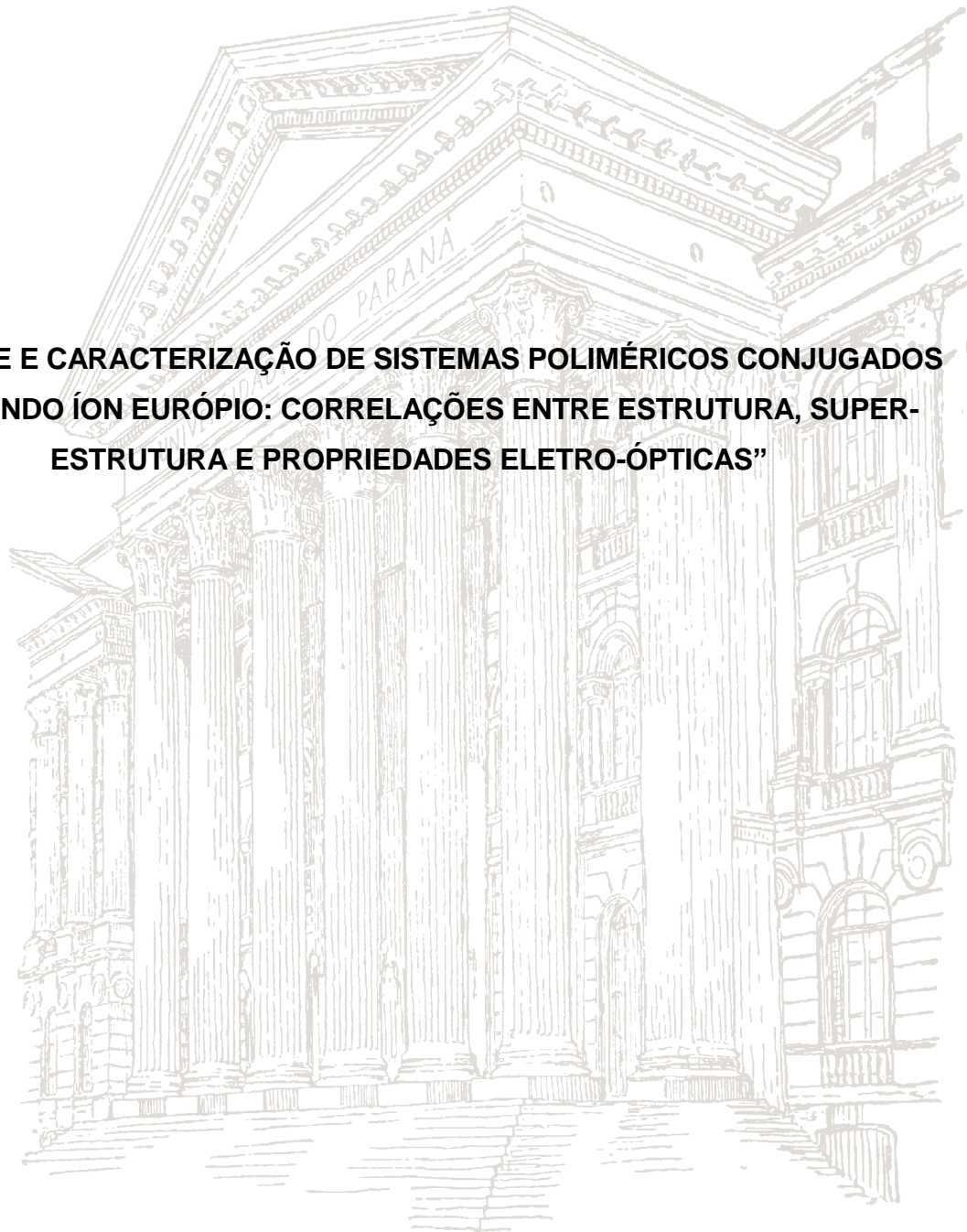


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DENIS AUGUSTO TURCHETTI

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS CONJUGADOS
CONTENDO ÍON EURÓPIO: CORRELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA, SUPER-
ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETRO-ÓPTICAS”**



CURITIBA

2015

DENIS AUGUSTO TURCHETTI

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS CONJUGADOS
CONTENDO ÍON EURÓPIO: CORRELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA, SUPER-
ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETRO-ÓPTICAS”**

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor em Química.
Área de concentração: Química Orgânica,
Curso de Pós-Graduação em Química,
Setor de Ciências Exatas da Universidade
Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Leni C. Akcelrud.

CURITIBA

2015

T932s Turchetti, Denis Augusto
 Síntese e caracterização de sistemas poliméricos conjugados
 contendo ion európio: correlações entre estrutura, super-estrutura e
 propriedades eletro-ópticas / Denis Augusto Turchetti. – Curitiba,
 2015.
 93f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

 Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
 Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.
 Orientadora: Leni C. Akcelrud.

1. Polimeros. I. Akcelrud., Leni C. II. Título.

CDD: 547.8

TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS CONJUGADOS
CONTENDO ÍON EURÓPIO: CORRELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA, SUPER-ESTRUTURA
E PROPRIEDADES ELETRO-ÓPTICAS

por

DENIS AUGUSTO TURCHETTI

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



Orientador: Prof. Dr. Leni Campos Akcelrud
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Edson Laureto
Dep. de Física – UEL



Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça
Instituto de Física de São Carlos – USP



Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dep. de Química – UFPR



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

“Seja a mudança que você deseja ver no mundo”

Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

À Deus

À minha Família: meus pais Odair Turchetti e Laide Carneiro, meu irmão Daniel Gustavo Carneiro Turchetti e minha irmã Natalia Carneiro Turchetti.

À Bruna Maria por ser esta pessoa maravilhosa.

À Prof. Leni Akcelrud pela orientação, conhecimento e paciência durante este período.

Ao Prof. Luis Carlos Dias por me orientar durante meu doutorado sanduíche em Portugal.

Ao Bruno Nowacki, por duas vezes ter me chamado para trabalhar no LaPPS.

Ao Cristiano Zanlorenzi e Mariela Noalsco pelo estudo teórico.

A todos os amigos do LaPPS.

Ao INEO e CAPES pelas colaborações realizadas e por atuarem como órgãos financiadores.

Aos professores e secretários da PPGQ.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Polímeros Semicondutores.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Polímeros conjugados.....	19
2.2 Síntese de Polímeros Conjugados.....	23
2.2 Acoplamento Suzuki.....	24
2.3 Metalopolímeros.....	26
2.4 Ligantes utilizados como monômeros e passíveis de complexação.....	30
2.5 Processos fotofísicos.....	31
2.6 Luminescência de polímeros conjugados.....	35
2.7 Propriedades gerais dos íons lantanídeos.....	36
2.8 Mecanismos de transferência de energia com íons lantanídeos.....	37
2.9 LUMPAC - Lanthanide Luminescence Software Package.....	40
2.10 Transições eletrônicas nos complexos de európio.....	41
2.11 Nanotermometria luminescente.....	42
3. MOTIVAÇÃO.....	44
4. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS DO PROJETO.....	44
4.1. Objetivos gerais.....	44
4.2. Objetivos específicos.....	45
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
5.1 Solventes.....	45

5.2 Reagentes	45
5.3 Equipamentos.....	46
5.4 Cálculos teóricos.....	47
5.5 Metodologia	48
5.5.1 Síntese do poli[(9,9'-dioctilfluoreno-2,7-il)-5,5'-(2,2':6',2''-terpiridina)] - LaPPS66....	48
5.5.2 Síntese do poli[(9,9'-dioctilfluoreno-2,7-il)-5,5'-(2,2':6',2''-terpiridina)] complexado com európio nos sítios terpiridínicos - LaPPS66Eu.....	49
5.5.3 Síntese do complexo Eu(DBM) ₃ Terpi - LaPPS66M (composto modelo).....	49
5.5.4 Síntese do complexo de Gd(DBM) ₃ Terpi - LaPPS66Gd.....	50
6.RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
6.1 SÉRIE 34.....	51
6.1.1 Caracterização fotofísica.....	51
6.2 SÉRIE 66.....	59
6.2.1 Caracterização estrutural	59
6.2.2 Caracterização térmica	66
6.2.3 Caracterização fotofísica em solução.....	67
6.2.3 Caracterização fotofísica em estado sólido	72
7.CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83
8. REFERÊNCIAS	85
ANEXO 1	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aplicações de polímeros semicondutores. (a) dispositivo emissor flexível, (b) célula solar flexível (c) iluminação ambiente.	17
Figura 2: Investimentos na área de eletrônicos orgânicos (adaptada da referência ⁹).....	18
Figura 3: Exemplos de polímeros conjugado: PA – poliacetileno, PPP – poli(p-fenileno), PPV – poli(p-fenilenvinileno).	19
Figura 4: Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2	20
Figura 5: Esquema ilustrativo dos orbitais moleculares entre dois átomos de carbono sp^2 (distribuição de energia).	20
Figura 6: Faixa de condutividade típica de polímeros conjugados. (adaptada da referência ¹³).....	21
Figura 7: Diagrama de níveis de energia: banda de valência e banda de condução.	22
Figura 8: Estruturas químicas de polímeros conjugados sintetizados no LaPPS: (a) Poli(9,9-di-hexilfluorenoilvinileno-alt-1,4-fenilenevinileno) LaPPS16, totalmente conjugado; (b) Poli(2,7-9,9-di-hexilfluorenoilvinilene-alt-4,4-(octametileno-diiloxi))-3,3-5,5-tetrametoxi difenilenvinileno),LaPPS 17, com conjugação confinada na cadeia principal; (c) poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de antracênica), LaPPS 03, com conjugação confinada na cadeia lateral.	22
Figura 9: Reações mais utilizadas na síntese de polímeros conjugados.....	23
Figura 10: Esquematização do acoplamento Suzuki. ²⁵	25
Figura 11: Representação estrutural dos 3 tipos de metalopolímeros. (adaptada da referência ²⁷).....	27
Figura 12: Estrutura química de um copolímero conjugado contendo complexos de európio incorporados na cadeia lateral. ³¹	28
Figura 13: Estrutura química de um copolímero conjugado contendo complexos de európio incorporados na cadeia principal. ³³	29
Figura 14: Estrutura química de um copolímero conjugado contendo complexos de európio desempenhando papel estrutural na cadeia principal. ³⁴	29
Figura 15: Estrutura química do fluoreno.	30
Figura 16: Estrutura passíveis de complexação com európio. (a) 2,2'-bipiridina, (b) 2,2';6'2''-terpiridina e (c) β -dicetona, onde R_1 e R_2 são radicais orgânicos. ³⁵	30
Figura 17: Princípio de Frank-Condon – Transições permitidas entre estados vibracionais fundamental e excitado (adaptada da referência ³⁶).....	32

Figura 18: Digrama de Perrin-Jablonski, mostrando as possíveis transições energéticas durante a absorção e emissão de luz em moléculas orgânicas CI: conversão interna; CIS: cruzamento intersistema; RV: relaxação vibracional (adaptada da referência ³⁶).....	33
Figura 19: Desativação física dos estados excitados de moléculas orgânicas (adaptada da referência ³⁸).....	34
Figura 20: Diferença empírica observada entre fluorescência e fosforescência (adaptada da referência ⁴²).....	36
Figura 21: Transferência de energia intramolecular em complexos de Európio. Abs: absorção, Fluo: fluorescência, Fosf: fosforescência, TE: transferência de energia, RT: retrotransferência, CIS: cruzamento intersistema, Emis: Emissão, LMCT: Transferência de carga ligante-metal.	38
Figura 22: Diagrama parcial de energia para os íons lantanídeos. Em vermelho: os principais níveis luminescentes; em azul: os níveis fundamentais (adaptada da referência ⁶¹).....	40
Figura 23: Transições eletrônicas do íon Eu^{3+} e os vários níveis J devido ao acoplamento spin-órbita. TE: Transferência de energia.	41
Figura 24: Representação esquemática dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura na luminescência. As linhas vermelhas correspondem a altas temperaturas. (adaptada da referência ⁶⁸)	43
Figura 25: Polímeros contendo íon európio estudados durante o doutorado.	44
Figura 26: Síntese do LaPPS66.....	48
Figura 27: Síntese do LaPPS66Eu.	49
Figura 28: Síntese do LaPPS66M.....	50
Figura 29: Síntese do LaPPS66Gd.....	50
Figura 30: Estrutura dos materiais: a) poli(9,9' -dihexilfluoreno-diil-alt-3,5-bipiridinavinileno) – (LaPPS34), b) LaPPS34 complexado com Európio – (LaPPS34Eu), c) Composto modelo– (LaPPS34M).....	51
Figura 31: Espectro de absorção normalizado, em solução de THF (10^{-5} mol L^{-1}), do LaPPS34 (linha azul), LaPPS34M (linha preta) e LaPPS34Eu (linha vermelho).	52
Figura 32: Espectro de emissão dos copolímeros e do composto modelo em solução de THF (10^{-3} mol L^{-1}). Foram utilizados os comprimentos de onda de excitação máxima do polímero puro ($\lambda_{\text{exc}}=390$ nm) e do complexo de európio ($\lambda_{\text{exc}}=350$ nm) para comparação.	52
Figura 33: Espectro de emissão, em solução de THF (10^{-3} mol L^{-1}), em função da temperatura (170K - 330K), mostrando o decaimento da intensidade de emissão com o aumento da temperatura. a) LaPPS34 $\lambda_{\text{exc}} =400$ nm; b) LaPPS34Eu $\lambda_{\text{exc}} =350$ nm; c) LaPPS34M $\lambda_{\text{exc}} =350$ nm.	54

Figura 34: Gráficos da fluorescência integrada versus temperatura do LaPPS34Eu (■), LaPPS34 (○) e LaPPS34M (□). a) 430 - 560 nm e b) 570 - 650 nm.	55
Figura 35: Gráfico da dependência da temperatura na emissão λ_{max} . a) Polímero: 430 - 560 nm, b) Európio: 570 - 650 nm.	57
Figura 36: a) Representação dos orbitais de fronteira de um oligômero de LaPPS34Eu com uma torção arbitrária, simulando a conformação necessária para a complexação em uma unidade de bipyridina, formando (DBM) ₃ bipy; b) Representação dos orbitais de fronteira de um oligômero do polímero não-complexado, LaPPS34.	58
Figura 37: Espectro de RMN ¹ H do LaPPS66.	60
Figura 38: Espectro de RMN ¹³ C do LaPPS66.	61
Figura 39: Espectro de RMN ¹ H do LaPPS66Eu.	63
Figura 40: Espectro de RMN ¹³ C do LaPPS66Eu.	64
Figura 41: FTIR da série 66 em pastilhas de KBr.	66
Figura 42: Análise termogravimétrica dos materiais.	67
Figura 43: Análises por DSC: LaPPS66 (linha azul), LaPPS66Eu (linha vermelha).	67
Figura 44: Comparação entre os espectros de absorção, em solução de THF 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , do polímero (LaPPS66), do composto modelo (LaPPS66M) e do polímero complexado (LaPPS66Eu). (a) não normalizado; (b) espectro normalizado.	68
Figura 45: Espectro de emissão do LaPPS66 em solução de THF. (a) não normalizado, (b) normalizado. $\lambda_{ex} = 340$ nm.	69
Figura 46: Sobreposição espectral entre a absorção do LaPPS66M (linha preta) e a emissão do LaPPS66 (linha azul). Solução de THF 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	70
Figura 47: Espectro de emissão do LaPPS66Eu em solução de THF. (a) não normalizado, (b) normalizado. $\lambda_{ex} = 340$ nm.	71
Figura 48: Espectro de emissão do LaPPS66M em solução de THF. $\lambda_{ex} = 350$ nm.	72
Figura 49: Espectro de excitação normalizado. LaPPS66 $\lambda_{em} = 402$ nm (linha azul), LaPPS66Eu $\lambda_{em} = 611$ nm (linha vermelha) e LaPPS66M $\lambda_{em} = 613$ nm (linha preta).	73
Figura 50: Comparação entre os espectros de absorção e emissão normalizados. Absorção: LaPPS66M (linha preta), LaPPS66Gd (linha cinza) a temperatura ambiente; Emissão: LaPPS66Gd $\lambda_{exc} = 416$ nm (linha verde) a 11K.	74
Figura 51: Comparação entre os espectros de excitação e emissão normalizados. LaPPS66 $\lambda_{exc} = 350$ nm (linha azul), LaPPS66Eu $\lambda_{em} = 611$ nm (linha vermelha) e LaPPS66M $\lambda_{em} = 613$ nm (linha preta).	75
Figura 52: Espectro de emissão normalizado. LaPPS66 $\lambda_{exc} = 380$ nm (linha azul), LaPPS66Eu $\lambda_{exc} = 390$ nm (linha vermelha). A Figura inserida mostra a fotografia dos filmes dentro de uma caixa preta sob irradiação de uma lâmpada UV ($\lambda_{ex} = 360$ nm).	75

Figura 53: Espectro de emissão normalizado em estado sólido. Linha preta: LaPPS66M ($\lambda_{exc} = 365$ nm). Linha vermelha: LaPPS66Eu ($\lambda_{exc} = 365$ nm).....	76
Figura 54: Espectro de emissão normalizado em estado sólido. (a) Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e (b) Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Linha preta: LaPPS66M ($\lambda_{exc} = 365$ nm). Linha vermelha: LaPPS66Eu ($\lambda_{exc} = 365$ nm).....	77
Figura 55: Representação esquemática das geometrias no estado fundamental do (a) LaPPS66, (b) LaPPS66M e (c) LaPPS66Eu.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tempos característicos dos processos fotofísicos. ³⁶	35
Tabela 2: Tempo de vida de emissão da série 34.....	53
Tabela 3: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹ H do LaPPS66. ...	60
Tabela 4: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹³ C do LaPPS66. .	62
Tabela 5: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹³ C do LaPPS66. .	65
Tabela 6: Rendimento quântico absoluto.....	73
Tabela 7: Valores das curvas de decaimento de emissão da série 66.	78
Tabela 8: Fatores de carga e polarizabilidades para os compostos LaPPS66M e LaPPS66Eu; (1) refere-se aos átomos de oxigênio que pertencem ao ligante DBM; (2) para o átomo de nitrogênio do ligante terpi.	79
Tabela 9: Valores experimentais (comprimento de onda de excitação de 365 e 355 nm para LaPPS66Eu e LaPPS66M, respectivamente) e teóricos de parâmetros de intensidade (Ω), probabilidades de transições radiativa (k_r) e não-radiativas (k_{nr}), eficiência quântica de emissão (η) e rendimento quântico (Φ). Valores do nível de emissão ⁵ D ₀ calculado para os compostos LaPPS66M e LaPPS66Eu.....	79
Tabela 10: Valores calculados do singlete (S ₁), triplete (T ₁) e a distância do centro do doador (localizado na parte orgânica) para o receptor (Eu ³⁺) de densidade eletrônica (R _L), para os compostos LaPPS66M e LaPPS66Eu.....	81
Tabela 11: Composição dos orbitais moleculares no estado singlete fundamental (S ₀) para o LaPPS66M e LaPPS66Eu.	82
Tabela 12: Cálculo de energia de excitação dos estados eletrônicos relacionados com os estados tripletes, no estado fundamental (S ₀), para o LaPPS66M e LaPPS66Eu.....	82
Tabela 13: Valores teóricos de transferência de energia intramolecular e retrotransferência (s ⁻¹), calculado para os compostos LaPPS66M e LaPPS66Eu.	83

LISTA DE ABREVEATURAS E ACRONISMOS

Band-gap – Lacuna Energética

BC – Banda de Condução

Bipi – Bipyridina

BV – Banda de Valência

CCD – Cromatografia de Coluna Delgada

CDCl_3 – Clorofórmio Deuterado

CI – Conversão Interna

CIS – Cruzamento Intersistema

DFT – Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory)

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

EE – Estado Excitado

EF – Estado Fundamental

Eu – Európio

Gd - Gadolínio

GPC – Cromatografia de Permeação de Gel

HOMO – Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia – “Highest Occupied Molecular Orbital”

INEO – Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica

J – Número Quântico de Momento Angular Total

K_2CO_3 – Carbonato de potássio

KBr – Brometo de Potássio

L – Número Quântico de Momento Angular Orbital

LaPPS – Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa

LaPPS03 – Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de antracênica)

LaPPS16 – Poli(9,9-di-hexilfluoreno-diilvinileno-alt-1,4-fenilenevinileno)

LaPPS17 – Poli(2,7-9,9-di-hexilfluoreno-diil-vinilene-alt-4,4-{octametileno-diiloxi})-3,3-5,5-tetrametoxi difenilenevinileno)

LaPPS34 – poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-alt-3,5-bipiridinavinileno)

LaPPS34Eu – poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-alt-3,5-bipiridinavinileno) complexado com európio

LaPPS34M – Tris(dibenzoilmetano)(2,2'-bipiridil) európio III, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bipi}$, composto modelo da série 34

LaPPS66 – Poli[(9,9'-dioctilfluoreno-2,7-il)-5,5'-(2,2':6',2''-terpiridina)]

LaPPS66Eu – Poli[(9,9'-dioctilfluoreno-2,7-il)-5,5'-(2,2':6',2''-terpiridina)]

LaPPS66Gd – Tris(dibenzoilmetano)(2,2':6',2''-terpiridina) gadolínio III, Gd(DBM)₃terpi

LaPPS66M – Tris(dibenzoilmetano)(2,2':6',2''-terpiridina) európio III, Eu(DBM)₃terpi, composto modelo da série 34

Ln – Lantanídeo

LUMO – Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia – “Lower Unoccupied Molecular Orbital”

Mn – Massa Molar Numérica Média

Mol % – Porcentagem Molar

Mw – Massa Molar Ponderal Média

OLED – Diodo Orgânico Emissor de Luz - “Organic Light Emission Diode”

PA – Poliacetileno

Pd(Ph₃)₄ - tetrakis-(trifenilfosfina)paládio (0)

PDI – Índice de polidispersão

PLED – Diodo polimérico Emissor de Luz (Polymer Light Emitting Diode)

PPP – Poli(p-fenileno)

PPV – Poli(p-fenilenovinileno)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RV – Relaxação Vibracional

S₀ – Estado Singlete no Estado Fundamental

S₁, S₂...S_n – Estados Singletes Excitados

T₀ – Estado Triplete de Menor Energia

T₁, T₂...T_n – Estados Tripletes Excitados

TE – Transferência de Energia

Tg – Transição vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

TMS – Tetrametilsilano

UV-Vis – Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

π – Orbital pi

π* - Orbital pi anti-ligante

σ – Orbital sigma

σ* – Orbital sigma anti-ligante

RESUMO

O estudo de dois sistemas poliméricos complexados com íon európio foi o objeto de estudo desta Tese. Em ambos foram usados copolímeros alternados de um derivado de polifluoreno, sendo no primeiro caso o co-monômero a bipyridina, e no segundo a terpiridina. Os copolímeros originais foram complexados com íon európio, e os resultados foram interpretados utilizando as propriedades fotofísicas do polímero original não complexado e um composto modelo de baixa massa molar com a mesma estrutura da unidade complexada no polímero.

Na primeira série (série 34), estudou-se as propriedades termocrômicas dos materiais e como a cadeia polimérica pode ter suas propriedades afetadas pelo complexo de európio. Dois efeitos importantes foram detectados: separação inter-cadeias impedindo a agregação e a independência da intensidade de emissão do polímero com a variação de temperatura, na janela de 170 - 330 K. O efeito termocrômico apresentado neste trabalho foi reportado pela primeira vez e abre um novo caminho para a criação de nanotermômetros, uma vez que o polímero pode agir como um "padrão interno", permitindo assim a construção de dispositivos mais simples.

Na segunda série (série 66), as propriedades do polímero complexado com európio foram investigadas e comparadas com o esqueleto polimérico não complexado e um complexo de európio como composto modelo. Os estudos de fotoluminescência foram medidos em estado sólido e solução e mostraram a transferência de energia através da sobreposição espectral entre os espectros de absorção do complexo de Eu^{3+} e de emissão do polímero não complexado, acarretando na extinção da emissão azul do polímero quando complexado com o metal. Também é apresentado um estudo de fotoluminescência teórico detalhado realizado com DFT (TD-DFT) e com o pacote de luminescência LUMPAC. A precisão dos cálculos teóricos foi conseguida através da comparação com os valores experimentais.

ABSTRACT

Two types of fluorene derivatives containing complexed sites with the europium ion were studied. In the first one, composed by alternated fluorene and pyridine units (LaPPS34 series) a thermochromic effect was observed. The interpretation of the phenomenon was based on the photophysical properties of the non-complexed polymer and a low molecular mass model compound having the same structure of the complexed site in the polymer. To the naked eye, the thermochromism was characterized by a strong red at low temperatures (170 – 260 K, due to Eu^{3+} ion) and a blue color at higher ones (280 – 330 K, due to fluorene). Absorption and emission spectra, time-resolved measurements, and theoretical simulations showed that the polymer chain does not affect the europium photophysical properties, but the opposite occurred: the ion insertion precluded interchain aggregation, and the backbone emission did not vary with temperature variation, in the range of 170 – 330 K. To the best of our knowledge, this effect is reported for the first time and opened a new avenue for the design of nanothermometers, since the polymer can act as a “built-in standard”, thus allowing the construction of much simpler devices.

In the second structure terpyridine were placed in alternating fashion with the fluorene units (LaPPS66 series). As before photophysical studies were undertaken to interpret the observed effects, using the non-complexed backbone (LaPPS66) and a low molecular weight compound of similar chemical structure of the ligand/ Eu^{3+} site (LaPPS66M) as a model compound. The photoluminescence studies were measured in solid and solution state showing the occurrence of polymer-to- Eu^{3+} energy transfer brought about by the spectral overlap between the absorption spectra of the Eu^{3+} complex and the emission of the polymer backbone. A detailed theoretical photoluminescence study performed with time-dependent DFT (TD-DFT) calculations and with the recently developed LUMPAC luminescence package is also presented. The high accuracy of the theoretical calculations was achieved through the comparison with the experimental values.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros Semicondutores

Polímeros orgânicos que emitem luz sob a aplicação de um campo elétrico têm recebido grande atenção nos últimos anos, tanto em função de seu interesse científico quanto por suas inúmeras aplicações. O poli(fenileno vinileno) (PPV) tem sido um dos polímeros mais estudados desde a observação de sua emissão verde, aplicada em dispositivos emissores de luz (LEDs), reportada em 1990 pelo grupo de Cambridge.^{1,2} Desde então a indústria de eletrônicos vive a popularização da chamada “Era dos Polímeros”, uma vez que tais materiais apresentam uma série de vantagens em relação aos materiais convencionais usados na fabricação de opto-eletrônicos tais como painéis solares, armazenagem de informação, janelas inteligentes, dispositivos emissores de luz (LEDs).³⁻⁷ Algumas dessas aplicações são apresentadas na Figura 1.

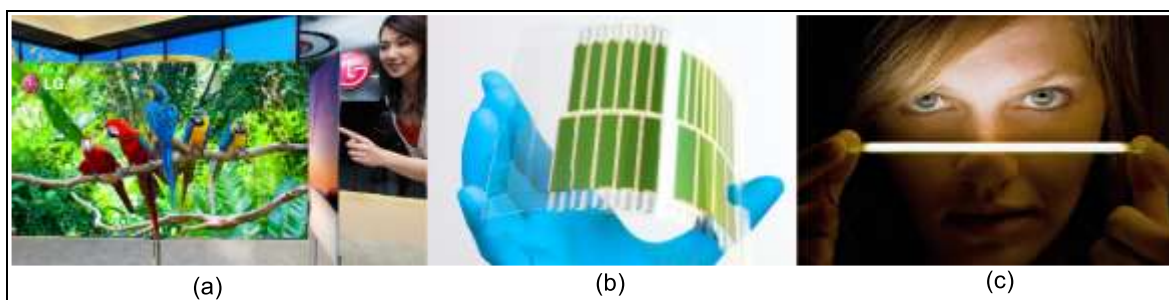


Figura 1: Aplicações de polímeros semicondutores. (a) dispositivo emissor flexível, (b) célula solar flexível (c) iluminação ambiente.

Quando utilizados na confecção de mostradores luminosos, os materiais orgânicos desenvolvem uma maior luminosidade, gastam menos energia e podem fornecer dispositivos mais flexíveis, em comparação com os convencionais, baseados em cristais líquidos (LCD). Outra aplicação que vem chamando a atenção da comunidade científica é a utilização de polímeros semicondutores como nanotermômetros luminescentes, devido às suas propriedades termocrômicas.⁸

Atualmente, o mercado mundial investe cerca de 10 US\$ bilhões/ano em pesquisa e tecnologia de eletrônicos orgânicos.⁹ A previsão para os próximos anos é que este investimento aumente para aproximadamente 45 US\$ bilhões/ano, como mostra a Figura 2.

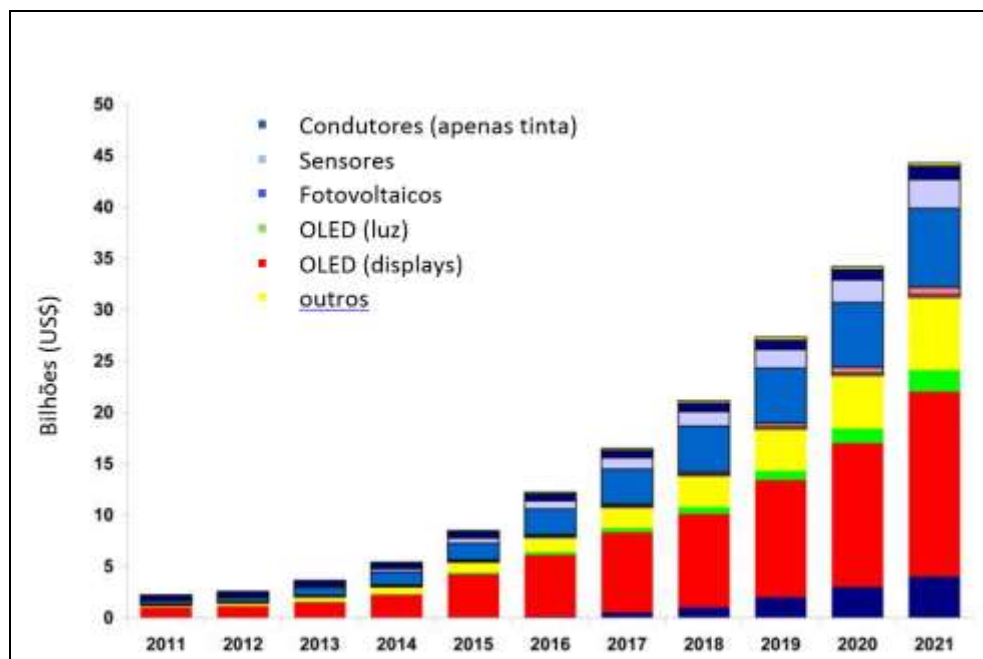


Figura 2: Investimentos na área de eletrônicos orgânicos (adaptada da referência ⁹).

Em comparação com os países desenvolvidos, os investimentos nesta área no Brasil são muito reduzidos. Mesmo assim, redes de pesquisa científica e tecnológica, como o INEO-CNPq (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica)¹⁰ representam o esforço dos cientistas brasileiros no sentido de minimizar nosso atraso e dependência tecnológica neste campo estratégico.

Visando contribuir para a área de eletrônica orgânica, esse trabalho apresenta os resultados de dois sistemas poliméricos conjugados contendo o íon európio. O primeiro consiste no poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-alt-3,5-bipiridinavinileno) e de seu complexo com európio (série 34), e o segundo no poli[(9,9'-dioctilfluoreno-2,7-il)-5,5'-(2,2':6',2''-terpiridina)] e de seu complexo com európio (série 66). Os resultados referentes à síntese química, caracterização óptica, térmica e estrutural são relatados e discutidos, com o objetivo principal de aliar as propriedades mecânicas do copolímero às propriedades fotofísicas do complexo obtido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros conjugados

No final da década de 1970 alguns materiais poliméricos chamaram a atenção da comunidade científica devido à sua alta condutividade elétrica, quando comparado com os materiais orgânicos até então conhecidos. Os pioneiros no estudo desses materiais foram Heeger, MacDiarmid e Shirakawa que começaram a estudar a condutividade em materiais orgânicos como o poliacetileno (PA), e descobriram que sob certas condições, a condutividade elétrica desses polímeros totalmente conjugados pode dar um salto de até 15 ordens de grandeza, através de um processo chamado de dopagem. Isso chamou a atenção da comunidade científica e laureou-os com o prêmio Nobel em Química no ano de 2000.¹³ Além do poliacetileno, outra estrutura de polímero conjugado é a utilização de anel aromático intercalado por ligações simples ou por vinila (ligação simples-dupla-simples), como as estruturas do poli(p-fenileno) e do poli(p-fenilenovinileno) apresentados na Figura 3.

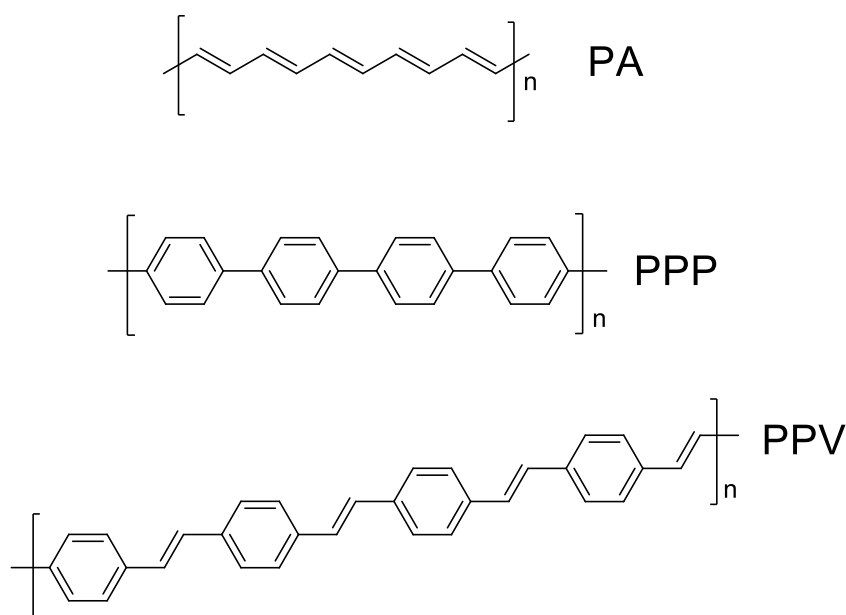


Figura 3: Exemplos de polímeros conjugado: PA – poliacetileno, PPP – poli(p-fenileno), PPV – poli(p-fenilenovinileno).

Esta condutividade ocorre devido a alternância de ligações simples (σ) e duplas (σ e π) ao longo da cadeia polimérica,¹ que estão em estado de hibridização sp^2 . Na hibridização sp^2 do carbono, mostrado na Figura 4, somente dois dos três orbitais p interagem com o orbital 2s para formar orbitais híbridos, p_x e p_y . O orbital p

remanescente, p_z , encontra-se numa direção perpendicular aos orbitais sp^2 . Dois átomos de carbono formam uma ligação σ entre si, devido à sobreposição entre dois orbitais atômicos híbridos sp^2 e os dois orbitais p_z também interagem entre si formando dois orbitais moleculares, ligações π .

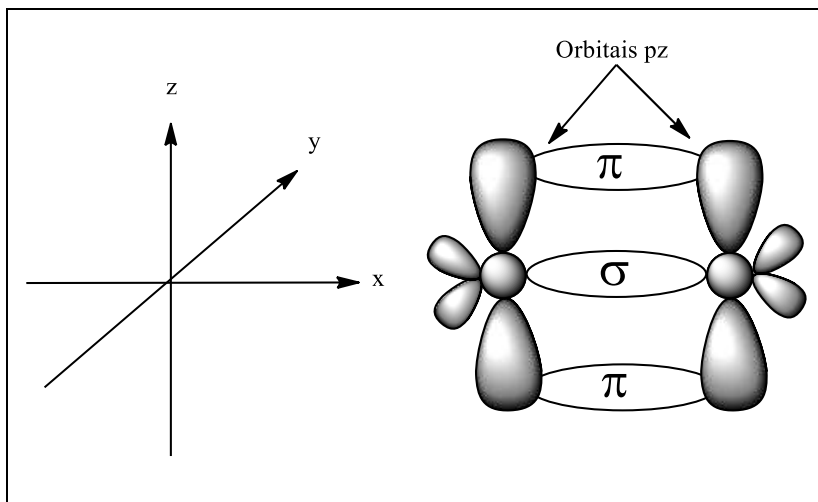


Figura 4: Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2 .

A superposição das funções de onda dos orbitais que participam de uma ligação resulta em um orbital ligante ou antiligante(*). Como mostra a Figura 5, o orbital ligante no seu estado fundamental é ocupado por dois elétrons, enquanto o orbital antiligante permanece vazio.¹¹

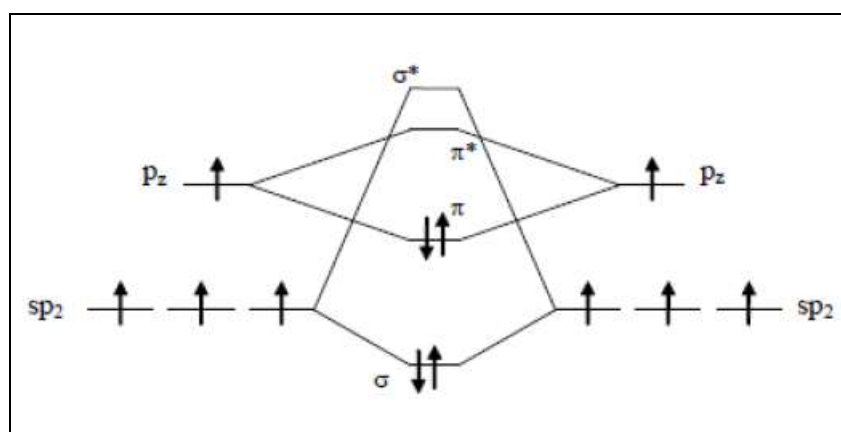


Figura 5: Esquema ilustrativo dos orbitais moleculares entre dois átomos de carbono sp^2 (distribuição de energia).

Os polímeros conjugados podem apresentar condutividade elétrica desde a típica de materiais isolantes até a de metais passando pelos semicondutores, como mostrado na Figura 6. Isto se deve à estrutura química, ou seja, a disposição das ligações π dentro da cadeia polimérica. Os polímeros conjugados condutores são também chamados de metais sintéticos por possuírem condutividades na ordem de grandeza dos metais.¹²

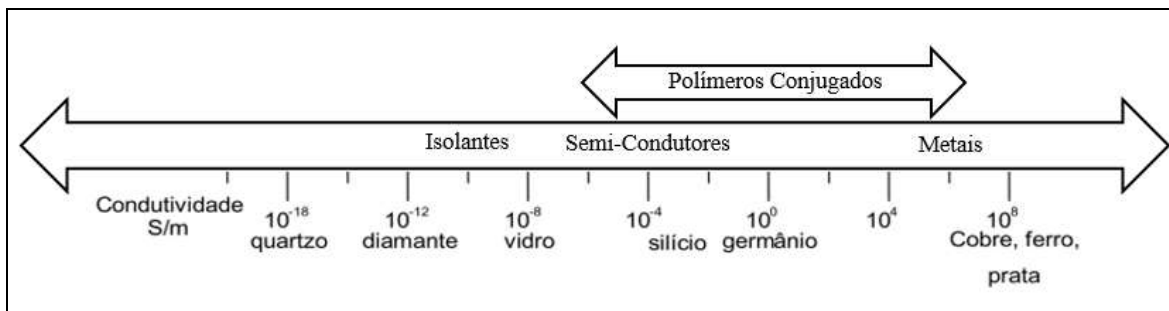


Figura 6: Faixa de condutividade típica de polímeros conjugados. (adaptada da referência ¹³)

Quando um polímero conjugado apresenta uma cadeia bastante longa, os orbitais π (ligante) e π^* (anti-ligante) dão origem a bandas de energia, sendo que a primeira delas possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda todos os estados eletrônicos desocupados. Estas bandas são chamadas, respectivamente, de banda de valência e de banda de condução. O orbital de fronteira (ou limite) da banda de valência é chamado de HOMO (“*Highest Occupied Molecular Orbital*”) e o orbital de fronteira da banda de condução é o LUMO (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”). A diferença entre a energia de nível HOMO e a energia de nível LUMO é chamada de lacuna de energia, representada por *gap* ou *band gap*, como pode ser visto na Figura 7.¹⁴ O valor energético do *gap* é determinante nas propriedades eletrônicas de um polímero, para energia superior a 4 eV o material é um isolante.

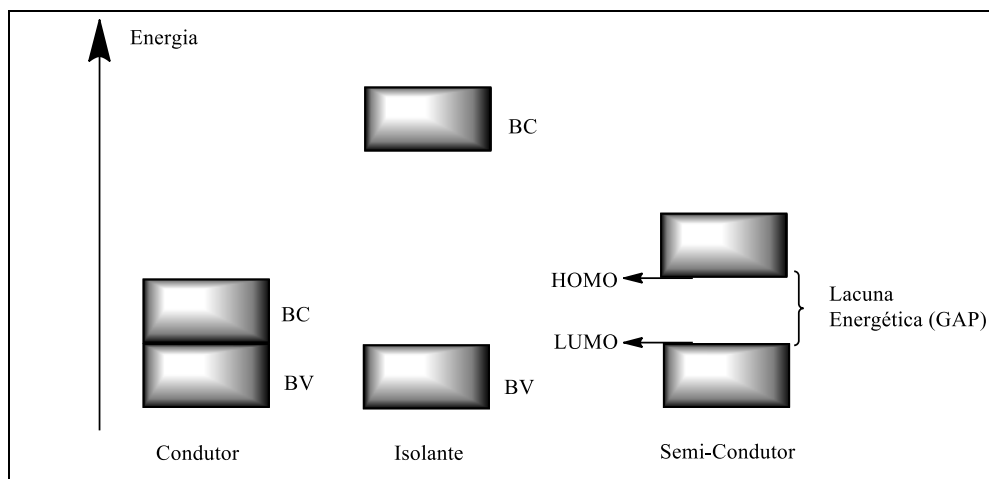


Figura 7: Diagrama de níveis de energia: banda de valência e banda de condução.

A conjugação de polímeros semicondutores pode ser encontrada de duas maneiras distintas: polímeros com a cadeia principal totalmente conjugada¹⁵ ou, polímeros contendo conjugação confinada em segmentos na cadeia principal¹⁶ ou na cadeia lateral.¹⁷ Em ambos os casos, a conjugação é composta por uma alternância de ligações simples e duplas entre átomos de carbono, presentes na unidade repetitiva¹, como mostrado na Figura 8. A estrutura de simples e dupla ligação não é o suficiente para o estabelecimento de um sistema conjugado. Outras condições precisam ser satisfeitas, tais como a planaridade, pois grandes torções angulares entre as ligações diminuem a deslocalização do sistema π -conjugado, interrompendo a conjugação.¹²

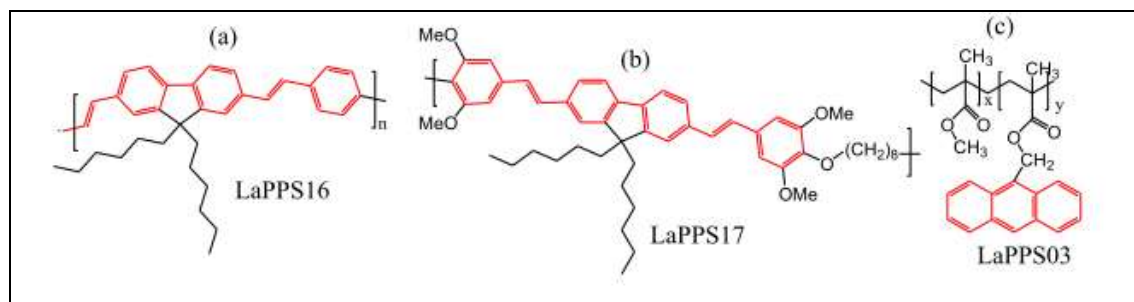
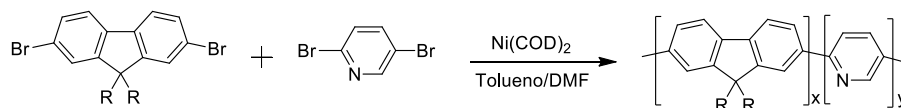


Figura 8: Estruturas químicas de polímeros conjugados sintetizados no LaPPS: (a) Poli(9,9-dihexilfluoreno-diilvinileno-alt-1,4-fenilenevinileno) LaPPS16, totalmente conjugado; (b) Poli(2,7-9,9-dihexilfluoreno-diilvinilene-alt-4,4-(octametileno-diiloxi))-3,3,5,5-tetrametoxi difenileno), LaPPS 17, com conjugação confinada na cadeia principal; (c) poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de antraceno), LaPPS 03, com conjugação confinada na cadeia lateral.

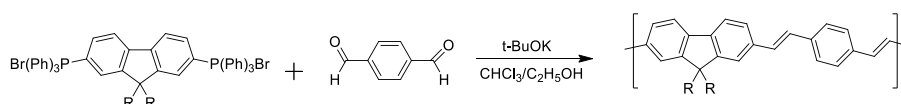
2.2 Síntese de Polímeros Conjugados

As reações de polimerização utilizadas na síntese de polímeros π -conjugados solúveis em solventes orgânicos comuns, podem ser agrupadas segundo o tipo de acoplamento gerado. Assim, têm-se dois grandes grupos: polimerizações que originam uma unidade vinileno entre os carbonos aromáticos (Wittig, Horner, Gilch e Knoevenagel) e polimerizações que acoplam os carbonos aromáticos mediante ligações simples (Suzuki e Yamamoto). Ambos os métodos são capazes de sintetizar copolímeros e homopolímeros. Quanto aos copolímeros, estes podem ser, ainda, do tipo estatístico ou alternado.¹³ As reações mais utilizadas estão ilustradas na Figura 9: o acoplamento Yamamoto, que envolve duas arilas bromadas em presença de níquel como catalisador, o acoplamento Suzuki, que envolve a reação entre uma arila boronada e uma arila bromada, através de catálise por paládio, a reação de Wittig, onde um aldeído é atacado por um sal de fosfônio e as reação de Knoevenagel, entre um composto cianometilado e um aldeído. Neste trabalho foi usada a rota da policondensação cruzada de Suzuki, para a síntese dos polímeros, conforme apresentado em detalhes a seguir.

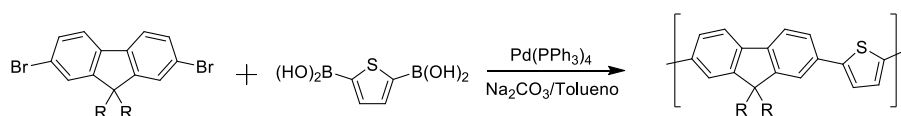
a) Acoplamento Yamamoto:¹⁸



b) Condensação de Wittig:¹⁹



c) Acoplamento Suzuki:²⁰



d) Condensação de Knoevenagel:²¹

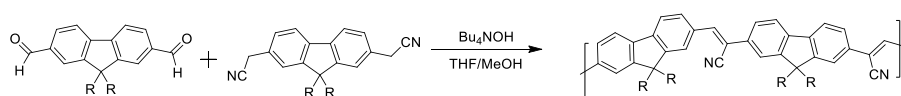


Figura 9: Reações mais utilizadas na síntese de polímeros conjugados.

2.2 Acoplamento Suzuki

O acoplamento Suzuki é o mais eficiente e o mais utilizado quando trata-se da formação de biarilas. Isto ocorre devido à disponibilidade comercial de diversos compostos boronados e bromados, condições relativamente suaves de reação, fácil remoção e manipulação dos compostos boronados, insignificante efeito de impedimento estérico, além da utilização de reagentes organometálicos mais seguros ambientalmente quando comparados a outros reagentes organometálicos.¹³

Estas reações são tão importantes que em 2010, os pesquisadores Akira Suzuki, Ei-Ichi Negishi e Richard Heck receberam o Prêmio Nobel em Química pela contribuição no desenvolvimento de pesquisas em síntese orgânica através de acoplamento catalisado por paládio. Estes estudos possibilitaram o desenvolvimento de novos compostos utilizados na indústria farmacêutica, produtos agrícolas e materiais de alta tecnologia.

O mecanismo da reação de Suzuki é ilustrado na Figura 10 e pode ser dividido em quatro etapas: a) A primeira etapa é a adição oxidativa do paládio ao haleto; b) Em seguida forma-se o paládio orgânico; c) Na próxima etapa, ocorre a transmetalização com o complexo borônico; d) Por fim, a eliminação redutiva do produto desejado restaura o catalisador de paládio original.²²

Antes de iniciar o ciclo oxi-redutivo, há a formação da espécie ativa através de uma substituição dissociativa no catalisador de paládio, tendo como consequência a troca de dois ligantes trifenilfosfina por moléculas do solvente, deixando o catalisador mais suscetível as reações.

O início do ciclo ocorre com o catalisador de Paládio formando uma ligação coordenada com o haleto orgânico ArX (onde Ar é um radical orgânico aromático e X pode ser Cl, Br, I) através de uma adição oxidativa. Devido a presença de base no meio reacional o produto sofre uma reação de trocas de ligantes, com substituição do haleto, proveniente da adição oxidativa, pelo ânion da base, formando o complexo (2). Esta etapa é favorecida com o aumento da temperatura até o refluxo. A escolha da base tem um papel importante nesta rota e, em geral o carbonato de potássio (K_2CO_3) é a base mais usada, conforme relatado na literatura.²³

A próxima etapa é chamada transmetalização, sem mudança no estado de oxidação do metal, formando o complexo (3). Esse passo é importante para o ciclo e regula a entrada do segundo monômero no meio reacional, um organoborano. A última

etapa do ciclo é a eliminação redutiva, na qual os grupos de saída (coordenados ao Pd) devem estar em posição *cis* para formação de uma nova ligação C-C e regeneração do paládio, dando início a um novo ciclo catalítico. Se a adição oxidativa acontecer em *trans*, o intermediário deve sofrer isomerização para poder ocorrer a eliminação. É importante notar que nesta etapa ligantes volumosos facilitam a reação de eliminação.²⁴

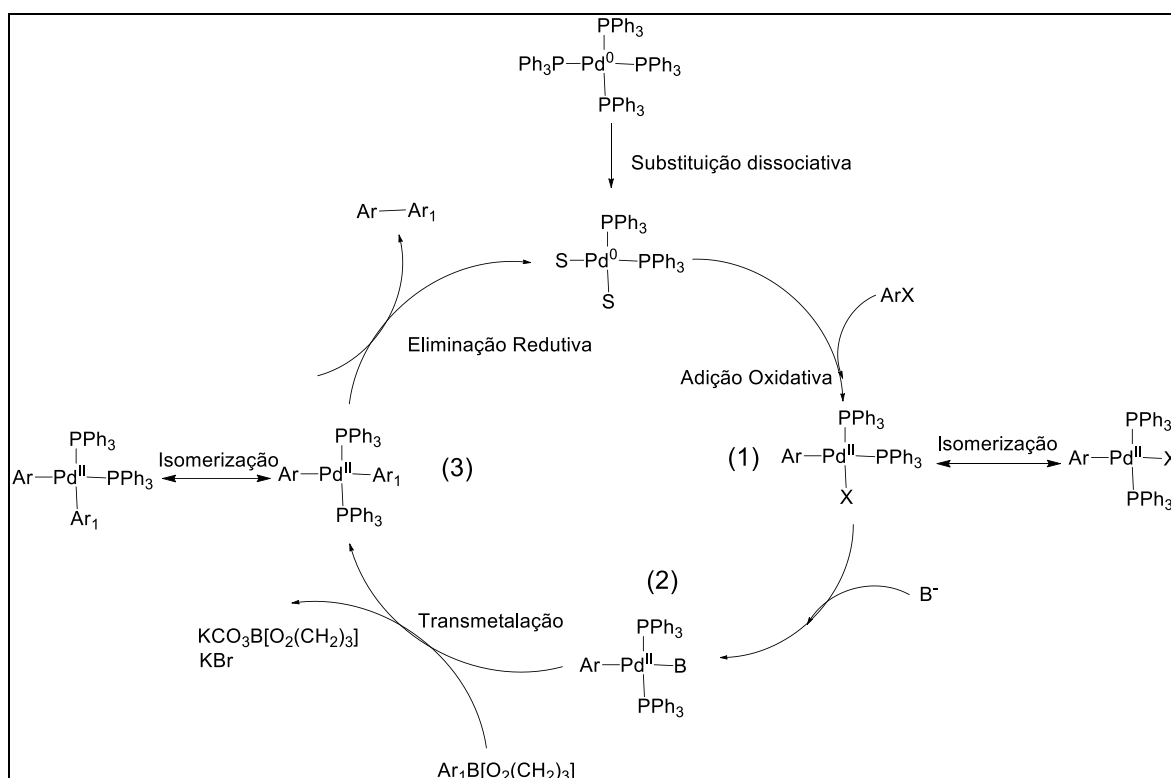


Figura 10: Esquemática do acoplamento Suzuki.²⁵

Em uma reação de polimerização é necessário que os monômeros sejam no mínimo bifuncionais, garantindo dessa forma o crescimento da cadeia. A rota de Suzuki para polímeros é definida como uma policondensação, gerando um estrutura perfeitamente alternada.²³ Um cuidado simples nesta rota é evitar a presença de oxigênio, o qual reage com o catalisador, formando ligações coordenadas com o paládio e gerando complexos, tais como o $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{O}_2]$. Outro cuidado é a escolha do solvente, é importante que o solvente orgânico seja o mais miscível possível em água além de ser um fraco agente coordenante. Dessa forma, evita-se uma possível complexação com o catalisador de Paládio e melhora a mistura entre a base (miscível na fase aquosa) e os

monômeros (miscíveis na fase orgânica). Os solventes mais utilizados são: THF, acetona, tolueno e benzeno.

As principais características dos polímeros π -conjugados são: emissão de luz no espectro do visível quando excitados por radiação luminosa (fotoluminescência) ou pela ação de um campo elétrico (eletroluminescência) e condutividade elétrica.²⁶ Para elucidar estes processos, o entendimento dos mecanismos fotofísicos é de fundamental importância e será discutido no tópico 2.5. Além dos “tradicionais” polímeros π -conjugados, uma nova classe de materiais híbridos, chamados metalopolímeros vem chamando a atenção da comunidade científica.

2.3 Metalopolímeros

Metalopolímeros são uma classe única de híbridos que incorporam centros metálicos em polímeros orgânicos, tendo como vantagem a união das propriedades metálicas (óptica e eletrônica) e orgânicas (fácil processamento e flexibilidade).²⁷ Estes materiais foram classificados por Michael Wolf²⁸ em três tipos e têm sido desenvolvidos para uma grande variedade de aplicações, tais como energia fotovoltaica, sondas e sensores químicos, materiais luminescentes para aplicações biológicas e diodos emissores de luz.^{29,30}

Como mostra a Figura 11, existem 3 tipos de incorporação do centro metálico ao polímero: Tipo I) – na cadeia lateral do polímero; Tipo II) – covalentemente ligado a cadeia principal; Tipo III) – diretamente incorporado na estrutura principal do polímero. A escolha do material a ser estudado leva em consideração suas aplicações específicas, vantagens e desvantagens. Nesta tese trabalhou-se apenas com o Tipo II, sendo o centro metálico o íon Eu^{3+} .

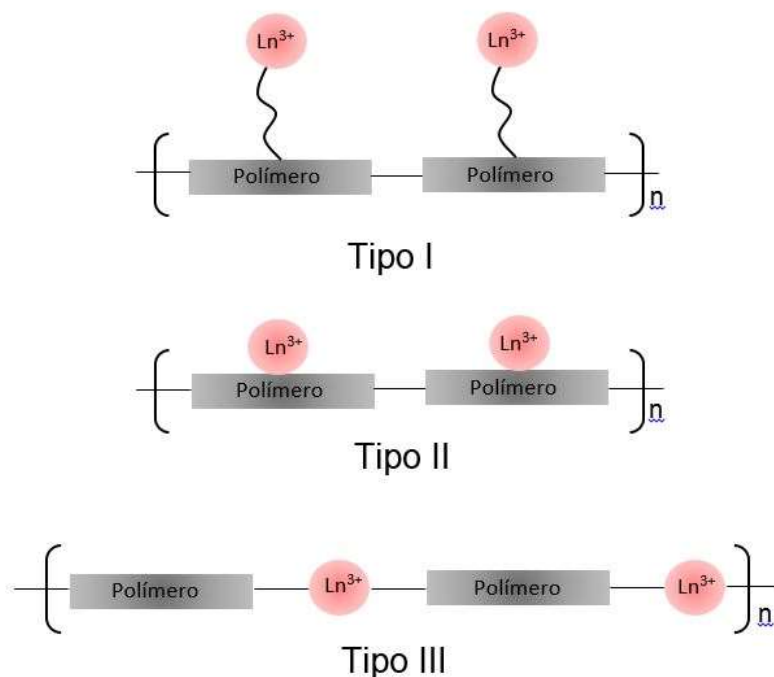


Figura 11: Representação estrutural dos 3 tipos de metalopolímeros. (adaptada da referência ²⁷)

Os metalopolímeros do Tipo I têm o complexo do metal preso à cadeia polimérica através de um ligante orgânico eletronicamente isolado. Esta abordagem permite a produção de materiais com propriedades luminescentes, tanto do polímero conjugado como do complexo, de forma independente. Por outro lado, a presença de um ligante orgânico eletronicamente isolado significa que as propriedades do polímero não são acopladas as do complexo, tendo como desvantagem a dificuldade em encontrar um sistema no qual a emissão do polímero não se sobreponha à emissão do metal.²⁸

Em 2002, Pei e colaboradores preparam um copolímero contendo grupos bipyridínicos na cadeia lateral do polímero, como mostra a Figura 12. Esta cadeia lateral funcionalizada com a bipyridina foi capaz de se ligar a uma variedade de complexos de európio, resultando em soluções de polímeros luminescentes e filmes finos. Neste trabalho verificou-se que a emissão de ambos, polímero e íon európio, estavam presentes na fotoluminescência, contudo, quando investigada e eletroluminescência, um dos polímeros complexados apresentou apenas a emissão do íon európio. Segundo os pesquisadores, foi a primeira vez que se conseguiu uma transferência de energia da cadeia polimérica para os complexos de európio incorporados na cadeia lateral.³¹

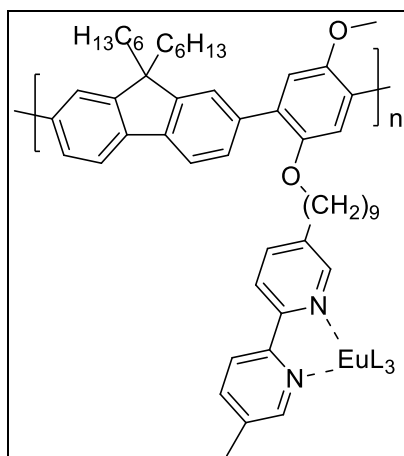


Figura 12: Estrutura química de um copolímero conjugado contendo complexos de európio incorporados na cadeia lateral.³¹

Metalopolímeros do Tipo II possuem o centro metálico covalentemente ligado ao esqueleto polimérico, permitindo assim a comunicação eletrônica entre o metal e o polímero. Nestes sistemas, as propriedades eletrônicas e ópticas dos complexos metálicos são influenciadas pelo polímero. Como o complexo é sinteticamente incorporado na cadeia polimérica, este tipo de material apresenta a dificuldade de se encontrar ligantes passíveis de complexação e que possam ser utilizados como monômeros na reação de polimerização.³² A escolha dos ligantes é de fundamental importância e será discutida no tópico 2.4.

Em 2008, Holliday e colaboradores reportaram o primeiro exemplo de um metalopolímero em que o íon Eu^{3+} estava covalentemente ligado a cadeia polimérica, como mostra a Figura 13. Devido aos processos de transferência de energia, a estrutura sintetizada apresentou uma luminescência referente apenas à emissão do íon Eu^{3+} , com um pico estreito em aproximadamente 613 nm e, desta forma apresentando à comunidade científica novos materiais com alta pureza de cor para ser aplicados em PLEDs.³³

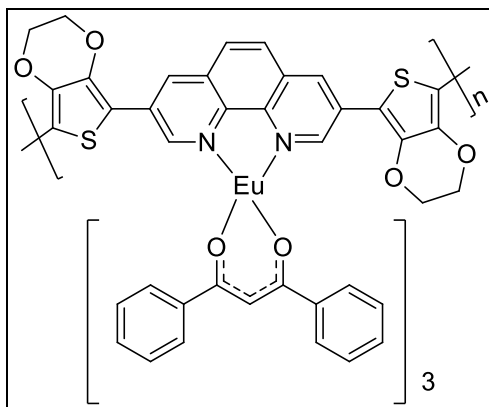


Figura 13: Estrutura química de um copolímero conjugado contendo complexos de európio incorporados na cadeia principal.³³

Por último, os metalopolímeros do Tipo III contém o centro metálico desempenhando papel estrutural no esqueleto polimérico e da mesma forma que os do Tipo II, possuem comunicação eletrônica entre o polímero e o metal. A desvantagem desse sistema é o elevado número de coordenações quando utiliza-se um íon lantanídeo como centro metálico, fazendo com que o polímero possa crescer em mais de uma direção.³² Archer e colaboradores foram os primeiros a sintetizar e caracterizar este tipo de material em 1996.³⁴ Segundo os pesquisadores, o polímero complexado apresentado na Figura 14, mostrou-se um bom candidato para ser aplicados em materiais luminescentes e lasers, pois devido ao processo de transferência de energia intramolecular, o metalopolímero apresentou apenas a emissão vermelha característica do íon Eu^{3+} acompanhado de um alto rendimento quântico.

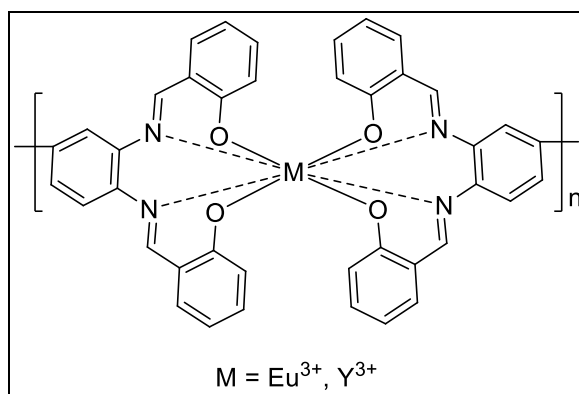


Figura 14: Estrutura química de um copolímero conjugado contendo complexos de európio desempenhando papel estrutural na cadeia principal.³⁴

2.4 Ligantes utilizados como monômeros e passíveis de complexação

O fluoreno, molécula que origina o polímero, apresenta em sua unidade repetitiva uma estrutura bifenólica rigidamente planarizada pela ligação entre anéis através de um átomo de carbono na posição 9, cujos hidrogênios podem ser substituídos de modo a proporcionar solubilidade e diminuir a predisposição à oxidação nesta posição, o que levaria à formação da fluorenona.¹ O fluoreno, apresentado na Figura 15, também sofre substituições por bromo nas posições 2,7 do anel aromático, conferindo versatilidade à molécula com relação às reações catalisadas por paládio.

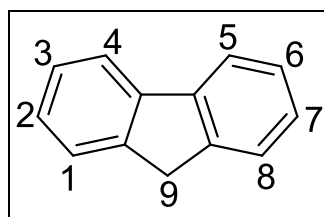


Figura 15: Estrutura química do fluoreno.

O homopolímero formado apenas por moléculas de fluoreno, o polifluoreno, apresenta inúmeras vantagens como alta eficiência quântica luminescente e alta estabilidade térmica, por isso foi amplamente utilizado como material luminescente em dispositivos (PLED).¹ Como este trabalho tem como objetivo a complexação de um íon metálico na cadeia polimérica, o outro monômero do copolímero necessita ter sítios passíveis de complexação, como por exemplo 2,2'-bipiridina, 2,2';6'2''-terpiridina, β -dicetonas, entre outras, como mostra a Figura 16.

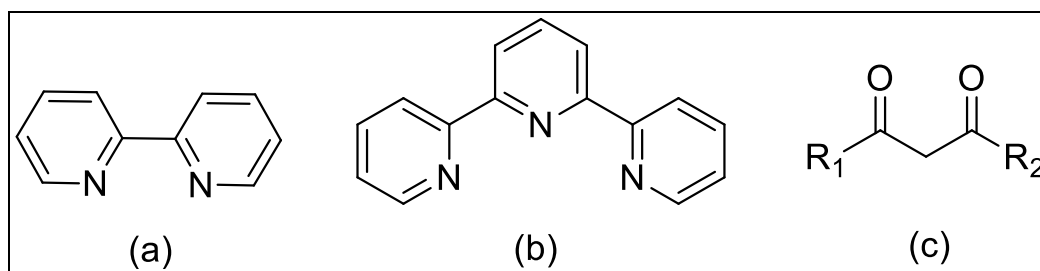


Figura 16: Estrutura passíveis de complexação com európio. (a) 2,2'-bipiridina, (b) 2,2';6'2''-terpiridina e (c) β -dicetona, onde R_1 e R_2 são radicais orgânicos.³⁵

Atualmente, os complexos com íons Ln^{3+} mais estudados são os complexos *tris*(β -dicetonatos). Estes atuam como ligantes bidentados em função de sua carga deslocalizada formando anéis de seis átomos. Ademais, podem se associar com um, dois

ou três ligantes neutros adicionais (bases de Lewis) além dos três β -dicetonatos, dependendo em geral de fatores estéricos em razão da tendência do íon Ln^{3+} de expandir sua esfera de coordenação, atingindo números de coordenação típicos de sete, oito e nove. Os ligantes neutros mais utilizados são piridina (py), bipyridina (bipy), terpiridina (terpi), fenantrolina (phen). No caso específico deste trabalho, foram usados a bipyridina e a terpiridina. Estes ligantes possuem a vantagem de atuar como monômeros e ligantes do íon metálico. No entanto, para que as propriedades eletrônicas e ópticas dos complexos de lantanídeos possam ser influenciadas pelo polímero, é importante considerar os níveis de energia de todas as espécies envolvidas. Deste modo, o entendimento dos processos fotofísicos de moléculas orgânicas e complexos de lantanídeos faz-se necessário.

2.5 Processos fotofísicos

A interação entre a luz e a matéria pode gerar vários processos que dependem basicamente da energia do fóton incidente. Em moléculas orgânicas, a absorção da luz e a promoção de um elétron para o estado excitado segue o princípio de Franck-Condon, o qual estabelece que a transição mais provável será aquela na qual as configurações nucleares do estado excitado (EE) devem ser iguais àsquelas do estado fundamental (EF).³⁶ A Figura 17 mostra o gráfico de energia potencial por distância interatômica para determinados estados fundamental e excitado. A linha vertical relaciona um nível do estado fundamental ao seu respectivo estado excitado, possibilitando a previsão e identificação das transições permitidas

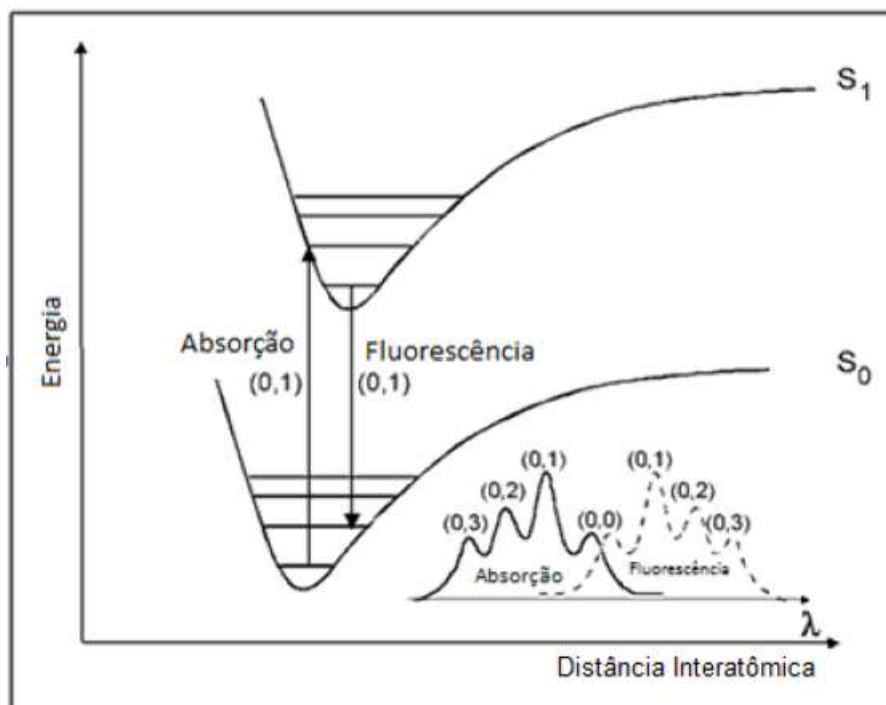


Figura 17: Princípio de Frank-Condon – Transições permitidas entre estados vibracionais fundamental e excitado (adaptada da referência ³⁶).

A situação mais comum encontrada para moléculas orgânicas no EF é um estado singlete (S_0), onde os elétrons estão emparelhados, com spins contrários e ocupando estados de menor energia, devido ao princípio de exclusão de Pauli.³⁷ Não havendo mudança no estado de spin durante o processo de absorção, o EE resultante será também um singlete (S_n , onde n pode ser um número natural). Normalmente um elétron é promovido para o S_1 ou S_2 durante a absorção, dependendo do comprimento de onda utilizado.

Em polímeros semicondutores, o fenômeno de absorção resulta em transições de níveis eletrônicos muito próximos, sendo difícil identificá-los espectroscopicamente, tendo como consequência uma banda de absorção larga ao invés de picos estreitos.³⁶ No diagrama de Perrin-Jablonski, mostrado na Figura 18, observa-se os modos de dissipação de energia dos possíveis estados excitados.

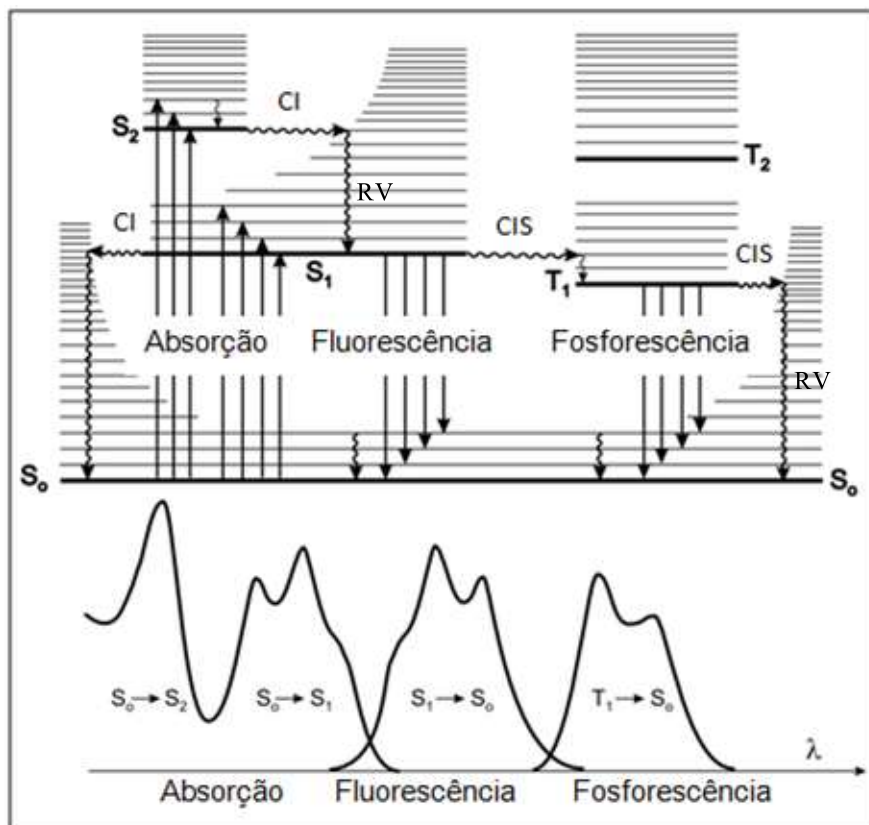


Figura 18: Diagrama de Perrin-Jablonski, mostrando as possíveis transições energéticas durante a absorção e emissão de luz em moléculas orgânicas CI: conversão interna; CIS: cruzamento intersistema; RV: relaxação vibracional (adaptada da referência ³⁶).

Se a molécula excitada retornar ao seu estado fundamental, o processo de dissipação é um processo físico, mas se novas espécies moleculares se formarem, o processo de dissipação é acompanhado por mudanças químicas. Como mostra a Figura 19,³⁸ alguns dos processos físicos de desativação podem ser descritos como:

Transferência de energia: Ocorre quando uma molécula no estado excitado é desativada a um estado eletrônico menos energético através da transferência de energia para uma outra molécula. A molécula aceitadora é conhecida como um inibidor e a molécula doadora é conhecida como sensibilizadora.

Transferência de elétron: Considerado como um processo fotofísico, envolve a interação de uma molécula doadora fotoexcitada com uma molécula aceitadora no estado fundamental. Um par iônico é formado, podendo sofrer uma retrotransferência de elétron e resultar em uma extinção do doador excitado.

Relaxação Vibracional: Durante a excitação de um elétron na passagem para um nível eletrônico mais elevado seu estado vibracional torna-se mais excitado. Porém, este

estado vibracional tem uma duração muito pequena, pois, devido ao processo não-radiativo chamado relaxação vibracional, o elétron perde energia para o meio através de colisões com as moléculas da rede ao redor, o que resulta em um sutil acréscimo de temperatura no meio. Essas colisões aumentam ou diminuem em virtude da viscosidade do meio.

Conversão Interna: Ocorre o relaxamento de um estado excitado superior, como S_2 e S_3 para um estado excitado inferior com mesma multiplicidade. Como a diferença energética entre os estados excitado são relativamente pequenas, há uma alta probabilidade de S_2 estar muito próximo em energia do nível S_1 , permitindo a transferência de energia entre os dois níveis eletrônicos. Este processo envolve transições não radiativas entre estados vibrônicos isoenergéticos e de mesma multiplicidade, por exemplo $S_2 \rightarrow S_1$ e $T_2 \rightarrow T_1$.

Cruzamento intersistema: Envolve transições intramoleculares não radiativas, proibidas por spin, entre estados isoenergéticos de diferentes multiplicidades, como por exemplo $S_1 \rightarrow T_1$. Através do cruzamento intersistema é possível verificar a ocorrência de fosforescência e da fluorescência atrasada.

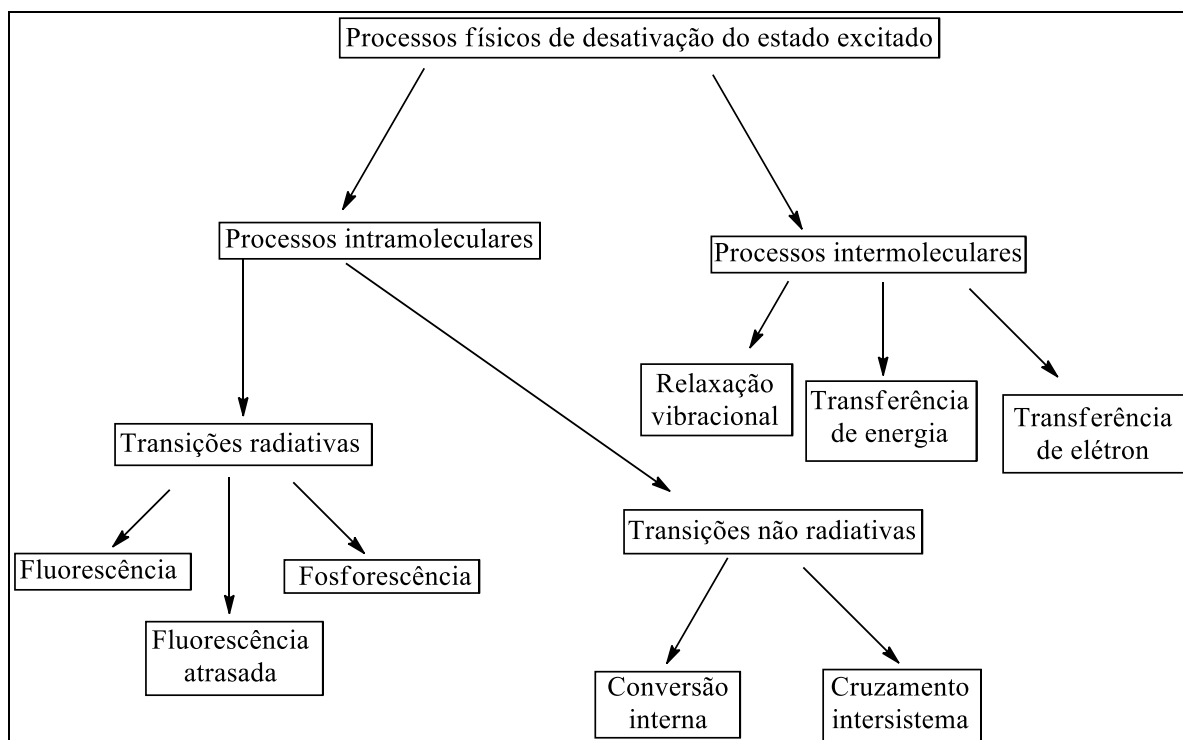


Figura 19: Desativação física dos estados excitados de moléculas orgânicas (adaptada da referência ³⁸).

Cada processo fotofísico tem um tempo de vida característico, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Tempos característicos dos processos fotofísicos.³⁶

Transições energéticas	Tempo (s)
Absorção	10^{-15}
Relaxações vibracionais	$10^{-12} - 10^{-10}$
Conversão interna	$10^{-11} - 10^{-9}$
Cruzamento intersistema	$10^{-10} - 10^{-8}$
Tempo de vida do estado excitado S_1	$10^{-10} - 10^{-7}$
Tempo de vida do estado excitado T_1	$10^{-6} - 1$

Embora existam vários processos fotofísicos quando se excita uma molécula, para a melhor exposição dos resultados, serão focados os processos de fluorescência e fosforescência.

2.6 Luminescência de polímeros conjugados

Todas as formas de emissão de luz são consideradas luminescência, exceto aquelas emitidas pelos corpos quentes devido a sua alta temperatura, denominada incandescência. A fotoluminescência é dividida em duas categorias, fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza de seu estado excitado. Denomina-se fluorescência o processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins e fosforescência o que envolve estados de multiplicidades de spins diferentes.³⁹

Na fluorescência, a radiação emitida cessa imediatamente após a radiação excitadora desaparecer. Na fosforescência, a emissão espontânea persiste durante intervalos de tempos longos (até horas, mas segundos ou frações de segundos nos casos mais característicos) depois da excitação.^{40,41} A Figura 20 ilustra a diferença empírica entre a fluorescência e a fosforescência.

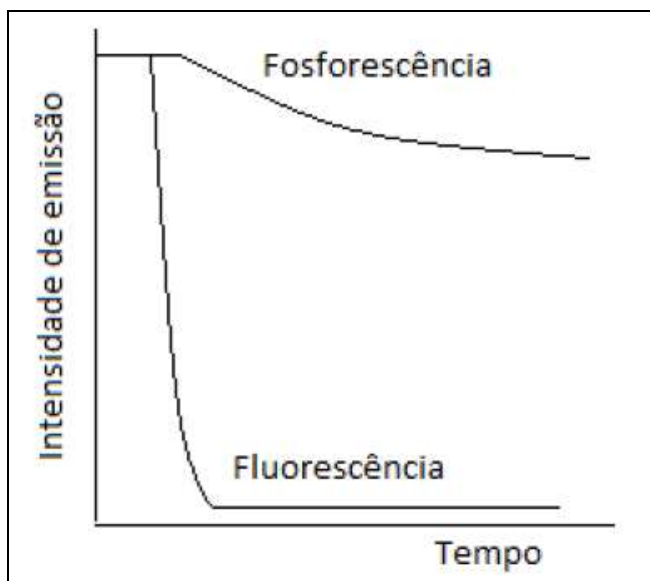


Figura 20: Diferença empírica observada entre fluorescência e fosforescência (adaptada da referência ⁴²).

De acordo com a estatística de spin, o rendimento quântico máximo teórico (fótons emitidos por fótons injetados) para polímeros fluorescentes será de 25%, porque somente o estado singlete é emissor de fluorescência.⁴ Já na fosforescência não há limitação para o rendimento quântico.

2.7 Propriedades gerais dos íons lantanídeos

Os íons lantanídeos caracterizam-se pelo preenchimento eletrônico sucessivo dos orbitais $4f$ ($[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$), e em geral apresentam estado de oxidação +3, tanto no estado sólido quanto em solução. A principal diferença entre os compostos orgânicos e os Ln^{3+} , é que nos compostos orgânicos as transições eletrônicas e as propriedades estruturais são determinadas pelos mesmos orbitais (2s e 2p), já nos lantanídeos, as transições são governadas por um orbital 4f que está semipreenchido e, protegido pelos orbitais 5s e 5p. Esta blindagem que ocorre no orbital 4f diminui sua interação eletrônica com o ambiente químico e permite que estes apresentem comportamento semelhante ao íon livre, mesmo após a complexação. Este fato faz com que as bandas referentes às transições eletrônicas observadas sejam bem estreitas, ao contrário das transições entre os orbitais d nos metais de transição e orbitais p dos orgânicos, que formam bandas largas.⁴³

O fato dos orbitais f serem cheios ou vazios tem pouca relevância nas suas propriedades químicas, mas afetam seus espectros e suas propriedades magnéticas. A luminescência dos lantanídeos é sua principal característica, devido ao seu longo tempo de vida e estrutura vibracional estreita. Os íons Ln^{3+} formam complexos com vários ligantes, que também não afetam as transições dos orbitais f, ou seja, a sua absorção praticamente não muda com diferentes ligantes. A coordenação é primariamente iônica, tipicamente variando entre 4 a 12.⁴³

2.8 Mecanismos de transferência de energia com íons lantanídeos

Devido às suas transições $f \rightarrow f$ proibidas pela regra de Laporte,⁴⁴ que proíbe transições por dipolo elétrico entre estados de mesma paridade, torna-se um evento raro excitar diretamente os íons lantanídeos (III). Esta excitação é mais eficiente quando se utiliza ligantes orgânicos coordenados ao átomo metálico.^{45,46} Desta forma, o mecanismo de excitação comumente observado para o íon európio envolve um caminho tripleto. Neste caso, a janela de excitação óptica para complexos de európio fica limitada a < 385 nm, devido às restrições energéticas.⁴⁷ No entanto, em alguns casos especiais, quando a molécula do ligante tem um sistema conjugado expandido, com uma pequena diferença energética entre o menor estado excitado S_1 e o estado T_1 , é possível estender o comprimento de onda de excitação dos complexos de európio para a região do visível.⁴⁸ Exemplos destes ligantes são fenantrolina,⁴⁹ cetona *de Michler*⁵⁰ e ligantes tridentados.⁵¹

Quando, além da parte orgânica, há metais ligados aos polímeros π -conjugados, tanto o polímero quanto o metal podem emitir luz após sua excitação. Entretanto, através de mecanismos específicos de transferência de energia^{52,53} podemos obter a emissão predominante da cadeia polimérica⁵⁴ ou do íon metálico.⁵⁵ Estas transferências podem ocorrer entre moléculas diferentes (transferência intermolecular de energia) ou entre partes diferentes de uma mesma molécula (transferência intramolecular de energia).

Como mencionado anteriormente, nas moléculas orgânicas somente o estado singleto produz emissão de fluorescência, portanto o limite teórico de rendimento é 25%. Quando complexados, os estados tripleto (T) e singleto (S) dos ligantes orgânicos podem transferir energia para o íon Eu^{3+} , deste modo aumentando muito o rendimento quântico da emissão (fótons emitidos/fótons injetados) e, teoricamente, podendo chegar a 100% de rendimento, tanto na foto como na eletroluminescência.⁵⁶ A luminescência proveniente dos íons lantanídeos somente é possível a partir de determinados níveis (5D_n), que são chamados de níveis emissores.

Existem três caminhos, ilustrados na Figura 21, para a energia absorvida pelo ligante ser transferida ao íon metálico:

1º → O estado excitado singlete S_1 do ligante, através de um cruzamento intersistema, transfere energia para o estado excitado tripleto T_1 e este para o nível emissor do íon central.

2º → O estado excitado singlete S_1 do ligante transfere diretamente para o nível emissor do íon central.

3º → Os estados excitados S_1 e T_1 do ligante são transferidas diretamente para o nível emissor do íon central.

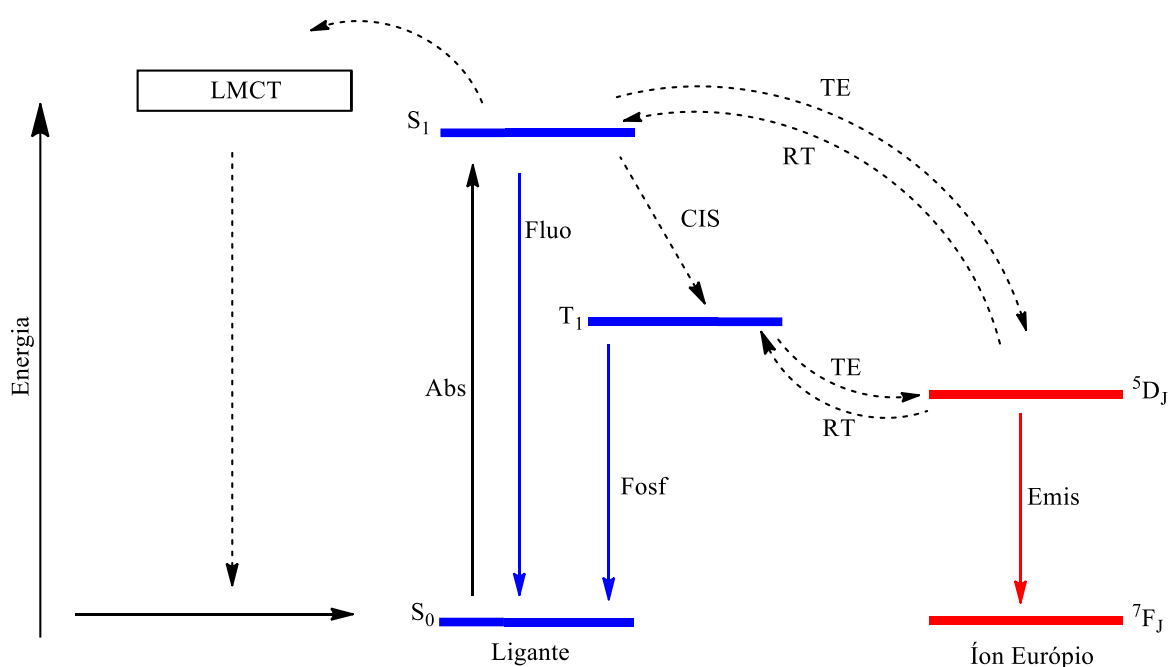


Figura 21: Transferência de energia intramolecular em complexos de Európio. Abs: absorção, Fluo: fluorescência, Fosf: fosforescência, TE: transferência de energia, RT: retrotransferência, CIS: cruzamento intersistema, Emis: Emissão, LMCT: Transferência de carga ligante-metal.

Na maioria dos casos, a transferência de energia toma o primeiro caminho. Considerando-se o lantanídeo Eu^{3+} estudado nesta Tese, verificou-se tanto teórica como experimentalmente que a transferência de energia é mais eficaz se o nível de energia do estado tripleto do ligante estiver aproximadamente $2000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ acima do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} . Se o nível de energia do estado tripleto do ligante aniônico (primeiro ligante) estiver a aproximadamente 3500 cm^{-1} acima do estado 5D_0 , a transferência de energia é mais eficiente e irreversível. Além disso, se o nível de energia

do ligante neutro (segundo ligante) for mais baixo do que o estado 5D_0 , a transferência de energia reversa ocorre.

Além dos processos de desativação físicos citados no tópico 2.5, quando utilizamos compostos de coordenação, um dos problemas encontrados na literatura é o estado de transferência de carga LMCT (transferência de carga ligante-metal), ou seja, imediatamente após a excitação do ligante, o estado singlete excitado transfere um elétron para o íon Eu^{3+} , resultando em um radical cátion da antena (oxidação do ligante) e um íon Eu^{2+} (redução momentânea do íon Eu^{3+}), em vez do cruzamento intersistema entre o singlete e o tripleto e subsequentemente a transferência de energia, constituindo assim, um importante canal de despopulação dos estados dos lantanídeos levando à supressão (*quenching*) da luminescência. Estes estados são muito difíceis de serem detectados por medidas diretas, tais como espectroscopia de absorção e emissão, no entanto, para alguns poucos compostos de coordenação contendo íons lantanídeos eles têm sido claramente detectados. Transições LMCT ocorrem no espectro de absorção numa região entre 200 – 300 nm.⁵⁷

A elucidação dos mecanismos de transferência de energia em complexos de lantanídeos pode ser feita através do estudo de complexos de gadolínio (III).⁵⁸ Nestes complexos, a luminescência do íon gadolínio não é observada, mas a fosforescência proveniente dos níveis tripletes dos ligantes pode ser observada, permitindo a determinação de sua energia.⁵⁹ Este íon não possui níveis ressonantes com os ligantes orgânicos, pois o primeiro estado emissor do íon Gd^{3+} encontra-se em 32.000 cm^{-1} , como mostra a Figura 22, enquanto que os estados excitados dos ligantes em estudo variam entre 20.000 e 26.000 cm^{-1} . Além disso, o íon Gd^{3+} pode mimetizar as propriedades estruturais dos centros emissores mais estudados, como Eu^{3+} e Tb^{3+} , tornando possível construir um modelo conformacional muito próximo do encontrado nos complexos em questão⁶⁰ e, permitindo assim, o cálculo da energia dos níveis tripletes dos ligantes e a elucidação do mecanismo de transferência de energia⁶¹ envolvido nos complexos de outros lantanídeos, como o európio, por exemplo.

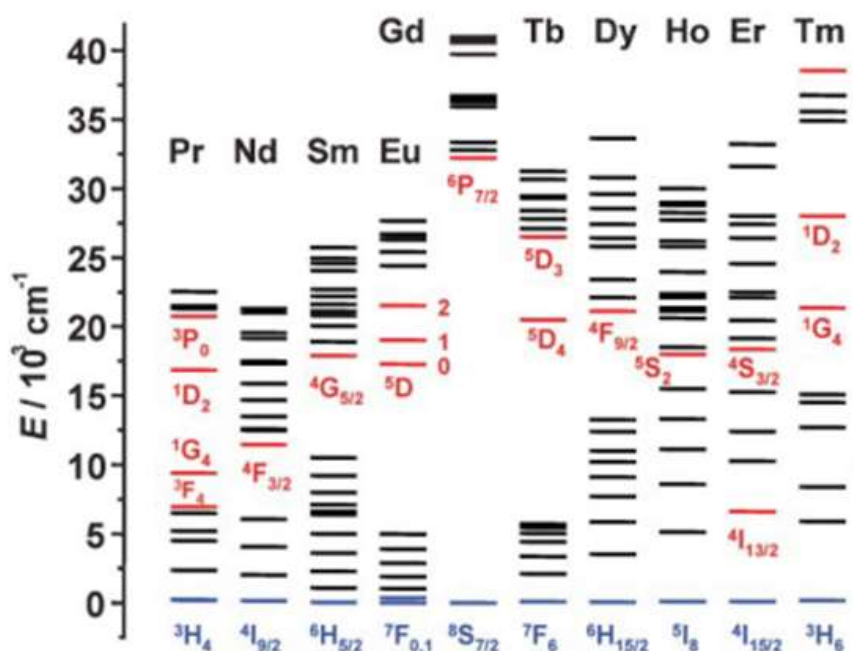


Figura 22: Diagrama parcial de energia para os íons lantanídeos. Em vermelho: os principais níveis luminescentes; em azul: os níveis fundamentais (adaptada da referência ⁶¹).

2.9 LUMPAC - Lanthanide Luminescence Software Package

Além do complexo de gadolínio, os métodos computacionais são excelentes ferramentas para a interpretação e comparação de resultados. Neste trabalho foi utilizado *software* LUMPAC na tentativa de auxiliar a interpretação dos processos de transferência de energia.

O LUMPAC⁶² é um pacote computacional para o cálculo de estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas de complexos de lantanídeos. Este programa realiza um estudo teórico completo de luminescência contendo sistemas a base de lantanídeos, tais como materiais luminescentes híbridos à base de lantanídeos, podendo também ser aplicados a materiais funcionais e bio-ciência. O LUMPAC foi desenvolvido, no período de 2008 a 2013, pelos brasileiros Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire, José Diogo de Lisboa Dutra e Thiago Bispo.⁶³ Dentre as propriedades espectroscópicas luminescentes que podem ser calculadas encontram-se: parâmetros de intensidade, taxas radiativas e não-radiativas, taxas de transferência de energia e retro transferência, eficiência quântica e rendimento quântico. Os parâmetros de intensidade descrevem a interação entre os átomos de lantanídeos e os ligantes orgânicos, onde o íon central pode ser afetado pelos átomos vizinhos mais próximos, por meio de um campo elétrico estático, também referido com campo ligante.

2.10 Transições eletrônicas nos complexos de európio

O efeito do campo ligante (que é o efeito causado pelos ligantes num átomo metálico, quebrando a degenerescência nos orbitais d em metais de transição) não afeta a simetria dos orbitais f tanto como nos orbitais d, devido à proteção dos orbitais 5s e 5p citada. A energia de estabilização do campo ligante é muito pequena nos lantanídeos e o acoplamento spin-órbita tem maior magnitude que a energia de estabilização do campo cristalino. A configuração possui níveis discretos de energia caracterizados pelo momento angular orbital total L (0, 1, 2, 3, 4, 5, ... correspondentes às letras S, P, D, F, G, H, ...), o número quântico de momento angular de spin total S e o número quântico de momento angular total J ($L-S \leq J \leq L+S$), resultando nos níveis espectroscópicos $^{2S+1}L_J$.⁶⁴

As principais emissões observadas para o íon Eu^{3+} ocorrem a partir do estado excitado 5D_0 para os de menor energia $^7F_{0,1,2,3,4,5,6}$, podendo ocorrer também transições a partir de $^5D_{1,2,3}$ e 4, como mostra a Figura 23.³⁵

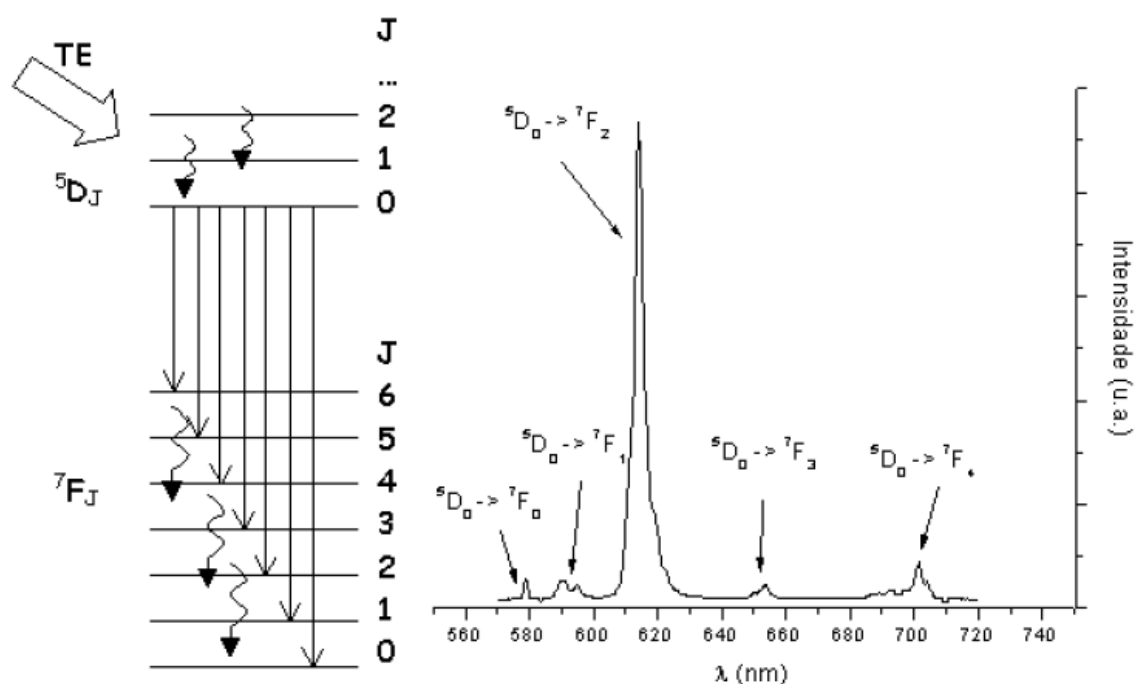


Figura 23: Transições eletrônicas do íon Eu^{3+} e os vários níveis J devido ao acoplamento spin-órbita. TE: Transferência de energia.

O principal estado emissor deste íon, 5D_0 , pelo fato de ser não degenerado, não se desdobra em qualquer simetria. Sabe-se que o número máximo de bandas resultantes de um transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ é dado pela regra de $(2J+1)$ componentes.⁴³ Assim, quando

um espectro de emissão apresentar um número de picos maior que $(2J+1)$ componentes, evidencia-se a existência de mais de um sítio de simetria ao redor do íon, concluindo-se por exemplo, que o material onde o íon Eu^{3+} está inserido é não homogêneo.⁶⁵

Como o principal nível emissor, ${}^5\text{D}_0$ e o nível fundamental ${}^7\text{F}_0$ são não degenerados, conduzem a uma única transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. Assim a presença de um único pico referente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é indicativo de um único sítio em torno do íon Eu^{3+} . Quando se observa uma assimetria em torno da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} , sugere-se que o material analisado apresenta dois ou mais ambientes distintos. Além disso, a presença da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ indica a existência de um ambiente de baixa simetria, visto que esta transição é proibida para ambientes com centro de inversão.⁶⁵

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} é de natureza dipolo-magnético, e sua intensidade é muito pouco afetada pelo ambiente do campo cristalino ao qual está submetido o íon. Ou seja, esta transição não é dependente da estrutura em suas vizinhanças. Já a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, de natureza dipolo elétrico, é hipersensível ao ambiente em que a espécie está inserida. Sua intensidade varia quando se altera a simetria ao redor do íon.⁶⁶

As transições citadas acima, quando presentes em uma matriz vítrea, podem possuir vizinhanças distintas quando comparadas umas às outras, devido à estrutura irregular e aperiódica inerente a hospedeiros amorfos. Neste caso, a perturbação varia de sítio a sítio da rede, acarretando o alargamento não homogêneo de suas linhas espectrais. Este efeito se torna a grande diferença entre hospedeiros vítreos e cristalinos, os quais apresentam linhas mais estreitas. O alargamento não homogêneo pode inclusive esconder a remoção da degenerescência.⁶⁷

2.11 Nanotermometria luminescente

A nanotermometria luminescente explora a relação entre a temperatura e as propriedades luminescentes dos diferentes materiais. A luminescência é a emissão da luz de uma determinada substância que ocorre a partir de estados excitados eletronicamente, que foram preenchidos por uma fonte de excitação externa (radiação ótica, no caso da fotoluminescência). As propriedades dos fótons emitidos dependem das propriedades dos estados eletrônicos envolvidos e estes, por sua vez, dependem da temperatura local. Para realizar a leitura térmica, seis parâmetros que definem a emissão luminescente de um dado material podem ser analisados: intensidade, forma da banda, posição espectral, polarização, tempo de vida e largura da banda.⁶⁸ A Figura 24

demonstra qualitativamente como os espectros podem ser modificados quando cada um destes parâmetros é variado.

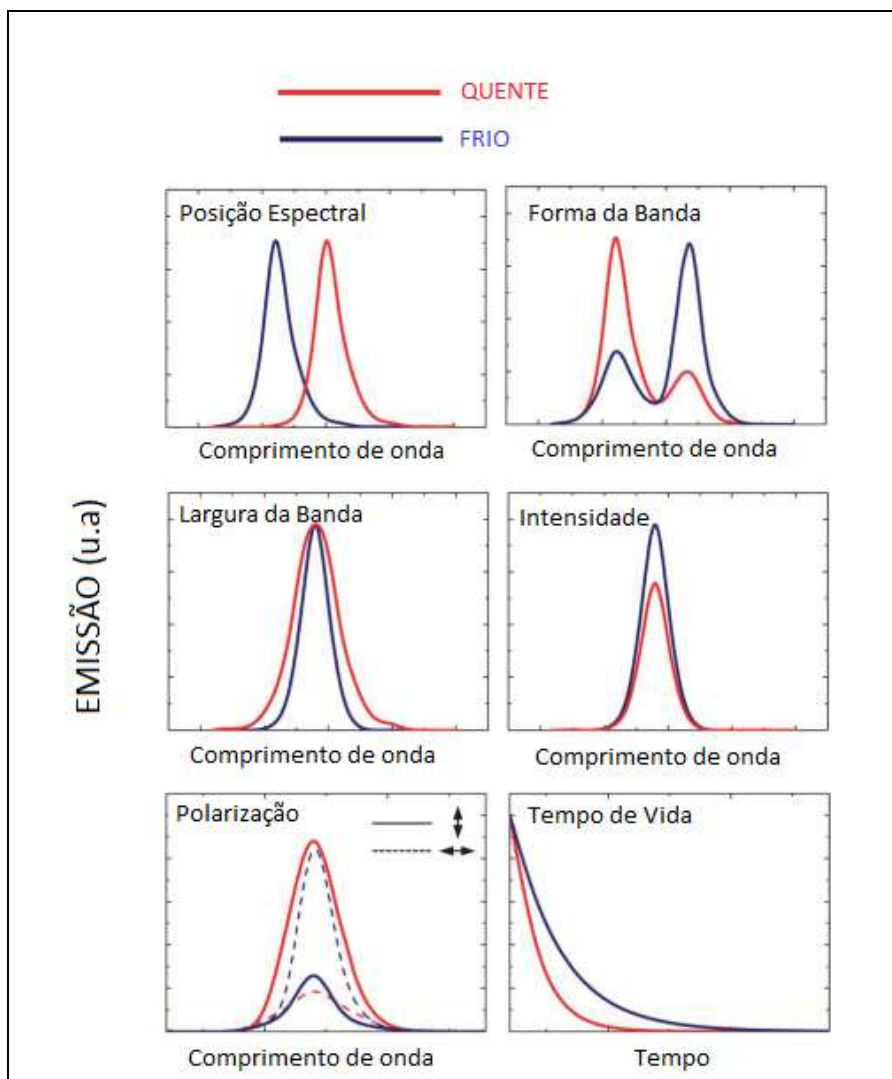


Figura 24: Representação esquemática dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura na luminescência. As linhas vermelhas correspondem a altas temperaturas. (adaptada da referência ⁶⁸)

No caso da intensidade de luminescência, variações na temperatura alteram o número de fótons emitidos por segundo, de tal forma que o espectro de emissão torna-se mais ou menos intenso. Em relação ao formato da banda, mudanças de temperatura fazem com que os estados eletrônicos, a partir do qual a emissão é gerada, fiquem muito próximos em energia, de tal modo que eles se acoplam termicamente. O perfil espectral da emissão é determinado pela energia de separação entre os níveis eletrônicos envolvidos. Assim, em qualquer material emissor, as linhas espectrais de luminescência são dependentes da temperatura. De maneira geral, aumentos na temperatura favorecem canais de desativação luminescente, diminuindo assim a intensidade emissiva.^{8,68}

3. MOTIVAÇÃO

O mercado para polímeros semicondutores irá depender do progresso no sentido de torná-los mais estáveis termicamente e solúveis em solventes orgânicos comuns e água. Dentre as inúmeras propriedades dos polímeros frente aos semicondutores inorgânicos clássicos, merecem destaque seu tamanho reduzido, flexibilidade, alta pureza, possibilidade de aplicação em grandes áreas superficiais, estabilidade operacional, facilidade de obtenção de filmes e, ainda, uma maior abrangência espectral.⁶⁹⁻⁷² Ademais, quando coordenados com íons lantanídeos como o európio, na tentativa de combinar as propriedades fotônicas e mecânicas dos polímeros com as propriedades fotônicas e iônicas do európio, constituem a motivação do presente trabalho.

4. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS DO PROJETO

4.1. Objetivos gerais

Estabelecimento de correlações entre estrutura, super-estrutura e propriedades emissivas de luz de sistemas poliméricos contendo íons lantanídeos.

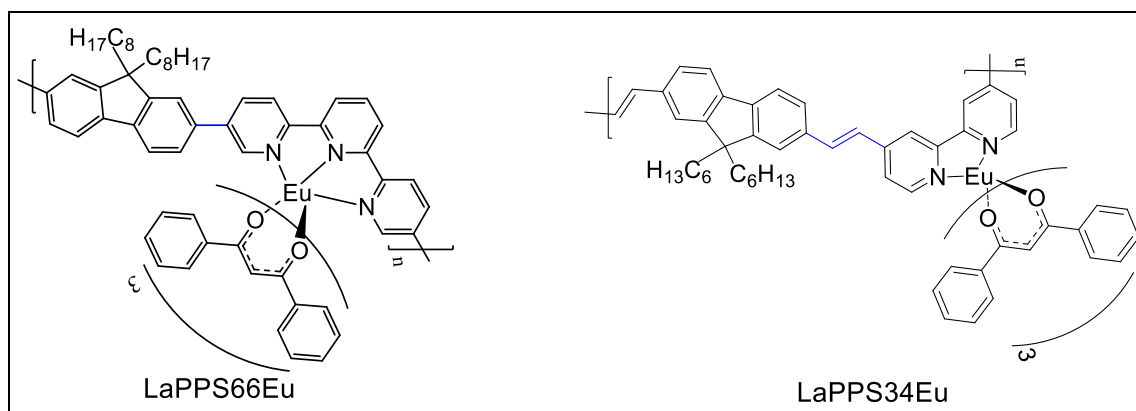


Figura 25: Polímeros contendo íon európio estudados durante o doutorado.

4.2. Objetivos específicos

- Estudar as propriedades termocrômicas da série 34.
- Sintetizar um novo polímero através da policondensação de Suzuki contendo unidades apropriadas para a complexação dos íons Eu^{+3} .
- Introduzir íons Eu^{+3} na cadeia polimérica e comparar as propriedades do cromóforo restrito às conformações da cadeia polimérica com as propriedades do cromóforo livre.
- Comparar as propriedades fotofísicas e térmicas do polímero puro, do composto modelo e do polímero complexado com európio.
- Caracterizar os compostos através das técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , Análise Elementar, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA).
- Quantificar o teor de íons Eu^{+3} coordenado na cadeia polimérica por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Solventes

Foram usados os solventes: ácido acético glacial, éter etílico, diclorometano, hexano, trietilamiana, metanol e tetrahidrofurano, todos de grau analítico P.A. da marca Vetec; clorofórmio, acetato de etila, tolueno e etanol (99,5%) todos da marca Synth de grau analítico P.A e foram usados como recebidos. Tolueno e etanol foram tratados seguindo procedimentos descritos na literatura.⁷³ Foi usado clorofórmio deuterado com padrão 1% (v/v) de TMS (Aldrich, P.A.) como solvente para análise por RMN.

5.2 Reagentes

Os reagentes carbonato de sódio (Vetec, P.A.), sulfato de magnésio anidro (Vetec, P.A.), cloreto de európio (III) hexahidratado (Aldrich 99,99%), cloreto de gadolínio (III) hexahidratado (Aldrich 99,98%), dibenzoilmetano (Acros, 98%), 2,2'-6',2''-terpiridina (Aldrich, 98%), 5,5''-dibromo-2,2':6',2''-terpiridina (Byosynth, 98%), 2,2'-(9,9-dioctil-9H-

fluoreno-2,7-diil)bis-1,3,2-dioxaborinano (Aldrich, 97%), tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) (Aldrich, 99%), carbonato de potássio P.A. anidro (Vetec, 99%).

5.3 Equipamentos

Os espectros de ressonância magnética nuclear, RMN, foram adquiridos em um espectrômetro Bruker Advance II, com ^{13}C e ^1H medidos a 200 MHz, usando os materiais em solução de clorofórmio deuterado com TMS como referência (DQ/UFPR).

Os espectros de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, foram obtidos em pastilhas de KBr utilizando o equipamento MATTSON 7000 na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com 32 scans/min e resolução de 4 cm^{-1} . A porcentagem de európio coordenado na cadeia polimérica foi obtida por ICP-OES utilizando o equipamento HORIBA-JOBIN YVON modelo Activa-M. A análise elementar para C, H e N foram realizadas com um analisador elementar CHNS-932, com as condições de combustão padrão e manuseamento das amostras no ar. Estas análises foram realizadas na Universidade de Aveiro com os materiais em pó.

Para os testes termogravimétricos (TGA), foi utilizado o equipamento Netzsch TG209. As análises foram realizadas entre 0 °C e 550 °C sob atmosfera inerte (N_2) e entre 550 °C e 850 °C sob atmosfera de oxigênio (O_2) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi utilizado o equipamento Netzsch DSC 204 F1. Os ensaios foram realizados entre 20 °C e 250 °C sob atmosfera de nitrogênio (N_2) com uma velocidade de varredura de 10 °C/min e um fluxo de N_2 de 15 mL/min. Estas medidas foram realizadas pela Prof. Dr. Marilda Munaro (Lactec/UFPR).

Os valores de M_n e M_w para o LaPPS66 foram determinados utilizando um cromatógrafo de permeação em gel, HPLC Agilent 1100. O LaPPS66 foi dissolvido em THF e a calibração do equipamento foi feita utilizando-se padrões de poliestireno monodisperso. Esta análise foi realizada na Universidade de Aveiro.

Na espectrometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) utilizou-se um espectrofotômetro Femto, modelo 800 XI, feixe duplo, em comprimentos de onda na faixa de 250 a 750 nm. Estas medidas foram realizadas no laboratório LaPPS com os materiais em solução de THF.

Os espectros de emissão fotoluminescente foram obtidos com a utilização de um monocromador de emissão TRIAX 320 acoplado a um fotomultiplicador HAMAMATSU

R928, utilizando o modo de face frontal. A fonte de excitação foi uma lâmpada de Xênon de 450 W. As medidas de tempo de vida foram feitas no mesmo equipamento com uma lâmpada pulsada de Hg-Xe (com pulsos de 6 μ s). Os valores de rendimento quântico absoluto foram adquiridos a temperatura ambiente utilizando o equipamento HAMAMATSU modelo C9920-02 com uma lâmpada de Xênon de 150 W acoplada a um monocromador para a discriminação de comprimentos de onda, com uma esfera de integração como câmara da amostra e um analisador multi-canal para a detecção do sinal. O método tem precisão de 10 %. Estas análises foram realizadas na Universidade de Aveiro.

Para as medidas de luminescência a baixa temperatura, foi utilizado o espectrofotômetro SHIMADZU modelo NIR3101. A janela espectral foi de 300 a 550 nm para os espectros de excitação e de 400 a 700 nm para os espectros de emissão. As medições de fluorescência da série 34 foram realizadas de 170 a 330 K em intervalos de 10 K. Estas análises foram realizadas na UNICAMP.

5.4 Cálculos teóricos

A fim de determinar a estrutura dos polímeros complexados, as geometrias dos polímeros e dos complexos foram otimizadas separadamente. Pesquisas recentes mostraram que o método do funcional de densidade, utilizando o híbrido B3LYP (*Becke-Lee-Young-Parr* composto por ser de troca e correlação)^{74,75} é confiável para a descrição de parâmetros geométricos e estrutura eletrônica de complexos de Ln^{3+} ,^{76,77} e considerando que os orbitais f não desempenham um papel importante nas ligações Eu-ligantes,⁷⁸ usamos a abordagem B3LYP/ECP (potencial de caroço efetivo), incluindo os elétrons N 4f para Eu^{3+} , desenvolvida por Dolg e colaboradores.⁷⁹ Com essa abordagem, o íon Eu^{3+} torna-se camada fechada, de modo que os complexos tenham um número de par de elétrons que conduzem a um estado fundamental singlete (S_0). Portanto, não consideramos os estados excitados para as transições intra-4f do íon Eu^{3+} , mas apenas os estados excitados dos ligantes. A base padrão 6-31G foi utilizada para definirmos os átomos C, H, O e N.

A geometria de estado fundamental do LaPPS66Eu foi baseada nas estruturas mononucleares otimizadas do LaPPS66 e LaPPS66M. Devido ao grande tamanho do sistema LaPPS66Eu, a otimização da geometria foi feita com o modelo semiempírico *Sparkle*⁸⁰ utilizado no MOPAC2012.⁸¹ A escolha de qual modelo *Sparkle* a ser utilizado está relacionada com o impacto do AM1, PM6, RM1 ou PM7 na modelagem dos átomos específicos do sistema em estudo. A otimização da geometria do estado fundamental

pelo modelo Sparkle/RM1 permite prever a geometria exata como *ab initio/ECP* (potenciais de caroço efetivo) para cálculos de complexos de lantanídeos, sendo centenas de vezes mais rápido.⁸² As energias dos estados excitados foram calculadas usando o método semiempírico INDO/S-CI⁸³ utilizado no ORCA.⁸⁴ Todas as estruturas foram totalmente otimizadas sem restrições de simetria através do procedimento de gradiente. Todos os cálculos de química quântica foram realizados no Gaussian 03W, utilizando seus critérios predefinidos.⁸⁵ As propriedades luminescentes: parâmetros de intensidade, taxas radiativas e não-radiativas, taxas de transferência de energia e retro transferência, eficiência quântica e rendimento quântico foram calculados usando o software LUMPAC. As metodologias utilizadas no LUMPAC⁶³ para calcular estas propriedades estão detalhadas na referência.⁸⁶

5.5 Metodologia

5.5.1 Síntese do poli[(9,9'-dioctilfluoreno-2,7-il)-5,5'-(2,2':6',2'')-terpiridina] - LaPPS66

Em um balão de uma boca, com o gargalo alto, foram adicionados 200 mg (0,358 mmol) de 2,2'-(9,9-dioctil-9*H*-fluoreno-2,7-diil)bis-1,3,2-dioxaborinano, 140 mg (0,358 mmol) de 5,5''-dibromo-2,2'-6'-,2''-terpiridina e 2,21 g (15,99 mmol) de carbonato de potássio sob atmosfera de argônio. Após 3 ciclos de argônio e vácuo, 12 mL de tolueno tratado e 4 mL de água destilada foram adicionados sob forte agitação e atmosfera de argônio. Dissolveu-se 24 mg (0,021 mmol) de tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) em 2 mL de tolueno e adicionou-se à solução. Elevou-se a temperatura até 100 °C e deixou a reação durante 48 horas sob forte agitação e atmosfera de argônio. Após, a solução polimérica foi precipitada lentamente em 300 mL de metanol gelado, filtrada e purificada em coluna cromatográfica. O resultado foi de 140 mg (63 % de rendimento) de um pó cinza. A Figura 26 ilustra a síntese do LaPPS66.

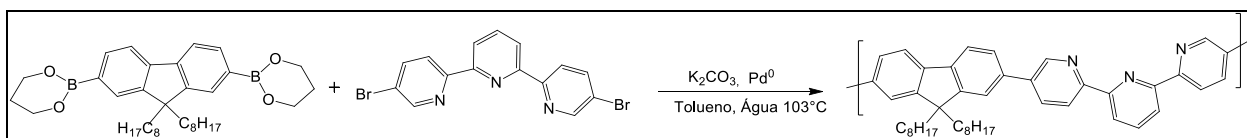


Figura 26: Síntese do LaPPS66.

5.5.2 Síntese do polif(9,9'-dioctilfluoreno-2,7-il)-5,5'-(2,2':6',2''-terpiridina) complexado com európio nos sítios terpiridínicos - LaPPS66Eu

Em um balão de uma boca foram adicionados 40 mg (0,064 mmol) do polímero LaPPS66, 43,4 mg (0,194 mmol) de dibenzoilmetano e 0,3 mL de trietilamina em 20 mL de THF previamente seco, sob atmosfera de argônio. Dissolveu-se 23,6 mg (0,064 mmol) de cloreto de európio (III) hexahidratado em 3 mL de metanol e adicionou-se à solução do polímero. Deixou-se sob agitação durante 24h a 50°C e, em seguida, o solvente foi evaporado até a secura. O sólido amarelo foi lavado com acetona, hexano e metanol respectivamente. O resultado foi de 51,8 mg, com 56 % de rendimento. A Figura 27 ilustra a síntese do LaPPS66Eu.

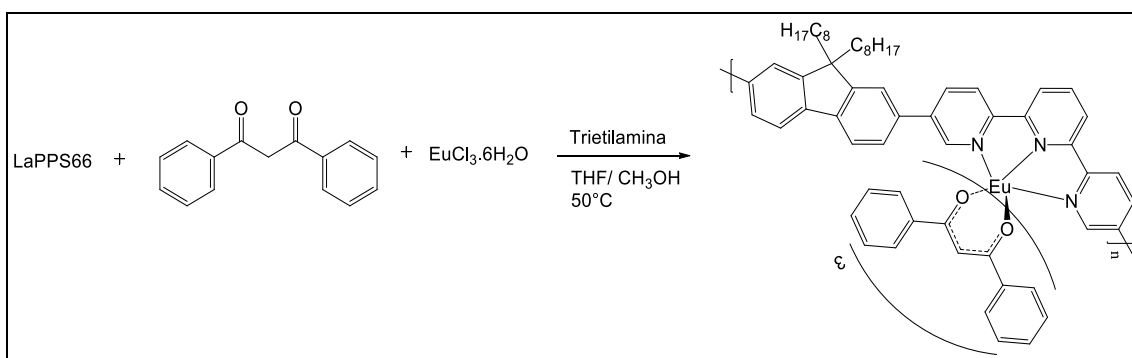


Figura 27: Síntese do LaPPS66Eu.

5.5.3 Síntese do complexo $Eu(DBM)_3Terpi$ - LaPPS66M (composto modelo)

Em um balão de uma boca foram adicionados 0,099 g (0,424 mmol) de 2,2'-6',2''-terpiridina, 0,286 g (1,273 mmol) de dibenzoilmetano e 0,5 mL de trietilamina em 40 mL de THF previamente seco, sob atmosfera de argônio. Dissolveu-se 0,155 g (0,424 mmol) de cloreto de európio (III) hexahidratado em 5 mL de metanol e adicionou-se à solução do polímero. Deixou-se sob agitação durante 24h a 50°C e, em seguida, o solvente foi evaporado até a secura. O sólido laranja foi lavado com hexano e metanol. O resultado foi de 0,330 g, com 73,5 % de rendimento. A Figura 28 ilustra a síntese do LaPPS66M.

An. Calcd. para $C_{60}H_{44}O_6N_3Eu$: C, 68,31; H, 4,20; N, 3,98; Encontrado: C, 67,66; H, 4,36; N, 3,78.

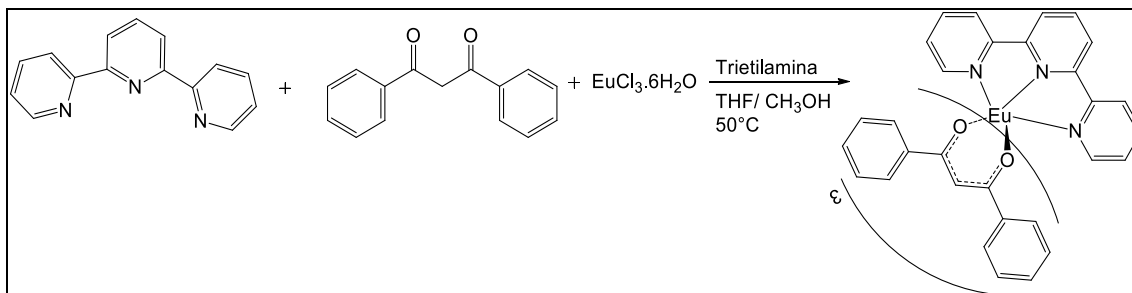


Figura 28: Síntese do LaPPS66M.

5.5.4 Síntese do complexo de $Gd(DBM)_3Terpi$ - LaPPS66Gd

Em um balão de uma boca foram adicionados 0,050 g (0,214 mmol) de 2,2'-6',2''-terpiridina, 0,144 g (0,641 mmol) de dibenzoilmetano e 0,1 mL de trietilamina em 20 mL de THF previamente seco, sob atmosfera de argônio. Dissolveu-se 0,079 g (0,241 mmol) de cloreto de gadolínio (III) hexahidratado em 3 mL de metanol e adicionou-se à solução do polímero. Deixou-se sob agitação durante 24 h a 50 °C e, em seguida, o solvente foi evaporado até a secura. O sólido branco foi lavado com hexano e metanol. O resultado foi de 0,135 g, com 53 % de rendimento. A Figura 29 ilustra a síntese do LaPPS66Gd. Anal. Calcd. para $C_{60}H_{44}O_6N_3Gd$: C, 67,97; H, 4,18; N, 3,96; Encontrado: C, 68,09; H, 4,56; N, 3,53.

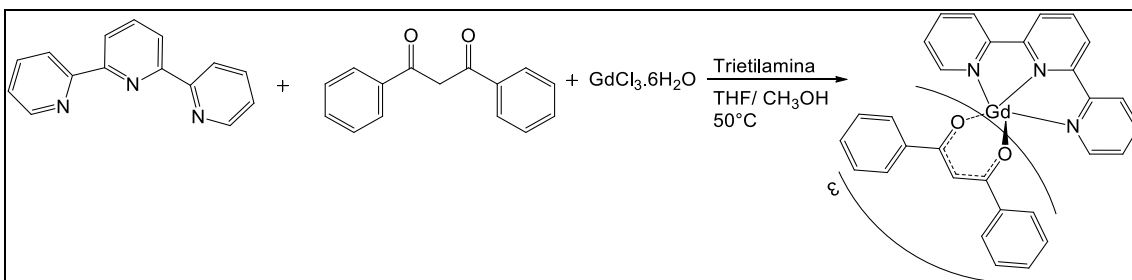


Figura 29: Síntese do LaPPS66Gd.

6.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão serão divididos em duas partes. Primeiramente abordaremos a série 34 que foi sintetizada durante o mestrado do presente autor. Os resultados e experiência obtidos nesta série permitiram a elucidação das estruturas sintetizadas na série 66.

6.1 SÉRIE 34

A série 34 (esqueleto polimérico constituído pela repetição fluoreno-bipiridina) é composta de um polímero puro (LaPPS34), um polímero complexado com íon európio (LaPPS34Eu) e um complexo de európio (LaPPS34M) como composto modelo, mostrado na Figura 30. A caracterização estrutural e as propriedades fotofísicas, em temperatura ambiente, foram estudadas^{87,35} durante o mestrado.

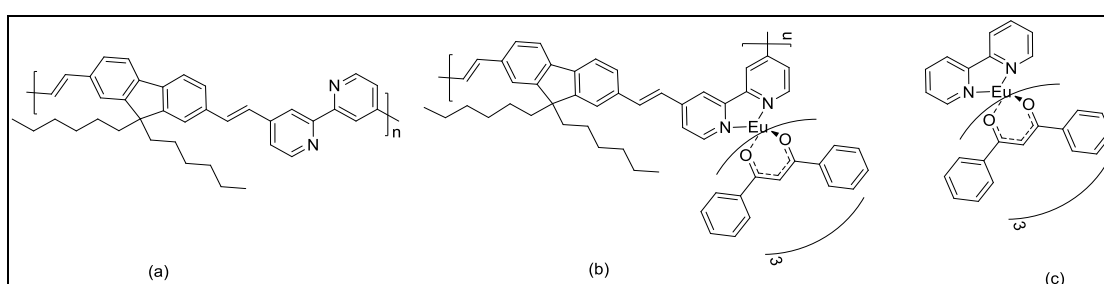


Figura 30: Estrutura dos materiais: a) poli(9,9' -dihexilfluoreno-diil-alt-3,5-bipiridinavinileno) – (LaPPS34), b) LaPPS34 complexado com Európio – (LaPPS34Eu), c) Composto modelo – (LaPPS34M).

6.1.1 Caracterização fotofísica

A Figura 31 mostra o espectro de absorção da série 34 em solução de THF (10^{-5} mol L⁻¹). O composto modelo (LaPPS34M) apresentou um comportamento típico de complexos de európio⁸⁸ com uma banda larga na região do ultra violeta e com máximo de excitação em 342 nm. Por outro lado, o LaPPS34 mostrou um comportamento tipicamente de derivados de polifluoreno com duas bandas centradas em 386 e 406 nm. O espectro do polímero complexado é claramente constituído pelas contribuições do esqueleto polimérico (LaPPS34) e dos sítios complexados.

A espectroscopia de fluorescência no estado estacionário apresentada na Figura 32, em solução de THF e a temperatura ambiente, mostrou que o LaPPS34 (polímero não-complexado) emite na região de 400-550 nm, com dois picos bem resolvidos a 422 e 446 nm; o LaPPS34M (composto modelo) apresentou um pico em 612 nm, normalmente atribuído à emissão do íon európio, enquanto o LaPPS34Eu (polímero complexado) mostrou picos de emissão característicos tanto do copolímero (LaPPS34) como do complexo de európio (LaPPS34M).

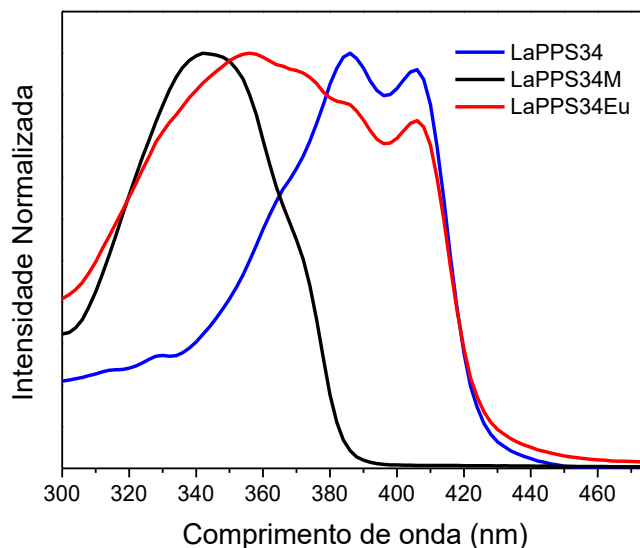


Figura 31: Espectro de absorção normalizado, em solução de THF (10^{-5} mol L $^{-1}$), do LaPPS34 (linha azul), LaPPS34M (linha preta) e LaPPS34Eu (linha vermelho).

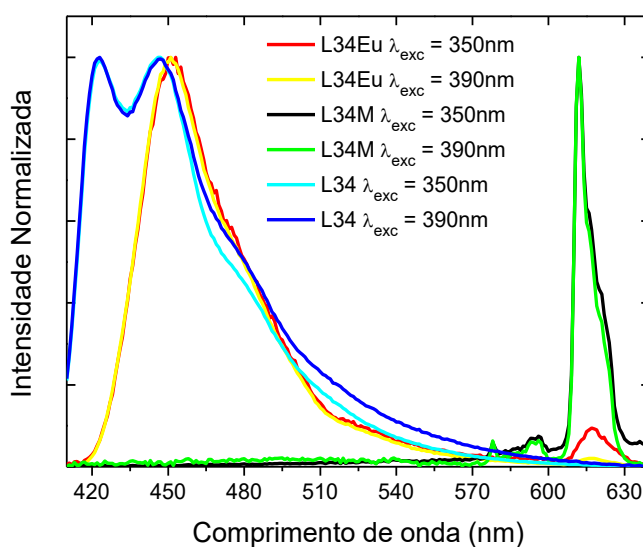


Figura 32: Espectro de emissão dos copolímeros e do composto modelo em solução de THF (10^{-3} mol L $^{-1}$). Foram utilizados os comprimentos de onda de excitação máxima do polímero puro ($\lambda_{exc}=390$ nm) e do complexo de európio ($\lambda_{exc}=350$ nm) para comparação.

A Tabela 2 mostra o tempo de vida de fluorescência da série 34. As medidas foram determinadas para os compostos dissolvidos em solução de THF (10^{-3} mol L $^{-1}$) a temperatura ambiente e a 77 K. Todas as curvas apresentaram um decaimento monoexponencial, com um tempo de vida mais curto à temperatura ambiente do que os medidos a 77 K. O tempo de vida de emissão de európio em ambas as amostras

(LaPPS34M e LaPPS34Eu) foi de 0,14 ms a temperatura ambiente e 0,36 ms a 77 K, mostrando que o complexo de európio não está sendo influenciado pela presença da cadeia polimérica.

Tabela 2: Tempo de vida de emissão da série 34.

Amostras	Temp.	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_1	Rel%	Coefficiente de correlação
LaPPS34M	T.A.	350	615	0.14 ms	100	0.999
	77 K	350	615	0.36 ms	100	0.999
	T.A.	390	615	0.14 ms	100	0.999
	77 K	390	615	0.36 ms	100	0.999
LaPPS34Eu	T.A.	350	615	0.14 ms	100	0.999
	77 K	350	615	0.36 ms	100	0.999
	T.A.	390	615	0.14 ms	100	0.999
	77K	390	615	0.36 ms	100	0.999
	T.A.	340	450	2,30 ns	100	0.989
	77 K	340	450	3,03 ns	100	0.979
LaPPS34	T.A.	405	450	2,24 ns	100	0.989
	77 K	405	450	3,16 ns	100	0.989
LaPPS34	T.A.	405	450	2,36 ns	100	0.986
	77 K	405	450	3,89 ns	100	0.997

T.A.= temperatura ambiente

Os espectros de fluorescência do LaPPS34, LaPPS34Eu e LaPPS34M em função da temperatura podem ser observados na Figura 33. Os espectros foram registrados a cada 10 K durante o aquecimento das amostras de 170 K a 330 K. Todos os dados foram obtidos em soluções diluídas de THF (10^{-3} mol L⁻¹), a fim de evitar dificuldades adicionais que surgem a partir de condições de estado sólido, sendo a mais importante o empilhamento π . A intensidade de emissão destes espectros diminui com o aumento da temperatura. Esta redução pode ser controlada por dois conjuntos de propriedades: aquelas intrinsecamente dependentes das propriedades fotofísicas do lumóforo,³⁶ uma vez que as constantes de velocidades não radiativas para os estados eletrônicos excitados aumentam com a temperatura e aquelas dependentes das propriedades extrínsecas,¹ isto é, as propriedades do meio, tais como, processos de relaxação polimérica, polaridade do solvente, entre outras.

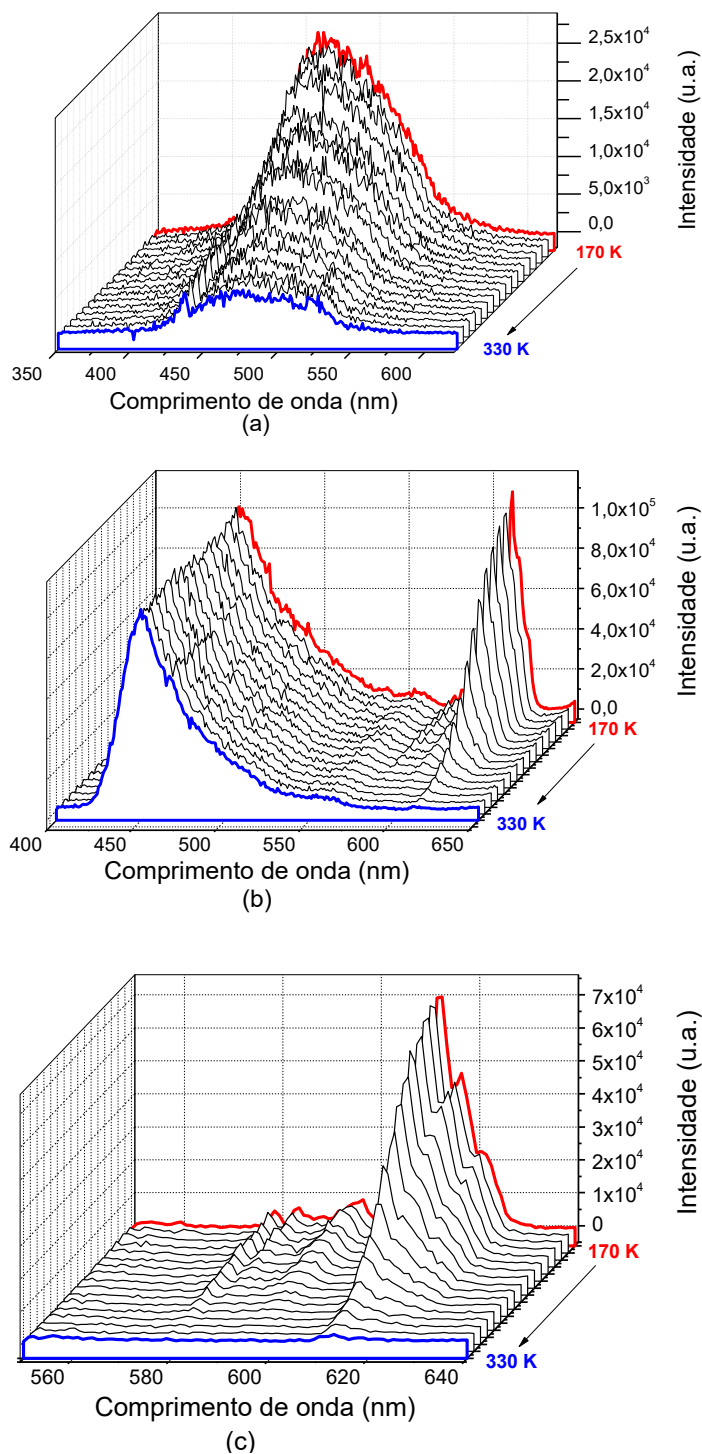


Figura 33: Espectro de emissão, em solução de THF (10^{-3} mol L^{-1}), em função da temperatura (170K - 330K), mostrando o decaimento da intensidade de emissão com o aumento da temperatura. a) LaPPS34 $\lambda_{exc} = 400$ nm; b) LaPPS34Eu $\lambda_{exc} = 350$ nm; c) LaPPS34M $\lambda_{exc} = 350$ nm.

Para analisar a dependência entre a temperatura e a intensidade fluorescente do polímero, foi definido como parâmetro a área integrada da banda de emissão na região de 430 - 560 nm para o LaPPS34 e o LaPPS34Eu como mostrado na Figura 34a. Para

analisar a dependência entre a temperatura e a intensidade de emissão do íon európio, foi definido como parâmetro a área integrada da banda de emissão na região de 570-650 nm para o LaPPS34M e o LaPPS34Eu, conforme mostrado na Figura 34b.

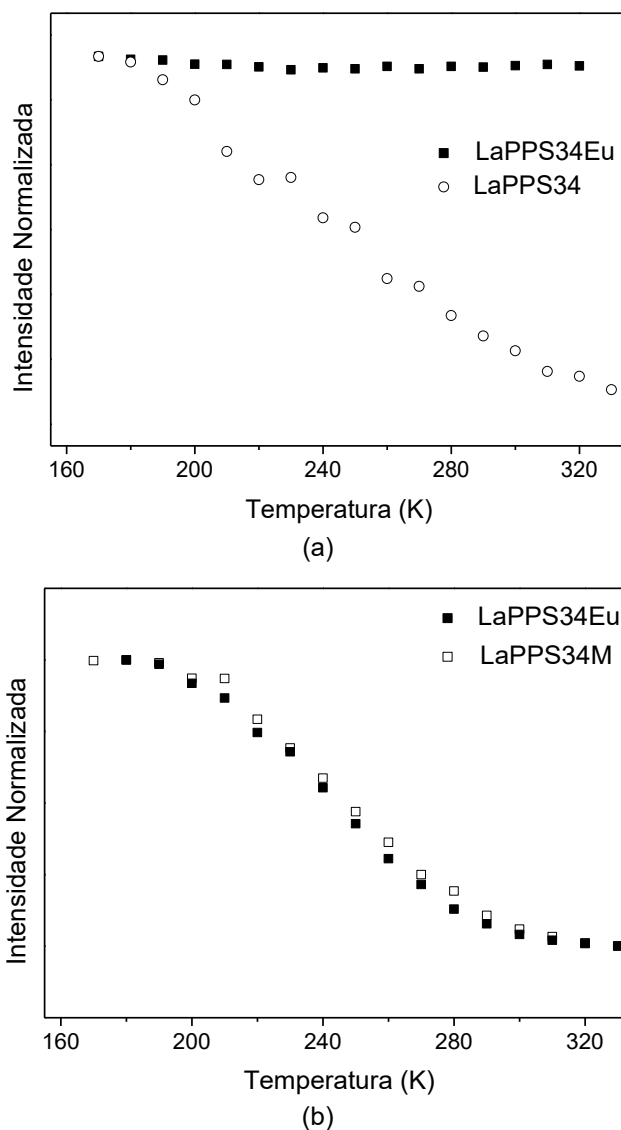


Figura 34: Gráficos da fluorescência integrada versus temperatura do LaPPS34Eu (■), LaPPS34 (○) e LaPPS34M (□). a) 430 - 560 nm e b) 570 - 650 nm.

A intensidade de emissão na região do íon európio (570 - 650 nm), tanto em seu estado "livre" (LaPPS34M) ou inserido via complexação na estrutura polimérica (LaPPS34Eu) diminui com o aumento da temperatura, como ocorre usualmente, devido ao aumento de canais não radiativos. Como a cadeia polimérica não exerce influência sobre as propriedades fotofísicas do íon európio, as duas curvas apresentadas na Figura 34b praticamente se sobrepõem. Por outro lado, quando analisamos a emissão na região relativa ao esqueleto polimérico (430 - 560 nm), nota-se que a emissão do LaPPS34Eu

permanece inalterada, ou seja, a emissão da cadeia polimérica permanece insensível às variações de temperatura.

A baixas temperaturas a emissão do európio é tão intensa quanto a do esqueleto polimérico. Nota-se que a inserção do íon impede a agregação inter-cadeias, como demonstrado em trabalho anterior³⁵ e, conseqüentemente, o pico do fluoreno está bem definido, com estrutura vibrônica resolvida em torno de 450 nm, ou seja, uma melhor resolução do pico é observada com a inserção de európio. A discussão deste efeito não pode ser feita em comparação com os dados da literatura, uma vez que nenhum fenômeno semelhante foi encontrado ou mencionado. Algumas abordagens, então, serão tratadas como tentativas de interpretar os efeitos observados.

O grau de inserção do complexo de európio no polímero foi de 80 % (base molar),⁸⁷ portanto, a presença do complexo em cada lado do fluoreno é muito parecida, dificultando as relaxações ou vibrações, que, por sua vez impedem as interações elétron-fônon locais. O aumento na temperatura de transição vítrea (Tg) do não-complexado com o material complexado foi de 125 °C para 175 °C, indicando que um substancial enrijecimento ocorreu na cadeia polimérica devido ao efeito âncora causado pelo íon európio.

Como pode ser observado, a cadeia polimérica não exerce influência nas propriedades fotofísicas do íon európio, e conseqüentemente, o máximo de emissão é o mesmo com ou sem a presença do polímero, como mostra a Figura 35b. A presença do íon, no entanto, muda a $\lambda_{\text{emissão}}$ máxima do polímero: o material que contém európio mostrou um pequeno decréscimo de $\lambda_{\text{emissão}}$ com o aumento de temperatura (LaPPS34Eu, Figura35), e um aumento de $\lambda_{\text{emissão}}$ quando o íon európio não está presente (LaPPS34, Figura 35a).

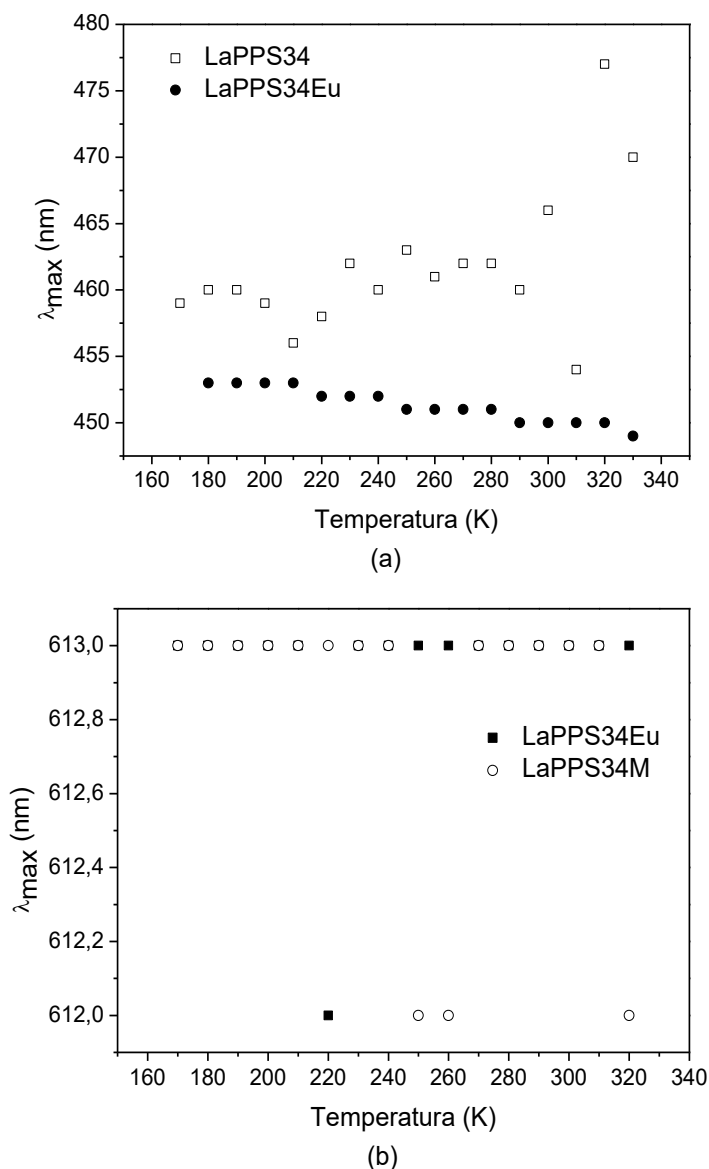


Figura 35: Gráfico da dependência da temperatura na emissão λ_{\max} . a) Polímero: 430 - 560 nm, b) Európio: 570 - 650 nm.

Além da rigidez imposta ao sítio complexado e do elevado grau de inserção dos íons (80% molar), pode-se considerar, também, que o estado excitado do copolímero complexado difere do não-complexado devido à rotação necessária do segundo anel da bipyridina (179°)³⁵ para se obter a geometria apropriada para a inserção do európio. Simulações teóricas mostraram que a deslocalização eletrônica no nível LUMO da configuração torcida da cadeia polimérica, isto é, aquela em que o segundo anel é rodado 179° para permitir a complexação, é mais deslocalizada do que a original, em que os átomos de nitrogênio estão em direções opostas, como mostrado na Figura 36. Este resultado reforça a hipótese de que o aumento da rigidez do copolímero complexado

diminui as interações elétron-fônon, e como consequência, a supressão dos canais não-radiativos, mesmo em condições de temperatura mais elevadas (330 K).⁸⁹

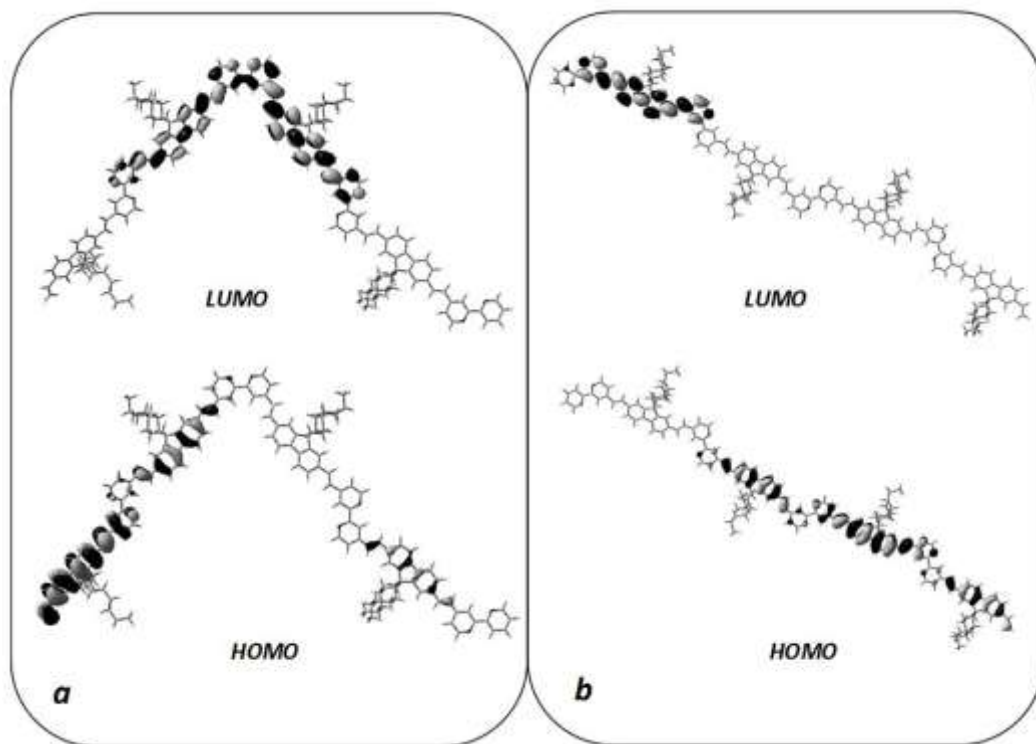


Figura 36: a) Representação dos orbitais de fronteira de um oligômero de LaPPS34Eu com uma torção arbitrária, simulando a conformação necessária para a complexação em uma unidade de bipyridina, formando $(\text{DBM})_3\text{bipy}$; b) Representação dos orbitais de fronteira de um oligômero do polímero não-complexado, LaPPS34.

6.2 SÉRIE 66

Da mesma forma que a série 34 (esqueleto polimérico constituído pela repetição fluoreno-bipiridina), a série 66 (esqueleto polimérico constituído pela repetição fluoreno-terpiridina) é composta de um polímero puro (LaPPS66), um polímero complexado com íon európio (LaPPS66Eu) e um complexo de európio (LaPPS66M) para ser utilizado como composto modelo e comparar as propriedades emissivas do íon metálico. A principal diferença da série 66 é a polimerização via acoplamento de Suzuki, explicada no tópico 2.2, tendo como consequência a ligação dos monômeros via ligação simples e, evitando assim, possíveis confinamento no comprimento da conjugação efetiva causados por torções na cadeia polimérica, como os apresentados no estudo da série 34.

6.2.1 Caracterização estrutural

A purificação do polímero obtido foi feita através de sucessivas precipitações em metanol e solubilizações em diclorometano com a retirada das moléculas que não reagiram e oligômeros, além disso, como o catalisador é parcialmente solúvel em metanol, foi necessária uma purificação adicional em coluna cromatográfica com diclorometano como fase móvel e sílica gel como fase estacionária, para a total retirada do catalisador.

Para a determinação de massa molar e do tamanho da cadeia polimérica do LaPPS66 utilizou-se a técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC). O valor aparente da massa molar numérica média (M_n) foi de 9.700 g mol^{-1} , da massa molar ponderal média (M_w) foi de $19.800 \text{ g mol}^{-1}$, obtendo um índice de polidispersidade (PDI) de 2,05. A massa molar da unidade repetitiva é de $619,90 \text{ g mol}^{-1}$, portanto o polímero possui um grau de polimerização igual a 16. O teor de európio coordenado no polímero foi determinado por ICP-OES como 6,1 % (m/m) e este valor de incorporação corresponde a 37 % em base molar, isto é, de cada 100 unidades repetitivas do polímero, 37 contém o íon. A quantidade de európio na estrutura polimérica foi usada para determinar o peso molecular do LaPPS66Eu⁸⁷, obtendo um valor de massa molar numérica média (M_n) de $14.500 \text{ g mol}^{-1}$. Tanto o LaPPS66, quanto o LaPPS66Eu apresentaram boa solubilidade em solventes orgânicos, tais como CHCl_3 , THF, diclorometano, entre outros, produzindo filmes finos e homogêneos. Os filmes poliméricos, feitos por *casting*, apresentaram espessuras de 0,092 e 0,102 μm para o LaPPS66 e LaPPS66Eu, respectivamente.

A Figura 37 mostra o espectro de RMN ^1H do LaPPS66. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os átomos de hidrogênio da molécula, como apresentado na Tabela 3. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado com TMS com sinal padrão em 0 ppm.

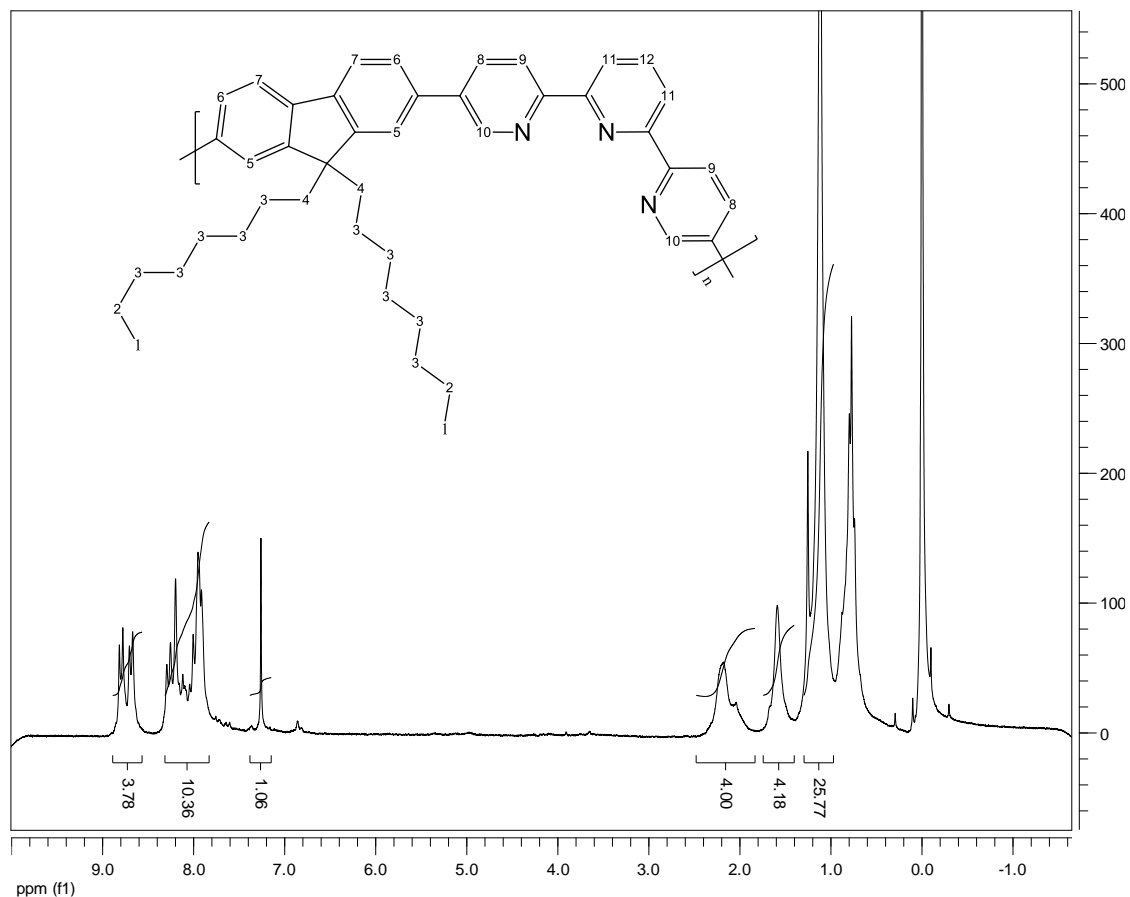
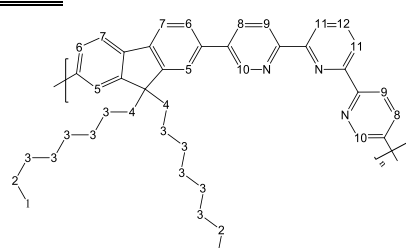


Figura 37: Espectro de RMN ^1H do LaPPS66.

Tabela 3: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do LaPPS66.

n°	$\delta(\text{ppm})$	n° de prótons
1, 3	1,05- 1,32	25,77
2	1,55- 1,72	4,18
4	2,15- 2,35	4,00
7,8,9,10,11,12	7,90- 8,40	10,36
6,5	8,69- 8,90	3,78



A Figura 38 apresenta o espectro de RMN ^{13}C do LaPPS66. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os átomos de carbono da molécula e apresentados na Tabela 4. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado apresentando pico padrão em 77,00 ppm. A polimerização é comprovada através do deslocamento químico dos carbonos 30, 43, 20 e 27.^{90,91}

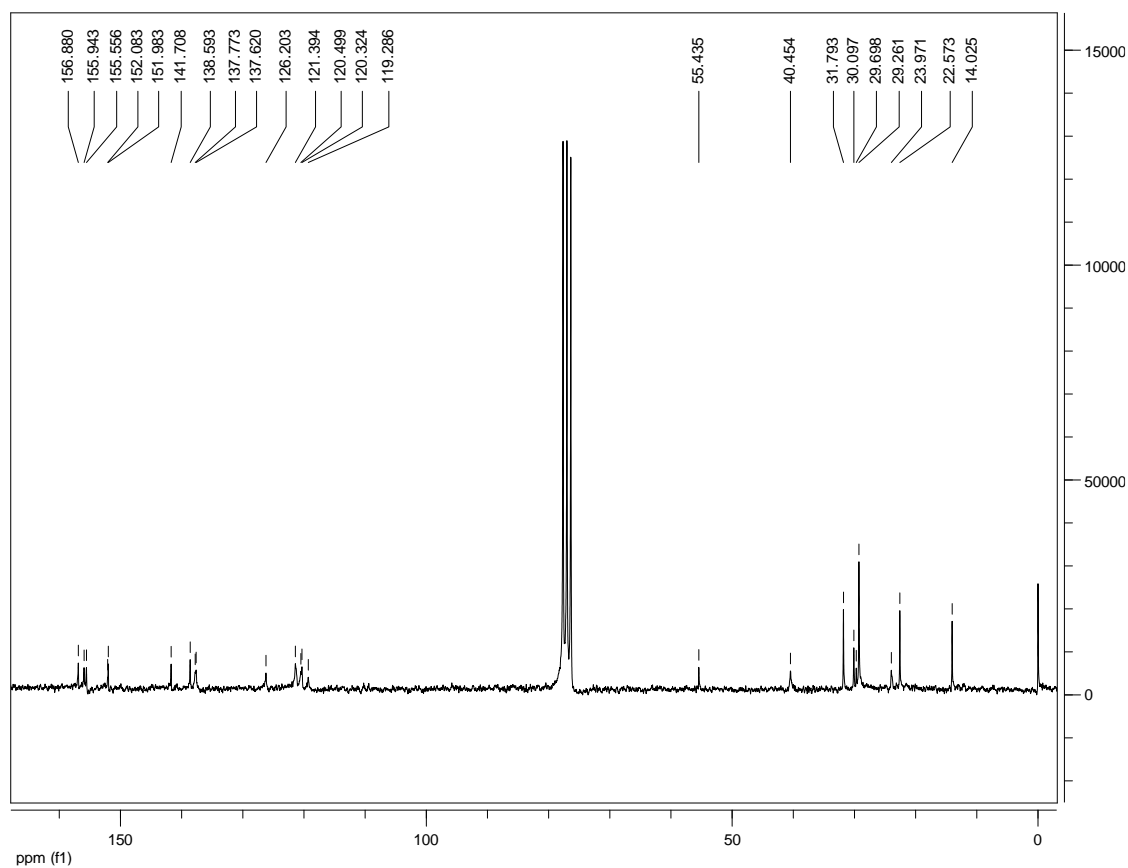
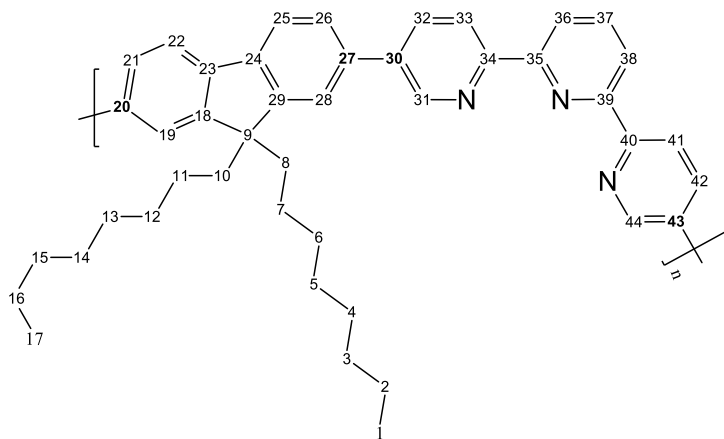


Figura 38: Espectro de RMN ^{13}C do LaPPS66.

Tabela 4: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^{13}C do LaPPS66.

n°	$\delta(\text{ppm})$
1, 17	14,02
2, 16	22,57
3, 15	23,97
4, 14	29,26
5, 13	29,69
6, 12	30,09
7, 11	31,79
8, 10	40,45
9	55,43
36, 38	119,28
33, 41	120,32
21, 26	120,49
19, 28	121,39
22, 25	126,20
30, 43	137,62
32, 42	137,77
20, 27	138,59
23, 24	141,70
37	151,98
18, 29	152,08
31, 44	155,55
34, 40	155,94
35, 39	156,88



O espectro de RMN de ^1H , mostrado na Figura 39, em solução de CDCl_3 obtido para o LaPPS66Eu concorda com o esperado pelos deslocamentos químicos típicos, com os sinais da terpiridina, fluoreno e dibenzoilmetano na região de $6,9 < \delta < 8,9$ ppm. O mesmo pode-se dizer para os grupos alifáticos esperados em regiões entre 0,5 ppm (CH_3) e 2,5 ppm (CH_2 próximos ao carbono quaternário do esqueleto polimérico).⁹²

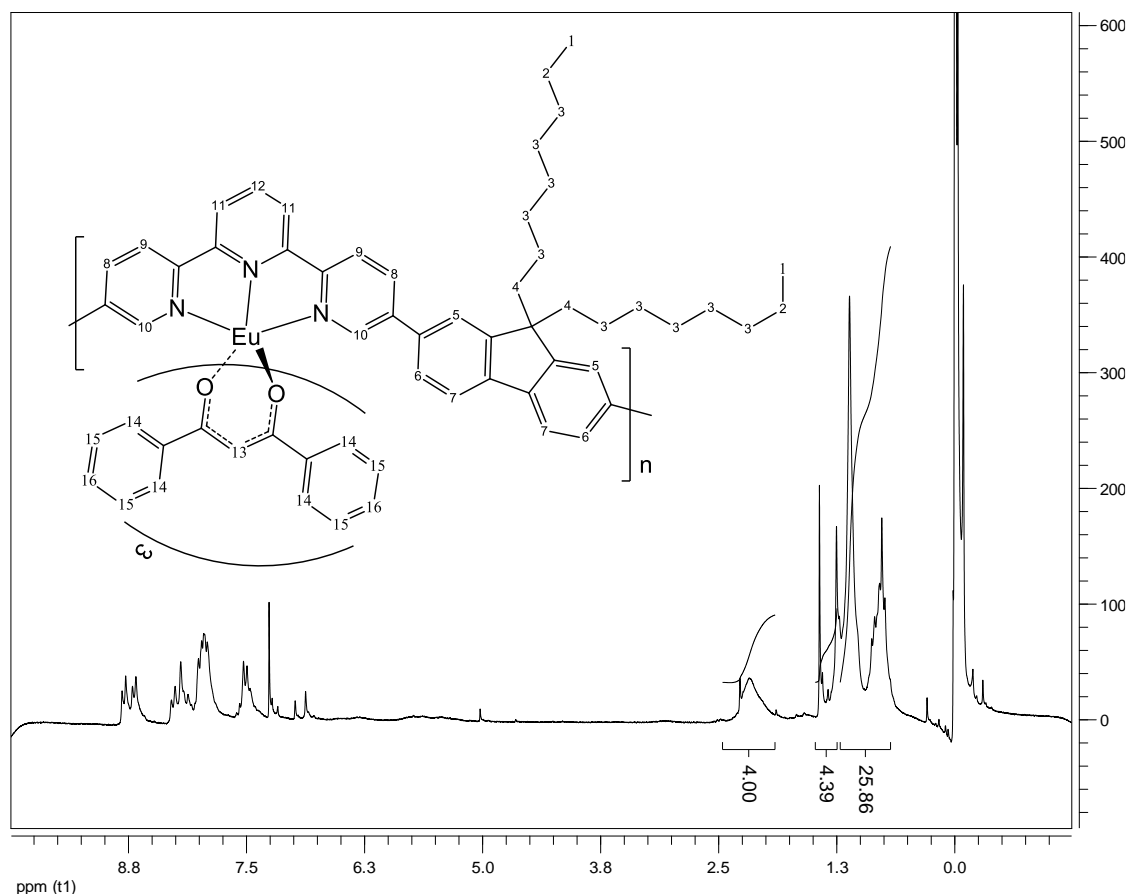


Figura 39: Espectro de RMN ^1H do LaPPS66Eu.

A Figura 40 apresenta o espectro de RMN ^{13}C do LaPPS66Eu. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os átomos de carbono da molécula e apresentados na Tabela 5. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado apresentando pico padrão em 77,00 ppm. Diferentemente do LaPPS66, há o aparecimento dos deslocamentos químicos típicos da molécula de dibenzoilmetano em 93,13 ppm, 127,16 ppm e 128,67 ppm, comprovando a presença da molécula do ligante no esqueleto polimérico.

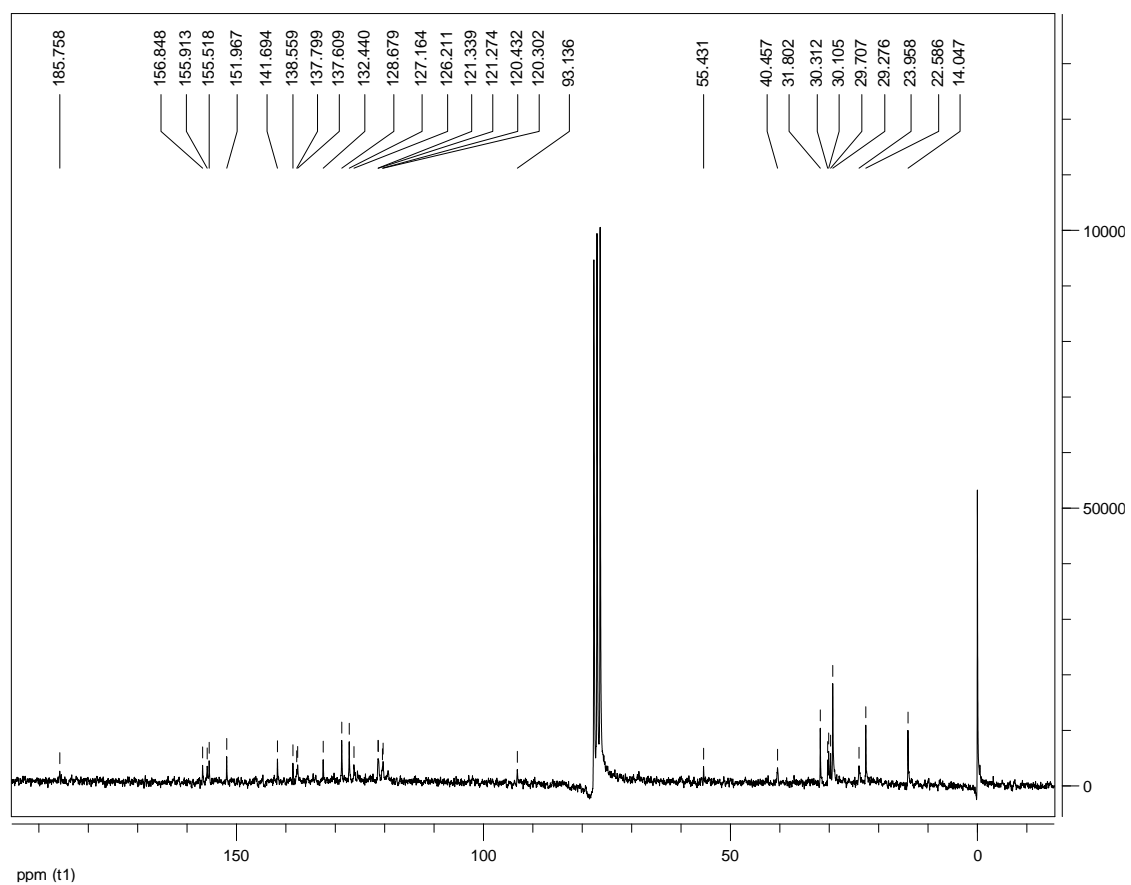
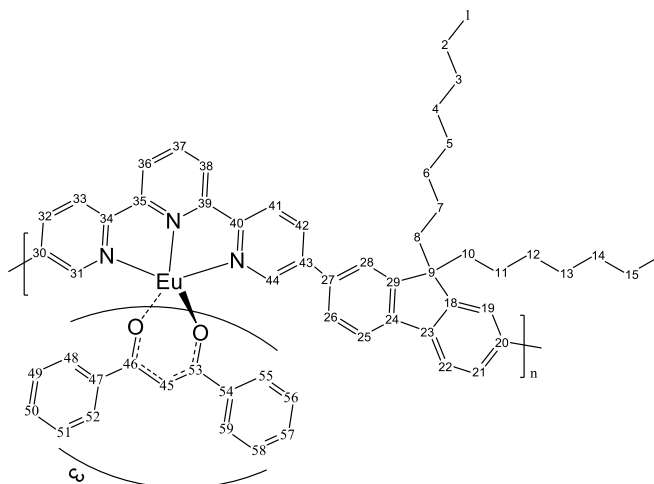


Figura 40: Espectro de RMN ^{13}C do LaPPS66Eu.

Tabela 5: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^{13}C do LaPPS66.

n°	$\delta(\text{ppm})$
1, 17	14,04
2, 16	22,58
3, 15	23,95
4, 14	29,27
5, 13	29,70
6, 12	30,10
7, 11	31,80
8, 10	40,45
9	55,43
45	93,13
36, 38	120,30
33, 41	120,43
21, 26	121,27
19, 28	121,33
22, 25	126,21
51, 56, 58, 49	127,16
48, 52, 55, 59	128,67
50,57	132,44
30, 43	137,62
32, 42	137,79
20, 27	138,55
23, 24	141,69
37	151,96
31, 44	155,51
34, 40	155,91
35, 39	156,84
46, 53	185,75



A comparação dos espectros de infravermelho entre um esqueleto polimérico base, um complexo de íon lantanídeo (composto modelo) e o correspondente polímero complexado é muitas vezes de difícil visualização, visto que, na maioria dos casos, a posição da banda pode ser alterada por efeitos de conjugação ou efeito indutivo dos grupos substituintes. A Figura 41 mostra os espectros dos 4 materiais sintetizados. Na região de $1599\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$ há fortes bandas de absorção que podem ser atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, e $\nu(\text{C}=\text{N})$. Especificamente no caso do LaPPS66Eu onde temos apenas 37 % dos sítios terpiridínicos complexados com o íon európio, pode-se ver na região de 1564 e 1518 cm^{-1} estiramentos atribuídos a terpiridina não coordenada e coordenada, respectivamente. Para os complexos com íons lantanídeos, a presença da terpiridina complexada é confirmada através de fortes bandas de absorção em 1515 , 1415 e 723 cm^{-1} . Os picos de absorção em 1599 , 1555 e 1548 cm^{-1} são característicos de moléculas β -dicetonas, uma vez que a ligação $\text{C}=\text{O}$ na molécula livre é convertida para a estrutura vibratória ($\text{C}-\text{O}-\text{Ln}$, $\text{C}=\text{O}-\text{Ln}$ e $\text{C}=\text{C}$) formada no anel. Além das bandas citadas acima, alguns pesquisadores atribuem as bandas de absorção em 517 e 422 cm^{-1} à coordenação $\text{Ln}^{3+}-\text{N}$ e $\text{Ln}^{3+}-\text{O}$, respectivamente.^{3,93-96}

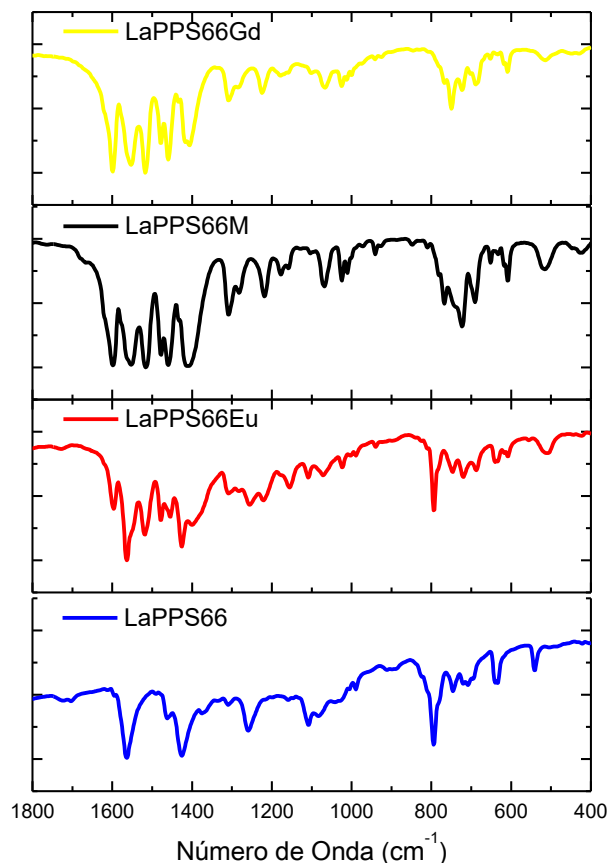


Figura 41: FTIR da série 66 em pastilhas de KBr.

6.2.2 Caracterização térmica

Através da curva de variação de massa da amostra *versus* temperatura, podemos verificar o valor da temperatura no qual se inicia a degradação térmica e avaliar se estes materiais poderão ser usados em dispositivos óptico-eletrônicos como dispositivos emissores de luz, células solares.

A temperatura de degradação térmica com 5 % de perda de massa encontradas nas curvas de termogravimetria, apresentadas na Figura 42, foram de 234 °C, 260 °C e 277 °C para o LaPPS66, LaPPS66M e LaPPS66Eu respectivamente.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi de 156 °C para o LaPPS66 e 189 °C para o LaPPS66Eu, como mostrado na Figura 43. Este resultado era esperado, uma vez que a inserção do íon európio no esqueleto polimérico causa um aumento na rigidez da cadeia polimérica devido ao “efeito âncora”.¹²

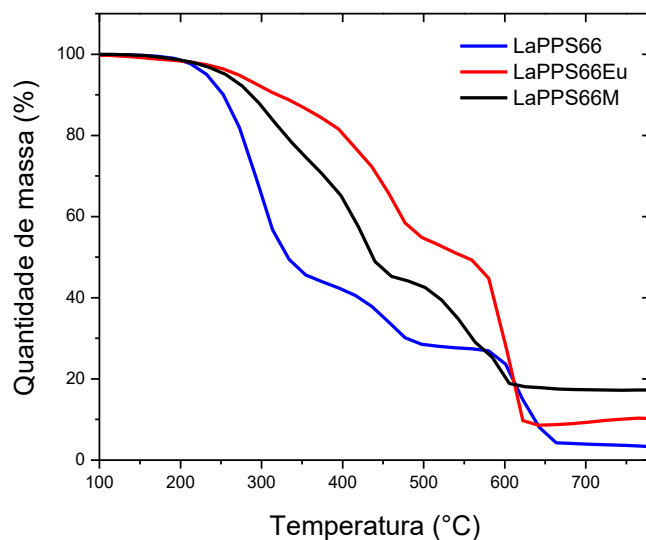


Figura 42: Análise termogravimétrica dos materiais.

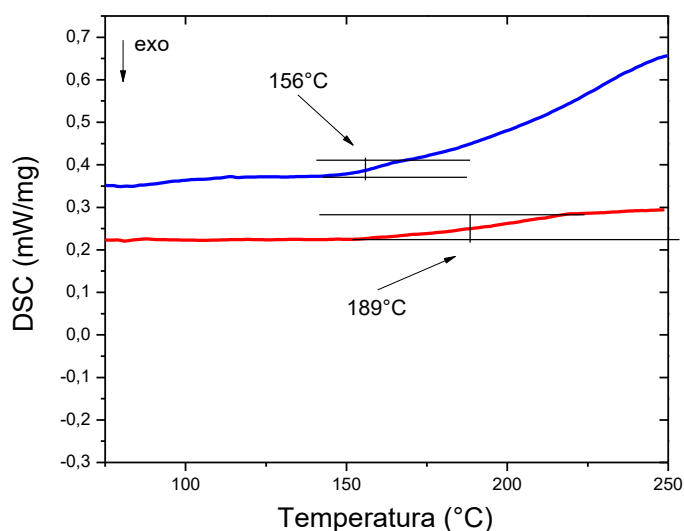


Figura 43: Análises por DSC: LaPPS66 (linha azul), LaPPS66Eu (linha vermelha).

6.2.3 Caracterização fotofísica em solução

A Figura 44 mostra a comparação entre os espectros de absorção, em solução de THF, do LaPPS66, LaPPS66M e LaPPS66Eu. Nota-se que a intensidade de absorção acompanhou a seguinte ordem: LaPPS66Eu > LaPPS66M > LaPPS66. Os perfis espectrais, apesar das diferentes intensidades, mantiveram-se praticamente na mesma região. Como a absorção é uma propriedade somativa,³⁵ a maior intensidade do LaPPS66Eu pode ser atribuída ao fato deste material possuir o polímero e o composto modelo em seu esqueleto polimérico.

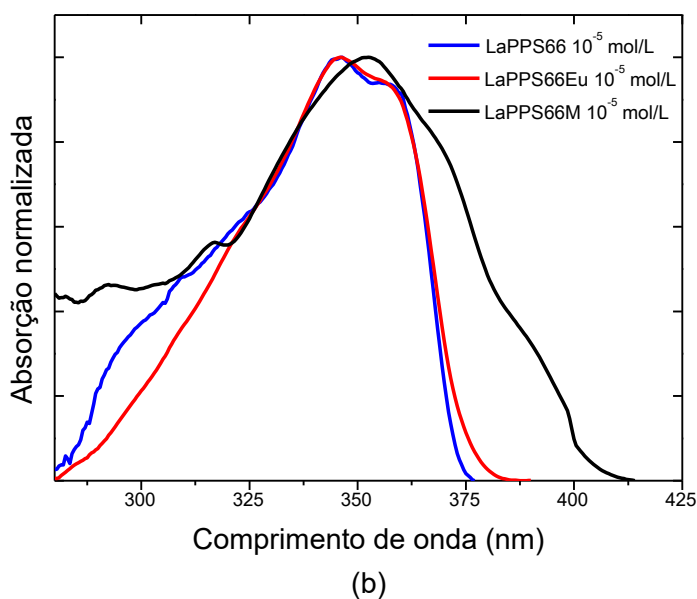
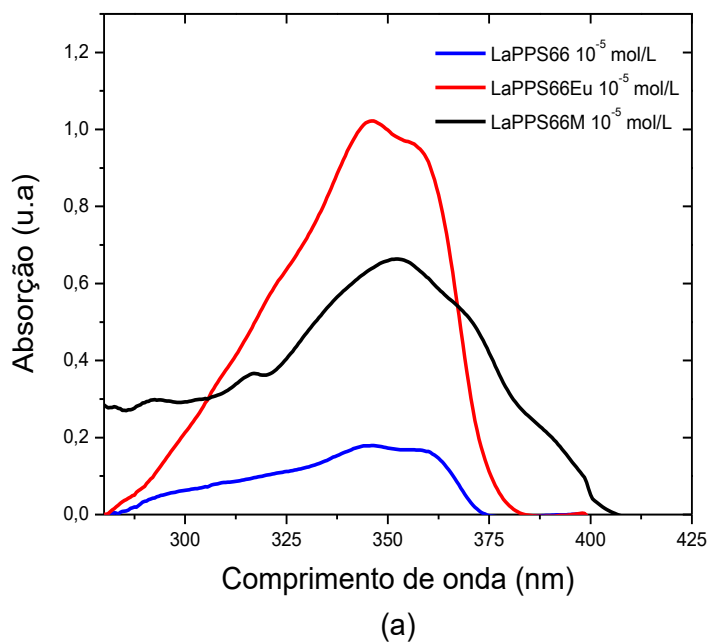
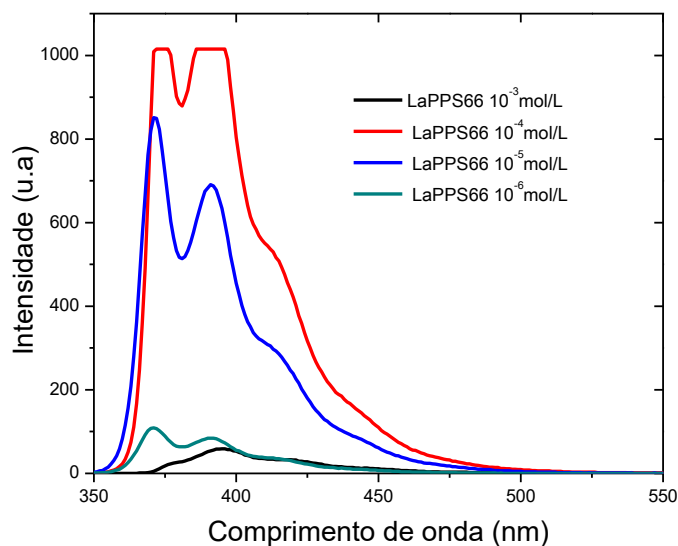


Figura 44: Comparação entre os espectros de absorção, em solução de THF 10^{-5} mol L $^{-1}$, do polímero (LaPPS66), do composto modelo (LaPPS66M) e do polímero complexado (LaPPS66Eu). (a) não normalizado; (b) espectro normalizado.

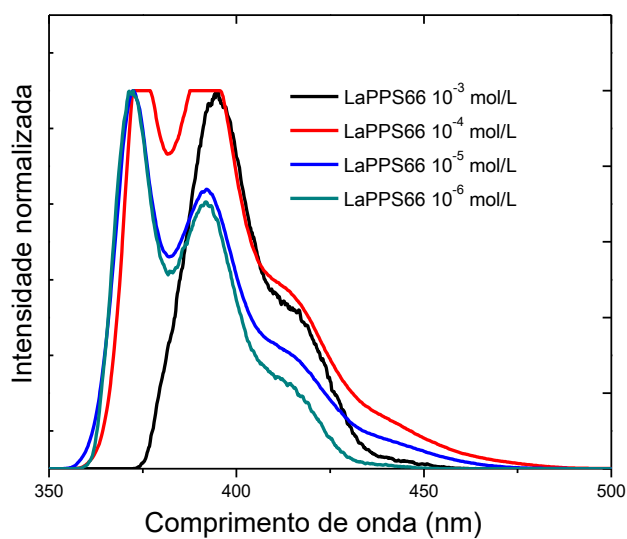
Embora os materiais sejam solúveis em vários solventes orgânicos, escolheu-se o THF para estudos posteriores, pois este mostrou uma dissolução mais rápida, indicando maior grau de solvatação.

O espectro de emissão para o LaPPS66, em diferentes concentrações, apresentou três bandas de emissão em 370, 390 e 415nm, como mostra a Figura 45.

Analisando o espectro normalizado, nota-se que a primeira banda desaparece em soluções mais concentradas, indicando a ocorrência de filtros internos e/ou processos de transferência de energia de espécies isoladas para espécies agregadas.²⁶



(a)



(b)

Figura 45: Espectro de emissão do LaPPS66 em solução de THF. (a) não normalizado, (b) normalizado. $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$

Comparando o espectro de emissão do polímero com o espectro de absorção do composto modelo, ambos em solução de THF $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, mostrado na Figura 46, nota-se uma sobreposição espectral. Este efeito era esperado devido à região de emissão da cadeia polimérica e é fundamental para que se consiga transferir energia para o íon európio.

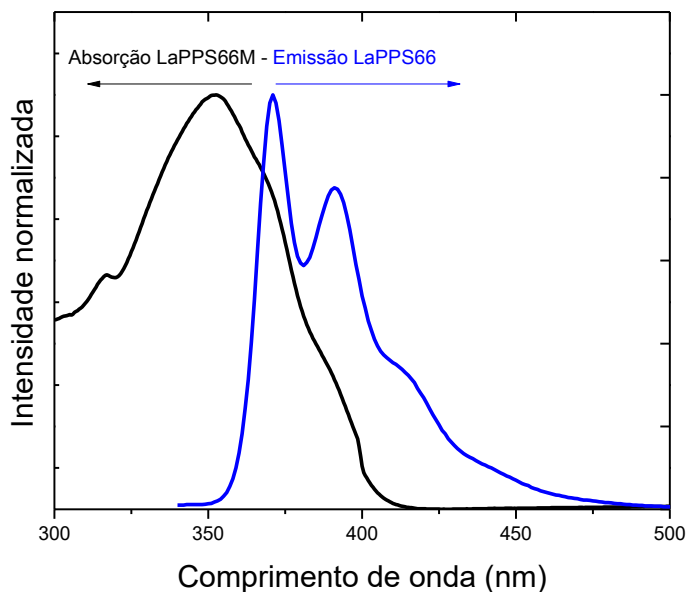


Figura 46: Sobreposição espectral entre a absorção do LaPPS66M (linha preta) e a emissão do LaPPS66 (linha azul). Solução de THF 10^{-5} mol L $^{-1}$.

Devido à sobreposição espectral mostrada na Figura 46, esperava-se a emissão na região de 613 nm, referente à emissão do íon európio no LaPPS66Eu. Em solução não foi possível visualizar este fenômeno, como mostrado na Figura 47. Analisando o espectro normalizado, nota-se o mesmo comportamento encontrado no polímero não complexado, onde há o desaparecimento das bandas de emissão mais energéticas com o aumento da concentração.

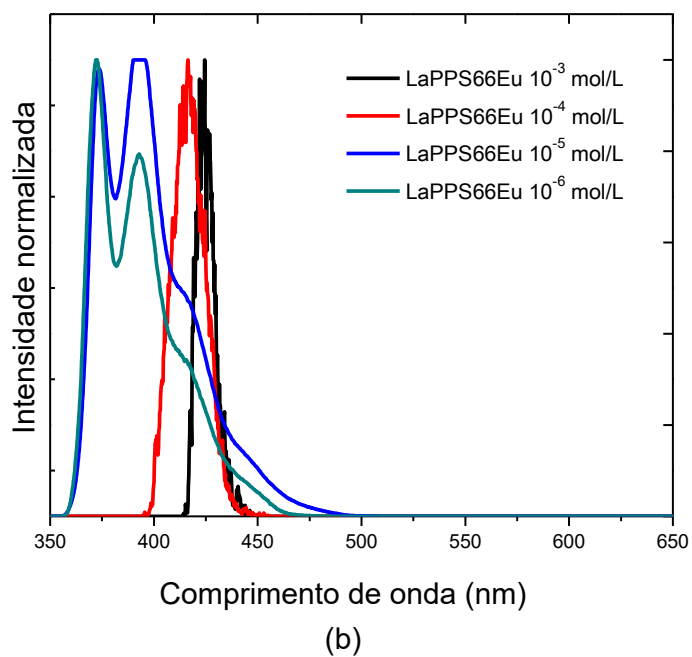
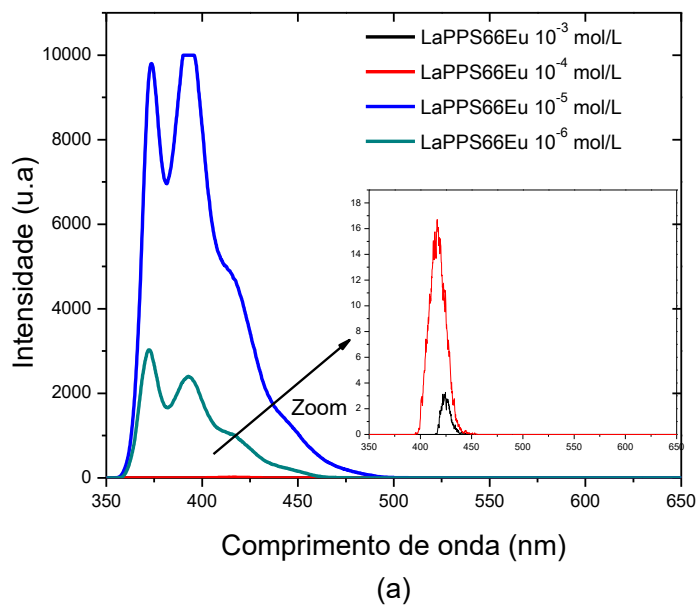


Figura 47: Espectro de emissão do LaPPS66Eu em solução de THF. (a) não normalizado, (b) normalizado. $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$

A Figura 48 mostra o espectro de emissão do LaPPS66M em solução de THF, da mesma maneira que na absorção, o perfil espectral está de acordo com a literatura sobre complexos de európio tendo o pico mais intenso em 613 nm referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e outros picos em 580, 595 e 647 nm referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ respectivamente.⁸⁸

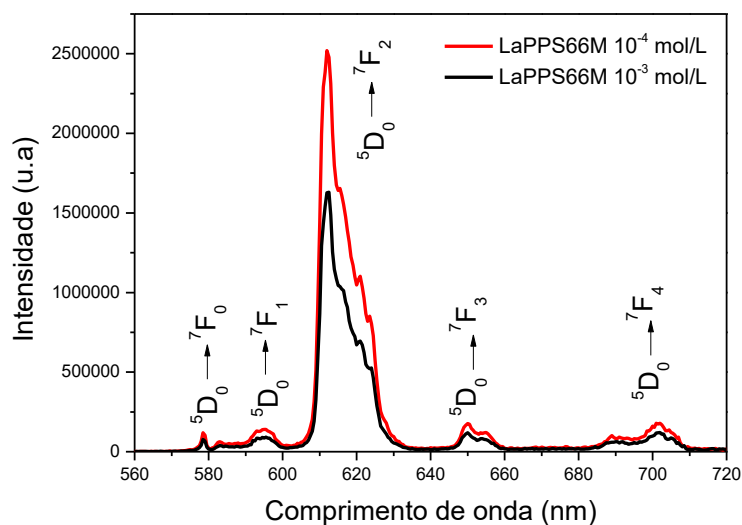


Figura 48: Espectro de emissão do LaPPS66M em solução de THF. $\lambda_{ex} = 350$ nm

6.2.3 Caracterização fotofísica em estado sólido

A Figura 49 mostra o espectro de excitação normalizado da série 66. As medidas foram realizadas em filme para os materiais com estruturas poliméricas (LaPPS66 e LaPPS66Eu) e em pó para o LaPPS66M. O espectro de excitação do LaPPS66M foi obtido monitorando a forte emissão do íon európio a 613 nm, mostrando uma janela de excitação desde a região do ultra violeta até o visível (240 - 500 nm), com picos máximos por volta de 299, 360 e 412 nm. As medidas de rendimento quântico absoluto mostraram um alto rendimento (53 ± 5 %) a 355 nm e um bom rendimento quântico (28 ± 3 %) até 420 nm, como pode ser visto na Tabela 6. Além disso, há outros dois picos finos em 464,5 e 531,5 nm correspondentes as transições $f \rightarrow f$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_1$, respectivamente) do íon európio.⁹⁷ Em comparação com a larga banda de excitação dos ligantes, a excitação direta dos picos do íon európio foi muito fraca, o que indica que a emissão está sendo sensibilizada através dos ligantes.⁹⁸ O espectro de excitação do LaPPS66Eu também mostrou uma banda larga cobrindo o ultra violeta e a região do visível (250 – 420 nm) com os picos máximos em torno de 270 e 360 nm. Entretanto, depois da incorporação do íon na cadeia polimérica, o rendimento quântico diminui para $< 0,01$ %. Este efeito já foi descrito na literatura⁹⁹ e pode indicar a presença de canais não radiativos que não estavam presentes no composto modelo (LaPPS66M). Além disso, o que pode estar acarretando na diminuição do rendimento quântico são possíveis transferências de carga ligante-metal (LMCT) que podem ocorrer na faixa entre 200 a 300 nm,⁵⁷ mas como citado no tópico 2.8, este efeito é muito difícil de ser detectado. O

espectro de excitação do LaPPS66 mostrou uma janela de excitação menor do que os materiais contendo európio, com picos máximos na região de 270 e 380 nm.

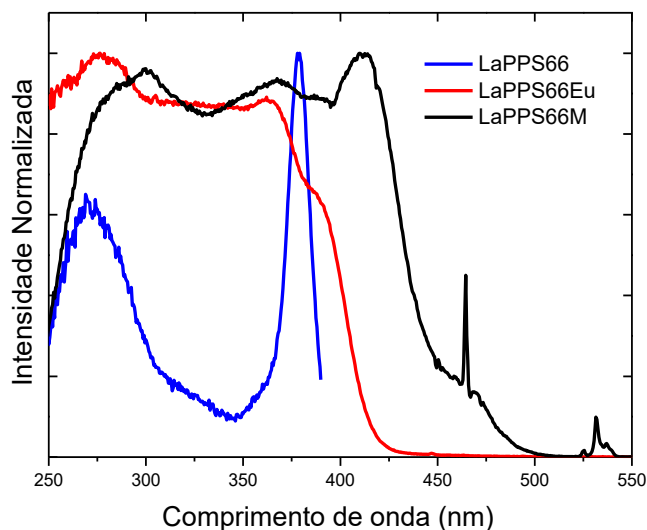


Figura 49: Espectro de excitação normalizado. LaPPS66 $\lambda_{em} = 402$ nm (linha azul), LaPPS66Eu $\lambda_{em} = 611$ nm (linha vermelha) e LaPPS66M $\lambda_{em} = 613$ nm (linha preta).

Tabela 6: Rendimento quântico absoluto.

	λ_{max1}	$\Phi1$	λ_{max2}	$\Phi2$	λ_{max3}	$\Phi3$
LaPPS66	270	0.16	380	0.10	---	---
LaPPS66Eu	276	<0.01	365	<0.01	390	<0.01
LaPPS66M	355	0.53	412	0.31	420	0.28

Da mesma forma que o LaPPS66M, o LaPPS66Gd apresentou uma janela de absorção que cobre desde a região do ultravioleta até o visível, como mostrado na Figura 50. Este resultado era esperado, pois os dois complexos possuem os mesmos ligantes responsáveis pela absorção de energia. Na Figura 50, mostra-se também o espectro de emissão do LaPPS66Gd medido a temperatura de 11 K. Como mencionado anteriormente no tópico 2.8, nota-se a fosforescência proveniente dos níveis tripletes dos ligantes e, conseqüentemente a energia onde estes níveis se encontram. A definição do valor desta energia (*onset* da curva) é fundamental para compreender os mecanismos de transferência de energia no complexo de Európio.

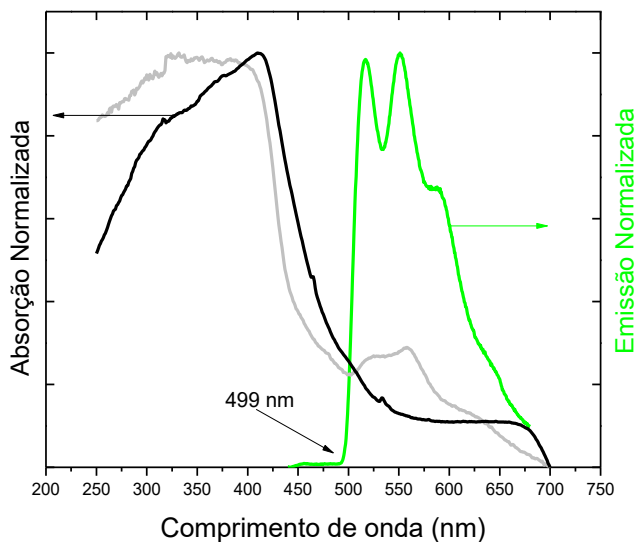


Figura 50: Comparação entre os espectros de absorção e emissão normalizados. Absorção: LaPPS66M (linha preta), LaPPS66Gd (linha cinza) a temperatura ambiente; Emissão: LaPPS66Gd $\lambda_{exc} = 416$ nm (linha verde) a 11K.

Analisando a Figura 51, podemos observar a sobreposição espectral entre a emissão do polímero (linha azul) e a excitação dos materiais contendo európio (LaPPS66M, linha preta, e LaPPS66Eu, linha vermelha). Este comportamento é essencial para se obter uma transferência de energia no polímero complexado. Apesar de ainda existir uma área de sobreposição espectral no LaPPS66Eu, esta é muito menor do que a área de sobreposição no LaPPS66M. Este fato pode ser uma das razões para a diminuição do rendimento quântico de emissão. Após a incorporação do íon európio na cadeia polimérica, a emissão da espinha dorsal do polímero praticamente desaparece, como se vê claramente na Figura 52.

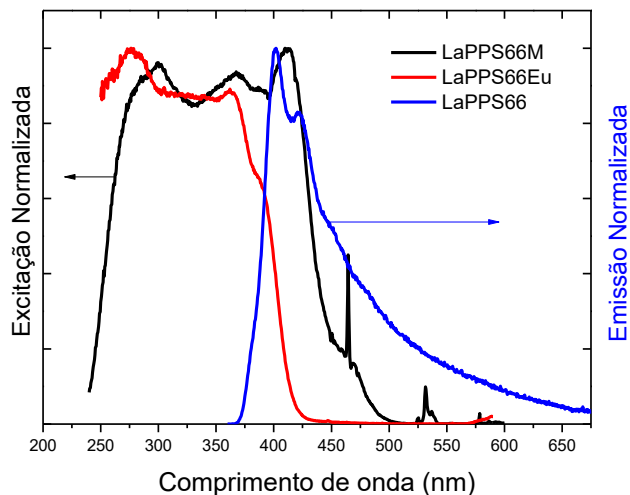


Figura 51: Comparação entre os espectros de excitação e emissão normalizados. LaPPS66 $\lambda_{exc} = 350$ nm (linha azul), LaPPS66Eu $\lambda_{em} = 611$ nm (linha vermelha) e LaPPS66M $\lambda_{em} = 613$ nm (linha preta).

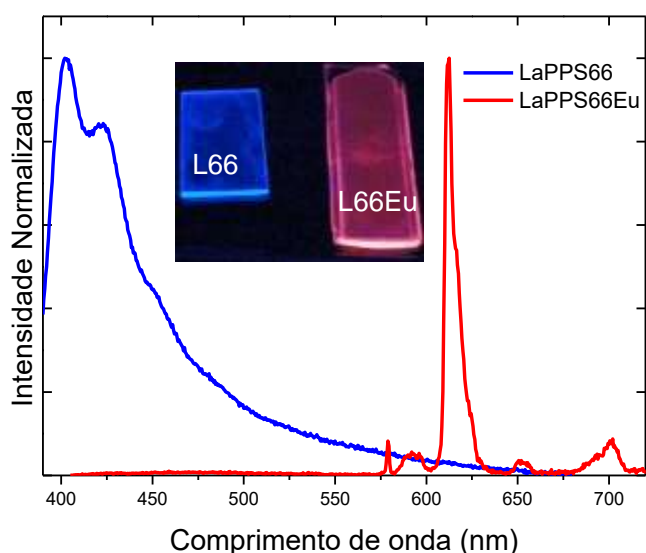


Figura 52: Espectro de emissão normalizado. LaPPS66 $\lambda_{exc} = 380$ nm (linha azul), LaPPS66Eu $\lambda_{exc} = 390$ nm (linha vermelha). A Figura inserida mostra a fotografia dos filmes dentro de uma caixa preta sob irradiação de uma lâmpada UV ($\lambda_{ex} = 360$ nm).

A Figura 53 mostra os espectros de emissão a temperatura ambiente para o LaPPS66M e o LaPPS66Eu excitados no mesmo comprimento de onda ($\lambda_{exc} = 365$ nm). As linhas espectrais foram distribuídas principalmente na faixa de 570 a 720 nm, as quais foram associadas às transições $4f \rightarrow 4f$ do estado excitado 5D_0 para o estado fundamental 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) do íon európio. Ambos os espectros mostraram uma

alta intensidade relativa da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, indicando que o íon Eu^{3+} tem um grupo local de baixa simetria, sem centro de inversão.¹⁰⁰

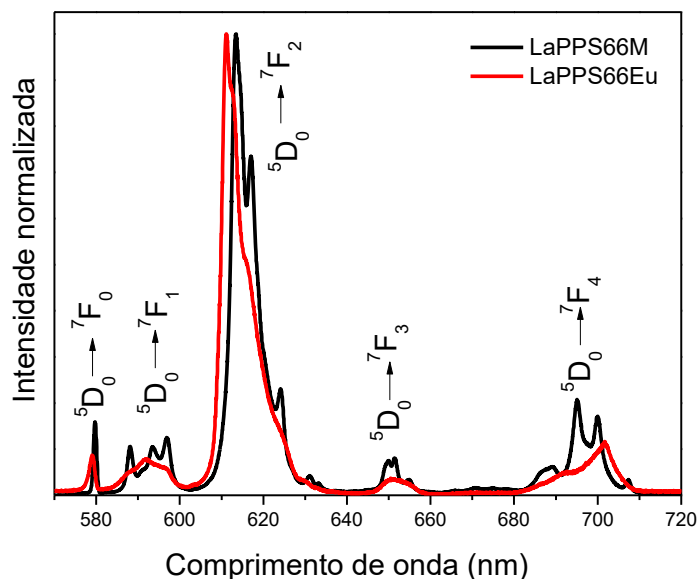


Figura 53: Espectro de emissão normalizado em estado sólido. Linha preta: LaPPS66M ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm). Linha vermelha: LaPPS66Eu ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm).

A inserção do íon na cadeia polimérica trouxe algumas alterações nas transições referentes ao íon európio, como mostrado na Figura 54. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, que normalmente é utilizada na avaliação da presença de multi-sítios por ser não degenerada, aparece no complexo modelo (LaPPS66M) em 579,7 nm com largura a meia altura de 0,9 nm. No polímero complexado (LaPPS66Eu) a banda é ligeiramente deslocada para 579,0 nm com largura a meia altura de 1,5 nm. Apesar desta diferença ser pequena, este alargamento da banda pode indicar que o íon európio está em ambientes químicos diferentes, como consequência de uma distribuição de sítios ocupados pelo íon európio quando coordenado à cadeia polimérica. Os fundamentos teóricos acerca da transição em ambos os compostos LaPPS66M e LaPPS66Eu serão abordados mais adiante. A emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em torno de 591 nm (Figura 54b) é uma transição de dipolo magnético puro e é independente da esfera de coordenação, da mesma forma que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, a transição no polímero complexado mostrou-se ligeiramente mais alargada. É importante notar na Figura 54b, na linha responsável pela emissão do complexo de európio, o aparecimento de um pequeno ombro (indicado pela seta) que pode indicar a presença de mais de um sítio de coordenação para o complexo do íon.

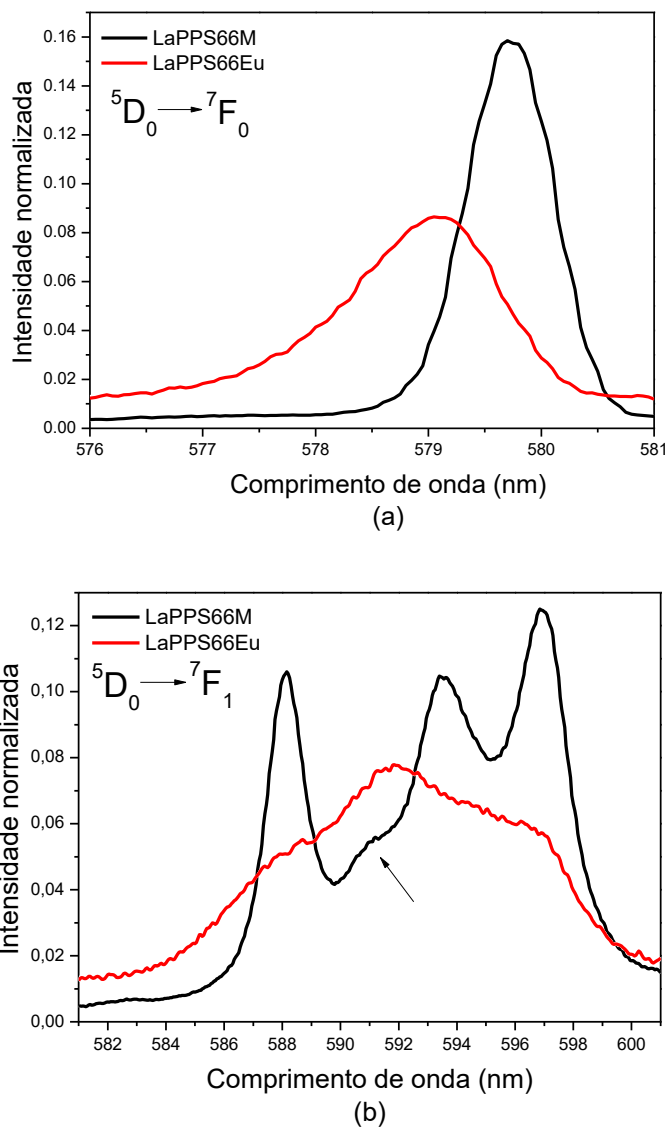


Figura 54: Espectro de emissão normalizado em estado sólido. (a) Transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e (b) Transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Linha preta: LaPPS66M ($\lambda_{exc} = 365$ nm). Linha vermelha: LaPPS66Eu ($\lambda_{exc} = 365$ nm).

A Tabela 7 mostra os valores das curvas de decaimento de emissão dos materiais. Os materiais contendo íon Eu^{3+} foram monitorados dentro das linhas de transição mais intensa (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) em temperatura ambiente. Todos os materiais mostraram um decaimento monoexponencial e valores coerentes com os encontrados na literatura.^{101,102}

Tabela 7: Valores das curvas de decaimento de emissão da série 66.

Amostras	λ_{exc} (nm)	λ_{max} (nm)	τ	Coefficiente de correlação
LaPPS66	330	400	11,595 \pm 0,144 ns	0,973
LaPPS66Eu	365	611	0,220 \pm 0,003 ms	0,989
LaPPS66M	355	613	0.697 \pm 0.001 ms	0,999

As probabilidades de transições do 5D_0 [radiativa (k_r) e não-radiativa (k_{nr})] e a eficiência quântica (η), $\eta = k_r/(k_r + k_{nr})$ foram medidas e comparadas com os valores teóricos. O procedimento para medir estes valores foi baseado nas áreas integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ do espectro de emissão e o tempo de vida do nível 5D_0 ,⁶⁴ registrada à temperatura ambiente, com o comprimento de onda de excitação de 365 e 355 nm para o LaPPS66Eu e LaPPS66M, respectivamente. Os parâmetros de intensidade experimental Ω_2 e Ω_4 foram determinados a partir dos espectros de emissão da Figura 53, utilizando as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 9. Os parâmetros de intensidade teóricos foram derivados a partir de um conjunto de valores dos fatores de carga (g) e polarizabilidade (α) associados com cada átomo da ligação ligante-európio, mostrados na Tabela 8, que foram ajustados para reproduzir os parâmetros de intensidade experimentais Ω_2 e Ω_4 . Estes cálculos foram realizados, respectivamente, nos módulos 2 e 3 do LUMPAC. Estes parâmetros foram utilizados para calcular as probabilidades de transições radiativas (k_r) e não radiativas (k_{nr}) do nível 5D_0 , eficiência quântica de emissão (η) e valores de rendimento quântico (q).

Tabela 8: Fatores de carga e polarizabilidades para os compostos LaPPS66M e LaPPS66Eu; (1) refere-se aos átomos de oxigênio que pertencem ao ligante DBM; (2) para o átomo de nitrogênio do ligante terpi.

	Fatores de carga		Polarizabilidade (\AA^3)	
	g(1)	g(2)	$\alpha(1)$	$\alpha(2)$
LaPPS66M	1,4320	0,1700	5,8130	0,7141
LaPPS66Eu	0,0305	0,0102	1,3125	6,4950

Tabela 9: Valores experimentais (comprimento de onda de excitação de 365 e 355 nm para LaPPS66Eu e LaPPS66M, respectivamente) e teóricos de parâmetros de intensidade (Ω), probabilidades de transições radiativa (k_r) e não-radiativas (k_{nr}), eficiência quântica de emissão (η) e rendimento quântico (Φ). Valores do nível de emissão 5D_0 calculado para os compostos LaPPS66M e LaPPS66Eu.

		Parâmetros de Intensidade (10^{-20} cm^2)					
		Ω_2	Ω_4	$k_r (\text{s}^{-1})$	$k_{nr} (\text{s}^{-1})$	η	Φ
LaPPS66M	Experimental	19.89	6,45	740	694	0,52	0,53
	Teórico	19.89	6,45	748	686	0,52	0,51
LaPPS66Eu	Experimental	9,39	3,52	383	4162	0,08	<0,01
	Teórico	9,05	2,54	361	4184	0,08	0

A utilização de cálculos através do LUMPAC é validada através da comparação dos valores teóricos obtidos com os experimentais. A identificação do modelo molecular a ser utilizado constitui o primeiro passo para a previsão das propriedades luminescentes. A partir da geometria selecionada, o programa calcula as propriedades de fotoluminescência como: os estados de energia singlete e triplete, parâmetros de intensidade, taxas radiativas e não radiativas, transferência e retrotransferência de energia, eficiência quântica e rendimento quântico. Deve-se ressaltar que, devido à boa concordância entre os resultados experimentais e teóricos da Tabela 9, os modelos simplificados obtidos, apresentados na Figura 55, representam de forma eficiente as propriedades eletrônicas dos sistemas reais.

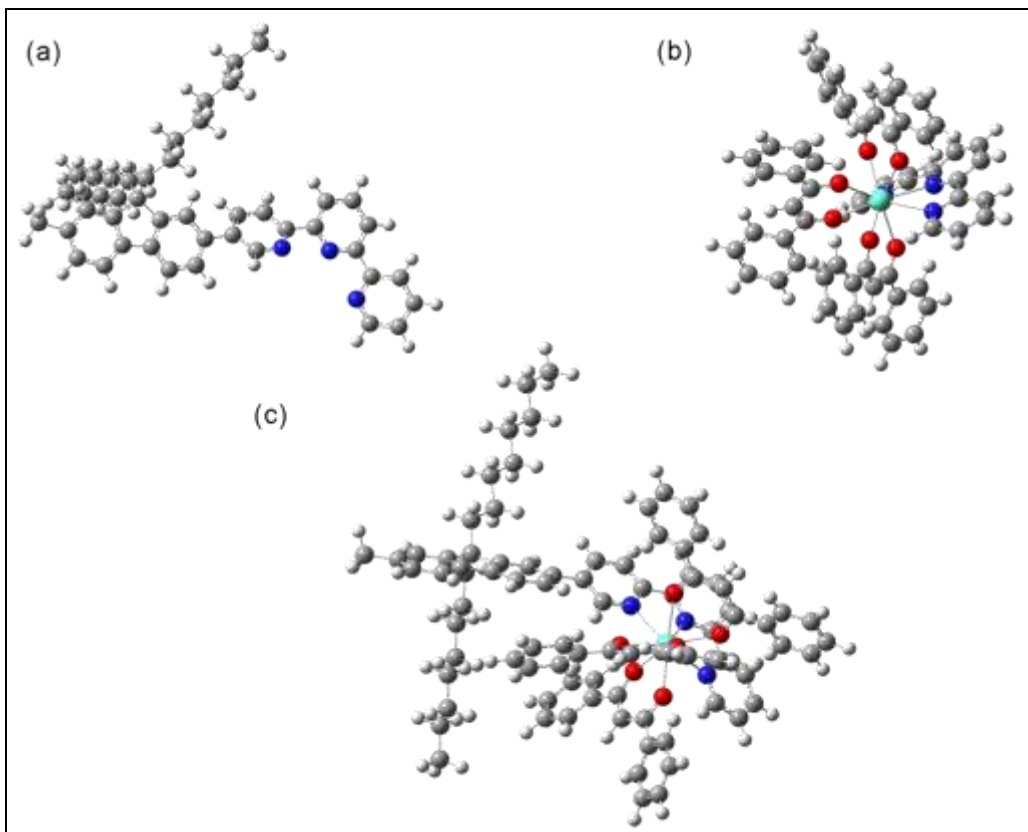


Figura 55: Representação esquemática das geometrias no estado fundamental do (a) LaPPS66, (b) LaPPS66M e (c) LaPPS66Eu.

As coordenadas otimizadas das estruturas LaPPS66M e LaPPS66Eu foram usadas como dados de entrada para calcular os níveis de energia singlete (S_1) e triplete (T_1), mostrados na Tabela 10. A taxa de transferência de energia depende da distância entre os estados doador e aceitador envolvidos no processo, denominada R_L , que pode ser determinada através dos cálculos de coeficientes de orbitais moleculares do átomo i (c_i) que contribui para os estados dos ligantes (tripleto ou singleto). É importante saber a distância R_i a partir do átomo (i) para o íon lantanídeo. Os valores de c_i e R_i são obtidos a partir de cálculos dos estados excitados usando o método semiempírico INDO/S. Desta forma, o valor de R_L , é dado pela Equação 1:

$$R_L = \frac{\sum_i c_i^2 R_i}{\sum_i c_i^2} \quad (\text{Equação 1})$$

Tabela 10: Valores calculados do singleto (S_1), tripleto (T_1) e a distância do centro do doador (localizado na parte orgânica) para o receptor (Eu^{3+}) de densidade eletrônica (R_L), para os compostos LaPPS66M e LaPPS66Eu.

	LaPPS66M	LaPPS66Eu
S_1 (cm^{-1})	33184	34043
T_1 (cm^{-1})	20034	22943
$R_L(\text{singleto})$ (Å)	4,23	5,78
$R_L(\text{tripleto})$ (Å)	4,77	7,56

As energias de excitação, do nível tripleto (T_1), mais baixas encontradas para o LaPPS66M e LaPPS66Eu foram de 20034 e 22943 cm^{-1} , respectivamente. Uma vez que a energia do estado excitado mais baixo do íon Gd^{3+} é muito elevada para aceitar transferência de energia do ligante, nenhum processo de transferência de energia ligante-metal ocorre, mas o inverso, transferência de energia metal-ligante, pode ocorrer e permite a determinação experimental dos níveis de energia tripletes do sistema. Portanto, o nível de energia T_1 experimental para o LaPPS66M foi estimado referindo-se ao *onset* do espectro de emissão do complexo de Gd^{3+} , medido a 11 K, mostrado na Figura 50. O valor teórico de 20034 cm^{-1} está em ótima concordância com o valor experimental de 23200 cm^{-1} (499 nm). Deve-se notar que os estados T_1 calculados encontram-se acima do nível receptor 5D_1 (19027 cm^{-1}) e do nível emissor 5D_0 (17293 cm^{-1})¹⁰³ do íon Eu^{3+} . Além disso, para elucidar a transferência de energia do estado tripleto de menor energia para o íon Eu^{3+} , a composição dos orbitais moleculares relevantes para sua interpretação foram listadas na Tabela 11 e os orbitais moleculares, envolvidos nas transições eletrônicas selecionadas, foram listados na Tabela 12. A partir das informações reunidas, o estado T_1 , em ambos os compostos, envolve as transições $H-1 \rightarrow L+3$, $H-1 \rightarrow L+4$ e $H \rightarrow L+3$, que são atribuídos à excitação envolvendo o ligante DBM. Portanto, espera-se que a sensibilização do íon Eu^{3+} através do estado T_1 , seja realizada predominantemente pelo ligante DBM.

Tabela 11: Composição dos orbitais moleculares no estado singlete fundamental (S_0) para o LaPPS66M e LaPPS66Eu.

Orbital	LaPPS66M		LaPPS66Eu	
	DBM (%)	Terpi (%)	DBM (%)	Terpi (%)
H-1	98,62	1,38	98,36	1,64
H	98,91	1,09	98,61	1,39
L+3	94,13	5,87	95,15	4,85
L+4	97,01	2,99	94,80	5,20

*H = HOMO, L= LUMO

Tabela 12: Cálculo de energia de excitação dos estados eletrônicos relacionados com os estados tripletes, no estado fundamental (S_0), para o LaPPS66M e LaPPS66Eu.

LaPPS66M	Composição ^[a]	CI ^[b]	LaPPS66Eu	Composição ^[a]	CI ^[b]
	H-1→L+3	0,48244		H-1→L+3	0,38075
T ₁	H-1→L+4	0,23150	T ₁	H-1→L+4	0,26388
	H→L+3	0,29603		H→L+3	0,36461

[a] Apenas as três primeiras transições são reportadas. H = HOMO e L = LUMO.

[b] Os coeficientes CI são dados em valores absolutos.

Visando uma compreensão mais profunda do processo de fotoluminescência em ambos os compostos (LaPPS66M e LaPPS66Eu), a transferência de energia intramolecular e as taxas de retrotransferência foram calculados usando o módulo 3 do LUMPAC. Neste modelo, as taxas de transferência de energia são determinadas a partir das contribuições dos mecanismos multipolares¹⁰⁴ e de troca.¹⁰⁵ Embora a transferência de energia direta para o nível 5D_0 não seja permitida por ambos os processos, esta regra é relaxada devido aos efeitos de “mistura-J” e população térmica do nível 7F_1 .¹⁰⁶ Para os mecanismos de troca, os níveis 5D_1 e 5D_0 foram considerados e apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Valores teóricos de transferência de energia intramolecular e retrotransferência (s^{-1}), calculado para os compostos LaPPS66M e LaPPS66Eu.

		Taxa de transferência (s^{-1})	Taxa de retro transferência (s^{-1})
LaPPS66M	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$6,21 \times 10^4$ (*)	$1,36 \times 10^{-7}$ (*)
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$2,00 \times 10^8$	$1,95 \times 10^6$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$2,50 \times 10^8$	$4,91 \times 10^2$
LaPPS66Eu	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$6,84 \times 10^2$ (*)	$2,42 \times 10^{-11}$ (*)
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$2,96 \times 10^2$	$2,43 \times 10^{-6}$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$1,88 \times 10^2$	$3,12 \times 10^{-10}$

*mecanismo multipolar

Analisando o LaPPS66M, pode-se dizer que a taxa de transferência de energia, através dos singletes dos ligantes, afete o processo de luminescência com uma taxa de transferência de energia na ordem de $\sim 10^4 s^{-1}$. A via dominante ocorre por meio dos canais $T_1 \rightarrow ({}^5D_1, {}^5D_0)$, com uma taxa de transferência na ordem de $\sim 10^8 s^{-1}$. A comparação dos valores calculados para o LaPPS66M, em relação aos obtidos para o LaPPS66Eu, mostrou que as taxas de transferência $S_1 \rightarrow {}^5D_4$ e $T_1 \rightarrow ({}^5D_1, {}^5D_0)$ são da ordem de 10^2 e 10^6 menores, justificando assim, o seu baixo rendimento quântico.

7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho permitem dizer que foram dadas contribuições ao estudo de polímeros complexados com íons lantanídeos. Ficou evidente que vários fatores estruturais atuam de forma significativa no comportamento opto-eletrônico destes materiais.

SÉRIE 34

A consequência mais notável da inserção do íon Eu^{3+} nos sítios bipyridínicos do LaPPS34 foi o aparecimento de um termocromismo na faixa de temperatura de 170 a 330 K. A característica marcante deste sistema (LaPPS34Eu) é o fato do íon európio inserido no sistema polimérico apresentar comportamento como um cromóforo independente, enquanto que a emissão do polímero torna-se insensível a variações de temperatura. Este efeito foi interpretado como consequência do enrijecimento da cadeia polimérica causada pela inserção do íon európio. Este comportamento anormal da intensidade de emissão da região polimérica frente a temperaturas diferentes, permite

que este sistema possa ser utilizado como nanotermômetro sem a necessidade de referencial termocrômico, uma vez que o próprio polímero seria usado como um padrão “embutido”.

SÉRIE 66

Foi sintetizada através do acoplamento de Suzuki a estrutura poli[(9,9'-dioctil-9H-fluoreno-2,7-diil)5,5'-(2,2':6',2''-terpiridina) (LaPPS66) a qual foi complexada, nos sítios terpiridínicos, com íons európio (LaPPS66Eu). Um composto modelo, Eu(DBM)₃terpi (LaPPS66M) foi sintetizado para possibilitar a comparação do comportamento fotofísico do íon európio quando ligado a cadeia polimérica e no estado livre. Todos os materiais sintetizados e caracterizados no doutorado do presente autor são inéditos.

As análises por DSC apresentaram um aumento na temperatura de transição vítrea de 33° C do polímero complexado em relação à cadeia original. Este efeito foi atribuído ao enrijecimento da cadeia polimérica devido ao efeito âncora causado pelo complexo de európio.

A série 66 apresentou um comportamento fotofísico análogo ao encontrado na literatura, com os máximos de emissão, no estado sólido, em 400, 611 e 613 nm para o LaPPS66, LaPPS66Eu e LaPPS66M, respectivamente. Os espectros de excitação dos materiais contendo európio apresentaram uma faixa de excitação até a região do visível. Apesar do baixo rendimento quântico, a transferência de energia foi evidenciada com a sobreposição dos espectros de absorção e emissão do LaPPS66M e LaPPS66, respectivamente, e também pela extinção da luminescência da região polimérica após a complexação.

Os valores teóricos relativos a série 66 apresentaram concordância com os valores experimentais, o que permite afirmar que os cálculos realizados pelo programa LUMPAC como: parâmetros de intensidade, probabilidades de transições radiativas e não-radiativas, eficiência quântica de emissão e rendimento quântico são capazes de apoiar estudos de fotoluminescência de forma precisa.

8. REFERÊNCIAS

- (1) Akcelrud, L. Electroluminescent Polymer Systems. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer: Cincinnati, 2007; pp. 757–782.
- (2) Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Accurate Prediction of Band Gaps in Neutral Heterocyclic Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10596–10605.
- (3) Wang, D.; Pi, Y.; Zheng, C.; Fan, L.; Hu, Y.; Wei, X. Preparation and Photoluminescence of Some Europium (III) Ternary Complexes with β -Diketone and Nitrogen Heterocyclic Ligands. *J. Alloys Compd.* **2013**, *574*, 54–58.
- (4) Lacaze, P. .; Aeiach, S.; Lacroix, C. Poly(p-Phenylenes): Preparation Techniques and Properties. In *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons Ltd, 1997; p. 2.
- (5) Brédas, J.; Thémans, B.; Fripiat, J.; André, J.; Chance, R. Highly Conducting Polyparaphenylene, Polypyrrole, and Polythiophene Chains: An Ab Initio Study of the Geometry and Electronic-Structure Modifications upon Doping. *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 6761–6773.
- (6) Mazzeo, M.; Pisignano, D.; Favaretto, L.; Barbarella, G.; Cingolani, R.; Gigli, G. Bright Oligothiophene-Based Light Emitting Diodes. *Synth. Met.* **2003**, *139*, 671–673.
- (7) Dingemans, T. J.; Bacher, A.; Thelakkat, M.; Pedersen, L. G.; Samulski, E. T.; Schmidt, H.-W. Spectral Tuning of Light Emitting Diodes with Phenyl-Thiophenes. *Synth. Met.* **1999**, *105*, 171–177.
- (8) Uchiyama, S.; Kawai, N.; de Silva, A. P.; Iwai, K. Fluorescent Polymeric AND Logic Gate with Temperature and pH as Inputs. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3032–3033.
- (9) <http://www.plastic-electronics.org/> <http://www.plastic-electronics.org/> (accessed Feb 25, 2015).
- (10) No Title <http://www.ifsc.usp.br/~ineo/> (accessed Feb 15, 2015).
- (11) Atkins, P.; de Paula, J. Spectroscopy 2: Electronic Transitions. In *Physical Chemistry*, 2002; pp. 538–578.
- (12) Akcelrud, L. Electroluminescent Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 875–962.
- (13) Grova, I. Correlação Entre Composição, Propriedades Fotofísicas E Comportamento Fotovoltaico de Copolímeros Fluoreno-Tiofeno, UFPR, 2012.
- (14) Ho, C.-L.; Wong, W. Metal-Containing Polymers: Facile Tuning of Photophysical Traits and Emerging Applications in Organic Electronics and Photonics. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2469–2502.

- (15) Yasuda, T.; Yamaguchi, I.; Yamamoto, T. A New Soluble 1,10-Phenanthroline-Containing π -Conjugated Polymer: Synthesis and Effect of Metal Complexation on Optical Properties. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 293–296.
- (16) Bernardinelli, O. D.; Cassemiro, S. M.; Nunes, L. a O.; Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L.; De Azevedo, E. R. Correlations between Conjugation Length, Macromolecular Dynamics, and Photophysics of Phenylene-Vinylene/aliphatic Multiblock Copolymers. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 5993–6002.
- (17) Zhao, X.; Hu, X.; Yue, C. Y.; Xia, X.; Gan, L. H. Synthesis, Characterization and Dual Photochromic Properties of Azo-Substituted Polythiophene Derivatives. *Thin Solid Films* **2002**, *417*, 95–100.
- (18) Yamamoto, T.; Zhou, Z.; Kanbara, T.; Shimura, M.; Kizu, K.; Maruyama, T.; Nakamura, Y.; Fukuda, T.; Lee, B.-L.; Ooba, N.; et al. π -Conjugated Donor–Acceptor Copolymers Constituted of π -Excessive and π -Deficient Arylene Units. Optical and Electrochemical Properties in Relation to CT Structure of the Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10389–10399.
- (19) Nowacki, B.; Grova, I. R.; Domingues, R. a.; Faria, G. C.; Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L. Photo- and Electroluminescence in a Series of PPV Type Terpolymers Containing Fluorene, Thiophene and Phenylene Units. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, *237*, 71–79.
- (20) Cassemiro, S. M.; Zanlorenzi, C.; Atvars, T. D. Z.; Santos, G.; Fonseca, F. J.; Akcelrud, L. Light Emitting Mechanisms in an Alternated Fluorene EDOT Copolymer - A Theoretical and Photophysical Study. *J. Lumin.* **2013**, *134*, 670–677.
- (21) Wright, M. E.; Sigman, M. S. Organometallic Nonlinear Optical Polymers. 3. Copolymerization of Bridged Bis(ferrocenyl) and Bis(cyanoacetate) Monomers via the Knoevenagel Condensation. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6055–6058.
- (22) Assaka, A. M.; Rodrigues, P. C.; Oliveira, A. R. M.; Ding, L.; Hu, B.; Karasz, F. E.; Akcelrud, L. Novel Fluorine Containing Polyfluorenes with Efficient Blue Electroluminescence. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 7071–7081.
- (23) Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- (24) Freundlich, J. S.; Landis, H. E. An Expeditious Aqueous Suzuki–Miyaura Method for the Arylation of Bromophenols. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4275–4279.
- (25) Kurti, L.; Czakó, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*; First.; Elsevier, 2005.
- (26) Kertesz, M.; Choi, C. H.; Yang, S. Conjugated Polymers and Aromaticity. *Chemical Reviews*, 2005, *105*, 3448–3481.
- (27) Stanley, J. M.; Holliday, B. J. Luminescent Lanthanide-Containing Metallopolymers. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1520–1530.
- (28) Wolf, M. O. Transition-Metal-Polythiophene Hybrid Materials. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 545.

- (29) Shunmugam, R.; Tew, G. N. Polymers That Contain Ligated Metals in Their Side Chain: Building a Foundation for Functional Materials in Opto-Electronic Applications with an Emphasis on Lanthanide Ions. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1355–1362.
- (30) Bünzli, J.-C. G.; Eliseeva, S. V. Lanthanide NIR Luminescence for Telecommunications, Bioanalyses and Solar Energy Conversion. *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 824–842.
- (31) Pei, J.; Liu, X.; Yu, W.-L.; Lai, Y.-H.; Niu, Y.-H.; Cao, Y. Efficient Energy Transfer to Achieve Narrow Bandwidth Red Emission from Eu³⁺-Grafting Conjugated Polymers. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7274–7280.
- (32) Williams, K. A.; Boydston, A. J.; Bielawski, C. W. Main-Chain Organometallic Polymers: Synthetic Strategies, Applications, and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 729–744.
- (33) Chen, X.-Y.; Yang, X.; Holliday, B. J. Photoluminescent Europium-Containing Inner Sphere Conducting Metallopolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1546–1547.
- (34) Chen, H.; Archer, R. D. Synthesis and Characterization of Linear Luminescent Schiff-Base Polyelectrolytes with Europium(III) in the Backbone 1a. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1957–1964.
- (35) Turchetti, D. A. *Síntese, Caracterização E Propriedades Eletro-ópticas de Polímeros Conjugados Contendo Fluoreno E Bpiridina E Seu Complexo Com Európio*; Dissertaçã.; PIPE-UFPR, 2011.
- (36) Valeur, B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*; Wiley-VCH Verlag, 2001; Vol. 8.
- (37) Lakowicz, J. R.; Lacowicz, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Second Edi.; Plenum Publishers, 2006.
- (38) Wardle, B. *Principles and Applications of Photochemistry*; 2009.
- (39) Atvars, T. D. Z. Espectroscopia de Luminescência. *Chemkeys - Lib. para aprender* **2002**, 1–9.
- (40) Penzkofer, A. Phosphorescence Quantum Yield Determination with Time-Gated Fluorimeter and Tb(III)-Acetylacetonate as Luminescence Reference. *Chem. Phys.* **2013**, *415*, 173–178.
- (41) Li, Z.; Zhang, H.; Fu, H. Red Long-Lasting Phosphorescence Based on Color Conversion Process. *Opt. Mater. (Amst)*. **2013**, *35*, 451–455.
- (42) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*; Eighth.; Thomson, 2006.
- (43) Binnemans, K. Rare-Earth Beta-Diketonates. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **2005**, *35*, 111–251.

- (44) Turchetti, D. A.; Domingues, R. A.; Zanlorenzi, C.; Nowacki, B.; Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L. C. A Photophysical Interpretation of the Thermochromism of a Poly FI Uorene Derivative – Europium Complex. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 30079–30086.
- (45) Yang, C.; Xu, J.; Ma, J.; Zhu, D.; Zhang, Y.; Liang, L.; Lu, M. The Effect of Two Additional Eu³⁺ Lumophors in Two Novel Trinuclear Europium Complexes on Their Photoluminescent Properties. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 330–338.
- (46) Kumar, R.; Makrandi, J. K.; Singh, I.; Khatkar, S. P. Preparation and Photoluminescent Properties of Europium Complexes with Methoxy Derivatives of 2'-Hydroxy-2-Phenylacetophenones. *J. Lumin.* **2008**, *128*, 1297–1302.
- (47) Divya, V.; Freire, R. O.; Reddy, M. L. P. Tuning of the Excitation Wavelength from UV to Visible Region in Eu(3+)- β -Diketonate Complexes: Comparison of Theoretical and Experimental Photophysical Properties. *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 3257–3268.
- (48) He, P.; Wang, H. H.; Liu, S. G.; Shi, J. X.; Wang, G.; Gong, M. L. Visible-Light Excitable europium(III) Complexes with 2,7-Positional Substituted Carbazole Group-Containing Ligands. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11382–11387.
- (49) Deun, R. Van; Nockemann, P.; Fias, P.; Hecke, K. Van; Meervelt, L. Van; Binnemans, K. Visible Light Sensitisation of europium(III) Luminescence in a 9-Hydroxyphenal-1-One Complex. *Chem. Commun.* **2005**, 590–592.
- (50) H. V. Werts, M.; A. Duin, M.; W. Hofstraat, J.; W. Verhoeven, J. Bathochromicity of Michler's Ketone upon Coordination with lanthanide(III) [small Beta]-Diketonates Enables Efficient Sensitisation of Eu³⁺ for Luminescence under Visible Light Excitation[dagger]. *Chem. Commun.* **1999**, *9*, 799–800.
- (51) D'Aléo, A.; Picot, A.; Beeby, A.; Gareth Williams, J. A.; Le Guennic, B.; Andraud, C.; Maury, O. Efficient Sensitization of Europium, Ytterbium, and Neodymium Functionalized Tris-Dipicolinate Lanthanide Complexes through Tunable Charge-Transfer Excited States. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10258–10268.
- (52) Nonat, A.; Regueiro-Figueroa, M.; Esteban-Gómez, D.; Blas, A.; Rodríguez-Blas, T.; Platas-Iglesias, C.; Charbonnière, L. J. Definition of an Intramolecular Eu-to-Eu Energy Transfer within a Discrete [Eu₂L] Complex in Solution. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8163–8173.
- (53) Souza, E. R.; Sigoli, F. A. Princípios Fundamentais E Modelos de Transferência de Energia Inter E Intramolecular. *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1841–1847.
- (54) Qin, L.; Zhu, Y.; Yang, H.; Ding, L.; Sun, F.; Shi, M.; Yang, S. White-Light Phosphorescence from Binary Coordination Polymer Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 345–349.
- (55) Ma, D.; Lu, K.; Guo, H.; Pan, Y.; Liu, J. Controlled Syntheses, Structures and Photoluminescence of Two Europium Coordination Polymers Based on 2,4-Dcp (2,4-Dichlorophenoxyacetate) and 4,4'-Bpy (4,4'-Bipyridine) Ligands. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1021*, 179–186.
- (56) Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Excitonic Singlet-Triplet Ratio in a

Semiconducting Organic Thin Film. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 422–428.

- (57) Longo, R.; Gonc, F. R. A Theoretical Study of the Energy-Transfer Process in W Eu ; Bpy . Bpy . Bpy X 3 Q Cryptates : A Ligand-to-Metal Charge-Transfer State ? **2000**.
- (58) Chakraborty, L.; Chakraborty, N.; Laskar, A. R.; Paul, M. K.; Rao, N. V. S. Synthesis and Properties of Copper (II), Oxovanadium (IV) and Gadolinium (III) Complexes Derived from Polar Schiff's Bases. *J. Mol. Struct.* **2011**, *1002*, 135–144.
- (59) Taidakov, I. V.; Zaitsev, B. E.; Lobanov, a. N.; Vitukhnovskii, a. G. Synthesis and Luminescence Properties of Neutral Tm(III), Dy(III), and Gd(III) Complexes with 1,3-bis(1,3-Dimethyl-1H-Pyrazol-4-Yl)-1,3-Propanedione and 1,10-Phenanthroline. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2012**, *57*, 870–873.
- (60) Lima, P. P.; Nolasco, M. M.; Paz, F. A. A.; Ferreira, R. A. S.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; Carlos, L. D. Photo-Click Chemistry to Design Highly Efficient Lanthanide β -Diketonate Complexes Stable under UV Irradiation. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 586–598.
- (61) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. Taking Advantage of Luminescent Lanthanide Ions. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077.
- (62) www.lumpac.org.br.
- (63) Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O. LUMPAC Lanthanide Luminescence Software: Efficient and User Friendly. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 772–775.
- (64) Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Bermudez, V. de Z.; Ribeiro, S. J. L. Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 509–534.
- (65) Guedes, M. A. Comportamento Fotoluminescente Dos Ânions Complexos Tetrakis (β - Diketetonatos) de Íons Terras Raras, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação Em Química, Universidade de São Paulo, 2007, 2007.
- (66) Liu, J.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. The First Single Polymer with Simultaneous Blue, Green, and Red Emission for White Electroluminescence. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2974–2978.
- (67) Duarte, A. P. Hybridés Luminescents à Base de Silice et de Complexes D'euprium Silylés : De Nouveaux Outils D ' Analyse de Milieux Biologiques, Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista Julho Mesquita Filho, 2012.
- (68) Jaque, D.; Vetrone, F. Luminescence Nanothermometry. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4301–4326.
- (69) Gurunathan, K.; Murugan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. .; Amalnerkar, D. . Electrochemically Synthesised Conducting Polymeric Materials for Applications towards Technology in Electronics, Optoelectronics and Energy Storage Devices. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *61*, 173–191.
- (70) Gross, M.; Muller, D.; Nothofer, H.; Scherf, U.; Neher, D.; Brauchle, C.; Meerholz, K.

- Improving the Performance of Doped Pi-Conjugated Polymers for Use in Organic Light-Emitting Diodes. *Nature* **2000**, *405*, 661–665.
- (71) Parker, I. D. Carrier Tunneling and Device Characteristics in Polymer Light-Emitting Diodes. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656.
- (72) Yohannes, T.; Zhang, F.; Svensson, M.; Hummelen, J. .; Andersson, M. .; Inganäs, O. Polyfluorene Copolymer Based Bulk Heterojunction Solar Cells. *Thin Solid Films* **2004**, *449*, 152–157.
- (73) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. Purification of Laboratory Chemicals. *3rd Ed., Butterworths Heinemann- Oxford* **1988**.
- (74) Lee, C.; Hill, C.; Carolina, N. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density Formula. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (75) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (76) Nolasco, M. M.; Vaz, P. D.; Carlos, L. D. The Role of 4,7-Disubstituted Phenanthroline Ligands in Energy Transfer of Europium(iii) Complexes: A DFT Study. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2435–2441.
- (77) Lima, P. P.; Nolasco, M. M.; Paz, A. A.; Ferreira, R. A. S.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; Carlos, L. D. Photo-Click Chemistry to Design Highly Efficient Lanthanide β - Diketonate Complexes Stable under UV Irradiation. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 586–598.
- (78) Cao, X.; Dolg, M. Segmented Contraction Scheme for Small-Core Lanthanide Pseudopotential Basis Sets. *J. Mol. Struct.* **2002**, *581*, 139–147.
- (79) Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. A Combination of Quasirelativistic Pseudopotential and Ligand Field Calculations for Lanthanoid Compounds. *Theor Chim Acta* **1993**, *85*, 441–450.
- (80) Freire, R. O.; Simas, A. M. Sparkle / PM6 Parameters for All Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III). *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2019–2023.
- (81) Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes: AM1 Parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). *Inorg. Chem* **2005**, *44*, 3299–3310.
- (82) Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Modeling Rare Earth Complexes: Sparkle/PM3 Parameters for thulium(III). *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *425*, 138–141.
- (83) Zerner, M. C.; Loew, G. H.; Kirchner, R. F.; Mueller-Westerhoff, U. T. An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy of Transition-Metal Complexes. Ferrocene. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 589–599.
- (84) Neese, F. The ORCA Program System. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.

- (85) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. Gaussian 09, 2009.
- (86) Dutra, J. D. L.; Freire, R. O. Theoretical Tools for the Calculation of the Photoluminescent Properties of Europium Systems – A Case Study. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2013**, *256*, 29–35.
- (87) Turchetti, D. A.; Rodrigues, P. C.; Berlim, L. S.; Zanlorenzi, C.; Faria, G. C.; Atvars, T. D. Z.; Schreiner, W. H.; Akcelrud, L. C. Photophysical Properties of a Fluorene–bipyridine Copolymer and Its Complexes with Europium. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 35–43.
- (88) Lima, P. P.; Junior, S. A.; Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Pavithran, R.; Reddy, M. L. P. Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of Eu³⁺ 3-Phenyl-4-(4-Toluoyl)-5-Isoxazolone Based Organic-Inorganic Hybrids. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3923–3929.
- (89) Gettinger, C. L.; Heeger, A. J.; Drake, J. M.; Pine, D. J. The Effect of Intrinsic Rigidity on the Optical Properties of PPV Derivatives. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *256*, 507–512.
- (90) Deng, Y.; Liu, S.-J.; Fan, Q.-L.; Fang, C.; Zhu, R.; Pu, K.-Y.; Yuwen, L.-H.; Wang, L.-H.; Huang, W. Synthesis and Characterization of Red Phosphorescent-Conjugated Polymers Containing Charged Iridium Complexes and Carbazole Unit. *Synth. Met.* **2007**, *157*, 813–822.
- (91) Frank, W.; Pautzsch, T.; Klemm, E. Bipyridinylene-Based Conjugated Polymer Containing a Ruthenium(II) Bipyridine Metal Complex Synthesized by Suzuki Coupling. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2535–2537.
- (92) Silverstein, R.; Webster, F.; Kiemle, D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; Seventh.; John Wiley & Sons, 1998.
- (93) Pettinari, C.; Marchetti, F.; Cingolani, A.; Drozdov, A.; Timokhin, I.; Troyanov, S. I.; Tsaryuk, V.; Zolin, V. Syntheses, Structural and Spectroscopic Investigation (IR, NMR and Luminescence) of New Terbium and Europium Acylpyrazolonates. *Inorganica Chim. Acta* **2004**, *357*, 4181–4190.
- (94) Yang, C.; Luo, J.; Ma, J.; Lu, M.; Liang, L.; Tong, B. Synthesis and Photoluminescent Properties of Four Novel Trinuclear Europium Complexes Based on Two Tris- β -Diketones Ligands. *Dye. Pigment.* **2012**, *92*, 696–704.
- (95) Niyama, E.; Brito, H. F.; Cremona, M.; Teotonio, E. E. S.; Reyes, R.; Brito, G. E. S.; Felinto, M. C. F. C. Synthesis and Spectroscopic Behavior of Highly Luminescent Eu³⁺-dibenzoylmethanate (DBM) Complexes with Sulfoxide Ligands. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, *61*, 2643–2649.
- (96) Wang, H.; He, P.; Liu, S.; Shi, J.; Gong, M. A europium(III) Organic Ternary Complex Applied in Fabrication of near UV-Based White Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. B* **2009**, *97*, 481–487.
- (97) Yan, B.; Gu, Y.-J. A Novel White-Luminescent Ternary Europium Hybrids with Phenanthroline Functionalized Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs) and 2-Methyl-9-Hydroxyphenalenone. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *34*, 75–78.

- (98) Pacold, J. I.; Tatum, D. S.; Seidler, G. T.; Raymond, K. N.; Zhang, X.; Stickrath, A. B.; Mortensen, D. R. Direct Observation of 4f Intrashell Excitation in Luminescent Eu Complexes by Time-Resolved X-Ray Absorption near Edge Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4186–4191.
- (99) Nolasco, M. M.; Vaz, P. M.; Freitas, V. T.; Lima, P. P.; Andre, P. S.; Ferreira, R. A. S.; Vaz, P. D.; Ribeiro-Claro, P.; Carlos, L. D. Engineering Highly Efficient Eu(III)-Based Tri-Ureasil Hybrids toward Luminescent Solar Concentrators. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7339–7350.
- (100) Lima, E.; Raphael, E.; Sentanin, F.; Rodrigues, L. C.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Silva, M. M.; Pawlicka, A. Photoluminescent Polymer Electrolyte Based on Agar and Containing Europium Picrate for Electrochemical Devices. *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, *177*, 488–493.
- (101) Domingues, R. A.; Yoshida, I. V. P.; Atvars, T. D. Z. Synthesis, Photophysical Properties and Thermal Relaxation Processes of Carbazolyl-Labeled Polysiloxanes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *217*, 347–355.
- (102) Bruno, S. M.; Ferreira, R. A. S.; Paz, F. A. A.; Carlos, D.; Pillinger, M.; Ribeiro-claro, P.; Gonc, I. S. Structural and Photoluminescence Studies of a Europium(III)Tetrakis(β diketonate) Complex with Tetrabutylammonium, Imidazolium, Pyridinium and Silica-Supported Imidazolium Counterions. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4882–4895.
- (103) W. T. Carnall, H. M. C. Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃. *Argonne Natl. Lab., IL.* **1978**, 01/1978.
- (104) Malta, O. L. L.; Brito, H. F. F.; Menezes, J. F. S. F. S.; Gonçalves e Silva, F. R.; de Mello Donegá, C.; Alves, S.; Silva, F. R. G.; Donegá, C. . D. M.; Alves Jr., S.; Gonçalves e Silva, F. R.; et al. Experimental and Theoretical Emission Quantum Yield in the Compound Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ .2(dibenzyl Sulfoxide). *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 233–238.
- (105) Malta, O. L.; Gonçalves e Silva, F. R. A Theoretical Approach to Intramolecular Energy Transfer and Emission Quantum Yields in Coordination Compounds of Rare Earth Ions. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1998**, *54*, 1593–1599.
- (106) Lima, P. P.; Nobre, S. S.; Freire, R. O.; Junior, S. A.; Ferreira, R. A. S.; Pischel, U.; Malta, O. L.; Carlos, L. D. Energy Transfer Mechanisms in Organic-Inorganic Hybrids Incorporating Europium(III): A Quantitative Assessment by Light Emission Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17627–17634.

ANEXO 1

Artigos publicados no período do curso de doutoramento

D.A. Turchetti, P.C. Rodrigues, L.S. Berlim, C. Zanlorenzi, G.C. Faria, T.D.Z. Atvars, W.H. Schreiner, L.C. Akcelrud, Photophysical properties of a fluorene–bipyridine copolymer and its complexes with europium. *Synthetic Metals* 162 (2012) 35–43.

D.A. Turchetti, R.A. Domingues, C. Zanlorenzi, B.F. Nowacki, T.D.Z. Atvars, L.C. Akcelrud, A Photophysical Interpretation of the Thermochromism of a Polyfluorene Derivative-Europium Complex. *The Journal of Physical Chemistry C*. 118 (2014) 30079-30086.

Patente publicada no período do curso de doutoramento

D.A. Turchetti, B.F. Nowacki, C.B. Ciulik, L.C. Akcelrud, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS TERMOSENSORES LUMINESCENTES, DE POLÍMERO SEMICONDUDOR A PARTIR DE UM POLÍMERO CONJUGADO COMPLEXADO COM LANTANÍDEOS, CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS MEDIDORES DE TEMPERATURA, USO DOS MESMOS E APLICAÇÕES, 2013, **PI1107296-2**.

Participação em Congressos e *Workshops*

Turchetti D.A., Rodrigues P.C., Zanlorenzi C., Berlim L., Domingues R.A., Faria G., Atvars T.D.Z., Schreiner W.H., Akcelrud L.C., Synthesis, Characterization and Electro-optical Properties of a Conjugated Fluorene and Pyridine Containing Copolymer and its Europium Complex. III Encontro do INEO - Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, 2011.

Turchetti D.A., Laureto E., Silva M.A.T., Domingues R.A, Atvars, T.D.Z., Akcelrud L.C., Conjugated polyfluorene-dipyridine copolymer and its complexes with europium ion: thermochromism and degradation. XI Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 2012.

Turchetti D.A., Akcelrud L.C., Poly(fluorene-*alt-t*-pyridine) (LaPPS66) and its complexes with lanthanide ions: preliminary results on synthesis and applications V Encontro do INEO - Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, 2013.

Turchetti, D.A, Carlos, L.D., Akcelrud, L.C., Narrowing Red Emission from Fluorene Derivatives through Complexation with Eu^{3+} Ions. XIII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 2014.