

Bruno Fernando Nowacki

Síntese, Caracterização e Propriedades Fotofísicas de
Copolímeros Contendo Unidades Fluoreno, Fenileno e
Tiofeno

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

Orientador: Profa. Dra. Leni C. Akcelrud

Curitiba

ANO – 2011



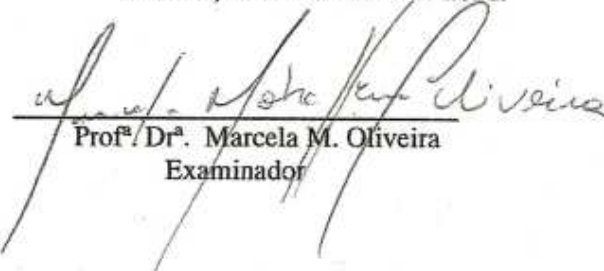
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia


RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e quatro dias do mês de fevereiro de 2011, no auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a centésima nonagésima terceira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Leni Campos Akcelrud (UFPR), Marcela M. Oliveira (UFPR), Roberto Mendonça Faria (USP). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **BRUNO FERNANDO NOWACKI** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADE FOTOFÍSICAS DE COPOLÍMEROS CONTENDO UNIDADES FLUORENO, FENILENO E TIOFENO**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 24 de fevereiro de 2011.


Prof.^a.Dr.^a. Leni Campos Akcelrud
Orientador


Prof.^a.Dr.^a. Marcela M. Oliveira
Examinador


Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria
Examinador

Os resultados desta pesquisa foram parcialmente publicados em:

1. Jilian Nei de Freitas, Almantas Pivrikas, Bruno Nowacki, Leni C. Akcelrud, N. Serdar Sariciftci, Ana Flávia Nogueira. *Investigation of new PPV-type polymeric materials containing fluorene and thiophene units and their application in organic solar cells*. Synthetic Metals v.160, p.1654–1661. 2010.

Este Artigo foi a capa desta edição da revista;

2. Bruno Nowacki, Eduardo R. de Azevêdo, Leni Akcelrud. *Synthesis and Solid-State NMR Characterization of a Series of Copolymers Containing Fluorene, Phenylene and Thiophene Units*. Trabalho aceito na Polymer Testing.

Atividades paralelas relacionadas ao assunto da pesquisa foram publicadas em:

1. Bruno Nowacki, Eduardo Iamazaki, Ali Cirpan, Frank Karasz, Teresa D.Z. Atvars, Leni Akcelrud. *Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs*. Polymer, v.50, n.25, p.6057-6064. 2009.

2. José Roberto Tozoni, Francisco Eduardo Gontigo Guimarães, Teresa Dib Zambon Atvars, Bruno Nowacki, Leni Akcelrud, Tito José Bonagamba. *De-aggregation of polyfluorene derivative by blending with a series of poly(alkyl methacrylate)s with varying sidegroup sizes*. European Polymer Journal, v.45, n.8, p.2467-2477. 2009.

“...Ao transferir bens materiais, o doador perde a sua posse. Há, porém, alguns atributos intrínsecos que não podem ser transferidos de um indivíduo para o outro, como a beleza e a coragem. O conhecimento, por outro lado, é algo tão importante que os deuses decidiram que o doador pode retê-lo mesmo que o tenham transmitido...”

Atribuído a Pitágoras de Samos, cerca de 2.500 anos atrás

Agradecimentos

- Aos meus pais Élio e Maura pelo apoio incondicional.
- Aos meus irmãos Luciana e André pelo incentivo.
- À Adriana K. Stadler pelo carinho.
- À Professora Leni Akcelrud pela orientação e confiança depositada em mim durante todos esses anos.
- Aos colegas de graduação, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.
- Aos colegas do LaPPS.
- Ao Denis Turchetti pelo apoio e pelas discussões sempre construtivas.
- Ao Professor Eduardo Azevêdo pelas quantificações feitas por RMN.
- Ao doutorando Gregório Faria pela construção dos dispositivos.
- À Professora Teresa Atvars pelas medidas de decaimento e ajuda para entender as propriedades fotofísicas.
- À Doutora Jilian Freitas pelas caracterizações eletroquímicas.
- Ao professor Alfredo Oliveira pela resolução das dúvidas relacionadas às sínteses.
- À Professora Marilda Munaro pelas medidas de DSC e TGA.
- Ao Doutor Vitor Deichmann pela ajuda em relação aos decaimentos.
- À CAPES pela bolsa concedida.
- Ao INEO pelas colaborações realizadas.
- Aos professores e secretários do PIPE.
- À Deus pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Sumário

Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xi
Resumo.....	xvi
Abstract.....	xvii
1. Visão Geral.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Polímeros.....	5
2.2. Copolímeros.....	6
2.2.1. Copolímeros alternados.....	6
2.2.2. Copolímeros em bloco.....	7
2.2.3. Copolímeros estatísticos.....	7
2.2.4. Terpolímeros.....	8
2.3. Polímeros semicondutores.....	9
2.3.1. Conjugação e Planaridade.....	11
2.3.2. Bandas de valência e condução.....	13
2.3.3. Processos fotofísicos.....	14

2.4. Fluorescência resolvida no tempo.....	17
2.5. Efeito da concentração nos processos fotofísicos.....	19
2.6. Rendimento quântico.....	20
2.7. Eletroluminescência.....	21
2.8. Dispositivos eletroluminescentes.....	22
2.9. Polímeros tipo PPV.....	24
2.10. Fluoreno.....	25
2.11. Tiofeno.....	26
2.12. Síntese de polímeros eletroluminescentes.....	27
2.13. Policondensação de Wittig.....	29
3. Objetivo.....	31
3.1. Objetivos específicos.....	31
4. Materiais e Métodos.....	33
4.1.Reagentes.....	33
4.2.Solventes.....	33
4.3. Equipamentos.....	34
5. Experimental.....	38
5.1 Rota Sintética.....	38
5.2. Síntese do 9,9'-di-n-hexilfluoreno – BN01.....	40

5.3. Síntese do 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno – BN02.....	40
5.4. Síntese do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno – BN03.....	41
5.5. Síntese dos Copolímeros.....	41
6. Resultados e Discussão.....	43
6.1. Caracterização Estrutural.....	43
6.2. Caracterização do 9,9'-di-n-hexilfluoreno – BN01.....	44
6.3. Caracterização do 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno – BN02	49
6.4. Caracterização do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno – BN03.....	55
6.5. Caracterização dos Copolímeros.....	59
6.5.1. Caracterização estrutural e quantificação do teor segmental dos copolímeros.....	60
6.5.2. Caracterização térmica e análise das massas molares.....	68
6.5.3. Voltametria cíclica.....	70
7. Propriedades Fotofísicas.....	71
7.1. Fotoluminescência.....	71
7.1.1. Absorções.....	72
7.1.2. Fluorescência.....	76
7.1.3. Rendimento quântico.....	80

7.1.4. Fluorescência resolvida no tempo em soluções.....	82
7.1.5. Fluorescência resolvida no tempo em filmes.....	84
7.2. Eletroluminescência.....	87
7.3. Blendas.....	92
8. Conclusões.....	95
9.Referências.....	98
Anexo 1 – Curvas de DSC.....	102
Anexo 2 – Termogramas de TGA.....	104
Anexo 3 – Fluorescência resolvida no tempo em soluções.....	105
Anexo 4 – Fluorescência resolvida no tempo em filmes.....	110

Lista de Figuras

Figura 1 - Displays OLEDs: rígido(esquerda) e flexível (direita).....	1
Figura 2 - Previsão de investimentos anuais para a área de OLEDs	2
Figura 3 - Rolos de painéis solares (a) e a “solar-bag” comercial (b), ambos desenvolvidos pela Konarka.....	3
Figura 4 - Exemplos de placas luminosas usando matéria orgânica como centro emissor de luz (a) e a placa luminosa comercial da OSRAM (b).	3
Figura 5 - Distribuição geográfica dos grupos de pesquisa participantes do INEO.	4
Figura 6a – Estrutura química do poliacetileno	9
Figura 6b - Estrutura químico do poliacetileno dopado	9
Figura 7 - Exemplos de aplicações dos polímeros semicondutores. Painéis solares (esquerda), OLED (centro) e transistores flexíveis (direita).	10
Figura 8 - A estrutura em azul evidência a conjugação. Polímeros com conjugação estendida: poli(p-fenileno)(a), poli(tiofeno)(b), poli(9,9'-dihexilfluoreno)(c) e poli(9,9'-dihexilfluorenovinileno)(d). Polímeros com conjugação confinada: poli(N-vinilcarbazol)(e) e poli(p-hexilvinilfenileno)(f) e poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de antracênica)(g).....	10
Figura 9 - Disposição espacial dos orbitais moleculares para as ligações σ e π	11
Figura 10 - À esquerda: representação teórica da planaridade. À direita: planaridade levemente torcida, representando a conformação real.....	12
Figura 11 - Diagrama das bandas de energia para materiais condutores (esquerda), semicondutores (centro) e isolantes (direita).	13
Figura 12 - Princípio de Frank-Condon: Transições permitidas entre o estado fundamental e o excitado e suas atribuições às bandas de absorção e fluorescência.	14
Figura 13 - Diagrama de Perrin-Jablonski: Possíveis transições que podem ocorrer em moléculas orgânicas.	15

Figura 14 - Ilustração dos processos radiativos e não-radiativos que podem ocorrer em moléculas orgânicas.	16
Figura 15 – Diagrama de energia: Moléculas isoladas, excímericas e agregadas no estado fundamental.	17
Figura 16 - Configuração “sanduíche” tradicional de um OLED com a presença de camadas transportadoras.....	23
Figura 17 - Rota de Wessling para a síntese do poli(p-fenilenovinileno) PPV .	24
Figura 18 - Estruturas e comprimentos de onda das emissões do PPV e do MEH-PPV.....	25
Figura 19 - Estrutura química do Fluoreno.....	26
Figura 20 - Estrutura química do tiofeno	27
Figura 21 - Representação esquemática de reações de polimerização típicas conduzindo a polímeros com ligações simples entre arilas. Reações de Suzuki(a) Yamamoto(b) e Stille(c).....	28
Figura 22 - Representação esquemática de reações de polimerização típicas conduzindo a polímeros com ligações vinílicas entre arilas. Reações de Guilch(a), Wittig(b), Knoevenaegel(c) e Heck(d).....	28
Figura 23 - Representação esquemática das etapas da reação de Wittig	29
Figura 24 - Estrutura química da série de copolímeros LaPPS30 - poli[(9,9'-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)-1,2-etenodiil-1,4-fenileno-1,2-etenodiil]-alt-[(9,9'-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)-1,2-etenodiil-2,5-tiofeno-1,2-etenodiil]	31
Figura 25 - Disposição das camadas dos OLEDs da série LaPPS30 (camada emissiva).....	37
Figura 26 - Rota sintética utilizada para a preparação dos copolímeros da série LaPPS30.....	38
Figura 27 - Representação esquemática do mecanismo da alquilação do fluoreno	45
Figura 28 - Espectros de FTIR do fluoreno (a) e do fluoreno alquilado (b) (composto BN01).	46

Figura 29 - Espectro de RMN de ^1H do composto BN01.....	47
Figura 30 - Espectro de RMN ^{13}C do composto BN01	48
Figura 31 - Representação esquemática do mecanismo da bromometilação do fluoreno.	50
Figura 32 - Espectros de FTIR dos compostos BN01 e BN02	51
Figura 33 - Espectro de RMN de ^1H do composto BN02	52
Figura 34 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto BN02	54
Figura 35 - Mecanismo de síntese do composto BN03.....	55
Figura 36 - Espectros de FTIR dos compostos BN02 e BN03.	56
Figura 37 - Espectro de RMN de ^1H do composto BN03.....	57
Figura 38 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto BN03.....	58
Figura 39 – Mecanismo de polimerização de Wittig.....	59
Figura 40 - Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS dos copolímeros LaPPS30-0(a), LaPPS30-25(b), LaPPS30-50(c), LaPPS30-75(d) e LaPPS30-100(e).....	62
Figura 41 - Estrutura genérica dos copolímeros da série LaPPS30 com a identificação dos carbonos.....	63
Figura 42 - Espectros de RMN ^{13}C CPMAS deconvoluidos na região da cadeia principal dos copolímeros LaPPS30-0(a), LaPPS30-25(b), LaPPS30-50(c), LaPPS30-75(d) e LaPPS30-100(e).....	66
Figura 43 - Diagrama dos níveis de energia HOMO e LUMO dos copolímeros	70
Figura 44 - Espectros de absorção dos copolímeros adquiridos em solução de concentrações 10^{-5} (linha/losango) e 10^{-6} mol/L(linha continua).	72
Figura 45 - Espectros de absorção em solução 10^{-5} mol/L normalizados.	73
Figura 46 - Espectros normalizados de absorção em filme dos copolímeros ..	74
Figura 47 - Espectros de emissão não normalizados em solução 10^{-5} mol/L	76
Figura 48 - Espectros normalizados de emissão em solução 10^{-5} mol/L	77

Figura 49 - Ilustração da cor de emissão dos copolímeros em solução de CHCl_3 sob luz ambiente (a) e sob luz UV 365nm(b)	78
Figura 50 - Espectros normalizados de emissão em filme.....	79
Figura 51 - Comparação entre absorvidade molar (linha em preto) e o rendimento quântico (linha em azul) dos copolímeros	81
Figura 52 - Espectros de emissão fotoluminescente no estado sólido (a) e espectros de emissão eletroluminescente (b) para os copolímeros.....	88
Figura 53 - Gráfico de luminância vs. voltagem aplicada.....	89
Figura 54 - Comportamento dos copolímeros em relação à absorvidade molar, rendimento quântico e luminância máxima	90
Figura 55 - Foto dos dispositivos feitos com os copolímeros e esquema de confecção do dispositivo	91
Figura 56 - Diagrama de cromaticidade (CIE): LaPPS30-0, LaPPS30-25(A), LaPPS30-50(B), LaPPS30-75(C) e LaPPS30-100.....	92
Figura 57 - Espectros de emissão das blendas em solução 10^{-4} mol/L em clorofórmio.....	93

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição dos copolímeros da série LaPPS30.	39
Tabela 2 - Composição monomérica para a obtenção dos copolímeros da série LaPPS30.	42
Tabela 3 - Deslocamentos químicos de ^1H do composto BN01	47
Tabela 4 - Deslocamentos químicos de ^{13}C do composto BN01.....	49
Tabela 5 - Deslocamentos químicos de ^1H do composto BN02.....	53
Tabela 6 - Deslocamentos químicos de ^{13}C do composto BN02.....	54
Tabela 7 - Deslocamentos químicos de ^1H do composto BN03.....	57
Tabela 8 - Deslocamentos químicos de ^{13}C do composto BN03.....	58
Tabela 9 - Desloc. químicos de ^{13}C CPMAS e atribuições aos carbonos dos copolímeros.....	63
Tabela 10 - Resultados da quantificação e razão x/y dos copolímeros LAPPS30 através de RMN ^{13}C CPMAS no estado sólido.	67
Tabela 11 - Resultados das análises térmicas e determinação das massas molares	68
Tabela 12 - Valores de absorvidade molar dos copolímeros.....	75
Tabela 13 - Valores dos máximos de comprimento de onda	80
Tabela 14 - Dados obtidos para o cálculo de rendimento quântico.....	80
Tabela 15 - Tempos de vida dos copolímeros em soluções 10^{-4} mol L^{-1} em clorofórmio.....	83
Tabela 16 - Tempos de vida dos copolímeros em filmes	86
Tabela 17 - Valores de absorvidade molar, rendimento quântico, voltagem de ativação e luminância.....	90
Tabela 18 - Composições das blendas confeccionadas	98

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Γ	Taxa de emissão radiativa
δ_{ppm}	Deslocamento químico
ε	Absortividade molar
λ	Comprimento de onda
π	Orbital pi
π^*	Orbital pi anti-ligante
σ	Orbital sigma
σ^*	Orbital sigma anti-ligante
τ	Tempo de vida
Φ_f	Rendimento quântico fluorescente
χ^2	Coefficiente estatístico
A	Absorbância
b	Caminho ótico
Band-gap	Zona proibida entre as bandas de valência e condução
B_i	Fator pré-exponencial
BN01	9,9'-di-n-hexilfluoreno
BN02	2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno
BN03	2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno
c	concentração
CCD	Cromatografia de camada delgada
cd/m^2	Candelas por metro quadrado
CDCl_3	Clorofórmio deuterado

CH ₂ Cl ₂	Cloreto de metileno
CHCl ₃	Clorofórmio
CI	Conversão interna
CIE	Diagrama de Cromaticidade da Comissão Internacional de Iluminação – “ <i>Commission Internationale de L'Eclairage</i> ”
CIS	Cruzamento Intersistemas
cm ⁻¹	Número de onda – unidade de medida
CPMAS	Polarização Cruzada com Rotação de Ângulo Mágico (“ <i>Cross Polarization with Magic Angle Spinning</i> ”)
CTB	Camada transportadora de buracos
CTE	Camada transportadora de elétrons
DMF	Dimetilformamida
DQ	Departamento de Química
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
e	Logarítimo neperiano
E _g	Lacuna energética
E _{ox}	Energia potencial de oxidação
E _{red}	Energia potencial de redução
ESM	Método exponencial em série
eV	Elétron-volt
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HBr	Ácido Bromídrico
HCl	Ácido Clorídrico

HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia – “ <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ”
Hz	Hertz
I_0	Intensidade da fluorescência no tempo zero
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
INEO	Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica
IQ	Instituto de Química
ITO	Liga de Oxido de Estanho e Índio – “ <i>Indium Tin Oxide</i> ”
KBr	Brometo de potássio
k_{nr}	Taxa de emissão não-radiativa.
LaPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
LaPPS30	poli[(9,9'-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)-1,2-etenodiil-1,4-fenileno-1,2-etenodiil]-alt-[(9,9'-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)-1,2-etenodiil-2,5-tiofeno-1,2-etenodiil]
lm	lúmen
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia – “ <i>Lower Unoccupied Molecular Orbital</i> ”
M_0	Unidade repetitiva
M_n	Massa molecular numérica média
Mol%	Porcentagem molar
M_p	Massa molar polimérica
M_w	Massa molecular ponderal média
$n(t)$	Número de moléculas excitadas
n-BuLi	n-butil-lítio
nm	nanometro

OFET	Transistor Orgânico de Campo Elétrico – “ <i>Organic Field-Effect Transistor</i> ”
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz – “ <i>Organic Light Emission Diode</i> ”
OPVC	Célula Orgânica Fotovoltáica – “ <i>Organic Photovoltaic Cells</i> ”
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxítiofeno)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PF	Polifluoreno
PLED	Diodo Polimérico Emissor de Luz – “ <i>Polymeric Light Emission Diode</i> ”
PPh ₃	Trifenilfosfina
PPP	Poli(p-fenileno)
PPV	Poli(p-fenileno-vinileno)
PSS	poli(estirenosulfonato)
PT	Politiofeno
PVC	Célula Fotovoltáica – “ <i>Photovoltaic Cell</i> ”
Rf	Fator de retenção
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
rpm	Rotações por minuto
S ₀	Estado Singlete no estado fundamental
S ₁ , S ₂ , ... S _n	Estados Singletes excitados
SEAr	Reações de Substituição Eletrofílica Aromática
S _n 2	Substituição nucleofílica bimolecular
sp ² e sp	Hibridização dos orbitais s e p

T%	Transmitância
T ₀	Estado Triplete no estado fundamental
T ₁ ,T ₂ ,...T _n	Estados Tripletes excitados
TCSPC	Tempo-correlacionado de um simples contador de fótons
Td	Temperatura de degradação
Tg	Transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
TPPM	Desacoplamento do próton no tempo proporcional a fase modulada
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UNICAMP	Universidade de Campinas
USP	Universidade de São Paulo
UV-Vis	Ultra-Violeta e Visível
V	Volt
W	Watt
X _n	Grau de polimerização

Resumo

Com o objetivo de obter uma visão sobre as relações entre a composição e propriedades opto-eletrônica de polímeros conjugados, três copolímeros foram preparados onde unidades fluoreno foram alternadas com unidades fenileno e tiofeno. A unidade fluoreno foi mantida constante, enquanto que as concentrações das duas outras unidades de repetição variaram de forma sistemática. Estas unidades estão entre as mais utilizadas na engenharia macromolecular dessa classe de polímeros.

A composição exata dos materiais foi determinada por RMN de estado sólido utilizando o método CPMAS. Os valores assim obtidos foram muito semelhantes aos previstos teoricamente. O comportamento fotofísico estudado por espectrometria de absorção eletrônica e fluorescência estática e resolvida no tempo, apresentou alterações de acordo com a razão de tiofeno/fenileno, mostrando um deslocamento batocrômico gradual com o aumento do teor de tiofeno. Medidas de decaimento indicaram uma tendência de formação de agregados no estado fundamental ou em formas exciméricas, e também transferência de energia das unidades fluoreno/fenileno para as unidades fluoreno/tiofeno. A eficiência da transferência mostrou-se dependente do teor de tiofeno, mas não de forma linear.

Os dispositivos eletroluminescentes demonstraram que o teor de tiofeno não influencia o transporte de carga e a luminescência é prejudicada pela inserção de tiofeno nas cadeias poliméricas. No entanto, como observado na fotoluminescência, houve uma mudança batocrômica gradual com o aumento no teor de tiofeno.

As propriedades do copolímero LaPPS30-50, em que o tiofeno está presente em 50% das unidades em relação ao fenileno, mostraram forte desvio da tendência geral observada para os outros materiais, como a menor temperatura de transição vítrea, menor absorvidade molar, menor rendimento quântico e baixo desempenho eletroluminescente.

Abstract

Aiming to get insight on the relationships between composition and optoelectronic properties of conjugated polymers, three terpolymers were prepared in which fluorene moieties were alternated with phenylene and thiophene ones. The fluorene content was kept constant whereas the concentration of the the two other repeating units was varied systematically. These units are among the most employed in the macromolecular engineering of these classes of polymers.

The exact composition of the materials was determined by solid state NMR using the CPMAS method. The values thus obtained were very close to those forecasts theoretically.

The photophysical behavior, studied by electronic absorption spectrometry and static and time resolved photoluminescence showed changes according to the phenylene/thiophene ratio, redshifting gradually with increases in thiophene content. Decay data indicated a tendency to aggregate formation either in ground state or in excimeric forms, and also energy transfer from the fluorene/phenylene units to fluorene/thiophene ones. The efficiency of that transfer showed to be dependent on the thiophene content, not in a linear fashion.

The electroluminescence devices showed the thiophene content doesn't influence the charge transport and luminescence performance is impaired by the insertion of thiophene in the polymer chains. Nevertheless, as observed in photoluminescence, there was a gradual bathochromic shift with increases in thiophene content.

The properties of copolymer LaPPS30-50, in which the thiophene was in 50% amount in relation to phenylene showed strong deviation from the general trends observed for the other materials, such as lower glass transition temperature, lower molar absorptivity, lower quantum yield and poor electroluminescence performance.

1. Visão Geral

Com o avanço na tecnologia de mostradores (em inglês, “*display*”) cada vez mais finos aplicados a monitores de TV, celulares, computadores e outros, torna-se necessário o aprimoramento de seus componentes para a obtenção de melhor desempenho, maior durabilidade, minimizar o consumo de energia e diminuir custos de processabilidade e fabricação dos dispositivos.

Um segmento desta nova geração de displays, é representado pelos OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*) que baseiam-se na emissão de luz de moléculas orgânicas semicondutoras e os PLEDs (*Polymer Light Emitting Diode*) que utilizam polímeros semicondutores como camada ativa para emissão de luz [1]. Ambos apresentam propriedades singulares, abrindo um mercado de grande investimento e interesse por parte da indústria. Grandes corporações como Sony, Mitsubishi, LG, BASF e outras já estão comercializando os primeiros monitores OLEDs 3 [2]. A Figura 1 ilustra mostradores rígidos e flexíveis fabricados pela Sony.



Figura 1 - Displays OLEDs: rígido(esquerda) e flexível (direita).

Em 2009, a *Display Search* fez uma previsão mostrando um futuro promissor para a tecnologia OLED passando de um investimento anual de US\$1.5 bilhão em 2010 para US\$ 7.0 bilhões em 2016[3]. A Figura 2 ilustra estes dados.

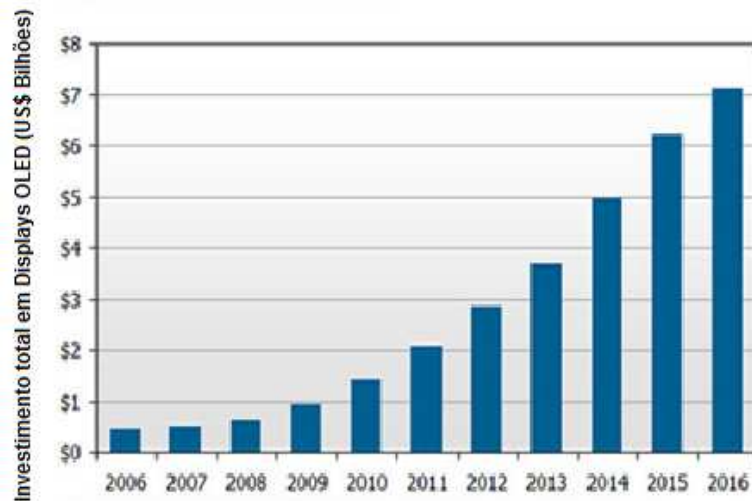


Figura 2 - Previsão de investimentos anuais para a área de OLEDs [3].

A tecnologia de moléculas orgânicas e polímeros semicondutores além de aplicada a mostradores, apresenta outras aplicações, entre as quais estão as células fotovoltaicas para captação de luz solar para geração de energia elétrica (*Photovoltaic Cells, PVCs*). Este campo tem grande significação no suprimento do crescente consumo de energia global através de fontes de energia renováveis, assim como baratear os custos de produção em relação às células inorgânicas convencionais. A empresa Konarka, co-fundada pelo professor Alan J. Heeger, ganhador do prêmio Nobel de 2000, já disponibilizou comercialmente as *solar bags* (bolsas solares) que são capazes de carregar baterias de pequenos eletrônicos como Ipods, celulares, etc, mostradas na Figura 3 [4,5].



Figura 3 - Rolos de painéis solares (a) e a “solar-bag” comercial (b), ambos desenvolvidos pela Konarka [4].

Outro ramo de grande importância, é o da iluminação. Alternativas às lâmpadas incandescentes e fluorescentes convencionais estão sendo desenvolvidas com base em materiais orgânicos, com vistas a maior rendimento em emissão de luz e durabilidades. A empresa OSRAM, já está comercializando displays OLED (Figura 4) para iluminação com eficiência luminosa de 23 lm/W e vida útil de 5000h. Comparando a lâmpada incandescente de tungstênio convencional de 60W de eficiência luminosa de 15 lm/W, apresenta vida útil bastante de apenas 1000h, logo a placa luminosa da OSRAM mostra-se mais vantajosa. Adicionalmente, o consumo de energia de uma fonte de iluminação baseada em OLED é baixo em relação a lâmpada convencional. No entanto, o custo final para o consumidor ainda é alto [6].

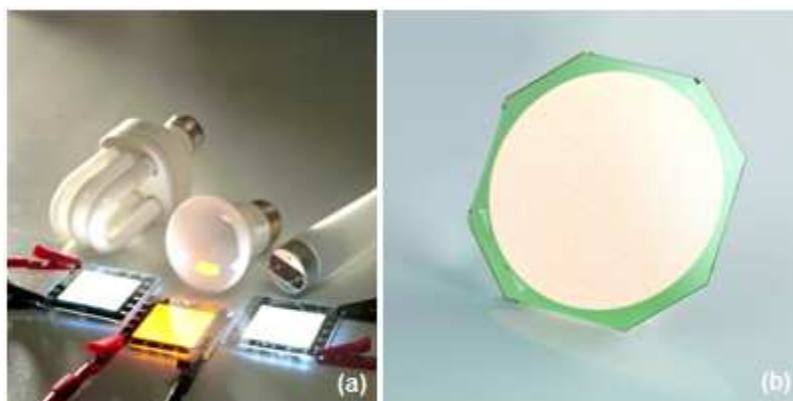


Figura 4 - Exemplos de placas luminosas usando matéria orgânica como centro emissor de luz (a) e a placa luminosa comercial da OSRAM (b).

Com o objetivo de acompanhar o desenvolvimento da tecnologia de semicondutores orgânicos, o Brasil possui o Instituto Nacional em Eletrônica Orgânica – INEO (ex- Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos - IMMP) que foi implantado em 2002 e atualmente conta com 42 pesquisadores doutores distribuídos em 9 estados cobrindo 4 regiões do país: Sudeste, Sul, Centro-oeste e Nordeste, conforme ilustrado na Figura 5. O INEO tem mostrado um grande potencial científico e tecnológico em novos dispositivos, com destaque para a eletrônica flexível, a tecnologia de mostradores, de células solares e de novos sensores e biossensores [7].



Figura 5 – Distribuição geográfica dos grupos de pesquisa participantes do INEO [7].

Por constituírem a camada ativa dos dispositivos, a síntese de moléculas orgânicas e de materiais poliméricos é de importância estratégica para o desenvolvimento destas tecnologias e têm sido um campo amplamente explorado por diversos laboratórios do mundo todo. No Brasil, o Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS) [8] localizado na Universidade Federal do Paraná, é o grupo pioneiro na síntese de novos polímeros semicondutores no Brasil e também é um dos principais colaboradores do INEO.

Neste trabalho, serão apresentadas a síntese, a caracterização e as aplicações de polímeros semicondutores baseados em fluoreno, tiofeno e fenileno.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Polímeros

Os Polímeros (do grego, “*poli*” = muitos e “*mero*” = partes) são macromoléculas compostas pela repetição de pequenos grupamentos ao longo da cadeia. Estes grupamentos são denominados de “meros” ou “unidades repetitivas” [9,10,11,12].

Os materiais poliméricos podem ser de origem natural ou sintética. Os polímeros naturais provêm de fontes animais, vegetais ou minerais, e são de extrema importância, pois constituem as proteínas, polissacarídeos e ácidos nucléicos que são a base vital dos seres vivos. Os polímeros sintéticos são compostos produzidos artificialmente e surgiram no século XIX quando os processos de polimerização foram descobertos através de experimentos empíricos [11].

Grande parte dos materiais poliméricos sintéticos comercializados, são obtidos a partir do petróleo, como por exemplo, os poliacrilatos, o poli(cloreto de vinila), os poliésteres, entre muitos outros [10,11,12].

Devido à riqueza de diversidade de compostos poliméricos, o campo de desenvolvimento destes materiais é crescente, a busca de propriedades peculiares e aplicações específicas é cada vez maior. Hoje, a indústria de polímeros sintéticos é um dos pilares do desenvolvimento de outras tecnologias em diversas outras áreas como a das indústrias automobilística, construção civil, vestuário, embalagens, entre outras, sendo produzidos 50 bilhões de toneladas ao ano [10].

De modo geral, os polímeros são estruturas muito extensas tornando impraticável a representação de toda a cadeia polimérica. Para facilitar, os polímeros são representados genericamente por M_n = “mero” onde este é repetida “n” vezes, assim

~M-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M~ ou simplesmente $[M]_n$

O comprimento de uma cadeia é determinado pelo número de unidades repetitivas, chamado de grau de polimerização (x_n) e a massa molar (M_p) de um polímero é o produto do grau de polimerização pela unidade repetitiva (M_0), $M_p = x_n \cdot M_0$ [12].

A polimerização geralmente ocorre entre monômeros bifuncionais onde o crescimento da cadeia pode ocorrer em uma ou duas direções, gerando um polímero linear. Monômeros com mais de dois grupamentos funcionais, geram polímeros reticulados, onde o crescimento da cadeia polimérica ocorre em mais de duas direções [11,12].

2.2. Copolímeros

Os polímeros que são constituídos de dois ou mais monômeros precursores são chamados de copolímeros. A produção de copolímeros é geralmente motivada pelo objetivo de combinar as propriedades e o comportamento de cada monômero. Os copolímeros são divididos em uma série de classes dependendo da forma em que as diferentes unidades de repetição são distribuídas nas cadeias poliméricas durante a polimerização [10,11,12]. A seguir, serão apresentadas algumas destas classes.

2.2.1. Copolímeros Alternados

Copolímeros alternados apresentam uma distribuição perfeitamente alternada dos meros. Pode ser controlada pela reatividade entre os monômeros. Quando o grupamento funcional do monômero **A** só reage com

o grupamento funcional do monômero **B**, a polimerização só ocorre de forma alternada [11,12].

Ex: **A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B**

2.2.2. Copolímeros em bloco

Copolímeros em bloco apresentam longas seqüências de apenas um mero. Geralmente isso ocorre porque a polimerização entre os grupamentos funcionais de um mesmo monômero são mais favorecidas em relação à polimerização entre grupamentos funcionais de diferentes monômeros. Entretanto, a medida em que a reação entre monômeros iguais é encerrada, a polimerização continua entre os blocos formados de cada monômero respectivamente [11,12].

Ex: **A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A**

2.2.3. Copolímeros estatísticos

Polímeros estatísticos apresentam uma distribuição das unidades de repetição aleatória. São reguladas pelas concentrações relativas de cada monômero usadas na síntese e também pela reatividade de cada um em relação a si mesmos e ao outro. Por ser aleatório, podem ser encontrados blocos onde os monômeros estão perfeitamente alternados e blocos onde há somente a presença de uma das unidades repetitivas [11,12].

Ex: **A-A-A-A-A-B-B-B-B-A-B-A-B-A-B-B-A-A-A-A**

2.2.4. Terpolímeros

Os terpolímeros são copolímeros que apresentam três unidades repetitivas diferentes (ex. **A**, **B** e **C**) e podem apresentar as diversas formas de distribuição mostradas anteriormente. A composição dos terpolímeros pode ser controlada pela reação seletiva dos monômeros. Hipoteticamente, se a polimerização somente ocorrer quando os grupos funcionais do monômero **A** reagirem somente com os grupos funcionais de **B** e com os grupos funcionais de **C**, o monômero **A** torna-se o monômero limitante da polimerização e o polímero resultante será um copolímero perfeitamente alternado entre os monômeros **A** e **B** e também perfeitamente alternado entre **A** e **C**, no entanto, estatístico em relação a **B** e **C**.

Por exemplo, a sequência mostrada abaixo:

Ex: **A-C-A-B-A-B-A-C-A-C-A-B-A-B-A-B-A-C**

Ao analisarmos somente o monômero **A**, percebe-se que a sua presença na cadeia polimérica é perfeitamente alternada em relação aos outros monômeros **B** e **C**.

Ex: **A-C-A-B-A-B-A-C-A-C-A-B-A-B-A-B-A-C**

Entretanto, se analisarmos a mesma sequência acima considerando os dímeros **A-B** e **A-C** como unidade repetitiva, percebe-se que o polímero é também aleatório.

Ex: **A-C-A-B-A-B-A-C-A-C-A-B-A-B-A-B-A-C**

2.3. Polímeros semicondutores

Durante os anos 70, os pesquisadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, descobriram a condutividade em materiais poliméricos [13], inicialmente do poliacetileno, um polímero conjugado constituído apenas de carbono e hidrogênio (Figura 6a). Quando o poliacetileno é dopado com iodo (Figura 6b), formam-se cargas cuja condução é permitida pela conjugação da cadeia principal do polímero. A condutividade obtida desse material chega muito próxima à condutividade do cobre metálico.

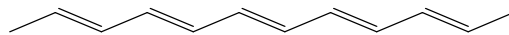


Figura 6a – Estrutura química do poliacetileno

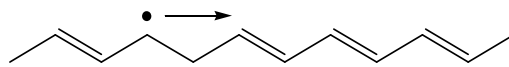


Figura 6b – Estrutura química do poliacetileno dopado

Este estudo, que foi laureado com o premio Nobel de química no ano de 2000, intitulado “Descoberta e desenvolvimento de polímeros eletricamente condutores” (*“Discovery and development of electrically conductive polymers”*) [13], abriu um amplo campo de pesquisa baseada na combinação das propriedades dos polímeros com as propriedades dos metais. Desde então, as aplicações dos polímeros semicondutores tem se tornado cada vez mais diversificada, como displays emissores de luz (OLED), as células orgânicas fotovoltaicas (OPVC), transistores orgânicos de campo elétrico (OFET), sensores orgânicos, entre muitos outros. Alguns exemplos são ilustrados na Figura 7.



Figura 7 - Exemplos de aplicações dos polímeros semicondutores. Painéis solares (esquerda), OLED (centro) e transistores flexíveis (direita).

A característica determinante para condutividade dos polímeros é a π -conjugação. Esta se forma através da junção de ligações do tipo $\pi(\pi)$ e $\sigma(\sigma)$ alternadamente, na cadeia polimérica. Essa conjugação pode estar presente por toda a cadeia polimérica ou apenas confinada seja na cadeia principal ou de forma ramificada (Figura 8) [13,14].

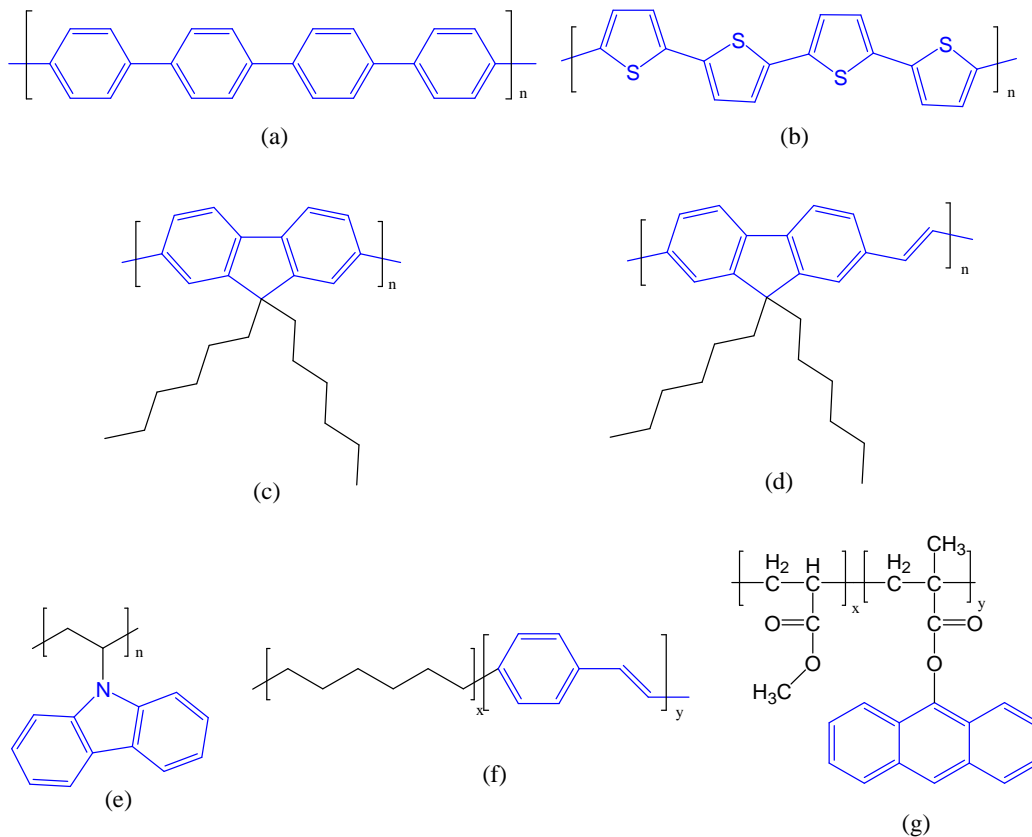


Figura 8 – A estrutura em azul evidência a conjugação. Polímeros com conjugação estendida: poli(p-fenileno)(a), poli(tiofeno)(b), poli(9,9'-dihexilfluoreno)(c) e poli(9,9'-

dihexilfluorenovinileno)(d). Polímeros com conjugação confinada: poli(N-vinilcarbazol)(e) e poli(p-hexilvinilfenileno)(f) e poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de antracênico)(g).

2.3.1. Conjugação e Planaridade

As ligações- σ são formadas por dois orbitais s atômicos, ou por um s e um p ou por dois orbitais p no mesmo eixo de simetria. São ligações de alta energia porque possuem sobreposição de orbitais aumentando a densidade de carga nesta região, originando a forte ligação interatômica. O estado excitado σ^* é muito elevado e requer alta energia para ser atingido, e foge do escopo deste trabalho [13,14,15].

As ligações- π , são formadas por sobreposições laterais de orbitais p de dois átomos de carbono de hibridização sp^2 ou sp . Esses orbitais possuem uma sobreposição de menor energia pois não concentram as cargas eletrônicas em uma região. A energia de um fóton, por exemplo, é suficiente para permitir a transição eletrônica π - π^* . A Figura a baixo mostra o eteno, molécula de com 2 carbonos sp^2 ligados por uma uma ligação- σ e uma ligação- π [15].

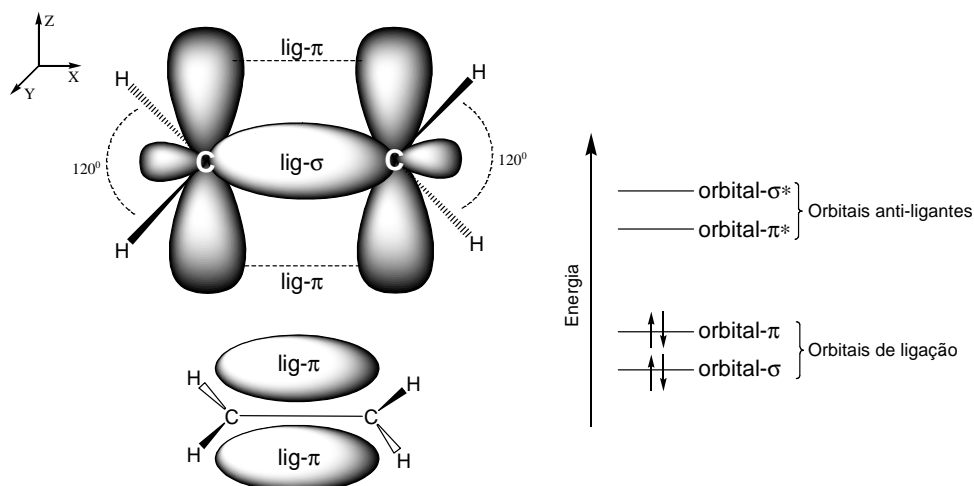


Figura 9 – Disposição espacial dos orbitais moleculares para as ligações σ e π .

A delocalização de elétrons- π forma uma “nuvem eletrônica” onde é possível a percolação de elétrons pela estrutura da molécula.

A planaridade da cadeia polimérica é dada pela ligações duplas ou triplas entre os carbonos da molécula e pode ser afetada de várias maneiras: pela diferença de cargas entre os heteroátomos da molécula, como por exemplo, átomos de oxigênio que possuem eletronegatividade maior do que o carbono, devido aos elétrons desemparelhados, pela diferença da densidade de cargas entre carbonos vizinhos, como por exemplo, carbonos aromáticos e carbonos vinílicos (Figura 10) e pelo efeito estérico. Esses efeitos são chamados de deformação Jahn-Teller de segunda ordem para moléculas e distorção de Peierls para sólidos unidimensionais, no qual os polímeros conjugados fazem parte [16,17].

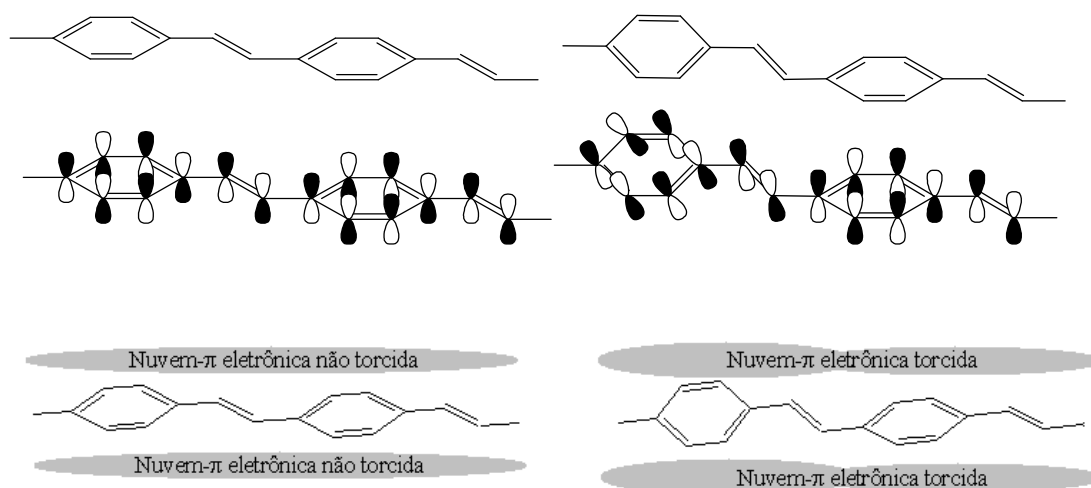


Figura 10 - À esquerda: representação teórica da planaridade. À direita: planaridade levemente torcida, representando a conformação real.

A planaridade é um fator importante para a condutividade do polímero, pois quanto maior a planaridade da cadeia polimérica, maior é a sobreposição dos orbitais- π e menor é a barreira energética entre o HOMO e LUMO [13,14].

2.3.2. Bandas de valência e condução

Em átomos e moléculas pequenas, a diferença de energia entre o orbital ligante e antiligante é bem definida pois a interferência dos orbitais ligantes e antiligantes de átomos vizinhos é pequena. Em moléculas maiores, os níveis de energia se degeneram em pequenos microestados devido a interferência de átomos vizinhos e esse conjunto de microestados formam os chamados de níveis (ou bandas) de energia. O estado fundamental de uma molécula é o nível de energia mais alto ocupado e é chamado de *HOMO* (“*Highest Occupied Molecular Orbital*”) ou banda de valência. O nível de energia do estado excitado é o orbital de menor energia desocupado chamado de *LUMO* (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”) ou banda de condução [18]. A diferença energética, E_g , entre o HOMO e o LUMO é chamada de lacuna energética ou “*band-gap*”. Por definição, materiais condutores possuem band-gap entre 0 e 1,5eV, os materiais isolantes possuem band-gap maior que 3,5eV e os materiais semicondutores possuem band-gap entre 1,5eV e 3,5eV (responsável pela absorção e emissão de luz na região do visível)[15,19] como mostra a Figura 11.

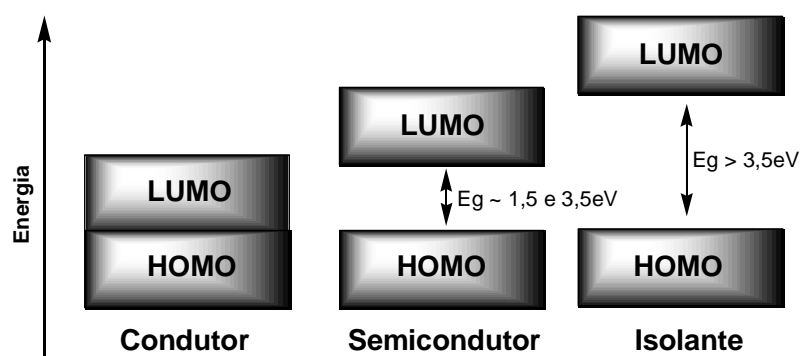


Figura 11 - Diagrama das bandas de energia para materiais condutores (esquerda), semicondutores (centro) e isolantes (direita).

2.3.3. Processos Fotofísicos

Processo fotofísico, por definição é um processo físico que envolve transições eletrônicas do estado fundamental para o estado excitado através da absorção de energia eletromagnética (fóton) e o retorno ao estado fundamental [20,21]. Estes fenômenos são regidos pelo princípio de Frank-Condon, que postula que a transição mais favorável será onde não há alteração no momento nuclear, ou seja, as configurações nucleares no estado fundamental e excitado devem ser as mesmas. Na Figura 12, esses estados vibracionais são ilustrados em diagrama de energia potencial por raio interatômico, possibilitando prever as transições permitidas e atribuir bandas de absorção e fluorescência [22, 23].

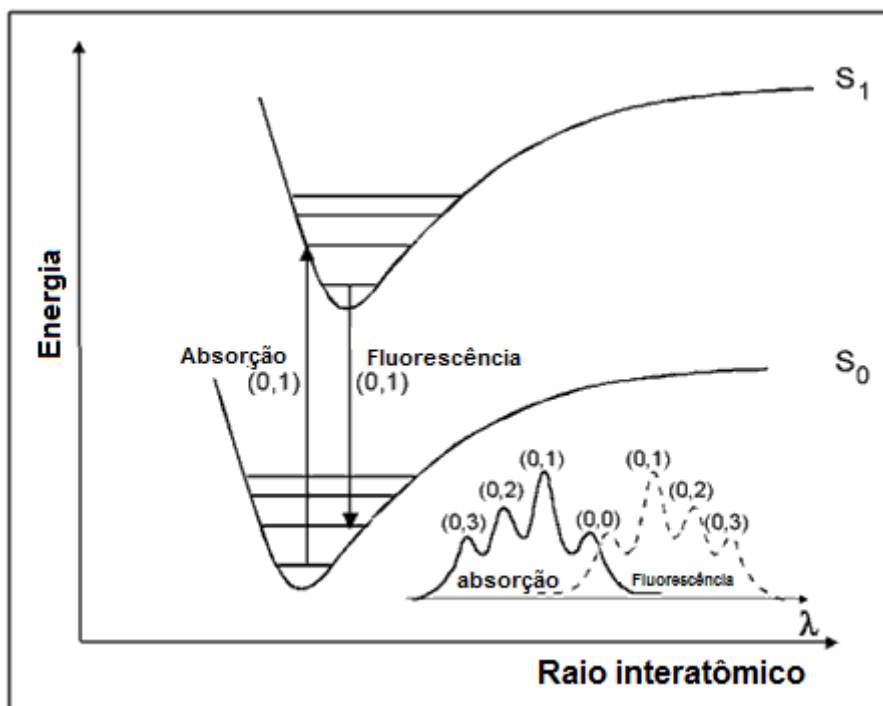


Figura 12 - Princípio de Frank-Condon: Transições permitidas entre o estado fundamental e o excitado e suas atribuições às bandas de absorção e fluorescência.

Para compostos orgânicos, os processos fotofísicos geralmente estão associados a transições de níveis vibracionais de baixa energia, chamados de

singleto S e tripleto T, provenientes de compostos aromáticos e/ou conjugados. O diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 13) mostra as diversas transições que podem ocorrer como a absorção, conversão interna (CI), fluorescência, cruzamento intersistemas (CIS), fosforescência e fluorescência atrasada da transição T-T[20,21,24].

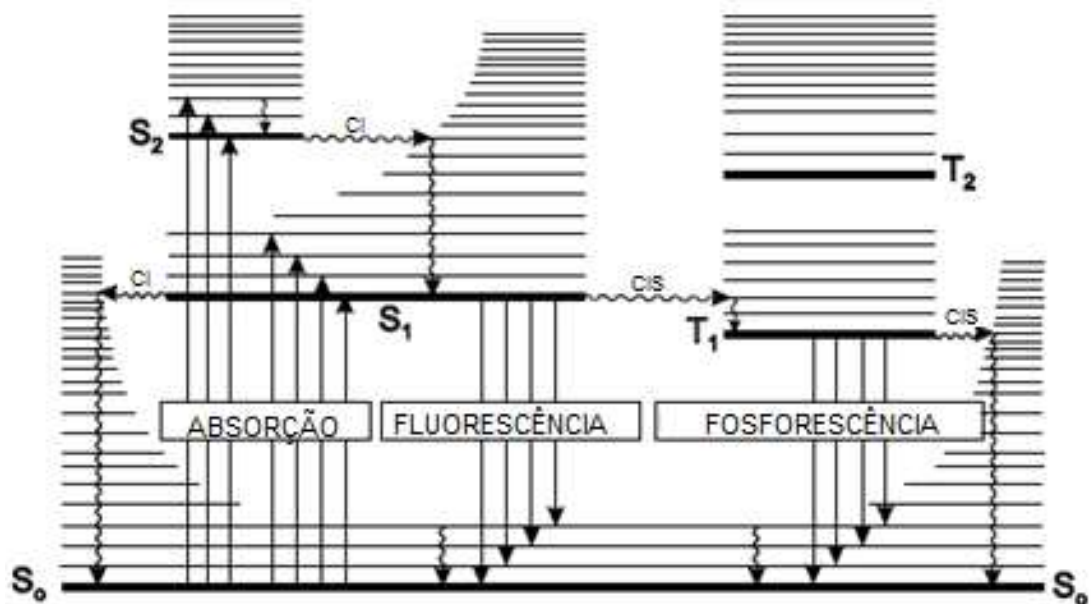


Figura 13 - Diagrama de Perrin-Jablonski: Possíveis transições que podem ocorrer em moléculas orgânicas.

É importante ressaltar o tempo de cada processo. O processo de absorção é extremamente rápido, na ordem de 10^{-15} s. As vibrações de relaxação variam entre 10^{-12} e 10^{-10} s. O decaimento radiativo do estado singleto S₁ para o estado fundamental S₀ é na ordem de 10^{-10} a 10^{-7} s e é chamado de fluorescência. O cruzamento intersistemas do S₁ -> T₁ é da ordem de 10^{-10} a 10^{-8} s. Conversões internas de um mesmo sistema estão na ordem de 10^{-11} e 10^{-9} s e o decaimento radiativo do tripleto T₁ para o estado fundamental T₀ varia entre 10^{-4} a 1s e é chamado de fosforescência.

Outros processos de decaimento não-radiativos podem ocorrer quando a molécula excitada retorna ao estado fundamental como: transferências de cargas, mudanças conformacionais, transferência de elétron, transferência de

próton, transferência de energia, formação de excímeros, formação de excipléx, mudanças fotoquímicas e fluorescência atrasada [21,25]. A Figura 14 ilustra os processos radiativos e não-radiativos.

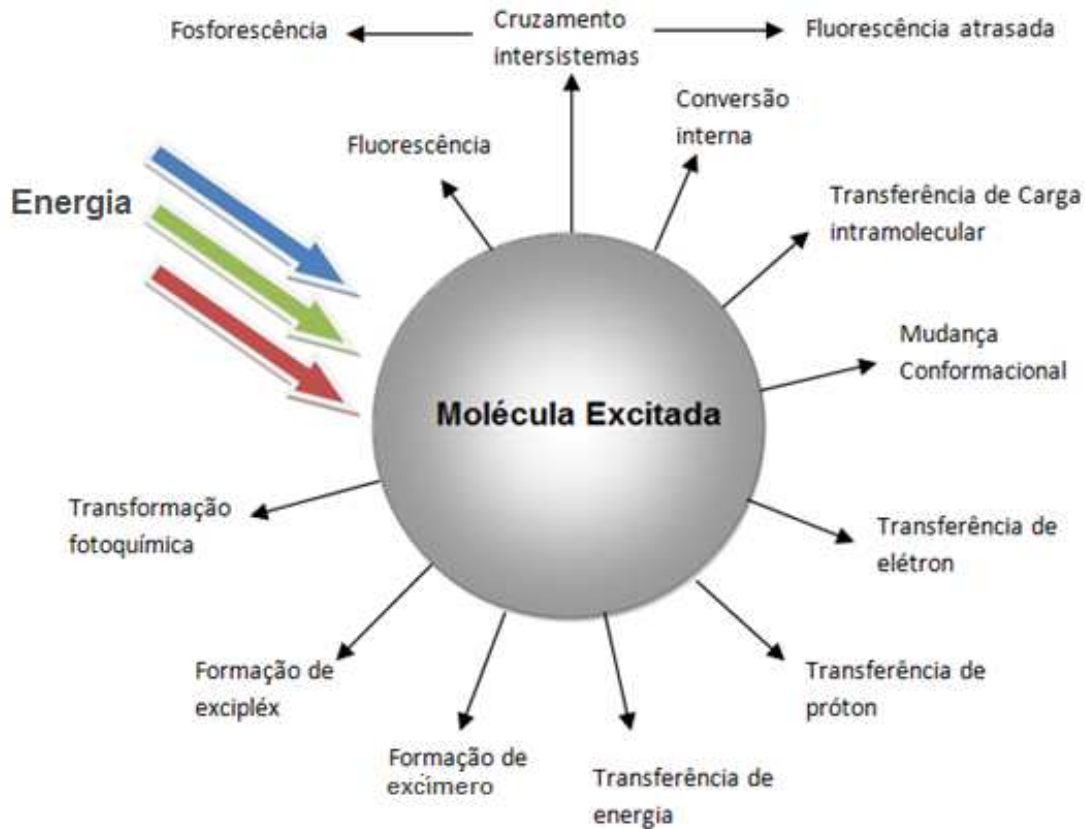


Figura 14 - Ilustração dos processos radiativos e não-radiativos que podem ocorrer em moléculas orgânicas.

Alguns destes processos serão observados neste trabalho, dentre eles, a formação de espécies agregadas que se apresentam de duas maneiras: a forma excimérica e a forma agregada no estado fundamental (Figura 15).

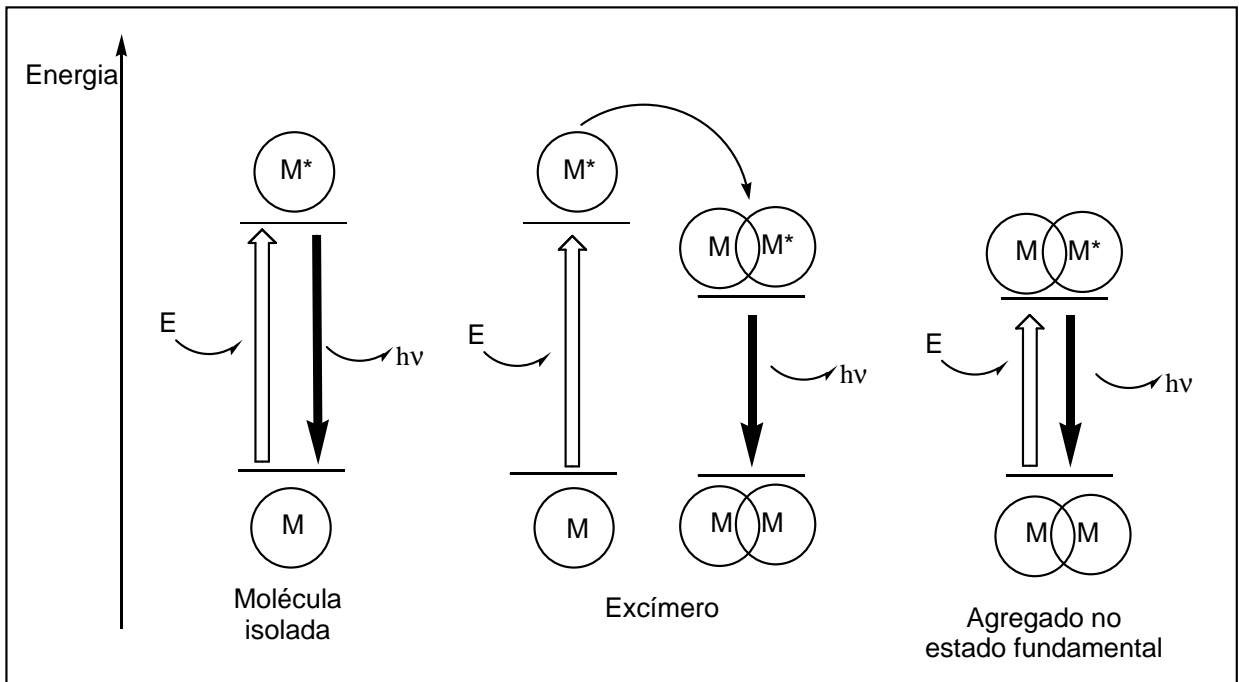


Figura 15 – Diagrama de energia: Moléculas isoladas, excímeras e agregadas no estado fundamental.

Quando uma molécula M é excitada isoladamente, o processo de emissão é energeticamente próximo ao processo de absorção. No entanto, quando uma molécula M é excitada próxima a outra molécula M de mesma espécie, ocorre a formação de uma espécie mista chamada de “excímero”, através da agregação de uma espécie M^* excitada e uma espécie M no estado fundamental. O fenômeno de formação de agregado no estado fundamental é energeticamente semelhante ao excímero, no entanto a promoção para o estado excitado de ambas as espécies M é simultaneamente.

Considerando os níveis energéticos, espécies agregadas no estado fundamental e excímeros possuem emissões menos energéticas em relação à emissão de uma espécie isolada. Isso ocorre, pois as espécies agregadas possuem maior população de níveis energéticos do que uma espécie isolada, logo a lacuna energética é menor.

2.4. Fluorescência resolvida no tempo

O tempo de cada processo fotofísico citado anteriormente pode ser mensurado experimentalmente através da técnica de fluorescência resolvida no

tempo. As informações obtidas são valiosas, pois podem revelar comportamentos não visualizados com a espectrofotometria de fluorescência estática convencional, como por exemplo, a natureza das espécies que emitem, ocorrência de transferências de energia inter ou intramoleculares, rotações e vibrações das moléculas e mecanismos de degradação [23].

A técnica se baseia na excitação da amostra por uma fonte luminosa pulsante. Isso resulta inicialmente em uma população (n_0) de moléculas no estado excitado[18]. A Equação (1) rege o decaimento para o estado fundamental na taxa $\Gamma + k_{nr}$:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(\Gamma + k_{nr})n(t) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde, $n(t)$ é o número de moléculas excitadas no tempo (t), Γ é a taxa de emissão radiativa e k_{nr} é a taxa de emissão não-radiativa. Como o processo de decaimento é um evento randômico e para cada molécula temos a mesma probabilidade de decaimento, um período de tempo médio (t) é obtido. O resultado é um decaimento exponencial da população de moléculas excitadas, descrito pela Equação 2:[18]

$$n(t) = n_0 \exp(-t/\tau) \quad \text{Equação (2)}$$

Onde (τ) é o tempo de vida (ou usualmente chamado de tempo de decaimento) da espécie emissiva. Como não é possível contar experimentalmente o número de moléculas excitadas $n(t)$, a intensidade da fluorescência $I(t)$ é usada como variável diretamente proporcional a $n(t)$. Conseqüentemente, o decaimento exponencial da fluorescência em termos de intensidade pode ser escrito conforme a Equação (3):

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad \text{Equação (3)}$$

Onde, I_0 é a intensidade da fluorescência no tempo zero.

O tempo de vida pode ser obtido de duas maneiras: a) Quando a intensidade decai ao valor $1/e$ ($e =$ logaritmo neperiano) da intensidade inicial; b) através do coeficiente angular da curva no gráfico $I(t)$ vs t [18].

Para estudos de polímeros conjugados, são usadas diversas técnicas de detecção como o tempo-correlacionado de um simples contador de fótons (TCSPC), “*streak camera*” e luminância “*up-conversion*” em um cristal não-linear [26].

2.5. Efeito da concentração nos processos fotofísicos

Diferentes concentrações de solução de um cromóforo exercem grande influência nos processos fotofísicos. Na espectroscopia eletrônica de absorção, a intensidade de absorção aumenta com a concentração, enquanto a espécie que absorve estiver na forma isolada. No caso da espectroscopia de emissão, podem ocorrer diversos tipos de processos induzidos pela concentração. Para discutir alguns deles (os mais simples) pode-se considerar que, quando em solução diluída, a emissão é aquela característica da molécula isolada. Aumentos na concentração, podem acarretar vários tipos de processos:

1. Formação de dímeros no estado eletrônico fundamental;
2. Formação de dímeros no estado eletrônico excitado, chamados de excímeros;
3. Transferência não-radiativa de energia;
4. Transferência radiativa de energia.

Todos estes processos interferem com o espectro de fluorescência modificando a intensidade total da banda; modificando a intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de fluorescência, ou ainda dando lugar a bandas que diferem daquela atribuída à molécula isolada [20,22].

2.6. Rendimento quântico

A eficiência em converter a energia absorvida em energia emitida, é um importante parâmetro que auxilia o entendimento dos fenômenos radiativos que ocorrem nos materiais fotoluminescentes. A eficiência quântica ou rendimento quântico (Φ_F) é a razão de fótons absorvidos por fótons emitidos. Existem diversas metodologias para a determinação o rendimento quântico. A mais precisa é a reportada por Williams *et al.* [27] que envolve um padrão com rendimento quântico conhecido, e o relativo à amostra é determinado por comparação. A determinação do rendimento da amostra segue a Equação (4):

$$\Phi_a = \Phi_p \times \frac{A_p}{A_a} \times \frac{\int I_a}{\int I_p} \times \frac{\eta_a^2}{\eta_p^2} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde Φ , A , I e n referem-se ao rendimento quântico, intensidade de absorção, integral da área de emissão e índice de refração do solvente, e os índices a e p referem-se a amostra e padrão, respectivamente [28].

As medidas devem envolver cuidados para evitar efeitos indesejáveis provenientes de alta concentração (efeito de auto-absorção), escolha do padrão correto para a faixa espectral da amostra e uso de solventes degassados (sem oxigênio), pois a presença de O_2 atua como agente aniquilador de emissão [27].

2.7. Fotoluminescência e Eletroluminescência

O processo de fotoluminescência é definido pela emissão de uma espécie emissora energeticamente excitada por fótons. Ou seja, moléculas emissoras absorvem luz para posteriormente emitir luz novamente.

A Eletroluminescência é um fenômeno óptico que ocorre durante a aplicação de um campo elétrico em certos materiais. Ao injetar cargas positivas (ou comumente chamados de buracos) na banda de valência e elétrons na banda de condução da matriz emissora, estes se recombinam gerando um éxciton que decai na forma radiativa, emitindo luz [13,14].

Nem todo polímero fotoluminescente é eletroluminescente, mas a recíproca é verdadeira. Neste sentido, o fato de muitas moléculas orgânicas serem fotoluminescentes sugere-se à aplicação como materiais eletroluminescentes.

Além da fotoluminescência, requisito primordial para haver eletroluminescência, (uma vez que a fotoluminescência comprova a existência de elétrons π transitando entre os níveis de HOMO e LUMO), a eletroluminescência, pelo seu mecanismo particular de excitação dos elétrons π , exige, além do processo de formação e decaimento do éxciton, dois outros requisitos: i) que o material seja passível da injeção de elétrons e buracos e ii) que o material tenha a propriedade de transporte de cargas injetadas. Como injeção e transporte de cargas são requisitos para a eletroluminescência, a não ocorrência de um deles exclui a possibilidade da eletroluminescência no material. Inúmeros materiais orgânicos exclusivamente fotoluminescentes podem ser encontrados na literatura [29].

A maioria dos polímeros eletroluminescentes favorece o transporte de buracos, enquanto que o processo de transporte de elétrons é mais difícil. A mobilidade de portadores de carga em materiais orgânicos varia em uma faixa de 10^{-8} a 10^{-2} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, sendo que a mobilidade dos elétrons é geralmente de magnitude inferior à mobilidade dos buracos [30]. Em termos de estrutura

química da camada emissora, grupamentos aceptores de elétrons aumentam a capacidade de transporte pela matriz polimérica, enquanto que grupamentos doadores de elétrons não ligantes aumentam a capacidade de transporte de buracos [31].

O processo inverso da eletroluminescência é chamado de efeito fotovoltaico, onde o dispositivo sob incidência de luz é capaz de gerar corrente elétrica. Os fótons incidem sobre a camada ativa gerando excitações que são dissociados em cargas (buracos e elétrons), em seguida estas cargas são captadas por eletrodo de carga oposta gerando uma corrente elétrica [32].

2.8. Dispositivos Eletroluminescentes

OLED é a abreviação de "Organic Light Emitting Diode", um dispositivo do tipo "sanduíche", emissor de luz que utiliza um material orgânico semicondutor eletroluminescente para promover emissão de fótons, convertendo energia elétrica em energia luminosa. Quando uma diferença de potencial é aplicada entre o ânodo e o cátodo, o ânodo eletricamente positivo injeta buracos, ao mesmo tempo em que o cátodo eletricamente negativo injeta elétrons. Os buracos e elétrons injetados migram em direção ao eletrodo de sinal oposto e no encontro das cargas ocorre a recombinação e formação do éxciton na camada emissiva, responsável pela liberação de energia em forma luminosa. A luz gerada é emitida através do ânodo e substrato, ambos transparentes. O dispositivo pode ser aperfeiçoado em configurações mais elaboradas que utilizam camadas transportadoras de buracos (CTB) e camadas transportadoras de elétrons (CTE), para facilitar a injeção de cargas positivas e negativas [14,15,31].

Na arquitetura básica de um diodo orgânico emissor de luz – OLED geralmente o ânodo utilizado é a liga de óxido de estanho e índio (ITO – Indium Tin Oxide) recobrimo um material transparente como vidro ou poli(tereftalato de etileno), PET. O cátodo é tipicamente um metal como Ca, Mg ou Al. O polímero é depositado sobre o ITO na forma de um filme de aproximadamente

100nm de espessura. O cátodo de metal é evaporado sobre o filme polimérico sob vácuo. (Figura 16) [14,15].

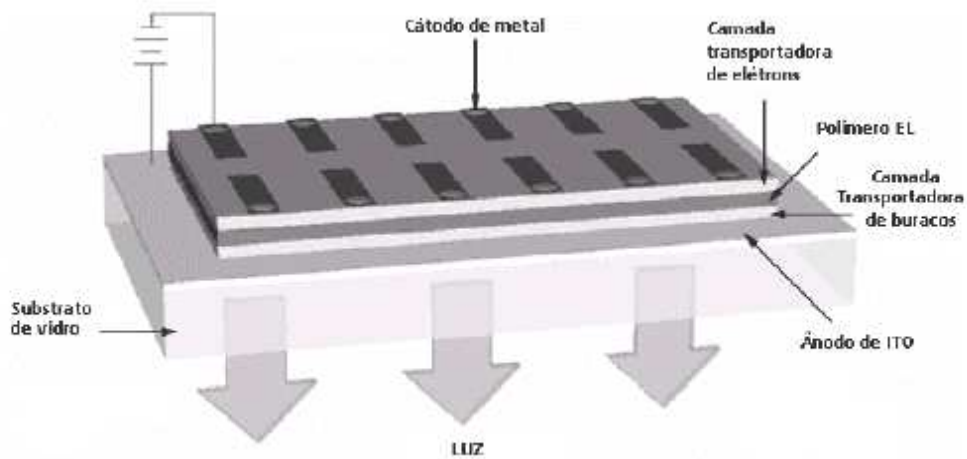


Figura 16 - Configuração “sanduíche” tradicional de um OLED com a presença de camadas transportadoras [14].

A camada emissiva pode ser formada por compostos de baixa ou alta massa molar, como é o caso dos polímeros eletroluminescentes. Os primeiros apresentam a vantagem de possuírem estrutura química bem definida, podendo ser obtidos em níveis elevados de pureza além de formar estruturas tridimensionais. Por outro lado, os polímeros são favorecidos pela capacidade de formar filme com o uso de técnicas convencionais de deposição como vazamento (casting) ou por deposição rotacional (spin coating) e não formam estados cristalinos como frequentemente ocorre com as moléculas pequenas, fato que prejudica o contato eletrodo/camada emissiva. Não raro, materiais de baixa massa molar e polímeros são usados em conjunto na fabricação de OLED [14,33].

2.9. Polímeros tipo PPV

Com o surgimento de novos materiais poliméricos semicondutores, pesquisadores da Universidade de Cambridge no início da década de 90 descobriram as propriedades eletroluminescentes do poli(p-fenilenovinileno) – PPV . Este é obtido através da polimerização do 1,4-bis(clorometil)benzeno pela rota Wessling (Figura 17) e os primeiros dispositivos fabricados com o PPV tinham uma baixa eficiência [1,14]. No entanto, as propriedades eletroluminescentes de materiais poliméricos abrem um novo campo da ciência e de mercado, antes dominado por compostos inorgânicos.

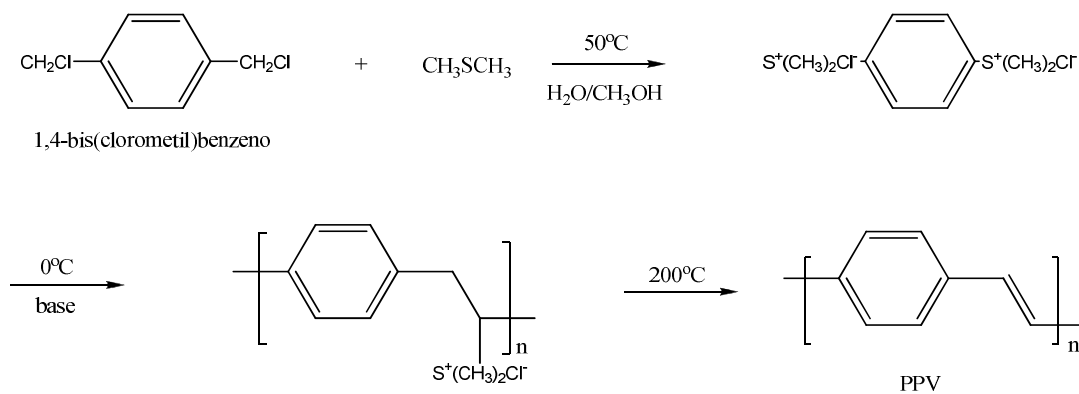


Figura 17 - Rota de Wessling para a síntese do poli(p-fenilenovinileno), PPV.

O PPV é um polímero que emite luz na região de comprimentos de onda do verde ao amarelo. Sua insolubilidade em solventes orgânicos é um fator limitante de sua aplicação devido a sua estrutura planar e sem ramificações que propicia forte empacotamento inter-cadeia [1].

Para contornar esse problema, surgiram PPVs modificados. A primeira modificação feita foi a inclusão de grupamentos alcóxi no anel aromático dando origem ao poli(metóxi-etilhexilóxi-fenilenovinileno) MEH-PPV(Figura 18). Esse acréscimo de ramificações permitiu a solubilidade do polímero, o deslocamento da região emissão antes do verde-amarelado ($\sim 520\text{nm}$) para o vermelho-

alaranjado (~580nm) e o aumento da eficiência quântica [34]. A mudança das propriedades eletroluminescentes deve-se ao par de elétrons isolados dos oxigênios dos grupamentos alcóxi, que proporcionam maior número de microestados, diminuindo a lacuna energética entre o HOMO e LUMO, deslocando a cor de emissão para comprimentos de onda maiores [21].

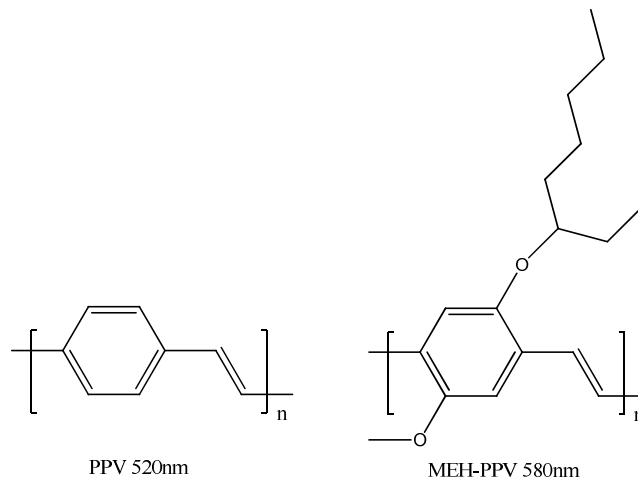


Figura 18 - Estruturas e comprimentos de onda de emissão do PPV e do MEH-PPV.

Atualmente, estruturas aromáticas onde núcleos aromáticos se alternam com vinilas são consideradas derivadas do PPV. As rotas preparativas mais importantes para este tipo de polímeros conjugados seguem os métodos de policondensação de Wittig, Guilch e Knoevenaegel [34].

2.10. Fluoreno

O fluoreno (Figura 19) é constituído por uma unidade bifenílica rígida e planar, amplamente usado como camada emissora em LEDs devido a alta eficiência fotoluminescente e boa mobilidade de cargas [35,36]. Além disso, possui boa estabilidade química, térmica e oxidativa em comparação com outras estruturas conjugadas como o PPV. O carbono 9 do fluoreno possui 2

hidrogênios de caráter ácido de fácil substituição e inserção de grupamentos. Geralmente os grupamentos alifáticos são inseridos ao carbono 9 para aumentar o impedimento estérico entre as cadeias do polifluoreno e evitar o empacotamento que ocorre em estruturas conjugadas sem ramificações, que leva à insolubilidade [14,37].

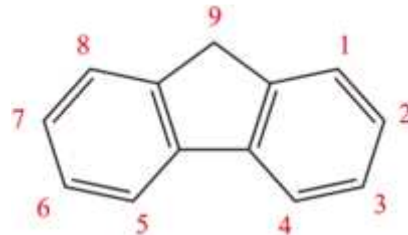


Figura 19 - Estrutura química do Fluoreno.

A emissão do homopolímero do fluoreno (PF) ocorre na região azul do espectro visível [38]. No entanto, a versatilidade química dos polifluorenos permite que o espectro de emissão possa ser sintonizado de acordo com a incorporação de outras estruturas conjugadas na cadeia polimérica. A emissão de derivados do polifluoreno pode ser deslocada até a região do vermelho [39] e infravermelho próximo [40,41].

2.11. Tiofeno

A estrutura do tiofeno é composta por um anel heterocíclico aromático de 5 membros, sendo um átomo de enxofre (Figura 20). O politiofeno (PT) possui boa mobilidade de cargas, capacidade doadora de elétrons, alta estabilidade química, térmica e elétrica [42]. São conhecidos por ter emissões na região do vermelho-alaranjado (540-650nm) e possuem *band-gap* em torno de 2eV. Em suas aplicações em dispositivos emissores de luz, a eficiência luminosa geralmente é inferior a dos outros polímeros como PFs e PPVs [43]. Isso se deve ao caráter extintor de éxcitons atribuído ao átomo de enxofre

(“*self-quencher*”), o que diminui o decaimento radiativo de luz e dificulta a sua aplicação em dispositivos emissores de luz [21,44]. Por outro lado, o fato de não emitir luz é um fator positivo quando se leva em consideração os dispositivos fotovoltaicos, onde a intenção é minimizar a emissão de luz e melhorar a dissociação de éxcitons em de cargas efetivas [32]. Essas propriedades fazem com que os PTs sejam amplamente aplicados em dispositivos fotovoltaicos. A combinação das propriedades dos polifluorenos e politiofenos, através da copolimerização de unidades fluoreno e tiofeno é uma alternativa para melhorar as propriedades fotoluminescentes e fotovoltaicas.

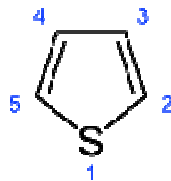


Figura 20 - Estrutura química do tiofeno

2.12. Síntese de polímeros eletroluminescentes

A síntese dos polímeros eletroluminescentes baseia-se principalmente na química dos conjugados. Os compostos aromáticos não substituídos não sofrem reações de adição, o que lhes garante excelente estabilidade química, e para promover a funcionalização dessas moléculas, recorre-se às reações de substituição eletrofílica aromática (SEAr)[45]. Em geral, utilizam-se reações de halogenação ou halometilação do anel benzênico uma vez que os halogênios são bons grupos de saída e apresentam excelentes rendimentos [46]. Os compostos funcionalizados com halogênio ou halometilas podem ser passíveis de reações de polimerização (policondensações) ou reações de substituição nucleofílica por outros grupamentos de interesse [30].

Dentre as reações de policondensação que levam à síntese de polímeros conjugados algumas têm se destacado e serão brevemente discutidas. O grupo de polimerizações que acoplam os aromáticos formando

ligações arila-arila através de ligações σ (Figura 21), tais como acoplamentos Suzuki(a), Yamamoto(b) e Stille(c) formam polímeros conjugados do tipo PPP [14,47]. O grupo de polimerizações que origina uma unidade vinileno entre os aromáticos tais como as reações de Guilch(a), Wittig(b), Knoevenagel(c) e Heck(d) formam polímeros conjugados do tipo PPV (Figura 22). Ambos os grupos são capazes de sintetizar homopolímeros, copolímeros estatísticos e copolímeros alternados [14].

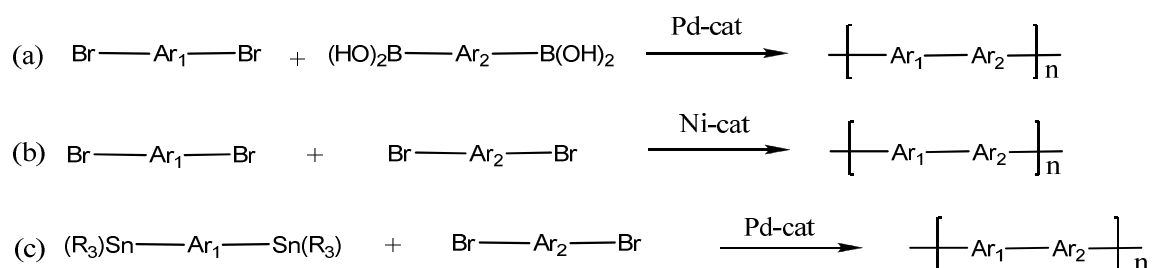


Figura 21 - Representação esquemática de reações de polimerização típicas conduzindo a polímeros com ligações simples entre arilas. Reações de Suzuki, (a), Yamamoto (b) e Stille (c).

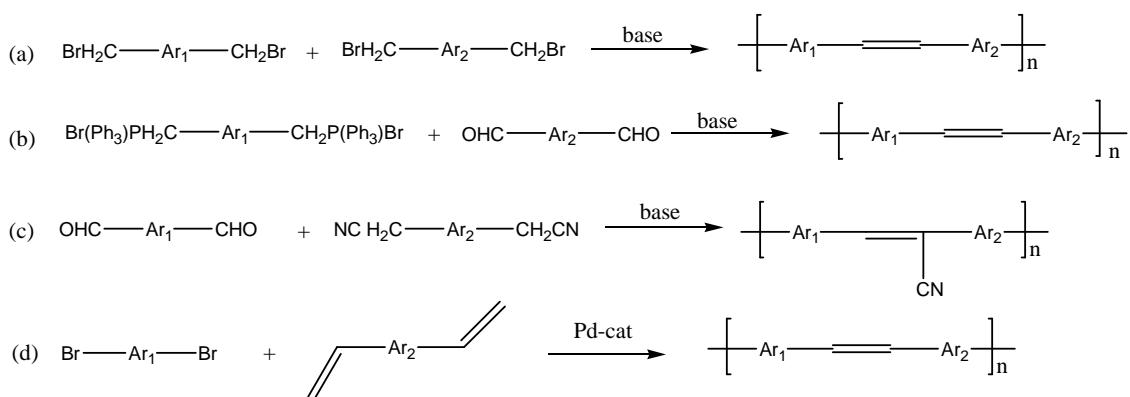


Figura 22 - Representação esquemática de reações de polimerização típicas conduzindo a polímeros com ligações vinílicas entre arilas. Reações de Guilch (a), Wittig (b), Knoevenagel (c) e Heck (d).

Dentre as rotas acima mencionadas, as mais encontradas na literatura são: a síntese de Heck, desenvolvida por Richard F. Heck e síntese de Suzuki, desenvolvida por Akira Suzuki. Em 2010 Heck, Suzuki e Negishi, pelas suas

contribuições a ciência, ganharam o prêmio Nobel em química, intitulado “Acoplamento cruzado catalizado por paládio em síntese orgânica” (em inglês, “for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis”).

2.13. Policondensação de Wittig

A policondensação de Wittig foi usada nas sínteses descritas neste trabalho. Esta reação surgiu na década de 50 quando Georg Wittig e colaboradores reportaram uma rota de síntese para a preparação de alquenos com o controle da posição da dupla ligação, baseado na reação de aldeídos ou cetonas com ilidas de fósforo [45,48].

As ilidas são moléculas neutras que possuem dois átomos carregados com cargas opostas, cada um com um octeto de elétrons e diretamente conectados entre si. Existem vários tipos de ilidas, mas as de fósforo são as mais utilizadas. O primeiro estágio da reação de Wittig é a cicloadição na qual a ilida reage com o grupamento carbonila resultando em um anel de quatro átomos com intermediário chamado oxafosfetano (Figura 23) [45].

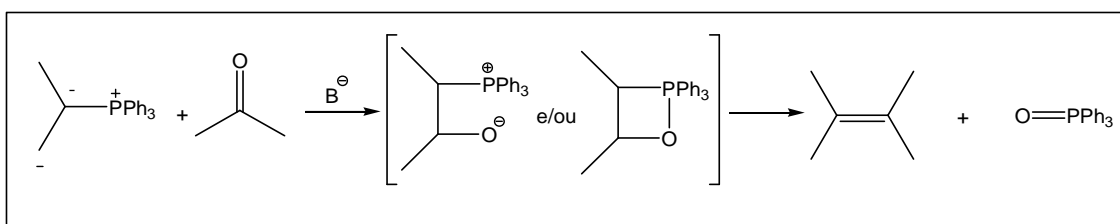


Figura 23 - Representação esquemática das etapas da reação de Wittig [49].

Após a sua formação o oxafosfetano se dissocia originando o alqueno e o óxido de trifenilfosfina. Presumivelmente a dissociação do oxafosfetano é ditada pela forte ligação fósforo-oxigênio [45,50].

Com base nesta revisão bibliográfica, foi proposto neste trabalho, a síntese e caracterização fotofísica de polímeros contendo unidades fluoreno, tiofeno e fenileno, obtidos através da policondensação de Wittig, sendo inédito na literatura até a presente data.

3. Objetivo

Sintetizar e caracterizar uma série de três copolímeros, cujo o nome para estes é poli[(9,9'-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)-1,2-etenodiil-1,4-fenileno-1,2-etenodiil]-alt-[(9,9'-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)-1,2-etenodiil-2,5-tiofeno-1,2-etenodiil], abreviados para a sigla LaPPS30, nos quais as unidades fluoreno, tiofeno e fenileno são alternadas por grupamentos vinileno. As composições serão variadas e será feita uma quantificação do teor de cada mero. Afim de avaliar o efeito da inserção gradativa de unidades tiofeno (y) em substituição às unidades fenileno (x), serão estudadas as propriedades térmicas, eletroquímicas e fotofísicas de cada material. A Figura 24 ilustra a estrutura da série LaPPS30.

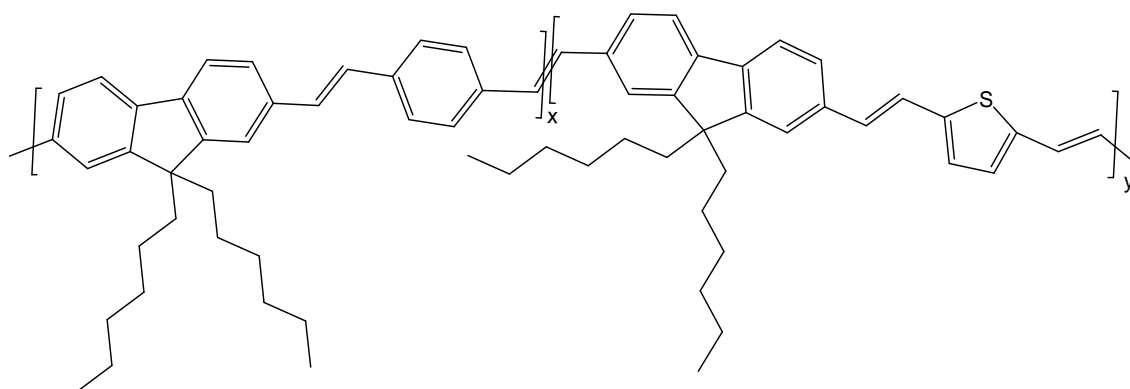


Figura 24 – Estrutura química da série de copolímeros LaPPS30 - poli[(9,9'-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)-1,2-etenodiil-1,4-fenileno-1,2-etenodiil]-alt-[(9,9'-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)-1,2-etenodiil-2,5-tiofeno-1,2-etenodiil]

3.1. Objetivos específicos

1. Sintetizar o monômero de sal de fosfina a partir do fluoreno e caracterizar todas as etapas utilizando técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H ;

2. Sintetizar três copolímeros a partir do monômero sal de fosfônio do fluoreno apresentado no item anterior, com outros dois monômeros comerciais utilizando a policondensação de Wittig e caracterizar quantitativamente a composição de cada um através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C no estado sólido;
3. Determinar as propriedades térmicas através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) e o tamanho macromolecular através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC);
4. Determinar os níveis energéticos HOMO e LUMO de cada copolímero através de voltametria cíclica e espectroscopia eletrônica absorção no UV-Vis;
5. Avaliar e comparar as propriedades fotofísicas através da espectroscopia eletrônica absorção no UV-Vis, espectroscopia de fluorescência estacionária, espectroscopia de fluorescência resolvida tempo e calcular a absortividade molar e o rendimento quântico de cada copolímero;
6. Avaliar o desempenho de dispositivos eletroluminescentes quanto ao brilho, eficiência luminosa e a localização da cor emitida no diagrama de cromaticidade (CIE);
7. Preparar de blendas em diversas composições utilizando copolímeros puramente fluoreno-fenileno e fluoreno-tiofeno, para efeito de comparação com os copolímeros sintetizados;
8. Determinar as correlações entre estrutura e propriedades dos três copolímeros sintetizados e outros dois já reportados na literatura, levando em consideração as diferenças entre composição entre eles.

4. Materiais e Métodos

4.1. Reagentes

Os reagentes fluoreno (Acros, 98%), brometo de hexila (Aldrich, 98%), n-butillitio 2M em ciclohexano (Aldrich, 99%), paraformaldeído (Acros, 96%), trifenilfosfina (Vetec, P.A.), tereftaldeído(Aldrich, 99%), 2,5'-tiofenodicarboxaldeído(Aldrich, 99%), t-butóxido de potássio (Acros ,P.A.), KBr (vetec, P.A.), solução de ácido bromídrico em ácido acético (Acros, 33%), sulfato de magnésio anidro (Bond Carneiro, P.A.), ácido clorídrico (VETEC, 37%), cloreto de sódio (VETEC, PA) foram usados conforme recebidos. O LaPPS30-0 foi sintetizado e caracterizado durante a iniciação científica do autor e o LaPPS30-100 foi gentilmente cedido por Isabel Romero Grova.

As sínteses foram monitoradas por cromatografia de camada delgada (CCD) em placas cromatográficas de 2x7cm feitas com sílica gel 60 comercializadas pela Aldrich. Nas separações feitas via cromatografia de média pressão de coluna, empregou-se sílica Merck 230-400 mesh (Aldrich).

4.2. Solventes

Os solventes cloreto de metileno (Vetec, P.A.), THF(Synth, P.A.), Clorofórmio(synth, P.A.), éter etílico (Vetec, P.A.), etanol (Synth, 99,5%), metanol (Vetec, P.A.) e hexano (Vetec, P.A.) foram tratados seguindo procedimentos descritos na literatura[51,52]. Foi usado clorofórmio deuterado com padrão 1%(V/V) de TMS (Aldrich, PA) como solvente para análises no RMN.

4.3. Equipamentos

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

2. Os espectros de ressonância magnética nuclear, RMN, foram adquiridos em um espectrômetro Bruker Advance II, com ^{13}C medido à 50 MHz e ^1H medido à 200 MHz, usando TMS como referência. (DQ/UFPR)

3. Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido, RMN ^{13}C usando a técnica CPMAS, Polarização Cruzada com Rotação de ângulo Mágico (*“Cross Polarization with Magic Angle Spinning”*), foram feitos usando um Espectrômetro VARIAN NOVA de ^{13}C e ^1H com frequências de 100.5 e 400.0 MHz, respectivamente. A rotação de 6 KHz foi controlada por um sistema pneumático VARIAN com estabilidade de ± 2 Hz. Pulsos de 90° com comprimento de 3,5 e 4,5 μs foram aplicados no ^{13}C e ^1H , respectivamente. O desacoplamento do próton no tempo proporcional a fase modulada (*“Time Proportional Phase Modulated”*, TPPM) foi usado um campo forte de 70 KHz e uma rampa de polarização cruzada (CP) de 1ms. A Espectro CPMAS foi adquirido com períodos de 200 μs de defasagem dipolar. (IFSC/USP-São Carlos)

4. As massas molares dos polímeros foram determinadas com um cromatógrafo de permeação em gel Aligent modelo 1100, usando THF como eluente e amostras de poliestireno monodisperso como padrões de calibração. (DQ/UFPR)

5. A calorimetria diferencial de varredura, DSC, foram feitas no Netzsch DSC 204 F1, em atmosfera de N_2 , $10^\circ \text{C}/\text{min}$, 15 mL/min. (Lactec/PR)

6. A análise termogravimétrica, TGA, foi feita no equipamento Netzsch TG209 cell com varreduras de $10^\circ \text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte de N_2 . (Lactec/PR)

7. A Voltametria cíclica, foi feita de modo convencional com célula de 3 eletrodos (eletrólito: 0.1 mol L^{-1} de tetrabutylamônio tetrafluoroborato em acetonitrila) com eletrodo de referência de Ag/AgCl, uma placa de platina como contra-eletrodo e o polímero depositado em uma placa de platina de 1 cm^2 , como eletrodo de trabalho. Os voltamogramas foram feitos a 30 mV s^{-1} , sob atmosfera de nitrogênio, usando um Eco Chemie Autolab PGSTAT 10 potenciostat. (IQ/UNICAMP)

8. Os Espectros de absorção na região do UV-Vis foram feitos no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV 2401 PC, feixe duplo, em comprimentos de onda na faixa de 250 a 750 nm. (DQ/UFPR)

9. Os espectros de emissão fotoluminescente estacionária foram obtidos com a utilização de um espectrofluorofotômetro Shimadzu 5301 PC, em comprimentos de onda na faixa do visível (300 a 780 nm). (DQ/UFPR)

10. As medidas de fluorescência dinâmicas (resolvidas no tempo) foram executadas a temperatura ambiente por Single Photon Counting (Edinburgh Analytical nF900 system) operando com uma lâmpada de hidrogênio pulsado a uma taxa de repetição de 40 kHz. O comprimento de onda de excitação utilizado para soluções foi de $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ e as emissões de fluorescência foram coletadas entre $\lambda_{em} = 500$ e 600 nm , e o comprimento de onda de excitação utilizado para filmes foi de $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ e as emissões de fluorescência foram coletadas entre $\lambda_{em} = 500$ e 600 nm . Todas as soluções foram obtidas utilizando-se cubeta quadrada de quartzo (com caminho óptico de 1 cm). As amostras no estado sólido (filmes) foram montadas diretamente no interior de um tubo de quartzo que foi posteriormente selado sob vácuo. A resposta de instrumento foi determinada utilizando-se Ludox como luz de espalhamento. A deconvolução do pulso da lâmpada foi executada pelo método das rotinas de mínimo-quadrados não lineares utilizando o software do equipamento Edinburgh. Os dados foram analisados pelo método de séries exponenciais que assume que o decaimento de fluorescência, $F(t)$, pode ser analisado como uma função exponencial múltipla como:

$$F(t) = \sum_{i=1}^n B_i \exp \left[-\frac{t}{\tau_i} \right] \quad \text{Equação (5)}$$

onde B_i é um fator pré-exponencial que representa a contribuição fracionária ao decaimento do tempo-resolvido da componente com um tempo de vida τ_i , e t é o tempo. O método exponencial em série (ESM) usa um conjunto fixo de tempos de vida fazendo com que o ajuste a B_i seja livremente ajustável e representa o peso relativo de cada componente exponencial. (IQ/UNICAMP)

11. Os OLEDs para medidas de eletroluminescência foram confeccionados conforme ilustrado na Figura 25. Foi utilizando como injetor de buracos o poli(3,4-etilenodioxitiofeno)/poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) (Bayer Corporation) que foi depositado por *spin-coating* sobre uma camada de liga de óxido de estanho e índio (ITO) (OFC Corporation, 20 ohms sq¹), seco a 100 °C por 1h à vácuo. Uma solução do polímero (20 mg mL⁻¹ em clorofórmio) foi filtrada e depositada por *spin-coating* sobre a camada de PEDOT:PSS numa atmosfera de nitrogênio seco a uma rotação de 2000 rpm. Em seguida uma camada de cálcio metálico (20 nm de espessura) foi evaporada sobre a camada polimérica a uma pressão de 10⁻⁷ Torr, seguida de uma camada protetora de alumínio. A configuração final do OLED é ITO/PEDOT:PSS/camada polimérica /Ca/Al.

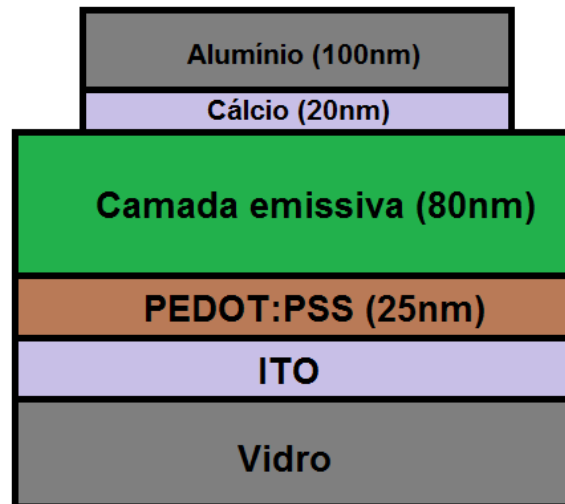


Figura 25 – Disposição das camadas dos OLEDs da série LaPPS30 (camada emissiva).

A caracterização eletroluminescente dos dispositivos foi realizada em um Monocromador ORIEL (modelo 78200) e um fotômetro calibrado modelo IL 1400A, International Light Inc., sob atmosfera de argônio. (IFSC/USP-São Carlos)

5. Experimental

5.1. Rota Sintética

A preparação dos copolímeros a partir do fluoreno, incluindo a preparação dos intermediários e monômeros está descrita na Figura 26:

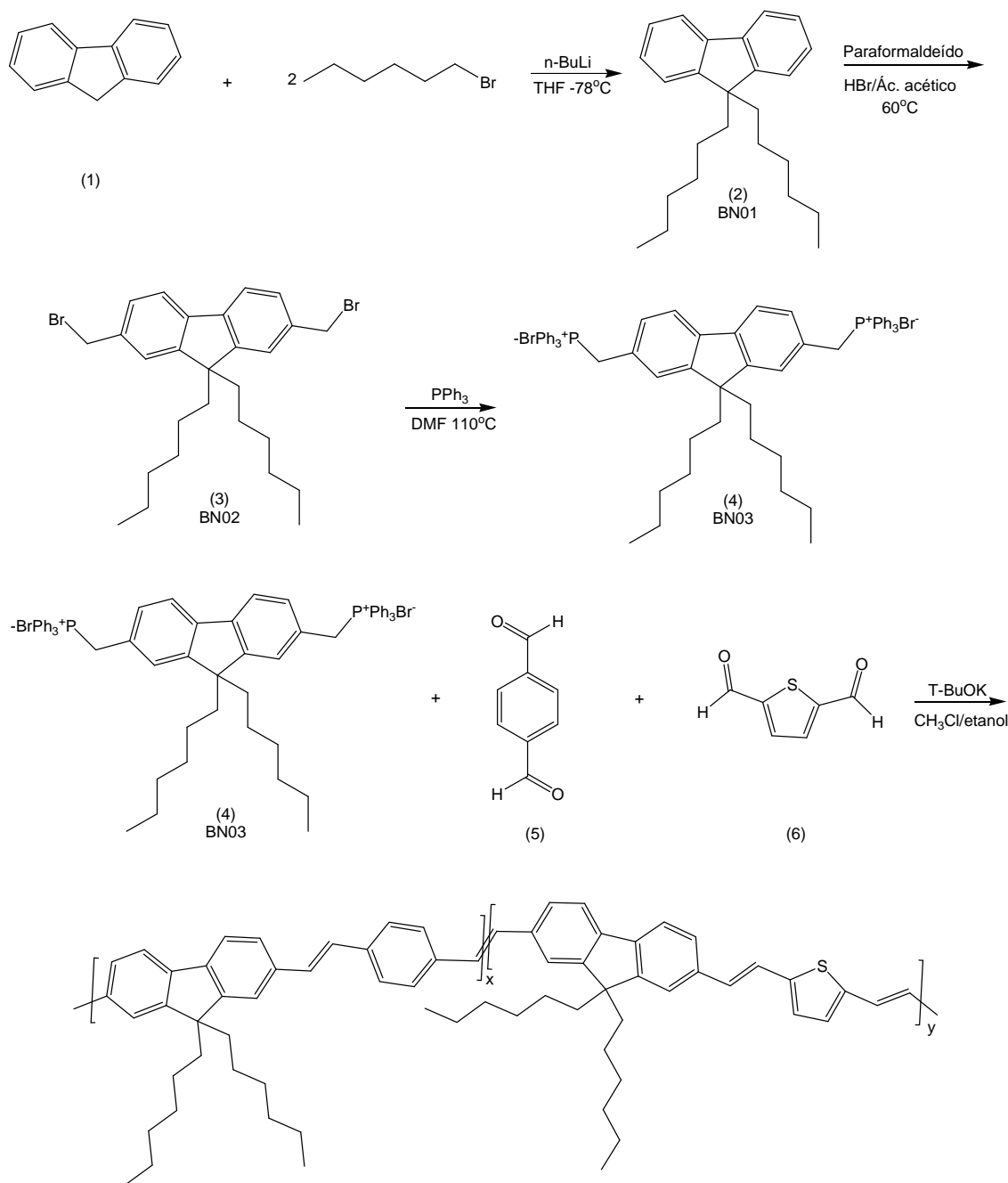


Figura 26 – Rota sint\u00e9tica utilizada para a prepara\u00e7\u00e3o dos copol\u00edmeros da s\u00e9rie LaPPS30.

Para a obtenção dos copolímeros da série LaPPS30, foi feita uma variação sistemática da proporção relativa entre os monômeros, mantendo-se constante a fração molar do monômero sal de fosfônio do fluoreno (4) igual a 1 e variando a fração molar do monômero tereftaldeído (5) de forma decrescente e do monômero 2,5'-tiofenodicarboxaldeído (6) de forma crescente. A unidade repetitiva resultante de (4) com (5) será chamada de “fenileno” (x) e a unidade repetitiva resultante de (4) com (6) será chamada de “tiofeno” (y) a fim de facilitar a compreensão. A Tabela 1 abaixo mostra a composição dos copolímeros da série LaPPS30:

Tabela 1 - Composição dos copolímeros da série LaPPS30.

Nome	Sal de fosfônio fluoreno (4)	Fenileno (x)	Tiofeno (y)
LaPPS30-0	1,00	1,00	0
LaPPS30-25*	1,00	0,75	0,25
LaPPS30-50*	1,00	0,50	0,50
LaPPS30-75*	1,00	0,25	0,75
LaPPS30-100	1,00	0	1,00

*copolímeros que foram sintetizados neste trabalho

Os polímeros referentes aos extremos da escala de composição são os seguintes: LaPPS30-0 (copolímero sem tiofeno), o qual foi sintetizado e caracterizado durante o mestrado de Arnaldo Glogauer e reproduzido durante a iniciação científica do autor. O LaPPS30-100 (copolímero sem fenileno) foi sintetizado, caracterizado e cedido gentilmente por Isabel Romero Grova.

5.2. Síntese do 9,9'-di-n-hexilfluoreno – BN01 da Figura 26(2) [53,54].

Em um balão de 250mL, uma mistura de 10,20g (61,4mmol) de fluoreno **(1)** em 150mL de THF previamente tratado, foi resfriado a temperatura de -78°C sob atmosfera de nitrogênio. Após 20 minutos, adicionou-se 76mL de n-butilitio (2 M em ciclohexano) lentamente durante 15 minutos. Após a adição, agitou-se por mais uma hora. Em seguida, usando uma seringa, injetou-se lentamente no balão, uma solução de 21,6mL(150mmol) de n-bromohexano em THF. Nestas condições, a reação permaneceu por uma hora e em seguida deixou-se o balão a temperatura ambiente por 24 horas. A mistura reacional foi despejada cuidadosamente em mistura de água (600mL) e a fração orgânica extraída com éter etílico (3 x 100mL) usando um funil de separação e após a extração, a fase orgânica foi secada com sulfato de magnésio anidro e o produto foi rotaevaporado para a retirada do solvente e o produto resultante tinha cor amarelo claro.

Para a purificação, foi preparada uma coluna de separação cromatográfica usando sílica Merck e as frações que continham somente o material de interesse, foram agrupadas e rotaevaporadas e o produto resultante foi um líquido com aspecto oleoso totalmente incolor. O rendimento da síntese foi 19,05g (57,02mmol), 92,98%.

5.3. Síntese do 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno – BN02 da Figura 26 (3) [53,55]

A um balão de 250mL, uma mistura de 12,0g (35,9 mmol) de 9,9'-di-n-hexilfluoreno **BN01(2)** e 12,28g (391 mmol) de paraformaldeído, foi adicionada, gota-a-gota, 74,52mL (344 mmol de HBr) de uma solução 33% de HBr em ácido acético. A mistura foi agitada por 24 horas a 60°C e então vertida em 500

mL de água com gelo. Em seguida a fase orgânica foi extraída com cloreto de metileno (3 X 200 mL). A fase orgânica foi e lavada com água destilada e solução saturada de cloreto de sódio e depois foi secada com sulfato de magnésio anidro. O solvente foi rotaevaporado resultando em 17,01g de um óleo marrom translucido.

Para a purificação, foi preparada uma coluna de separação cromatográfica usando sílica Merck e as frações que continham somente o produto de interesse, foram agrupadas e rotaevaporadas e o produto resultante foi um óleo amarelado. O rendimento da síntese foi 15,5g (29,83mmol), 83,00%.

5.4. Síntese do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno – BN03 da Figura 26 (4) [53,56]

Num balão de 250mL, uma mistura de 12,59g (48 mmol) de trifenilfosfina, 8,23g de 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno **BN02(3)** (15,84 mmol) e 95 mL de dimetilformamida foi aquecida a 110°C sob refluxo por 12 horas. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente e vertida lentamente em 450 mL de éter sob agitação constante. O precipitado levemente marrom foi filtrado, em seguida solubilizado em clorofórmio e reprecipitado em hexano puro sob forte agitação. O reprecipitado foi lavado com água para a retirada de DMF residual. O produto apresentou cor branca. O rendimento da síntese foi 14,3g(13,68mmol), 86,39%.

5.5. Síntese dos Copolímeros [53,56]

Em um balão de 100mL, o dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno **BN03(4)**, **tereftaldeído (5)** e **2,5'-tifenodicarboxaldeído(6)** nas quantidades adequadas para a obtenção das

composições desejadas, conforme mostrado na Tabela 2, foram solubilizados em 30 mL de clorofórmio e a mistura de solução de 0,800g (7,12 mmol) de t-butóxido de potássio em 10 mL de etanol, sob agitação e atmosfera de argônio, foi adicionada gota-a-gota e a temperatura ambiente. A mistura foi mantida nestas condições por 24 horas e, então, foram adicionados 5 mL de uma solução de ácido clorídrico 2% (m/v). A mistura foi vertida gota-a-gota a 800mL de metanol sob agitação constante para remover subprodutos da reação e oligômeros. O precipitado foi colocado em uma capsula de papel filtro e lavado no soxhlet com metanol por 24h e depois com acetona por mais 24h.

Tabela 2 – Composição monomérica para a obtenção dos copolímeros da série LaPPS30.

	Composto (4)*	Composto (5)*	Composto (6)*	Rendimento	Aspecto do material
LaPPS30-25	1,000g (0,957mmol)	0,0962g (0,717mmol)	0,0335g (0,240mmol)	188mg (0,391mmol) 41,02%.	Amarelo
LaPPS30-50	1,000g (0,957mmol)	0,0641g (0,479mmol)	0,0670g (0,478mmol)	235mg (0,489mmol) 51,25%.	Amarelo-alaranjado
LaPPS30-75	1,000g (0,957mmol)	0,0320g (0,240mmol)	0,1005g (0,717 mmol)	253mg (0,527mmol) 55,20%.	laranja

*Compostos referentes à Figura 26.

6. Resultados e Discussão

6.1. Caracterização Estrutural

Para a elucidação estrutural dos compostos sintetizados foram usadas as técnicas de Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FIR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C .

A Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FIR), baseia-se no princípio de que as ligações químicas apresentam frequências de vibrações definidas e quando são expostas a radiações eletromagnéticas de mesma frequência, absorvem energia. A frequência das vibrações pode variar devido a presença de átomos vizinhos, gerando uma faixa de absorção (ou banda de absorção) de frequências aproximadas. Um feixe de luz policromática (geralmente com frequências entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1}) passa através da amostra e é registrado um sinal que através da transformada de Fourier, é convertido em espectro. Os espectros podem ser expressos em transmitância (T%) ou em absorbância (A) e os valores correspondentes aos diversos grupamentos químicos encontram-se tabelados. [23,45,57]. Para medidas no estado sólido quando não é possível formar um filme contínuo da amostra, utiliza-se como matriz brometo de potássio (KBr) ultrasseco, onde a amostra é dispersa. Para líquidos utiliza-se uma célula onde a matriz líquida (mistura de hidrocarbonetos, "Nujol") e a amostra são misturadas, ou uma célula especial para filme líquido da amostra pura.

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das técnicas mais usadas para elucidação da estrutura de compostos orgânicos. O conceito baseia-se nos momentos magnéticos dos núcleos atômicos quando expostos a um campo magnético. Elétrons desemparelhados (ex: ^1H , ^{13}C , ^{17}O) sob ação de um campo magnético forte, são orientados por um vetor, da mesma forma que um ímã de uma bússola é orientado pelo campo magnético da Terra. Quando pulsos eletromagnéticos de mesma frequência dos elétrons são aplicados, há um forte acoplamento entre os spins dos elétrons e a

radiação incidente deslocando o momento magnético dos elétrons para fora do vetor do campo magnético. Após o pulso, os elétrons retornam ao momento magnético do campo com certa taxa de relaxação e estas relaxações são convertidas por transformada de Fourier em espectros. Como os núcleos se encontram em ambientes químicos diferentes, têm constantes de blindagem diferentes, o que possibilita o tabelamento das absorções de muitos grupamentos orgânicos que se encontram em ambientes químicos semelhantes [23,57]. A aquisição do espectro da amostra pode ser feita em solução ou no estado sólido. No primeiro caso, para ressonância de prótons, é preparada uma solução em um solvente deuterado (ex: clorofórmio deuterado - CDCl_3 , água deuterada - D_2O , etc) e posteriormente é colocada em um tubo de vidro especial e introduzida no equipamento.

6.2. Caracterização do 9,9'-di-n-hexilfluoreno – BN01 (2)

O mecanismo da síntese de dialquilação do fluoreno é constituído por duas etapas, ilustradas na Figura 27: na primeira, o hidrogênio do C-9, que possui acidez maior do que os hidrogênios aromáticos, é abstraído por uma base forte (neste caso, n-butil lítio), gerando um carbânion que é estabilizado pela estrutura ressonante do fluoreno. Na segunda etapa, após a adição de um haleto de alquila (neste caso, brometo de hexila), o carbânion C-9 ataca por substituição nucleofílica ($\text{S}_\text{n}2$) o carbono vizinho ao halogênio por este possuir maior densidade eletrônica positiva. Em seguida o halogênio é retirado na forma iônica. Este mecanismo ocorre novamente para o segundo hidrogênio do C-9, obtendo como produto final o fluoreno dialquilado [27,58].

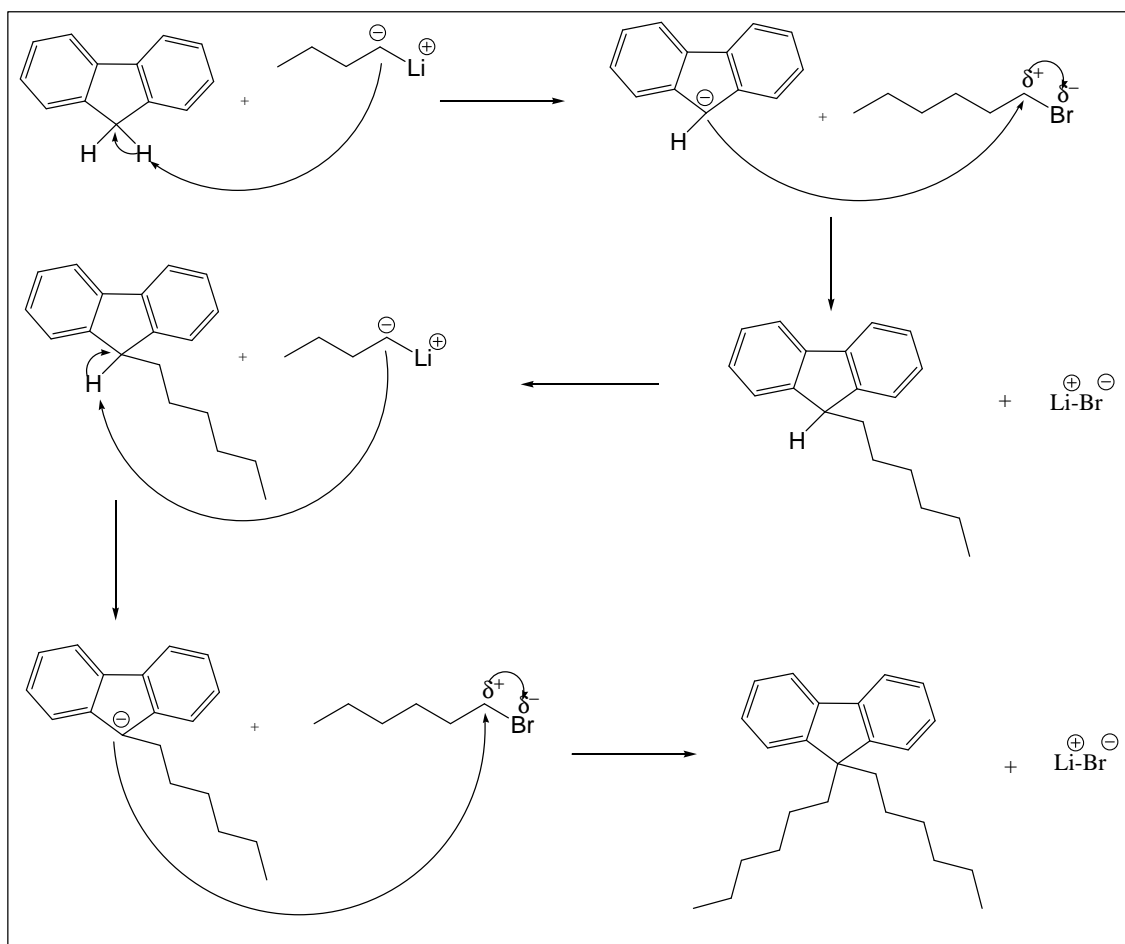


Figura 27 - Representação esquemática do mecanismo da alquilação do fluoreno [27,58].

Como reações de eliminação em haletos competem com reações de substituição nucleofílica, é importante adicionar excesso de brometo de hexano para compensar a perda por eliminação [45,58].

Através da cromatografia de camada delgada (CCD) usando como fase móvel hexano puro e fluoresceína como agente revelador, a placa apresentou somente uma mancha com $R_f=0,7$ referente ao produto e uma mancha na origem ($R_f=0$) proveniente de compostos iônicos e/ou polares. Manchas adjacentes com R_f próximo a 0,7 que poderiam indicar a presença de produto monoalquilado, não apareceram. Como a CCD não é uma técnica que garante a obtenção do composto de interesse, após a purificação, o produto foi analisado por FTIR, RMN de ^1H e ^{13}C .

A Figura 28 mostra os espectros de FTIR do fluoreno (a) e do fluoreno alquilado, BN01 (b) adquiridos em pastilhas de KBr. O espectro (b) apresenta uma banda entre 2850 a 2950 cm^{-1} proveniente de estiramentos C-H de alifáticos indicando a presença de grupamento alquilas no composto obtido [45,57].

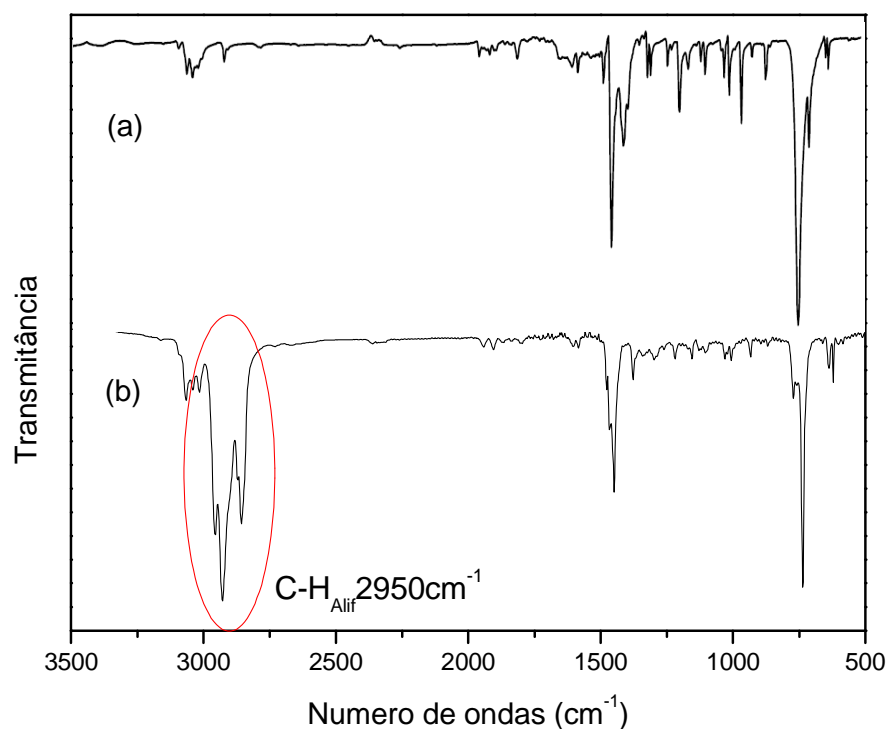


Figura 28 - Espectros de FTIR do fluoreno puro (a) e do fluoreno alquilado (b) (composto BN01).

A Figura 29 mostra o espectro de RMN de ^1H do composto BN01 adquirido em clorofórmio deuterado tendo TMS como padrão interno, fixado em 0ppm.

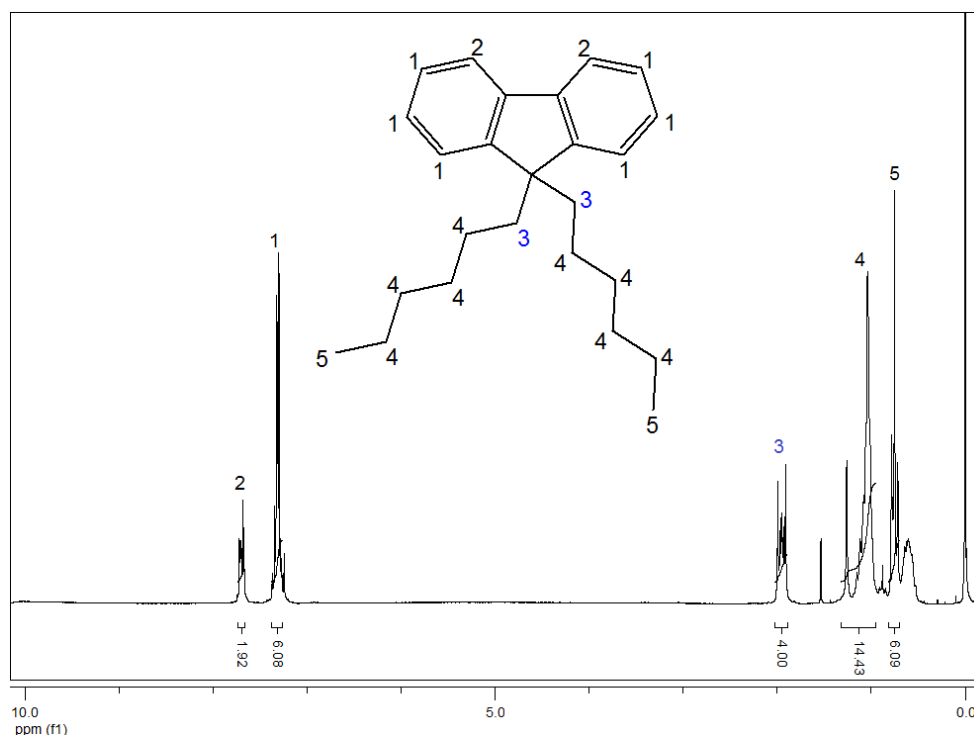


Figura 29 – Espectro de RMN de ^1H do composto BN01.

Todos os sinais foram correlacionados com os hidrogênios do composto e apresentados na Tabela 3 sendo que o sinal mais importante é do hidrogênio 3, que indica a ligação da alquila no fluoreno. A ausência de um sinal em 3,8 ppm referente ao C-9 monossustituído, comprova que o composto monoalquilado não foi formado. Por integração dos sinais, a quantidade de hidrogênios foi concordante com o esperado, comprovando a obtenção do composto dialquilado [45,57,59].

Tabela 3 – Deslocamentos químicos de ^1H do composto BN01

hidrogênio	δ ppm	Teórico	Experimental
1	7,26-7,34	m, 6H (CH aromático)	6,08
2	7,67-7,71	m, 2H (CH aromático)	1,92
3	1,91-1,99	m, 4H (CH_2)	4,00(valor fixado)
4	1,01-1,15	m, 16H (CH_2 alifático)	14,43
5	0,71-0,78	t, 6H (CH_3 alifático)	6,09

Algumas impurezas também foram indentificadas, como a presença de um multiplete em 0,5ppm referente a presença de hexano residual do processo de purificação e também a presença em pequena quantidade de água, indentificada pelo sinal em 1,56ppm [45,57,59].

A Figura 30 mostra o espectro de RMN de ^{13}C onde todos os carbonos presentes foram assinalados e colocados na Tabela 4.

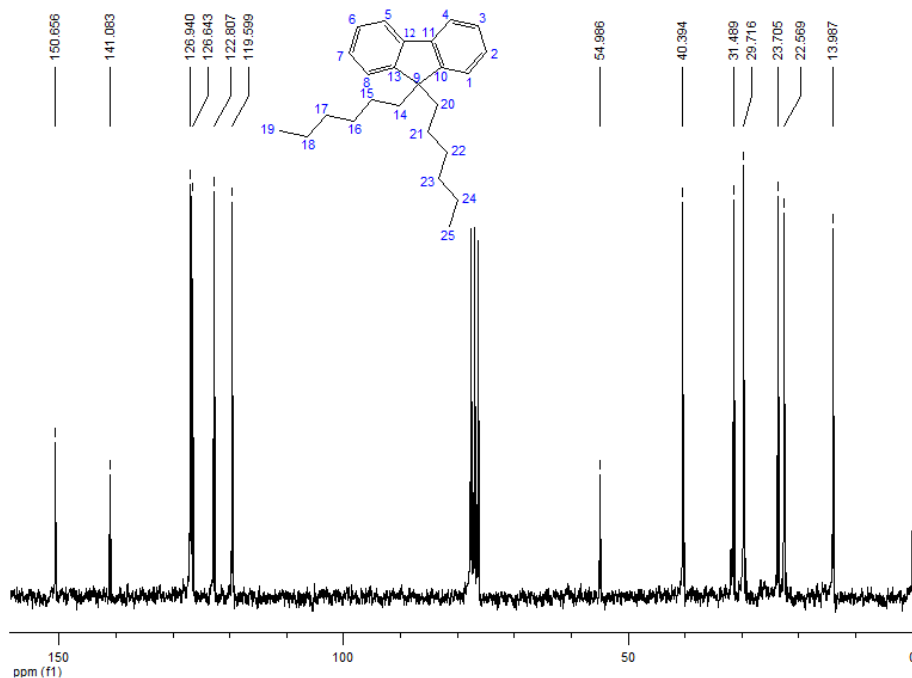
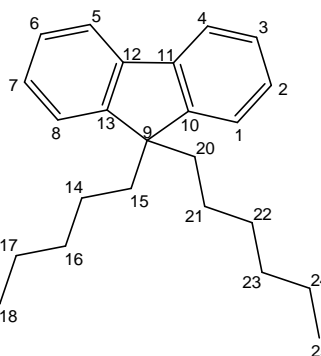


Figura 30 – Espectro de RMN ^{13}C do composto BN01

O carbono 9 apresenta deslocamento em 54,986 ppm característico de carbono quaternário, formado pela substituição dos hidrogênios por alquilas [57,59].

Tabela 4 – Deslocamentos químicos de ^{13}C do composto BN01

carbono	δ ppm
10,13	150.656
11,12	141.082
1,8	126.940
2,7	126.642
4,5	122.806
3,6	119.598
9	54.986
14,20	40.394
17,23	31.488
16,22	29.715 ⁹
15,21	23.704
18,24	22.568
19,25	13.986



6.3. Caracterização do 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno – BN02 (3)

A reação de bromometilação do fluoreno (halometilação de aromáticos) é uma reação de substituição eletrofílica aromática e o seu mecanismo encontra-se representado na Figura 31.

Na primeira etapa é feita a despolimerização do paraformaldeído (polioximetileno) gerando formaldeído. Em meio ácido, este forma um carbocátion.

Na segunda etapa, por ataque eletrofílico, o C-2 do fluoreno ataca o carbocátion do aldeído gerando um novo carbocátion que é estabilizado pela estrutura ressonante do fluoreno. Em seguida, a base conjugada do ácido abstrai facilmente o hidrogênio do carbono 2 formando o 2-hidroximetilfluoreno.

Na terceira etapa, a hidroxila formada é protonada e liberada na forma de água gerando um carbocátion na metila, o qual é também estabilizado pela estrutura ressonante do fluoreno. Em seguida, em presença de HBr, o ânion bromo ataca o carbocátion da metila formando a bromometila. Esse mecanismo se repete para o carbono 7 do fluoreno.

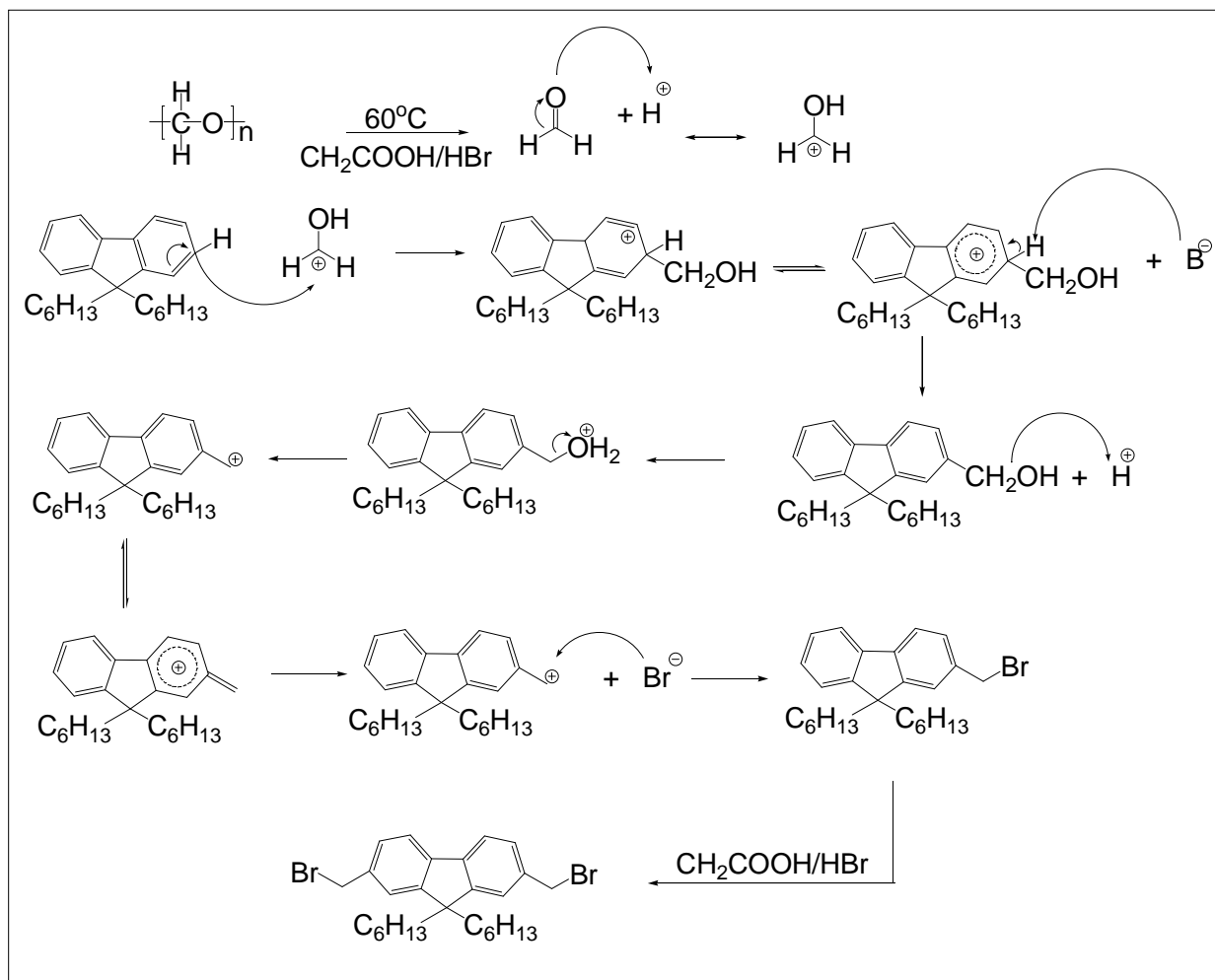


Figura 31 – Representação esquemática do mecanismo da bromometilação do fluoreno.

A bromometilação foi preferida em detrimento da clorometilação pois as bromometilações proporcionam maiores rendimentos, além do fato do bromo ser melhor grupo abandonador.

Alguns cuidados durante a reação foram tomados: a temperatura não deve ultrapassar a 60°C para evitar a bromometilação em outras posições do fluoreno e materiais metálicos como agulhas não foram utilizados, pois o HBr oxida o ferro podendo contaminar o meio reacional.

Após a reação, o produto foi devidamente tratado e guardado sob nitrogênio, refrigeração e protegido da luz, uma vez que a bromometila gerada não possui boa estabilidade em presença de umidade [25].

A cromatografia de camada delgada (CCD) apresentou mancha ($R_f=0,38$, hexano/acetato de etila 8:1) referente ao produto [25]. Além da mancha de interesse, a cromatoplaça apresentou outras manchas. Isto conduziu a posterior purificação por coluna.

A Figura 32 mostra o espectro de FTIR do composto BN02 feito em pastilhas de KBr. O espectro apresenta dois aspectos importantes: uma banda entre $530-600\text{cm}^{-1}$ correspondente a compostos bromados e outra banda em 1207cm^{-1} correspondente a banda de deformação angular do grupamento $\text{CH}_2\text{-Br}$ [25, 57].

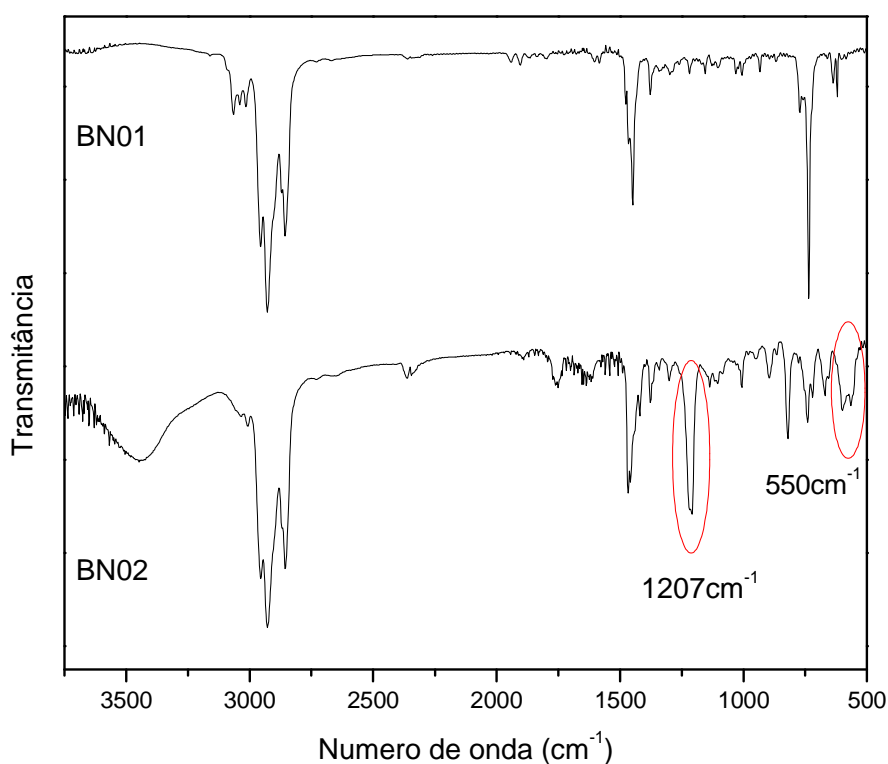


Figura 32 – Espectros de FTIR dos compostos BN01 e BN02.

A Figura 33 mostra o espectro de RMN de ^1H do composto BN02 feito em clorofórmio deuterado com padrão de TMS fixado em 0ppm.

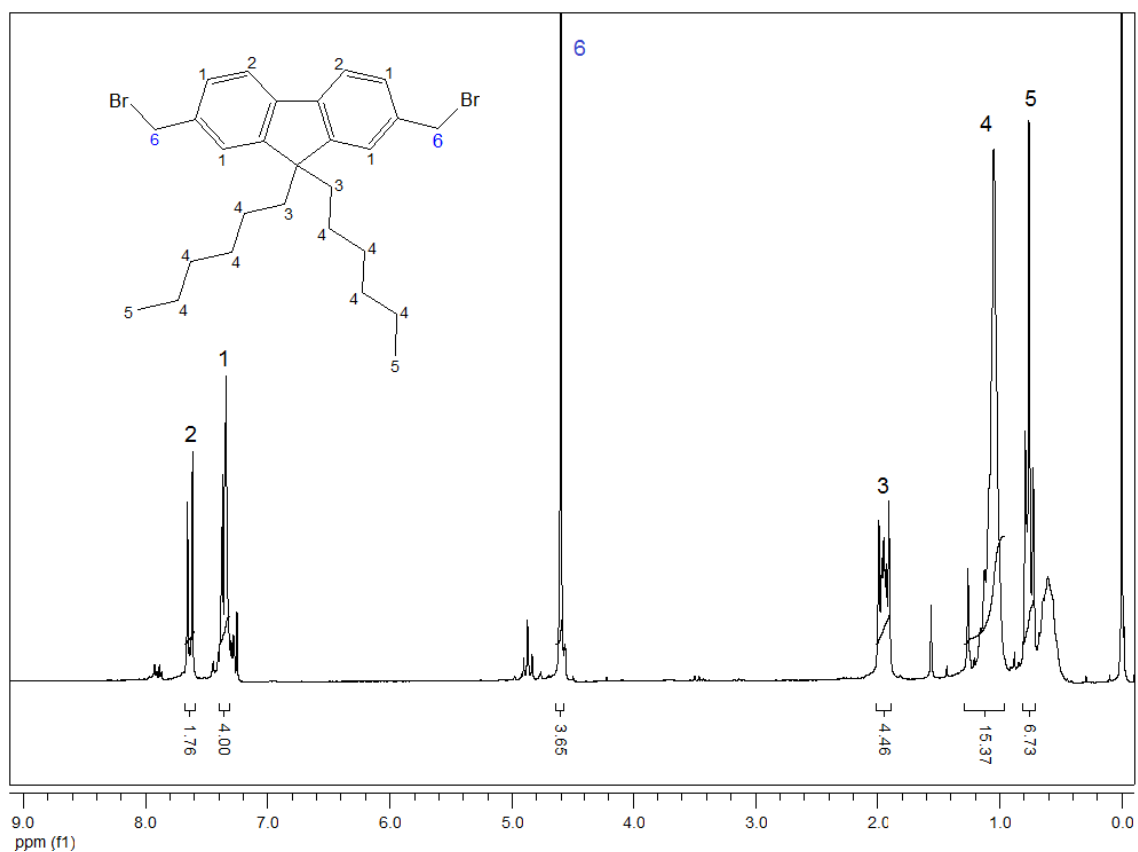


Figura 33 – Espectro de RMN de ^1H do composto BN02.

Todos os sinais foram correlacionados com os hidrogênios do composto e apresentados na Tabela 5 sendo que o sinal mais importante é do hidrogênio 6, referente aos hidrogênios do grupamento bromometil ligado ao fluoreno. A integração dos sinais revelou que quantidade de hidrogênios foi coincidente com o esperado, comprovando a obtenção do fluoreno alquilado bromometilado [25,57].

Tabela 5 – Deslocamentos químicos de ^1H do composto BN02

Hidrogênio	δ ppm	Teórico	Experimental
2	7,61-7,65	m, 2H (CH aromático)	1,76
1	7,25-7,4	m, 4H (CH aromático)	4,00 (valor fixado)
6	4,6	s, 4H (CH ₂ -Br)	3,65
3	1,9-1,98	m, 4H (CH ₂)	4,46
5	1,00-1,15	M, 16H(CH ₂ alifático)	15,37
4	0,72-0,79	t, 6H (CH ₃ alifático)	6,73

Algumas impurezas também foram identificadas, como a presença de um multiplete em 0,5ppm referente a presença de hexano residual do processo de purificação, a presença em pequena quantidade de água identificada pelo sinal em 1,56ppm e o sinal em 4,80 ppm evidenciando a presença de hidroximetilas aromáticas em pequena quantidade, provenientes da não substituição da hidroxila por bromo, como demonstrado na Figura 31. Estas impurezas não interferem na próxima etapa de síntese, pois não reagem com a trifetilfosfina [57,59].

A Figura 34 mostra o espectro de RMN de ^{13}C onde todos os carbonos presentes foram identificados e colocados na Tabela 6.

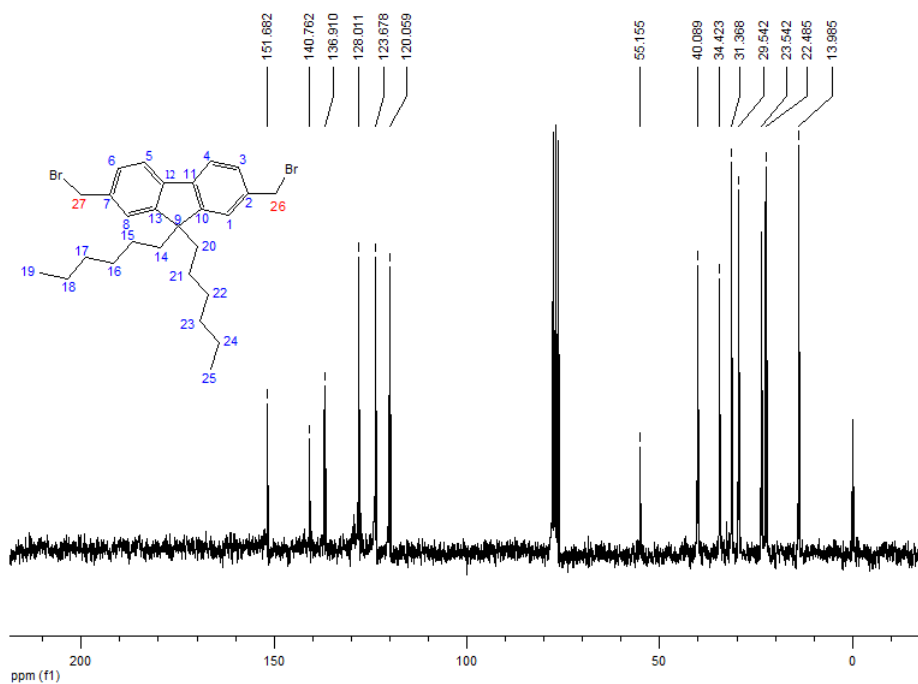


Figura 34 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto BN02.

Tabela 6 – Deslocamentos químicos de ^{13}C do composto BN02.

Carbono	δppm
10,13	151.681
2,7	140.761
11,12	136.910
1,8	128.010
3,6	123.677
4,5	120.059
9	55.155
14,20	40.088
26,27	34.423
17,23	31.368
16,22	29.541
15,21	23.542
18,24	22.485
19,25	13.984

Os carbonos 26 e 27 apresentam deslocamentos em 34,42 ppm indicando serem carbonos ligados a aromáticos e a átomos de bromo (Ar-CH₂-Br), resultantes da síntese de bromometilação [57,59].

6.4. Caracterização do dibrometo de 2,7-bis[(*p*-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-*n*-hexilfluoreno – BN03 (4)

O mecanismo de síntese da conversão da bromometila em sal de fosfônio é ilustrado na Figura 35. A reação ocorre através da substituição nucleofílica bimolecular onde o par de elétrons livre do fósforo da trifenilfosfina ataca o carbono da bromometila que possui densidade eletrônica positiva. Em seguida o bromo é liberado na forma ânionica, mas o brometo permanece como contra íon da molécula, pois a fósforo com quatro ligações possui carga positiva.

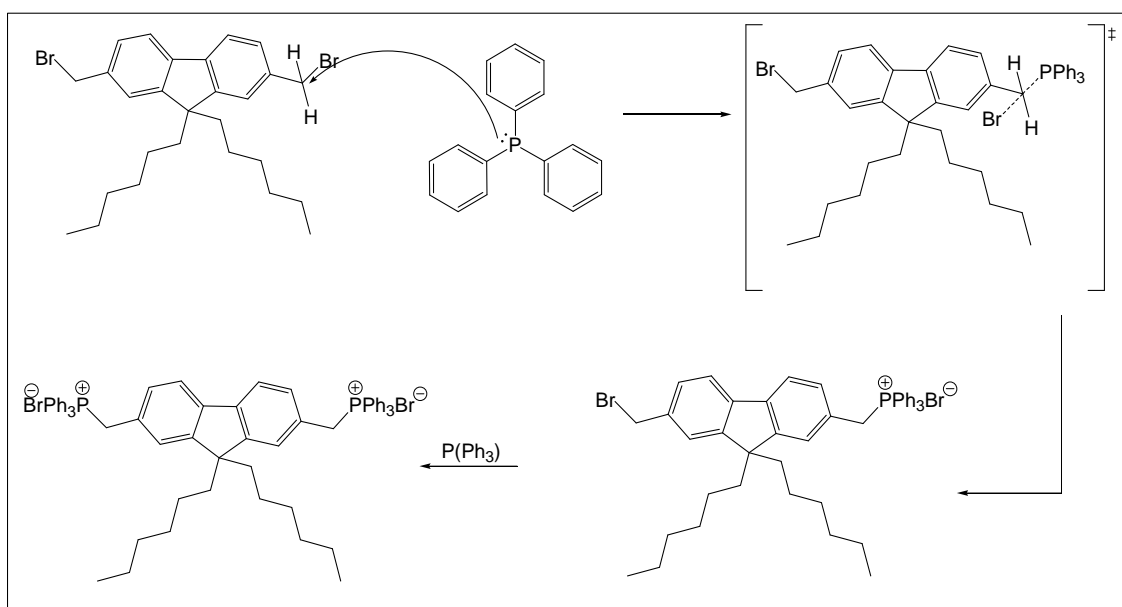


Figura 35 – Mecanismo de síntese do composto BN03.

A Figura 36 mostra o espectro de FTIR do composto BN03 adquirido com o uso de pastilhas de KBr. O espectro apresenta bandas nas regiões de 1100 cm^{-1} referente à deformação da ligação entre o átomo de fósforo e o anel aromático e a banda 1450 cm^{-1} referente à deformação P-CH₂ indicando que o composto desejado foi formado. Outra observação importante consiste no desaparecimento da banda na região de 1207 cm^{-1} referente a banda de deformação angular do grupo CH₂-Br [25,57].

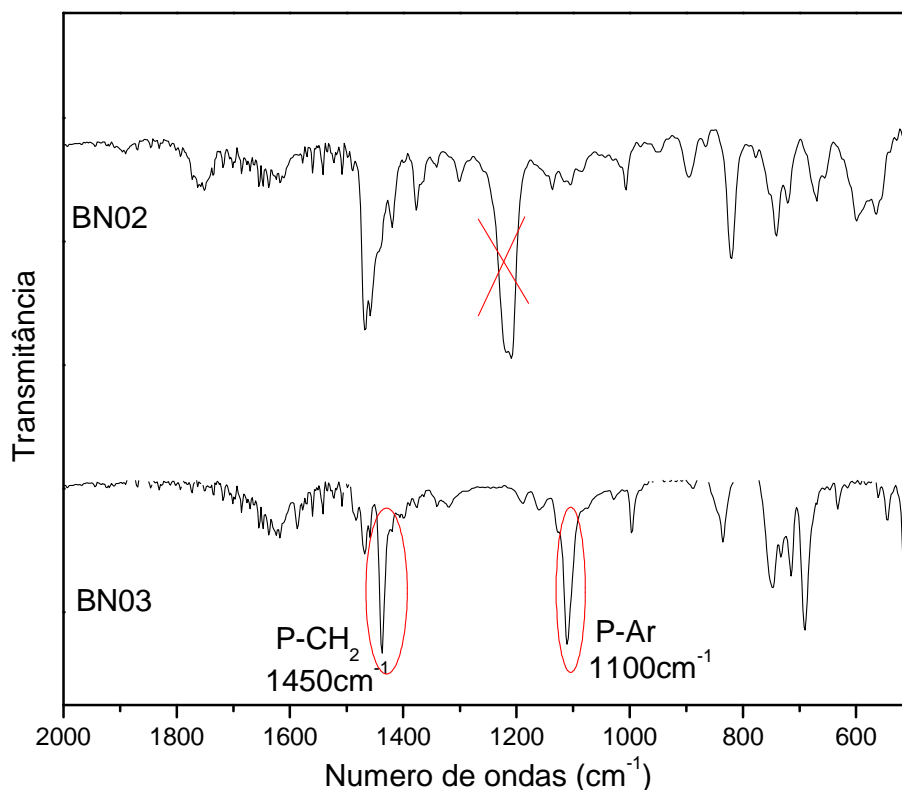
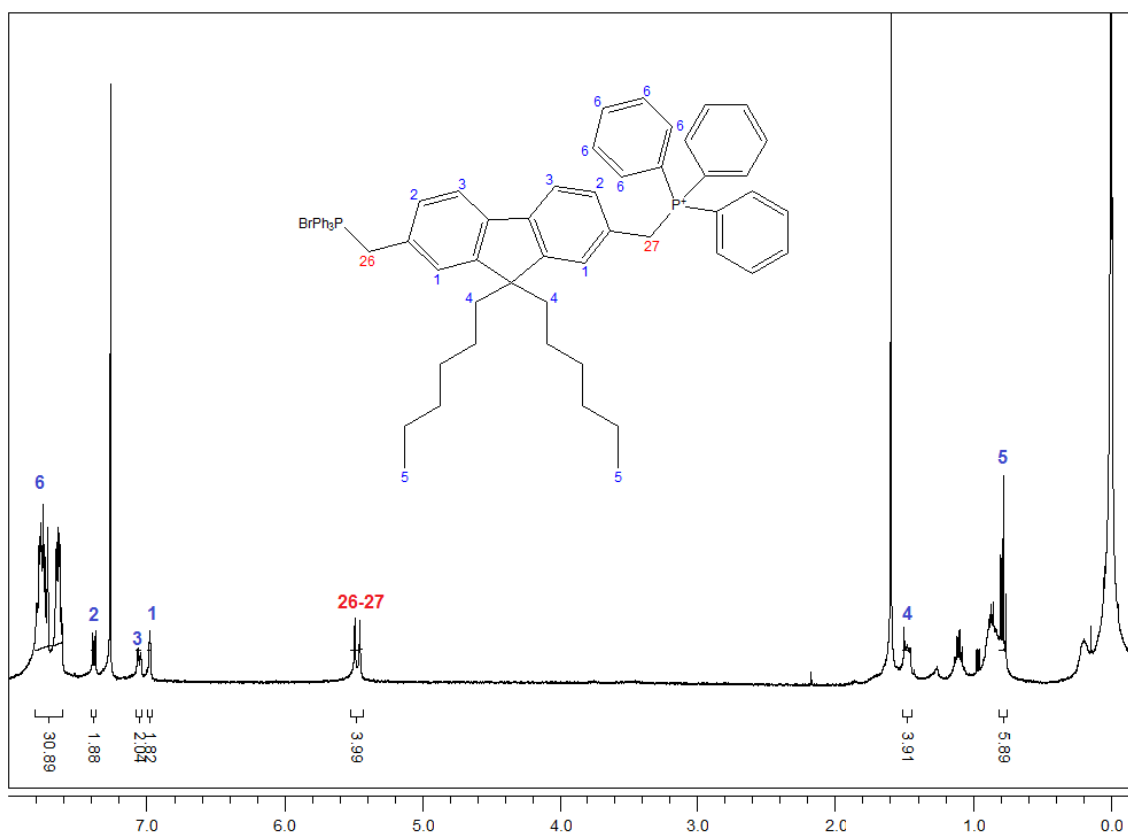


Figura 36 - Espectros de FTIR dos compostos BN02 e BN03.

A Figura 37, mostra o espectro de RMN de ^1H do composto BN03 adquirido em solução de clorofórmio deuterado com padrão de TMS fixado em 0 ppm. Todos os sinais foram correlacionados com os hidrogênios do composto e apresentados na Tabela 7, sendo o sinal 6 mais importante, pois refere-se aos hidrogênios do grupamento metiltrifenilfosfônio ligado ao fluoreno. A integração dos sinais revelou que quantidade de hidrogênios foi coincidente, comprovando a obtenção do sal de trifenilfosfônio do fluoreno alquilado.

Figura 37 – Espectro de RMN de ^1H do composto BN03Tabela 7 – Deslocamentos químicos de ^1H do composto BN03

Hidrogênio	δ ppm	Teórico	Experimental
6	7,61-7,80	m, 30H (CH aromático)	30,89
2	7,38	d, 2H (CH aromático)	1,88
3	7,03	d, 2H (CH aromático)	2,04
1	6,97	s, 2H (CH aromático)	1,82
26,27	5,47	m, 4H(P-CH ₂ -Ar)	3,99
4	1,45-1,50	m, 4H(CH ₂)	3,91
5	0,72-0,79	t, 6H (CH ₃ alifático)	5,89

Foi identificada a presença de água identificada pelo sinal em 1,6 ppm provavelmente da etapa de lavagem para retirada de DMF residual.

A Figura 38, mostra o espectro de RMN de ^{13}C onde todos os carbonos presentes foram identificados e colocados na Tabela 8.

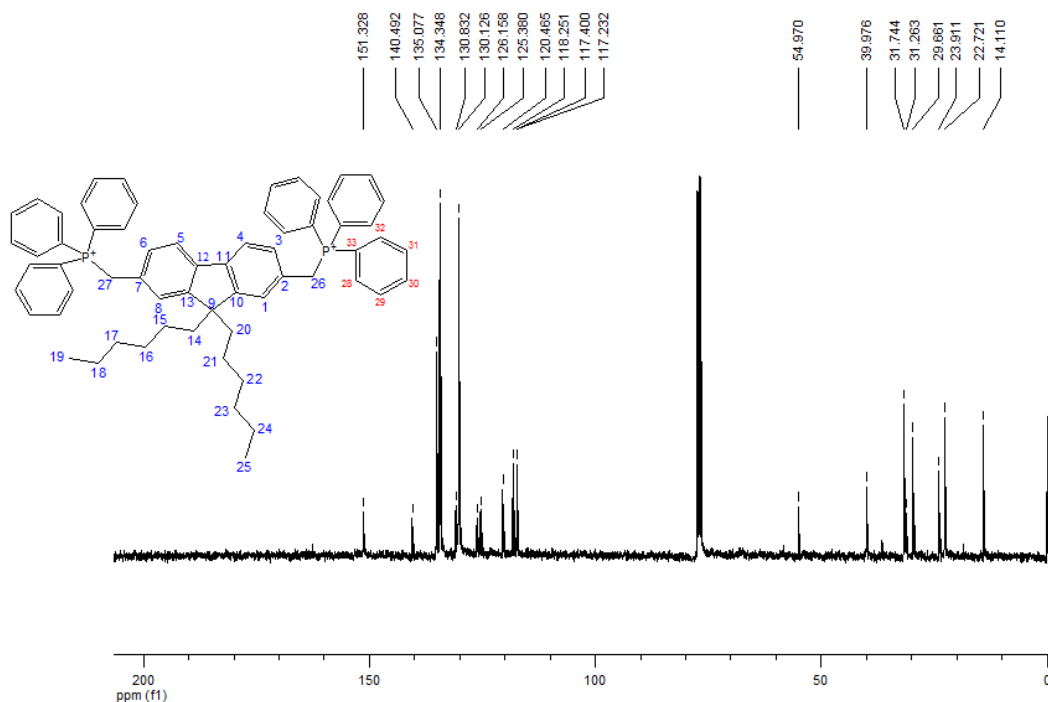


Figura 38 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto BN03

Tabela 8 – Deslocamentos químicos de ^{13}C do composto BN03

Index	δppm
10,13	151.328
2,7	140.492
11,12	135.076
33	134.347
28	130.831
32	130.126
1,8	126.158
30	125.380
3,6	120.464
4,5	118.250
29	117.400
31	117.232
14,20	54.969
26,27	39.976
17,23	31.743
16,22	31.262
15,21	29.661
18,24	23.910
19,25	22.721

Os carbonos 26 e 27 apresentam deslocamento em 39,796 ppm caracterizando a presença de carbonos ligados a aromáticos e a átomos de fósforo (Ar-CH₂-P) [57,59].

6.5. Caracterização dos Copolímeros

Nas policondensações de Wittig é importante a escolha de solventes apropriados para que os monômeros e a base catalizadora sejam solúveis e o polímero formado permaneça solúvel no meio reacional, pois a precipitação antecipada (enovelamento das cadeias) leva formação de polímeros de massas molares menores, uma vez que a cadeia enovelada, a aproximação dos monômeros é dificultada. O sal de fosfônio do fluoreno, tereftaldeído e o 2,5'-tiofenodicarboxialdeído são solúveis em clorofórmio, no entanto a base t-butoxido de potássio reage com o clorofórmio, por isso sua solubilização foi feita em etanol. Entretanto o polímero formado precipita em ambientes polares, frente a isso, uma mistura adequada de solventes foi utilizada, no caso 3:1 clorofórmio/etanol.

O mecanismo da polimerização é descrita na Figura 39 e ocorre em três etapas: a primeira etapa a base abstrai um dos hidrogênios da ílida de fósforo. Na segunda etapa, o carbânion gerado ataca o carbono da carbonila do segundo monômero, formando estruturas intermediárias chamadas de betaína e oxafosfetano. Na última etapa, as ligações C-P e C-O são quebradas formando uma ligação vinílica entre os monômeros e óxido de trifenilfosfina como subproduto. Estas ligações vinílicas podem ser de conformação cis ou trans [45].

Todos os polímeros sintetizados foram purificados conforme está descrito na parte experimental.

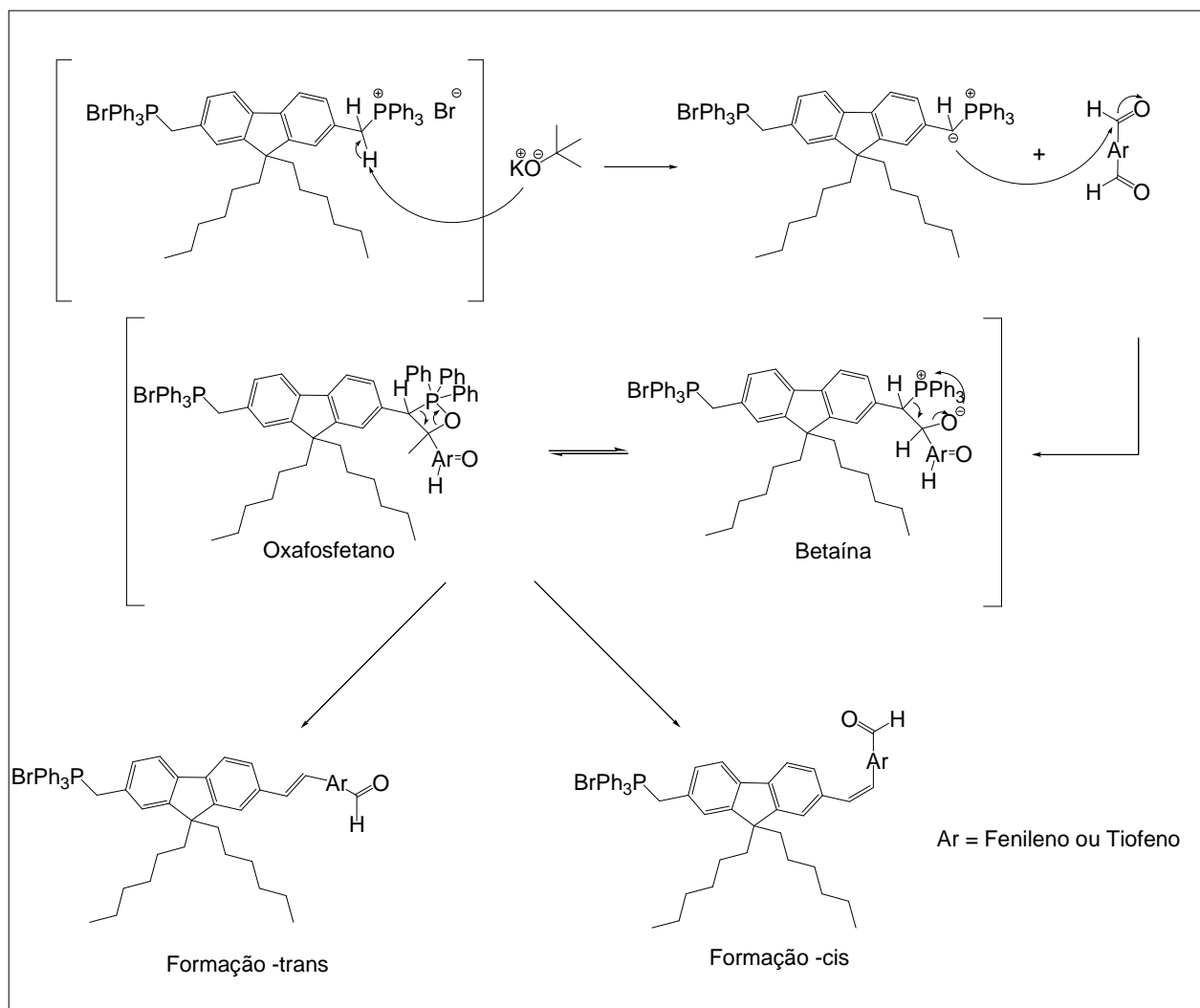
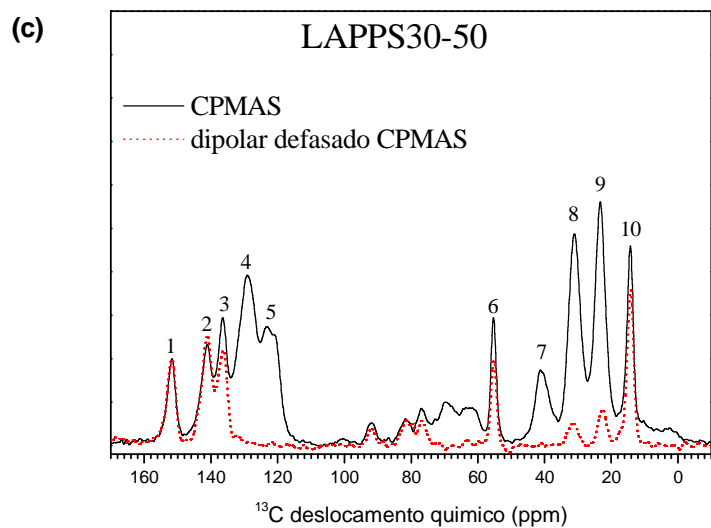
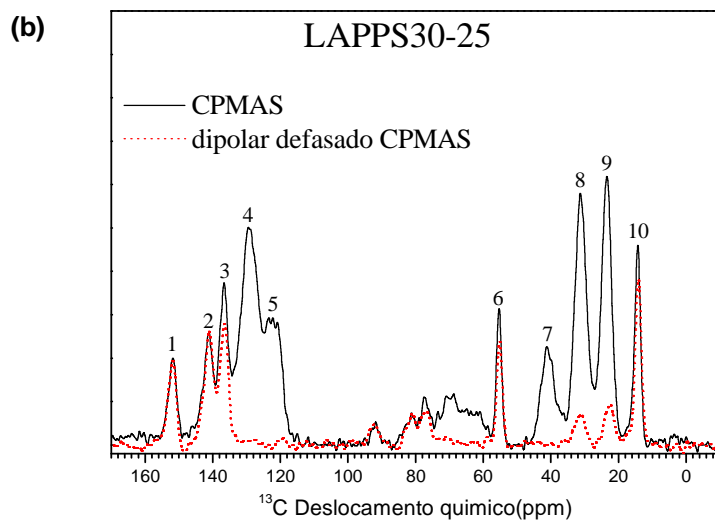
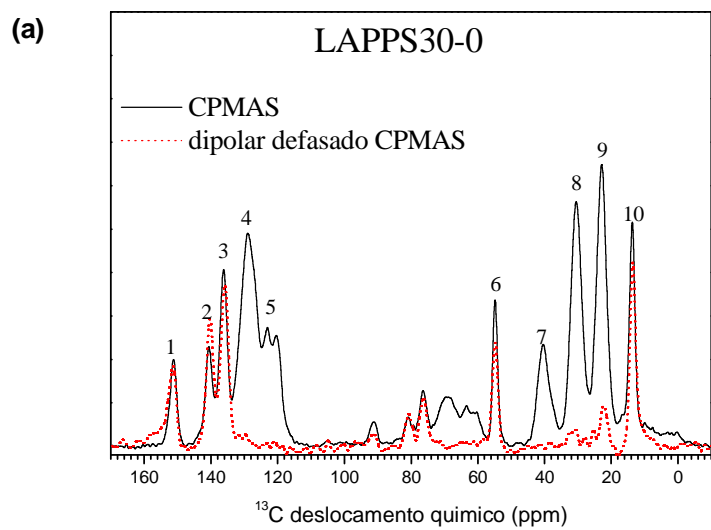


Figura 39 – Mecanismo de polimerização de Wittig

6.5.1. Caracterização estrutural e quantificação da composição dos copolímeros

Para a caracterização estrutural e quantificação do teor de tiofeno foi escolhida a técnica de RMN ^{13}C CPMAS no estado sólido por ter melhor resolução para materiais poliméricos. A Figura 40 mostra os espectros de RMN de ^{13}C CPMAS, Polarização Cruzada com Rotação de ângulo Mágico, dos copolímeros sintetizados LaPPS30-25 (b), LaPPS30-50 (c) e LaPPS30-75 (d), respectivamente, e os espectros do LaPPS30-0(a) e LaPPS30-100 (e), que foram feitos por medida de comparação.



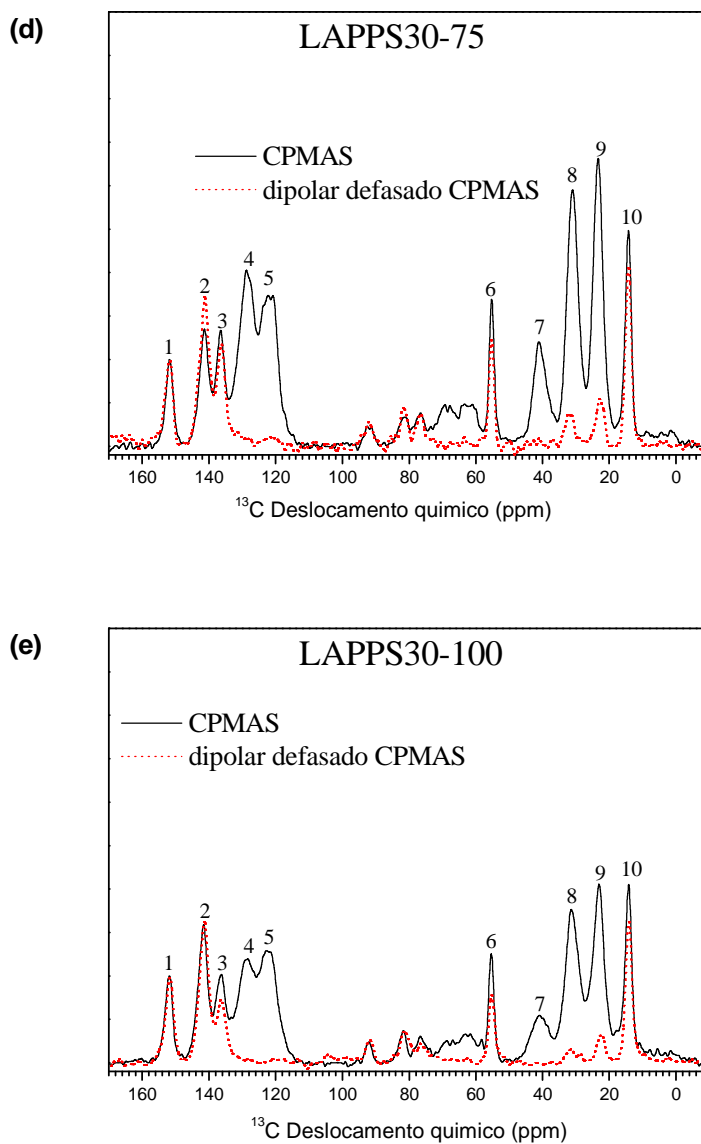


Figura 40 – Espectros de RMN de ¹³C CPMAS dos copolímeros LaPPS30-0 (a), LaPPS30-25 (b), LaPPS30-50 (c), LaPPS30-75 (d) e LaPPS30-100 (e).

Todos os carbonos presentes na estrutura genérica dos copolímeros (Figura 41) foram identificados e colocados na Tabela 9.

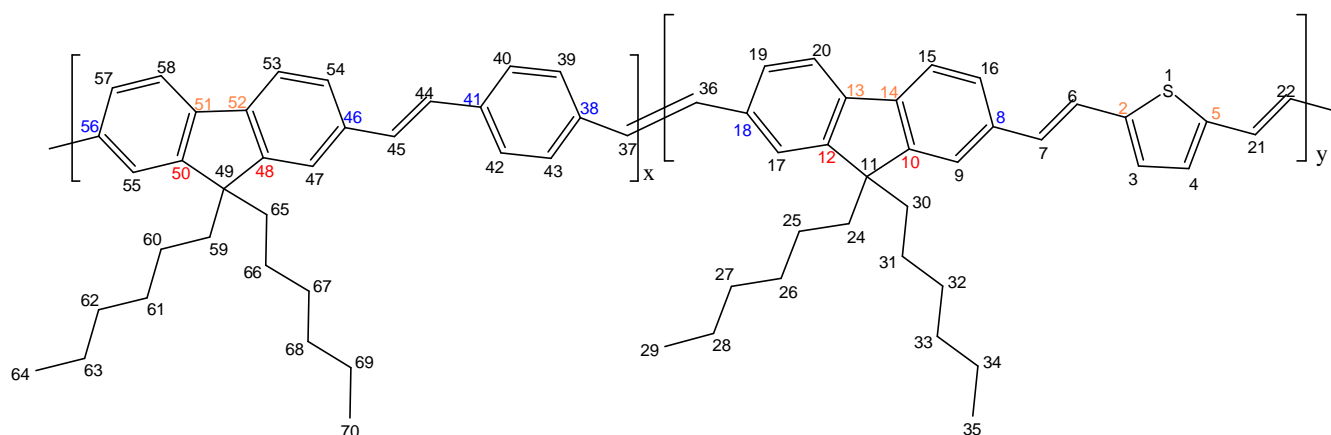


Figura 41 – Estrutura genérica dos copolímeros da série LaPPS30 com a identificação dos carbonos

Tabela 9 – Desloc. químicos de ^{13}C CPMAS e atribuições aos carbonos dos copolímeros

Sinais	Deslocamento químico (ppm)	Região de deslocamento (ppm)	Tipo de carbono	Atribuições				x/y
				Segmento x		Segmento y		
				Carbono	Qtde. de Carbonos	Carbono	Qtde. de Carbonos	
1	151.8	150-155	terciário	48,50	2	10,12	2	1:1
2	141.1	140-145	terciário	51,52	2	2,5,13,14	4	1:2
3	136.7	133-139	terciário	38,41,46,56	4	8,18	2	2:1
4	136.3	125-135	CH	39,40,42,43,47,54,55,57	8	3,4,9,16,17,19	6	4:3
5	128.9	115-125	CH	36,37,44,45,53,58	6	6,7,15,20,21,22	6	1:1
6	55.4	51-58	quaternário	49	1	11	1	1:1
7	40.8	35-45	CH ₂	59,65	2	24,30	2	1:1
8	31.2	27-34	CH ₂	60,61,66,67	4	25,26,31,32	4	1:1
9	23.2	20-26	CH ₂	62,63,68,69	4	27,28,33,34	4	1:1
10	14.2	13-15	CH ₃	64,70	2	29,35	2	1:1

De acordo com a Tabela 9, 2 carbonos no segmento X (fluoreno-fenileno) e 2 carbonos no segmento Y (fluoreno-tiofeno) contribuem igualmente para a intensidade do sinal 1, enquanto que o sinal 3 possui contribuições de 4 carbonos do segmento X e 2 carbonos do segmento Y. Como resultado, pode-se observar que quando o número de segmentos X aumenta, a intensidade do sinal 3 aumenta em relação a intensidade do sinal 1. Isso é claramente observado na Figura 40, mostrando que o número de segmentos X decai nas

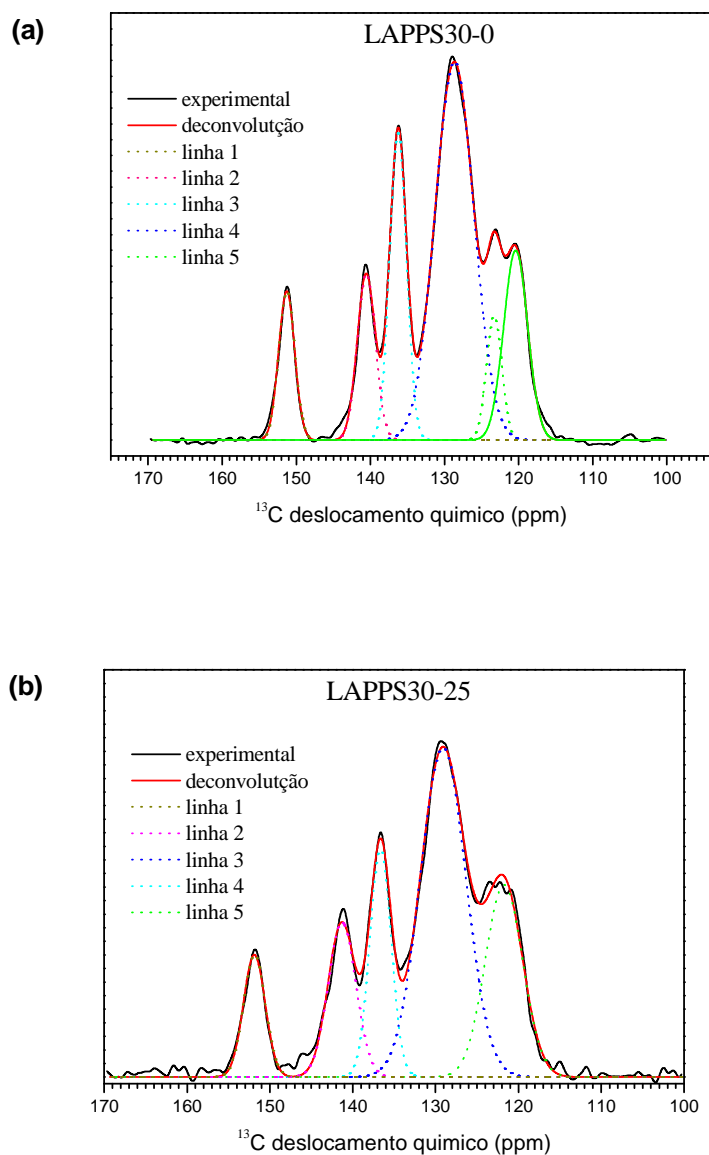
amostras LaPPS30-0>LAPPS30-25> LAPPS30-50 > LAPPS30-75 > LAPPS30-100. Além disso, o sinal 4 apresenta comportamento similar indicando a mesma tendência. Entretanto, sabe-se que devido a sua dependência com o acoplamento dipolar ^{13}C - ^1H do espectro, CPMAS não são verdadeiramente quantitativos no sentido de que as intensidades das linhas não são estritamente proporcionais ao número de carbonos nelas contido. Por isso, para obter um valor real da razão entre segmentos X e Y, é crucial comparar as intensidades dos sinais que surgem a partir do mesmo tipo de carbonos em ambos os segmentos, uma vez que o acoplamento dipolar é semelhante, e consequentemente, a eficiência de polarização cruzada (CP) é similar. Além disso, nos experimentos, pequenas variações na eficiência de polarização cruzada também são evitados com o uso da rampa de rádio frequência [60,61,62].

Como sinais de carbonos não protonados (não ligados a átomos de hidrogênio) são menos sensíveis à variação da eficiência de polarização cruzada e as atribuições serem bastantes confiáveis devido ao uso de espectros de defasagem dipolar CPMAS, as intensidades dos sinais 1, 2 e 3 são em grande parte, proporcionais ao número de carbonos por eles representados. Isso pode ser demonstrado no espectro do LaPPS30-100 onde os sinais 1 e 3 tem a mesma intensidade e ambos são devido a dois carbonos (C8 e C46; C10 e C48) não protonados da cadeia principal, como foi visto na Tabela 9. Nota-se que isso ocorre também para os carbonos CH dos sinais 4 e 5, os quais deveriam ser mais sensíveis a variação CP.

Além disso, a razão de segmentos X/Y pode ser relativa a intensidades dos sinais o que possibilita uma boa quantificação mesmo com uma pequena variação da eficiência CP de grupo para grupo. Portanto, com base no número de carbonos atribuídos aos sinais 1, 2 e 3, pode-se escrever para as intensidades (I_n) de sinais como,

$$\begin{aligned} I_1 &= \alpha(2x + 2y) \\ I_2 &= \alpha(2x + 4y) \\ I_3 &= \alpha(4x + 2y) \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} I_2 - I_1 &= \alpha 2y \\ I_3 - I_1 &= \alpha 2x \end{aligned} \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{I_3 - I_1}{I_2 - I_1} \quad \text{Equação (6)}$$

Para obter uma boa precisão na determinação das intensidades dos sinais, a região da cadeia principal (100-170 ppm) nos espectros apresentados na Figura 40, foram deconvoluídas usando formas de sinais gaussianos, e a intensidade dos sinais foram obtidas por integral. Cinco sinais gaussianos foram usados na deconvolução dos espectros que representam os sinais 1, 2, 3 (carbonos não protonados da cadeia principal) e 4,5 (carbonos protonados da cadeia principal). A Figura 41 mostra a região do espectro de CPMAS referentes a cadeia principal dos LaPPS30-0(a), LaPPS30-25(b), LaPPS30-50(c), LaPPS30-75(d) e LaPPS30-100(e), juntamente com as curvas gaussianas usadas nas deconvoluções.



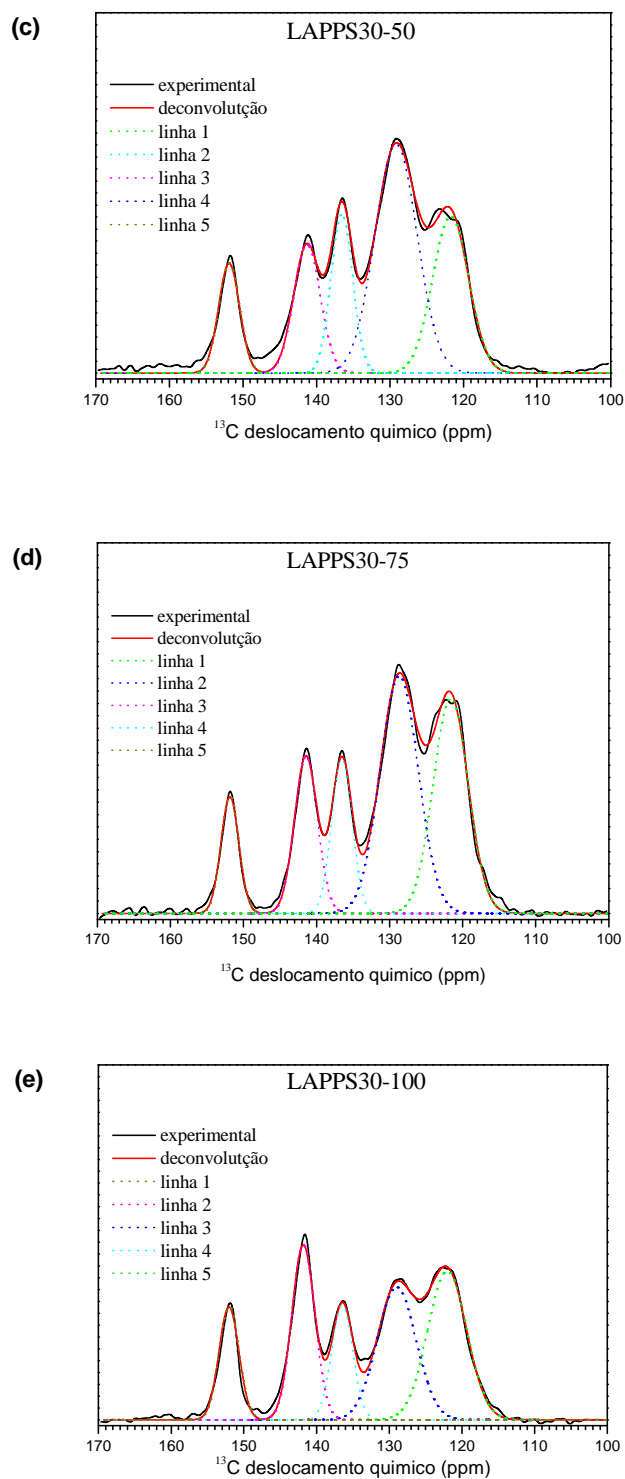


Figure 42 - Espectros de RMN ^{13}C CP-MAS deconvolvidos na região da cadeia principal dos copolímeros LaPPS30-0 (a), LaPPS30-25 (b), LaPPS30-50 (c), LaPPS30-75 (d) e LaPPS30-100 (e).

Através da Equação 6, as intensidades I_1 , I_2 , e I_3 correspondem a razão x/y bem como a porcentagem de segmentos x e y em cada copolímero, conforme mostra a Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados da quantificação da razão x/y dos copolímeros LAPPS30 através de RMN ^{13}C CPMAS no estado sólido.

Copolímero	I_1	I_2	I_3	x/y	% x exp.	% y exp.	% x teórico	% y teórico
LAPPS -30-0	1.00 ± 0.02	1.05 ± 0.02	2.1 ± 0.05	20 ± 5	95 ± 5	5 ± 5	100	0
LaPPS30-25	2.95 ± 0.05	4.7 ± 0.1	5.90 ± 0.1	1.6 ± 0.2	63 ± 3	37 ± 3	75	25
LaPPS30-50	3.30 ± 0.05	4.8 ± 0.1	4.9 ± 0.1	1.1 ± 0.2	52 ± 4	48 ± 4	50	50
LaPPS30-75	2.91 ± 0.07	5.0 ± 0.1	4.4 ± 0.1	0.6 ± 0.2	40 ± 4	60 ± 4	25	75
LaPPS30-100	3.40 ± 0.1	5.9 ± 0.05	3.5 ± 0.05	0.03 ± 0.03	3 ± 3	97 ± 3	0	100

Pode-se observar que o teor de segmentos Y no LaPPS30-25 é maior do que o esperado. O mesmo acontece com o teor de segmentos X no LaPPS30-75 sendo maior do que o esperado. Provavelmente isso ocorre por que não há diferença de reatividade entre o tereftaldeído (que dá origem ao segmento X) e o 2,5'-tiofenodicarboxaldeído (que dá origem ao segmento Y) porque ambas as carbonilas estão ligadas à estruturas aromáticas e planares, ou seja, ambas com ambiente químico muito próximos. Portanto, ao momento em que a base é adicionada, a reação acontece preferencialmente com o aldeído que estiver mais próximo do sal fosfina e vice-versa.

Além disso, pode-se dizer que o LaPPS30-25 tende a formar blocos de unidades X e o LaPPS30-75 tende a formar blocos de unidades Y, porque a razão da concentração dos monômeros tereftaldeído e 2,5'-tiofenodicarboxaldeído no meio reacional é de 3:1 e 1:3, respectivamente.

6.5.2. Caracterização térmica e determinação das massas molares

As medidas de massa molar obtidas por GPC e a caracterização térmica dos copolímeros, obtidas por DSC (ANEXO 1) e TGA (ANEXO 2), estão descritas na Tabela 11:

Tabela 11 – Resultados das análises térmicas e determinação das massas molares

	Tg* (°C)	Td** (°C)	Mn(gmol ⁻¹)	Mw(gmol ⁻¹)	Polidispersividade	Grau de polimerização***
LaPPS30-0	123,5	--	4800	10000	2,03	20
LaPPS30-25	107,5	450	6400	22000	3,40	45
LaPPS30-50	73,1	458	5000	10200	2,01	21
LaPPS30-75	108,3	463	8700	17000	1,95	35
LaPPS30-100	95,4	--	4500	7700	1,72	16

*transição vítrea; **onset da decomposição; ***valores aproximados

A análise dos valores obtidos para a transição vítrea (Tg), mostra que o LaPPS30-0 é o que apresenta a maior temperatura. Na medida em que o teor de meros Y (fluoreno-tiofeno) aumenta, a Tg diminui até a proporção de 50/50 de unidades X e Y e depois volta a aumentar. Esse comportamento pode ser explicado pelo efeito de empacotamento das cadeias, que dificulta a mobilidade segmental das cadeias. Nas cadeias do LaPPS30-0, que contém somente meros X (fluoreno-fenileno), o empacotamento é facilitado pela afinidade entre meros de mesma natureza. À medida que a inserção de meros Y acontece, o empacotamento entre meros de mesma natureza é dificultado e por isso o valor de Tg tem seu mínimo no copolímero LaPPS30-50. Ao passo em que o mero Y torna-se majoritário, o valor de Tg volta a aumentar pelo mesmo princípio. Comparando o LaPPS30-0 e LaPPS30-100, pode-se afirmar que o LaPPS30-0 é mais empacotado e de difícil separação de cadeias, conforme foi visto na literatura [25,63]. Outra explicação plausível leva em conta o volume livre de

cada estrutura. Provavelmente o LaPPS30-50 apresenta maior volume livre, logo, maior grau de liberdade segmental das cadeias, diminuindo, conseqüentemente, a temperatura da transição vítrea. Estas duas interpretações têm como base o encadeamento e a regularidade estrutural e estão relacionadas entre si. As análises termogravimétricas (TGA) apresentaram altas temperaturas de degradação, T_d , muito próximas entre os copolímeros: entre 450 e 463°C.

Os valores de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e a polidispersividade não apresentaram variação regular: O LaPPS30-50 apresentou o valor de M_w mais baixo, 10200 g/mol e o LaPPS30-25 apresentou a maior polidispersividade, 3,40. Entretanto, todas as massas molares dos copolímeros sintetizados apresentaram valores acima do previsto, levando-se em conta os dados da literatura [25,53,58].

O Grau de polimerização obtido através da massa molar ponderal média (M_w) dividida pela massa de uma unidade repetitiva, os copolímeros apresentaram valores médios de 45 unidades repetitivas para o LaPPS30-0, 21 unidades repetitivas para o LaPPS30-50 e 35 unidades repetitivas para o LaPPS30-75.

6.5.3. Voltametria cíclica

No voltamograma, através do *onset* do potencial de oxidação (E_{ox}) de cada polímero, o nível de energia HOMO foi obtido e corrigido para vácuo através da equação empírica:

$$E_{HOMO} = E_{ox} + 4,4 \text{ eV} \quad \text{Equação (7)}$$

O LUMO, E_{red} , foi estimado através da equação abaixo:

$$E_{red} = E_{ox} - E_g \quad \text{Equação (8)}$$

Onde E_g é a lacuna energética, estimada pelo valor do *onset* do espectro de absorção em filme e convertido para elétron-volts pela equação de Tauc[64]:

$$E_g = 1240/\lambda \quad \text{Equação (9)}$$

Os valores de HOMO, LUMO e Lacuna energética (E_g) obtidos por voltametria cíclica dos copolímeros estão demonstrados no diagrama dos níveis de energia (Figura 43) abaixo:

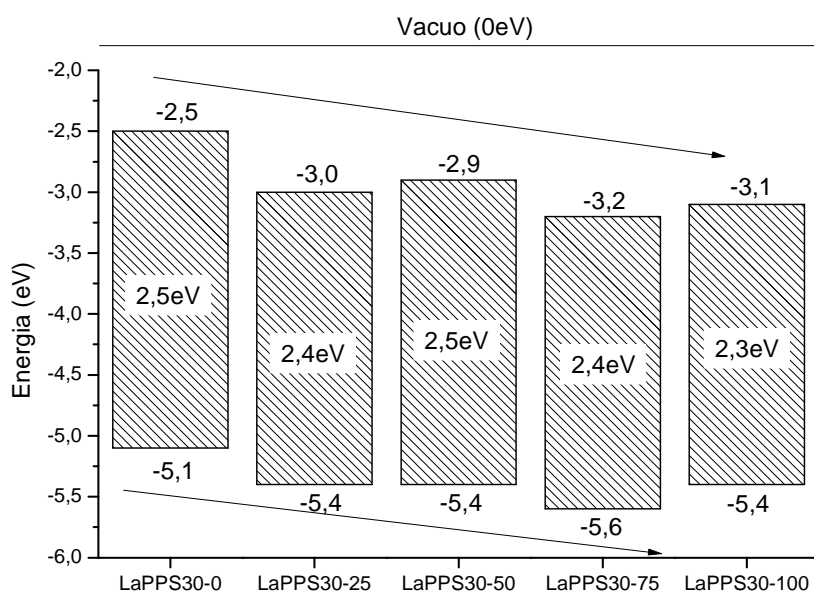


Figura 43 – Diagrama dos níveis de energia HOMO e LUMO dos copolímeros.

Observa-se que os níveis de HOMO e LUMO apresentaram variação sistemática em relação a composição dos copolímeros, sendo o LaPPS30-75 como o menor valor de HOMO. No entanto, é reportado que polímeros contendo fluoreno são bons transportadores de buracos para dispositivos porque apresentam baixos valores de HOMO. Geralmente o HOMO de polifluorenos estão na faixa de -5,0 a -5,8eV [65,66], faixa em que todos os copolímeros estão presentes.

Além disso, os valores obtidos de HOMO e LUMO para os copolímeros são próximos aos valores encontrados para copolímeros contendo fluoreno e tiofeno intercalados por vinilas [67].

7. Propriedades Fotofísicas

Os estudos fotofísicos foram fundamentados na espectroscopia eletrônica de absorção, espectroscopia eletrônica de emissão, rendimento quântico, espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo e eletroluminescência, os quais foram divididos nos tópicos a seguir.

Para facilitar a visualização dos espectros nas Figuras, os copolímeros foram representados por cores pré-definidas: LaPPS30-0 preto; LaPPS30-25 azul; LaPPS30-50 verde; LaPPS30-75 amarelo e LaPPS30-100 vermelho.

7.1. Fotoluminescência

O estudo de fotoluminescência foi baseado na espectroscopia de absorção e emissão dos copolímeros em soluções com diferentes concentrações usando clorofórmio como solvente e em filmes, nos quais os copolímeros foram depositados por *spin-coating* em substratos de vidro.

As soluções foram preparadas em concentrações de 10^{-3} a 10^{-7} mol/L,. Concentrações 10^{-3} e 10^{-4} ultrapassaram os limites de detecção dos

equipamentos e a concentração 10^{-7} mol/L não atinge o mínimo de detecção, e os resultados relativos a estas não estão apresentados.

Os filmes foram preparados por spin-coating com soluções de concentração 10mg/mL a gotejados sobre placas de vidro em rotação de 800rpm.

7.1.1. Absorções

A Figura 44 abaixo mostra os espectros de absorção dos copolímeros adquiridos em concentrações 10^{-5} e 10^{-6} mol/L.

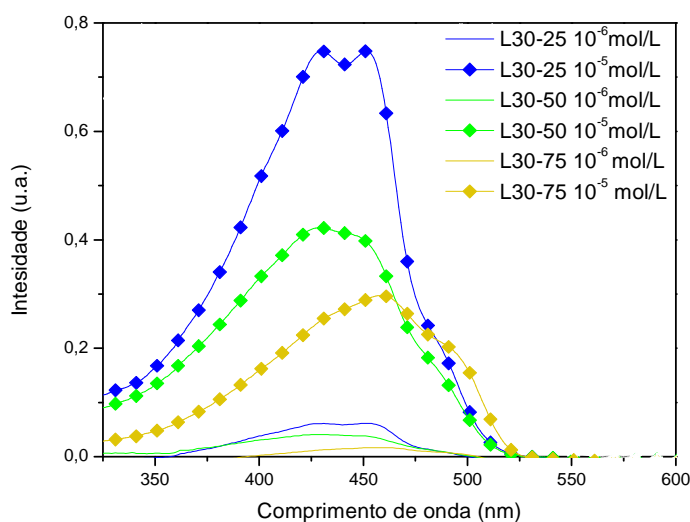


Figura 44 - Espectros de absorção dos copolímeros adquiridos em solução de concentrações 10^{-5} (linha/losango) e 10^{-6} mol/L (linha contínua).

Os espectros do LaPPS30-25 e LaPPS30-50 apresentaram três bandas de absorção, picos 430nm e em 450nm, e um pequeno ombro em 488nm. Não houve deslocamento das bandas em relação à concentração.

Os espectros do LaPPS30-75 apresentaram uma banda de absorção em 460nm e um ombro em 490nm, sem apresentar deslocamentos em função da concentração.

Comparando os espectros dos três copolímeros na mesma concentração, pode-se notar que o aumento do teor de tiofeno nos copolímeros diminui a absortividade do material e há um deslocamento para a região do vermelho (deslocamento batocrômico).

A Figura 45 a seguir mostra os espectros dos copolímeros em solução 10^{-5} mol/L normalizados.

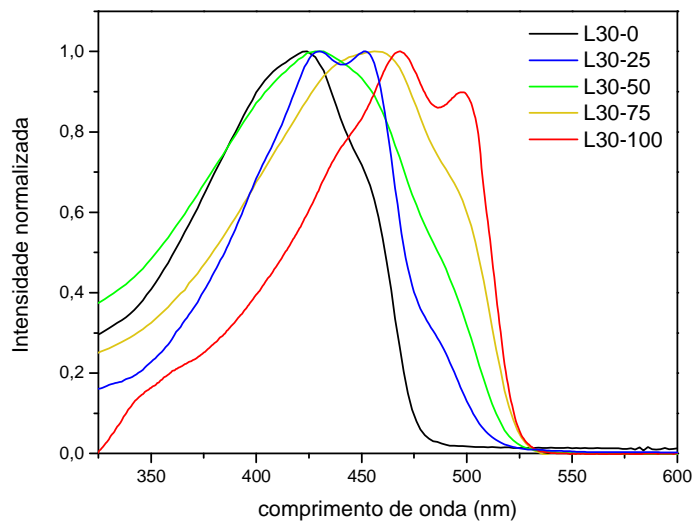


Figura 45 - Espectros de absorção em solução 10^{-5} mol/L normalizados.

Podem-se observar dois fenômenos na Figura 45: o aumento do teor de tiofeno ocasiona um deslocamento para o vermelho das bandas de absorções majoritárias e um surgimento de uma banda em 500nm. Ambos os fenômenos ocorrem de forma gradativa e seguem a sistemática das composições estabelecidas durante a síntese.

O mesmo acontece com o espectro de absorção no estado sólido (Figura 46). Há um deslocamento gradativo para o vermelho com o aumento do teor de tiofeno nas cadeias poliméricas. Em comparação com os espectros em

solução, pode-se notar um pequeno deslocamento hipsocrômico (em direção a regiões mais energéticas) para todos os copolímeros. Isso sugere que em filme há obstáculos estéricos que levam a diminuição do tamanho da conjugação. A falta de resolução das estruturas vibrônicas nos filmes pode ser explicado pela agregação no estado sólido e também pela desordem conformacional produzindo diferentes tamanhos de conjugação efetiva com diferentes energias de absorção.

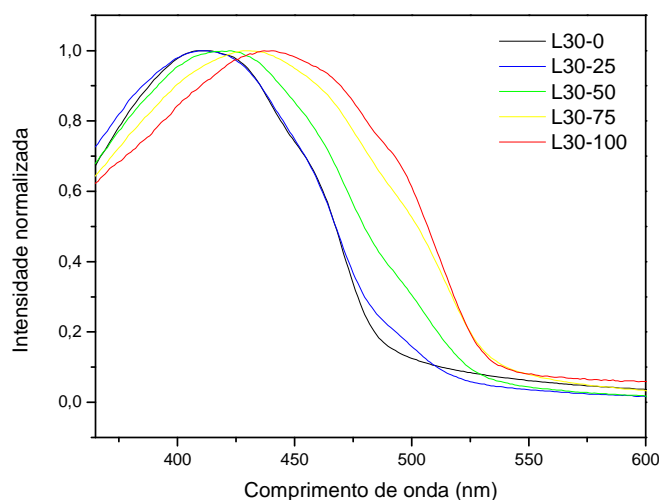


Figura 46 – Espectros normalizados de absorção em filme dos copolímeros.

Para o cálculo de absorvidade molar foi usada a equação de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Equação (10)}$$

Onde, A é o valor da intensidade de absorção dada pelo equipamento, ε é a absorvidade molar, b é o caminho ótico e c é a concentração. Como o valor de absorvidade molar dada por somente uma concentração pode não condizer com o valor real, foi necessário a construção de uma curva de calibração onde o ε é o coeficiente angular da equação abaixo.

$$\varepsilon = b \frac{\Delta A}{\Delta c} \quad \text{Equação (11)}$$

Portanto, foram preparadas soluções em clorofórmio nas concentrações de $3 \cdot 10^{-6}$; $6 \cdot 10^{-6}$; $10 \cdot 10^{-6}$; $25 \cdot 10^{-6}$; $50 \cdot 10^{-6}$ e $75 \cdot 10^{-6}$ mol/L para cada copolímero. Os Valores de absorvidade molar dos copolímeros e o desvio padrão estão dispostos na Tabela 12, a seguir.

Tabela 12 – Valores de absorvidade molar dos copolímeros

Copolímero	Abs. molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
LaPPS30-0	44859	± 471
LaPPS30-25	43616	± 301
LaPPS30-50	31235	± 299
LaPPS30-75	32027	± 298
LaPPS30-100	44123	± 635

Observa-se que a absorvidade dos materiais decaem com o aumento do teor de tiofeno na estrutura do polímero até o mínimo de $32.027 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para o LaPPS30-50. A inserção de um heteroátomo na estrutura ressonante ocasiona a conversão de transições $\pi\text{-}\pi^*$ em transições $n\text{-}\pi^*$ que são responsáveis por baixas absorvidades molares. No entanto, com quantidades majoritárias de unidades fluoreno-tiofeno na estrutura, as absorvidades voltam a aumentar.

7.1.2. Fluorescência

Para a obtenção dos espectros de emissão, os copolímeros foram excitados em seus respectivos máximos de absorção, definidos pelos espectros correspondentes. Os espectros de fluorescência em solução não normalizados dos copolímeros sintetizados estão representados na Figura 47.

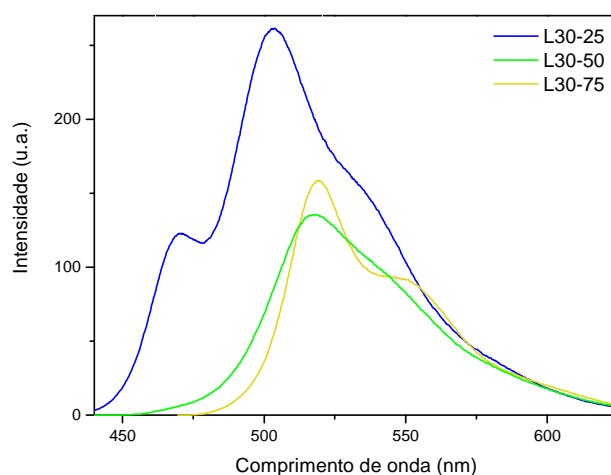


Figura 47 – Espectros de emissão não normalizados em solução 10^{-5} mol/L.

Analisando as intensidades dos espectros, nota-se uma diminuição de emissão ao passo que o teor de tiofeno aumenta nos copolímeros. Similar ao que ocorre na absorção, as unidades tiofeno não são bons centros emissores de luz porque a presença do átomo de enxofre, um supressor natural de emissão [68], diminui o decaimento radiativo $\pi-\pi^*$, substituindo por transições do tipo $n-\pi^*$ que possuem emissões pouco intensas.

A Figura 48 abaixo, mostra os espectros de emissão em solução 10^{-5} mol/L normalizados.

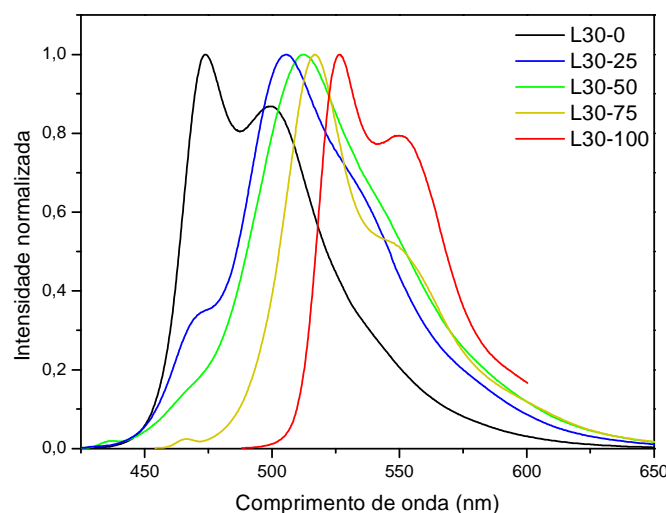


Figura 48 – Espectros normalizados de emissão em solução 10^{-5} mol/L.

À medida que o teor de tiofeno aumenta, os seguintes efeitos são observados: a primeira banda desaparece gradativamente, desaparecendo quase completamente no espectro do LaPPS30-75; a segunda banda desloca-se para o vermelho e a terceira aumenta de intensidade gradativamente e também desloca-se para o vermelho. No espectro do LaPPS30-0, nota-se uma estrutura vibrônica bem definida com duas componentes de emissão: uma componente com banda 0-0 em 470nm e banda 0-1 em 499nm; e outra componente responsável pela cauda estendida. Os copolímeros LaPPS30-25 e LaPPS30-50 mostram duas componentes, uma componente fraca em 480nm e outra componente de maior intensidade centradas em 505nm e 512nm, respectivamente. O LaPPS30-75 também apresenta duas componentes, uma em 516nm e outra em 548nm, sendo que esta segunda componente torna-se mais resolvida no copolímero LaPPS30-100, com bandas 0-0 em 526nm e banda 0-1 em 550 nm.

É usual a observação de uma única emissão em polímeros contendo mais de um centro emissor devido a processos de transferência de energia ou transferência de energia para decaimentos não-radiativos, que nesses casos, são muito eficientes. A presença de duas bandas de emissão nesses copolímeros indica que há um impedimento estrutural que inibe, em parte, o

processo de transferência de energia de grupamentos mais energéticos para outros menos energéticos. Além disso, a emissão dos segmentos X (fluoreno-fenileno) apresenta ampla sobreposição espectral com os segmentos (fluoreno-tiofeno), sendo essa uma das razões para a ocorrência do processo de transferência de energia. Como as estruturas LaPPS30-25 e LaPPS30-50, apresentam as emissões dos segmentos X e Y, assume-se que apenas parte do processo de transferência de energia não-radiativa intramolecular está ocorrendo. Ainda, a migração de energia de estados mais energéticos (fluoreno-fenileno) para estados menos energéticos (fluoreno-tiofeno) podem ocorrer por migração intramolecular a longa distância (tipo *hopping*). Portanto, em presença destas duas bandas de emissão, considera-se que algo está bloqueando a conjugação e diminuindo as possibilidades de transferência energética. A Figura 49 ilustra a cor de emissão dos copolímeros em luz ambiente (a) e sob luz UV 365nm(b).

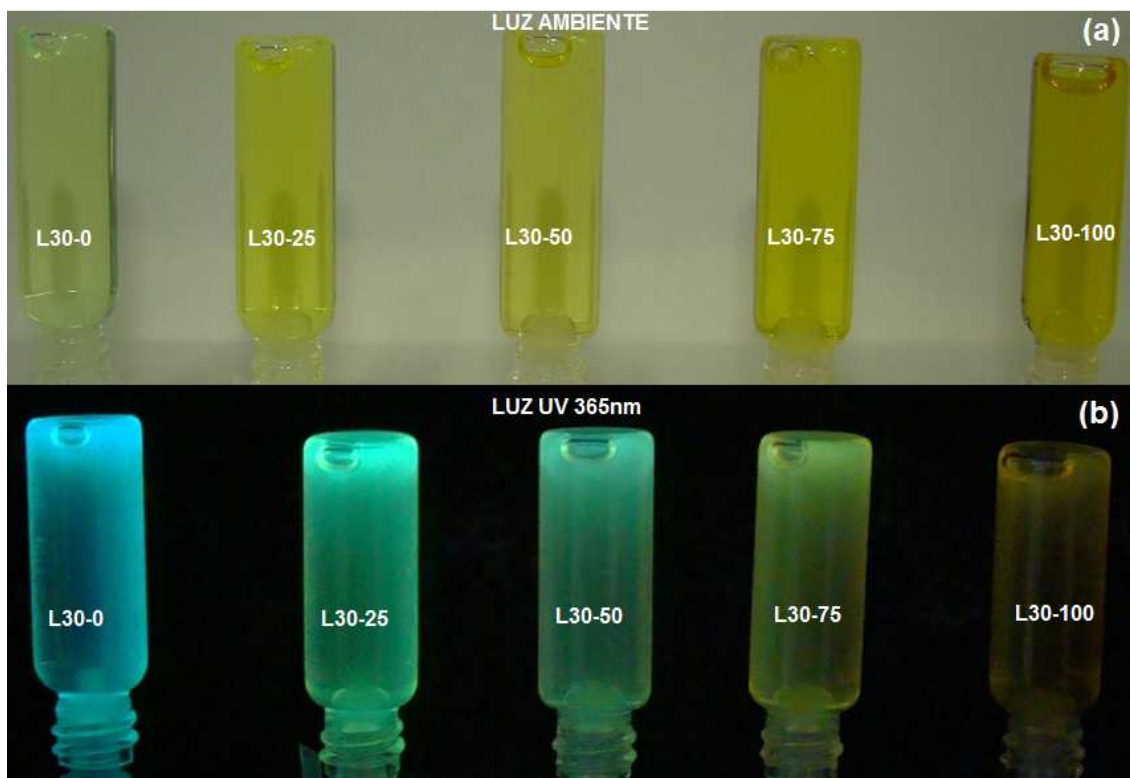


Figura 49 – Ilustração da cor de emissão dos copolímeros em solução de CHCl_3 sob luz ambiente (a) e sob luz UV 365nm(b).

A Figura 50 apresenta os espectros de emissão no estado sólido para os copolímeros.

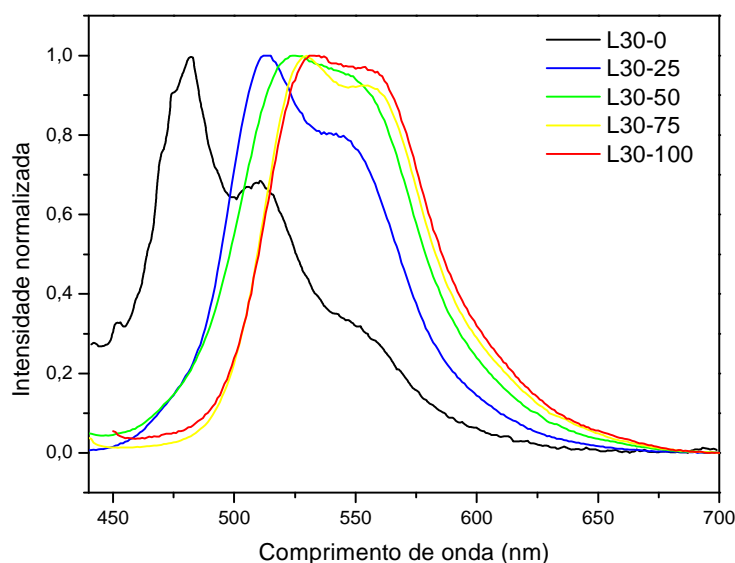


Figura 50 – Espectros normalizados de emissão em filme.

Ao analisar os espectros acima, observa-se que o LaPPS30-0 apresenta três bandas de absorção, um pico em 482nm, outro em 512nm e uma cauda estendida. Semelhante ao que acontece em solução, a primeira banda de emissão desaparece completamente ao momento que 25% das unidades repetitivas contém tiofeno, indicando que há uma eficiente migração de energia; a segunda banda de emissão torna-se majoritária e a terceira banda de emissão é gradativamente intensificada com o aumento do teor de tiofeno. Em comparação com os espectros em solução, todos eles apresentam deslocamento batocrômico e não são imagens especulares dos espectros de absorção no estado sólido. Além disso, todos os espectros apresentam caudas estendidas, características de bandas de estados agregados, principalmente no estado sólido.

Colocando os valores máximos dos comprimentos de onda para espectros de absorção e emissão em soluções e em filmes na Tabela 13, observa-se que os valores de emissão do LaPPS30-0 e os valores de absorção do LaPPS30-100 coincidem na região do espectro. Essa sobreposição espectral, teoricamente, deveria favorecer a transferência de energia das unidades fluoreno-fenileno para as unidades fluoreno-tiofeno nos copolímeros

intermediários e como consequência, a emissão observada deveria ser somente do bloco fluoreno-tiofeno. No entanto, isso não acontece e o que se observa é um gradativo deslocamento para o vermelho.

Tabela 13 – Valores dos máximos de comprimento de onda.

λ_{\max} (nm)	Abs λ_{\max} (nm), 10^{-5}molL^{-1}	Abs λ_{\max} (nm), sólido	PL λ_{\max} (nm), 10^{-5}molL^{-1}	PL λ_{\max} (nm), sólido
LaPPS30-0	424	410	477,499	482,512
LaPPS30-25	430, 453	412	480,505	512
LaPPS30-50	430	423	480,512	526
LaPPS30-75	460	431	516,548	530
LaPPS30-100	468,497	440	526,550	533

7.1.3. *Rendimento quântico*

O cálculo de rendimento quântico (Φ_F) foi feito com base na equação (4) usando soluções de concentração 10^{-5}mol/L em diclorometano para os copolímeros e para o padrão 9,10-difenilantraceno. Os valores obtidos estão na Tabela 14:

Tabela 14 – Dados obtidos para o cálculo de rendimento quântico

	A	$\int I$	Φ_F (%)
LaPPS30-0	-	-	88*
LaPPS30-25	0,7895	21451	85
LaPPS30-50	0,6845	9223	24
LaPPS30-75	0,4277	4271	33
LaPPS30-100	-	-	50*
9,10-difenilantraceno	0,177	22600	90*

*Valores obtidos da literatura [25,58]

Observando os valores de rendimento quântico, nota-se que os valores decaem com o aumento da quantidade de unidades tiofeno até a proporção 50/50 e depois voltam a aumentar. Uma explicação para o decréscimo do rendimento quântico é a ação supressora do tiofeno devido à presença de $n-\pi^*$ na unidade de tiofeno, já citado anteriormente. No entanto o LaPPS30-50, apresenta menor valor e isso concorda com a seguinte hipótese: considerando o LaPPS30-25, os blocos de segmento fluoreno-fenileno (x) provavelmente são menos afetados pela supressão da emissão causada pelo tiofeno, por que este está em regiões periféricas ao bloco. Considerando o LaPPS30-75, onde há blocos de fluoreno-tiofeno (y), o fator de supressão é minimizado, uma vez que a estrutura ressonante entre meros de mesma natureza é favorecida, logo isso acarreta em maior emissão. Portanto, o LaPPS30-50 onde teoricamente as unidades x e y são alternadas, a supressão é mais efetiva. Além disso, estes resultados seguem o mesmo comportamento da absorvidade molar (Figura 51).

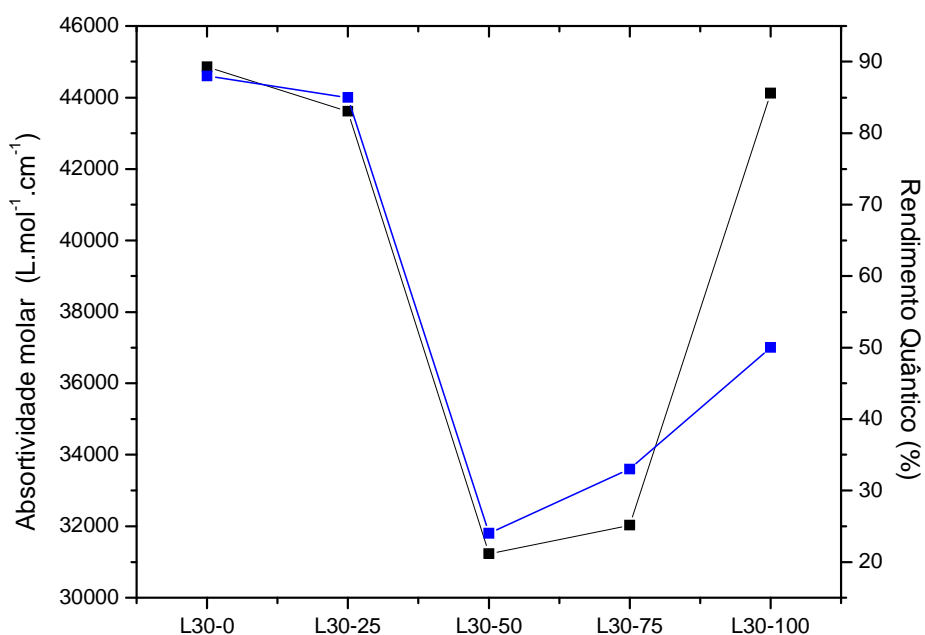


Figura 51 – Comparação entre absorvidade molar (linha em preto) e o rendimento quântico (linha em azul) dos copolímeros.

7.1.4. Fluorescência resolvida no tempo em soluções

As medidas de tempo de vida de fluorescência foram feitas para todos os copolímeros em solução de clorofórmio 10^{-4} mol/L e analisados usando funções exponenciais. Todas as amostras foram excitadas a 350nm (ANEXO 3). Primeiramente, é apresentado o decaimento de todas as bandas de emissões de cada polímero. Isso permite avaliar o comportamento fotofísico de cada material.

A Tabela 15 apresenta os valores de decaimento para os copolímeros. O decaimento do LaPPS30-0 em $\lambda_{em} = 457$ nm é biexponencial (dois tempos de vida) com um componente rápido $\tau_{1FL} = 1.02 \pm 0.01$ ns (85%), valor coerente com os encontrados na literatura para polifluorenos, entre 0.2 a 1.0 ns [53,69]. O outro componente lento com $\tau_{2FL} = 2.33 \pm 0.07$ ns (15%) sugere a interação entre as cadeias, indicando a presença de formas agregadas.

O decaimento biexponencial também pode ser observado para o LaPPS30-25 e LaPPS30-50, com um componente rápido em aproximadamente 1ns (com grande contribuição) e um componente lento, cerca 2-3ns. O LaPPS30-75 e o LaPPS30-100 têm decaimentos monoexponenciais (apenas um tempo de vida), com tempos de vida muito similares: $\tau_{FL} = 1.02 \pm 0.01$ ns e $\tau_{FL} = 1.18 \pm 0.03$ ns, respectivamente. Quando são comparados os decaimentos com os perfis dos espectros de emissão, nota-se que os decaimentos do LaPPS30-25 e do LaPPS30-50 são similares aos do LaPPS30-0, porque são biexponenciais, apresentam valores próximos e apresentam espectros alargados, o que torna o LaPPS30-75 semelhante somente ao LaPPS30-100. Portanto, pode se considerar que os três copolímeros sintetizados têm diferentes distribuições de segmentos: nos LaPPS30-25 e LaPPS30-50 os segmentos fluoreno-fenileno estão apenas transferindo parcialmente as suas energias para os segmento fluoreno-tiofeno (como visto na fluorescência), ainda, provavelmente se organizam em segmentos hábeis a se agregarem, originando tempos de vida longos. Por outro lado, no LaPPS30-75, os segmentos fluoreno-fenileno transferem energia para o segmento fluoreno-

tiofeno com eficiência, pois este apresenta somente um decaimento similar ao LaPPS30-100.

Tabela 15 – Tempos de vida dos copolímeros em soluções 10^{-4} mol L⁻¹ em clorofórmio.

Copolímeros	λ_{em}	τ_1 (ns)	Rel %	τ_2 (ns)	Rel %	χ^2
LaPPS30-0	475	1.02 ± 0.01	85	2.33 ± 0.07	15	1.238
LaPPS30-25	475	1.33 ± 0.04	88	3.6 ± 0.3	12	1.016
	500	1.31 ± 0.03	89	3.7 ± 0.3	11	1.034
	527	1.19 ± 0.04	80	3.0 ± 0.2	20	1.019
LaPPS30-50	475	0.86 ± 0.03	75	2.29 ± 0.07	25	1.043
	500	0.86 ± 0.03	76	1.99 ± 0.07	24	1.143
	527	0.72 ± 0.05	60	1.89 ± 0.05	40	1.098
	550	1.20 ± 0.03	88	3.2 ± 0.2	12	1.102
LaPPS30-75	527	1.02 ± 0.01	100			1.114
	550	1.18 ± 0.01	100			1.163
LaPPS30-100	527	1.08 ± 0.05	100			1.081
	550	1.18 ± 0.03	100			0.933

Para demonstrar a possibilidade de haver agregação no LaPPS30-50, foram feitas medidas monitorando o comprimento de 550nm. Sob essa condição, o LaPPS30-50 tem o tempo de vida similar ao LaPPS30-0 e ao LaPPS30-25 (cerca de 2,3-3,5ns). Nessa mesma condição o LaPPS30-75 e o LaPPS30-100 emitem somente em um tempo de vida similar $\tau_{FL} = 1.18 \pm 0.03$ ns.

Um segundo aspecto a ser analisado é a transferência de energia. Se está ocorrendo alguma transferência do segmento fluoreno-fenileno para o segmento fluoreno-tiofeno, o tempo de vida do componente rápido poderia diminuir. Assim, comparando os tempos de vida do componente rápido do LaPPS30-25 e LaPPS30-50 em diferentes comprimentos de onda de emissão, 475 nm, 500 nm, 527 nm, verifica-se que em todos eles o decaimento do

LaPPS30-50 é mais rápido do que o LaPPS30-25 nos mesmos comprimentos de onda, o que indica que o processo de transferência de energia não-radiativa pode ser mais favorável para o LaPPS30-50 do que para o LaPPS30-25.

7.1.5. Fluorescência resolvida no tempo em filmes

O decaimento de fluorescência de todos os filmes foi feito e analisado usando funções exponenciais. Novamente, todos os polímeros foram excitados em 350nm (ANEXO 4). Assim como foram feito para as soluções, os experimentos foram feitos usando todas as bandas de emissão dos espectros de fotoluminescência e estes foram comparados com os tempos de vida nas soluções. O decaimento do LaPPS30-0 em 514nm é biexponencial e com um componente rápido em $\tau_{1FL} = 0.95 \pm 0.03 \text{ ns}$ (85%) e um componente lento em $\tau_{2FL} = 4.7 \pm 0.02 \text{ ns}$ (15%) (Tabela 16). Os comprimentos de onda de emissão em filme são deslocados para o vermelho (514 nm, 525 nm, 550 nm e 562nm) em relação às emissões em solução e são mais rápidos, indicando que estes sistemas emitem de estados mais relaxados. Além disso, o componente mais lento tem maior contribuição para a emissão, sugerindo que este componente possa ser proveniente de agregados no estado fundamental ou de excímeros. O Decaimento do LaPPS30-25 é biexponencial e diferente dos outros filmes, independente do comprimento de emissão monitorado. O componente rápido contribui com 90% para a fluorescência e o componente lento, com decaimento em torno de 12-15ns contribui com 10%. O segundo componente é muito mais lento em relação aos decaimentos observados em solução. A escala desse componente é típico de emissão de agregado/excímero, o que condiz com a banda em 545nm alargada e deslocada para o vermelho.

Decaimentos biexponenciais são observados para os LaPPS30-50 e LaPPS30-75 apenas quando analisados em comprimentos de onda maiores. Para comprimentos de onda menores (514nm e 525nm), os decaimentos são monoexponenciais e mais rápidos do que em solução. Isso indica que duas espécies estão contribuindo para a emissão: uma mais isolada, mas

interagindo no estado sólido (o decaimento é mais rápido do que em solução, indicando que o processo de transferência de energia está ocorrendo com maior eficácia) e outra é mais agregada, com grande contribuição quando é feito o experimento em comprimentos de onda maiores.

Para todos os materiais, o decaimento coletado em $\lambda_{em} = 562\text{nm}$, apresentou um componente com tempo de vida variando entre 7,7 a 13,8ns. Sugerindo que uma agregação eficiente está ocorrendo. Observando o espectro de fluorescência, um deslocamento batocrômico das bandas de alta intensidade para todos os copolímeros, ao qual podem ser atribuídos a excímeros ou espécies agregadas no estado fundamental, com base nos tempos de vida. Considerando isso, o espectro de absorção não apresenta grandes mudanças, o que também favorece a possibilidade de formação de excímeros como componentes de emissão de maiores comprimentos de onda.

Tabela 16 - Tempos de vida dos copolímeros em filmes

Copolímero	λ_{em}	τ_1 (ns)	Rel %	τ_2 (ns)	Rel %	χ^2
LaPPS30-0	514	0.95 ± 0.03	85	4.7 ± 0.2	15	1.105
	525	0.78 ± 0.02	81	4.07 ± 0.08	19	1.156
	550	0.45 ± 0.02	61	2.36 ± 0.09	33	1.135
	562	1.62 ± 0.02	81	7.77 ± 0.1	19	1.177
LaPPS30-25	514	0.973 ± 0.008	95	13.9 ± 0.3	5	1.148
	525	1.047 ± 0.009	94	12.1 ± 0.2	6	1.057
	550	1.445 ± 0.009	90	15.3 ± 0.2	10	1.248
	562	1.6 ± 0.2	90	12.2 ± 0.3	10	1.165
LaPPS30-50	525	0.598 ± 0.009	100			1.075
	514	0.52 ± 0.01	100			1.022
	550	0.65 ± 0.01	100			0.939
	562	1.42 ± 0.03	92	13.8 ± 0.3	8	1.187
LaPPS30-75	514	0.38 ± 0.02	100			1.010
	525	0.233 ± 0.009	100	---	---	1.095
	550	1.31 ± 0.01	93	15.8 ± 0.4	7	1.286
	562	1.25 ± 0.02	93	11.8 ± 0.4	7	1.283
LaPPS30-100	525	0.19 ± 0.01	94			1.243
	550	1.16 ± 0.07	88	4.3 ± 0.4	12	1.175
	562	1.46 ± 0.08	88	7.9 ± 0.9	12	1.254

7.2. Eletroluminescência

A Figura 52 mostra a fotoluminescência em filmes (FL) e a eletroluminescência (EL) de cada copolímero. A comparação entre a eletroluminescência e a fotoluminescência do LaPPS30-0, mostra que o máximo de emissão EL coincide com a banda atribuída à agregados observados na FL. Nenhuma estrutura vibrônica pode ser observada na eletroluminescência. Esse comportamento sugere que o estado excitado formado pela recombinação do éxciton na eletroluminescência se forma nos agregados, enquanto que a fotoluminescência ocorre em cadeias isoladas e em agregados, como demonstrados pelo decaimento das emissões. Assim, as espécies agregadas atuam como “armadilhas” das formas isoladas, resultando na eletroluminescência somente de espécies agregadas. Este fenômeno é bastante encontrado em polímeros conjugados emissores de luz [70,71]. Diferentemente, para os copolímeros LaPPS30-25, LaPPS30-50 e LaPPS30-75, as emissões eletroluminescentes são coincidentes com as emissões fotoluminescentes, mas com perfis diferentes. Generalizando, as emissões em comprimentos de onda maiores são relativamente mais intensas na EL do que na FL. Por exemplo, a razão de intensidade de emissão $\frac{I_{514\text{ nm}}}{I_{550\text{ nm}}} = 0,76$ para a FL e $\frac{I_{514\text{ nm}}}{I_{550\text{ nm}}} = 0,90$ para a EL do LaPPS30-25. Este comportamento pode ser correlacionado entre a alta eficiência eletroluminescente para comprimentos de onda maiores e a presença de agregados. Esse tipo de fenômeno pode ser explicado usando modelos similares de *bulk*-heterojunção em blendas poliméricas [53,72]. Considera-se que a matriz polimérica é composta por três zonas: uma de alta densidade atribuída aos agregados, uma de baixa densidade, atribuída às espécies isoladas e uma interface entre esses dois ambientes. Isso ocorre similarmente com polímeros que apresentam algum grau de cristalinidade, onde o material apresenta três regiões: uma fase completamente amorfa, outra fase completamente cristalina e conseqüentemente, uma interface entre elas [11,12,73]. A fotoluminescência resultante de ambas as zonas (isolada e agregada), onde a eficiência é a convolução da absorvidade destas duas regiões e do rendimento quântico que cada uma. Em geral, a emissão de agregados tem um baixo rendimento

quântico, a banda de menor energia tem menor intensidade. A eficiência EL depende do rendimento quântico da FL, mas também depende da eficiência em recombinar os portadores de carga para formar os excitons. Assim, aparentemente a recombinação é mais eficiente em zonas de interfaces ou agregados. É provável que estas zonas promovam canais de percolação de cargas, facilitando a sua recombinação formando éxcitons e a formação de estados eletrônicos excitados, responsáveis pela EL.

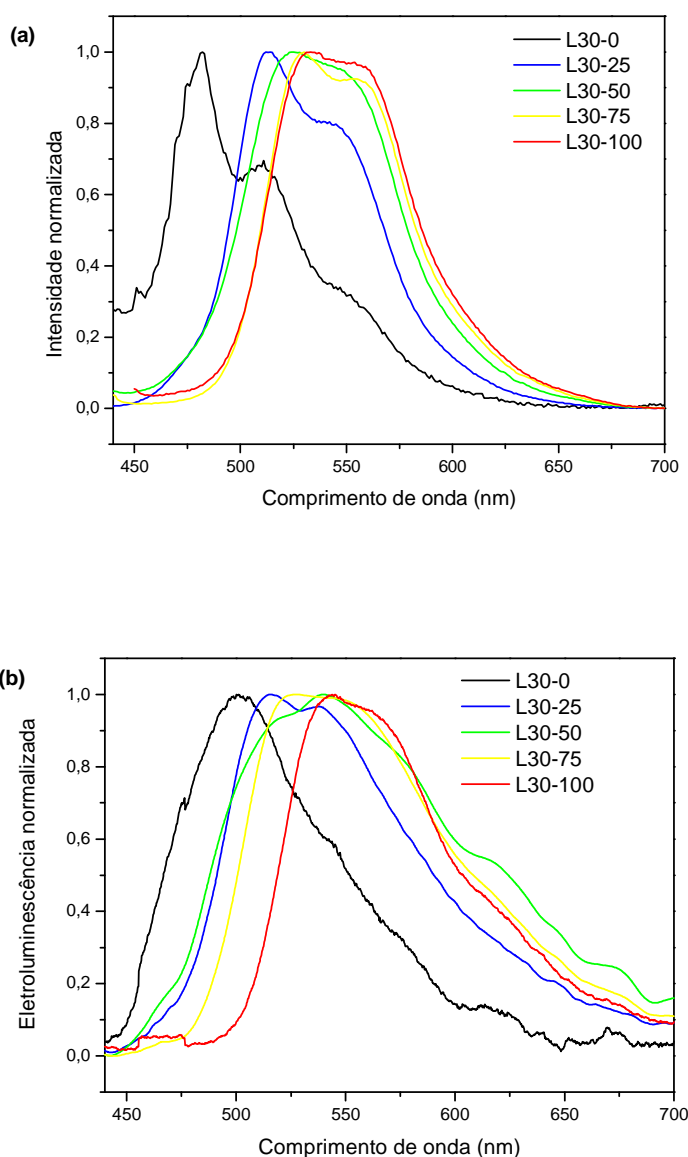


Figura 52 – Espectros de emissão fotoluminescente no estado sólido (a) e espectros de emissão eletroluminescente (b) para os copolímeros.

A Figura 53 mostra a luminância em função da voltagem aplicada. Nota-se que a voltagem de ativação (*turn-on*) é praticamente igual para todos os materiais, com valor 2,03-2,48V. Isso indica que a presença de tiofeno nas cadeias não interfere na injeção e transporte de cargas. Além disso, os copolímeros contendo tiofeno não melhoram a luminescência, tendo como o melhor resultado o LaPPS30-0, que não contém esta unidade.

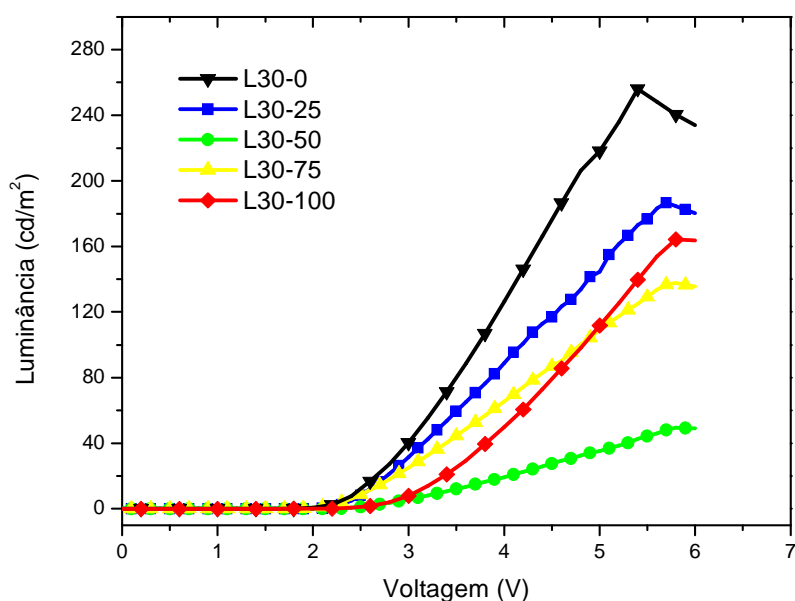


Figura 53 – Gráfico de luminância vs. voltagem aplicada.

Comparando os valores de absorvidade molar, rendimento quântico fotoluminescente e os valores de luminância da Tabela 17, verifica-se que ambos seguem a mesma tendência, sendo o LaPPS30-50 o de menor valor de rendimento quântico e luminescência. Isso sugere que a eficiência de recombinação e formação de éxcitons e a quantidade de estados eletrônicos excitados estão em concordância com a quantidade de canais radiativos.

Tabela 17 – Valores de absorvidade molar, rendimento quântico, voltagem de ativação e luminância.

	Abs. molar (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Rend. Quântico Φ_F (%)	Volt. de ativação (V)	Lum. Max.(cd/m ²)
LaPPS30-0	44859	88	2,03	255
LaPPS30-25	43616	85	2,18	188
LaPPS30-50	31235	24	2,47	47
LaPPS30-75	32027	33	2,06	137
LaPPS30-100	44123	50	2,48	166

Plotando os dados da Tabela 17, a Figura 54 ilustra os comportamento dos copolímeros em relação às propriedades observadas.

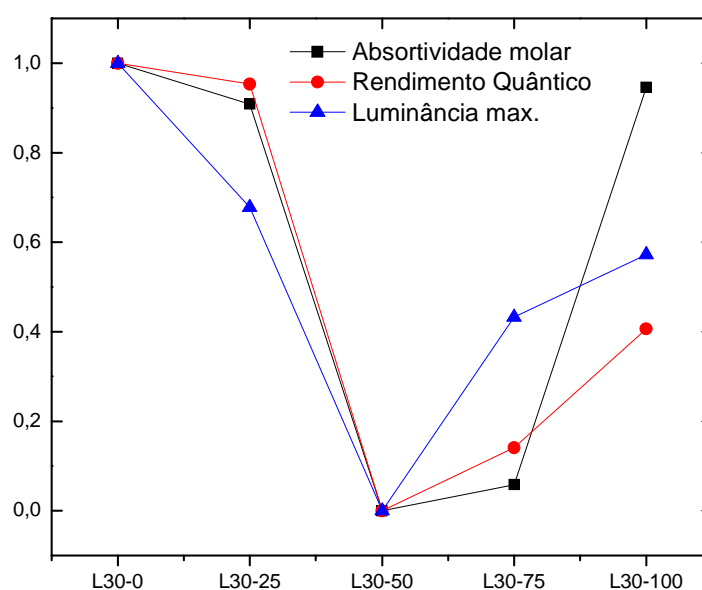


Figura 54 – Comportamento dos copolímeros em relação à absorvidade molar, rendimento quântico e luminância máxima.

A Figura 55 mostra as fotos dos dispositivos eletroluminescentes tendo os copolímeros como camada emissiva e o esquema de confecção do dispositivo.

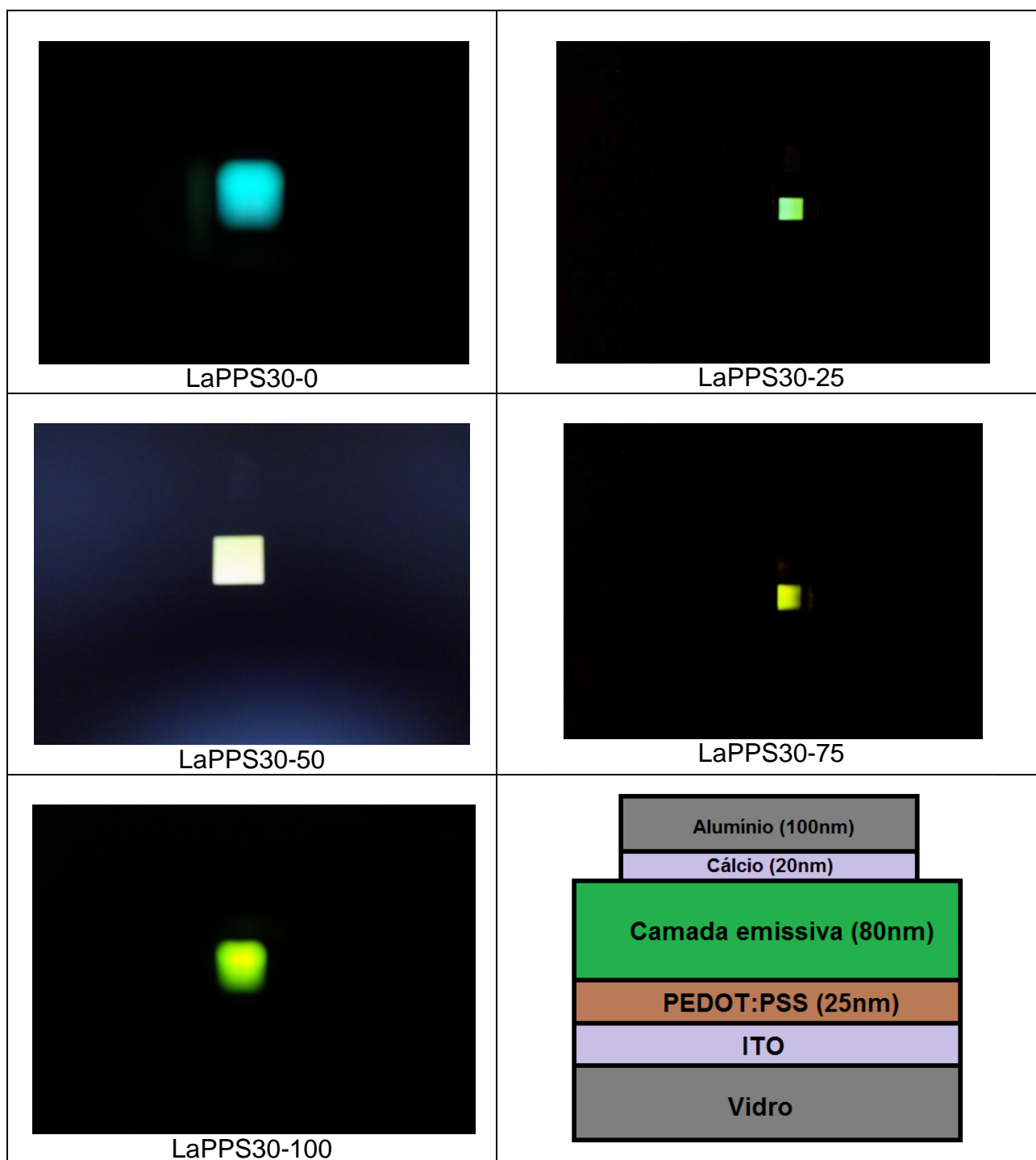


Figura 55 – Foto dos dispositivos feitos com os copolímeros e esquema de confecção do dispositivo.

Com base nas cores emitidas pelos dispositivos eletroluminescentes, Figura 56 apresenta as coordenadas de cada polímero no diagrama de cromaticidade CIE [74].

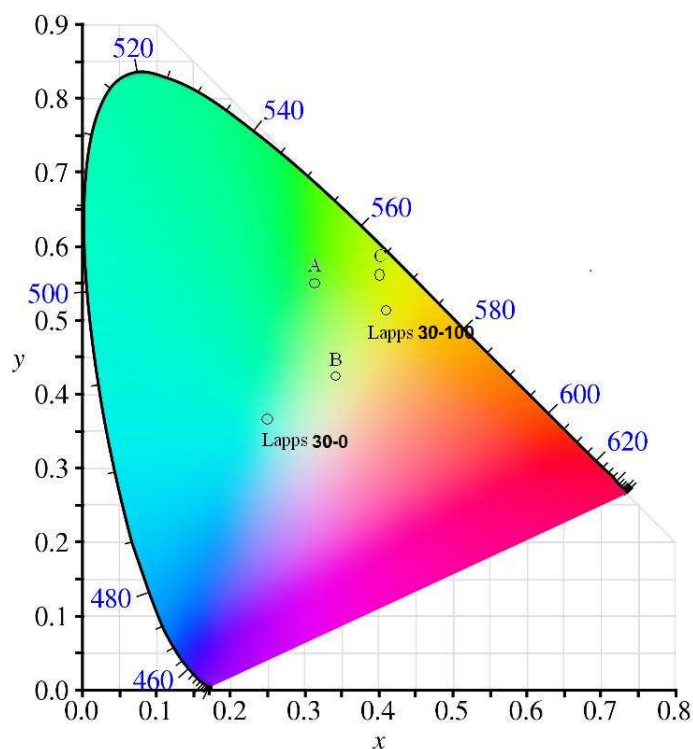


Figura 56 – Diagrama de cromaticidade (CIE): LaPPS30-0, LaPPS30-25(A), LaPPS30-50(B), LaPPS30-75(C) e LaPPS30-100.

Nota-se que há um deslocamento gradativo do azul para vermelho à medida que o teor de tiofeno aumenta. No entanto, o LaPPS30-50 é o mais próximo da cor branca, resultante da somatória de vários comprimentos de onda de emissão. Emissões de cor branca são raramente encontrados na literatura quando se baseiam na emissão somente de um material, além disso, há grande interesse por dispositivos que emitam cor branca, pois podem ser aplicados em dispositivos para iluminação, entre outros [75].

7.3. Blendas

Com a intenção verificar se os efeitos fotofísicos observados nos copolímeros sintetizados repetem-se em misturas de polímeros contendo componentes puramente fluoreno-fenileno (LaPPS30-0) e fluoreno-tiofeno (LaPPS30-100), foram feitas blendas de LaPPS30-0 e LaPPS30-100 em

diversas proporções molares (Tabela 18), incluindo as proporções monoméricas dos copolímeros sintetizados. Em seguida foram feitos espectros de emissão em solução de clorofórmio em concentração de 10^{-4} mol/L.

Tabela 18 – Composições das blendas confeccionadas

Nome da Blenda	LaPPS30-0 (mol%)	LaPPS30-100 (mol%)
B0 (LaPPS30-0 puro)	100	0
B1	99	1
B5	95	5
B10	90	10
B25*	75	25
B50*	50	50
B75*	25	75
B100 (LaPPS30-100 puro)	0	100

* blendas com proporções molares equivalentes aos copolímeros sintetizados

A Figura 57, abaixo mostra os espectros de emissão das blendas confeccionadas.

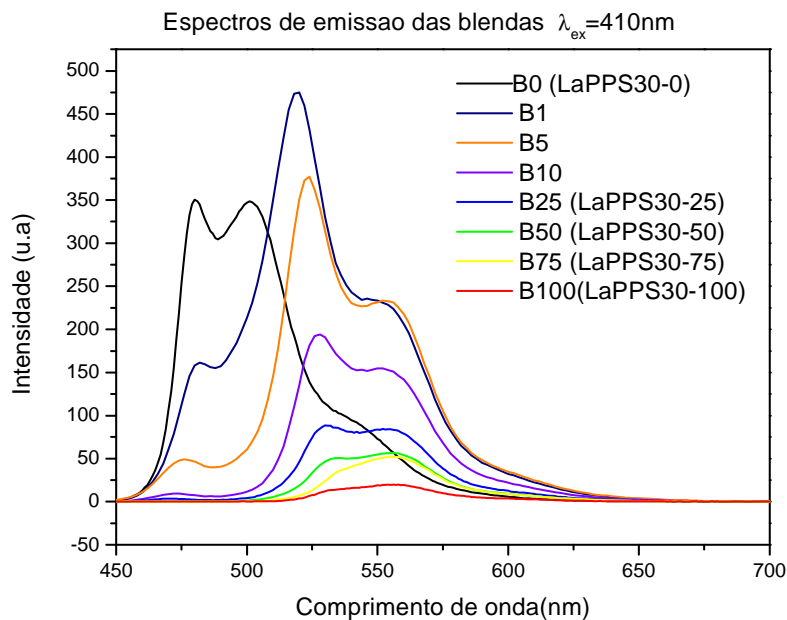


Figura 57 – Espectros de emissão das blendas em solução 10^{-4} mol/L em clorofórmio

Observando os espectros, podemos notar que há uma transferência de energia muito eficiente nas blendas, pois o perfil do espectro da blenda B1 com

somente 1% de LaPPS30-100 e 99% de LaPPS30-0, torna-se muito semelhante ao LaPPS30-100 puro, ou seja, a mínima quantidade de LaPPS30-100 é o suficiente para suprimir quase por completo a emissão do LaPPS30-0. Ainda, comparando a intensidade de emissão das blendas, o B1 é 24 vezes mais intensa do que a B100 (LaPPS30-100) e 1,35 vezes mais intensa do que a B0 (LaPPS30-0 puro). Isso pode ser explicado pela sobreposição espectral entre a absorção do LaPPS30-100 e a emissão do LaPPS30-0. Essa sobreposição favorece a transferência de energia do tipo Forster do polímero doador para o polímeros acceptor [53].

Além disso, os espectros de fluorescência das blendas em comparação com os espectros dos copolímeros sintetizados, ambos nas mesmas proporções molares, não se assemelham. Nota-se que nos copolímeros sintetizados, há um deslocamento batocrômico gradativo das espécies emissoras a medida que o teor de tiofeno aumenta. O que não ocorre nas blendas, uma vez que pequenas quantidades de LaPPS30-100, já são suficientes para deixar os espectros com o perfil do LaPPS30-100. Portanto, a transferência intermolecular deve ser mais eficiente do que a transferência intramolecular.

No entanto, a não transferência total de energia é um fator positivo quando o interesse é sintonizar a cor de emissão, pois somente com a variação da composição dos copolímeros é possível obter-se diferentes cores, dispensando a necessidade de mistura diversos componentes para obter-se a sintonia.

8. Conclusões

Sínteses e caracterizações

- 1- Os intermediários e os copolímeros contendo fluoreno, tiofeno e fenilenos em diversas proporções (LaPPS30-25, LaPPS30-50 e LaPPS30-75) foram sintetizados e caracterizados satisfatoriamente.
- 2- Através da técnica de RMN ^{13}C CPMAS, foi feita a quantificação exata do teor de cada unidade repetitiva presente nos copolímeros sintetizados.
- 3- As massas molares dos copolímeros apresentaram valores satisfatórios, sendo superiores às de estruturas similares encontradas na literatura.

Propriedades térmicas

- 4- As análises por DSC apresentaram variações significativas da temperatura de transição vítrea devido as diferentes composições estabelecidas, sendo o LaPPS30-50 apresentando o menor valor de Tg.
- 5- As temperaturas de degradação obtidas por TGA, não apresentaram variação significativa onde todos os copolímeros são estáveis até 450°C.

Propriedades eletroquímicas

- 6- Os valores de HOMO e LUMO obtidos por voltametria cíclica e espectrometria de absorção para todos os copolímeros estão dentro do esperado, no qual o nível HOMO de cada copolímero permaneceu na faixa energética conhecida para polifluorenos, conforme visto na literatura. Os níveis LUMO apresentaram variação em relação ao teor de tiofeno e fenileno.

Propriedades fotofísicas

7- O estudo fotofísico mostrou que os centros emissores dos copolímeros variaram com diferentes composições.

8- Através da fluorescência resolvida no tempo, atribuiu-se o deslocamento para o vermelho à transferência de energia do fluoreno-fenileno para o fluoreno-tiofeno, em partes para os copolímeros LaPPS30-25 e LaPPS30-50, e total para o LaPPS30-75.

9- Verificou-se a existência de agregados/excimeros nos copolímeros LaPPS30-25 e LaPPS30-50, que foram confirmadas pelo perfil do espectro de EL onde agregados tendem a melhorar a eficiência de recombinação e formação de éxcitons. No entanto, a incorporação de unidades tiofeno prejudica tanto a emissão fluorescente quanto a eletroluminescente e não interferem na injeção e transporte de cargas.

Relações atribuídas

10- As comparações feitas entre os copolímeros analisando as absortividades molares, os rendimentos quânticos e as luminâncias eletroluminescentes, apresentaram comportamentos semelhantes com a variação da composição, sendo o LaPPS30-50 com o desempenhos fora das tendências observadas nestes aspectos. Portanto, a alternância de meros x e y pode estar diretamente ligada às propriedades observadas.

11- Em blendas, a transferência de energia é mais eficaz em relação aos copolímeros, no entanto, essa transferência ineficiente observada nos copolímeros sintetizados torna-se um fator positivo quando o objetivo é obter sintonia de cor.

Considerações Finais

As sínteses e caracterizações aplicadas deste trabalho apresentaram-se bastante satisfatórias. Em relação às propriedades fotofísicas, existem fenômenos que ainda não foram completamente formulados, sendo assim, a possibilidade de um campo ainda ser estudado em trabalhos futuros.

9. Referências

- [1] Burroughes JH. Et al. **Nature** 1990 (347) p: 539;
- [2] <http://www.sony.pt/article/oled> ; Acessado em maio-2010;
- [3] <http://www.oled-display.net/how-works-the-oled-technology> ; Acessado em maio-2010;
- [4] <http://www.konarka.com/index.php>; Acessado em maio-2010;
- [5] <http://www.energy-sunbags.de/de.html>; Acessado em maio-2010;
- [6] http://www.osram.com/osram_com/; Acessado em maio-2010;
- [7] <http://www.ineo.ifsc.usp.br/>; Acessado em maio-2010;
- [8] <http://www.lapps.ufpr.br/>; Acessado em novembro-2010;
- [9] Lucas EF, Soares BG, Monteiro E. **Caracterização de Polímeros**. E-papers,2001;
- [10] Seymour/Carraher's. **Polymer Chemistry, an Introduction**. 4th ed. Marcel Dekker, inc. 1996;
- [11] Rudin A. **The Elements of Polymer Science and Engineering**. 2ed. Academic Press. 1999;
- [12] Akcelrud L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Manole, 2007;
- [13] Heeger AJ, MacDiarmid AG, Shirakawa H. **The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymer**;
- [14] Akcelrud, L. Electroluminescent Polymers. **Progress in Polymer Science** 2003. (28) 6 p: 865;
- [15] Brütting, W. **Physics of Organic Semiconductors**, Willey-VCH. 2005;
- [16] Lee, JD. **Química Inorgânica não tão consisa..** 5th. Editora Edgard Blücher; 1996;
- [17] Vitor Angelo Deichmann, **Tese de doutorado**. Programa de Pós Graduação em Química. UFPR. 2010;
- [18] Lakowicz, JR. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2ed. Plenum Publishers. 1999;.
- [19] Grimsdale AC, Chan KL, Martin RE, Jokisz PG, Holmes AB. **Chem. Rev.** 2009, (109) p: 897;

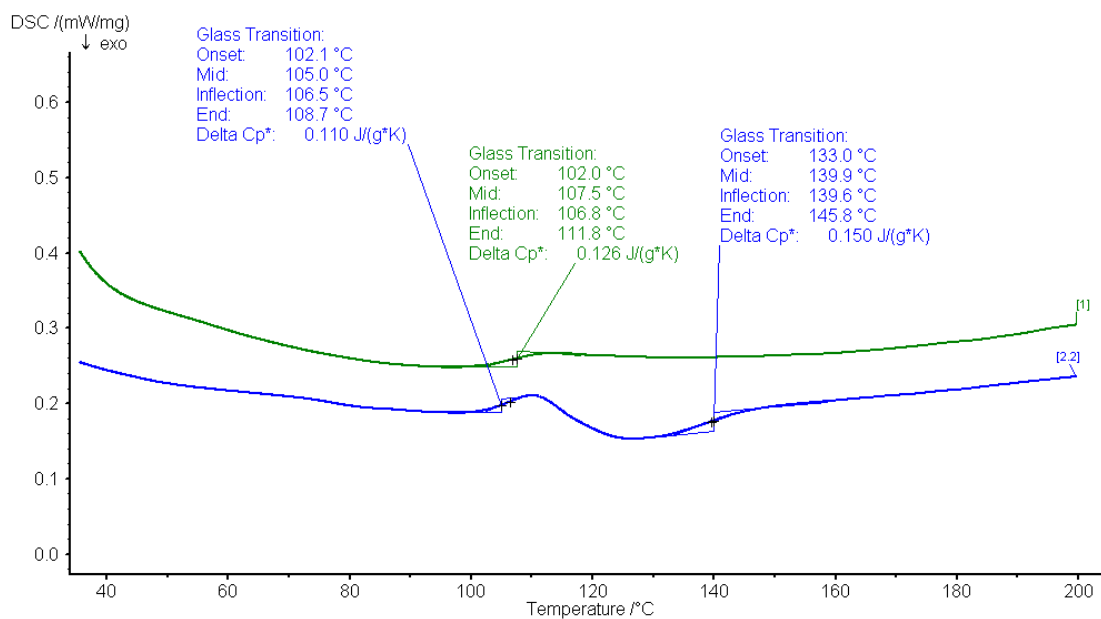
-
- [20] Birks JB. **Photophysics of aromatics Molecules**. Wiley-interscience, 1970;
- [21] Valeur B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Wiley-VCH 2001;
- [22] Atvars TDZ, Martelli C. **Espectroscopia de Luminescência**. www.chemkeys.com;
- [23] Atkins P, dePaula J. **Atkins – Físico-química**. 7th ed. LCT;
- [24] Pope M, Swenberg CE. **Electronic Processes in Organic Crystals**. Clarendon Press, Oxford 1982;
- [25] Isabel Romero Grova, **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais - PIPE. UFPR. 2007;
- [26] Sariciftci NS. **Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton VS. Semiconductor Band Model**. World Scientific, 1998;
- [27] Angelita Paredes Machado, **Tese de doutorado**. Programa de Pós Graduação em Química. UFPR. 2006;
- [28] Willams ATR, Winfield SA, Miller JN. **Analyst**. 1983 (108). p: 1067;
- [29] Simas ER, Akcelrud L. **Journal of Luminescence** 2003 (105). p: 69;
- [30] Hung LS, Chen CH. **Materials Science and Engineering** 2002 (39) p: 143;
- [31] Holmes, AB, Grimsdale AC, Kraft A. **Angrew. Chem. Int.** 1998 (37) p: 402;
- [32] Brabec CJ, Diakonov V, Parisi J, Sariciftci NS. **Organic Photovoltaics**. Springer, 2003;
- [33] Kim DY, Cho HN, Kim CY. **Progress in Polymers Science**, 2000 (25) p: 1089;
- [34] Friend RH, et al. **Nature** 1999 (397) 14 p: 121;
- [35] Cirpan A, Ding L, Karasz FE. **Synthetic Metals** 2005 (150) p: 195;
- [36] Lee JF, Hsu SLC. **Polymer** 2009 (50) p: 2558;
- [37] Chen SH, Shiao CH, Tsai LR, Chen Y. **Polymer** 2006 (47) p: 8436;
- [38] Assaka AM, et al. **Polymer** 2004 (45) p: 7071;
- [39] Qiong Hou, et al. **Macromolecules** 2004 (37) p: 6299;

-
- [40] Sangwon Ko, et al. **Macromolecules** 2010 (43) p: 6685;
- [41] Yang R, et al. **Macromolecules** 2005 (38) p: 244;
- [42] Su WF, Chen TT, Chen Y. **Polymer** 2010 (51) p: 1555;
- [43] Burrows HD, et al. **J Chem Phys.** 2001 (115) 20 p: 9601;
- [44] Pei J, Yu WL, Huang W, Heeger AJ. **Macromolecules** 2000 (33) 7 p: 2462;
- [45] Solomons TGW, Fryhle C. **Química Orgânica**. 8th Ed. LTC, 2005;
- [46] Van Der Made AW, Van Der Made RH. **J. Org. Chem.**, 1992(58) p: 1262;
- [47] Hadziioannou G, Malliaras GG. **Semiconducting Polymers** Vol.1. Wiley-VCH, 2007;
- [48] Maryanoff BE, Reitz AB. **Chemical Reviews**, 1989 (89) 4 p: 863;
- [49] **The Merck Index**. 13 Ed, CambridgeSoft Corporation, 2003;
- [50] Vedejs E, Marth CF. **J. Am. Chem. Soc.** 1990 (112) 10 p: 3905;
- [51] Armarego WL, Christina C. **Purification Of Laboratory Chemicals** 5th Ed. Butterworth-Heinemann, 2003;
- [52] Perrin DD, Armarego WL. **Purification Of Laboratory Chemicals**. 3rd Ed. Oxford:Butterworths Heinemann, 1988;
- [53] Nowacki B, Iamazaki E, Cirpan A, Karasz FE, Atvars TDZ, Akcelrud L. **Polymer** 2009 (50) p: 6057;
- [54] Kannan R. **Chem. Mater.** 2001 (13) 5 p: 1896;
- [55] Závada J, et al. **Synthesis** 1994 p: 1132;
- [56] Karasz FE, Sokolik I, Yang Z. **Macromolecules**, 1993 (26) p: 1188;
- [57] Silverstein RM, Webster FX. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 6th Ed., John Wiley & Sons, Inc, 1998;
- [58] Arnaldo Glogauer. **Dissertação Mestrado**, Programa de Pós Graduação em Química, UFPR, Curitiba 2004;
- [59] Spectral Database for Organics Compounds – SDBS; acessado em out-2010;

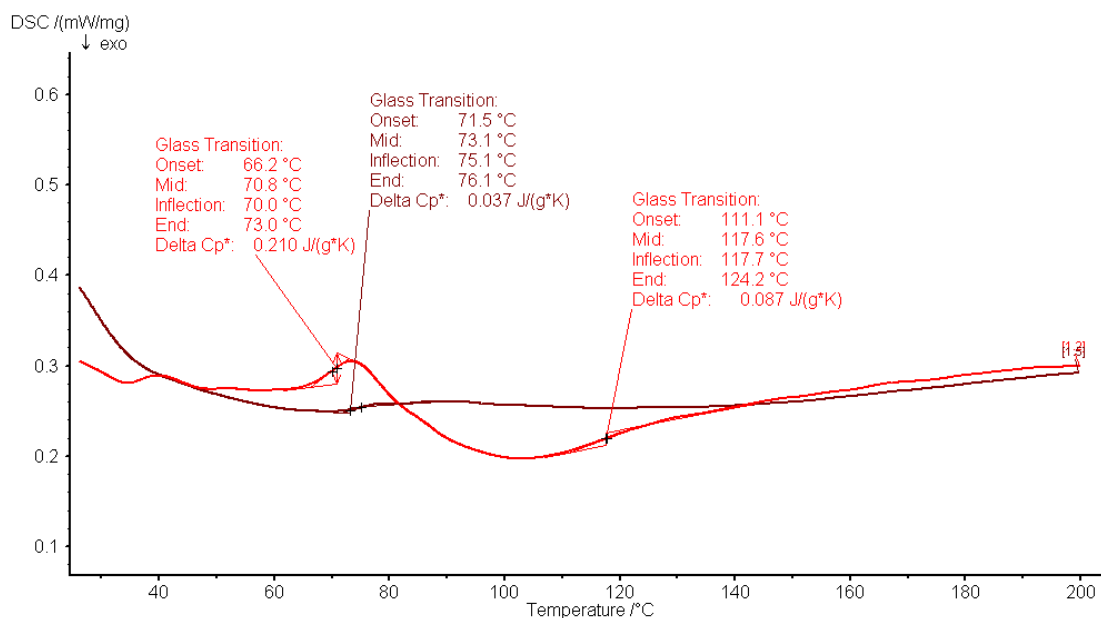
-
- [60] Cook RL. **Anal. Bioanal. Chem.** 2004 (378) p: 1484;
- [61] Mao D, Schmidt-Rohr K. **Environ. Sci. Technol.** 2004 (380) p: 2680;
- [62] Novotny EH, deAzevedo ER, Bonagamba TJ. **Environ. Sci. Technol.** 2007 (41) p :400;
- [63] Tozoni JR, Guimarães FEG, Atvars TDZ, Nowacki B, Akcelrud L, Bonagamba TJ. **European Polymer Journal.** 2009 (45) p: 2467;
- [64] Wood DL, Tauc J. **Phys. Rev. B** 1972 (5) p: 3144;
- [65] Ying L, et al. **Dyes and Pigments** 2009 (82) p: 251;
- [66] Chen X, Schulz GL, Han X, Zhou Z, Holdcroft S. **J. Phys. Chem. C** 2009 (113) p: 8505;
- [67] Chen Y, et al. **European Polymer Journal** 2004 (40) p: 1183;
- [68] Burrows HD, et al. **J Chem Phys.** 2001 (115) 20 p: 9601;
- [69] Oliveira HPM, Cossiello RF, Atvars TDZ. **Química Nova** 2006 (29) p: 277;
- [70] Ruseckas A, et al. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 2001 (144) p: 3;
- [71] Kim DY, et al. **Prog. Polym. Sci.** 2000 (25) p: 1089;
- [72] Hsieh SN, et al. **Materials Chemistry and Physics** 2007 (106) p: 70;
- [73] Ruokolainen J, Fredrickson GH, Kramer EJ. **Macromolecules** 2002 (35) p: 9391;
- [74] Software *Radiant Imaging Color Calculator V2.0.0.0*;
- [75] Abbel, R, et al. **J. Am. Chem. Soc.** 2009 (131) p: 833.

Anexo 1 Curvas de DSC

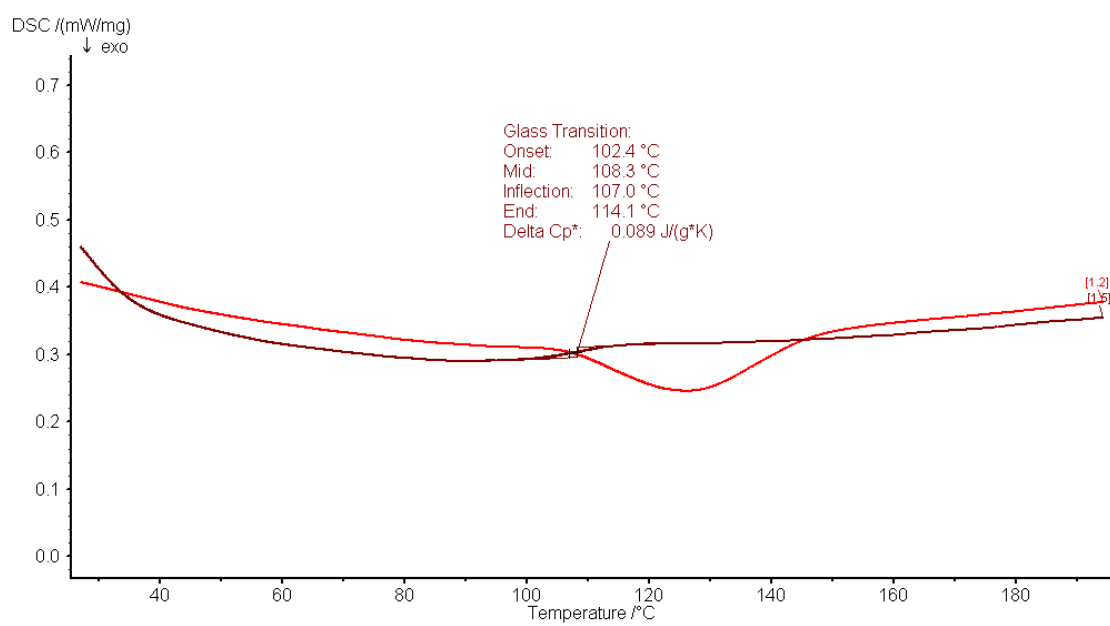
LaPPS30-25



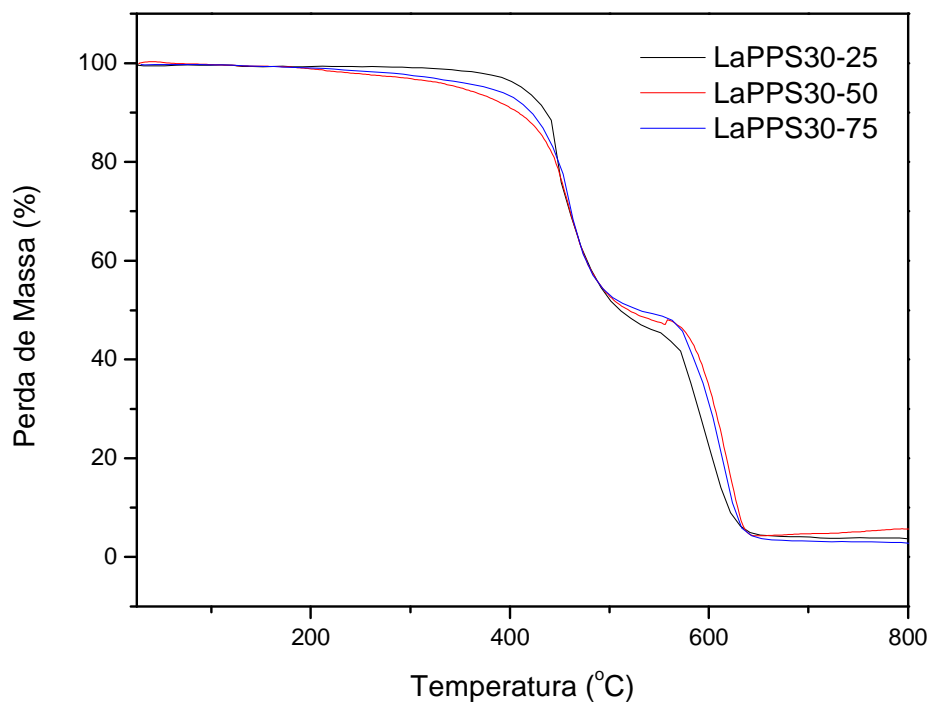
LaPPS30-50



LaPPS30-75



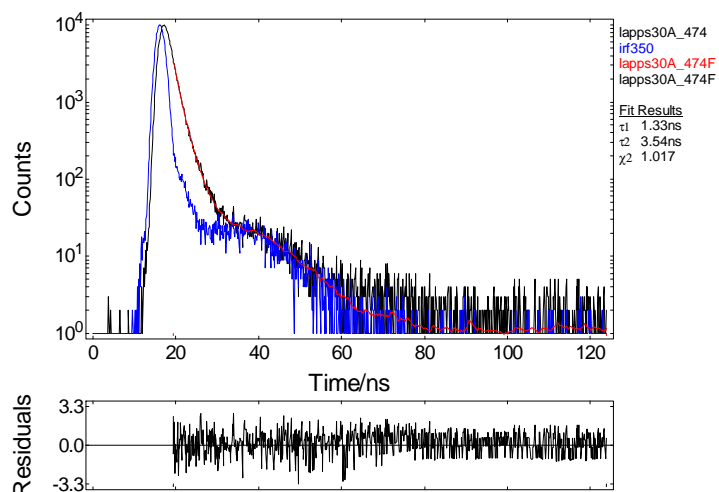
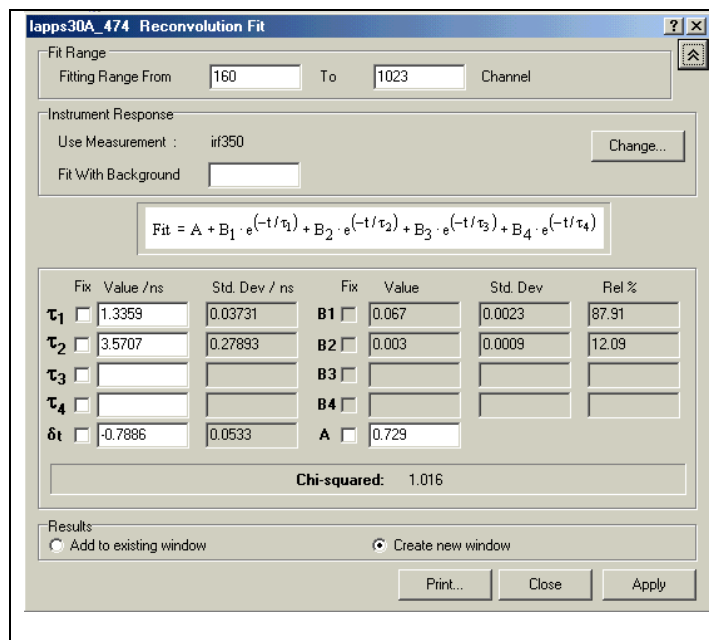
Anexo 2 Termogramas de TGA



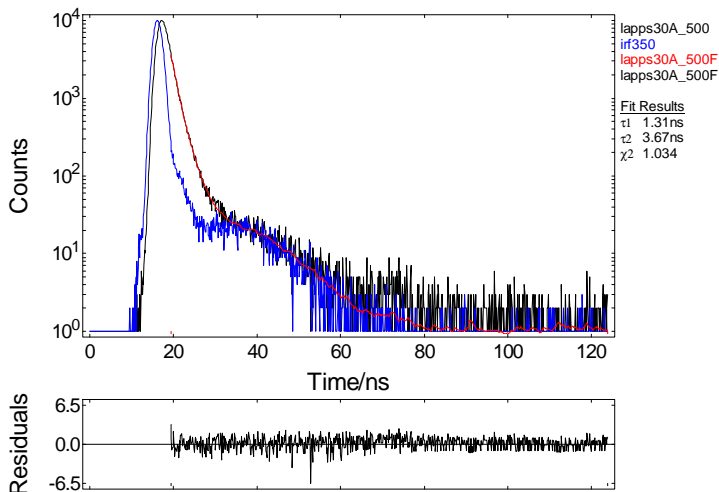
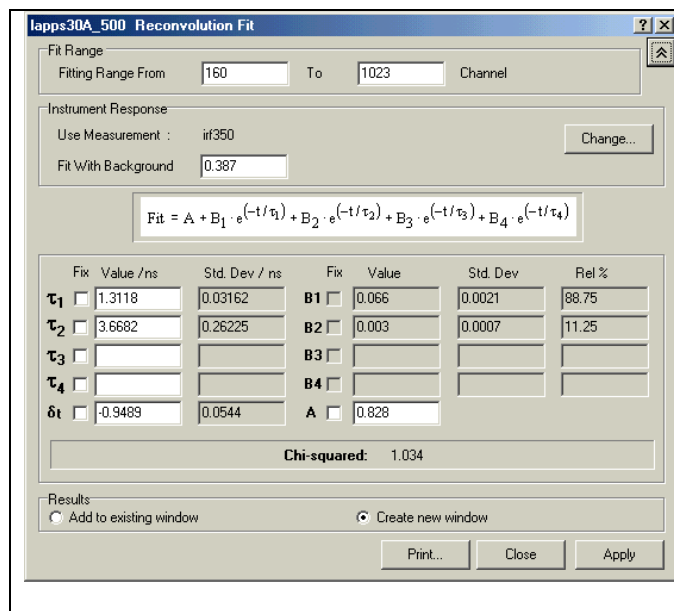
Anexo 3 Fluorescência resolvida no tempo em soluções

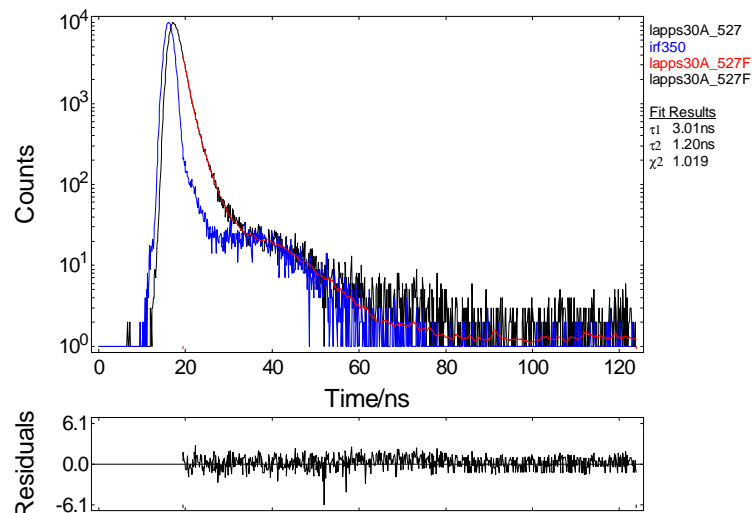
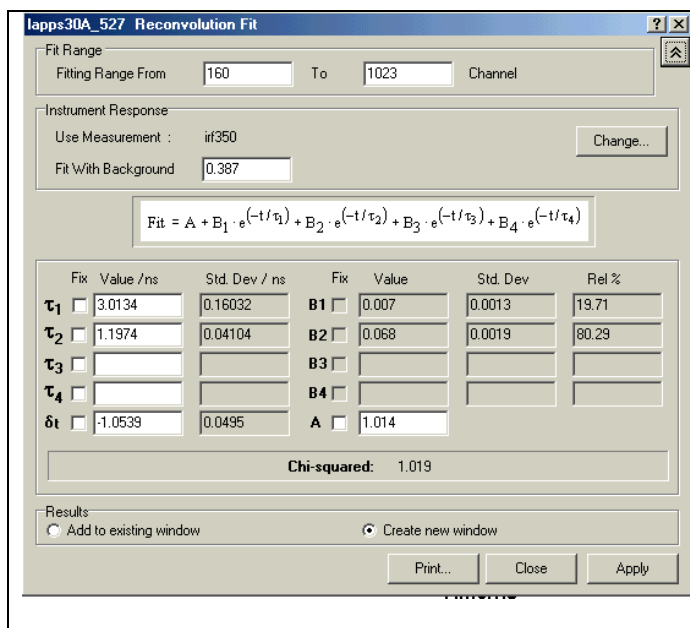
1- Lapps 30-25

a) $\lambda_{em} = 475 \text{ nm}$

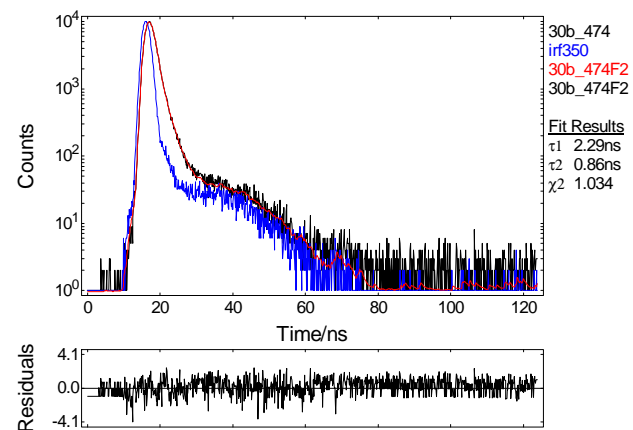
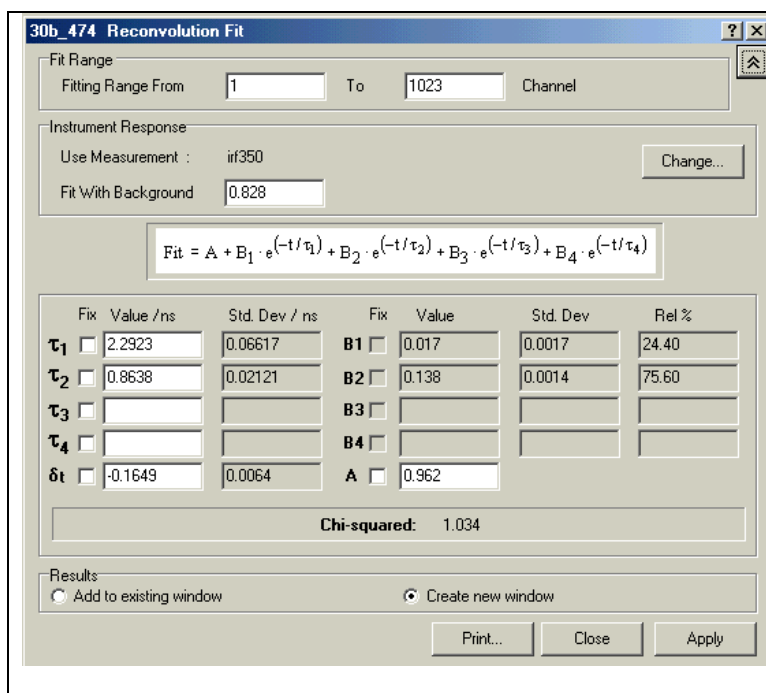


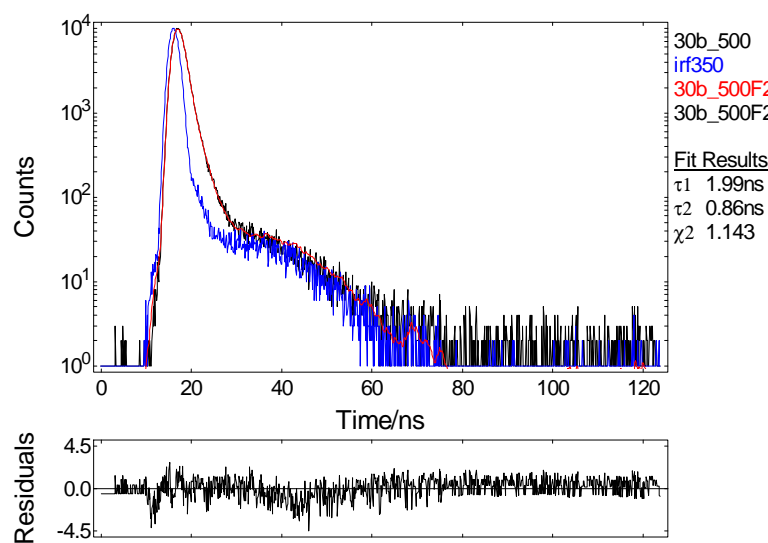
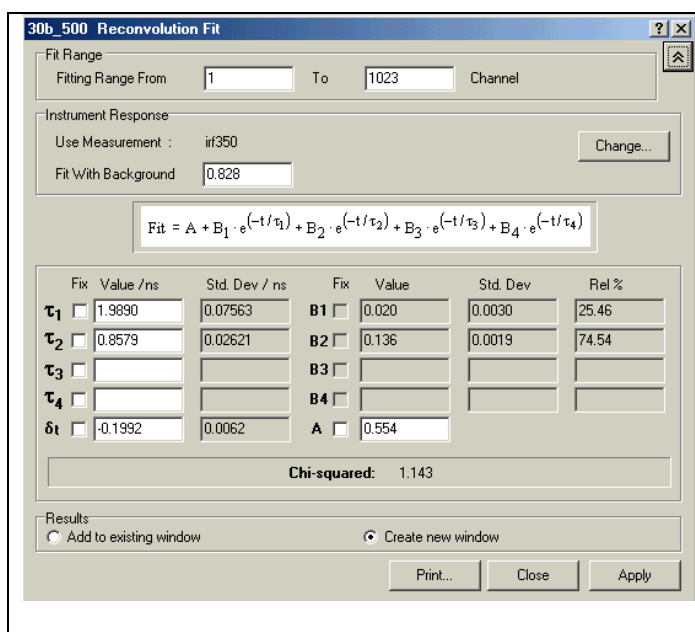
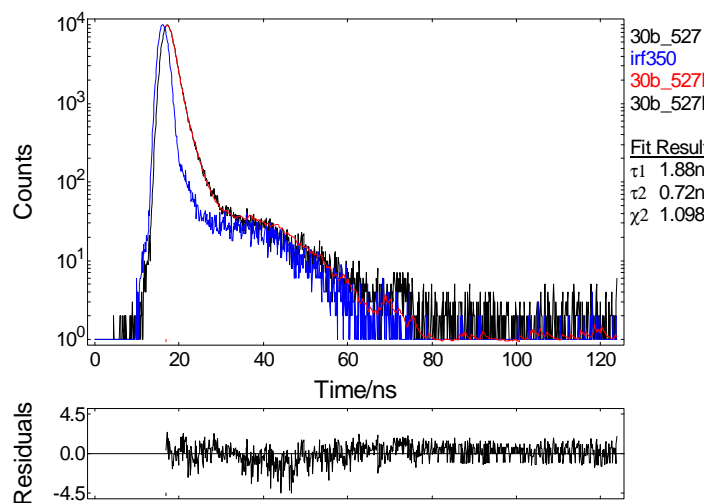
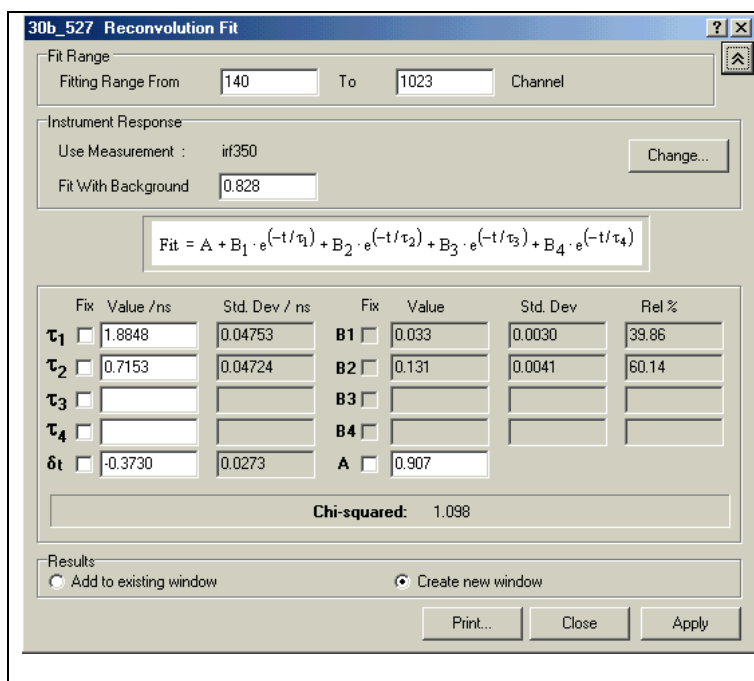
b) $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$

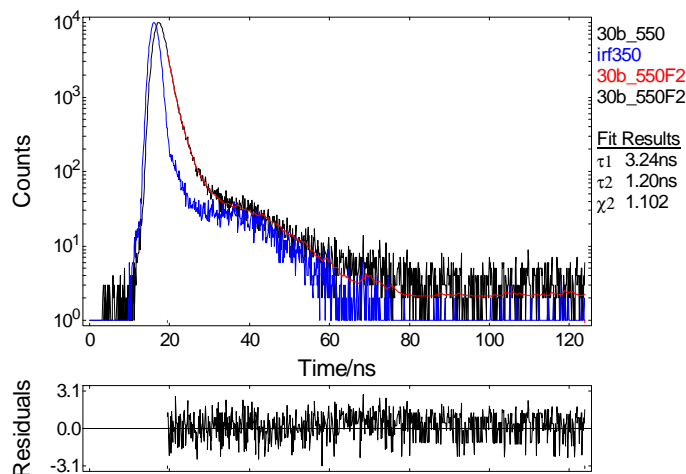
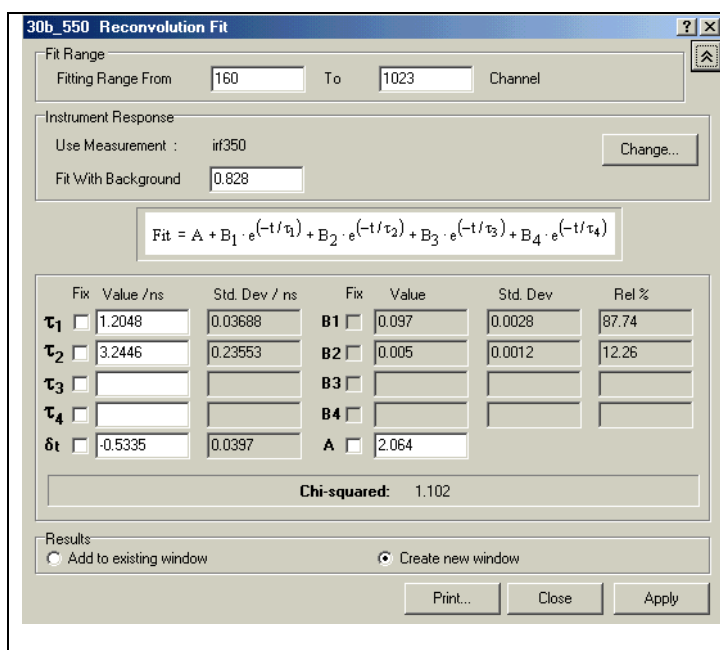


c) $\lambda_{em} = 527\text{nm}$ 

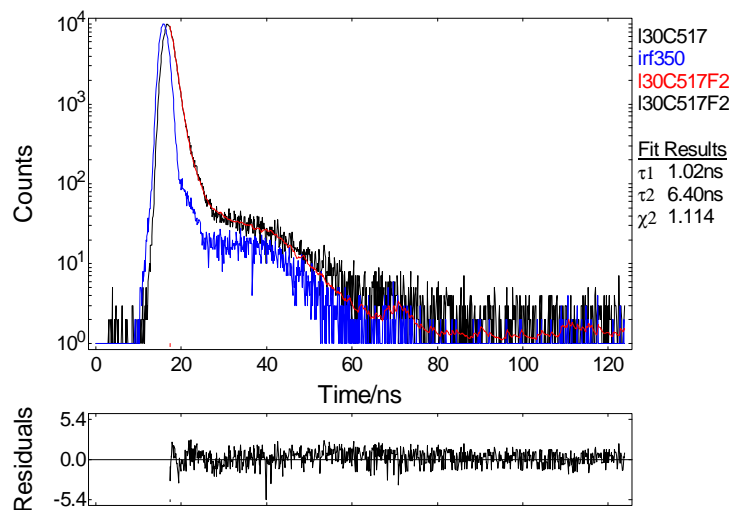
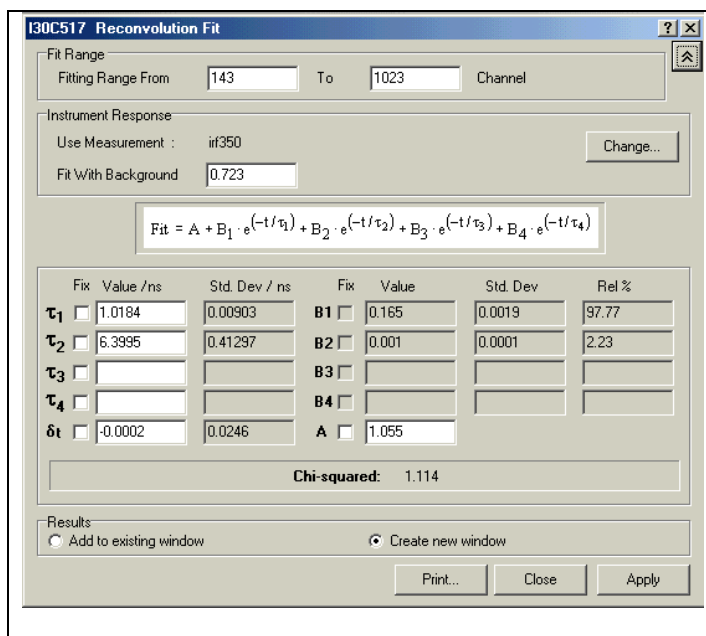
2- Lapps 30-50

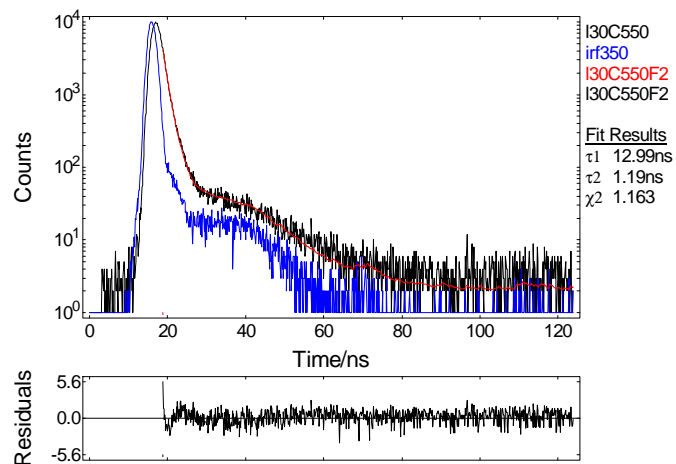
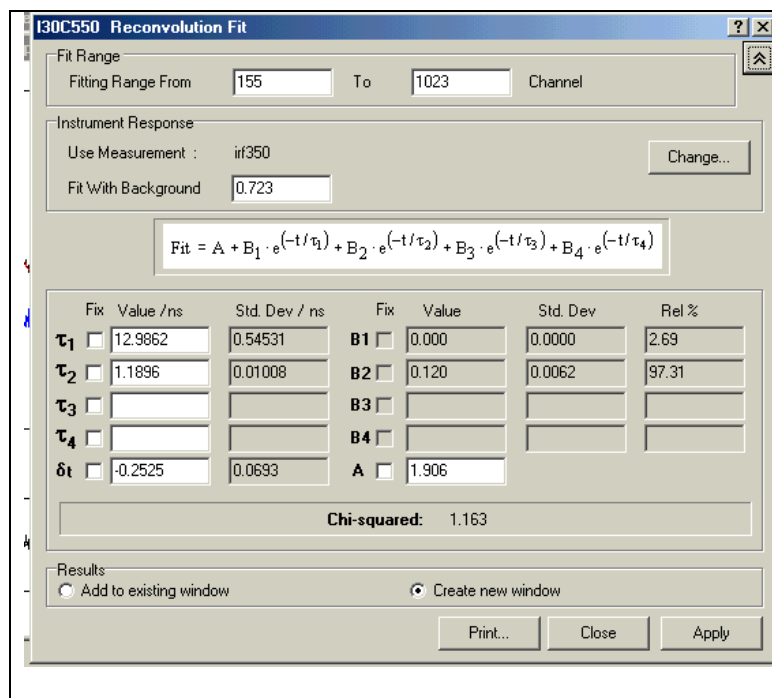
a) $\lambda_{em} = 475\text{ nm}$ 

b) $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$ c) $\lambda_{em} = 527 \text{ nm}$ 

d) $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ 

3- Lapps 30-75

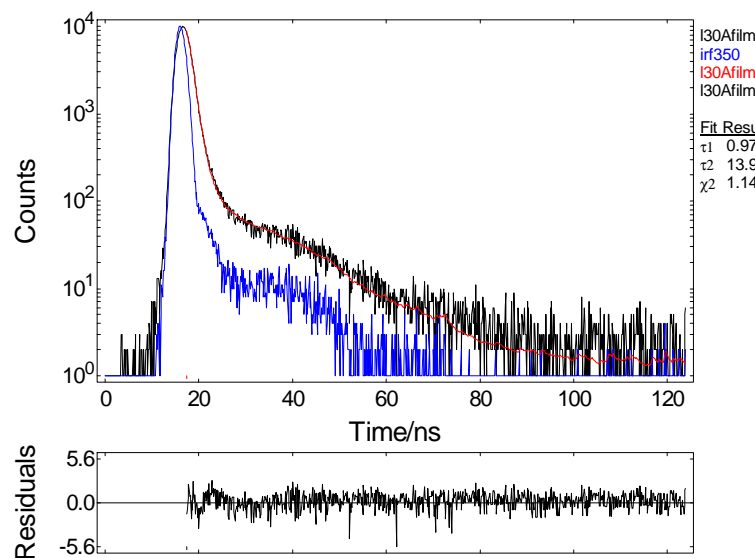
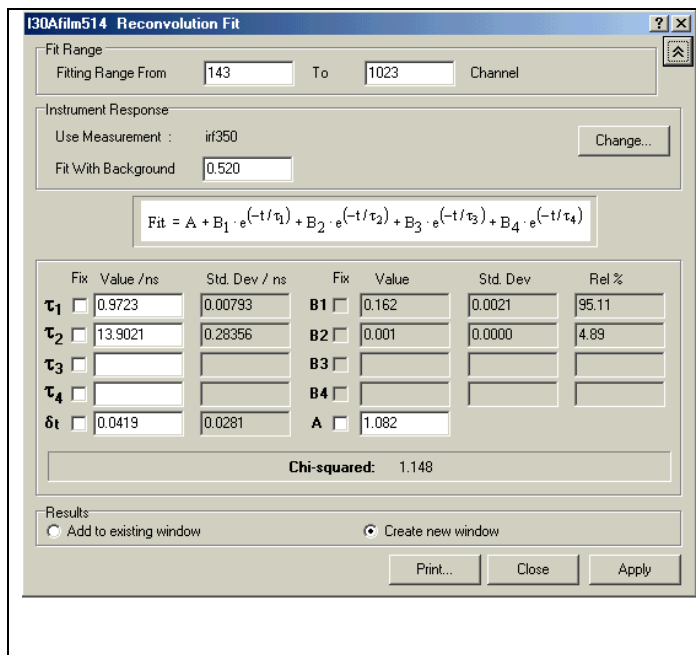
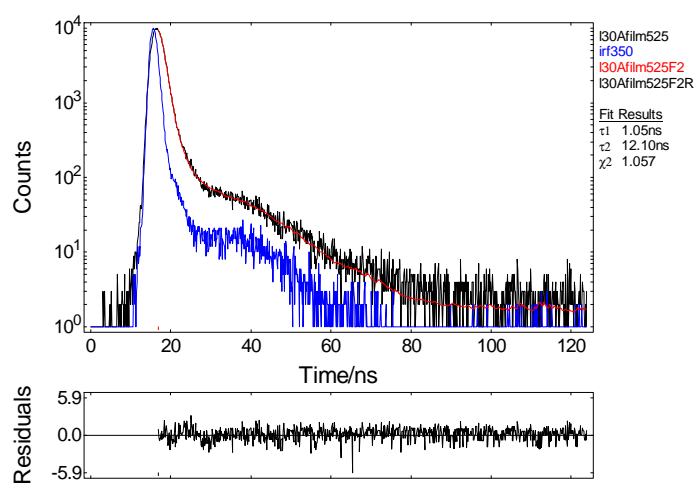
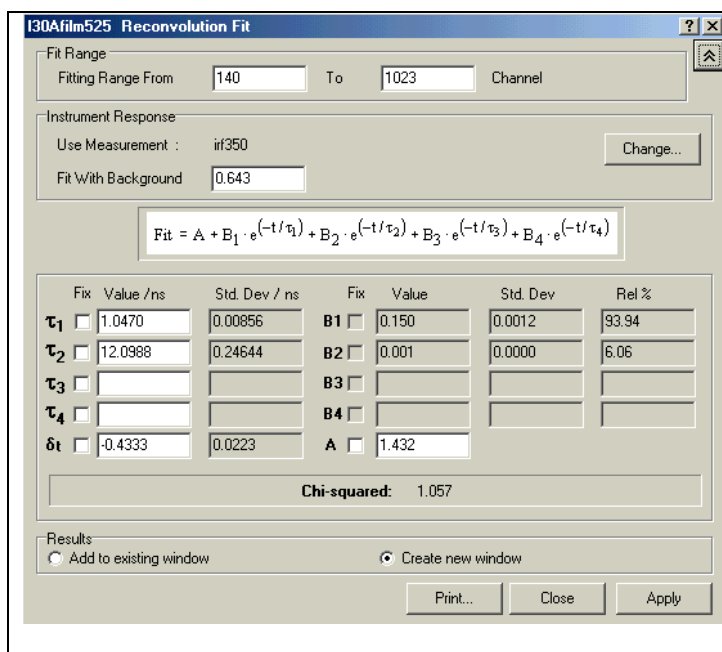
a) $\lambda_{em} = 517 \text{ nm}$ 

b) $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ 

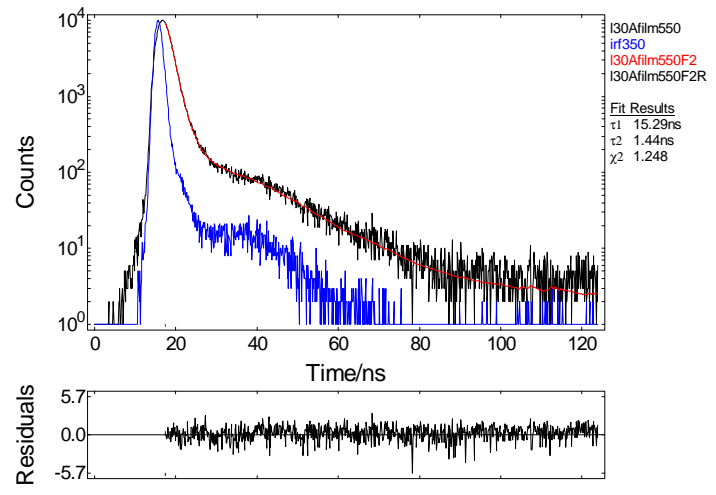
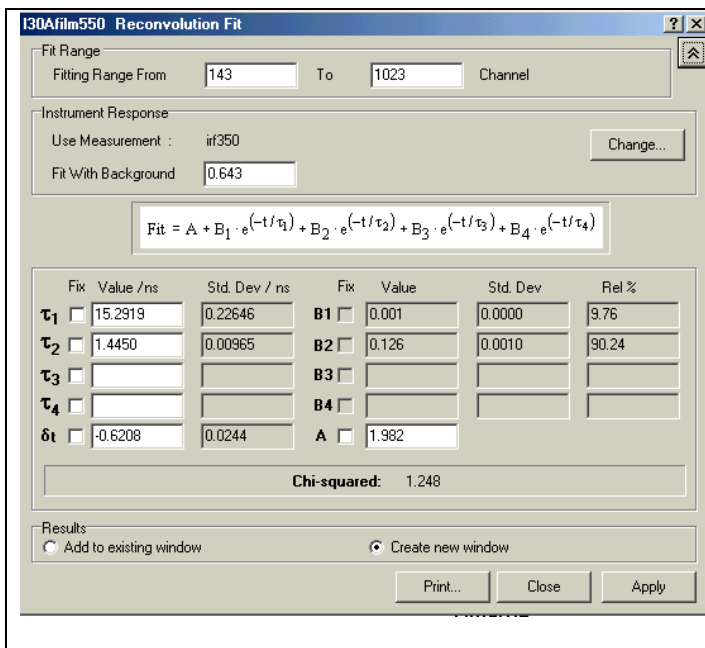
Anexo 4

Fluorescência resolvida no tempo em filmes

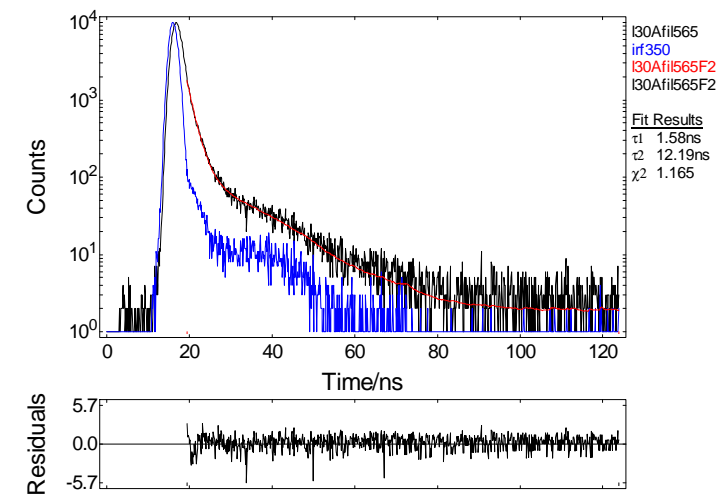
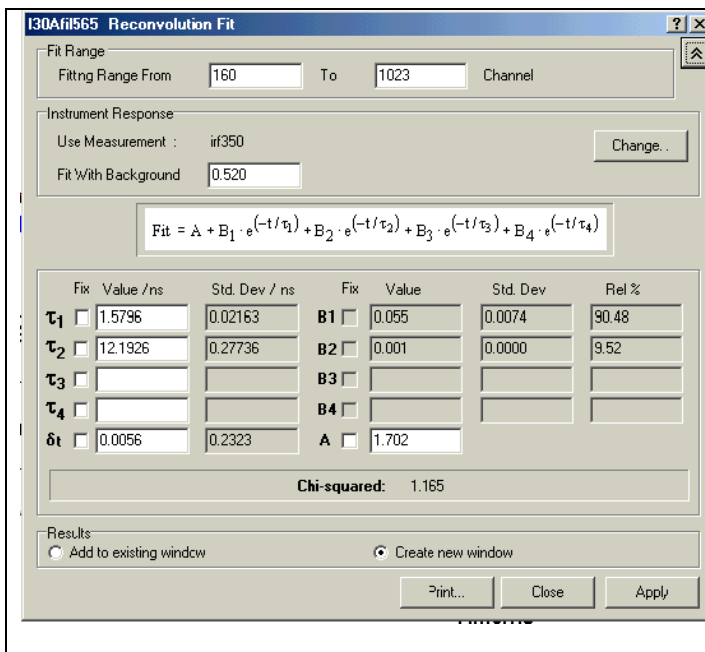
1-Lapps 30-25

a) $\lambda_{em} = 514 \text{ nm}$ b) $\lambda_{em} = 525 \text{ nm}$ 

c) $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$

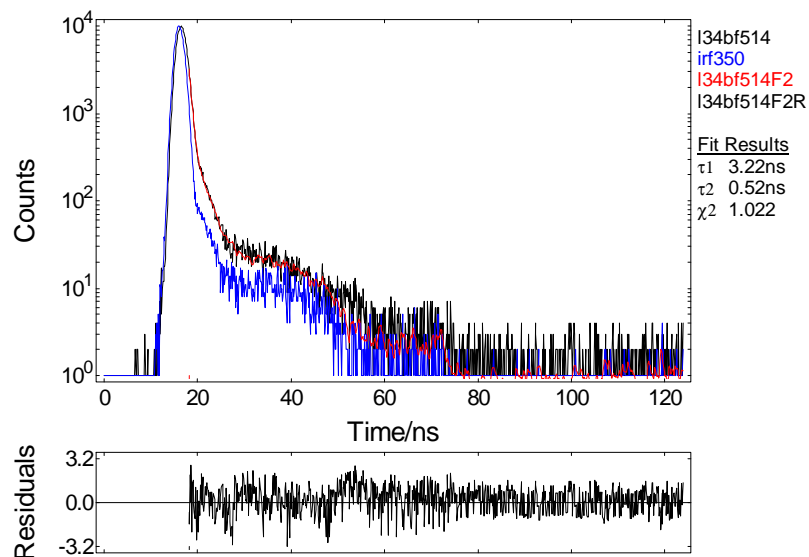
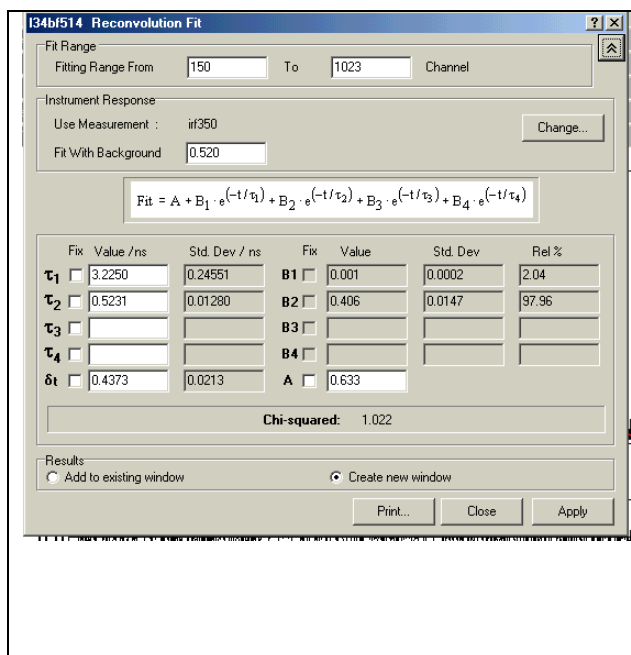


d) $\lambda_{em} = 562 \text{ nm}$

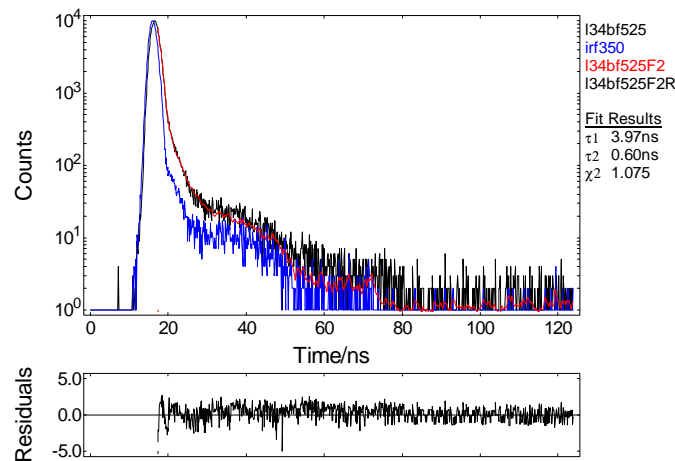
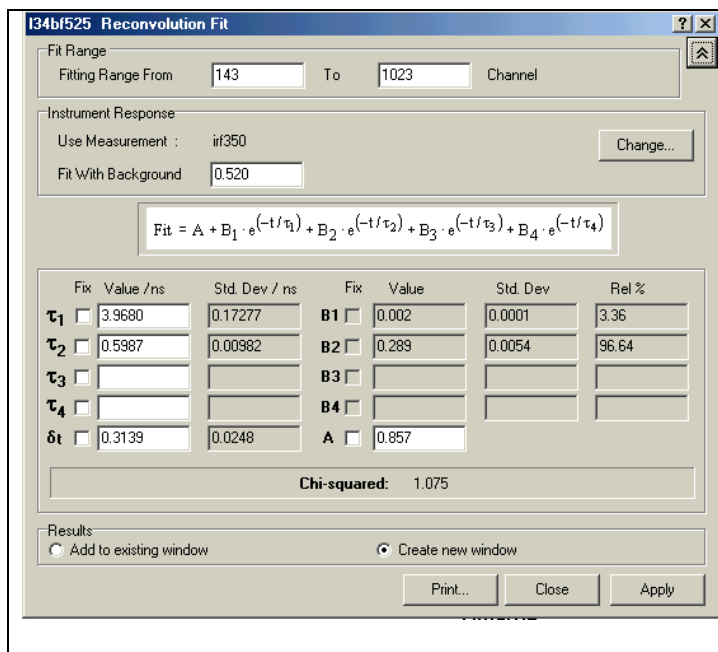


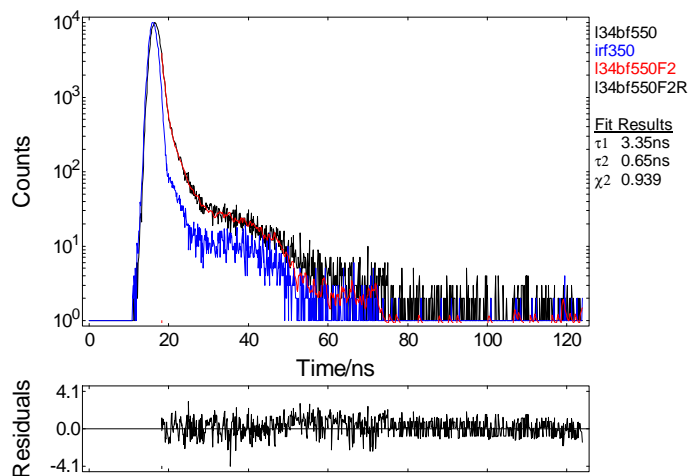
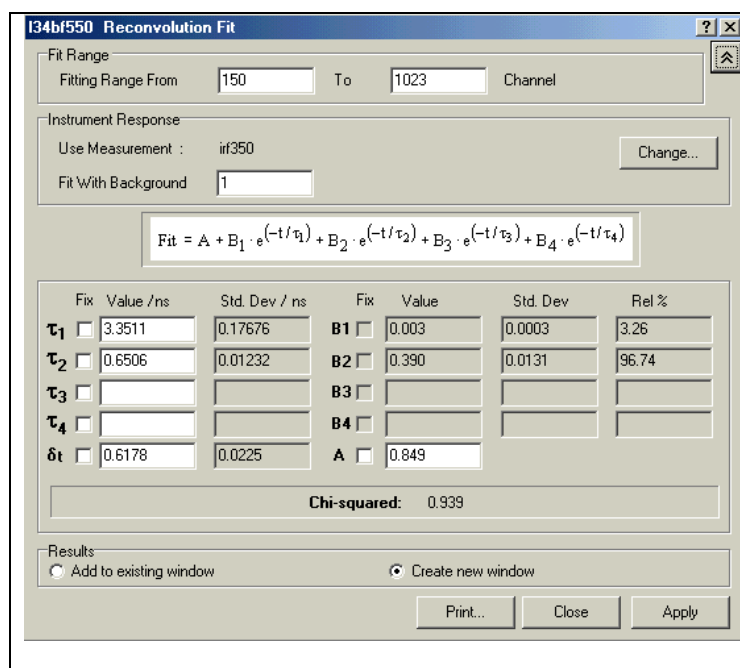
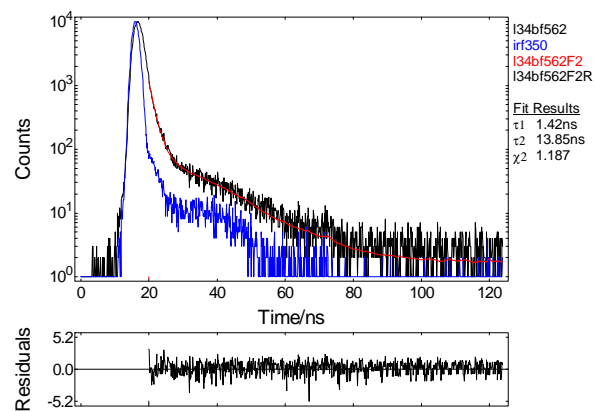
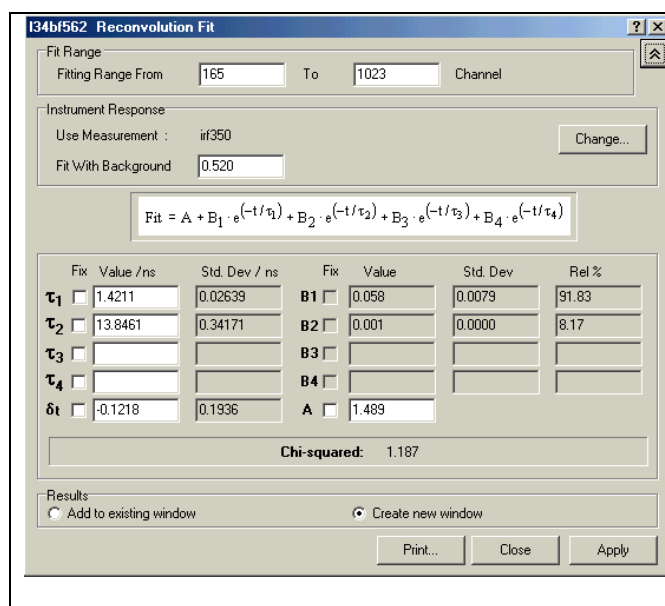
2-Lapps 30-50

a) $\lambda_{em} = 514 \text{ nm}$



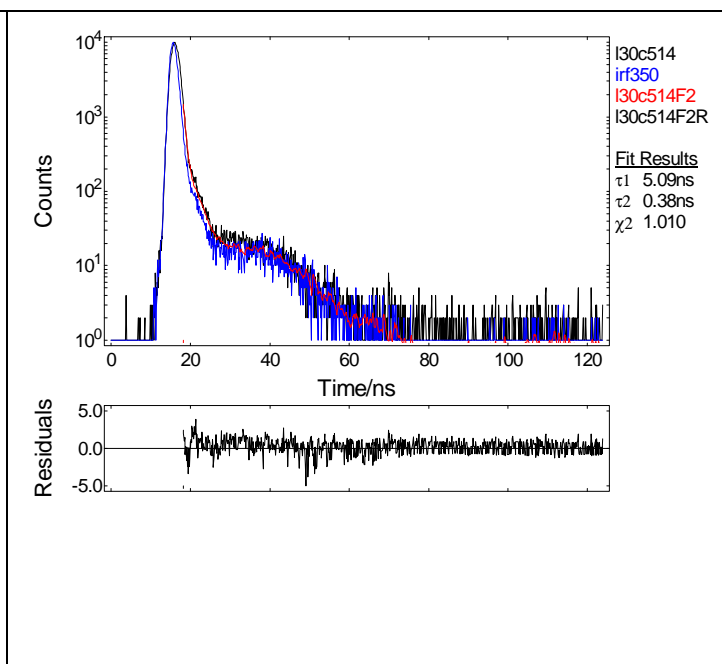
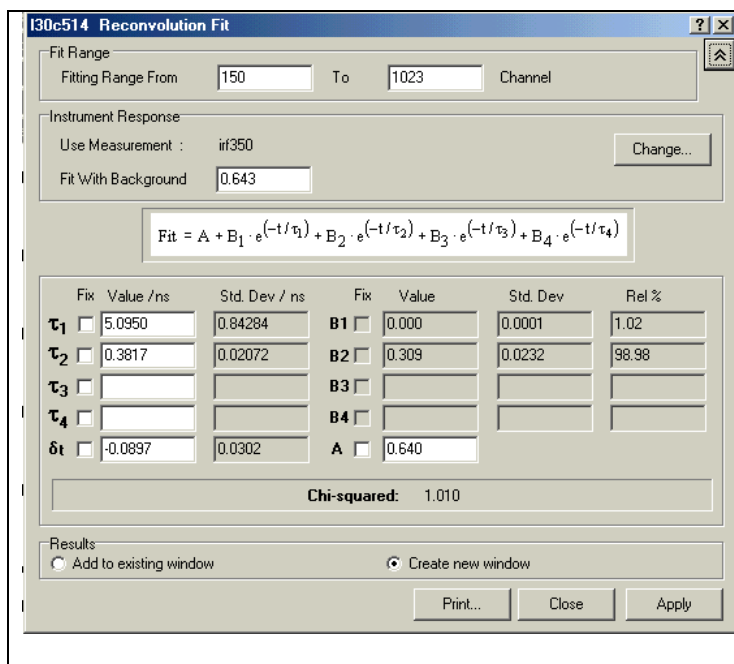
b) $\lambda_{em} = 525 \text{ nm}$



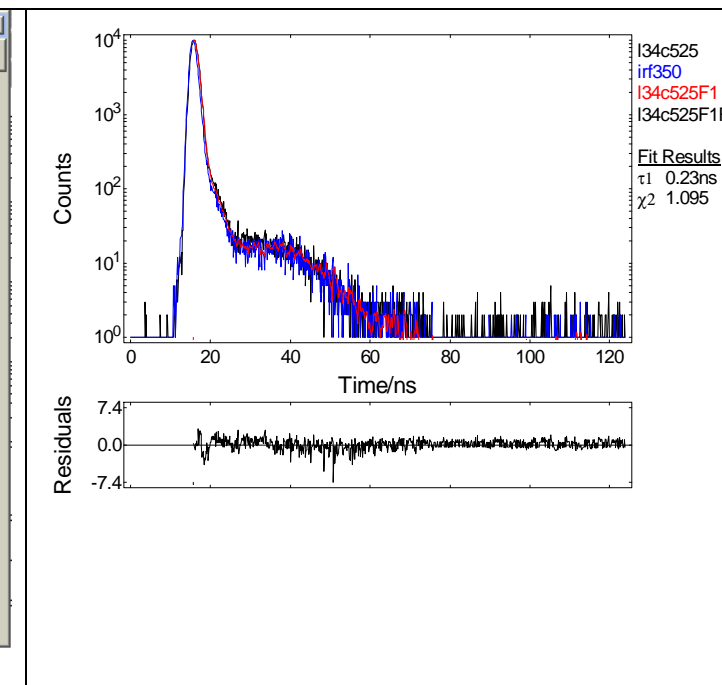
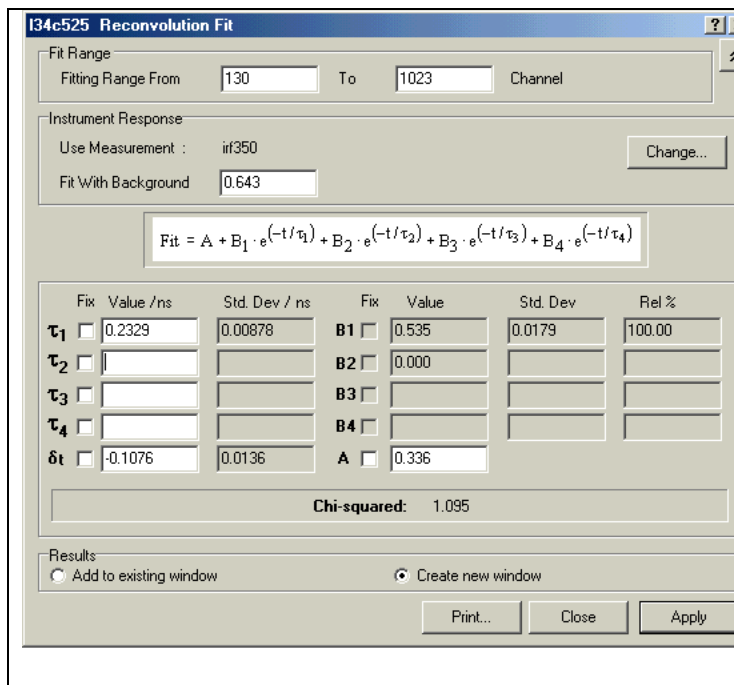
c) $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ d) $\lambda_{em} = 562 \text{ nm}$ 

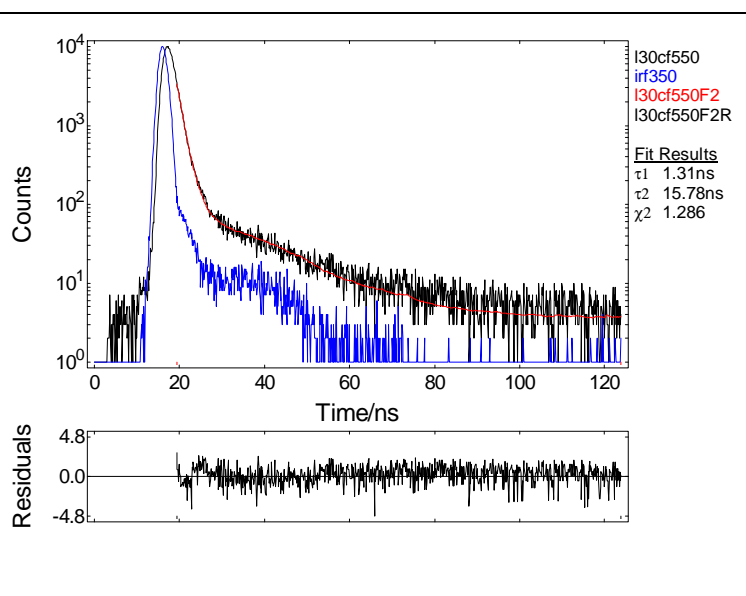
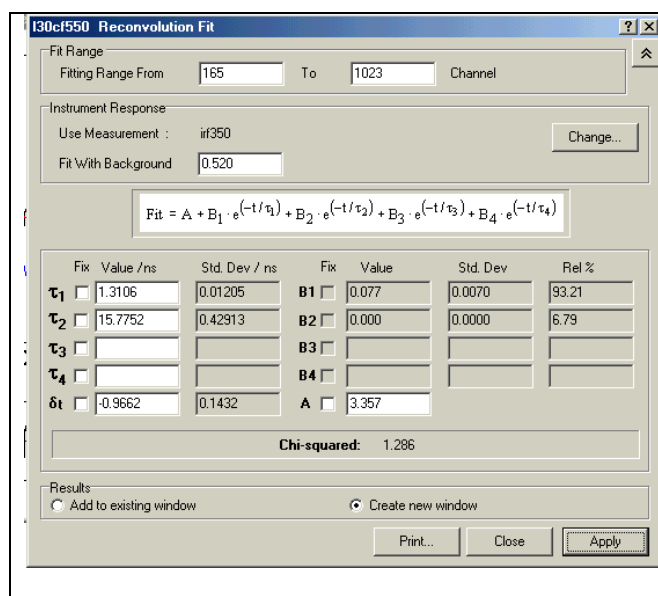
3-Lapps 30-75

a) $\lambda_{em} = 514 \text{ nm}$



b) $\lambda_{em} = 525 \text{ nm}$



c) $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ d) $\lambda_{em} = 562 \text{ nm}$ 