 061904, 2005.

[90]BALUSCHEV, S., MITEVA, T., YAKUTKIN, V., NELLES,G., YASUDA, A., WEGNER, G., Up-conversion fluorescence: Noncoherent excitation by sunlight, **Physical Review Letters**, 97, 143903, 2006

[91]BALUSCHEV, S., YAKUTKIN, V., MITEVA, T., NELLES, G., YASUDA, A., CHERNOV, S., ALESHCHENKOV, S., CHEPRAKOV, A., WEGNER, G., Upconversition with ultrabroad excitation band: Simultaneous use of two sensitizers, **Applied Physics Letters**, 90, 181103, 2007.

[92]ZHAO, W., CASTELLANO, F.N., Upconverted Emission from Pyrene and Di-tert-butylpyrene Using Ir(ppy)3 as Triplet Sensitizer, **Journal of Physical Chemistry A**, 110, 11440-11445, 2006.

[93]CHI, C., Liquid Crystalline Oligofluorenes and their derivatives: Synthesis, Characterization and Physical Propeties, **Dissertação de Doutorado**, 2004.

[94]MISHRA,A.K., GRAF, M., GRASSE, F., JACOB, J., LIST, E.J.W., MÜLLEN, K., Blue-Emitting Carbon- and Nitrogen-Bridged Poly(ladder-type tetraphenylene)s, **Chemical Material**s, 18, pp. 2879-2885, 2006.

[95] HWANGA, D-H., PARKA, M-J., LEEB, J-M., EL properties os stable blue light-emitting polyfluorene copolymers, **Materials Science Engineering C,** 24, pp. 201-204, 2004.

[96] JANIETZA, S., BRADLEY, D.D.C., GRELL, M., GIEBELER, C., Electrochemical determination of the potential and electron affinity of poly 9,9'-dioctylfluorene, **Applied Physics Letters**, 73, n. 17, pp. 2453-2455, 1998.

[97] SILVA, C., RUSSELL, D.M., STEBENS, M.A., MACKENZIE, J.D., SETAYESH, S., MUELLEN, K., FRIEND, R.H., Excited-state absorption in luminescent conjugated polymer thi films: ultrafast studies of processable polyindenofluorene derivatives, **Chemical Physics Letters**, 319, pp. 494-500, 2000.

[98]SETAYESH, S., MARSITZKY, D., SHERF, U., MUELLEN, K., Step-ladder and ladder-type poly(*p*-phenylene)s – approaches towards efficient blue-light emitting polymers, **C.R. Acad. Scie. Paeris**, t.1, série IV, pp. 471-478, 2000.

[99]JACOB, J., ZHANG, J., GRIMSDALE, A., MUELLEN, K., GAAL, M., LIST, E.J.W., Poly(tetraarylindenofluorene)s: New Stable Blue-Emitting Polymers, **Macromolecules**, 36, pp. 8240-8245, 2003.

[100]JO, J.H., CHI, C.Y., HOEGER, S., WEGNER, G., YOON, D.Y., **Chem. Eur. J.,** 10 p. 2681, 2004.

[101] KEIVANIDIS, P.E., JACOB, J., OLDRIDGE, L., SONAR, P., CARBONNIER< B., BALUSCHEV, S., GRIMSDALE, A., MUELLEN, K., WEGNER, G., **ChemPhysChem**, 6, p. 1650, 2005.

[102]CARTER, K. R. Nickel(0)-Mediated Coupling Polymerizations via Microwave-Assisted Chemistry, **Macromolecules**, 35, pg. 6757-6759, 2002.

[103]NAKAJIMA, A., Solvent Effect on the Vibrational Structures of the Fluorescence and Absorption Spectra of Pyrene, **Bulletin Chemical Society of Japan**, 44, pg. 3272-3277, 1971.

[104]KALYANASUNDARAM, K., THOMAS, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems, **Journal of American Chemical Society**, 99, pg. 2039-2044, 1977.

[105]GOMEZ, R., VELDMANN, D., BLANCO, R., SEOANE, C., SEGURA, J. L., JANSSEN, R. A. J., Energy and Electron Transfer in a Poly(fluorene-alt-phenylene) Bearing Perylenediimides as Pendant Electron Acceptor Groups, **Macromolecules**, 40, pg. 2760-2772, 2007.

[106]GUHA, S., RICE, J.D., ZAU, Z.T., MARTIN, C.M., CHANDRASEKHAR, H. R., GUENTNER, R., de FREITAS, P.S., SCHERF, U., Temperature-dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone conformation, **Physical Review B**, 67, pg. 125204, 2003.

[107]VANDENBOUT, D. A., YIP,W. T., HU, D. H., FU,D.K., SWANGER, T.M., BARBARA, P.F., Discrete Intensity Jumps and Intramolecular Electronic Energy Transfer in the Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Molecules, **Science**, 277, pg. 1074-1077, 1997.

[108]SURIN, M., HENNEBICQ, E., EGO, C., MARSITZKY, D., GRIMSDALE, A. C., MÜLLEN, K.; BREDAS, J.-L., LAZARRONI, R., LECLERE, P., Correlation between the Microscopic Morphology and the Solid-State Photoluminescence Properties in Fluorene-Based Polymers and Copolymers, **Chemical Materials**, 16, pg.994-1001, 2004.

[109]SILVERSTEIN RM, BASSLER GC, MORRIL TC. **Spectrometric identification of organics compounds**, Canada, Sixth edition, Jonh Wiley and Sons Inc, 1998.

ANEXO 1

HISTÓRICO ESCOLAR

Disciplina – Código	Docente	Carga Horária	Créditos	Conceito
Química Orgânica Avançada – CQ 711	Francisco de Assis Marques	90 hrs	6	B
Polímeros – TM 716	Thais H. Sydenstricker	90 hrs	4	B
Introdução à Ciência de Polímeros – CQ 771	Maria Aparecida Cesar Ferreira Sônia Faria Zawadzki	90 hrs	6	B
Seminários – TM 715	Patrício Rodolfo Impinnisi	45 hrs	1	A
Molecular Optics	Ciclo de Seminários no MPIP – Alemanha	21 hrs	1	A

O exame de suficiência em língua estrangeira (alemão) foi realizado na Alemanha com a aprovação do aluno.

ANEXO 2

CURRICULUM VITAE

EDUCAÇÃO

2005 – 2008 – Doutorado em Química: Universidade Federal do Paraná e Instituto Max Planck de Pesquisa em Polímeros – Mainz - Alemanha

Sub-área: Química Orgânica, Química de Polímeros, Fotofísica.

Título da Tese: Caracterização Fotofísica de Polifluorenos e Polipirenos e Síntese e Caracterização de Moléculas Orgânicas para Aplicação no Emergente Campo da Fluorescência por *Up-Conversion*.

Orientação: Prof[a]. Dr[a]. Leni Akcelrud

Colaboração: Prof. Dr. Gerhard Wegner e Dr. Stanislav Balouchev, Instituto Max Planck de Pesquisa em Polímeros.

2002-2004 - Mestrado em Química: Universidade Federal do Paraná

Sub-área: Físico-Química, Química Quântica

Título da Dissertação: Aplicação de Métodos Mecânico-Quânticos em Polímeros Orgânicos Semi-condutores.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá

Colaboração: Prof[a] Dr[a] Regina M. Q. De Mello

1998-2002 - Bacharelado e Licenciatura em Química – Universidade Federal do Paraná

IRA: 0,69

Bolsista de Iniciação Científica (CNPq) durante 2 anos no campo de Química Quântica e Computacional.

PUBLICAÇÕES

[1] *Photophysical Properties of a Series of Poly(ladder-type phenylene)s:* Frédéric Laquai, Ashok K. Mishra, Marcos R. Ribas, Annamaria Petrozza, Josemon Jacob, Leni Akcelrud, Klaus Müllen, Richard H. Friend, and Gerhard Wegner, **Advanced Functional Materials**, 77, 3231-3240, 2007.

[2] *Blue emitting Poly(2,7-pyrene): Synthesis and Optical Properties*: Shin-ichiro Kawano, Changduk Yang, Marcos Ribas, Stanislav Baluschev, Martin Baumgarten, and Klaus Muellen, ***Macromolecules*****,** 41 (21), 7933-7937, **2008.**

[3]Enhanced *triplet harvesting through triplet-triplet annihilation assisted up-conversion*: sob correção;

[4] *Energetically Conjoined triplet-triplet annihilation in viscous matrices*: sob correção

[5]*Magnetic Field Induced Alignment in Multicomponent Organic Systems: Polarized triplet-triplet annihilation emission*: sob correção.

BOLSAS OBTIDAS

2008 – Bolsista de Doutoramento no grupo de Novos Materiais na SONY Stuttgart;
2006-2008 – Bolsista de Doutoramento pelo DAAD – Deutscher Akademischer Austauch Dienst.
2002-2004 – Bolsista de Mestrado pelo CNPq - Conselho Nacional para Desenvolvimento Tecnológico e Científico.
2000-2002 – Bolsista de Iniciação Científica pelo CNPq - Conselho Nacional para Desenvolvimento Tecnológico e Científico.

IDIOMAS

Inglês (fluente), Alemão (fluente), Espanhol (básico)