

ANGELITA MARIA MACHADO PAREDES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
ELETRO-ÓPTICAS DE COPOLÍMEROS
MULTIBLOCO CONJUGADOS-NÃO-CONJUGADOS**

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciência, pelo Curso de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dra Leni Akcelrud

CURITIBA

2006

À minha filha Mariana e
meu esposo Daniel

aos meus pais
Zacarias e Luzia

às minhas irmãs
Fernanda e Sabrina

dedico esta tese.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente :

A Deus pela força vital que me conduziu em todos os momentos.

Aos meus pais Zacarias e Luzia pelo carinho, amor, dedicação e apoio prestados principalmente com a Mariana nos momentos de minha ausência.

A minha sogra Clotilde e cunhada Adriana também pelo carinho dado a Mariana.

Ao meu esposo Daniel pela paciência, amor, carinho, confiança, apoio e incentivo em todos os momentos, apesar de algumas vezes reclamar dizendo que eu queria fazer várias coisas ao mesmo tempo.

A minha Mariana, que apesar de pequena sem perceber me apoiava, com os seus carinhos, sempre ao meu lado mostrando-se ser companheira em todos os momentos.

Aos colegas de laboratório pela amizade.

À Prof^a Dra. Leni Akcelrud pelas idéias, paciência, apoio, incentivo e pela confiança depositada em mim.

Em especial à Marilda Munaro do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, pela realização das análises de DSC, e auxílio prestado nas interpretações.

Ao Prof. Joaquim da Motta Neto (UFPR) pela realização da simulação da geometria de alguns polímeros.

À Prof^a Marília Caldas (USP) e seu aluno Ronaldo Giro também pela realização de simulações da geometria de alguns polímeros.

À Prof^a Teresa Atvars (UNICAMP) e seus alunos (Tatiana, Rafael, Sahori, Valmir) pela realização das medidas dos tempos de decaimentos dos polímeros e análise elementar e também pelo auxílio prestado nas interpretações da parte fotofísica.

Ao Prof. Roberto M. Faria (USP) e sua equipe por ceder os materiais e laboratório para conhecer como se constrói um LED.

Ao Prof. Frank Karasz e sua equipe (Massachusetts – EUA) pela construção de dispositivos e medidas de eletroluminescência e luminância.

Ao Prof. Ivo do Departamento. de Física da UFPR pela construção de um dispositivo.

Aos professores do Departamento de Química da UFPR que contribuíram para a minha formação e realização deste trabalho.

Às agências de fomento CNPq/PIBIC-UFPR, LACTEC e Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP) pelo fornecimento de bolsa e apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XIV
LISTA DE TABELAS	XIX
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XX
RESUMO.....	XXIII
ABSTRACT.....	XXVII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Polímeros emissores de luz	1
1.2. Polímeros precursores na emissão de luz.....	3
1.3. Propriedades e processamento dos polímeros emissores de luz.....	7
1.4. Confinamento da conjugação	7
1.5. Poliazometinos	10
1.6. Afinidade eletrônica	12
1.6.1. Cianopolímeros	14
1.7. Mecanismos utilizados na preparação de polímeros emissores de luz	16
1.8. Princípios Básicos da Absorção e da Emissão de Luz.....	20
1.8.1. O processo de emissão	23
1.9. Características dos Diodos Emissores de Luz (LEDs).....	29
1.10. Éxcitons inter-cadeias	30
1.11. Rendimento Quântico.....	31
2. OBJETIVOS.....	33
3. EXPERIMENTAL	36
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	36

3.1.1. Tratamento de solventes e reagentes.....	36
3.1.1.1. Dimetilformamida (DMF).....	36
3.1.1.2. Tolueno.....	36
3.1.1.3. Clorofórmio	36
3.1.1.4. Etanol.....	37
3.1.1.5. Dimetilssulfóxido (DMSO).....	37
3.1.1.6. Iodo (I ₂).....	37
3.1.2. Outros reagentes	37
3.1.3. Equipamentos.....	38
3.2. SÍNTESE DOS MONÔMEROS	39
3.2.1. Procedimento de síntese dos monômeros e compostos	
intermediários.....	39
3.2.1.1. 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxi)octano (dialdeído) (AM-01).....	39
3.2.1.2. 9,9-di-hexilfluoreno-2,7-dicarbaldeído (AM-06).....	40
3.2.1.2.1. Etapa 1: Síntese do 9,9-di-hexilfluoreno (Alquilação do fluoreno (AM-02)).....	40
3.2.1.2.2. Etapa 2: 2,7-Bis(Bromometil)-9,9-di-hexilfluoreno (Bromometilação do fluoreno alquilado (AM-03)).....	41
3.2.1.2.3. Etapa 3: Síntese do [7-(Acetiloximetil)- 9,9-di-hexilfluoren-2-il]metil acetato (AM-04) (Substituição dos grupos bromo do AM-03 pelo grupo acetato)	42
3.2.1.2.4- Etapa 4: Síntese do [9,9-di-hexil-7-(hidroximetil)fluoren-2-il]metan-1-ol (Hidrólise dos grupos acetato da etapa anterior pelo grupo OH (AM-05)).....	43

3.2.1.2.5 - Etapa 5: Síntese do 9,9-di-hexilfluoreno-2,7-dicarbaldeído (Obtenção do monômero AM-06 através da oxidação da hidroxila de álcool da etapa anterior para aldeído).....	44
3.2.1.3. Síntese do monômero 3,6-Bis(cianometil)-9-hexilcarbazol (AM-09)	45
3.2.1.3.1. Etapa 1: Síntese do 9-hexilcarbazol (Alquilação do carbazol (AM-07))	46
3.2.1.3.2. Etapa 2: Síntese do 3,6-Bis(bromometil)-9-hexilcarbazol (Bromometilação do carbazol alquilado) (AM-08)).....	47
3.2.1.3.3. Etapa 3: Síntese do 3,6-Bis(cianometil)-9-hexilcarbazol (Cianometilação do carbazol alquilado (AM-09)).....	48
3.3. POLIMERIZAÇÕES	49
3.3.1. Procedimento das polimerizações.....	49
3.3.1.1 Síntese do polímero poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)] (LaPPS 08).....	49
3.3.1.1.1. Isomerização do polímero poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)] (LaPPS 08)	50
3.3.1.2. Síntese do poli(azometino) Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-6-fenil-1,3,5-triazina-2,4-nitrilometilidina] (LaPPS 09)	51
3.3.1.3. Síntese do poli(azometino) Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-9,10-fenantrilenonitrilo-metilidina)] (LaPPS 19)	52

3.3.1.4. Poli(9,9'-dihexilfluoren-2,7-etenileno-3,6-cianometileno-9-hexil-carbazol) (LaPPS 21)	53
3.3.1.5. Poli[oxiooctileneoxi-(2,6-dimetoxi-4-etenileno-3-cianometileno-9-hexilcarbazol-6-cianometileno-1-etenileno-3,5-dimetoxi-4-etenileno)] (LaPPS 22)	55
3.4. CONSTRUÇÃO DOS DIODOS	56
3.5. MÉTODOS DE ANÁLISES	57
3.5.1. Determinação da massa molar.....	57
3.5.2. Espectroscopias de absorção e de fluorescência	57
3.5.3. IV e RMN de ^1H e ^{13}C	59
3.5.4. DSC e TGA	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
4.1. CARACTERIZAÇÕES DOS MONÔMEROS	60
4.1.1. Síntese do monômero 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxi)octano (AM-01)	60
4.1.1.1. Caracterização através de DSC.....	61
4.1.1.2. Caracterização por análise elementar (CHN)	61
4.1.1.3. Caracterização por espectroscopia infravermelho do AM-01	62
4.1.1.4. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e RMN ^{13}C)	64
4.1.2. Síntese do monômero 9,9-di-<i>n</i>-hexilfluoreno (AM-02)	66
4.1.2.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho	66
4.1.2.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)	67

4.1.3. Síntese do monômero 2,7-bis(bromometil)-9,9-di-n-hexilfluoreno**(AM-03) 68**

4.1.3.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho 68

4.1.3.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C) 70**4.1.4. Síntese do monômero 7-(acetiloximetil)-9,9-di-n-hexilfluoreno-2-il]****metil acetato (AM-04) 71**

4.1.4.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho 71

4.1.4.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C) 72**4.1.5. Síntese do monômero [9,9-di-n-hexil-7-(hidroximetil)fluoreno-2-il]metan-****1-ol (AM-05) 74**

4.1.5.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho 74

4.1.5.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C) 75**4.1.6. Síntese do monômero 9,9-di-n-hexilfluoreno-2,7-dicarbaldeído (AM-****06) 76**

4.1.6.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho 76

4.1.6.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C) 78**4.1.7. Síntese do monômero 9-hexilcarbazol (Alquilação do carbazol) (AM-****07) 79**

4.1.7.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho 79

4.1.7.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)	80
4.1.8. Síntese do monômero 3,6-Bis(bromometil)-9-hexilcarbazol (Bromometilação do carbazol alquilado (AM-08))	82
4.1.8.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho	82
4.1.8.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)	84
4.1.9. Síntese do monômero 3,6-Bis(cianometil)-9-hexilcarbazol (AM-09)	85
4.1.9.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho	85
4.1.9.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C) do AM-09.....	86
4.2. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS DOS POLÍMEROS	87
4.2.1. Síntese do poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)], LaPPS 08	87
4.2.1.1. Caracterização por análise elementar (CHN)	90
4.2.1.2. Caracterização por espectroscopia no infravermelho	91
4.2.1.2.1. Copolímero cis	91
4.2.1.2.2. Copolímero trans	91
4.2.1.3. Caracterização através de DSC.....	93
4.2.1.4. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)	93
4.2.2. Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-6-fenil-1,3,5-triazina-2,4-nitrilometilidina (LaPPS 09)	96

4.2.2.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho	96
4.2.2.2. Caracterização por Análise Elementar (CHN)	98
4.2.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA) do LaPPS 09.....	99
4.2.2.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	100
4.2.3. Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrila-9,10-fenantrilenonitrilometilidina) (LaPPS 19)	100
4.2.3.1. Espectroscopia no infravermelho do LaPPS 19.....	101
4.2.3.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)	102
4.2.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA) do LaPPS 19.....	104
4.2.3.4. DSC	104
4.2.4. Poli(9,9'-dihexilfluoren-2,7-etenileno-3,6-cianometileno-9-hexil-carbazol) (LaPPS 21).....	105
4.2.4.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho	106
4.2.4.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H).....	107
4.2.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA) do LaPPS 21.....	108
4.2.4.4. DSC	109
4.2.5. Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-4-etenileno-3-cianometileno-9-hexilcarbazol-6-cianometileno-1-etenileno-3,5-dimetoxi-4-etenileno)] (LaPPS 22).....	109
4.2.5.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho	110
4.2.5.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H).....	110

4.2.5.3. Análise Termogravimétrica (TGA) do LaPPS 22.....	111
4.2.5.4. DSC do LaPPS 22	112
4.3. ESTUDO FOTOFÍSICO DOS POLÍMEROS	113
4.3.1. Polímeros Fotoluminescentes	114
4.3.1.1. LaPPS 09	114
4.3.1.1.1 – Espectros UV-Vis.....	114
4.3.1.1.2 – Espectros de Emissão de Fluorescência e de Excitação.....	115
4.3.1.1.3. Geometria otimizada.....	117
4.3.1.1.4. Medidas de Tempo de Vida de Estado Eletrônico Excitado para o LaPPS 09.....	120
4.3.1.2. LAPPS 19	121
4.3.1.2.1. Espectros UV-Vis.....	121
4.3.1.2.2 – Espectros de Emissão de Fluorescência e de Excitação para o LaPPS 19.....	122
4.3.1.2.3. Medidas de Tempo de Vida de Estado Eletrônico Excitado para o LaPPS 19.....	125
4.3.2. Polímeros Eletroluminescentes	127
4.3.2.1. LaPPS 08	127
4.3.2.1.1. Espectros de Emissão de Fluorescência e de Excitação.....	127
4.3.2.1.2. Emissão de fluorescência resolvida no tempo do LaPPS 08.....	130
4.3.2.1.3. Eletroluminescência e Fotoluminescência do LaPPS 08.....	131
4.3.2.1.4. Geometria otimizada AM1 de trímero isolado e associado do LaPPS 08.....	134
4.3.2.2. LaPPS 21	135

4.3.2.2.1. Espectros de UV-Vis para o LaPPS 21.....	135
4.3.2.2.2. Espectros de Emissão de Fluorescência e de Excitação para o LaPPS 21.....	136
4.3.2.2.3. Eletroluminescência e Luminância para o LaPPS 21	138
4.3.2.3. LaPPS S 22.....	140
4.3.2.3.1. Espectros de UV-Vis do LaPPS 22.....	140
4.3.2.3.2. Espectros de Emissão de Fluorescência e de Excitação.....	140
4.3.2.3.3. Eletroluminescência e Luminância do LaPPS 22.....	143
5. CONCLUSÕES.....	145
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	146

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-** Representação esquemática da configuração de um OLED mostrando camadas transportadora de elétrons (CTE) e buracos (CTB) opcionais..... 3
- Figura 2 –** Esquema da rota precursora de sulfonação (Wessling) para o PPV. :um p-xileno substituído intermediário polimeriza formando um polieletrólito [poli(xileno- α -dialquilsulfônio)] haleto solúvel em água ou metanol. O precursor xileno sofre eliminação formando o PPV insolúvel..... 4
- Figura 3 –** Influência da estrutura nas frequências de emissão de alguns derivados do PPV. 6
- Figura 4 –** Exemplos de EL de polímeros com conjugação confinada. (a) Separador alifático separando blocos tipo PPV; (b) grupos dimetilsilano separando blocos tipo PPV; (c) interrupção por encadeamento na posição meta no MEH-PPV; (d) segmento não-conjugado hexafluoroisopropilideno separando unidades emissoras de poliquinolina..... 9
- Figura 5 –** Esquema mostrando a separação de fase em polímero contendo um esqueleto rígido preenchido com cadeias móveis (a) polímero rígido puro contendo cadeias laterais flexíveis; (b) blenda do mesmo sistema com cadeias flexíveis, indicadas pelas linhas vermelhas.21 12
- Figura 6 –** Esquema de síntese do PPV via reação de Wittig. 17
- Figura 7 –** Esquema de síntese do cianopolímero alcóxi substituído. 18
- Figura 8 –** Polimerizações via: (a) Yamamoto⁷; (b) Suzuki²⁷, (c) Gilch..... 19
- Figura 9 -** Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia para a molécula de benzeno. Ver o texto abaixo para definição dos termos e da notação. 21
- Figura 10 -** Esquema hipotético de níveis de energia mostrando os processos de absorção e de fluorescência e os correspondentes espectros..... 23
- Figura 11 -** Diagrama hipotético mostrando um esquema de curvas de energia potencial para estados eletrônicos fundamental (S₀) e excitados singlete (S₁) e triplete (T₁), 1. Absorção de radiação (S₀ → S₁), 2. Emissão de fluorescência (S₁ → S₀), 3. Conversão interna e relaxação vibracional (S₁ → S₀), 4. Cruzamento intersistemas (S₁ → T₁), 5. Emissão de fosforescência (T₁ → S₀), 6. Cruzamento intersistema (T₁ → S₀). 25
- Figura 12 -** Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)] (LaPPS 08)..... 33
- Figura 13–** Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-6-fenil-1,3,5-triazina-2,4-nitrilometilidina] (LaPPS 09) 34
- Figura 14 –** Síntese do poli(azometino) Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-9,10-fenantrilenonitrilo-metilidina)] (LAPPS 19) .. 34

Figura 15- Poli(9,9'-dihexilfluoren-2,7-etenileno-3,6-cianometileno-N-hexil-carbazol) (LaPPS 21)	34
Figura 16 - Poli[oxiooctileneoxi-(2,6-dimetoxi-4-etenileno-3-cianometileno-N-hexilcarbazol-6-cianometileno-1-etenileno-3,5-dimetoxi-4-etenileno)] (LaPPS 22).....	35
Figura 17 – Esquema de síntese do monômero AM 01	39
Figura 18 – Esquema de síntese do monômero AM 02	41
Figura 19 – Esquema de síntese do monômero AM 03	42
Figura 20 – Esquema de síntese do monômero AM 04	42
Figura 21 – Esquema de síntese do monômero AM 05	43
Figura 22 – Esquema de síntese do monômero AM 06	44
Figura 23 – Esquema de síntese do monômero AM 07	46
Figura 24 – Esquema de síntese do monômero AM 08	47
Figura 25 – Esquema de síntese do monômero AM 09	48
Figura 26 - Esquema de síntese do copolímero LaPPS 08.....	49
Figura 27 - Esquema de síntese do copolímero LaPPS 09.....	51
Figura 28 - Esquema de síntese do copolímero LaPPS 19.....	52
Figura 29 - Esquema de síntese do copolímero LaPPS 21	54
Figura 30 - Esquema de síntese do copolímero LaPPS 22.....	55
Figura 31 - Esquema da síntese do AM-01	60
Figura 32 - Análise térmica DSC do AM-01.....	61
Figura 33 - Espectro infravermelho do AM-01	62
Figura 34- RMN de (a) ¹ H e (b) ¹³ C do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxi)octano (AM-01)	65
Figura 35 – Esquema de síntese do AM-02	66
Figura 36- Espectros de infravermelho do fluoreno e AM-02 em pastilha de KBr	66
Figura 37 – (a) RMN ¹ H e (b) RMN ¹³ C do monômero AM-02.....	67
Figura 38 – Esquema de síntese do AM-03	68
Figura 39 - Espectros de infravermelho do AM-02 e AM-03. (Pastilha de KBr).....	69
Figura 40 – (a) RMN ¹ H e (b) RMN ¹³ C do monômero AM-03.....	70
Figura 41 – Esquema de síntese do AM-04	71
Figura 42 - Espectros de infravermelho do AM-03 e AM-04: (a) espectro completo (b) região ampliada do espectro, em pastilha de KBr	72
Figura 43– (a) RMN ¹ H e (b) RMN ¹³ C do monômero AM-044.1.5. Síntese do monômero [9,9-di-hexil-7-(hidroximetil)fluore-2-il]metan-1-ol (AM-05).....	73

4.1.5. Síntese do monômero [9,9-di-hexil-7-(hidroximetil)fluore-2-il]metan-1-ol (AM-05)	74
Figura 44 – Esquema de síntese do AM-05	74
Figura 45 - Espectros de infravermelho do AM-04 e AM-05. (Pastilha de KBr)	74
Figura 46 – (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM-05.....	75
Figura 47 – Esquema de síntese do AM-06	76
Figura 48 - Espectros no infravermelho do AM-05 e AM-06 (a) espectro completo (b) região ampliada. Espectros colhidos com amostra em pastilha de KBr.	77
Figura 49 – (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM-06.....	78
Figura 50 – Esquema de síntese do AM-07	79
Figura 51 - Espectros no infravermelho do (a) CB e (b) AM-07 . Espectros colhidos com amostra em pastilha de KBr.	80
Figura 52 – (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM07	81
Figura 53 – Esquema de síntese do AM-08	82
Figura 54 - Espectros de infravermelho do (a) AM-07 e (b) AM-08 . Espectros colhidos com amostra em pastilha de KBr.	83
Figura 55 – (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM-08.....	84
Figura 56 – Esquema de síntese do AM-08	85
Figura 57 - Espectros no infravermelho do (a) AM-08 e (b) do AM-09. Espectros colhidos com amostra em pastilha de KBr.	85
Figura 58 – (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM-09.....	86
Figura 59 - Mecanismo da síntese do poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)]	90
Figura 60 - Regiões ampliadas dos espectros no infravermelho do dialdeído e do polímero.	91
Figura 61 - Geometria AM1 otimizada do trímero isolado do LaPPS 08.	92
Figura 62 - Espectro no infravermelho do polímero <i>cis</i> e <i>trans</i>	92
Figura 63 – Termograma obtido por DSC do copolímero LaPPS 08 após isomerizado.....	93
Figura 64 - (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do polímero LaPPS 08	95
Figura 65 – Esquema de síntese do copolímero LaPPS 09.	96
Figura 66 - IV do poliazometino LaPPS 09 em KBr.....	97
Figura 67 - IV do monômero 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazina em KBr	97
Figura 68 – Termograma do LaPPS 09.....	99
Figura 69 – DSC do LaPPS 09.....	100

Figura 70- Esquema de síntese do LaPPS 19.....	101
Figura 71 – IV do copolímero LaPPS 19 (pastilhas em KBr).	101
Figura 72- (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do polímero LaPPS 19	103
Figura 73 – Termograma do LaPPS 19.....	104
Figura 74 – DSC do LaPPS 19.....	105
Figura 75 – Esquema geral do mecanismo que ocorre em uma condensação Knoevenagel utilizada para o LaPPS 21 e 22.	106
Figura 76- Espectro IV do copolímero LaPPS 21 (pastilha de KBr).	107
Figura 77 – RMN ^1H do copolímero LaPPS 21.....	107
Figura 78 – Termograma obtido para o copolímero LaPPS 21	108
Figura 79- DSC do copolímero LaPPS 21 (a) rampa de aquecimento (b) rampa de resfriamento.	109
Figura 80 – Espectro IV do copolímero LaPPS 22 (pastilha de KBr).	110
Figura 81 - RMN ^1H do copolímero LaPPS 22	111
Figura 82 – TGA obtido para o copolímero LaPPS 22	112
Figura 83 – DSC do copolímero LaPPS 22.....	113
Figura 84 – Espectros de UV-Vis do copolímero LaPPS 09: (a) solução em NMP e (b) filme sobre vidro.....	115
Figura 85 – Espectros de Fluorescência (.x.x.) e excitação (___) do copolímero em soluções de NMP (a) 10^{-3} mol/L, (b) 10^{-4} mol/L, (c) 10^{-5} mol/L.....	116
Figura 86 – Geometria otimizada do composto modelo neutro.	117
Figura 87 – Geometria otimizada do copolímero LaPPS 09: (a) posições favoráveis de protonação, (b) cátion A e (c) cátion B.....	118
Figura 88 – Espectros de Fluorescência de emissão e excitação antes e após protonação com ácido trifluoracético. (a) 10^{-5} mol/L, (b) 10^{-3} mol/L.	119
Figure 89 – Decaimento fluorescente do copolímero (10^{-3} mol/L em NMP). λ_{em} = 363nm, λ_{exc} = 310 nm. Isto inclui: perfil da lâmpada e o melhor “fit” dos dados experimentais	120
Figura 90 – Espectros UV-Vis do copolímero LaPPS 19 em solução e filme	121
Figura 91 – Geometria otimizada do copolímero LaPPS 19.....	122
Figura 92 – Espectros de fluorescência (___) e excitação (.x.x.) do copolímero LaPPS 19 em soluções de NMP: (a) λ_{exc} = 334 nm, λ_{em} = 366 nm, 10^{-5} mol/L; (b) λ_{exc} = 311 nm, λ_{em} = 360 nm, 10^{-4} mol/L; (c) λ_{exc} = 423 nm, λ_{em} = 531 nm, 10^{-3} mol/L.	124
Figura 93 – Decaimento fluorescente do copolímero LaPPS 19 (10^{-3} mol/L em NMP). λ_{em} = 356 nm, λ_{exc} = 311 nm. Isto inclui: perfil da lâmpada e o melhor fit dos dados experimentais.....	126

- Figura 94** – Espectros de fluorescência $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ (___) e excitação $\lambda_{em} = 439 \text{ nm}$ (___) do copolímero LaPPS 08 em soluções de CHCl_3 : (a) $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (b) $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (e) espectros de fluorescência de emissão normalizada $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (___), $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (___), $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (___), $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (___), (f) espectro de absorção do copolímero em solução de CHCl_3 de concentração: $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 128
- Figura 95** – Desdobramento excitônica de um dímero comparado a um luminóforo. 2 B é o desdobramento Davidov 129
- Figura 96** - Decaimento fluorescente do copolímero (10^{-3} mol/L em CHCl_3) para o LaPPS 08. $\lambda_{em} = 437 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$. Isto inclui: perfil da lâmpada e o melhor ajuste dos dados experimentais 130
- Figura 97** – (a) Photoluminescência (___) e eletroluminescência (___), (b) EL dispositivo: (ITO/PEDOT/copolímero/Ca) do LaPPS 08..... 132
- Figura 98** – Geometria otimizada AM1 do LaPPS 08. (a) trímero isolado, (b) associação de dois trímeros..... 135
- Figura 99** – Espectros de absorção em metanol. (___) AM 06, (___) LaPPS 21, (___) AM 09 136
- Figura 100** – Espectros de: (a) emissão de fluorescência em solução, (b) emissão de fluorescência e excitação em filme sobre quartzo do LaPPS 21..... 137
- Figura 101** – Espectros de fluorescência normalizado do copolímero em metanol. Concentrações: 10^{-6} mol/L (___); 10^{-5} mol/L (___); 10^{-4} mol/L (___); 10^{-3} mol/L (___). 138
- Figura 102**– EL e PL do copolímero LaPPS 21. ITO/PEDOT:PSS/polímero/Ca 139
- Figura 103** - Características de densidade de corrente – luminância – voltagem (I-BV-L) do LaPPS 21 com uma configuração de ITO/PEDOT:PSS/polímero/Ca. 139
- Figura 104** – Espectros de absorção em clorofórmio. (___) monômero AM 09; (___) copolímero LaPPS 22 140
- Figura 105** – Espectros de: (a) emissão de fluorescência em clorofórmio, (b) emissão de fluorescência e excitação em filme sobre quartzo 141
- Figura 106** – Espectros de: (a) absorção; (b) emissão de fluorescência do copolímero LaPPS 22 em clorofórmio..... 143
- Figura 107** – EL e PL do copolímero LaPPS 22. ITO/PEDTO:PSS/polímero/Ca. 144
- Figura 108** - Características de densidade de corrente – luminância – voltagem (I-BV-L) do LaPPS 22 com uma configuração de ITO/PEDTO:PSS/polímero/Ca. 144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Influência dos substituintes nas propriedades eletrônicas dos PPVs.	15
Tabela 2 – Influência do grupo lateral sobre a emissão eletroluminescente dos politiofenos	16
Tabela 3 - Escala de tempo (τ) em que ocorrem as transições radiativas (fluorescência - FL e fosforescência - Ph)* e as não radiativas (conversão interna - CI , relaxação vibracional - RV e cruzamento intersistemas - ISC)*.	27
Tabela 4- Análise elementar do monômero AM-01 obtido:.....	62
Tabela 5 - Frequências de grupos característicos obtidos do espectro infravermelho do dialdeído AM 0146.....	63
Tabela 6- Espectros de RMN ^1H e ^{13}C do AM-01 em solução de CDCl_3	64
Tabela 7- Análise elementar do LaPPS 08 obtido:	90
Tabela 8- Espectros de RMN ^1H e ^{13}C do copolímero LaPPS 08 em solução de CDCl_3	94
Tabela 9- Frequências de grupos característicos obtidos do espectro infravermelho.	98
Tabela 10 – Resultados obtidos através da análise elementar.....	99
Tabela 11 - Espectros de RMN ^1H e ^{13}C do copolímero LaPPS 19 em solução de CDCl_3	102

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Alq3	8-hidroxiquinolina alumínio
AM 01	1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxi)octano
AM 02	9,9-di- <i>n</i> -hexilfluoreno
AM 03	2,7-Bis(Bromometil)-9,9-di- <i>n</i> -hexilfluoreno
AM 04	[7-(Acetiloximetil)- 9,9-di- <i>n</i> -hexilfluoren-2-il]metil acetato
AM 05	[9,9-di-hexil-7-(hidroximetil)fluore-2-il]metan-1-ol
AM 06	9,9-di- <i>n</i> -hexilfluoreno-2,7-dicarbaldeído
AM 07	9-hexilcarbazol
AM 08	3,6-Bis(bromometil)-9-hexilcarbazol
AM 09	3,6-Bis(cianometil)-9-hexilcarbazol
CHCl ₃	Clorofórmio
CDCl ₃	Clorofórmio Deuterado
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EL	Eletroluminescência
EO	óxido de etileno
EQ	Eficiência Quântica
ETL	Camada transportadora de elétron
HTL	Camada transportadora de buraco
ITO	Óxido de índio-estanho
IV	Infravermelho

ISC	Cruzamento intersistemas
LaPPS 08	Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)]
LaPPS 09	Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-6-fenil-1,3,5-triazina-2,4-nitrilometilidina)]
LaPPS 19	Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-9,10-fenantrilenonitrilometilidina)]
LaPPS 21	Poli(9,9'-dihexilfluoren-2,7-etenileno-3,6-cianometileno-9-hexil-carbazol)
LaPPS 22	Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-4-etenileno-3-cianometileno-9-hexilcarbazol-6-cianometileno-1-etenileno-3,5-dimetoxi-4-etenileno)]
LED	Diodos emissores de luz
NMP	N-Metil-Pirrolidona
OLED	Diodos orgânicos emissores de luz
PCC	Clorocromato de piridina
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
Ph	fosforescência
PL	Fotoluminescência
PLEDs	Diodos poliméricos emissores de luz
PPV	Poli(p-fenileno vinileno)
RMN ¹ H	Ressonância Magnética do Núcleo do Hidrogênio
Tg	Transição vítrea
TGA	Análise térmica gravimétrica

τ Tempo de vida

UV-Vis Espectro de absorção na região ultravioleta-visível

Todos os resultados contidos nesta tese foram apresentados em congressos:

- 1) In: World Polymer Congress MACRO 2006, Rio de Janeiro
- 2) In: IV Encontro do projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos – IMMP - Período: 10 de abril a 13 de abril de 2006 – Atibainha – São Paulo
- 3) In: Associação Brasileira de Polímeros - ABPol, 2005, Águas de Lindóia, 8º Congresso Brasileiro de Polímeros.
- 4) In: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2004, Foz do Iguaçu, III Encontro da SBPMat – Brazilian MRS Meeting
- 5) In: II Encontro do projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos – IMMP - Período: 04 de abril a 08 de abril de 2004 – Atibainha – São Paulo
- 6) In: Associação Brasileira de Polímeros – ABPol, 2003, Belo Horizonte, 7º Congresso Brasileiro de Polímeros.
- 7) In: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2003, Rio de Janeiro, II Encontro da SBPMat – Brazilian MRS Meeting.

Os resultados apresentados nesta tese referente as sínteses e ao estudo fotofísico dos LaPPS 08 e LaPPS 19 foram publicados nas revistas *Polymer* e *Macromolecules*, respectivamente.

- 1) MACHADO A. M., MOTTA Neto J.D., Cossiello R.F., Atvars T. D. Z., Ding L., Karasz F.E., Akcelrud L; “Photophysical Study of a Conjugated-Nonconjugated PPV-Type Electroluminescent Copolymer”, *Polymer* 46, 2452-2460, 2005.

2) MACHADO A. M., Munaro M., Martins T. D., Dávila L. Y., Giro R., Caldas M. J., Atvars T. D. Z., Akcelrud L. C., "Photoluminescence Studies of Phenanthrene-Azomethyne Conjugated-Nonconjugated Multiblock Copolymer", *Macromolecules* 39, 3398-3407, 2006.

RESUMO

Este trabalho envolve a preparação e caracterização de polímeros com propriedades foto- e eletroluminescentes. A síntese dos monômeros precursores e as respectivas polimerizações são descritas, assim como as caracterizações estruturais e emissivas.

As polimerizações seguiram três diferentes rotas: reação de Wittig, de policondensação entre diaminas e dialdeídos e reações de Knoevenagel. A primeira, baseada na reação entre um dialdeído ou dicetona e um sal de fosfônio foi usada na obtenção do poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)] (LaPPS 08) que apresentou eletroluminescência azul (475nm). Dois novos polímeros fotoluminescentes foram obtidos pela segunda rota: o poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-6-fenil-1,3,5-triazina-2,4-nitrilometilidina)] (LaPPS 09) e o poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-9,10-fenantrilenonitrilometilidina)] (LaPPS 19). O estudo fotofísico destes indicou a formação de espécies emissoras agregadas no estado fundamental. Através da terceira rota, reação de Knoevenagel, foram preparados as estruturas eletroluminescentes, poli(9,9'-dihexilfluoren-2,7-etenileno-3,6-cianometileno-9-hexil-carbazol) (LaPPS 21) e poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-4-etenileno-3-cianometileno-9-hexilcarbazol-6-cianometileno-1-etenileno-3,5-dimetoxi-4-etenileno))] (LaPPS 22).

A presença do grupamento espaçador octametileno na cadeia dos polímeros LaPPS 08, LaPPS 09, LaPPS 19 e LaPPS 22 possibilitou o

confinamento da conjugação e o estudo das propriedades emissivas de cromóforo de comprimento perfeitamente definido.

ABSTRACT

This work involves the preparation and characterization of polymers with electroluminescent and photo-properties. The synthesis of precursor monomers and the respective polymerizations are described, as well as the structural and emissive characterizations.

The polymerizations had followed three different routes: Wittig reaction, the polycondensation between diamines and dialdehydes and Knoevenagel type reactions. The first one, based in the reaction between dialdehydes or diketones and a phosphonium salt was used in the preparation of poly[1,8-octanedioxy-(2,6-dimethoxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-3,5-dimethoxy-1,4-phenylene)] (LaPPS 08) which presented blue electroluminescence (475nm). Two new photoluminescent polymers have been prepared by the second route: the poly[oxyoctyleneoxy-(2,6-dimethoxy-1,4-phenylenemethylidinenitrilo-6-phenyl-1,3,5-triazine-2,4-nitrilomethylidene)] (LaPPS 09) and poly[oxyoctyleneoxy-(2,6-dimethoxy-1,4-phenylenemethylidinonitrilo-9,10-phenanthrylenenitrilomethylidene)] (LaPPS 19). The photophysical study of these indicated the formation ground state emissive aggregates. Through the third route (Knoevenagel reaction) the electroluminescent structures, poly(9,9'-dihexylfluoren-2,7-ethenylene-3,6-cyanomethylene-9-hexyl-carbazol) (LaPPS 21) and poly[oxyoctyleneoxy-(2,6-dimethoxy-4-ethenylene-3-cyanomethylene-9-hexylcarbazol-6-cyanomethylene-1-ethenylene-3,5-dimethoxy-4-ethenylene)] (LaPPS 22) have been prepared. The presence of the octamethylene spacer in the chain of LaPPS 08, 09,

LaPPS 19 and LaPPS 22 made it possible the confinement of the conjugation and the study of the emissive properties of a chromophore with perfectly defined length.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Polímeros emissores de luz

O crescente interesse em polímeros eletroluminescentes¹ origina-se em aplicações tecnológicas de ponta, tais como mostradores (displays) e dispositivos de superfície plana de baixo custo, conveniente processabilidade e facilidade de ajustar com precisão a emissão de cores,^{2,3} com vantagens evidentes quando comparados aos dispositivos convencionais que empregam compostos inorgânicos. Moléculas orgânicas cromofóricas também têm sido exploradas para aplicações em dispositivos eletroópticos apresentando como atrativo a sua facilidade de purificação e estrutura molecular perfeitamente definida e livre de defeitos, o que não se aplica aos polímeros, de modo geral. Estes, em contrapartida, possuem a importante e única capacidade de formar filmes finos e uniformes, com o uso de técnicas convencionais, abrindo a possibilidade da fabricação de mostradores de grande área.

Polímeros com unidades aromáticas ou heteroaromáticas geralmente absorvem luz com comprimentos de onda que variam de 300nm a 500nm (faixa do UV) devido às transições π - π^* . Os estados excitados dos cromóforos (éxcitons) liberam energia radiativa bem como não-radiativa ao retornar para o estado fundamental. O decaimento radiativo dos éxcitons para o estado fundamental pode emitir luz na região do visível. Estes éxcitons também são formados quando um potencial é aplicado em um dispositivo “LED-light emitting diode” contendo um polímero emissor (sanduíche catodo/polímero/anodo)

(Figura 1) devido à recombinação de buracos (ou vacâncias) e elétrons. A eletroluminescência destes materiais é alcançada pela injeção de elétrons de um catodo para a banda de condução e pela injeção de buracos de um anodo para a banda de valência dos polímeros. Esses buracos e elétrons combinam-se mutuamente formando éxcitons que decaem radiativamente emitindo luz.

A cor da luz, eficiência quântica de emissão, voltagem aplicada e estabilidade dos dispositivos podem ser otimizadas em LEDs com vistas à aplicação comercial como dispositivos emissores de luz (LED's)⁴. A cor emitida pelo polímero eletroluminescente depende fundamentalmente do valor da diferença de energia entre orbital molecular de maior energia ocupado, HOMO, e o orbital molecular de menor energia não ocupado, LUMO (energia do *gap*) e da polaridade, os quais estão diretamente relacionados com a planaridade da cadeia polimérica, do comprimento da conjugação e da substituição do cromóforo com grupos doadores ou aceptores de elétrons.⁵

Tem-se trabalhado muito para melhorar o desempenho dos dispositivos emissores de luz poliméricos (PLEDs). A camada emissora de luz de um LED pode ser revestida com transportador de carga e/ou camada injetora de carga, os quais aumentam a eficiência quântica (EQ) e/ou reduzem o potencial mínimo "turn on voltage" para a emissão de luz. A barreira de energia para a injeção de elétrons tem sido controlada empregando diferentes metais ou ligas metálicas com baixa função de trabalho como cátodo. O revestimento da camada emissora com materiais com funções específicas para a fabricação dos LEDs pode ser combinado com a função trabalho dos eletrodos e também com a localização do HOMO ou do LUMO, para diminuir a voltagem de

operação dos dispositivos. A mobilidade e a capacidade de bloqueamento das cargas também são consideradas importantes para a recombinação de elétrons e buracos e um alto rendimento quântico dos LEDs. A superfície do transparente óxido de índio-estanho (ITO) usado como anodo pode ser plasma-tratado para dar uma superfície polida e para reduzir curto circuitos⁴.

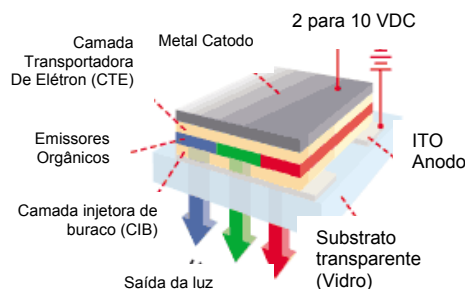


Figura 1- Representação esquemática da configuração de um OLED mostrando camadas transportadora de elétrons (CTE) e buracos (CTB) opcionais.

1.2. Polímeros precursores na emissão de luz

O primeiro diodo orgânico emissor de luz (OLED) foi construído com cristais de antraceno em 1965 mas devido à baixa eficiência, o trabalho foi abandonado. O interesse foi retomado em 1987 quando um diodo emissor de luz (LED) fabricado com 8-hidroxiquinolina alumínio (Alq3) emitiu luz com uma cor verde sob aplicação de uma diferença de potencial. Foi em 1990 que descobriu-se que um LED fabricado com poli(p-fenileno-vinileno) (PPV)^{6,7}, também emitia luz verde sob aplicação de diferença de potencial positivo. O progresso na melhora do polímero eletroluminescente e o número de PLEDs usando diferentes polímeros conjugados emissores em várias regiões do espectro visível^{6,8}, tem crescido dramaticamente nos últimos anos.

O primeiro polímero estruturado completamente conjugado eletroluminescente foi o poli(p-fenileno-vinileno), PPV (Figura 2), emitindo na região verde-amarela do espectro, o qual foi preparado utilizando uma rota precursora devido a insolubilidade do PPV no meio reacional, permitindo a obtenção apenas de oligômeros⁹. A rota envolvendo um precursor baseia-se na preparação de um polímero intermediário solúvel que após deposição é tratado termicamente e convertido no produto final *in situ*. O polímero final apresenta unidades arila ligadas por unidades vinilênicas (Fig. 2). As unidades saturadas no precursor contém um grupo o qual não apenas solubiliza a macromolécula e permite o processamento, mas também atua como um grupo abandonador, produzindo as unidades vinilênicas de um polímero totalmente conjugado⁹.

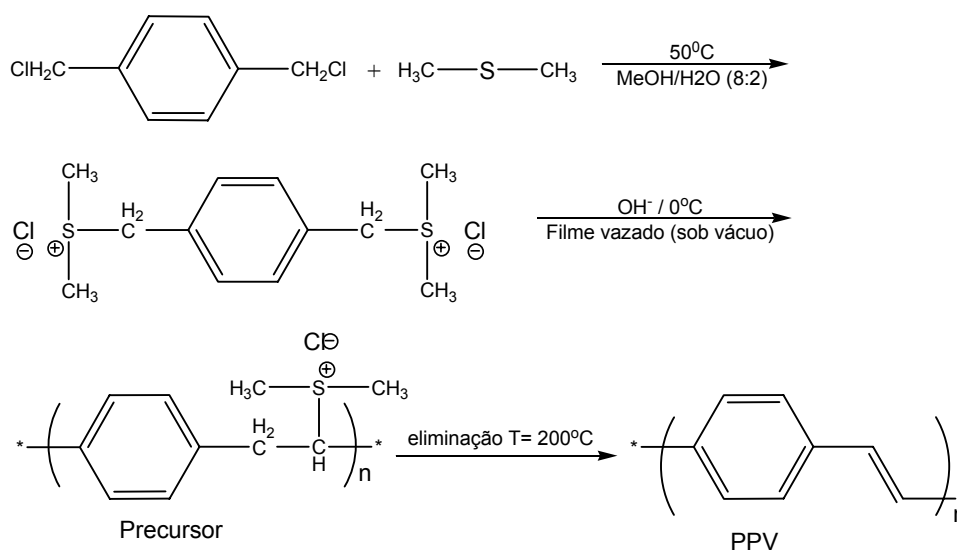


Figura 2 – Esquema da rota precursora de sulfonação (Wessling) para o PPV: um p-xileno substituído intermediário polimeriza formando um polieletrólito [poli(xileno- α -dialquilsulfônio)] haleto solúvel em água ou metanol. O precursor xileno sofre eliminação formando o PPV insolúvel.

Um grande número de polímeros emissores de luz derivados do PPV tem sido introduzido durante os últimos 10 anos e preparados através de diferentes rotas sintéticas para a obtenção de propriedades específicas, tais como orientação e alinhamento das cadeias poliméricas, e substituição de diferentes grupos nos anéis fenílicos ou nos carbonos olefínicos para melhorar a solubilidade ou alterar as propriedades eletro-ópticas. O PPV tem sido utilizado como base de comparação para a compreensão das relações estrutura-propriedade de estruturas semelhantes¹⁴. Polímeros com unidades aromáticas ou heteroaromáticas geralmente absorvem na faixa do UV e emitem no visível⁶, sendo que atualmente já foram descobertas estruturas poliméricas emissoras cobrindo todo espectro visível. A Figura 3 ilustra diferentes polímeros tipo-PPV cujas cores de emissão variam com as suas características estruturais^{10,11,12}.

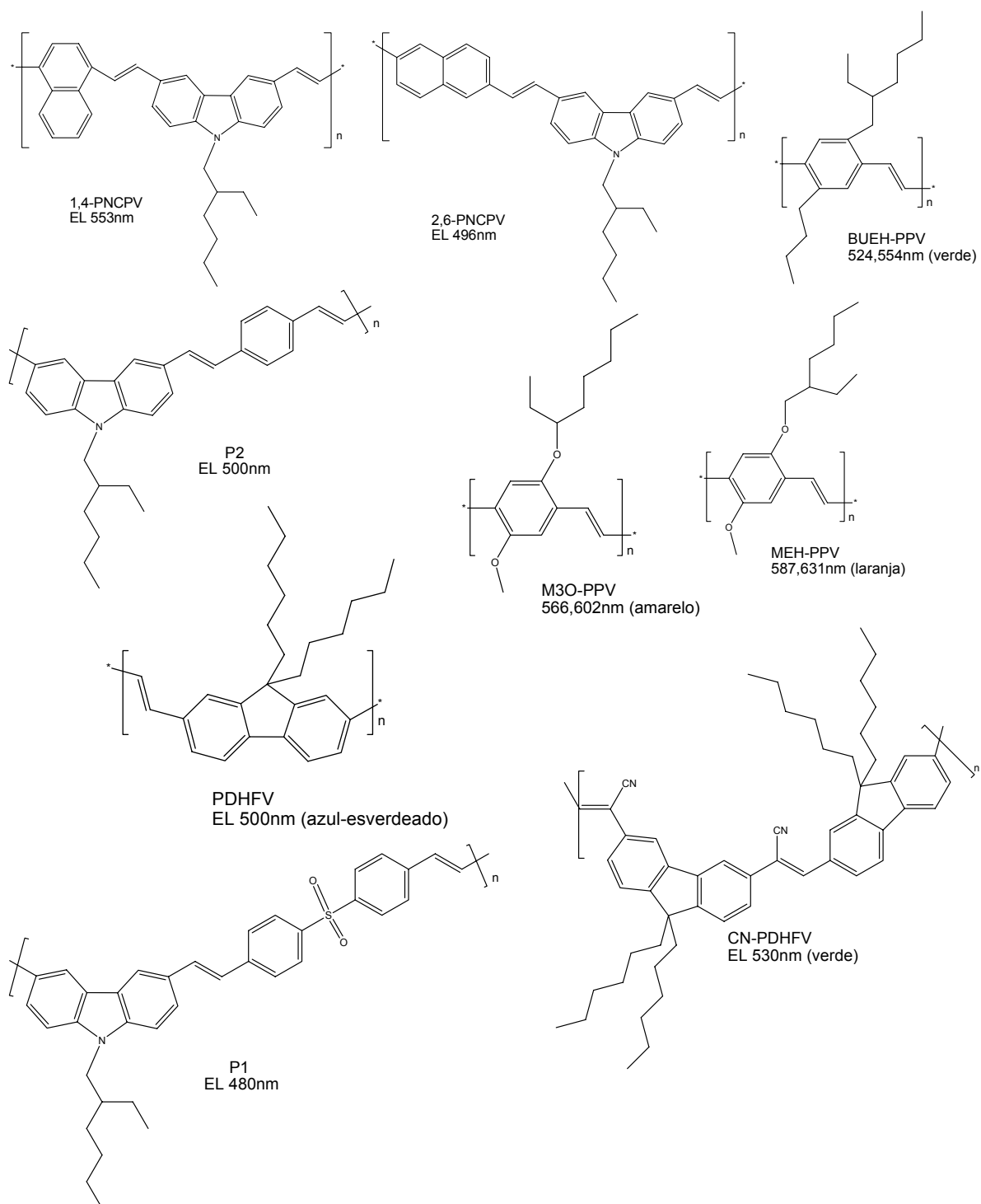


Figura 3 – Influência da estrutura nas frequências de emissão de alguns derivados do PPV.

1.3. Propriedades e processamento dos polímeros emissores de luz

Os polímeros π conjugados têm propriedades semicondutoras e o gap de energia $\pi - \pi^*$ pode ser alterado através de mudanças na estrutura macromolecular. Esta é uma vantagem sobre os diodos inorgânicos emissores de luz devido à maior variedade de cores geradas. Outra vantagem é a maior facilidade de processamento pois os diodos poliméricos emissores de luz podem ser fabricados através dos processos usuais de formação de filmes poliméricos: por vazamento, ou deposição por rotação (“spin coating”) de uma solução do polímero.¹³

A solubilidade é um fator muitas vezes limitante na aplicação de polímeros conjugados, devido à rigidez das cadeias totalmente conjugadas. As interações intermoleculares tornam-se muito intensas e as forças coesivas não são passíveis de serem ultrapassadas por efeitos solvatantes. Este problema tem sido contornado de várias formas sendo os mais relevantes a inserção de grupamentos laterais relativamente volumosos que aumentam o volume livre intercadeias, inserção de espaçadores alifáticos inativos, interrupção na conjugação por efeitos estéricos ou estruturais.

1.4. Confinamento da conjugação

O confinamento da conjugação em um comprimento da cadeia bem definido é uma estratégia utilizada para sanar problemas encontrados em cadeias totalmente conjugadas, pois estas apresentam cromóforos com diferentes gaps de energia devido à conjugação ser distribuída

estatisticamente. Esta distribuição no comprimento da conjugação se deve aos defeitos não controláveis nas cadeias poliméricas, tais como presença de grupamentos funcionais terminais e torções que interrompem a planaridade. Devido à transferência de energia de emissões excitônicas provenientes de *gaps* maiores para menores, poderá haver mistura de emissões em diferentes comprimentos de onda, alargando o espectro e tornando a interpretação fotofísica mais complexa. As estruturas mais exploradas dentro desta classe alternam unidades fenileno-vinileno (chamadas unidades tipo PPV) com oligometilenos, de tamanho variável¹⁵. A Figura 4 ilustra exemplos de estruturas com a conjugação confinada⁹.

Foi demonstrado que, em copolímeros com unidades emissoras de comprimento bem definido intercaladas com blocos não emissores, a cor de emissão não é afetada pelo comprimento do espaçador, porém a eficiência eletroluminescente (EL) dos dispositivos é uma função do comprimento do bloco não conjugado; copolímeros com espaçadores mais longos apresentam maior eficiência⁹, devido ao efeito da diluição dos cromóforos que minimiza auto-absorção (filtro interno). Copolímeros conjugados-não-conjugados do tipo apresentado na Figura 4(a) são solúveis, homogêneos em termos do comprimento da conjugação, e podem, em princípio, ser desenhados para emitir em alguma região específica do espectro visível. A confinamento dos éxcitons portanto, propicia maior eficiência luminescente em relação às estruturas similares de conjugação contínua. Foi demonstrado que a interrupção randômica da conjugação por grupos saturados no polímero modelo eletroluminescente PPV aumenta a eficiência do dispositivo de 30

vezes em relação ao correspondente dispositivo feito com PPV totalmente conjugado. O rendimento quântico fluorescente, em solução, rapidamente diminui com o aumento médio da conjugação^{9,19}. Maior eficiência eletroluminescente externa foi medida para um polímero tendo aproximadamente 10% de unidades não conjugadas^{9,19}. Estes efeitos são atribuídos ao decréscimo de interações intercadeias com a interrupção da conjugação, resultando em maior eficiência quântica por fóton e EL. Além destes efeitos o espaçador alifático propicia solubilização, conforme aludido no item anterior.

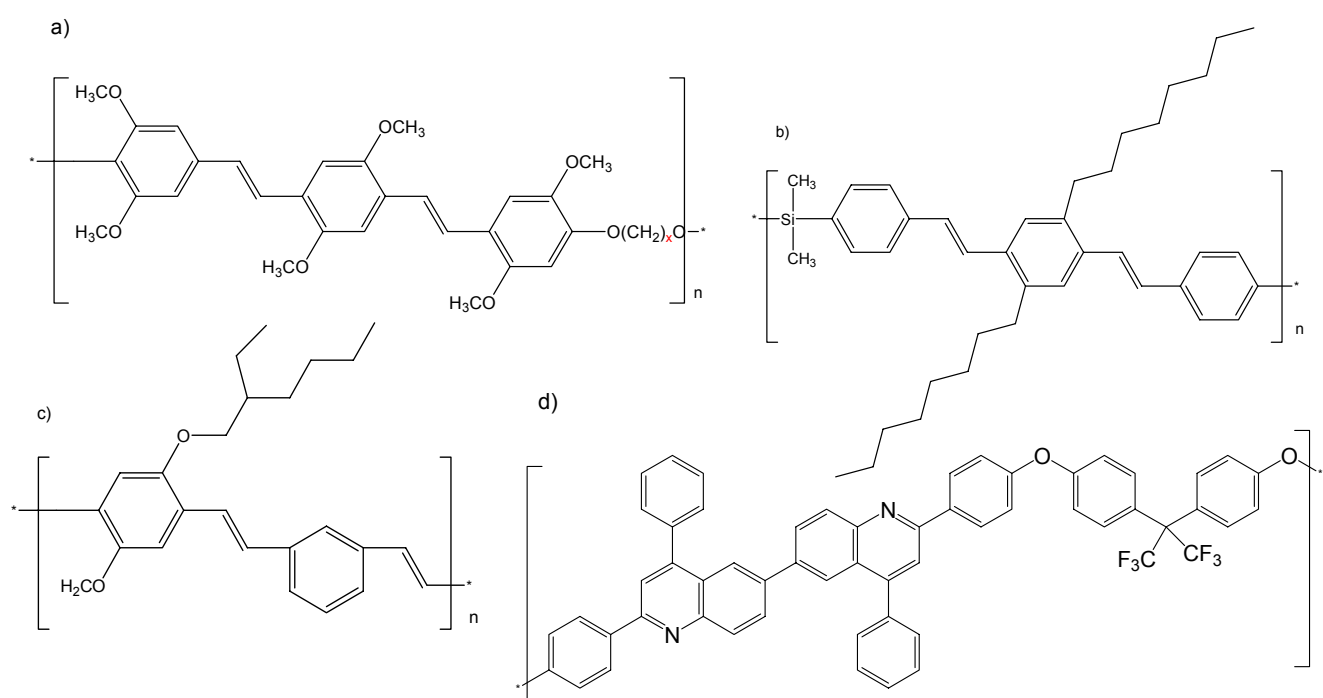


Figura 4 – Exemplos de EL de polímeros com conjugação confinada. (a) Separador alifático separando blocos tipo PPV; (b) grupos dimetilsilano separando blocos tipo PPV; (c) interrupção por encadeamento na posição meta no MEH-PPV; (d) segmento não-conjugado hexafluoroisopropilideno separando unidades emissoras de poliquinolina.

1.5. Poliazometinos

Os poliazometinos aromáticos ou polímeros do tipo base de Schiff representam uma classe particular de polímeros conjugados de interesse, porque apresentam propriedades como alta resistência mecânica, estabilidade térmica e capacidade de formação de fibras. A passagem da corrente ocasiona elevação da temperatura na camada emissora por efeito Joule, e propriedades de resistência térmica são necessárias para altos tempos de vida dos dispositivos. O grupo $\text{CH}=\text{N}$ é isoeletrônico com o grupo $\text{CH}=\text{CH}$. A incorporação dos átomos de nitrogênio na cadeia molecular conjugada aumenta a estabilidade térmica e tem influência positiva nas propriedades ópticas e eletrônicas de materiais contendo estes grupamentos^{16, 17}. Polímeros contendo sequências alternadas de grupamentos tienilênicos e fenilênicos, ligados através de grupamentos azometino, atingiram a condutividade de 10^{-2} Scm^{-1} , sendo portanto classificados como semi-condutores¹⁸. Poliazometinos são sintetizados pela condensação de dialdeídos (ou dicetonas) com diaminas formando polímeros com alta massa molar. No entanto, a solubilidade em solventes orgânicos é bastante limitada restringindo a aplicação em vários campos. Alguns grupos de pesquisa têm sintetizado poliazometinos solúveis pela introdução de grupos alquílicos e alcóxidos na cadeia polimérica e têm também investigado as propriedades estruturais e físicas bem como as propriedades de condutividade elétrica e mecânica¹⁶. Os polímeros foram depositados na forma de filmes finos¹⁷. O problema da tratabilidade/solubilidade de azometinos tem sido abordado de várias formas,

incluindo o uso de solventes contendo agentes complexantes como ácidos de Lewis (GaCl_3 , AlCl_3) ou inserção de cadeias laterais¹⁵.

Neste trabalho apresentamos um modo inédito de promover a solubilidade de poliazometinos, através da inserção de espaçadores alifáticos. Os polímeros assim formados são copolímeros em bloco conjugados-não conjugados, em analogia à estratégia usada para os derivados de PPV aludidos anteriormente¹⁶.

A solubilização de uma série de poliazometinos aromáticos conjugados em solventes orgânicos pela adição de ácidos de Lewis (GaCl_3) ou di-m-cresil-fosfato (DCP) como agentes complexantes, foi feita tendo vários objetivos em mira: 1) identificar a estrutura molecular destes polímeros pelo ^1H RMN; 2) preparar filmes finos de qualidade óptica para investigação da estrutura eletrônica e propriedades no estado sólido e; 3) caracterizar a absorção eletrônica no estado sólido e o gap óptico²⁰.

Em trabalho realizado por Kim et al²¹, é reportada a preparação de blendas de n-alcanos com poliazometinos tendo (n-alquiloxy)metil como cadeia lateral flexível. Estas levam à formação de uma nova estrutura em camadas em uma fase cristalina e mesofase. Nas estruturas lamelares, a cadeia principal rígida forma uma camada e cadeias laterais flexíveis preenchem os espaços inter-camadas. O comportamento de fase destes polímeros é governado principalmente pela forte segregação entre a fase formada pela cadeia principal aromática e a cadeia lateral alifática, constituindo análogos de separação de microfase encontrada nos copolímeros em bloco²¹. A Figura 5a mostra um diagrama esquemático da camada mesofase de um polímero rígido com

cadeias laterais flexíveis. A cadeia principal forma a porção lamelar e as cadeias laterais com alta densidade de enxertos preenchem os espaços interlamelares. A Figura 5b mostra um esquema da estrutura lamelar em uma blenda de cadeia móvel e polímero rígido com cadeia lateral flexível. Cadeias móveis tendo uma estrutura quimicamente similar à cadeia lateral são miscíveis com estas solúveis entre os domínios da cadeia lateral, aumentando o espaço lamelar entre as camadas da cadeia principal.

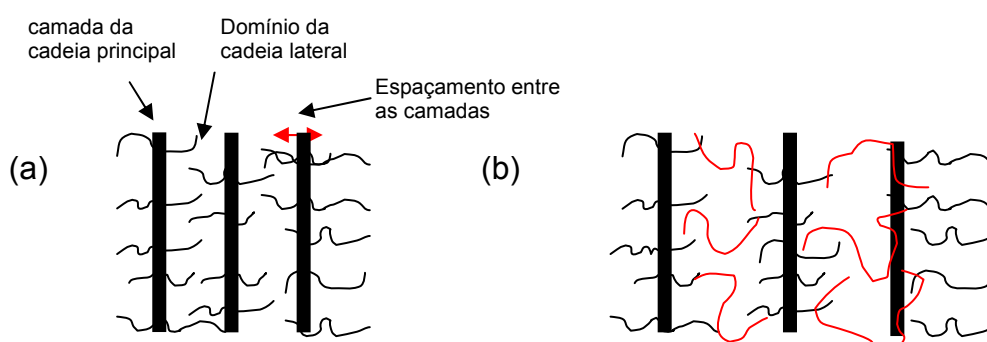


Figura 5 – Esquema mostrando a separação de fase em polímero contendo um esqueleto rígido preenchido com cadeias móveis (a) polímero rígido puro contendo cadeias laterais flexíveis; (b) blenda do mesmo sistema com cadeias flexíveis, indicadas pelas linhas vermelhas.²¹

1.6. Afinidade eletrônica

As etapas fundamentais de operação de um LED são: injeção, transporte e recombinação de cargas, formando espécies emissoras. A injeção de cargas é controlada pela barreira entre os eletrodos e a camada polimérica. Na injeção de cargas negativas (elétrons vindo do catodo) a barreira é formada entre a função de trabalho do metal e a afinidade eletrônica do polímero, e na injeção de cargas positivas (escoamento de cargas negativas para o anodo, correspondendo à injeção de buracos), a barreira é formada pela função

trabalho do anodo e o potencial de ionização do polímero. O balanço entre cargas positivas e negativas injetadas e transportadas tem importância primordial na eficiência emissora. Na maioria dos polímeros, a injeção e o transporte de cargas negativas são desfavorecidos em relação à contrapartida em buracos. Além disso, o transporte de elétrons é muitas vezes reduzido pela presença de defeitos e impurezas (traps) os quais causam falhas nos filmes poliméricos, enquanto esses defeitos e impurezas exercem menor efeito no transporte de buracos. Assim, a maioria dos transportadores de carga nestes polímeros emissores é constituída por buracos, devido à menor barreira de injeção e maior mobilidade. A injeção de elétrons pode ser facilitada usando-se catodos com baixa função trabalho (Ca ou Mg), mas ainda assim baixa mobilidade dos elétrons resulta no desbalanceamento no transporte de cargas. Como resultado, a eficiência dos LED é reduzida^{3,15}. Dentro deste contexto, fica evidente que a descoberta de polímeros conjugados que possuam injeção e transporte de elétrons simultaneamente aumentados, é do maior interesse.

As propriedades optoeletrônicas de um polímero conjugado são primariamente governadas por sua estrutura química. Através da inserção de grupos funcionais na cadeia principal, é possível ajustar os orbitais HOMO e LUMO e alterar as propriedades eletrônicas, modificando assim as características de transporte de carga destes materiais³. Além disso, a substituição do cromóforo com grupamentos doadores ou aceptores afeta o gap eletrônico e portanto a cor da luz emitida⁵.

Uma estratégia para reduzir a barreira de injeção de elétrons consiste na introdução de átomos eletronegativos (grupos retiradores de elétrons), como por exemplo o ciano.¹⁶

A busca na literatura¹⁷ mostrou que polifluorenos e derivados apresentam alta estabilidade térmica, e resistência mecânica aliadas à alta eficiência quântica (emissiva) e que as propriedades de transporte de elétrons dos polifluorenos têm sido melhoradas através da incorporação de comonômeros deficientes de elétrons, como o benzotiadiazol e olefinas substituídas com ciano. Este grupamento, devido à sua alta afinidade eletrônica leva a mudanças na posição dos níveis de energia e nas propriedades ópticas¹⁸.

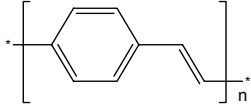
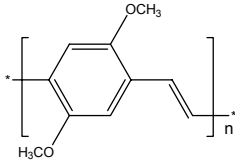
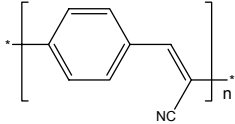
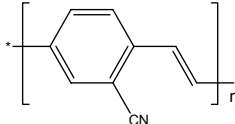
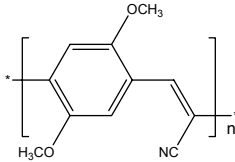
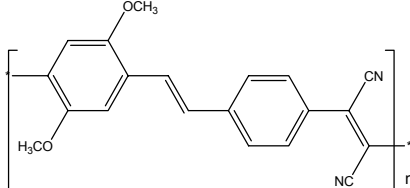
1.6.1. Cianopolímeros

A atuação de alguns substituintes, através dos efeitos eletrônicos ou estéreos é ilustrada na Tabela 1). Com a substituição alcóxi no anel benzênico, a energia da banda de gap (E_g) pode ser significativamente reduzida, deslocando a cor da emissão para o vermelho. Os potenciais de ionização podem ser sintonizados pela inclusão de grupos doadores de elétrons como os substituintes alcóxidos ou amino, ou pela presença de substituintes retiradores de elétrons como o grupo ciano.

Nos politiofenos, o impedimento estéreo dos grupos laterais aumenta a planaridade da cadeia principal e diminui o tamanho do gap energético. Uma variedade de polímeros baseados no tiofeno tem sido sintetizada com uma amplitude de cores varrendo todo o espectro visível (Tabela 2).

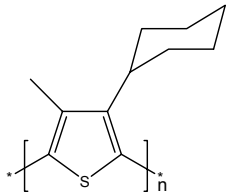
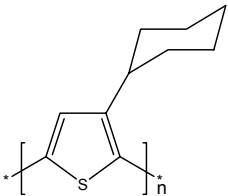
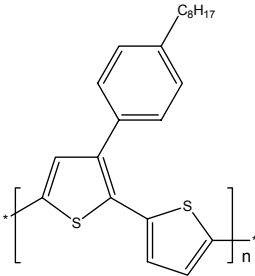
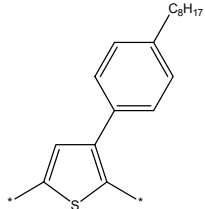
Outro caminho para se obter uma emissão deslocada para o azul de polímeros conjugados, é incorporar unidades que quebram a conjugação na cadeia principal. A redução do tráfego permitido aos elétrons, limitando a conjugação de um polímero, aumenta a eficiência fluorescente, em parte devido ao decréscimo na razão de difusão de éxciton.

Tabela 1- Influência dos substituintes nas propriedades eletrônicas dos PPVs.

Polímero	E_g	I_p	E_a
	2,32	5,05	2,73
	2,07	4,72	2,65
	2,17	5,27	3,10
	2,24	5,15	2,91
	1,57	5,12	3,15
	1,74	5,06	3,24

Notação: I_p = potencial de ionização; E_a = afinidade eletrônica; E_g = energia do *gap*

Tabela 2 – Influência do grupo lateral sobre a emissão eletroluminescente dos politiofenos

Estrutura dos Polímeros				
EL (nm)	460	570	625	685

1.7. Mecanismos utilizados na preparação de polímeros emissores de luz

As rotas sintéticas para os polímeros eletroluminescentes podem ser agrupadas segundo o tipo de acoplamento gerado. Assim, tem-se dois grupos: o das polimerizações que acoplam os aromáticos mediante ligações simples (σ) entre os carbonos aromáticos (Suzuki e Yamamoto) e o das polimerizações que originam uma unidade vinileno entre os carbonos aromáticos (Wittig, Horner, Knoevenagel e Gilch). As sínteses baseiam-se inicialmente na bromação ou na bromometilação de aromáticos por meio de substituição eletrofílica aromática, para as quais o bromo tem sido muito utilizado por ser um bom grupo abandonador para as reações posteriores apresentarem bons rendimentos²².

A reação de Wittig prepara alquenos com o controle da posição da dupla ligação reagindo-se aldeídos ou cetonas com ilidas de fósforo²³. A tentativa de sintetizar o PPV via Wittig ocorreu em 1960, mas a insolubilidade do PPV permitiu apenas a formação de oligômeros, conforme já mencionado. A Figura 6 ilustra o oligômero PPV obtido. Em 1993 a reação de Wittig ressurgiu para síntese de polímeros eletroluminescentes e em 1996 a reação passou a ser amplamente utilizada para a síntese de polímeros eletroluminescentes solúveis completamente conjugados^{6,24}, desde que estes possuam grupamentos que lhes confirmem solubilidade no meio reacional.

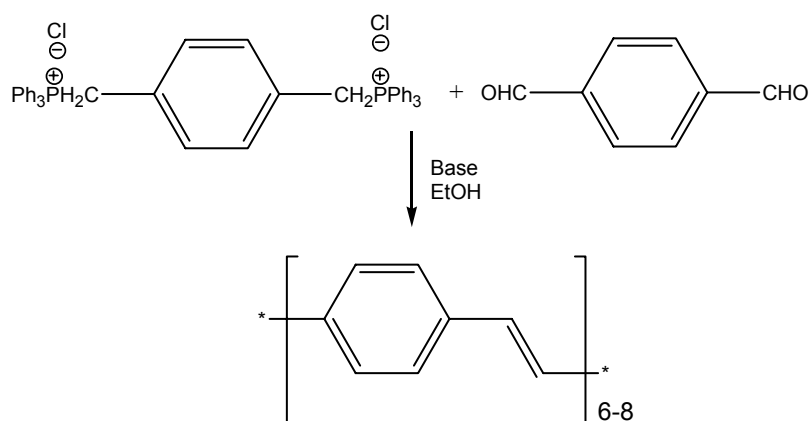


Figura 6 – Esquema de síntese do PPV via reação de Wittig.

A condensação de Knoevenagel ocorre entre um aromático diacetoneitrila e o dialdeído aromático correspondente, possibilitando a preparação de polímeros ciano-substituídos, conforme ilustrado na Figura 7. Esta alternativa mostrou-se apropriada para obtenção de polímeros com alta afinidade eletrônica, melhorando a injeção e transporte eletrônico e o

balanceamento de cargas em combinação com um bom polímero transportador de buracos²⁵.

Uma das vantagens desta síntese é a variedade de unidades monoméricas permitida. Variando os substituintes e a posição deles no anel aromático, o *gap* HOMO-LUMO do polímero resultante (e o comprimento de onda da luz emitida) pode ser controlado²⁵.

A reação de Horner é considerada uma modificação da reação de Wittig pois utiliza uma ílida diferente como carbânion²⁶.

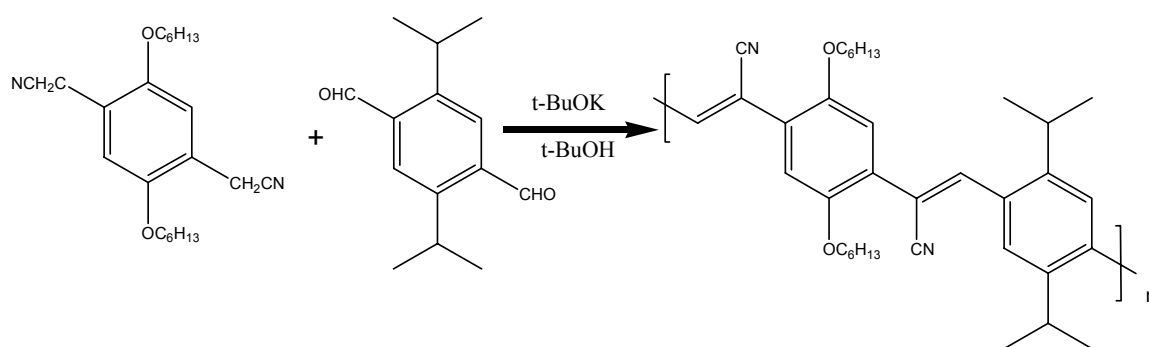


Figura 7 – Esquema de síntese do cianopolímero alcóxi substituído.

A reação de Gilch tem sido amplamente utilizada, porém possui a limitação de sintetizar apenas homopolímeros ou copolímeros estatísticos. Como vantagem, a polimerização de Gilch forma majoritariamente trans alquenos e seus monômeros são de mais fácil obtenção. As reações de acoplamento Suzuki e Yamamoto são reações nas quais utilizam catalisadores de paládio e níquel, respectivamente. Nas polimerizações via Yamamoto originam apenas homopolímeros ou copolímeros estatísticos, uma vez que, assim como Gilch, os monômeros possuem o mesmo grupamento funcional

reativo, neste caso o bromo. A Figura 8 ilustra exemplos das rotas de polimerização de Yamamoto, de Suzuki e de Gilch⁹.

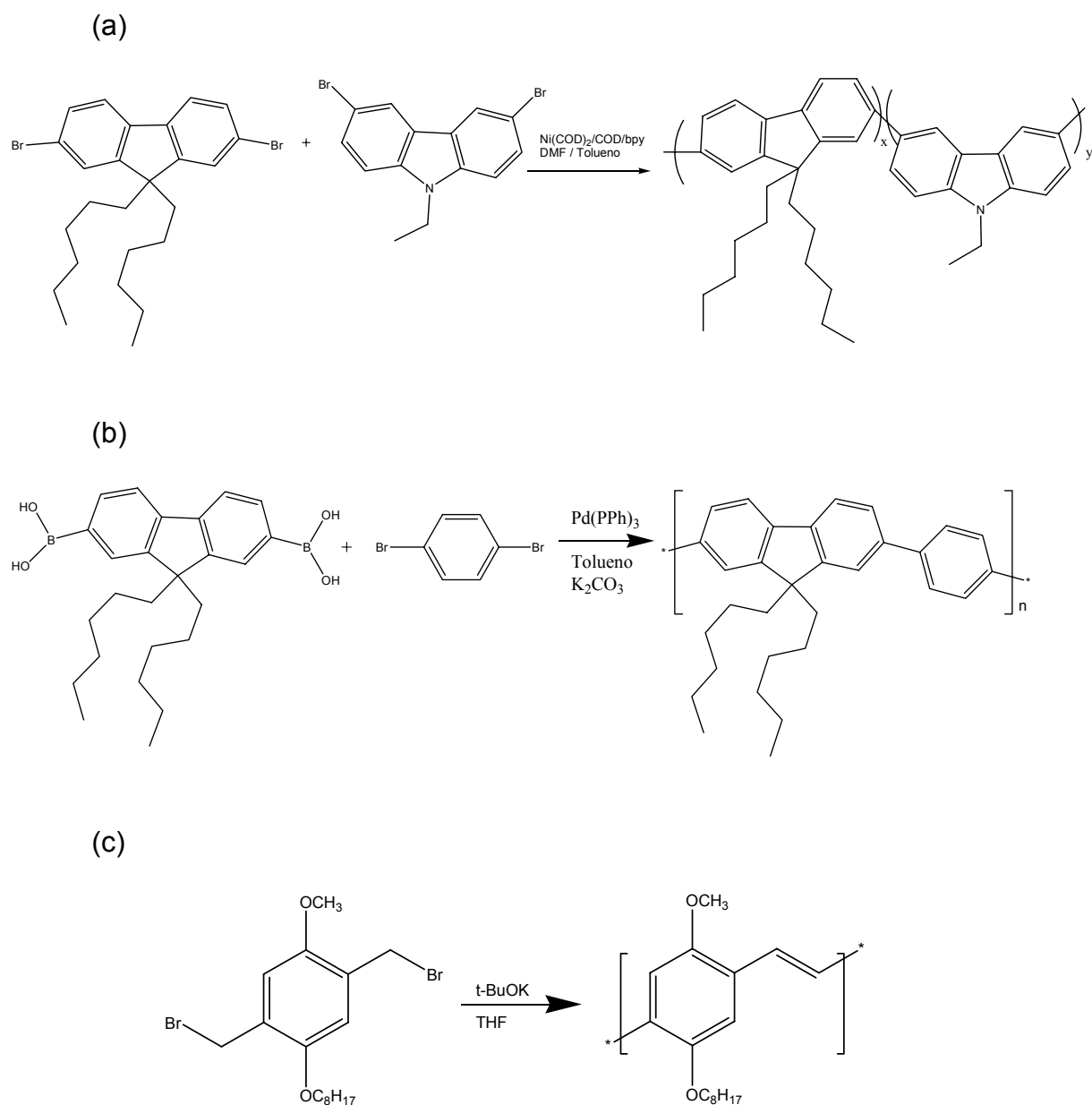


Figura 8 – Polimerizações via: (a) Yamamoto⁷; (b) Suzuki²⁷, (c) Gilch.

1.8. Princípios Básicos da Absorção e da Emissão de Luz

O processo de absorção de fótons por um sistema qualquer que exige a presença do campo de radiação é sempre denominada como absorção induzida. A intensidade da banda de absorção é proporcional ao coeficiente de absorção de Einstein para cada absorção induzida^{28,29,64}.

A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons e em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela), as moléculas estão no estado vibracional de menor energia do estado eletrônico fundamental. A absorção do fóton de radiação irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de energia maior, e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. O espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição e dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso^{28,29}.

Como o espaçamento entre os estados rotacionais é muito pequeno, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas resolvidas. Por outro lado, as transições vibracionais já envolvem espaçamentos um pouco maiores entre os níveis de energia. Se os espaçamentos são maiores do que a resolução dos espectros, as transições vibracionais podem ser observadas como picos finos nos espectros eletrônicos de absorção e também nos de emissão.

Seguindo o esquema cinético proposto por Birks^{30,31}, uma vez que uma molécula seja excitada, existem diversos mecanismos de desativação até que

a mesma retorne ao estado eletrônico de menor energia, que se denomina estado eletrônico fundamental. Um exemplo destes esquemas, chamado diagrama de Jablonski, está ilustrado na Figura 9 para a molécula de benzeno.

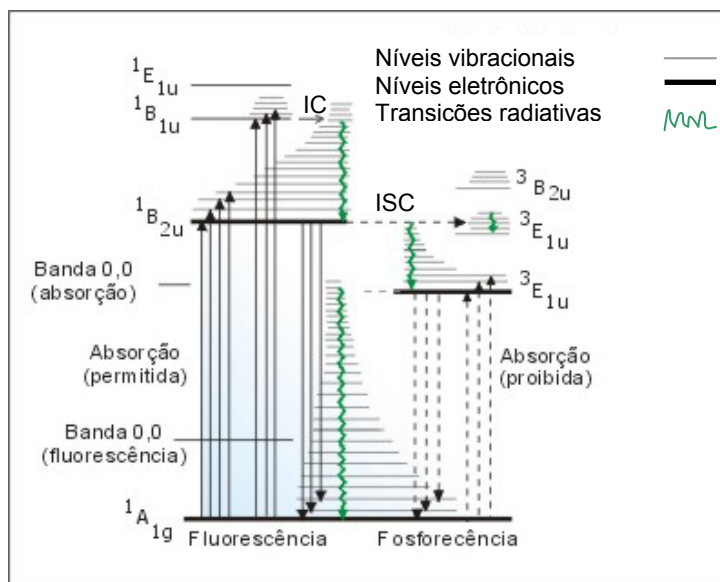


Figura 9 - Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia para a molécula de benzeno. Ver o texto abaixo para definição dos termos e da notação.

O diagrama de Jablonski permite que se obtenha algumas informações importantes, que podem ser generalizadas para os diversos tipos de moléculas luminescentes. A notação usada no diagrama da Figura 9 é característica desta área da espectroscopia, representando: as transições que resultam em emissão de radiação (radiativas) permitida por multiplicidade de spin (→); as transições radiativas proibidas por multiplicidade de spin (----→); as transições não radiativas (~~~~~), isto é, aquelas em que a desativação se dá através de processos de liberação de calor para o ambiente; processos de absorção de radiação eletromagnética produzindo estados eletrônicos e vibracionais

excitados ($\rightarrow$); processos de desativação molecular de estados eletrônicos e vibracionais excitados através de processos radiativos ou não radiativos ($\leftarrow$); e processos de relaxação vibracional, que ocorrem dentro da curva de energia potencial de um mesmo estado eletrônico e envolvem a desativação por liberação de calor através dos modos normais de vibração.

Alguns termos são também muito utilizados: cruzamento intersistemas (*intersystem crossing* - ISC), que representa transições não radiativas, isoenergéticas, envolvendo estados de multiplicidades de spin diferentes; conversão interna (*internal conversion*-IC) que representa transições isoenergéticas envolvendo estados de mesma multiplicidade de spin. Os processos que envolvem estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spins são sempre permitidos, mesmo aqueles que não são radiativos, enquanto que aqueles que envolvem estados com multiplicidades de spins diferentes são sempre proibidos, é por isso que, a menos de condições muito especiais, não se observa a absorção direta para estados tripleto.

Existem dois tipos de processos radiativos de emissão: a fluorescência e a fosforescência. Denomina-se fluorescência ao processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin e de fosforescência o que envolve estados de multiplicidades de spins diferentes. As regras de seleção espectroscópicas mostram que transições envolvendo estados com mesma multiplicidade de spin são permitidas, enquanto que as que envolvem multiplicidades de spins diferentes são proibidas, segundo este mesmo critério. Entretanto, deve-se destacar que o fato das transições serem permitidas por multiplicidade de spin não garante que estas sejam de fato

permitidas, já que existem outros critérios para isto. Uma transição deve também ser permitida por simetria. Estas regras de seleção valem tanto para a espectroscopia de absorção quanto de emissão.

As funções de onda de spins e o * (asterisco) se refere ao complexo conjugado da função^{28,30}.

1.8.1. O processo de emissão

Da mesma forma que a absorção, um espectro de fluorescência poderá ou não ter uma progressão vibracional que corresponde às transições do estado vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico excitado, para os vários estados vibracionais do estado eletrônico fundamental. Neste caso haverá uma progressão vibracional em direção a valores menores de energia (comprimentos de onda maiores) (Figura 10)²⁹.

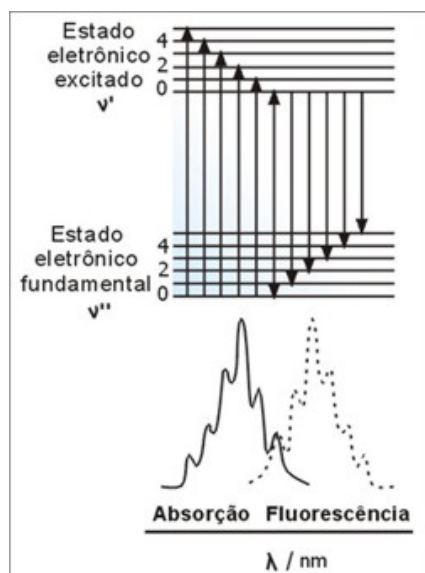


Figura 10 - Esquema hipotético de níveis de energia mostrando os processos de absorção e de fluorescência e os correspondentes espectros.

Observa-se na Figura 10 que existe uma transição no espectro eletrônico de absorção que apresenta a mesma energia da banda de emissão. Esta corresponde à transição puramente eletrônica (envolvendo os estados vibracionais, v , com $v = 0$ dos dois estados eletrônicos, (fundamental e eletrônico) e é denominada banda 0,0 e corresponde à região de sobreposição nos espectros de absorção e de fluorescência.

Do ponto de vista puramente qualitativo, a existência de uma forte sobreposição entre os espectros de absorção e de fluorescência exige que não ocorra uma grande alteração de geometria molecular entre os dois estados envolvidos. Conseqüentemente, este é um dado experimental que permite avaliar alterações de geometria com o processo de excitação eletrônica. Nos casos em que esta alteração é pequena, os dois espectros se sobrepõem e obtém-se espectros que são imagens especulares. Esta condição é atingida por muitos hidrocarbonetos aromáticos condensados, que são moléculas com alguma rigidez e que, por isto, não sofrem grandes alterações de geometria com a excitação^{30,31}.

Os processos de desativação radiativos ou não radiativos indicados na Figura 9 dependem não somente da sua probabilidade relacionada com o coeficiente de Einstein para emissão espontânea, controlada pelas regras de seleção, mas também das diferenças de energia entre os estados e da cinética dos processos, através dos valores relativos das constantes de velocidade. Isto diferencia fortemente os fatores que influenciam em um espectro eletrônico de absorção ou em um espectro eletrônico de emissão: no caso da absorção, a intensidade depende do coeficiente de Einstein (probabilidade de transição) e

da concentração, sendo proporcional a esta última através da lei de Lambert-Beer. No caso da emissão, a intensidade vai depender do coeficiente de Einstein, da concentração, e das eficiências dos diferentes processos cinéticos que competem com a emissão. Portanto, a descrição de como a intensidade de emissão varia com a concentração é muito mais complexa³¹.

Alguns destes processos cinéticos estão resumidos no diagrama de Jablonski e melhor descritos na Figura 11.

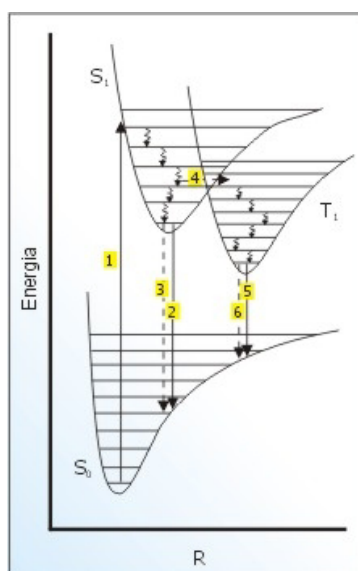


Figura 11 - Diagrama hipotético mostrando um esquema de curvas de energia potencial para estados eletrônicos fundamental (S_0) e excitados singlete (S_1) e triplete (T_1), 1. Absorção de radiação ($S_0 \rightarrow S_1$), 2. Emissão de fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), 3. Conversão interna e relaxação vibracional ($S_1 \rightarrow S_0$), 4. Cruzamento intersistemas ($S_1 \rightarrow T_1$), 5. Emissão de fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$), 6. Cruzamento intersistema ($T_1 \rightarrow S_0$).

Na Tabela 3³¹⁻³⁴ são dadas algumas velocidades para os diversos processos de modo a que se possa ter idéia da importância relativa de cada um. Estas velocidades estão relacionadas com a escala temporal na qual os eventos ocorrem, podendo-se verificar que a emissão de fluorescência ocorre em uma escala temporal de nano-segundos (10^{-9} segundos), enquanto que a

emissão de fosforescência é muito mais lenta (de milisegundos a segundos). A explicação para esta constatação baseia-se no fato da fluorescência ser uma transição permitida por multiplicidade de spins, e a emissão de fosforescência ser proibida. Isto pode ser generalizado e sempre se observa que os processos mais rápidos são aqueles permitidos por multiplicidade de spins, mesmo que sejam não-radiativos. Portanto, de modo geral, pode-se assumir que os processos proibidos por multiplicidade de spins são mais lentos e, portanto, as moléculas nestes estados eletrônicos excitados são mais susceptíveis de serem desativadas através de processos não radiativos, como por exemplo colisões com impurezas como o oxigênio molecular.

Isto explica, em parte, o fato de que emissão do tipo fosforescência em moléculas orgânicas aromáticas só pode, em geral, ser observada em ausência de oxigênio molecular, ou em temperaturas baixas que diminuem a possibilidade de desativação colisional por formação de complexos de contato com outros supressores (Figura 11-processo 5). A eficiência muito alta da desativação por oxigênio molecular das moléculas orgânicas excitadas eletronicamente no estado triplete se deve, também, ao fato de que o estado eletrônico fundamental do oxigênio molecular ser um estado triplete, e, portanto, a transferência de energia é permitida por multiplicidade de spins^{30,31}.

Tabela 3 - Escala de tempo (τ) em que ocorrem as transições radiativas (fluorescência - **FL** e fosforescência - **Ph**)* e as não radiativas (conversão interna - **CI**, relaxação vibracional - **RV** e cruzamento intersistemas - **ISC**)*.

Processo	Notação	Varição da multiplicidade de spins	Regra de seleção**	(τ s)
Absorção	$S_{0,v} \rightarrow S_{1,v}$	$1 \rightarrow 1$	permitida	10^{-15}
FL	$S_{1,v} \rightarrow S_{0,v}$	$1 \rightarrow 1$	permitida	10^{-9} a 10^{-6}
Ph	$T_{1,0} \rightarrow S_{0,v}$	$3 \rightarrow 1$	proibida	10^{-3} a 1
CI	$S_{1,0} \rightarrow S_{0,v}$	$1 \rightarrow 1$	permitida	10^{-13} a 10^{-11}
ISC	$S_{1,v} \rightarrow T_{1,v'}$	$1 \rightarrow 3$	proibida	10^{-9} a 10^{-7}
RV	$S_{0,v} \rightarrow S_{0,0}$	$1 \rightarrow 1$	permitida	10^{-15} a 10^{-13}
RV	$S_{1,v} \rightarrow S_{1,0}$	$1 \rightarrow 1$	permitida	10^{-15} a 10^{-13}
RV	$T_{1,v} \rightarrow T_{1,0}$	$3 \rightarrow 3$	permitida	10^{-15} a 10^{-13}

*Tanto no texto como nesta figura, algumas abreviações têm origem nos termos em inglês, tais como ISC (*intersystem crossing*) e Ph (*phosphorescence*)

** exclusivamente por multiplicidades de spins eletrônicos.

Assim, ao se discutir o conjunto de processos cinéticos que podem ocorrer produzindo a desativação de uma molécula em um estado eletrônico e vibracional excitado, deve-se considerar os diversos tipos de processos, que podem ser divididos em algumas classes:

1. processos observados em condições fotoestacionárias de excitação, em sistemas diluídos e na ausência de formação de dímeros ou excímeros³¹⁻³⁴,
2. processos observados em condições estacionárias de excitação, na presença de dímeros ou excímeros;

3. relações temporais dos processos observados.

Excímero é a denominação utilizada para designar complexos moleculares envolvendo duas moléculas do mesmo tipo, que se formam apenas no estado eletrônico excitado. Usualmente estes complexos são formados com as moléculas se orientando em uma conformação na qual seus planos moleculares estão paralelos entre si, formando o que se chama uma estrutura do tipo sanduíche. Um esquema cinético para a formação destas espécies seria:

$A + h\nu \rightarrow A^*$ (excitação eletrônica da molécula A pela absorção de um fóton de energia $h\nu$)

$A^* + A \rightarrow (A-A)^*$ (formação do dímero no estado eletrônico excitado)

$(A-A)^* \rightarrow 2A + h\nu_E$ (dissociação do dímero excitado emitindo luz com energia $h\nu_E$).

Esta descrição simplificada dos processos fotofísicos mostra que a formação destas espécies depende da concentração, e além disto, a emissão excimérica é sempre diferente da emissão das moléculas isoladas. Como estes dímeros somente estão presentes no estado eletrônico excitado, eles não podem ser observados por espectroscopia eletrônica de absorção. Além disto, seus espectros de emissão não apresentam estrutura vibracional pois o estado fundamental é dissociativo e apresentam-se como bandas bastante alargadas e em energias menores que as emissões correspondentes às espécies isoladas³¹⁻³⁴.

Para se poder discutir este conjunto de possibilidades é, portanto, necessário estabelecer um diagrama cinético para cada caso a ser estudado, o que pode ser relativamente simples em alguns casos, mas muito complexo em outros.

Em função do fato de que vários destes processos são proibidos por regras de seleção, principalmente por multiplicidade de spins, eles ocorrem em escalas de tempo bastante diferentes, como se mostra na Tabela 3 já apresentado.

1.9. Características dos Diodos Emissores de Luz (LEDs)

O desempenho dos LEDs poliméricos é influenciado por fatores intrínsecos como a distância energética HOMO-LUMO (gap de energia), polarizabilidade, planaridade, comprimento de conjugação e por fatores extrínsecos como a pureza do material emissor utilizado e a arquitetura do dispositivo. Devido aos fatores extrínsecos, não se pode avaliar a qualidade da emissão de luz de um material somente pelo desempenho de um dispositivo.

A alta pureza de todos os materiais é essencial para o bom desempenho dos LEDs pois impurezas atuam como dissipadores das espécies emissoras (éxcitons). A estabilidade dos dispositivos pode ser melhorada pela eliminação de oxigênio e umidade. O encapsulamento reduz falhas devido à presença de umidade ou oxigênio no sistema. Verificou-se que um grupo carbonila por 400 unidades de fenileno-vinileno no PPV é suficiente para dissipar metade da luminescência¹³.

1.10. Éxcitons inter-cadeias

Nos LEDs os polímeros são depositados como filmes finos, possibilitando interações eletrônicas entre cadeias vizinhas dando origem às novas espécies emissoras. Interações inter-cadeia foram observadas no PPV (poli(p-fenileno-vinileno)) e seus derivados como poli(2-metóxi-1,4-PPV), MEH-PPV (poli(2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-polifenileno-vinileno)), CN-PPV (ciano-PPV), poli(p-piridil-vinileno), acetoxi PPV² e outros polímeros emissores de luz sugerindo que estas interações têm um papel importante nas características de emissão. O papel da excitação inter-cadeia ainda não foi consensualmente resolvido: se eles são não-emissores, tornam-se danosos para o funcionamento do dispositivo, mas se são emissores, podem ser usados efetivamente. Resultados de emissão de fluorescência no estado sólido, absorção, ressonância magnética nuclear e microscopia de varredura por tunelamento mostraram que no MEH-PPV existem duas espécies distintas morfologicamente: a isolada e aquela apresentando associações inter-cromofóricas. O grau de interações inter-cadeias pode ser controlado pela variação de solvente, concentração do polímero e condições de formação do filme, como vazamento e temperatura. A morfologia final tem um efeito direto na eficiência dos LEDs de MEH-PPV. O alto grau de interações inter-cadeias acentua a mobilidade do transportador de carga e diminui a eficiência quântica da eletroluminescência (EL). A redução na eficiência nas regiões enveladas é atribuída à rápida formação de espécies inter-cadeias não emissoras sem o envolvimento de dímeros ou agregados no estado fundamental^{12, 14}.

1.11. Rendimento Quântico

O conhecimento da eficiência quântica e da constante de auto-extinção de fluorescência de moléculas orgânicas em solução tem muita importância na interpretação físico-química, como por exemplo na investigação de conversão interna, conversão inter-sistema (transição singlete-triplete), extinção da fluorescência e transferência de energia de excitação eletrônica em solução³⁵.

O rendimento quântico fluorescente (ϕ_F) é a razão dos fótons emitidos através da fluorescência pelos fótons absorvidos. Por outro lado o rendimento quântico fornece a probabilidade do estado excitado ser desativado por pouca fluorescência do que por outro mecanismo não-radiativo.

O método mais confiável para se obter ϕ_F é o método comparativo de Williams *et al.*, o qual envolve o uso de materiais padrão bem caracterizados com valores de ϕ_F conhecidos. Essencialmente soluções de padrão e amostras teste com absorvância idêntica em alguns comprimentos de onda podem ser assumidos para ser absorvido o mesmo número de fótons. Então, uma simples razão de intensidade de fluorescência integrada de duas soluções (sob condições idênticas) pode resultar na razão dos valores de rendimento quântico^{36, 37}.

Na prática, a medida é um pouco mais complicada porque algumas considerações devem ser notadas. Por exemplo:

1. A presença de efeito da concentração, ex. auto-absorção;
2. O uso de diferentes solventes para o padrão e para a amostra teste;
3. A eficiência usando a amostra padrão e o valor de ϕ_F .

Estas considerações são respondidas através de:

1. escolha cuidadosa de uma faixa de concentração e aquisição de dados com diferentes absorbâncias (isto é, concentrações) e assegurando linearidade através da faixa de concentração;
2. Inclusão do índice de refração do solvente nos cálculos;
3. Cruzamento da calibração da amostra padrão com outra, para assegurar que ambos se comportam como o esperado e permitir que os valores de ϕ_F possam ser usados com segurança.

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

$$\phi_A = \phi_P \times \frac{(grad_A)}{grad_P} \frac{(\eta_A^2)}{\eta_P^2}$$

Sendo que ϕ_A corresponde ao rendimento quântico da amostra e ϕ_P do padrão, $grad_A$ e $grad_P$ correspondem à área da curva de emissão obtida no mesmo comprimento de onda de excitação, η corresponde ao índice de refração do solvente na qual a solução da amostra e padrão estão preparados. O índice de refração só é utilizado se as soluções estiverem em solventes diferentes.

2. OBJETIVOS

Sintetizar novos materiais poliméricos eletro-ópticos utilizando cromóforos que apresentem boas propriedades de emissão na faixa do azul, estabilidade térmica, combinando-se comonômeros que confirmem boas propriedades de injeção e transporte de cargas.

Caracterizar os materiais sintetizados quanto à: 1- estrutura molecular: análise elementar (CHN), infravermelho (IV), ultravioleta-visível (UV-Vis), ressonância magnética nuclear (RMN); 2- comportamento físico: térmico (DSC), foto (emissão de fluorescência).

Avaliar os efeitos da inserção de um grupo substituinte com alta afinidade eletrônica nas propriedades de emissão dos polímeros.

Analisar a geometria molecular relacionando a configuração eletrônica e a morfologia com o comportamento fotofísico observado.

As Figuras 12-16 ilustram as estruturas que foram projetadas para as sínteses:

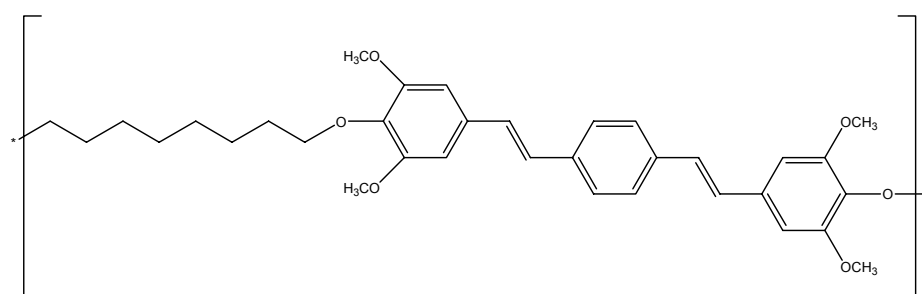


Figura 12 - Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)] (LaPPS 08)

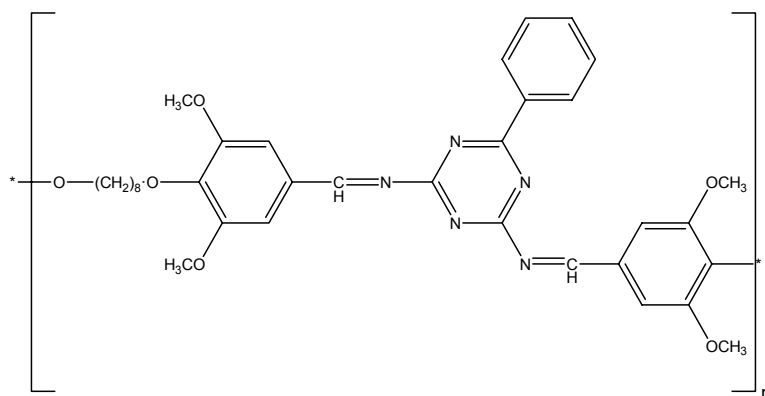


Figura 13– Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-6-fenil-1,3,5-triazina-2,4-nitrilometilidina)] (LaPPS 09)

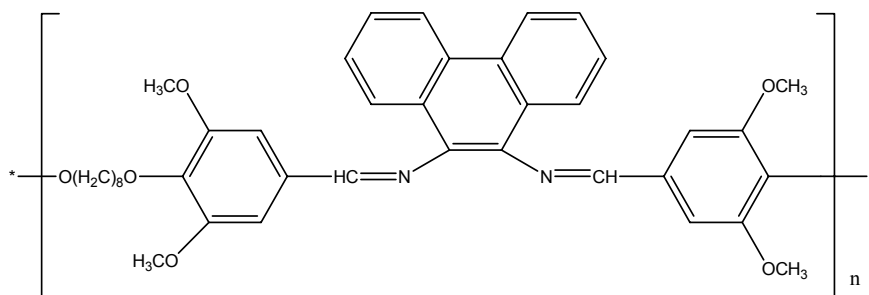


Figura 14 – Síntese do poli(azometino) Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-9,10-fenantrilenonitrilo-metilidina)] (LAPPS 19)

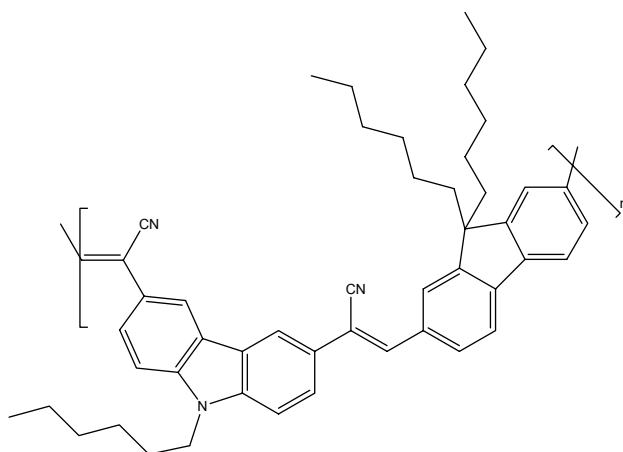


Figura 15– Poli(9,9'-dihexilfluoren-2,7-etenileno-3,6-cianometileno-N-hexil-carbazol) (LaPPS 21)

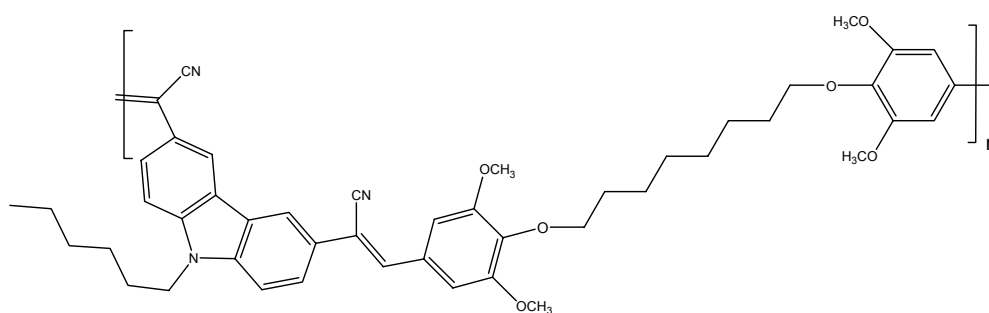


Figura 16 - Poli[oxiooctileneoxi-(2,6-dimetoxi-4-etenileno-3-cianometileno-N-hexilcarbazol-6-cianometileno-1-etenileno-3,5-dimetoxi-4-etenileno)] (LaPPS 22)

3. EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Tratamento de solventes e reagentes

3.1.1.1. Dimetilformamida (DMF)

A dimetilformamida foi deixada sob agitação magnética com cloreto de cálcio para secar, durante 24 horas. Posteriormente foi destilada sob vácuo e armazenada em peneira molecular previamente ativada³⁸.

3.1.1.2. Tolueno

O tolueno foi tratado segundo item 3.1.1.1.³⁸

3.1.1.3. Clorofórmio

O clorofórmio foi agitado (três vezes) com ácido sulfúrico concentrado em funil de separação e, posteriormente foi lavado com água, solução diluída de NaOH e água gelada. O solvente foi agitado com carbonato de potássio para secar e armazenado em frasco escuro e destilado pouco antes de usar³⁸.

3.1.1.4. Etanol

O etanol 99% permaneceu sob agitação com óxido de cálcio, durante 24 horas. Posteriormente foi destilado e armazenado em peneira molecular previamente ativada³⁸.

3.1.1.5. Dimetilssulfóxido (DMSO)

O dimetilssulfóxido foi deixado sob agitação magnética durante 24 horas em sulfato de magnésio. Posteriormente hidreto de cálcio foi adicionado permanecendo então sob agitação por mais 24 horas. O solvente foi destilado (105°C) sob pressão reduzida de 8 mmHg³⁸.

3.1.1.6. Iodo (I_2)

O iodo foi purificado através de sublimação.

3.1.2. Outros reagentes

Os reagentes a seguir foram utilizados sem prévia purificação: fluoreno (Vetec), carbazol (Vetec), seringaldeído (Aldrich), carbonato de potássio (Vetec), sílica gel para cromatografia em coluna e em camada delgada, óxido de magnésio (Vetec), cloreto de cálcio (Vetec), 1-8-dibromo-octano (Aldrich), solução de HBr em ácido acético 30% (Across), paraformaldeído (Vetec),

sulfato de magnésio (Vetec), bicarbonato de sódio (Vetec), hidróxido de sódio (Vetec), sódio metálico, clorocromato de piridina (PCC) (Aldrich), cianeto de potássio (Vetec), hidróxido de potássio (Vetec), p-xilenobis (brometo de trifenilfosfônio) (Aldrich), ácido clorídrico (Vetec).

3.1.3. Equipamentos

Um cromatógrafo de permeação em gel contendo duas colunas de poliestireno HR4E e HR5E para determinação do peso molecular utilizando padrões de poliestireno.

Espectrofotômetro IV Bomem MB 100, e um RMN Brücker 400 MHz com ^{13}C em 100 MHz e ^1H em 400 MHz e um AC 200 MHz Brücker com ^{13}C em 50 MHz e ^1H em 200 MHz para caracterização estrutural.

Um equipamento 204 F1 Netzsch foi usado para as medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu modelo NIR 3101 foi usado para obter os espectros de absorção eletrônica.

Um espectrofluorímetro ISS-PC1 operando com uma lâmpada de Xe de 300 W.

O decaimento fluorescente dinâmico foi feito utilizando um sistema Edinburgh Analytical nF900 operando com uma Lâmpada de hidrogênio pulsado em uma repetição de 40 kHz.

3.2. SÍNTESE DOS MONÔMEROS

3.2.1. Procedimento de síntese dos monômeros e compostos intermediários

3.2.1.1. 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxi)octano (dialdeído) (AM-01)

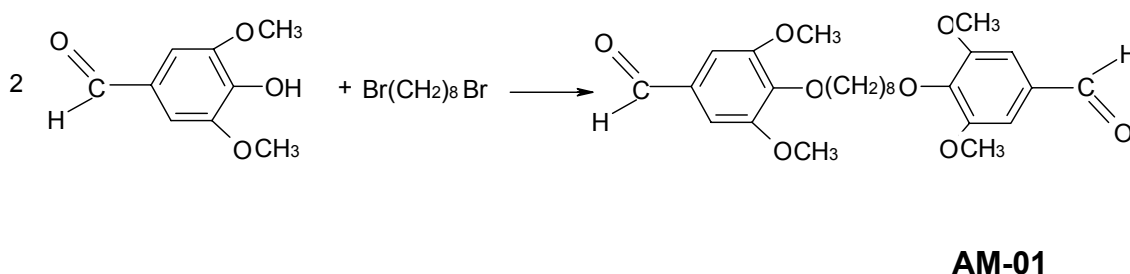


Figura 17 – Esquema de síntese do monômero AM 01

A uma solução de 4,00g (0,022 mol) de 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído (seringaldeído) e 2,99g (0,011 mol) de 1,8-dibromooctano em 150mL de DMF sob agitação magnética a 60°C foram lentamente adicionados 3,31g de K₂CO₃ anidro. Após a adição, a solução foi mantida sob refluxo em banho de óleo durante 28 horas.

Transcorrido este tempo a mistura foi precipitada em 2L de água e deixada na geladeira por uma noite. O precipitado foi coletado, lavado com etanol/água 5:1 e seco em dessecador sob vácuo.

O material (AM 01) obtido foi caracterizado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia no infravermelho.^{1,14}

Rendimento: 80%. Ponto de fusão: 87,6°C. IV: $\nu_{\text{C=O}}$: 1697 cm^{-1} , ν_{CH} : 2815, 2791 cm^{-1} . RMN δ (ppm): ^1H : 9,85 (2H), 7,10 (4H), 4,10 (4H), 3,89 (12H), 1,75 (4H), 1,46 (4H), 1,36 (4H). ^{13}C : 25; 29; 30; 56; 74; 106; 131,52; 143,29; 154,07; 191,04.

3.2.1.2. 9,9-di-hexilfluoreno-2,7-dicarbaldeído (AM-06)

A síntese deste monômero ocorreu em várias etapas intermediárias, sendo que cada intermediário obtido passou por um processo de purificação em coluna cromatográfica e caracterização preliminar através da espectroscopia na região do infravermelho (IV)³⁹⁻⁴¹.

3.2.1.2.1. Etapa 1: Síntese do 9,9-di-hexilfluoreno (Alquilação do fluoreno (AM-02))

A um balão contendo 90,36 mmol de fluoreno foram adicionados 120mL de solvente tetrahidrofurano (THF) seco. O sistema foi purgado com N_2 e deixado -85°C em gelo seco. Lentamente foram adicionados 185,72mmol de n-butil-lítio, mantendo agitação durante 45 minutos. Sobre a mistura em agitação foi adicionada uma solução de brometo de hexila (197,72 mmol em 30mL de THF seco).

Em seguida o sistema permaneceu sob agitação e lentamente a temperatura foi aumentada até a temperatura ambiente, permanecendo assim durante 3 horas.

Transcorrido este tempo, a mistura foi vertida sobre 200mL de água e extraída com éter. A fase orgânica foi lavada com salmoura e seca sob sulfato de magnésio. Posteriormente foi purificado em coluna cromatográfica de sílica.

Rendimento: 70%. IV: ν_{CH} : 2951 e 2928 cm^{-1} . RMN $\delta(\text{ppm})$: ^1H : 7,7 (1H), 7,3 (3H), 2,0 (2H), 1,0 (6H), 0,8 (3H), 0,6 (2H). ^{13}C : 15, 23, 24, 25, 27, 40, 55, 120, 123, 127, 140, 151.

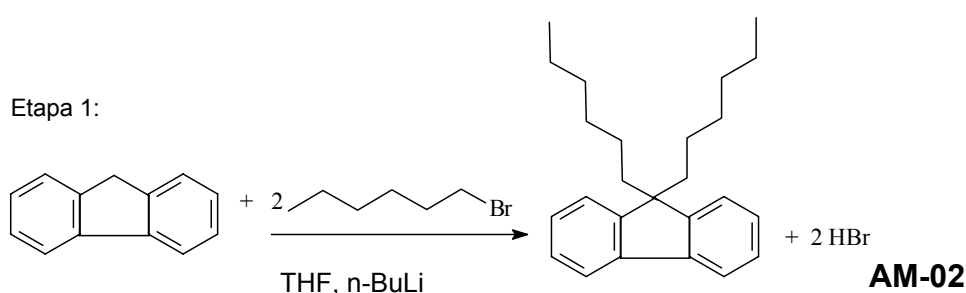


Figura 18 – Esquema de síntese do monômero AM 02

3.2.1.2.2. Etapa 2: 2,7-Bis(Bromometil)-9,9-di-hexilfluoreno (Bromometilação do fluoreno alquilado (AM-03))

A um balão contendo 14,97 mmol de fluoreno alquilado e 149,7 mmol de unidade por mero de paraformaldeído em banho de gelo foram adicionados lentamente 100mL de solução de HBr 30% em ácido acético. Após a adição o meio reacional permaneceu sob agitação até atingir a temperatura ambiente. Em seguida o sistema foi aquecido até 60-70°C e permaneceu sob agitação durante 24h.

Transcorrido este tempo a mistura foi vertida sobre 200mL de uma solução saturada de NaHCO_3 . A fase orgânica foi extraída com

diclorometano, lavada sequencialmente com água, solução saturada de NaHCO_3 e salmoura. O extrato orgânico foi seco sobre MgSO_4 anidro e posteriormente filtrado. O solvente foi removido através de rotaevaporação. Rendimento obtido 50%. IV: $\delta_{\text{CH}_2\text{Br}}$ 1414 e 1206cm^{-1} . RMN (ppm): ^1H : 7,1-7,8, 4,55, 1,9, 1,0, 0,73, 0,55. ^{13}C : 153, 142, 127, 123, 120, 55, 40, 35, 32, 30, 23,5, 22,5, 14.

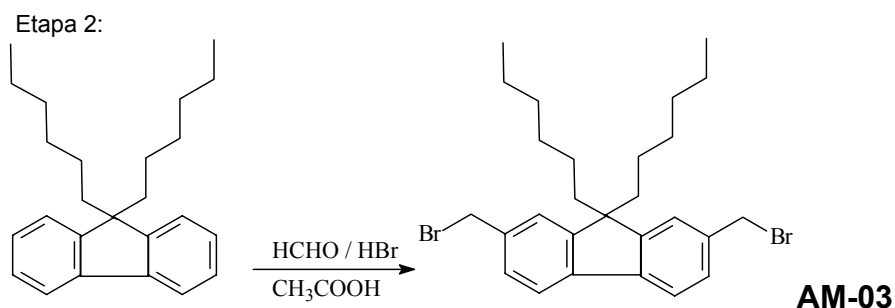


Figura 19 – Esquema de síntese do monômero AM 03

3.2.1.2.3. *Etapa 3: Síntese do [7-(Acetiloximetil)- 9,9-di-hexilfluoren-2-il]metil acetato (AM-04) (Substituição dos grupos bromo do AM-03 pelo grupo acetato)*

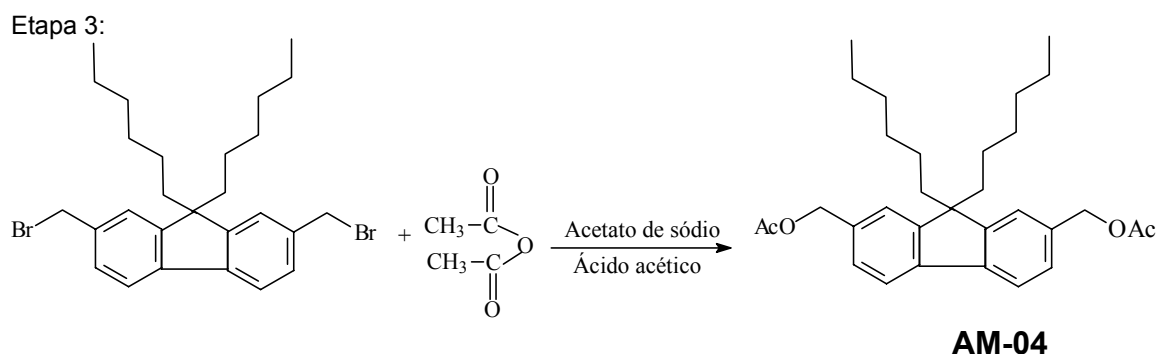


Figura 20 – Esquema de síntese do monômero AM 04

7,4 mmol do AM-03 foram misturados com 37 mmol de acetato de sódio, 22,2 mmol de anidrido acético e 40mL de ácido acético. O sistema ficou sob agitação a 90°C durante 24h.

Em seguida parte do ácido acético foi evaporada e o produto vertido sobre 100mL de água e extraído com acetato de etila. O solvente foi extraído por rotaevaporação. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica.

Rendimento: 70%. IV: $\nu_{C=O}$ 1747cm⁻¹, δ_{acetato} 1361cm⁻¹. RMN (ppm): ¹H: 7,3-7,75, 5,17, 2,15, 1,95, 1,1, 0,75, 0,6. ¹³C: 151, 140,05, 65,5, 55,5, 40, 32, 29, 23, 22, 21, 15.

3.2.1.2.4- Etapa 4: Síntese do [9,9-di-hexil-7-(hidroximetil)fluoren-2-il]metan-1-ol (Hidrólise dos grupos acetato da etapa anterior pelo grupo OH (AM-05))

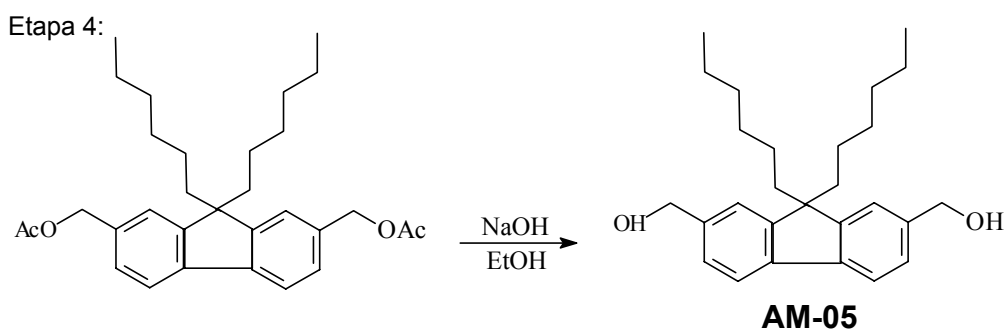


Figura 21 – Esquema de síntese do monômero AM 05

4,027 mmol do AM-04, 4,027 mmol de NaOH foram misturados em 50mL de etanol e a mistura permaneceu sob agitação durante 4h a 40°C.

Em seguida a mistura foi vertida sobre 100mL de água e a fase orgânica extraída com diclorometano. O solvente foi removido por rotaevaporação. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica. Rendimento: 95%. IV: ν_{OH} 3329 cm^{-1} , RMN (ppm): ^1H : 7,65, 7,35, 7,3, 4,8, 2,0, 1,6, 1,1, 0,8, 0,6. ^{13}C : 153, 142, 127, 122, 120, 67, 57, 40, 32,5, 28, 24, 22,5, 13.

3.2.1.2.5 - Etapa 5: Síntese do 9,9-di-hexilfluoreno-2,7-dicarbaldeído (Obtenção do monômero AM-06 através da oxidação da hidroxila de álcool da etapa anterior para aldeído)

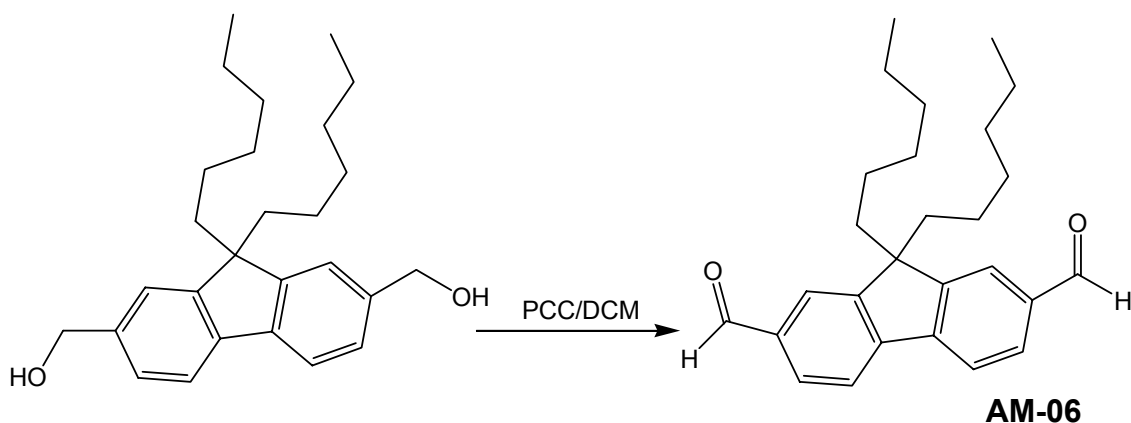


Figura 22 – Esquema de síntese do monômero AM 06

4,84 mmol do AM-05 foram dissolvidos em 50mL de diclorometano e resfriados a 0°C. 14,52 mol de clorocromato de piridina (PCC) foram lentamente adicionados. O sistema permaneceu sob agitação durante 40h.

Transcorrido este tempo foram adicionados 150mL de éter dietílico e o meio reacional permaneceu sob agitação por mais 30 minutos. Em seguida este material foi filtrado em sílica gel para retirar as substâncias inorgânicas.

A fase orgânica foi seca sob MgSO_4 , posteriormente filtrada e concentrada por rotaevaporação. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica.

Rendimento: 67%. IV: $\nu_{\text{C=O}}$ 1702cm^{-1} , $\delta_{\text{C-H}}$ 1389cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 2729cm^{-1} . RMN (ppm): ^1H : 11, 7,9, 7,4, 7,27, 2,1, 1,0, 0,75, 0,55. ^{13}C : 193, 170, 145, 137, 130, 122, 121, 57, 40, 32, 28, 24, 22, 13.

3.2.1.3. Síntese do monômero 3,6-Bis(cianometil)-9-hexilcarbazol (AM-09)

A obtenção do monômero AM-09 ocorreu em três etapas. Cada produto obtido foi caracterizado preliminarmente através de espectroscopia $\text{IV}^{22,23}$.

3.2.1.3.1. *Etapa 1: Síntese do 9-hexilcarbazol (Alquilação do carbazol (AM-07))*

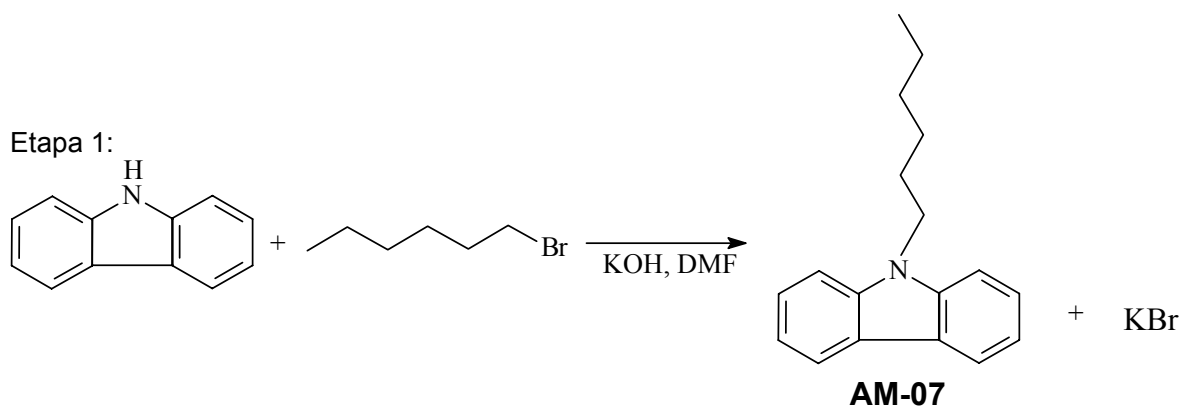


Figura 23 – Esquema de síntese do monômero AM 07

Em um balão foram colocados 59,88mmol de carbazol, 64,88mmol de brometo de hexila, 69,88mmol de KOH e 80mL de dimetilformamida seco. O sistema foi deixado em refluxo durante 48h.

Transcorrido este tempo, a mistura foi vertida sobre 200mL de água destilada e a fase orgânica extraída com diclorometano (CH_2Cl_2). A fase extraída foi seca com MgSO_4 anidro e posteriormente filtrada. O excesso de solvente foi retirado por rotaevaporação. O produto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica.

Rendimento: 64%. IV: $\nu_{\text{C-H}}$ alifático: $2950\text{-}2853\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-N}}$ terciária: 1371 e 1339cm^{-1} .

RMN (ppm): ^1H : 8,15, 7,46, 7,42, 7,22, 1,9, 1,3, 0,85. ^{13}C : 125, 123, 122, 118, 108, 100, 43, 32, 30, 26, 23, 14.

3.2.1.3.2. Etapa 2: Síntese do 3,6-Bis(bromometil)-9-hexilcarbazol
(Bromometilação do carbazol alquilado) (AM-08))

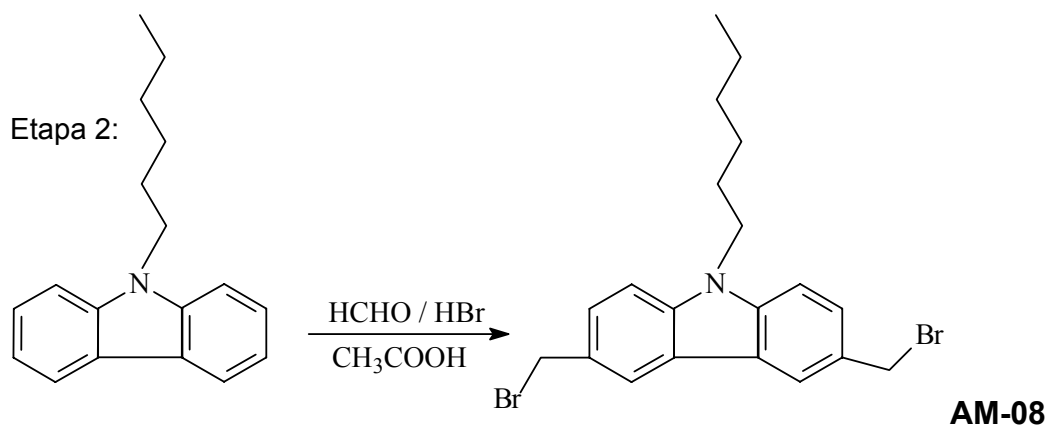


Figura 24 – Esquema de síntese do monômero AM 08

3,98mmol de AM-07 e 39,8mmol de unidade por mero de paraformaldeído foram colocados em um balão e purgados sob atmosfera de N_2 por 10 minutos. Posteriormente foram adicionados lentamente 5mL de solução de HBr 30% em ácido acético. Durante esta adição o sistema encontrava-se em banho de gelo a $0^\circ C$ e permaneceu nesta temperatura por mais 15 minutos sob agitação.

Em seguida o sistema permaneceu sob agitação à temperatura ambiente durante 21h. Transcorrido este tempo o sistema foi aquecido até $70^\circ C$ e mantido nestas condições durante 6h.

Ao término da reação, a mistura foi vertida sobre solução saturada de $NaHCO_3$ e a fase orgânica extraída com CH_2Cl_2 .

O solvente foi removido e o material seco em dessecador. O material obtido foi purificado em coluna cromatográfica de sílica. Rendimento: 20%. IV:

$\delta_{\text{CH}_2\text{-Br}}$ 1262 e 1408cm^{-1} . RMN (ppm): ^1H : 8,1, 7,4, 4,9, 1,8, 1,35, 0,9. ^{13}C : 131,8, 129,8, 125,5, 121,8, 121, 46,5, 34, 32, 31, 26, 22,5, 14.

3.2.1.3.3. Etapa 3: Síntese do 3,6-Bis(cianometil)-9-hexilcarbazol
(Cianometilação do carbazol alquilado (AM-09))

0,442mol de AM-08 e 0,884mol de KCN foram colocados em um balão e purgados sob atmosfera de N_2 por 5 minutos. Com o auxílio de uma seringa foram colocados: 10mL de tetrahidrofurano (THF) seco, 10mL de solução etanol/água (1:1) e 10mL de CH_2Cl_2 . O sistema ficou sob agitação e refluxo durante 72h. Transcorrido este tempo deixou-se o sistema atingir a temperatura ambiente, em seguida a mistura foi vertida sobre 100mL de H_2O e extraída com CH_2Cl_2 . O solvente foi removido por rotaevaporação e o material seco no dessecador. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica. Rendimento: 44%. IV: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2245cm^{-1} . RMN (ppm): ^1H : 8,1-7,3, 4,15, 3,9, 1,8, 1,3, 0,85. ^{13}C : 131,8, 130, 125,5, 122, 121, 46,5, 32, 31, 27, 26, 13.

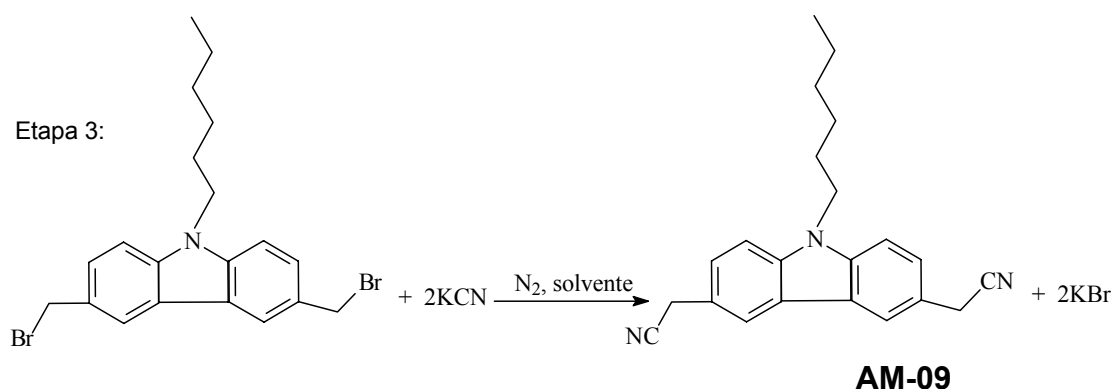


Figura 25 – Esquema de síntese do monômero AM 09

A mistura permaneceu sob atmosfera inerte e agitação magnética durante 24 horas.

Transcorrido este tempo, a mistura foi vertida para um copo de bequer. O precipitado amarelo foi obtido através da adição de 5mL de HCl 2% m/v. O precipitado foi lavado com etanol/água (3:1) para a remoção de sub-produtos como óxido de trifenilfosfina e NaCl. Em seguida o material foi seco em dessacador sob vácuo.

O produto foi caracterizado por espectros de IV, UV-Vis , fluorescência e RMN.

RMN (ppm): ^1H : 6,7, 7,5, 7,01, 6,98, 3,88, 4,03, 1,74, 1,46, 1,36. ^{13}C : 132,70, 103,81, 153,65, 137,30, 128,78, 127,47, 136,5, 126,71, 56,15, 73,57, 30,07, 25,80, 29,39.

3.3.1.1.1. Isomerização do polímero poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)] (LaPPS 08)

Uma solução de 0,81g do polímero e 1,6mg de iodo em 50mL de tolueno foi mantida sob refluxo, agitação magnética, atmosfera de N_2 e ausência de luz durante 4 horas. O tolueno foi removido através do rotaevaporador e o produto foi armazenado em dessecador sob vácuo^{1,4}.

Espectros no IV foram analisados.

3.3.1.2. Síntese do poli(azometino) Poli[oxiooctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-6-fenil-1,3,5-triazina-2,4-nitrilometilidina] (LaPPS 09)

A Figura 27 ilustra o esquema de síntese para a obtenção do poliazometino LaPPS 09 via policondensação entre uma diamina e um dialdeído.

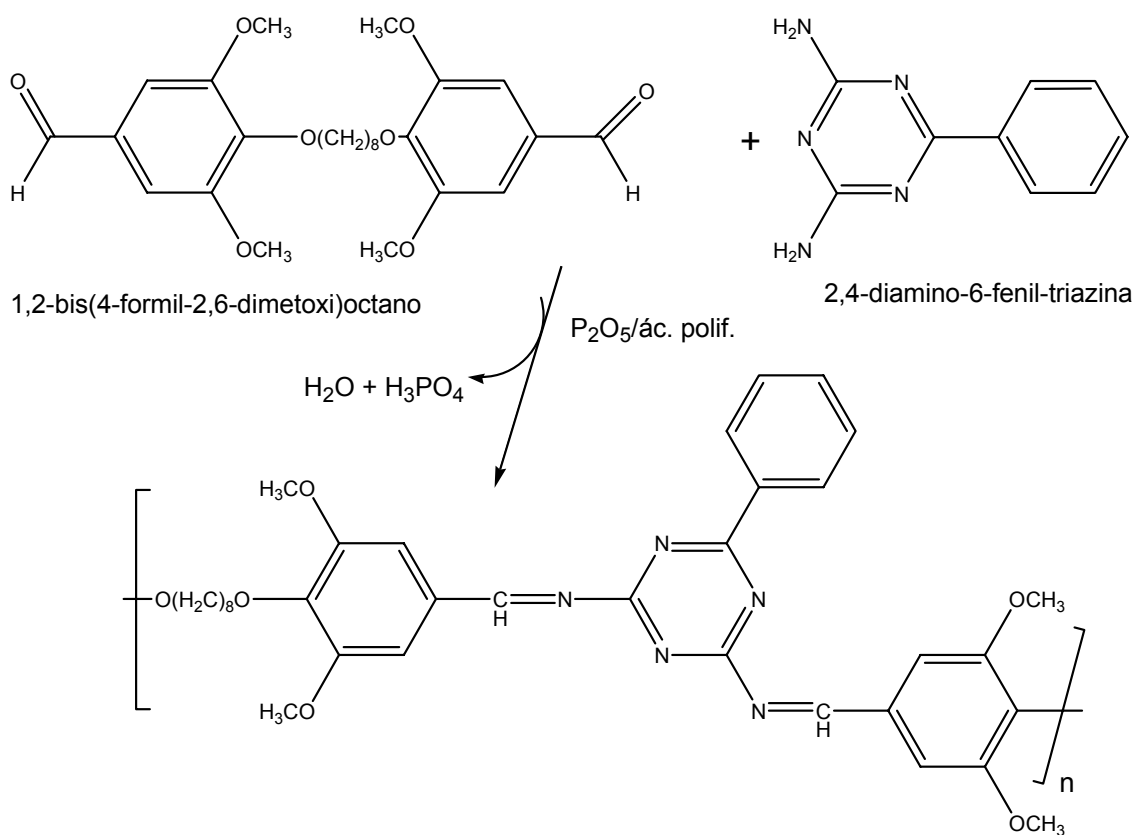


Figura 27 - Esquema de síntese do copolímero LaPPS 09.

Em um balão de três bocas foram colocados 2g de dialdeído (AM 01) (4,2mmol), 0,790g (4,2mmol) de 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazina (guanina), 4mL de ácido polifosfórico e 9g de pentóxido de fósforo. Em atmosfera inerte,

foram adicionados 40mL de DMSO. A mistura permaneceu sob agitação magnética e banho de óleo a 100°C durante 24 horas.

Em seguida a mistura foi vertida em 3L de solução de água destilada a 5% em peso de K_2CO_3 m/v para precipitação. O material ficou sob agitação durante 1h, e após filtração o sólido obtido foi lavado com água. O material foi seco em dessecador sob vácuo⁴²⁻⁴⁴.

Espectros no UV-Vis, IV e espectroscopia de fluorescência foram registrados.

IV: $\nu_{C=N}$ 1681 cm^{-1} , ν_{C-H} 2931 cm^{-1} , ν_{C-O-C} 1235 cm^{-1} .

3.3.1.3. Síntese do poli(azometino) Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-9,10-fenantrilenonitrilo-metilidina)] (LaPPS 19)

A Figura 28 ilustra o esquema de síntese para a obtenção do poliazometino LaPPS 19 via policondensação entre uma diamina e um dialdeído⁴²⁻⁴⁴.

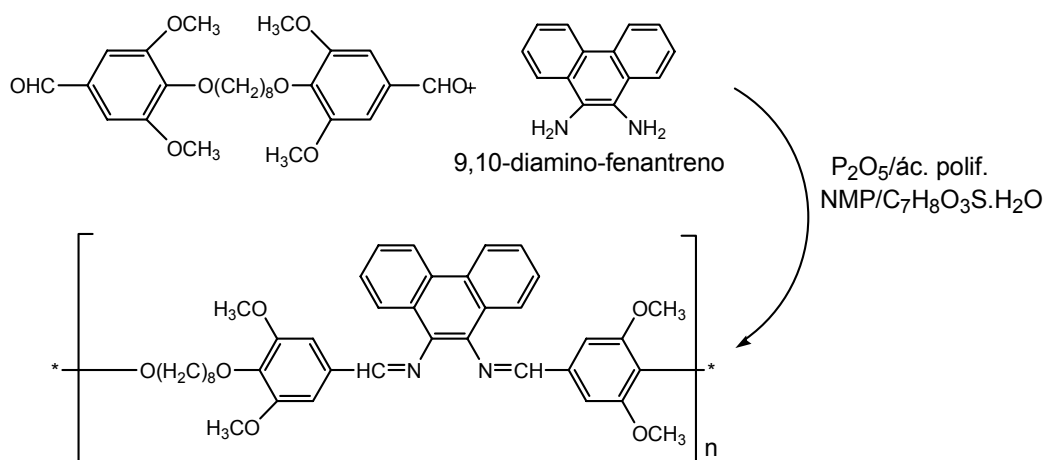


Figura 28 - Esquema de síntese do copolímero LaPPS 19.

Em um balão de 3 bocas foram colocados 32mg (0,14mmol) de 9,10-diamino-fenantreno, 0,3mL de ácido polifosfórico, 50mg de pentóxido de fósforo, 50mg de tolueno sulfônico ácido e 10mL de solvente N-metil-pirrolidona (NMP). Esta mistura foi mantida sob atmosfera inerte sob agitação magnética e aquecimento até refluxo.

Transcorridos 30 minutos 68mg (0,14mmol) do dialdeído (AM 01) foram adicionados. A mistura permaneceu sob agitação magnética e banho de óleo a 110°C durante 96 horas.

Em seguida a mistura foi vertida em 0,5L de solução de K₂CO₃ 5% m/v para precipitação. O material ficou sob agitação durante 1h. O material foi filtrado e o sólido obtido lavado com água. O material foi seco em dessecador sob vácuo.

Espectros no IV, UV-Vis e espectroscopia de fluorescência foram registrados.

IV: $\nu_{C=N}$ 1686cm⁻¹, $\nu_{C=C \text{ arom.}}$ 1632, 1585, 1562, 1500cm⁻¹, δ_{C-H} 1117, 830cm⁻¹.

RMN (ppm): ¹H: 7,11, 7,26, 6,70, 6,72, 9,85, 4,06, 1,99, 1,45, 1,36, 3,90. ¹³C: 56,25, 153,91, 137,47, 153,65, 103,72, 132,71, 126,37, 126,29, 127,30, 129,32, 73,43, 30,08, 25,76, 29,46.

3.3.1.4. *Poli(9,9'-dihexilfluoren-2,7-etenileno-3,6-cianometileno-9-hexil-carbazol) (LaPPS 21)*

A Figura 29 apresenta o esquema de síntese da obtenção do copolímero LaPPS 21 via reação Knoevenagel utilizando um dialdeído e um dicianometila^{5,25,45}.

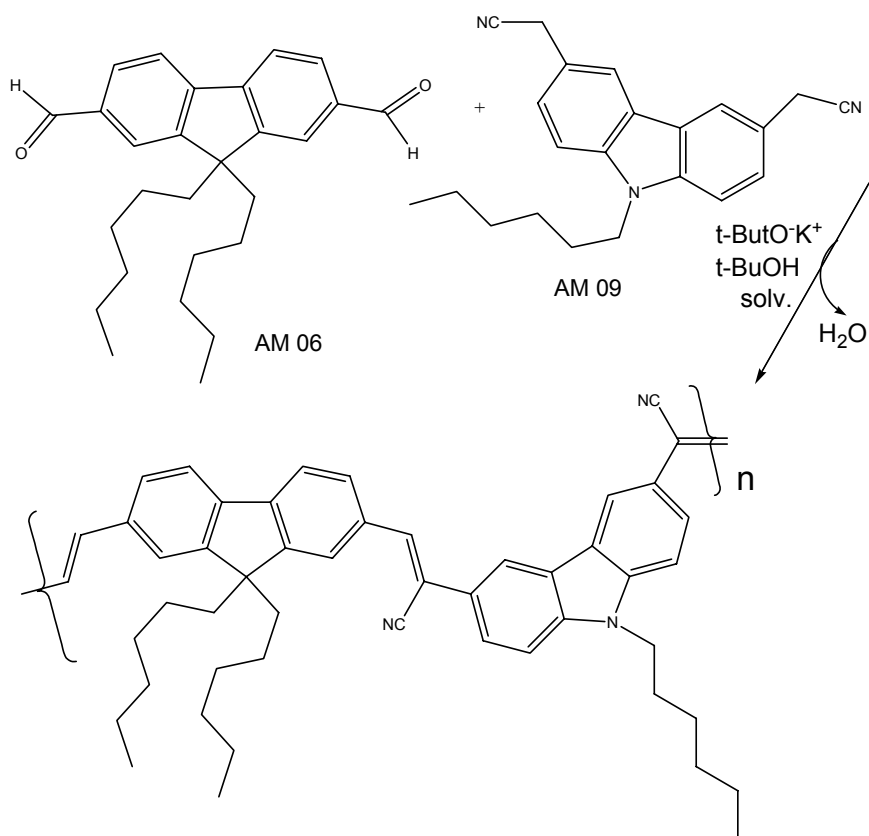


Figura 29 - Esquema de síntese do copolímero LaPPS 21

Em um balão foram colocados 0,0725g (0,2mmol) de AM-09 e 0,0820g (0,2mmol) de AM-06 e, mantidos sob atmosfera de N₂ durante 5 minutos. Sobre os sólidos foi adicionada uma mistura de 5mL de THF e 0,5mL de terc-butanol. À mistura foi adicionada lentamente uma solução contendo 0,0510g (0,45mmol) de terc-butoxido de potássio em 10mL de THF.

A reação permaneceu sob agitação à temperatura ambiente ($\cong 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 24h.

Transcorrido este tempo, o material foi precipitado em hexano e posteriormente lavado 5 vezes com água destilada.

O material foi seco em dessecador sob vácuo.

Espectros no IV, UV-Vis, fluorescência e RMN foram registrados.

IV: ν_{CN} 2169cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ olefina trissubstituída $1668, 806\text{cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}}$ olefínico 1418cm^{-1} .

RMN (ppm): ^1H : 8,3-7,0, 4,65, 2,2, 2,0, 1,55, 1,25, 1,05, 0,85, 0,7.

3.3.1.5. *Poli[oxiooctileneoxi-(2,6-dimetoxi-4-etenileno-3-cianometileno-9-hexilcarbazol-6-cianometileno-1-etenileno-3,5-dimetoxi-4-etenileno)] (LaPPS 22)*

A Figura 30 apresenta o esquema de síntese da obtenção do copolímero LaPPS 22 via reação Knoevenagel utilizando um dialdeído e um dicianometila^{5,25,45}.

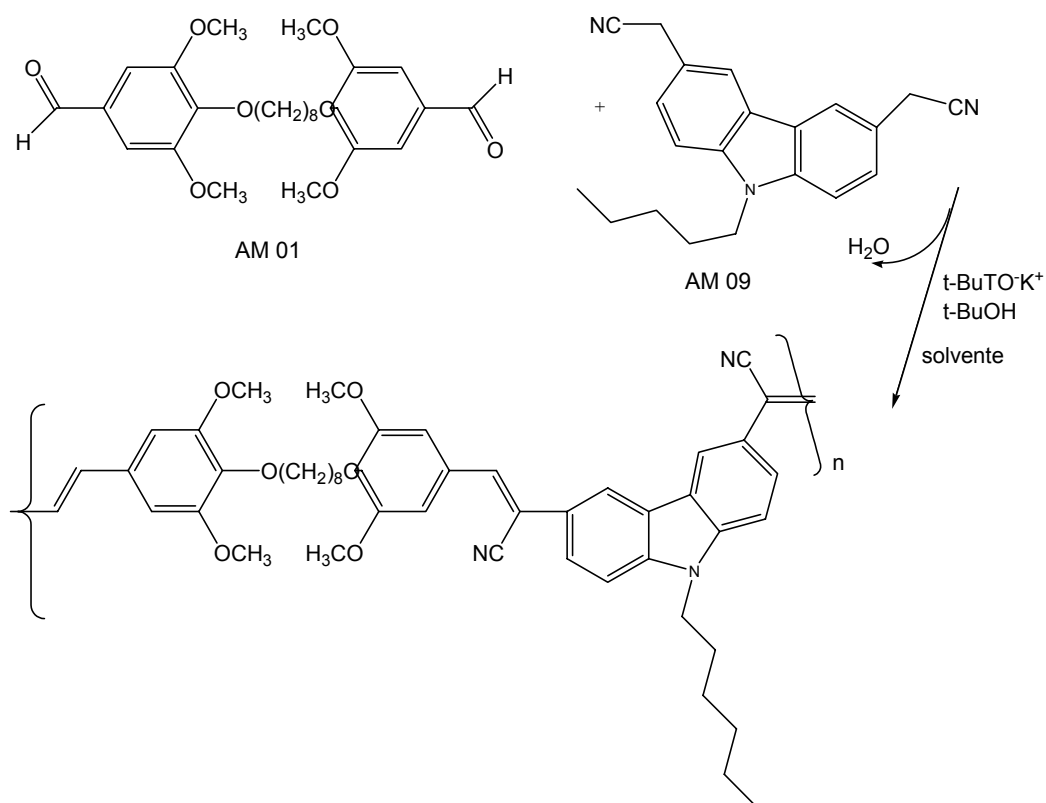


Figura 30 - Esquema de síntese do copolímero LaPPS 22.

Em um balão foram colocados 0,070g (0,2mmol) de AM-09 e 0,1008g (0,2mmol) de AM-01 e mantidos sob atmosfera de N₂ durante 5 minutos. Sobre os sólidos foi adicionada uma mistura de 5mL de THF e 0,5mL de terc-butanol. À mistura foi adicionada lentamente uma solução contendo 0,0472g (0,42mmol) de terc-butóxido de potássio em 10mL de THF.

A reação permaneceu sob agitação à temperatura ambiente ($\cong$ 25 °C) durante 24h.

Transcorrido este tempo, o material foi precipitado em metanol e posteriormente lavado 5 vezes com água destilada.

O material foi seco em dessecador sob vácuo.

Espectros no IV, UV-Vis, de fluorescência e de RMN foram registrados.

IV: $\nu_{C=C}$ olefina trissubstituída 820, 1688cm⁻¹, δ_{C-H} olefínico 1419cm⁻¹. RMN (ppm): ¹H: 7,64, 7,52, 7,26, 7,12, 4,1, 3,8, 1,8-1,3.

3.4. CONSTRUÇÃO DOS DIODOS

A construção dos dispositivos PLED's de dupla camada com configuração ITO/PEDOT:PSS/Polímero/Ca/Al foi feita da seguinte maneira:

As placas de ITO foram limpas em banho de ultra-som com água e acetona. A camada injetora de buracos de PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(4-estirenosulfonato)) foi depositada por rotação sobre a camada de ITO a partir de uma dispersão em água e seca a 100°C por duas horas sob vácuo. Uma camada fina dos polímeros foi depositada por rotação a partir de soluções em clorofórmio sobre a camada de PEDOT:PSS sob atmosfera de nitrogênio. Uma camada de 400nm de cálcio como injetora de

electrons foi depositada sobre a camada polimérica por evaporação a vácuo sob pressão de 2×10^{-6} Torr resultando em uma área de 6 mm^2 , seguida por uma camada de proteção de alumínio. A espessura da camada emissora situou-se em torno de 100 nm .

Os dispositivos dos LaPPS 21 e 22 foram construídos nos Laboratórios do Prof. Karasz da Universidade de Massachusetts, Amherst, EUA. O dispositivo do LaPPS 08 foi construído no Laboratório GOOD (Group of Organic Optoelectronic Devices) do Departamento de Física da UFPR.

3.5. MÉTODOS DE ANÁLISES

3.5.1. Determinação da massa molar

Foi utilizado um cromatógrafo Waters de permeação em gel equipado com duas colunas HR4E e HR5E de poliestireno e uma bomba modelo 1500. O solvente utilizado foi o DMF, em um fluxo de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$, a 27° C sendo as colunas conectadas a um detector duplo (UV, índice de refração) e a calibração foi baseada nos padrões de poliestireno.

3.5.2. Espectroscopias de absorção e de fluorescência

Um espectrômetro UV-Vis modelo Shimadzu NIR 3101 foi usado para as medidas de absorção. As espectroscopias de fluorescência foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro ISS-PC1 operando com uma lâmpada de 300 W de Xe, com comprimentos de ondas de excitação $\varpi_{exc} =$

27027 cm^{-1} ($\lambda_{\text{exc.}}$ 370 nm), coletando a emissão de $\varpi_{\text{em}} = 18000 \text{ cm}^{-1}$ até 26000 cm^{-1} (560-400 nm). Adicionalmente, espectros de excitação também foram obtidos $\varpi_{\text{exc}} = 33333$ até 20000 cm^{-1} (300-500 nm) com $\varpi_{\text{em}} = 22831 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{em.}}$ 438 nm). Os espectros de emissão e de excitação foram realizados em uma cubeta de base triangular, a qual é recomendada quando soluções concentradas são analisadas para minimizar o efeito de filtro interno. As medidas de decaimento fluorescente foram realizadas no Laboratório da Profa Teresa Atvars no Instituto de Química da UNICAMP.

O decaimento fluorescente dinâmico, em temperatura ambiente, foi obtido por um contador de um único fóton (Edinburgh Analytical nF900 system) operando com uma lâmpada de hidrogênio pulsado em uma razão de repetição de 40kHz. O número de onda de excitação foi coincidente com o pico de excitação $\varpi_{\text{exc}} = 27027 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc.}}$ 370nm) para a absorção do bloco cromofórico. O número de onda de emissão para os resultados coletados foi da fluorescência máxima $\varpi_{\text{em}} = 24096 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{em.}}$ 415 nm) para o bloco cromofórico. As soluções foram degassadas e mantidas em um tubo de quartzo selado. A ferramenta responsável para determinar todas as medidas usou o Ludox[®] como espalhador. Contagens inferiores a 10^4 foram coletadas em um canal de pico. A deconvolução do pulso da lâmpada foi realizada por uma rotina dos mínimos quadrados não-linear usando o software da Edinburg. O melhor ajuste ocorre quando o χ^2 é concluído em 1 e a distribuição dos resíduos é aleatória.

3.5.3. IV e RMN de ^1H e ^{13}C

Os monômeros e os polímeros foram caracterizados por IV e por RMN e os dados foram comparados com a literatura. Amostras para o IR foram preparadas em pastilhas de KBr. Os espectros foram feitos em um espectrofotômetro Bomem MB 100 FTIR , em uma janela espectral de 600-4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} , e 16 scans.

Foram usados um RMN Brücker 400 MHz Advance com ^{13}C em 100 MHz e ^1H em 400 MHz ou um AC 200 MHz Brücker com ^{13}C em 50 MHz e ^1H em 200 MHz. Os solventes utilizados nos experimentos de RMN foram CDCl_3 e DMSO deuterado e TMS como um padrão interno.

3.5.4. DSC e TGA

As análises térmicas foram realizadas no LACTEC (Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento). Para as medias de DSC foi utilizado o equipamento A 204 F1 Netzsch e para as medidas de TGA modelo 209 Netzsch.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÕES DOS MONÔMEROS

4.1.1. Síntese do monômero 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxi)octano (AM-01)

A reação da síntese do AM-01 é uma reação de substituição nucleofílica a qual está mostrada a seguir (Figura 31). Pode-se observar que há formação de ácido bromídrico durante a reação sendo que, a base carbonato de potássio além de atuar como nucleófilo também foi utilizado para neutralizar este ácido à medida que o mesmo fosse sendo formado.

Este monômero foi escolhido por apresentar um espaçador, ou seja, oito carbonos alifáticos, com o objetivo de aumentar a solubilidade dos polímeros.

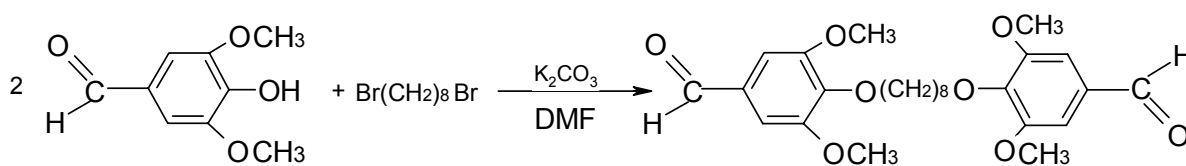


Figura 31 - Esquema da síntese do AM-01

O AM-01 foi caracterizado primeiramente através da análise térmica DSC para determinar o ponto de fusão e verificar sua pureza. Após esta verificação, registraram-se espectros de IV e RMN para caracterização estrutural.

4.1.1.1. Caracterização através de DSC

A análise do DSC do AM-01 (Figura 32) apresentou um pico endotérmico em 87,6°C correspondente à fusão do composto. A ausência de outros picos e o aspecto estreito da transição sugerem a pureza do monômero.

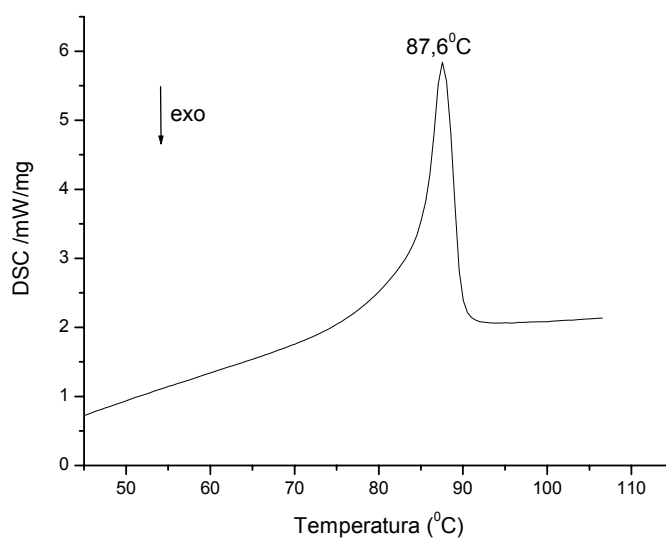


Figura 32 - Análise térmica DSC do AM-01

4.1.1.2. Caracterização por análise elementar (CHN)

A Tabela 4 mostra os resultados das caracterizações complementares através da análise elementar(CHN) e RMN de próton e carbono (Tabela 6).

Os valores obtidos experimentalmente estão próximos do valor teórico, apresentando uma diferença entre 0,1 e 0,2%.

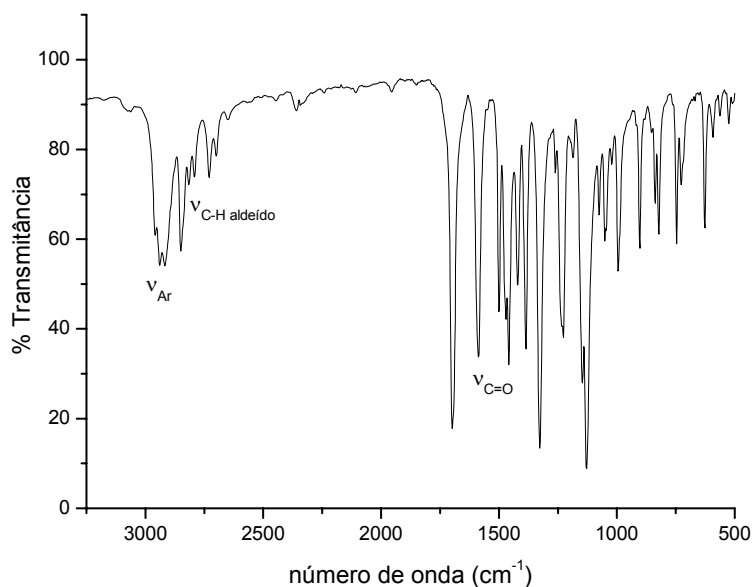
A presença de nitrogênio na amostra refere-se ao solvente dimetilformamida residual, o qual foi utilizado na síntese do composto.

Tabela 4- Análise elementar do monômero AM-01 obtido:

Elementos	Valores teóricos(%)	Valores Experimentais (%)
C	65,8	65,71
H	7,17	7,23
N	-	0,27

4.1.1.3. Caracterização por espectroscopia infravermelho do AM-01

A caracterização por espectroscopia no infravermelho foi feita através da determinação da presença de um pico intenso em 1692cm^{-1} característico do estiramento vibracional de C=O de aldeído e um dubleto em 2815 cm^{-1} e 2791cm^{-1} referente ao estiramento C-H desta função (Figura 33).

**Figura 33** - Espectro infravermelho do AM-01

A ausência de picos na região de 3300cm^{-1} sugere a formação do monômero AM-01, já que o material de partida da síntese, o seringaldeído, apresenta o grupamento OH da função fenol, que aparece nesta região.

Os picos observados em aproximadamente 2730 cm^{-1} e 2699cm^{-1} correspondem a energia de Fermi do anel aromático.

A Tabela 5 ilustra as frequências com os grupos característicos referentes ao espectro de infravermelho do AM-01 (dialdeído) (Figura 33).

Tabela 5 - Frequências de grupos característicos obtidos do espectro infravermelho do dialdeído AM 01⁴⁶.

Frequências (cm^{-1})	Assinalamentos
1470	δCH_2 (deformação angular simétrica no plano)
1046	$\delta\text{C-H}$ (deformação angular simétrica no plano)
747	$\delta\text{C-H}$ (deformação angular simétrica fora do plano)
1583, 1495, 1458	$\nu\text{C-C}$ (deformação axial C-C do anel aromático)
1245	$\nu\text{C-O-C}$ (deformação axial antisimétrica)
2962, 2942, 2917, 2851	$\nu\text{C-H}$ (deformação axial de C-H alifático)
2730, 2699	Energia de Fermi do anel aromático
1697	$\nu\text{C=O}$ (deformação axial de C=O conjugado)
2845, 2791	$\nu\text{C-H}$ (deformação axial de C-H de aldeído)

4.1.1.4. *Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e RMN ^{13}C)*

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C estão mostrados na Figura 34 e os assinalamentos na Tabela 6. Os resultados confirmam a estrutura proposta e estão de acordo com a literatura.^{1,14}

Tabela 6- Espectros de RMN ^1H e ^{13}C do AM-01 em solução de CDCl_3

AM-01			
RMN ^1H (δ_{ppm})		RMN ^{13}C (δ_{ppm})	
H(Ca)	9,85	C(Ca)	191,04
H(2,6)	7,28	C(A1)	131,52
H(M3,5)	3,89	C(A2,6)	106,77
H(X1)	4,07	C(A3,5)	154,07
H(X2)	1,75	C(A4)	143,29
H(X3)	1,46	C(M3,5)	56,22
5H(X4)	1,36	C(X1)	74,00
		C(X2)	30,00
		C(X3)	25,00
		C(X4)	29,00

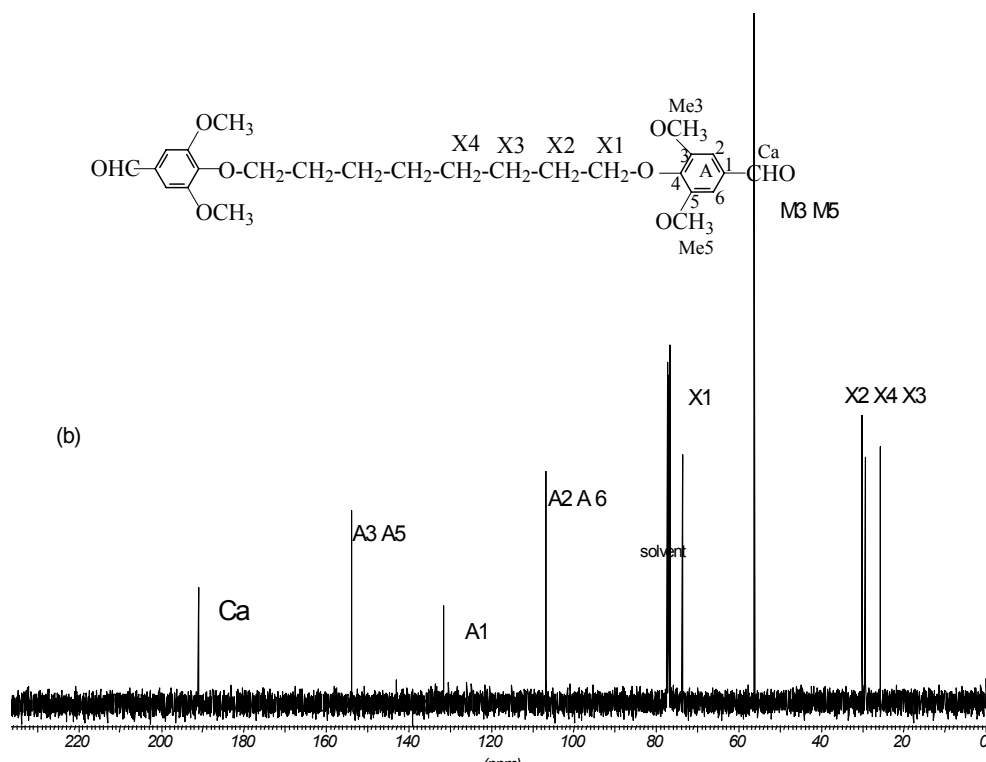
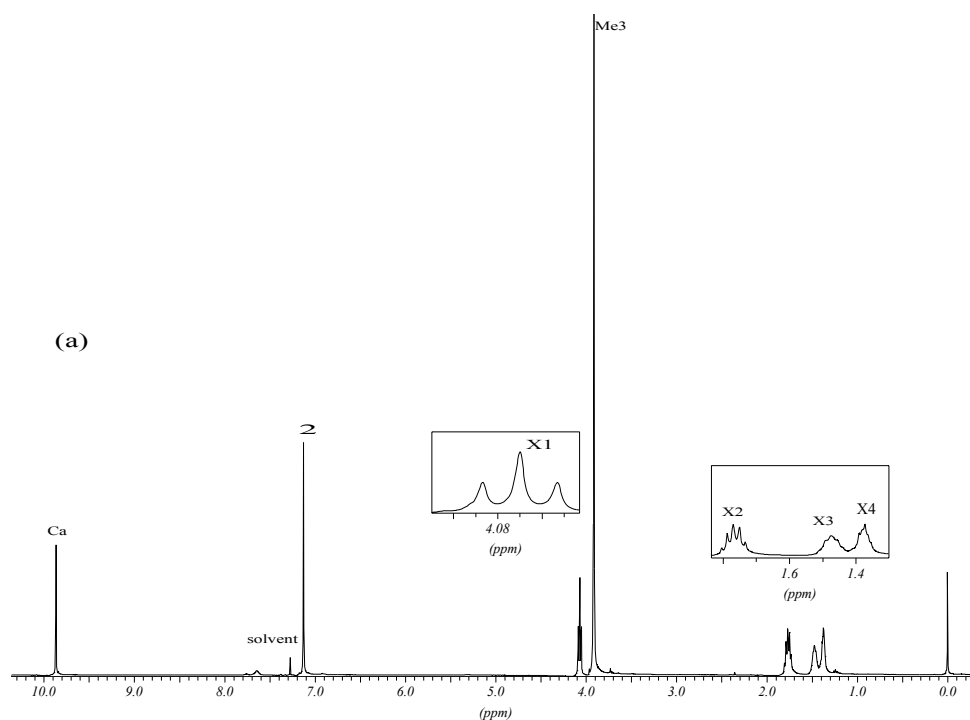


Figura 34- RMN de (a)¹H e (b) ¹³C do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxi)octano (AM-01)

4.1.2. Síntese do monômero 9,9-di-*n*-hexilfluoreno (AM-02)

A reação de alquilação do fluoreno trata-se de uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem, conforme esquema apresentado na Figura 35.

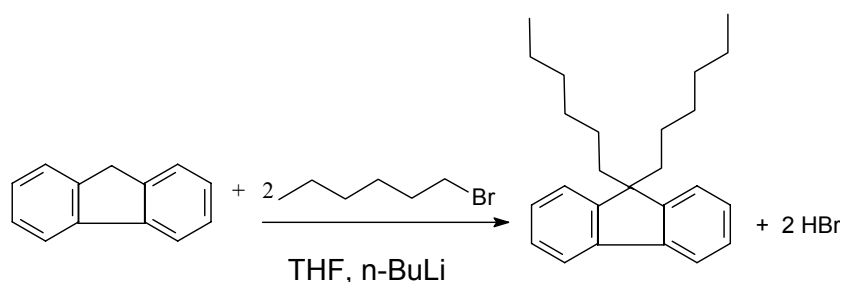


Figura 35 – Esquema de síntese do AM-02

4.1.2.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

A confirmação da alquilação pode ser claramente observada através do aparecimento de novas bandas (Figura 36) na região 2951cm^{-1} e 2928cm^{-1} correspondentes à deformação axial $\nu_{\text{C-H}}$ anti-simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 alquílicos correspondentes, respectivamente.

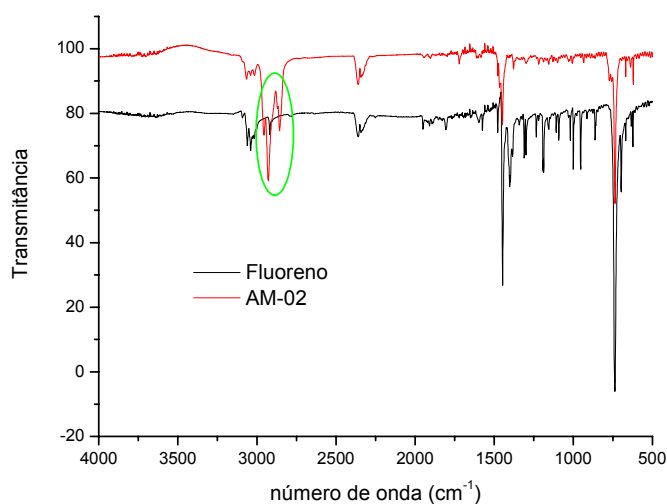


Figura 36- Espectros de infravermelho do fluoreno e AM-02 em pastilha de KBr

4.1.2.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

A Figura 37 mostra os espectros de RMN que confirmam a obtenção do AM-02.

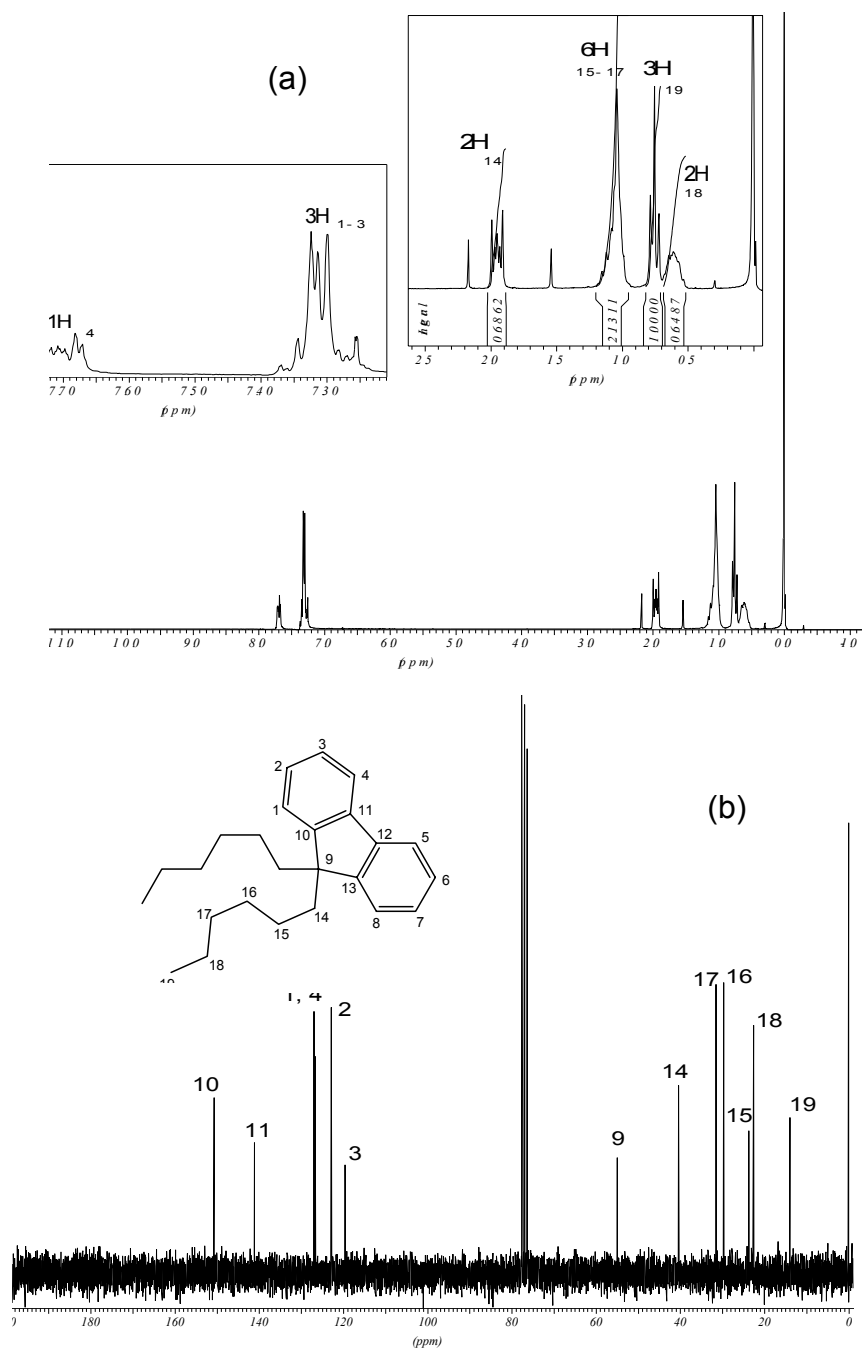


Figura 37 – (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM-02

4.1.3. Síntese do monômero 2,7-bis(bromometil)-9,9-di-n-hexilfluoreno (AM-03)

A reação de bromometilação do fluoreno alquilado trata-se de uma reação de substituição eletrofílica conforme esquema apresentado na Figura 38.

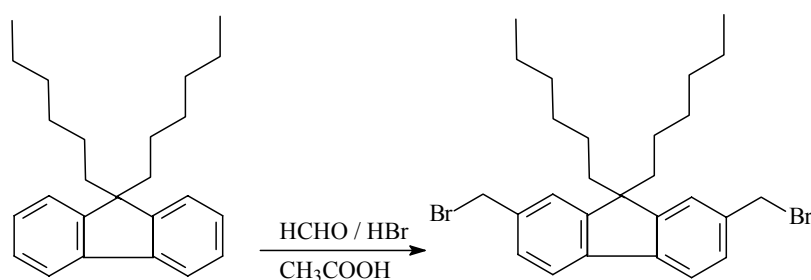


Figura 38 – Esquema de síntese do AM-03

4.1.3.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

O **AM-03** apresenta uma banda fraca na região de $3000\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento $\nu_{\text{C-H}}$ de CH_2 ligado ao halogênio (Figura 39). Esta banda não foi claramente observada nesta região pois está encoberta pelas bandas de estiramentos $\nu_{\text{C-H}}$ dos grupos CH_2 , CH_3 alquílicos. Sendo assim, foram assinaladas duas outras regiões do espectro que podem caracterizar este produto através das seguintes bandas: em 1414 cm^{-1} tem-se um alargamento da banda de deformação angular referente ao CH_2Br e em 1206 cm^{-1} observa-se a deformação angular simétrica fora do plano do mesmo grupo.

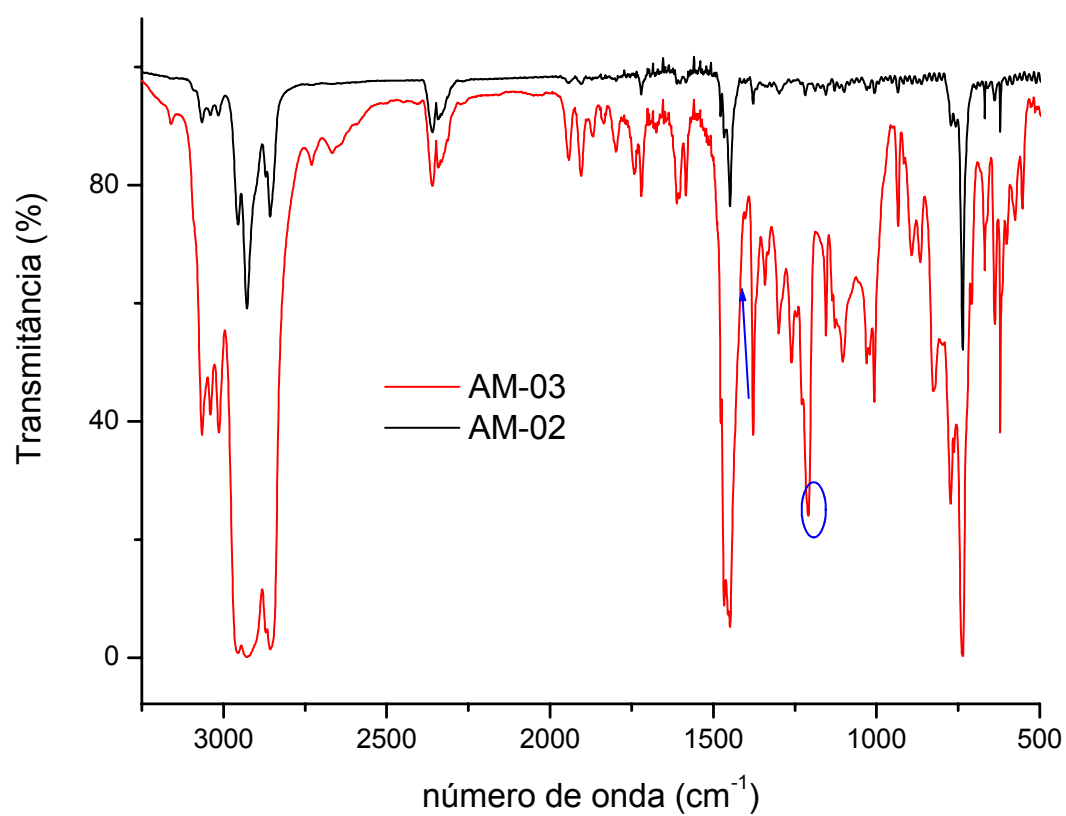


Figura 39 - Espectros de infravermelho do AM-02 e AM-03. (Pastilha de KBr)

4.1.3.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (^1H e ^{13}C)

A Figura 40 apresenta os espectros de RMN correspondentes ao intermediário AM-03.

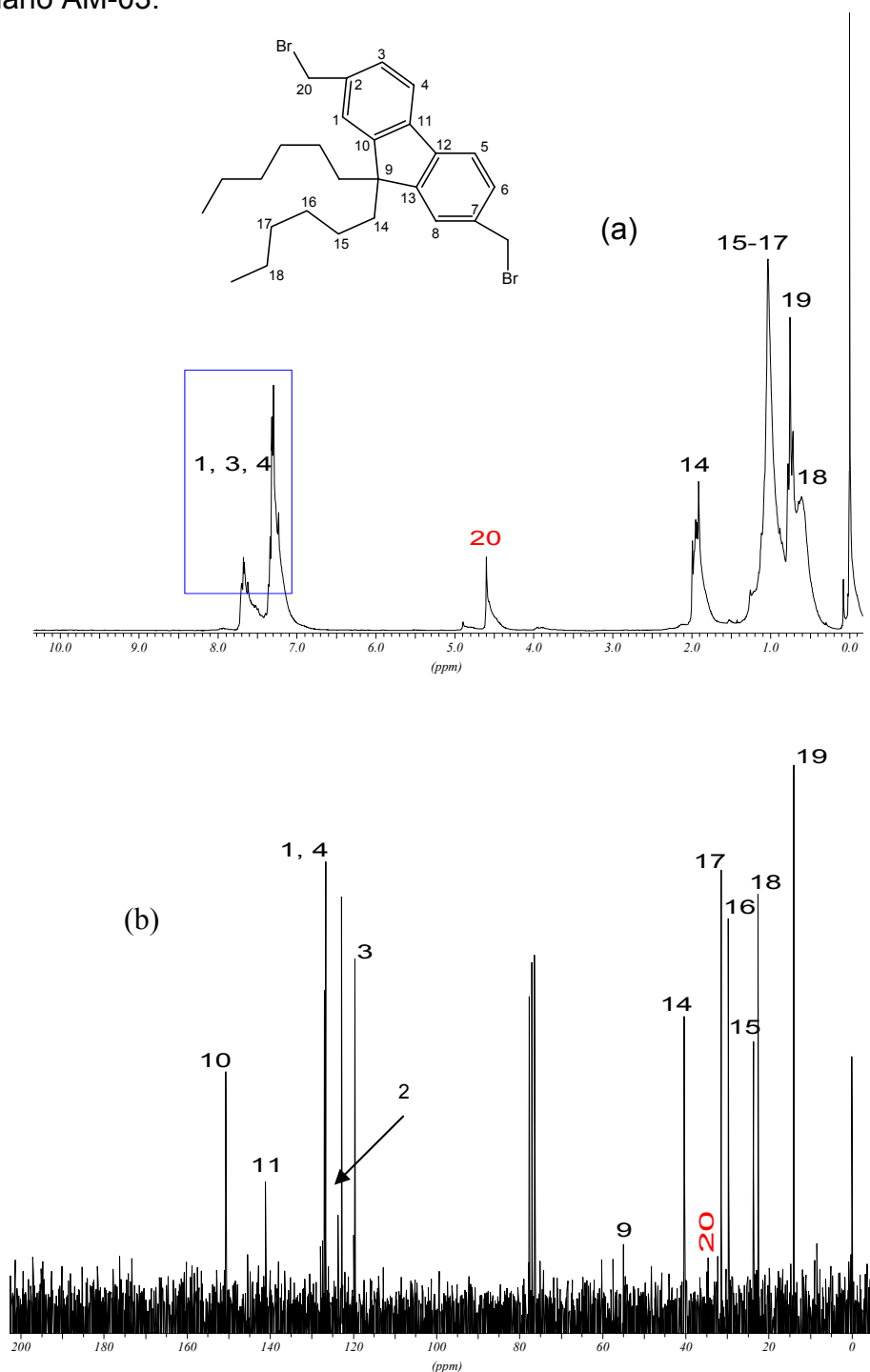


Figura 40 – (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM-03

4.1.4. Síntese do monômero 7-(acetiloximetil)-9,9-di-n-hexilfluoren-2-il] metil acetato (AM-04)

A preparação do intermediário AM-04 trata-se de uma reação de substituição nucleofílica de primeira ordem, conforme esquema da Figura 41.

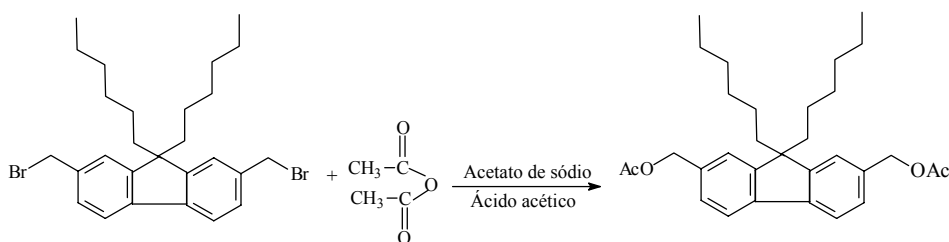


Figura 41 – Esquema de síntese do AM-04

4.1.4.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

O produto **AM-04** foi caracterizado principalmente pelo aparecimento da banda em 1747cm^{-1} referente à deformação axial de C=O (Figura 42). A banda de deformação angular simétrica do acetato é observada em 1361cm^{-1} . Comparando-se os espectros do composto bromometilado com o acetilmetilado, verificou-se o desaparecimento da banda em 1206cm^{-1} referente à deformação angular do CH₂Br e o aparecimento de uma banda em 1225cm^{-1} a qual corresponde a deformação axial de CC(=O).

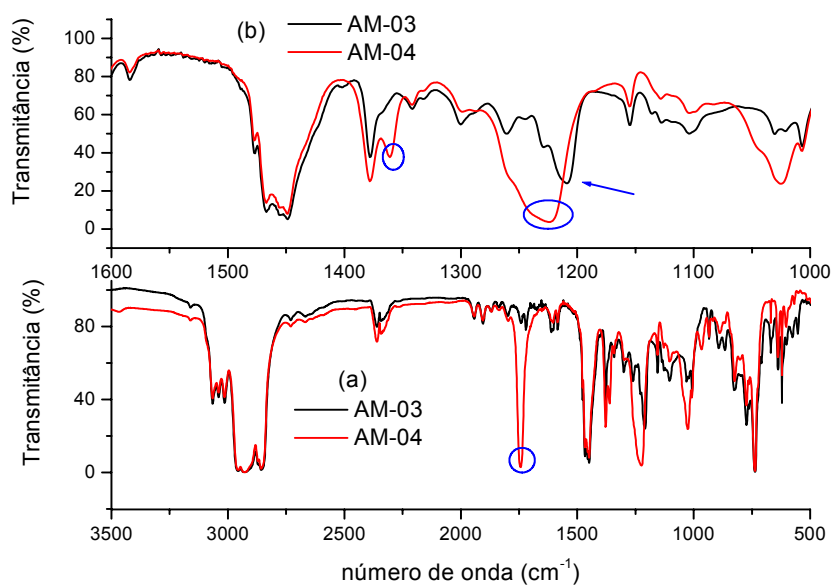


Figura 42 - Espectros de infravermelho do AM-03 e AM-04: (a) espectro completo (b) região ampliada do espectro, em pastilha de KBr

4.1.4.2. *Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)*

A Figura 43 apresenta os espectros de RMN correspondentes ao intermediário AM-04.

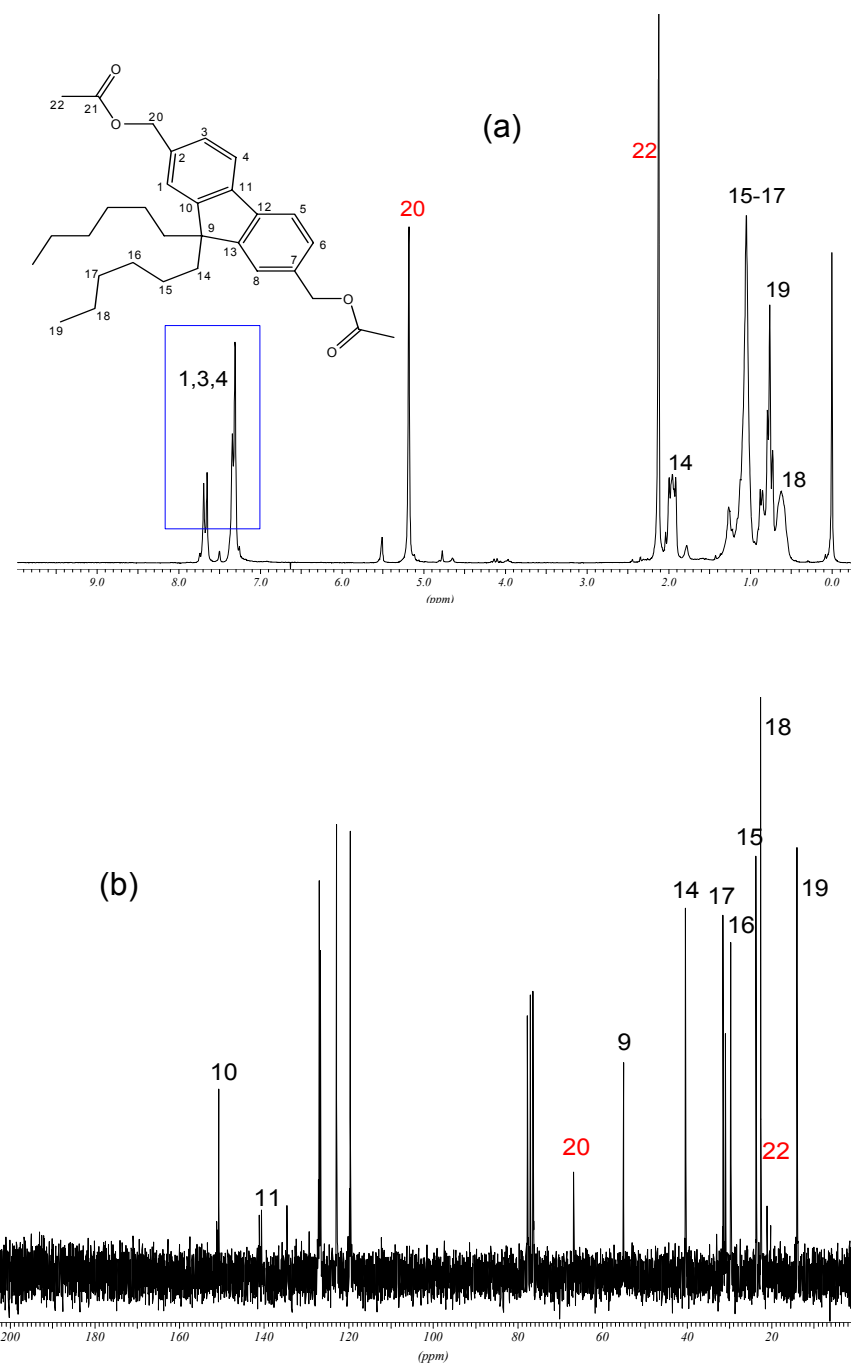


Figura 43– (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM-04

4.1.5. Síntese do monômero [9,9-di-hexil-7-(hidroximetil)fluore-2-il]metan-1-ol (AM-05)

O intermediário AM-05 foi obtido por meio de substituição nucleofílica de primeira ordem, conforme Figura 44.

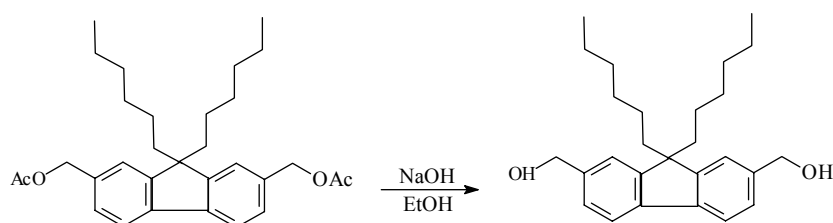


Figura 44 – Esquema de síntese do AM-05

4.1.5.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

O produto **AM-05** (Figura 45) caracterizou-se pelo aparecimento da banda de deformação axial de OH em 3329cm^{-1} e o desaparecimento da bandas da carbonila em 1747cm^{-1} e da deformação axial $\text{CC}(=\text{O})$ em 1225cm^{-1} confirmando a obtenção da estrutura desejada.

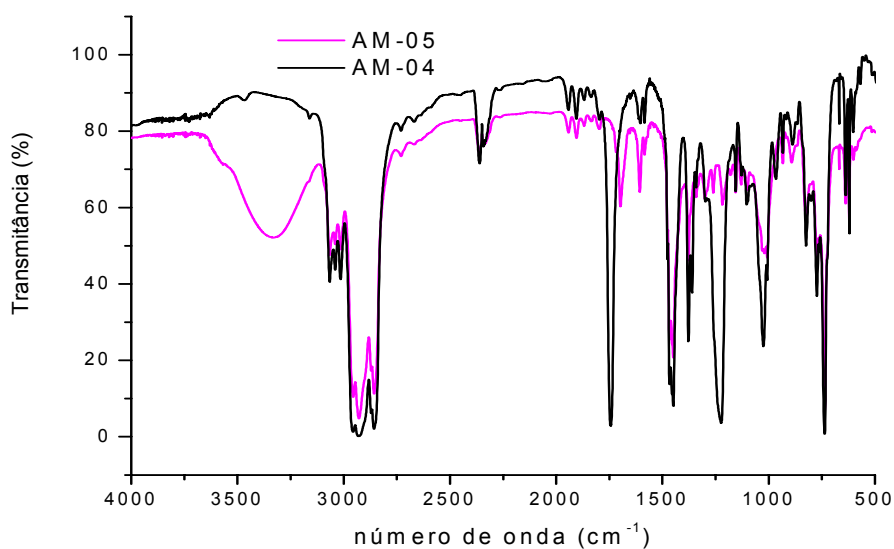


Figura 45- Espectros de infravermelho do AM-04 e AM-05. (Pastilha de KBr)

4.1.5.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

A Figura 46 apresenta os espectros de RMN correspondentes ao intermediário AM-05.

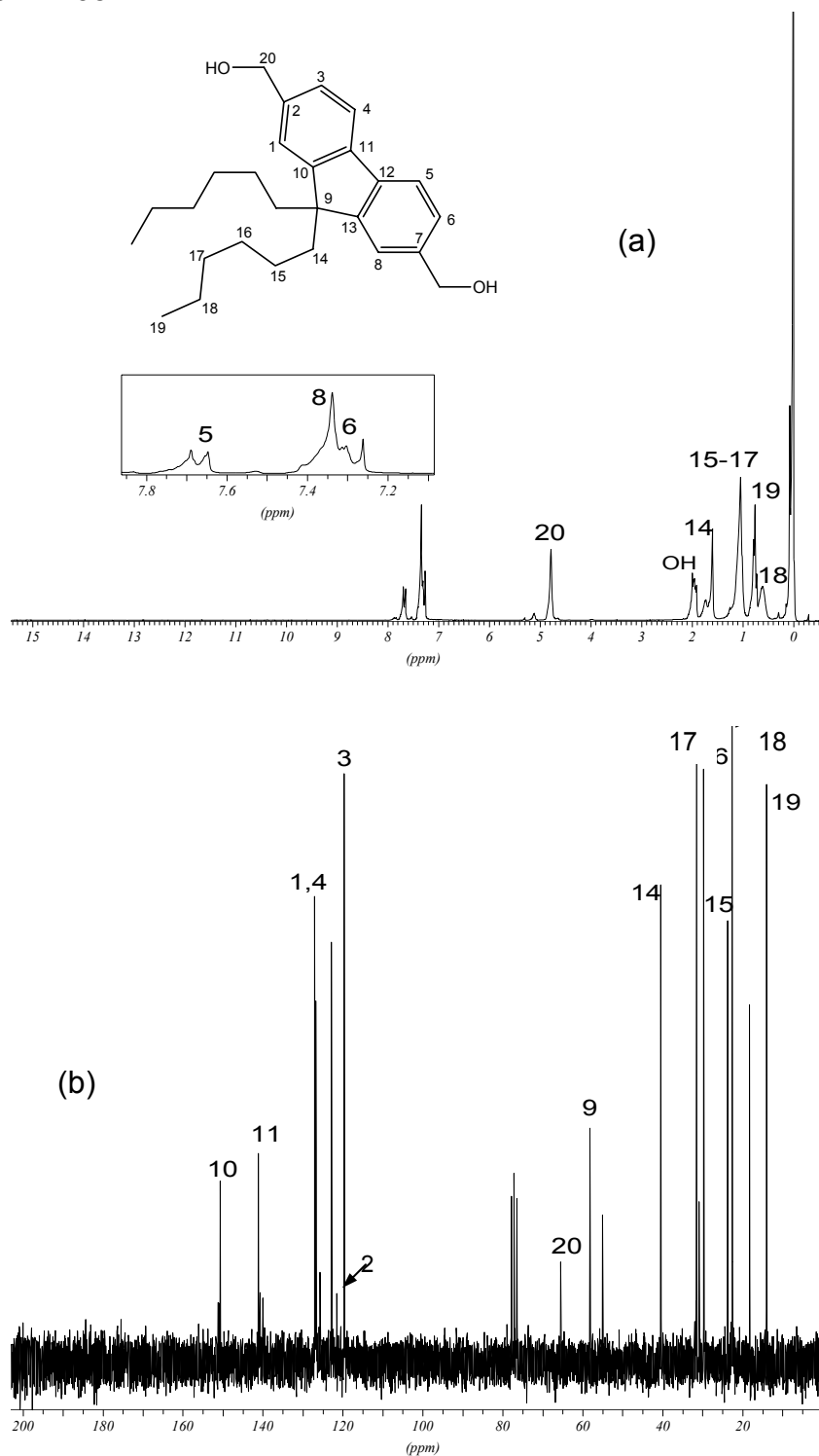


Figura 46 – (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM-05

4.1.6. Síntese do monômero 9,9-di-*n*-hexilfluoreno-2,7-dicarbaldeído (AM-06)

O monômero AM-06 foi obtido conforme equação apresentada na Figura 47, por meio de uma reação de oxidação utilizando como agente oxidante o clorocromato de piridina.

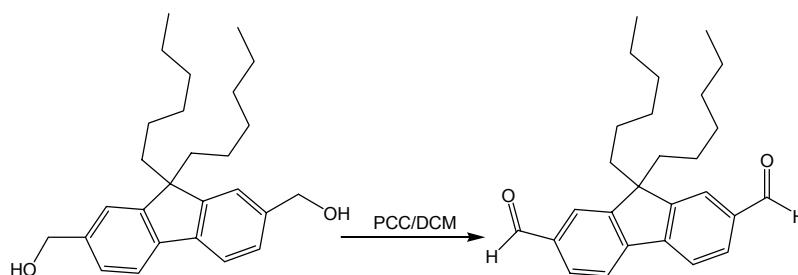


Figura 47 – Esquema de síntese do AM-06

4.1.6.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

O monômero desejado foi caracterizado através de espectroscopia na região do infravermelho tendo sido determinadas as seguintes bandas apresentadas na Figura 48: deformação axial da carbonila, que aparece em menor frequência (1702cm^{-1}) devido à presença de insaturação conjugada (aril-aldeído); pequeno sinal referente a deformação angular de C-H de aldeído em 1389cm^{-1} e deformação axial de C-H deste grupamento em 2729cm^{-1} . O desaparecimento das bandas em 3329cm^{-1} de OH de álcool e em 1008cm^{-1} referentes a deformação axial de C-O de álcool primário também indicam que a transformação desejada ocorreu.

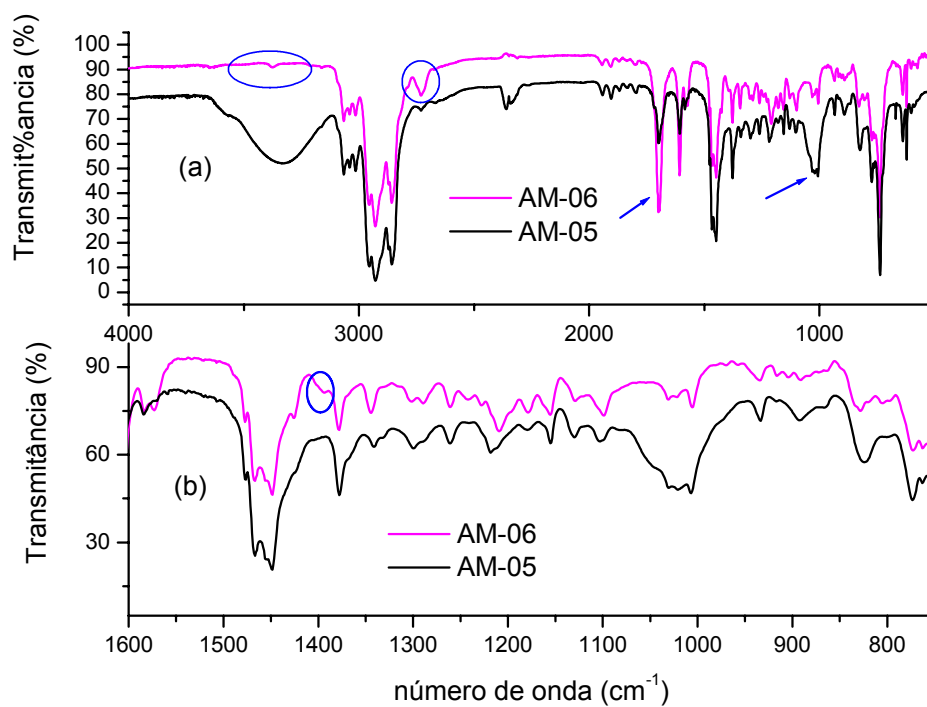


Figura 48- Espectros no infravermelho do **AM-05** e **AM-06** (a) espectro completo (b) região ampliada. Espectros colhidos com amostra em pastilha de KBr.

4.1.6.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

A Figura 49 apresenta os espectros de RMN correspondentes ao monômero AM-06.

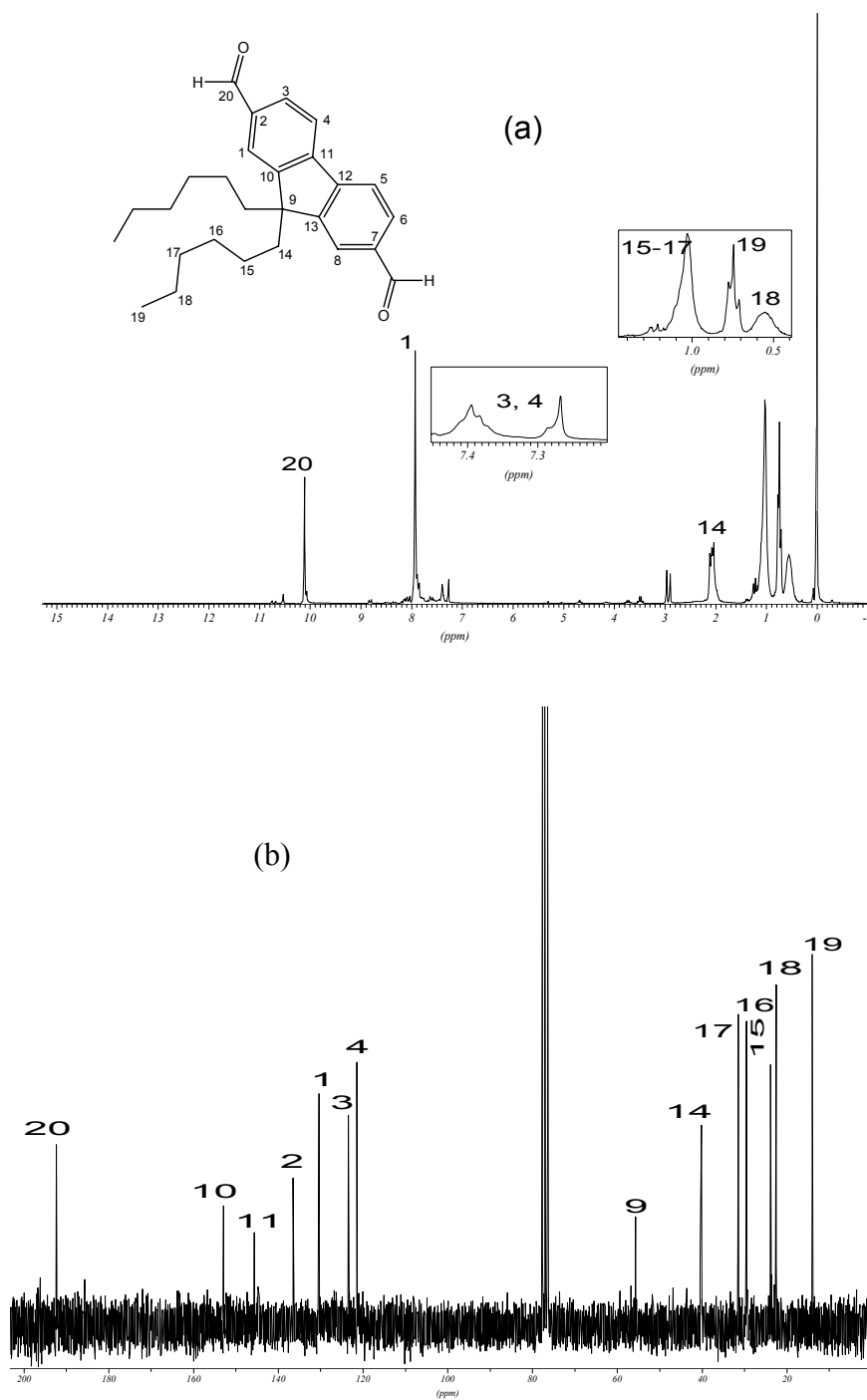


Figura 49 – (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM-06

4.1.7. Síntese do monômero 9-hexilcarbazol (Alquilação do carbazol) (AM-07)

O monômero AM-07 foi obtido conforme equação apresentada na Figura 50. Trata-se de uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem.

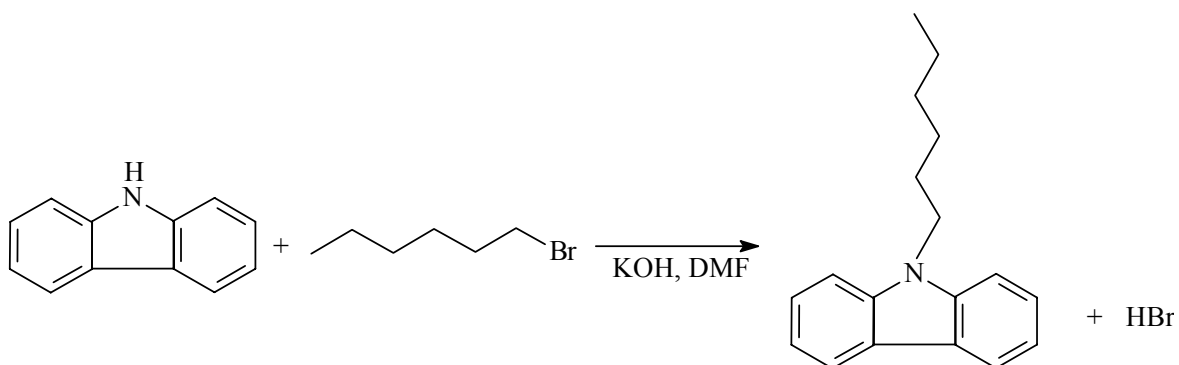


Figura 50 – Esquema de síntese do AM-07

A confirmação da alquilação do carbazol foi feita através das análises dos espectros de IV e RMN, conforme apresentados nos itens 4.1.7.1. e 4.1.7.2.

4.1.7.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

A alquilação do carbazol pode ser claramente observada na Figura 51, através do desaparecimento da banda em 3305cm^{-1} correspondente a deformação axial de N-H e o aparecimento das bandas na região de $2950\text{-}2853\text{cm}^{-1}$ correspondente a deformação axial de C-H alifático.

Outras bandas importantes na caracterização são as bandas: 1371cm^{-1} e 1339cm^{-1} as quais correspondem a C-N de amina terciária.

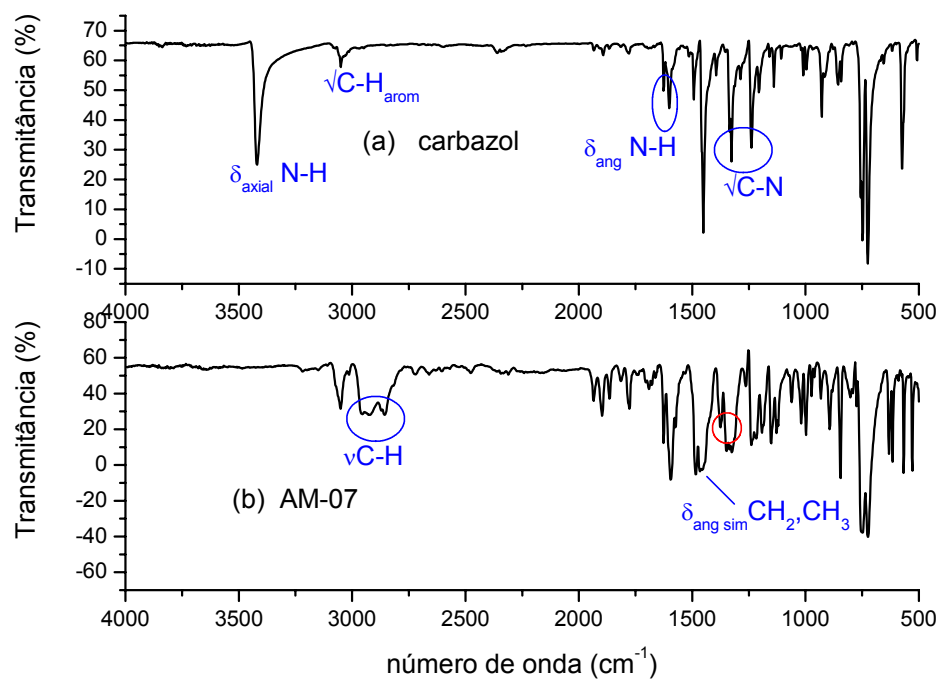


Figura 51 - Espectros no infravermelho do (a) CB e (b) **AM-07**. Espectros colhidos com amostra em pastilha de KBr.

4.1.7.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética ($\text{RMN } ^1\text{H}$ e $\text{RMN } ^{13}\text{C}$)

A Figura 52 apresenta os espectros de RMN do intermediário AM-07.

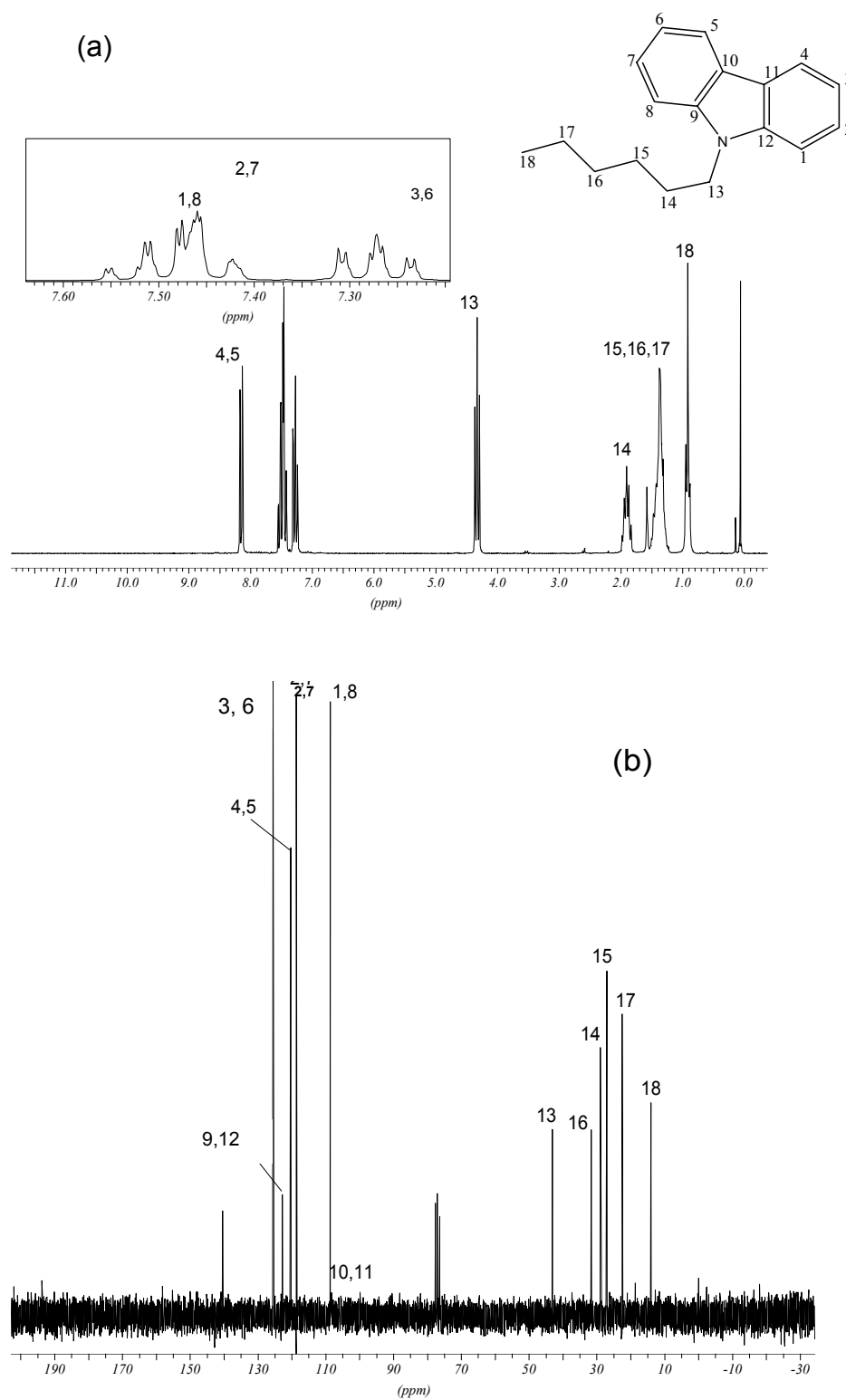


Figura 52 – (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM07

4.1.8. Síntese do monômero 3,6-Bis(bromometil)-9-hexilcarbazol (Bromometilação do carbazol alquilado (AM-08))

O monômero AM-08 foi obtido conforme equação apresentada na Figura 53, por meio de uma reação de substituição eletrofílica aromática.

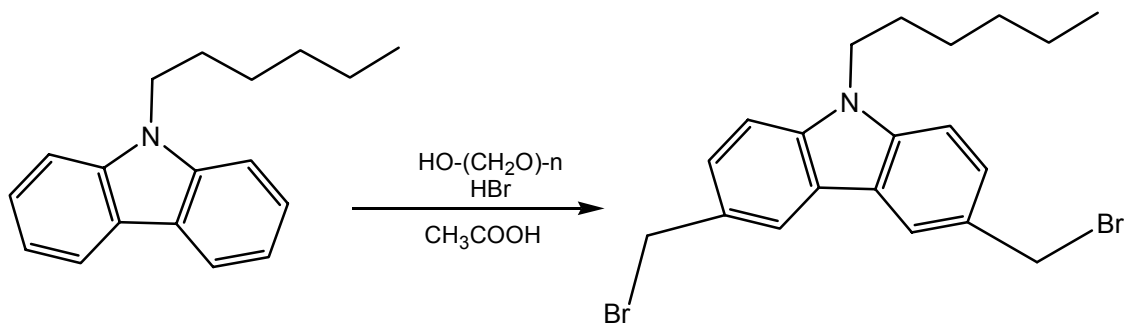


Figura 53 – Esquema de síntese do AM-08

A confirmação da bromometilação do carbazol foi feita através das análises dos espectros de IV e RMN, conforme apresentados nos itens 4.1.8.1. e 4.1.8.2.

4.1.8.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

Comparando-se os espectros do carbazol alquilado com o carbazol alquilado bromometilado, Figuras 54a e 54b respectivamente, observa-se que o AM-08 apresenta as bandas características da bromometilação em 1262cm^{-1} referente à deformação angular simétrica de CH_2 fora do plano e um alargamento na região de 1408cm^{-1} . Estas bandas estão ausentes no espectro IV do AM-07.

As bandas observadas em 1711cm^{-1} e 3406cm^{-1} no espectro do composto bromometilado referem-se aos estiramentos vibracionais de $\text{C}=\text{O}$ e OH de ácido carboxílico residual utilizado na síntese deste material.

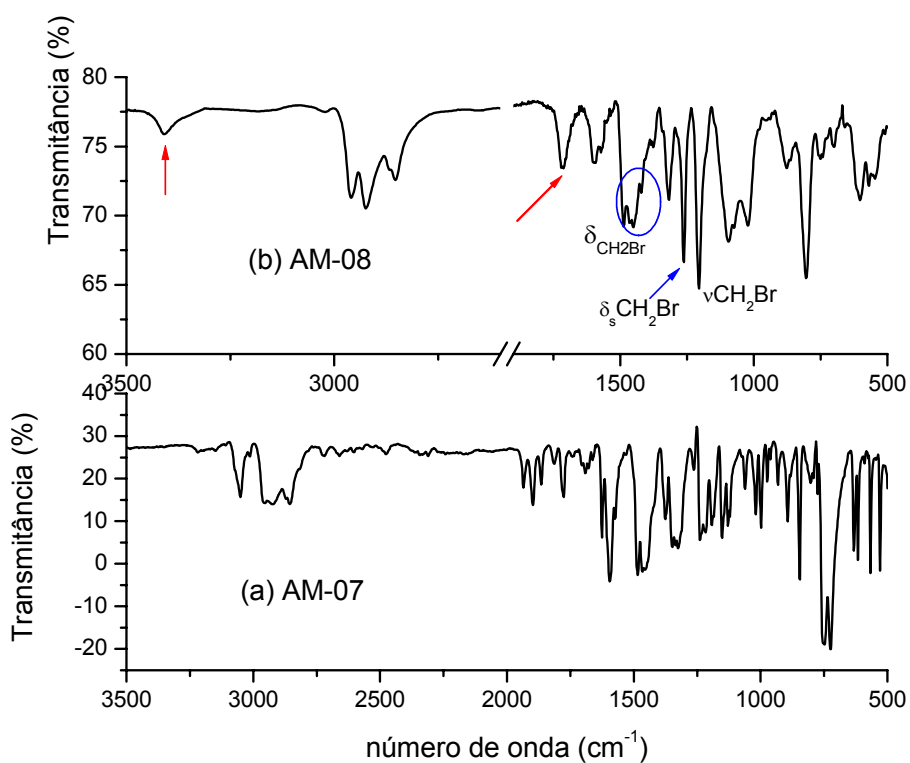


Figura 54- Espectros de infravermelho do (a) **AM-07** e (b) **AM-08**. Espectros colhidos com amostra em pastilha de KBr.

4.1.8.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

A Figura 55 apresenta os espectros de RMN do intermediário AM-08.

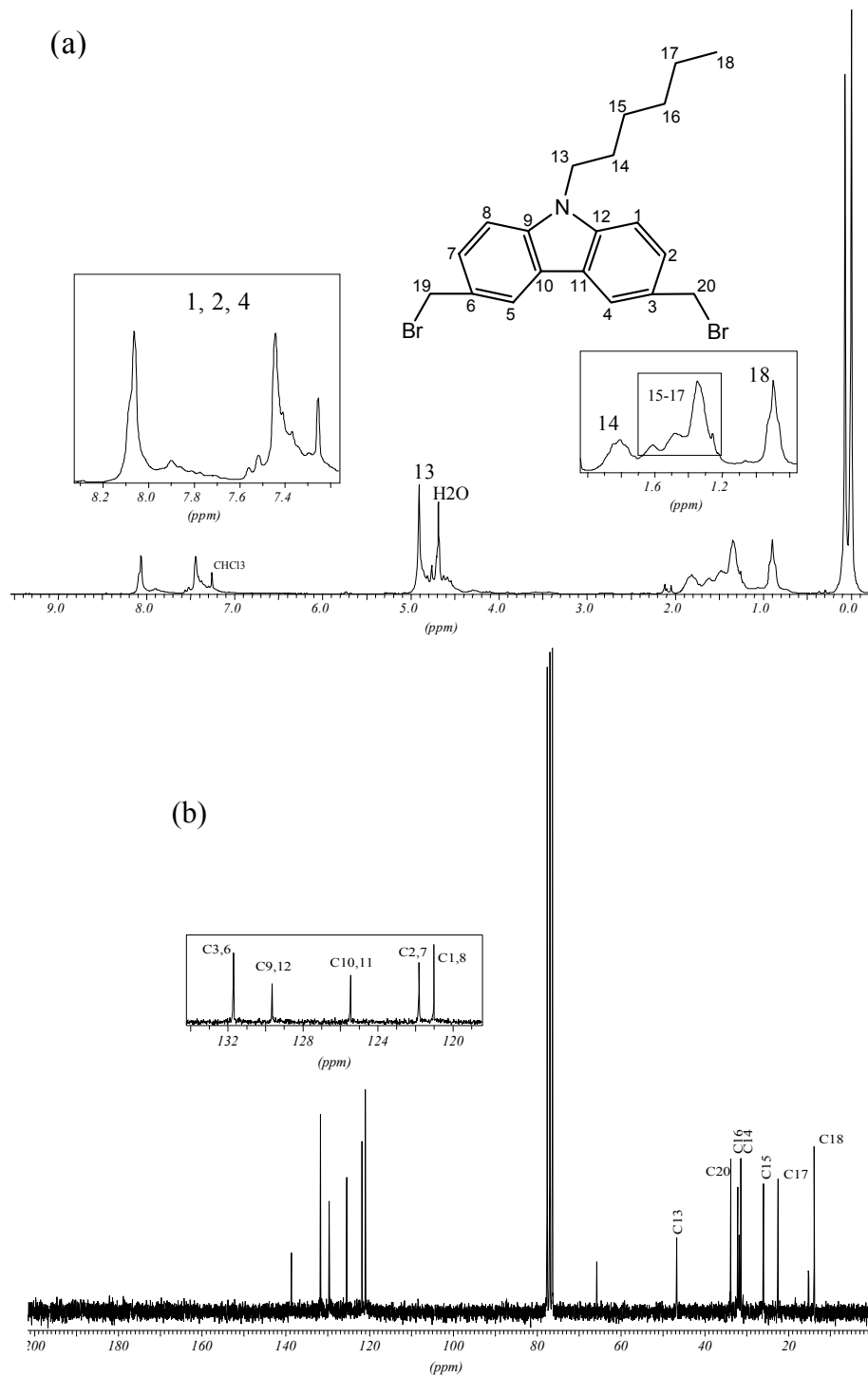


Figura 55– (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM-08

4.1.9. Síntese do monômero 3,6-Bis(cianometil)-9-hexilcarbazol (AM-09)

A preparação do monômero AM-09 seguiu a rota apresentada na Figura 56 e foi acompanhada através da análise dos espectros de IV e RMN.

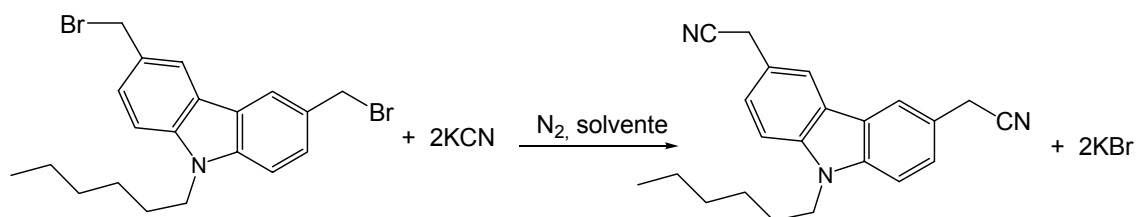


Figura 56 – Esquema de síntese do AM-08

4.1.9.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

A formação da ligação $C\equiv N$ pode ser observada pelo aparecimento da banda em 2245cm^{-1} (Figura 57b) e o desaparecimento do pico em 1205cm^{-1} correspondente ao estiramento $\text{CH}_2\text{-Br}$ (Figura 57a).

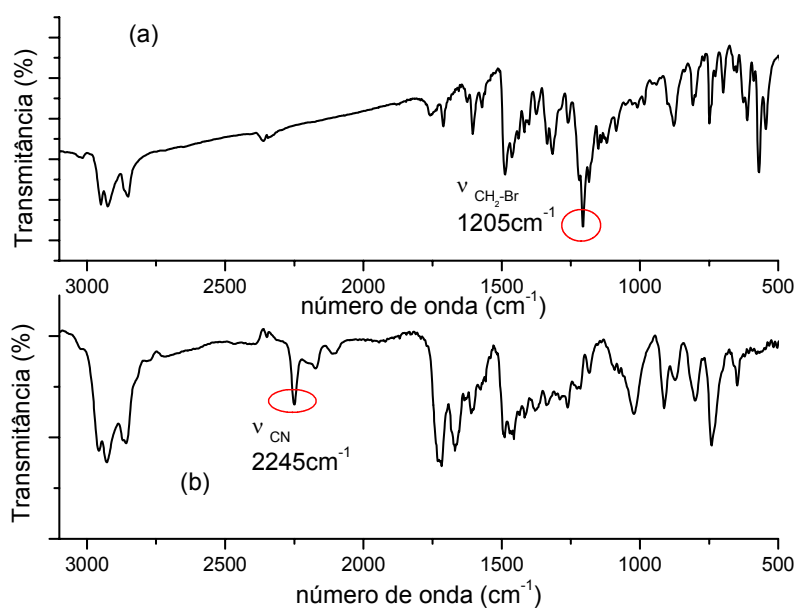


Figura 57- Espectros no infravermelho do (a) AM-08 e (b) do AM-09. Espectros colhidos com amostra em pastilha de KBr.

4.1.9.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C) do AM-09

A Figura 58 apresenta o espectro de RMN do monômero AM-09.

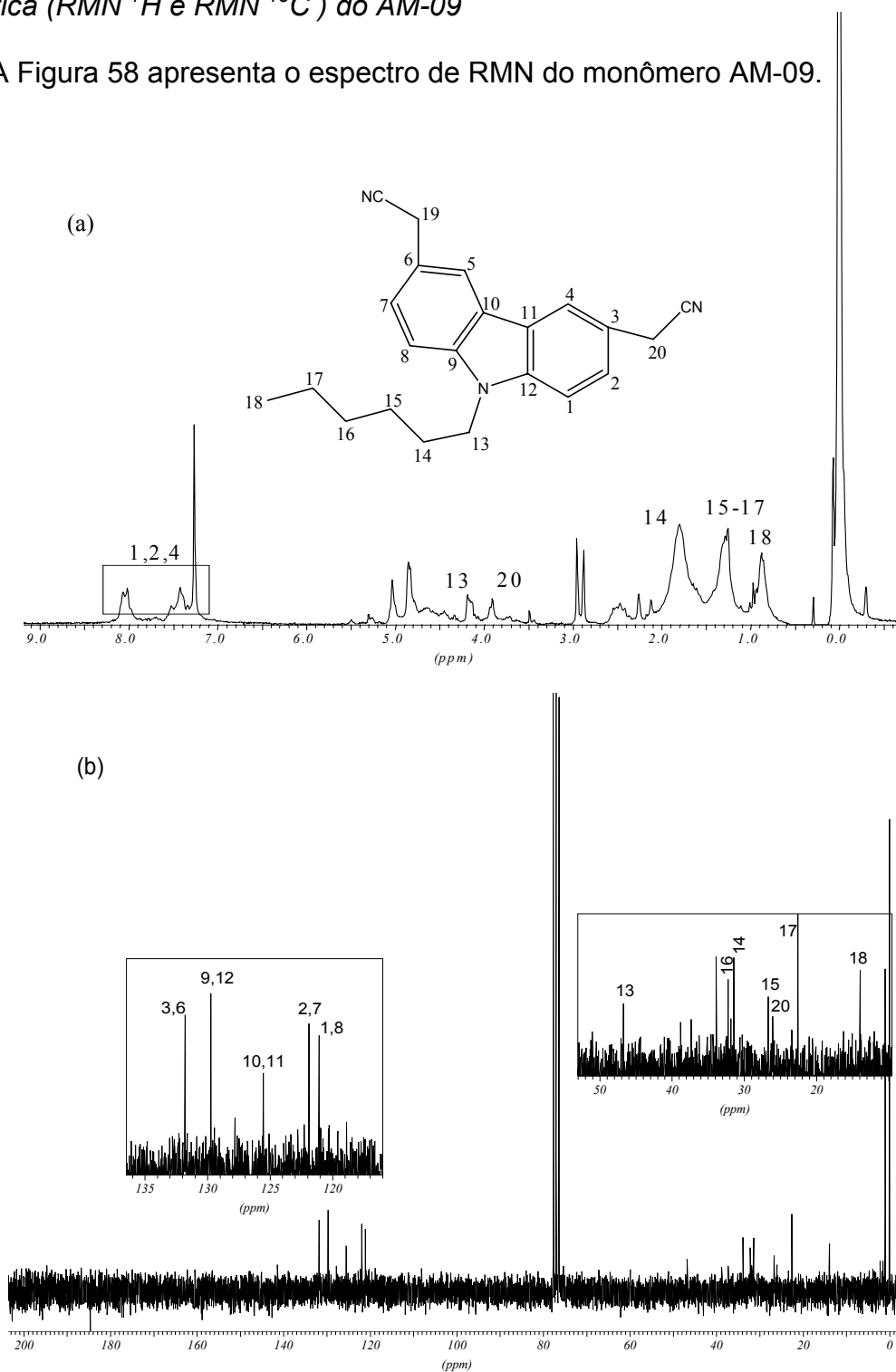


Figura 58 – (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do monômero AM-09

4.2. Caracterizações estruturais dos polímeros

4.2.1. Síntese do poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)], LaPPS 08

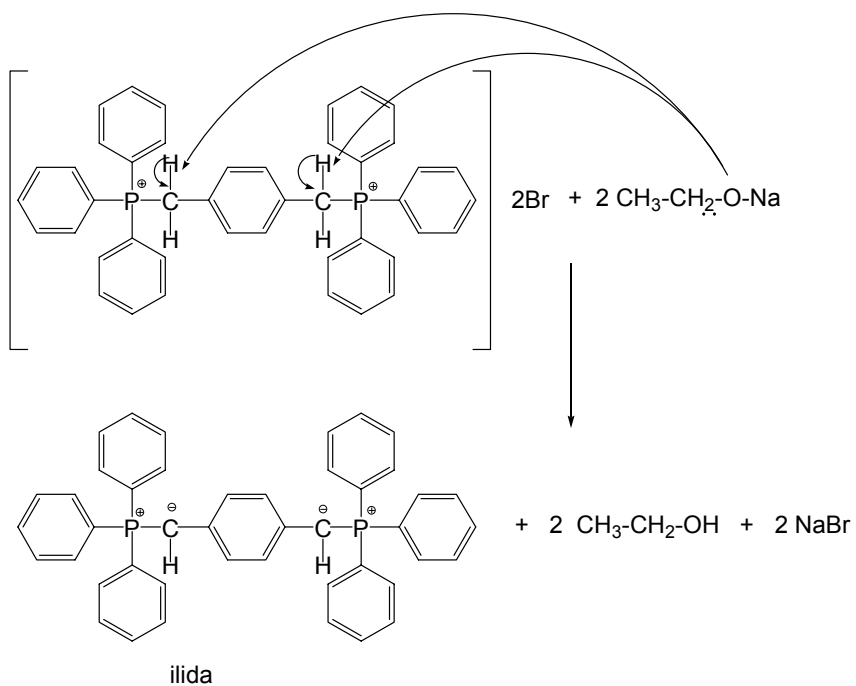
As medidas de massa molar do LaPPS 08 forneceram os valores de $\overline{M}_w = 41000 \text{ g mol}^{-1}$ e $\overline{M}_n = 29000 \text{ g mol}^{-1}$ com índice de polidispersividade de aproximadamente 1,44. Estes valores, bastante satisfatórios para uma policondensação de Wittig, indicam que as condições reacionais foram corretas, principalmente na qualidade de todos os reagentes, que devem estar puros e secos, pois pode haver degradação do sal de fosfônio, ou oxidação do dialdeído.

A polimerização ocorre em várias etapas, sendo elas⁴⁷:

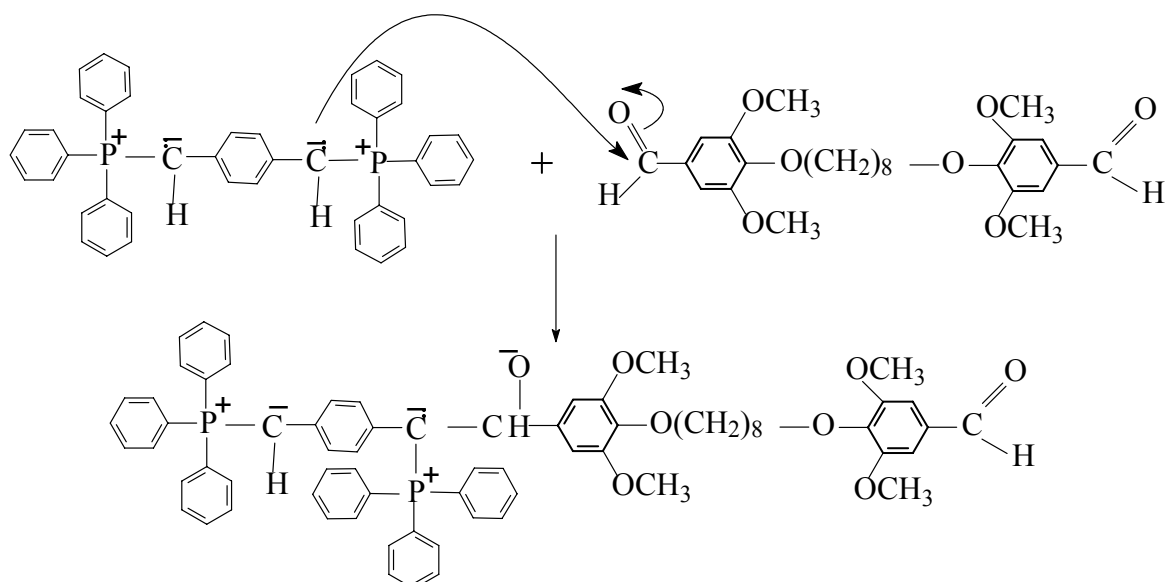
1) formação da ilida (carbânion); 2) ataque do carbono nucleofílico da ilida ao carbono eletrofílico do dialdeído; 3) ciclização e 4) eliminação da fosfina e a formação do grupamento vinílico fornecendo um polímero multibloco-conjugado-não conjugado que apresenta condutividade e, ao mesmo tempo, solubilidade em solventes orgânicos comuns devido à presença do grupamento espaçador.

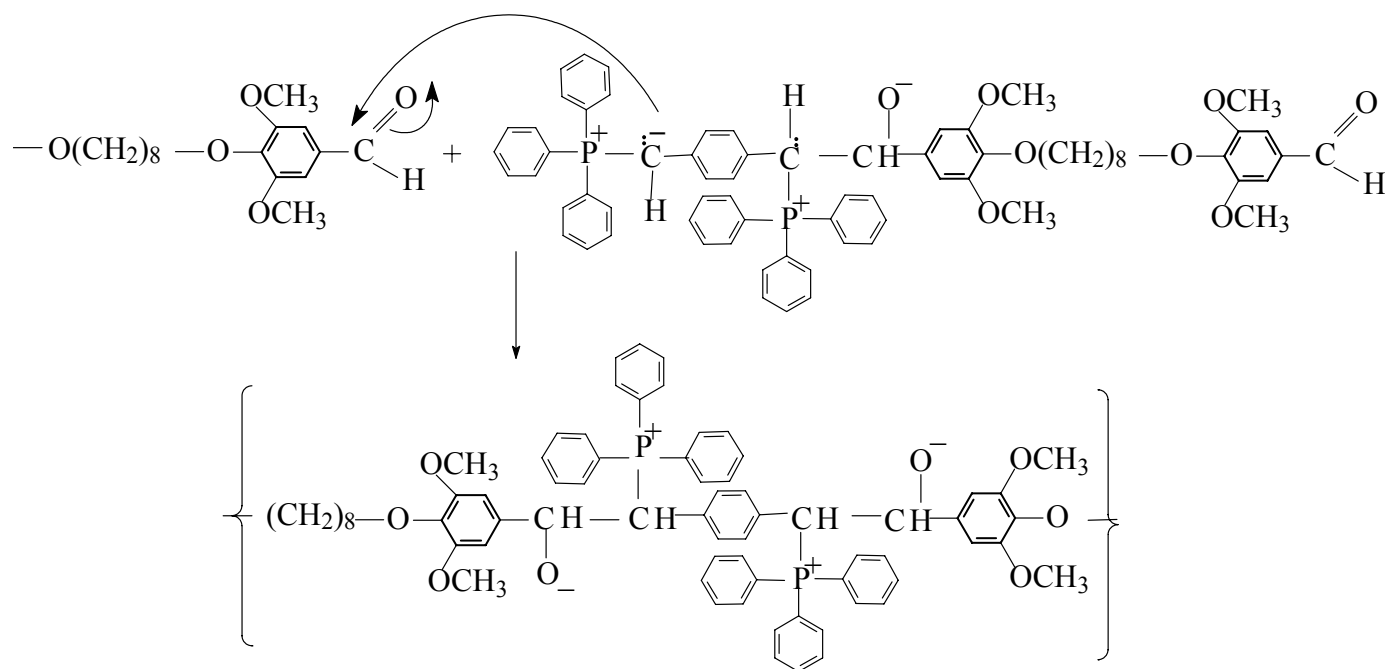
A Figura 59 ilustra o mecanismo proposto para a síntese do poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)] (LaPPS 08).

1) Formação da ilida

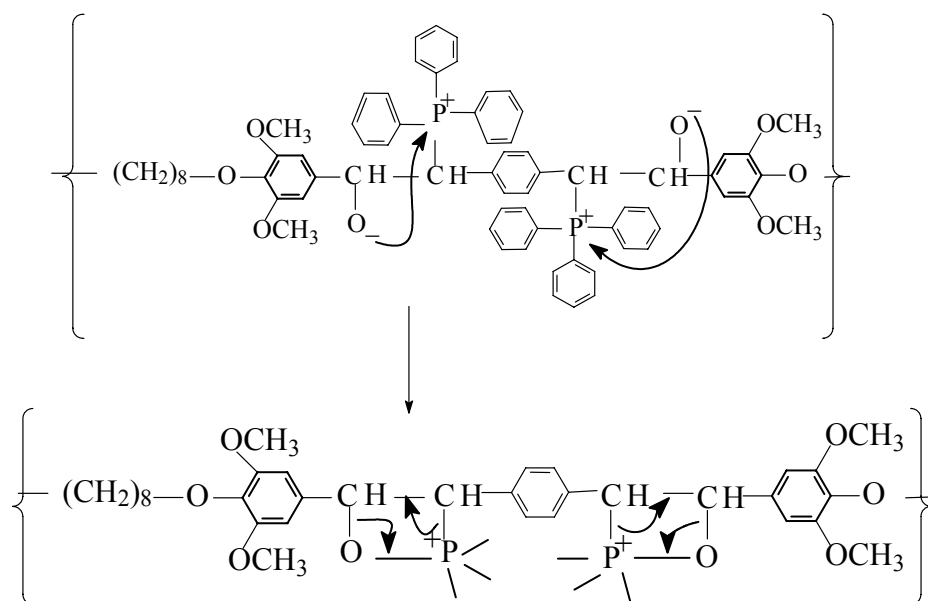


2) Ataque nucleofílico





3) Ciclização



4) Eliminação

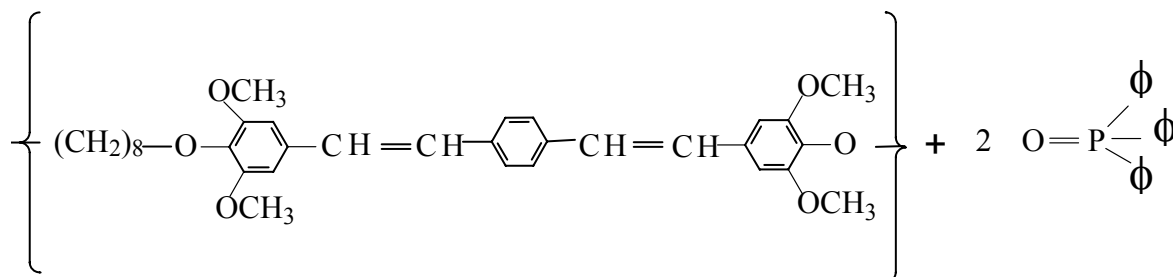


Figura 59 - Mecanismo da síntese do poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)]^{47,48}.

4.2.1.1. Caracterização por análise elementar (CHN)

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos por meio da análise elementar. O polímero LaPPS 08 não apresenta nitrogênio em sua composição, portando o pequeno aumento na quantidade de carbono e a presença de nitrogênio possivelmente se devem ao solvente dimetilformamida residual utilizado na síntese.

Tabela 7- Análise elementar do LaPPS 08 obtido:

Elementos	Valores teóricos(%)	Valores Experimentais (%)
C	75	72,04
H	7,35	7,93
N	-	0,35

4.2.1.2. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

4.2.1.2.1. Copolímero *cis*

Comparando-se os espectros no infravermelho do dialdeído e do polímero (Figura 60), observa-se claramente a diminuição da intensidade das bandas referentes aos estiramentos C=O em 1692 cm^{-1} e C-H em 2845 cm^{-1} do aldeído.

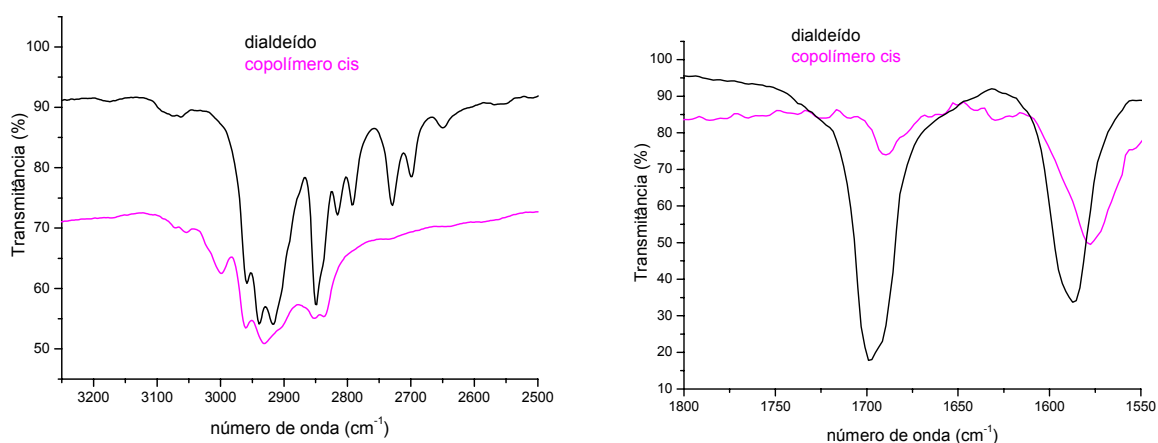


Figura 60- Regiões ampliadas dos espectros no infravermelho do dialdeído e do polímero.

A presença residual de picos característicos de aldeído (Tabela 5, Figura 33), indicam que esta função como grupamento terminal da cadeia polimérica.

4.2.1.2.2. Copolímero *trans*

A conformação *trans* é a mais favorável (Figura 61) para deslocamento efetivo de cargas através da conjugação, deixando a cadeia planar. Como o objetivo é obter um polímero com característica

eletroluminescente (cor azul), foi feita a isomerização de estruturas *cis* para *trans*.

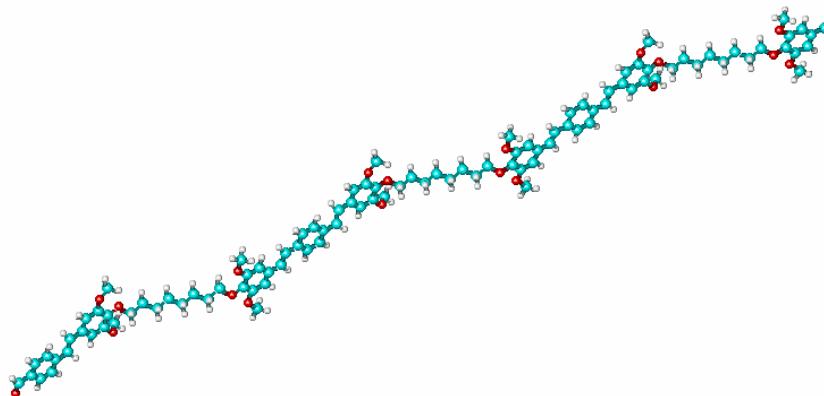


Figura 61- Geometria AM1 otimizada do trímero isolado do LaPPS 08.

A reação é confirmada através do aparecimento de um pico de uma deformação fora do plano da ligação *trans* C=C em 953cm^{-1} . Observa-se na Figura 62 que na região entre $1100\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ o pico está bastante largo, formando quase uma banda, indicando que o pico característico da ligação *trans* C=C está encoberto.

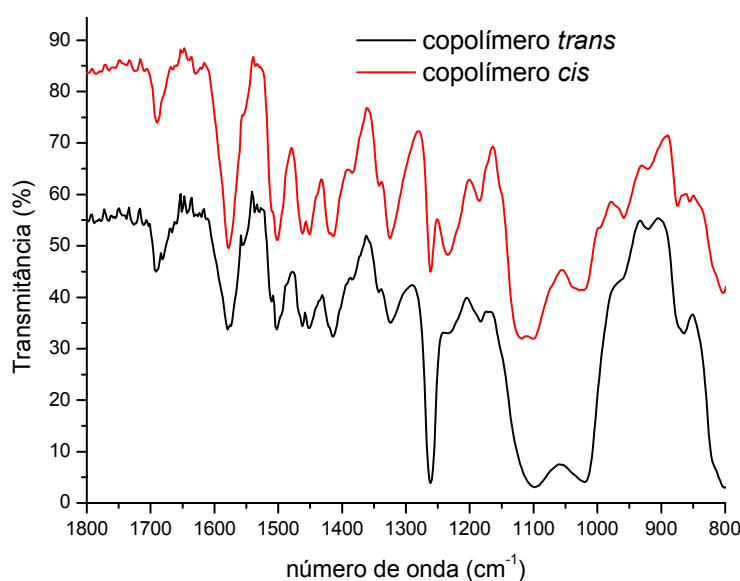


Figura 62- Espectro no infravermelho do polímero *cis* e *trans*.

4.2.1.3. Caracterização através de DSC

A Figura 63 apresenta o termograma de DSC para o LaPPS 08, mostrando uma T_g em $31,8^\circ\text{C}$. Este resultado foi obtido através do aquecimento do material de 0°C até 70°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

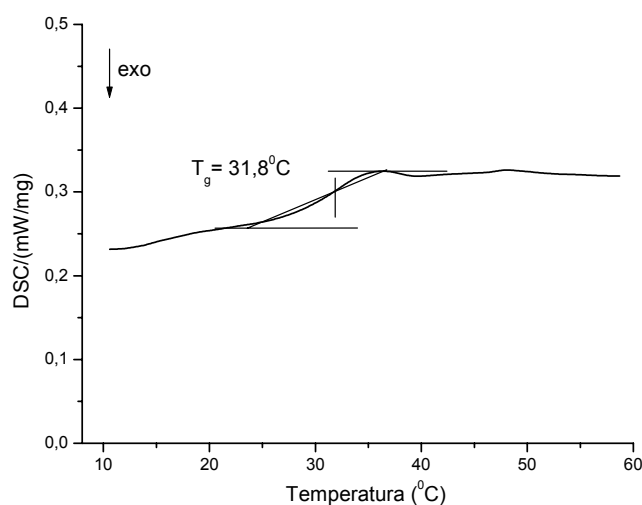


Figura 63 – Termograma obtido por DSC do copolímero LaPPS 08 após isomerizado.

4.2.1.4. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

Os deslocamentos químicos correspondentes aos assinalamentos realizados nos espectros de RMN (Figura 64) são dados na Tabela 8. O espectro confirma a estrutura proposta, e a configuração ao redor da ligação olefínica no polímero é trans.

Tabela 8- Espectros de RMN ^1H e ^{13}C do copolímero LaPPS 08 em solução de CDCl_3

Copolímero LaPPS 08			
	RMN ^1H (δ_{ppm})		RMN ^{13}C (δ_{ppm})
H(A2,6)	6,7	C(A1)	132,70
H(B2,3,5,6)	7,5	C(A2,6)	103,81
H(V1)	7,01	C(A3,5)	153,65
H(V2)	6,98	C(A4)	137,30
H(M3,5)	3,88	C(V1)	128,78
H(X1)	4,03	C(V2)	127,47
H(X2)	1,74	C(B1,4)	136,5
H(X3)	1,46	C(B2,3,5,6)	126,71
H(X4)	1,36	C(M3,5)	56,15
		C(X1)	73,57
		C(X2)	30,07
		C(X3)	25,80
		C(X4)	29,39

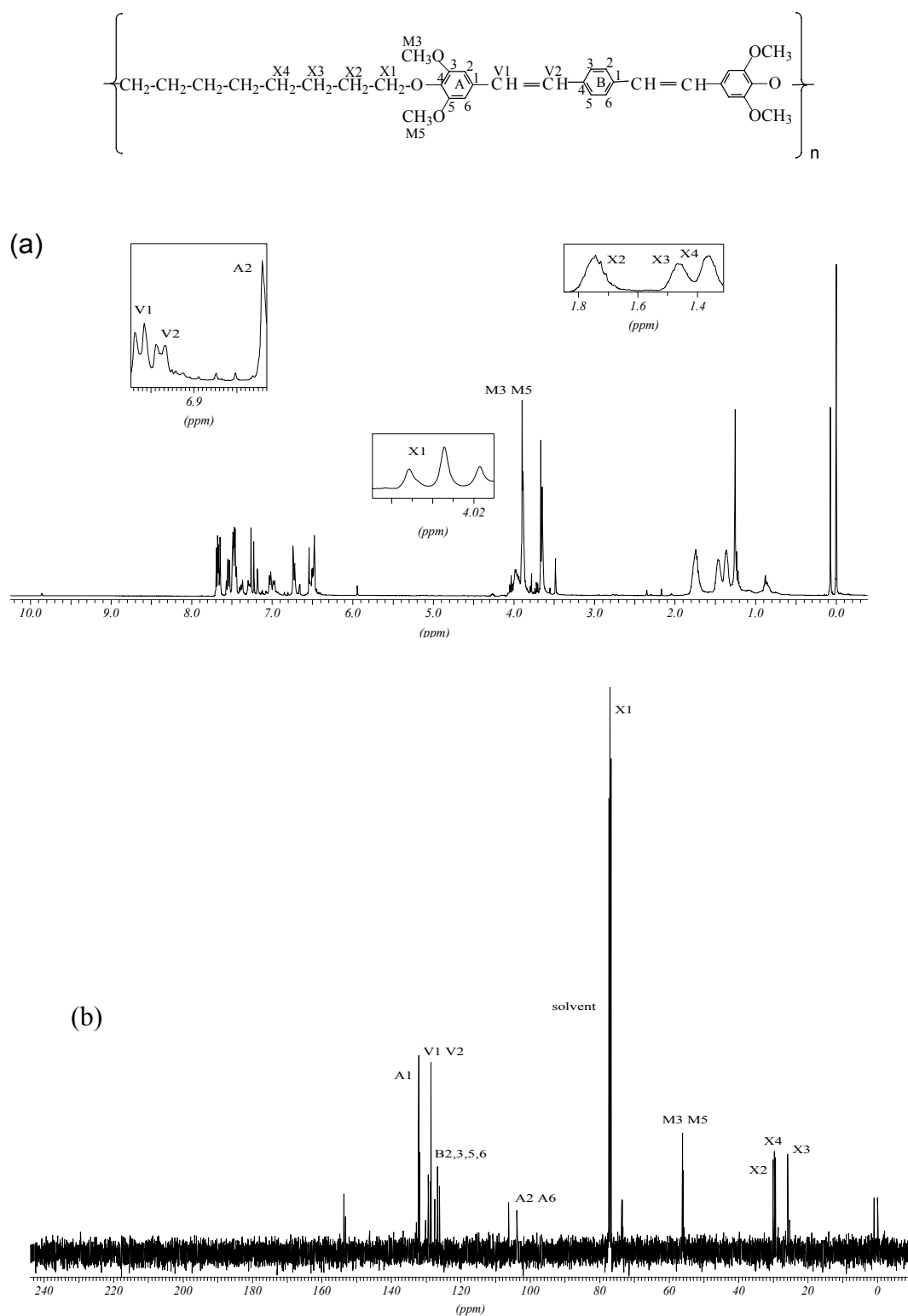


Figura 64 - (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do polímero LaPPS 08

4.2.2. Poli[oxiooctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrilo-6-fenil-1,3,5-triazina-2,4-nitrilometilidina (LaPPS 09)]

A rota sintética utilizada na obtenção do poliazometino LaPPS 09 está apresentada na Figura 65.

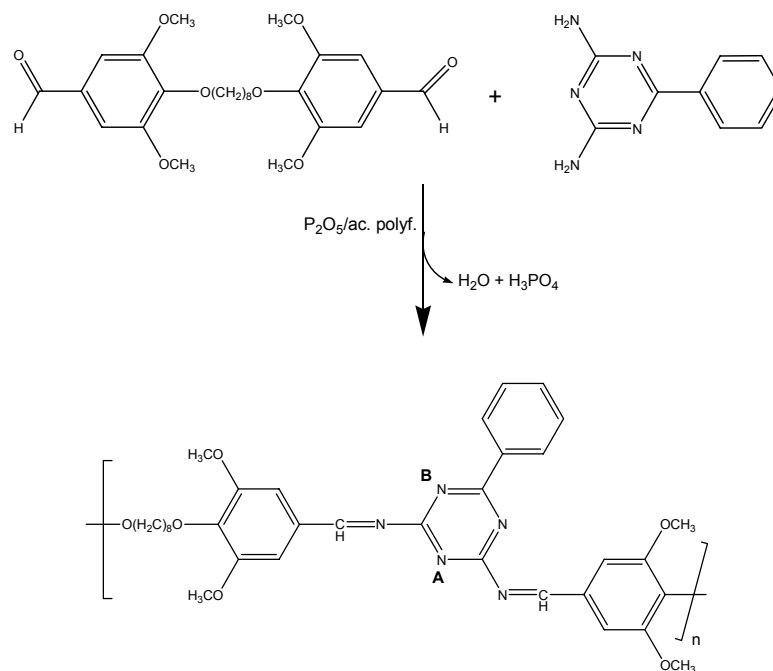


Figura 65 – Esquema de síntese do copolímero LaPPS 09.

4.2.2.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

O espectro IV do poliazometino (LaPPS 09) apresenta os picos característicos que confirmam a estrutura do polímero apresentado na Figura 66.

Comparando-se os dois espectros de absorção no infravermelho (Figs. 66 e 67), observa-se claramente o desaparecimento do duplete de amina

primária acoplada, referente à deformação axial simétrica e anti-simétrica de N-H em 3414 cm^{-1} e 3504 cm^{-1} do material de partida a 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazina (guanina). Observam-se também em 1681 cm^{-1} o estiramento referente a C=N e outros dois picos em 2931 cm^{-1} e 2839 cm^{-1} relativos aos estiramentos de deformação axial de C-H de metila.

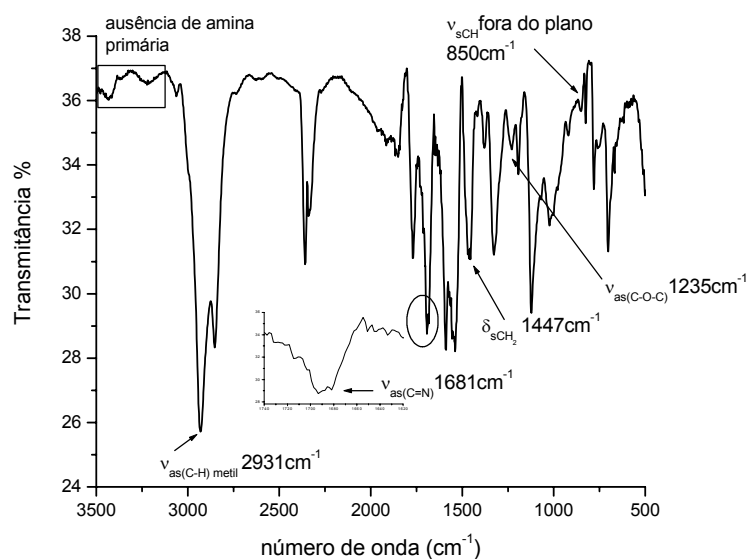


Figura 66- IV do poliazometino LaPPS 09 em KBr

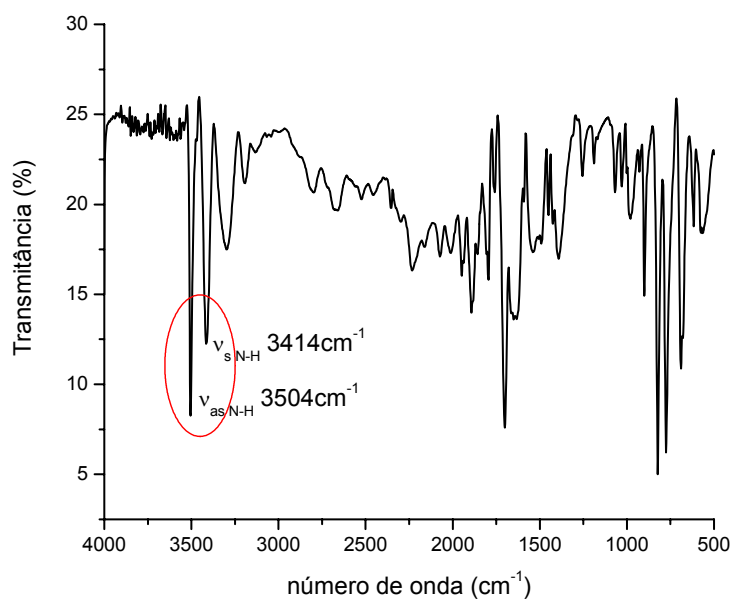


Figura 67 - IV do monômero 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazina em KBr

A Tabela 9 ilustra as frequências com os grupos característicos referentes ao espectro de infravermelho do LAPPS 09 (Figura 66).

Tabela 9- Frequências de grupos característicos obtidos do espectro infravermelho⁴⁶.

Frequências (cm ⁻¹)	Assinalamentos (LAPPS 09)
1447	δCH_2 (deformação angular simétrica no plano)
1046	$\delta\text{C-H}$ (deformação angular simétrica no plano)
1681	$\nu\text{C=N}$ (deformação axial anti-simétrica)
1583, 1490, 1457	$\nu\text{C-C}$ (deformação axial C-C do anel aromático)
1235	$\nu\text{C-O-C}$ (deformação axial anti-simétrica)
2931, 2839	$\nu\text{C-H}$ (deformação axial de C-H de metila)

4.2.2.2. Caracterização por Análise Elementar (CHN)

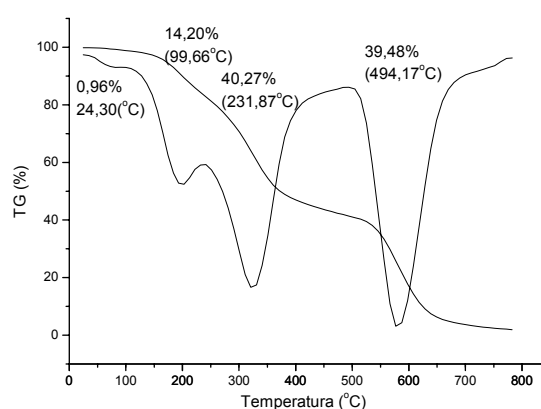
A Tabela 10 apresenta os resultados da análise elementar, na qual observa-se que a quantidade de nitrogênio é menor que a esperada. Isto pode ser atribuído ao fechamento oxidativo do anel da triazina na cadeia polimérica durante a polimerização com o ácido polifosfórico. O H_3PO_4 formado durante a polimerização poderá atacar e fechar o anel da triazina formando nitretos e outros produtos. Agentes oxidantes podem também causar o fechamento do anel. A polimerização é essencialmente uma reação de oxidação na qual o fechamento do anel pode ter ocorrido em pequena escala, com liberação do nitrogênio⁴⁴.

Tabela 10 – Resultados obtidos através da análise elementar

Elementos	Valores teóricos (%)	Valores experimentais (%)
C	67,2	55,9
H	6,24	5,7
N	11,2	7,2

4.2.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA) do LaPPS 09

A Figura 68 mostra o comportamento referente a temperatura para o LaPPS 09. Foi observado uma perda de massa em 99,66°C correspondente a saída de mistura de solventes residuais (água e DMSO), e em 231°C uma perda de 40,27% correspondente à quebra de ligações dos grupos metoxila e fenila, enquanto que a decomposição da cadeia principal ocorre em 494,17°C. Estes resultados mostram que este polímero apresenta uma boa estabilidade térmica, conforme bastante comentado nas publicações a respeito dos poliazometinos.

**Figura 68** – Termograma do LaPPS 09

4.2.2.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O valor obtido para a T_g referente ao LaPPS 09, Figura 69, foi de $114,8^\circ\text{C}$, indicando que este polímero apresenta uma cadeia rígida. A ausência de fusão indica que se trata de material amorfo ou de cristalinidade muito baixa, não detectável pelo DSC.

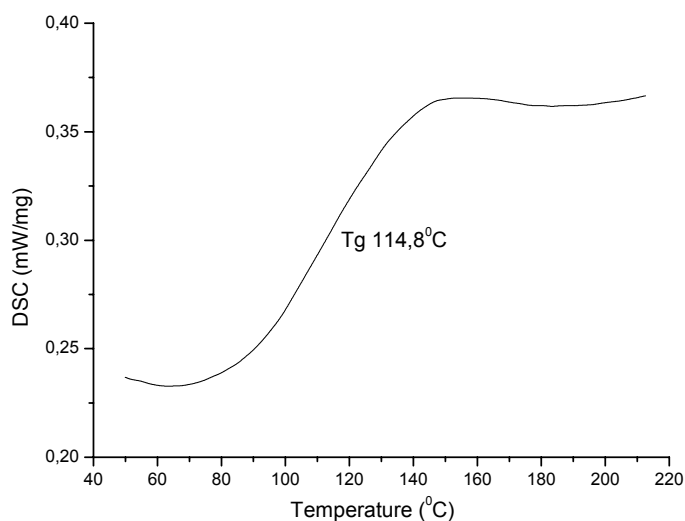
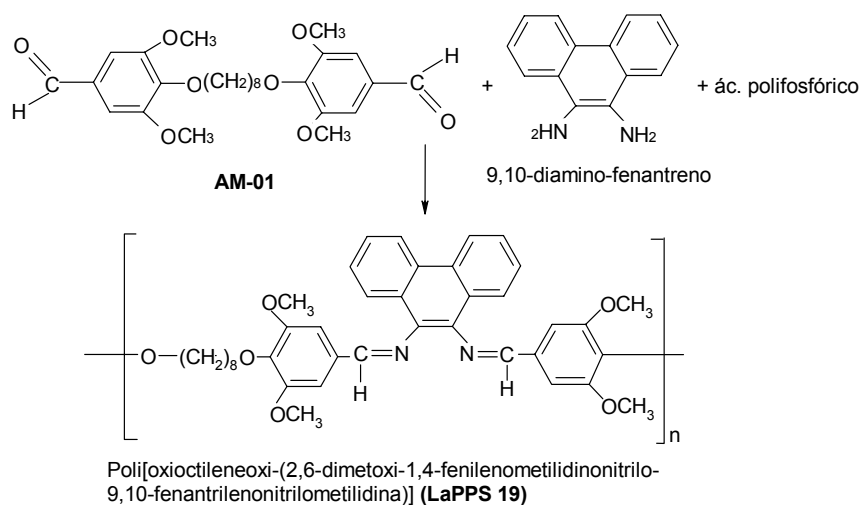


Figura 69 – DSC do LaPPS 09.

4.2.3. Poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenilenometilidinonitrila-9,10-fenantrilenonitrilometilidina) (LaPPS 19)

A rota de síntese utilizada para a preparação do LaPPS 19 foi a mesma seguida anteriormente para o LaPPS 09, uma adição por meio de policondensação (Figura 70). A caracterização estrutural foi feita através das análises de: espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , DSC, TGA.



4.2.3.1. Espectroscopia no infravermelho do LaPPS 19

As bandas que caracterizam o LaPPS 19 através do IV estão assinalados na Figura 71.

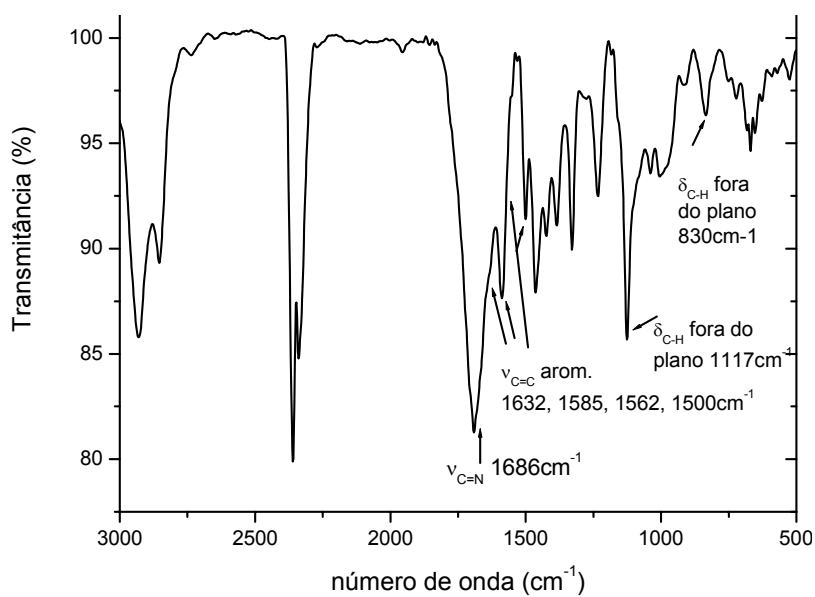


Figura 71 – IV do copolímero LaPPS 19 (pastilhas em KBr).

4.2.3.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

Os deslocamentos químicos correspondentes aos assinalamentos do espectro de RMN (Figura 72) são dados na Tabela 11. O espectro confirma a estrutura proposta principalmente através do sinal observado no espectro de RMN ^{13}C da ligação C=N referente ao azometino com deslocamento químico em 158,91ppm.

Tabela 11 - Espectros de RMN ^1H e ^{13}C do copolímero LaPPS 19 em solução de CDCl_3

Copolímero LaPPS 19			
RMN ^1H (δ_{ppm})		RMN ^{13}C (δ_{ppm})	
H(A2,6)	7,11	C (M)	56,25
H(B1,8)	7,26	C(V1)	158,91
H(B2,3,6,7)	6,70	C(A1)	137,47
H((B4,5)	6,72	C(A2,6)	153,65
H(V1)	9,85	C(A3,5)	103,72
H(X1)	4,06	C(A4)	132,71
H(X2)	1,99	C(B1,4,5,8)	126,37
H(X3)	1,45	C(B2,3,6,7)	126,29
H(X4)	1,36	C(B9,10)	127,30
H(M)	3,90	C(B11,12,13,14)	129,32
		C(X1)	73,43
		C(X2)	30,08
		C(X3)	25,76
		C(X4)	29,46

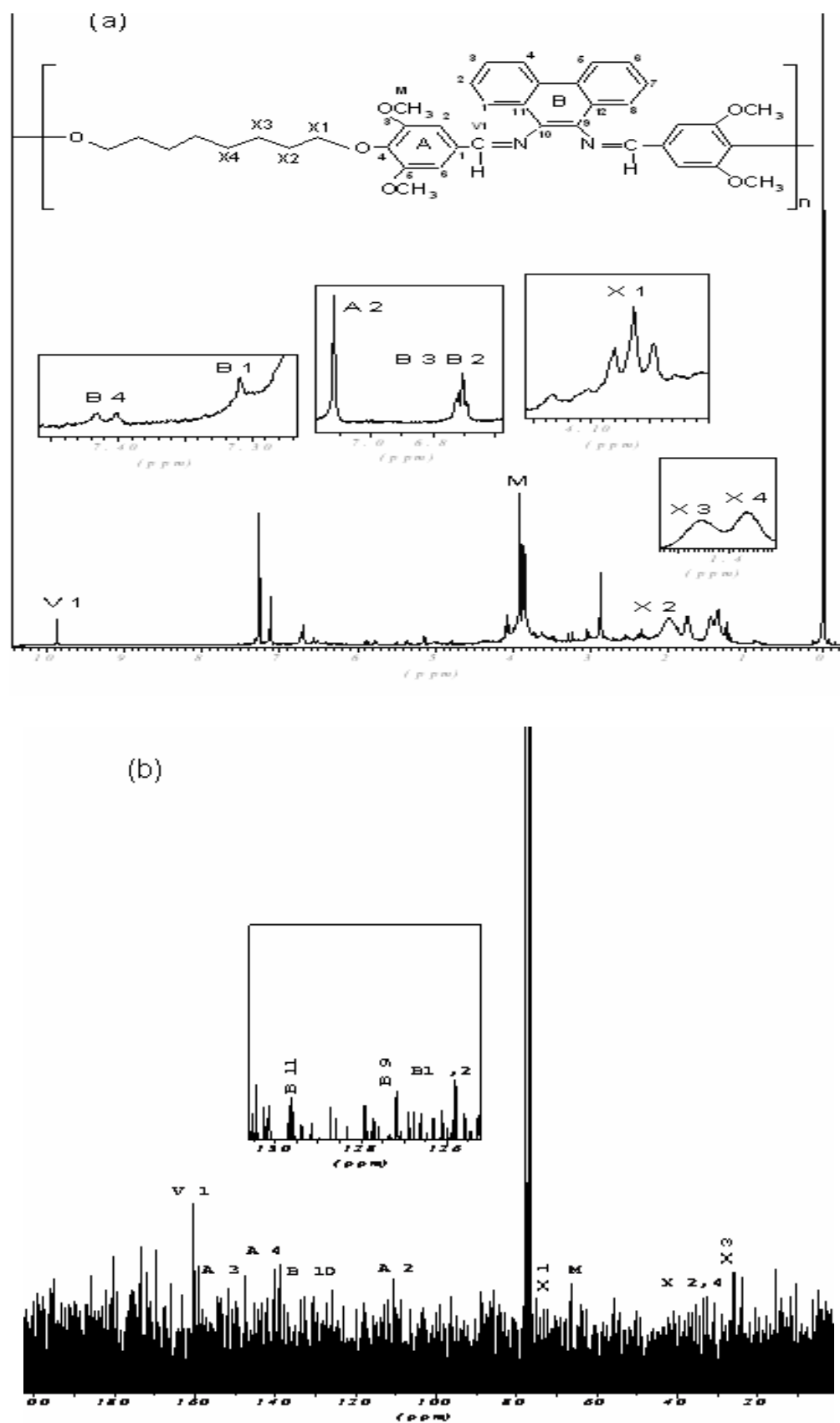


Figura 72- (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C do polímero LaPPS 19

4.2.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA) do LaPPS 19

O termograma relativo a análise termogravimétrica do LaPPS 19 , Figura 73, mostra a primeira perda de massa em 112°C atribuída à clivagem do 1,2-bis-(2,6-dimetoxi)-octano, enquanto que 36% de perda de massa acima de 300°C provavelmente corresponde a parte mais pesada da cadeia contendo o azometino e o fenantreno.

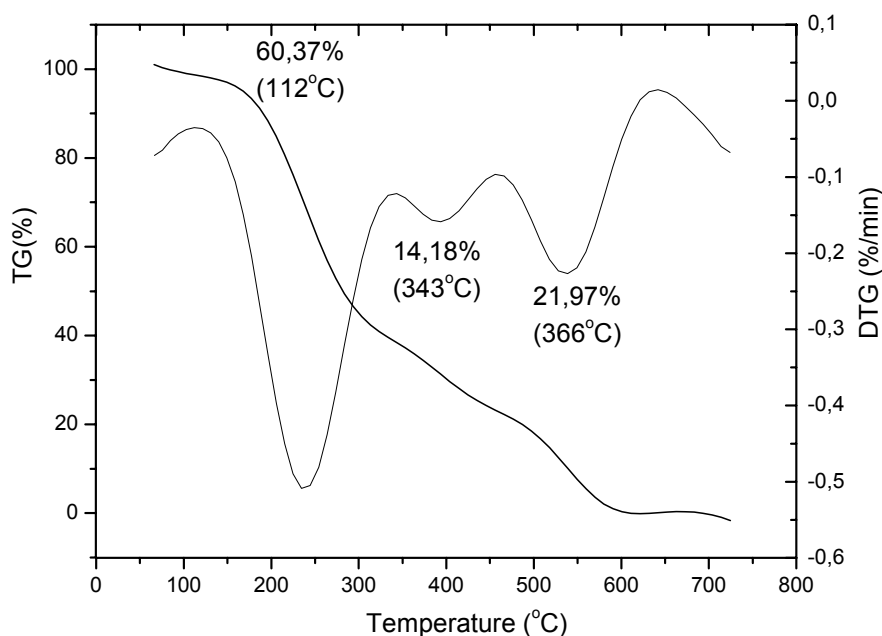


Figura 73 – Termograma do LaPPS 19

4.2.3.4. DSC

O termograma de DSC do poliazometino está mostrado na Figura 74. Um pico de fusão endotérmico pode ser claramente observado em 19,1°C, bem como uma correspondente recristalização exotérmica em -3.5 °C detectado

pelo resfriamento lento da amostra após fusão. A T_g foi observada em $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estes resultados confirmam os dados teóricos obtidos, os quais predizem um grau de ordenação nos polímeros, conforme descrito no item 4.3.1.2.⁴⁹ e dão suporte à proposta de formação de agregados cromofóricos no estado eletrônico fundamental. Este assunto está discutido posteriormente no estudo fotofísico.

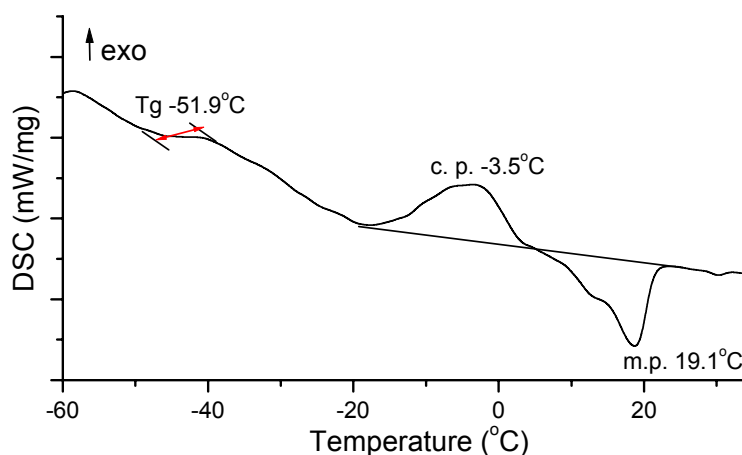


Figura 74 – DSC do LaPPS 19

4.2.4. Poli(9,9'-dihexilfluoren-2,7-etenileno-3,6-cianometileno-9-hexil-carbazol) (LaPPS 21)

A rota de polimerização do LaPPS 21 (esquema Figura 29) seguiu uma condensação Knoevenagel conforme mecanismo geral apresentado na Figura 75.

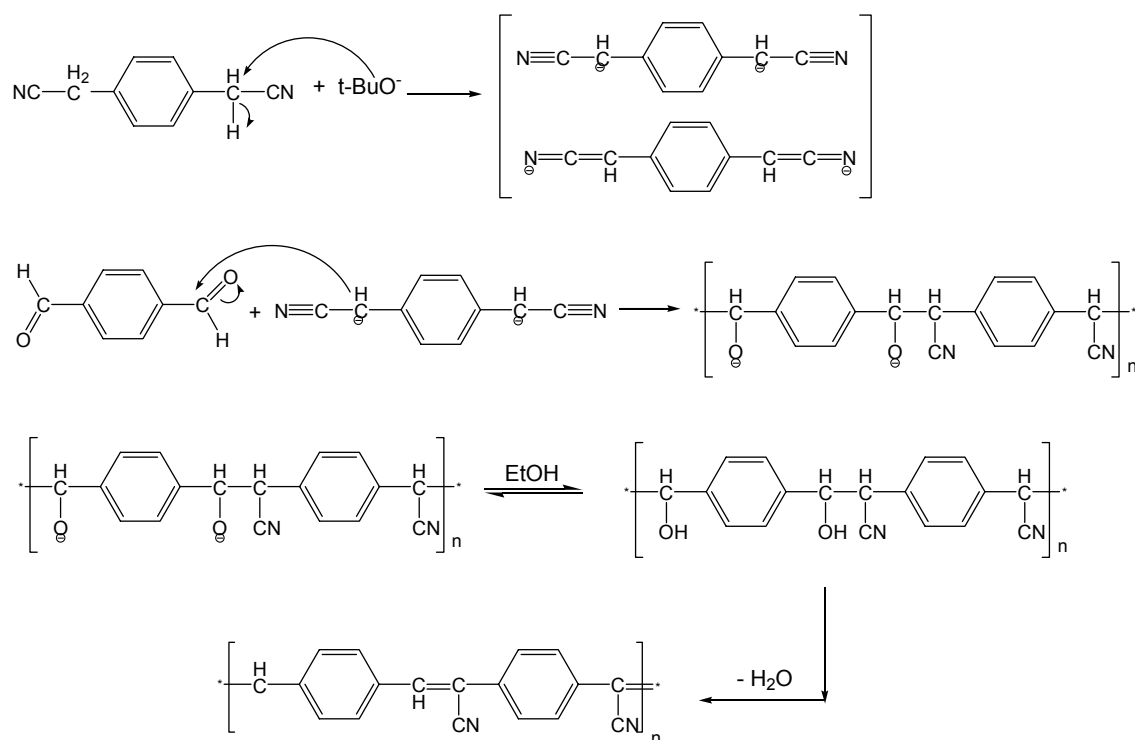


Figura 75 – Esquema geral do mecanismo que ocorre em uma condensação Knoevenagel utilizada para o LaPPS 21 e 22.

4.2.4.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

O espectro de IV, Figura 76, apresenta as bandas características da formação da ligação $\text{C}=\text{C}$ olefínica e a intensificação da pico referente ao grupo ciano que ocorre devido à conjugação.

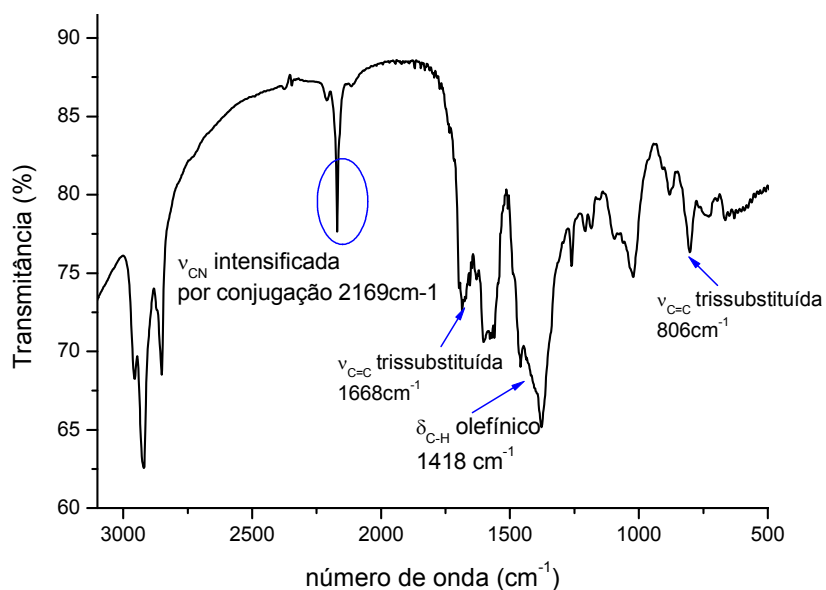


Figura 76- Espectro IV do copolímero LaPPS 21 (pastilha de KBr).

4.2.4.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética ($\text{RMN } ^1\text{H}$)

A análise por RMN foi feita utilizando DMSO como solvente, e devido à difícil solubilização do polímero foi obtido apenas o RMN de ^1H , apresentado na Figura 77 com seus respectivos assinalamentos.

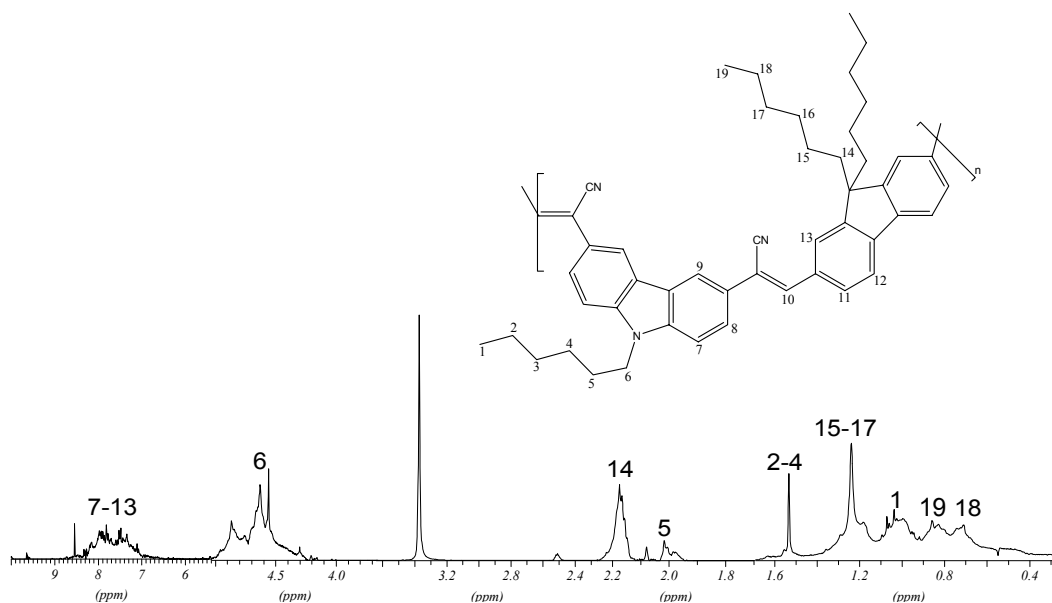


Figura 77 – RMN ^1H do copolímero LaPPS 21.

4.2.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA) do LaPPS 21

A análise do termograma relativo ao comportamento térmico do LaPPS 21 (Figura 78) mostra quatro perdas de massa, sendo a primeira de aproximadamente 3% atribuída à eliminação de água. Em seguida observou-se uma perda de massa de 9,5% que pode ser proveniente da quebra da ligação da n-hexila ligada ao nitrogênio do carbazol e/ou do grupo ciano. Uma terceira perda de massa correspondente a aproximadamente 26% pode ser proveniente do rompimento das duas hexilas ligadas ao carbono 9 do fluoreno, enquanto que já, em aproximadamente 585°C observa-se a decomposição do material através do rompimento das ligações da cadeia principal.

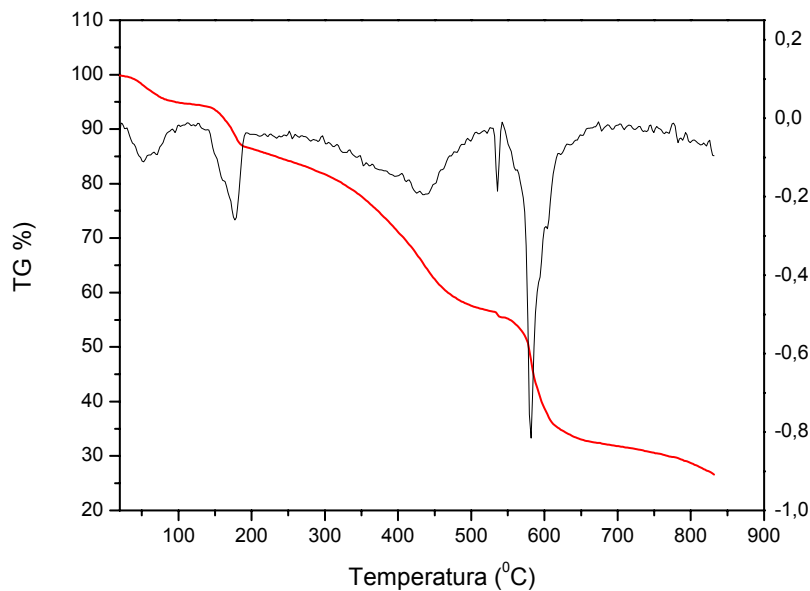


Figura 78 – Termograma obtido para o copolímero LaPPS 21

4.2.4.4. DSC

O termograma de DSC do LaPPS 21 foi obtido da seguinte maneira: iniciou-se com uma rampa de aquecimento de -100°C até 200°C , a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ obtendo-se dois picos de fusão em $44,2^{\circ}\text{C}$ e $76,5^{\circ}\text{C}$, Figura 79a, indicando a existência de duas regiões cristalinas. Em seguida foi feito o resfriamento da amostra de 200°C para -100°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ obtendo-se um pico largo de cristalização em $-1,28^{\circ}\text{C}$, Figura 79b.

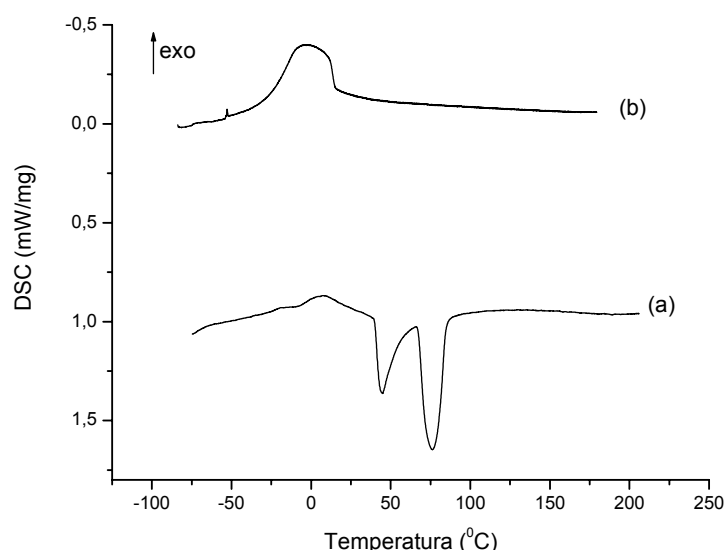


Figura 79- DSC do copolímero LaPPS 21 (a) rampa de aquecimento (b) rampa de resfriamento.

4.2.5. Poli[oxiooctileneoxi-(2,6-dimetoxi-4-etenileno-3-cianometileno-9-hexilcarbazol-6-cianometileno-1-etenileno-3,5-dimetoxi-4-etenileno)] (LaPPS 22)

A rota esquemática de síntese para a obtenção do LaPPS 22 (mostrada na Figura 30) foi a mesma utilizada para a obtenção do LaPPS 21, conforme mecanismo apresentado na Figura 75.

4.2.5.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

O espectro IV obtido para o LaPPS 22, Figura 80, apresenta os picos característicos das ligações C=C olefinicas e observa-se que a banda referente ao grupo ciano está ausente. Deve-se ao fato de que na cadeia do polímero LaPPS 22 tem-se o grupo ciano atuando como retirador de elétrons e as metoxilas como injetoras de elétrons causando o efeito chamado “push pull”, como se um anulasse o estiramento vibracional do outro.

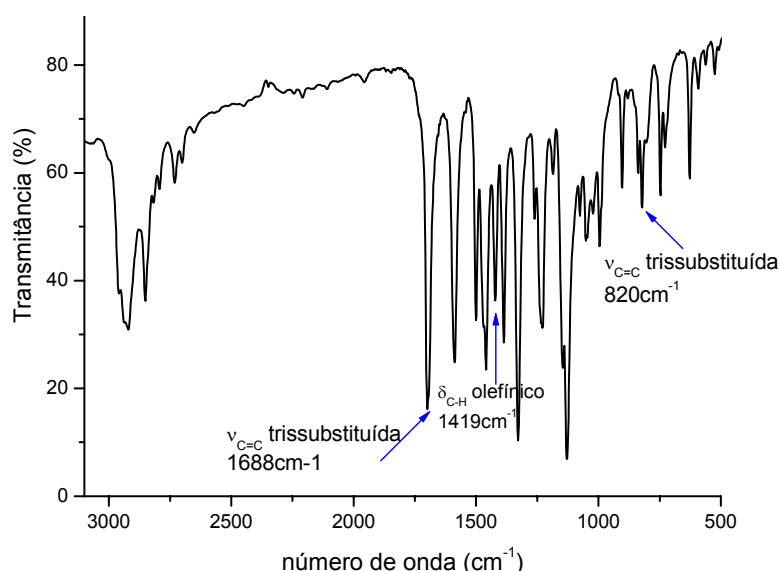


Figura 80 – Espectro IV do copolímero LaPPS 22 (pastilha de KBr).

4.2.5.2. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética (RMN ^1H).

Na caracterização por RMN do copolímero LaPPS 22 assim como na do LaPPS 21, foi obtido somente o RMN de ^1H , conforme mostrado na Figura 81.

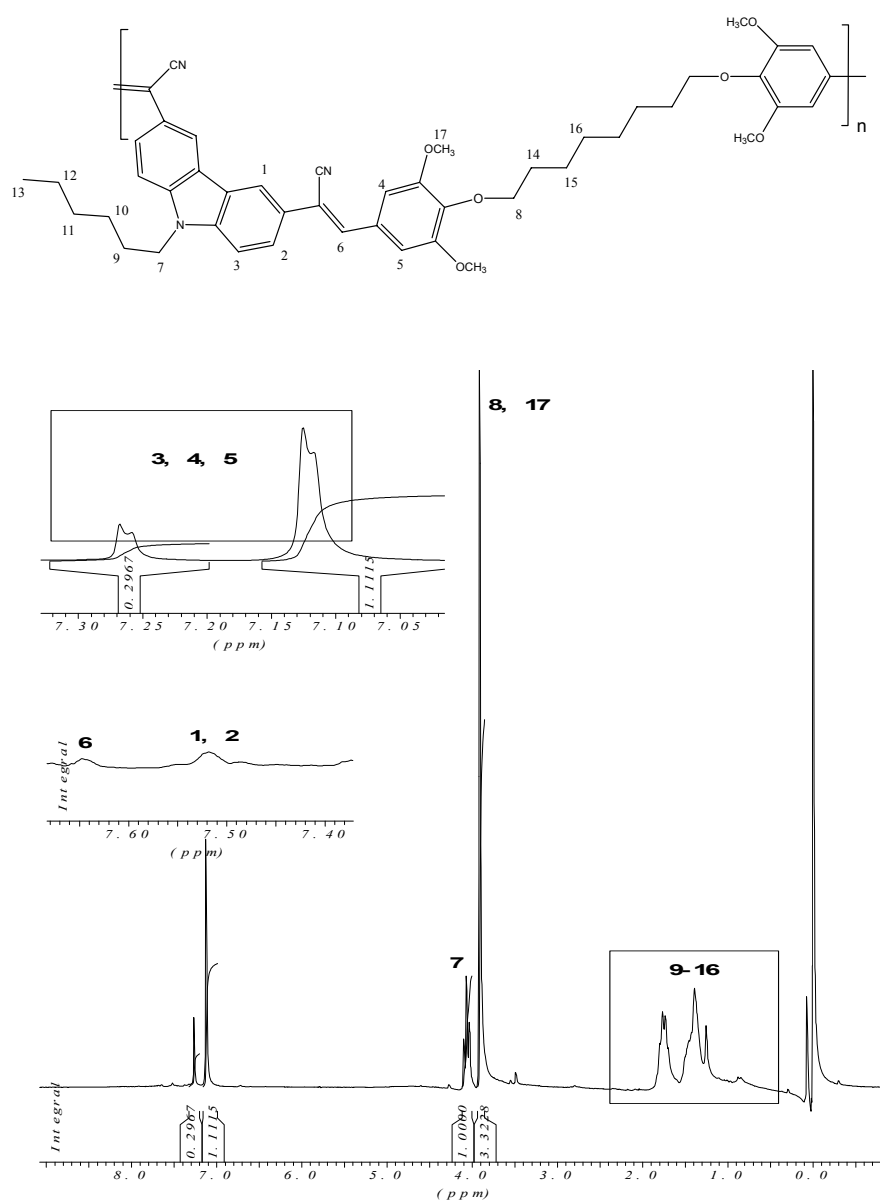


Figura 81 - RMN ^1H do copolímero LaPPS 22

4.2.5.3. Análise Termogravimétrica (TGA) do LaPPS 22

Através da análise do TGA, Figura 82, pode-se observar que o LaPPS 22 apresentou uma boa estabilidade térmica sendo que a primeira perda de massa ocorreu em torno de 350°C provavelmente associada à quebra das

ligações da hexila no nitrogênio do carbazol e das quatro metoxilas ligadas ao anel aromático. A decomposição da cadeia principal ocorre em torno de 600°C.

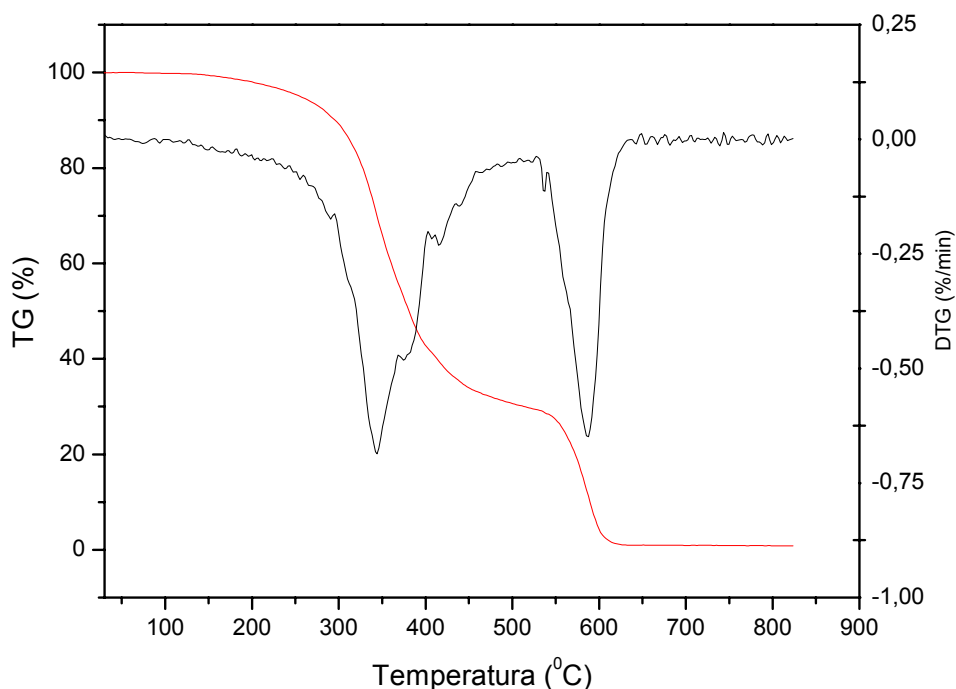


Figura 82 – TGA obtido para o copolímero LaPPS 22

4.2.5.4. DSC do LaPPS 22

O termograma de DSC do copolímero LaPPS 22, Figura 83, foi obtido da seguinte maneira: primeiramente fez-se a medida com uma rampa de aquecimento de 20°C até 100°C (curva a) observando-se dois picos de fusão sendo um deles em aproximadamente 65°C pouco definido e outro em 80°C. Em seguida este material foi resfriado até -100°C e nenhuma transição foi observada. Na seqüência fez-se uma nova rampa de aquecimento (curva b) observando-se uma Tg em -18,8°C e outra em 45,3°C. Estes resultados

sugerem a existência de separação de fases. Este material foi deixado em temperatura ambiente por 3 dias e observou-se que o mesmo havia cristalizado.

Fez-se então uma nova rampa de aquecimento (curva c) de -100°C até 100°C observando-se um pico de fusão em $64,5^{\circ}$, mais definido e outro em $79,6^{\circ}$, indicando que este material apresenta uma cristalização lenta, e por este motivo não foi possível observar o pico de cristalização.

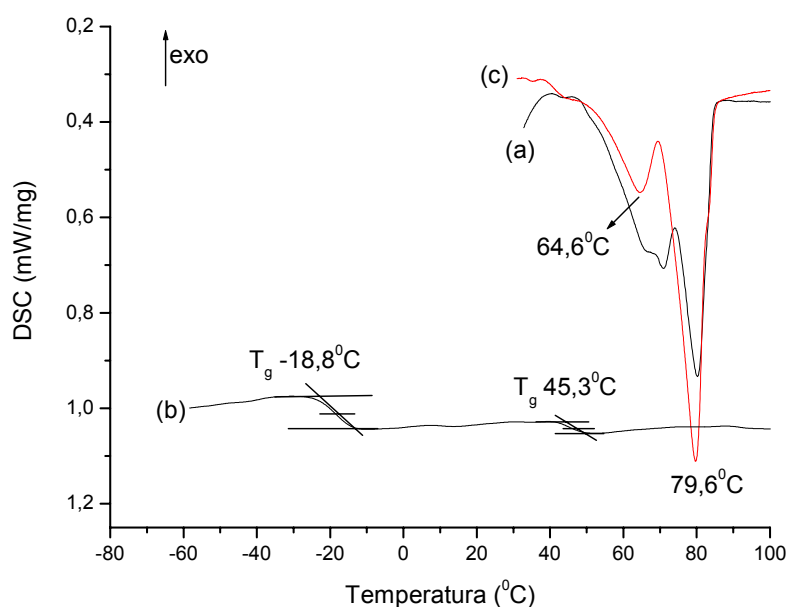


Figura 83 – DSC do copolímero LaPPS 22

4.3. Estudo Fotofísico dos Polímeros

O estudo fotofísico dos polímeros foi fundamentado nos resultados obtidos de espectroscopias UV-Vis, emissão de fluorescência, excitação, eletroluminescência, curvas densidade de corrente vs. tensão e luminância,

tempo de decaimento de estado eletrônico excitado e também em simulações geométricas realizadas para alguns polímeros.

O estudo fotofísico foi dividido em: polímeros fotoluminescentes - poliazometinos (LaPPS 09 e 19) e polímeros eletroluminescentes (LaPPS 08, 21 e 22).

4.3.1. Polímeros Fotoluminescentes

4.3.1.1. LaPPS 09

4.3.1.1.1 – Espectros UV-Vis

Análises preliminares através do espectro de UV-Vis para o LaPPS 09 em diferentes concentrações, Figura 84a, indicam a absorção proveniente de mais de um centro cromofórico. A solução diluída apresenta um pico em 263nm que permanece para as demais concentrações. No entanto, com o aumento da concentração observa-se que outro pico surge em 299nm com absorbância maior.

Analisando o espectro no estado sólido (Figura 84b) observou-se um pico em 294nm e outro em 307nm. Estes podem corresponder aos dois picos observados em solução com um deslocamento para o vermelho causado por interações moleculares no estado sólido. Ainda no estado sólido também observa-se que na região de 326nm-483nm há espécies absorvendo.

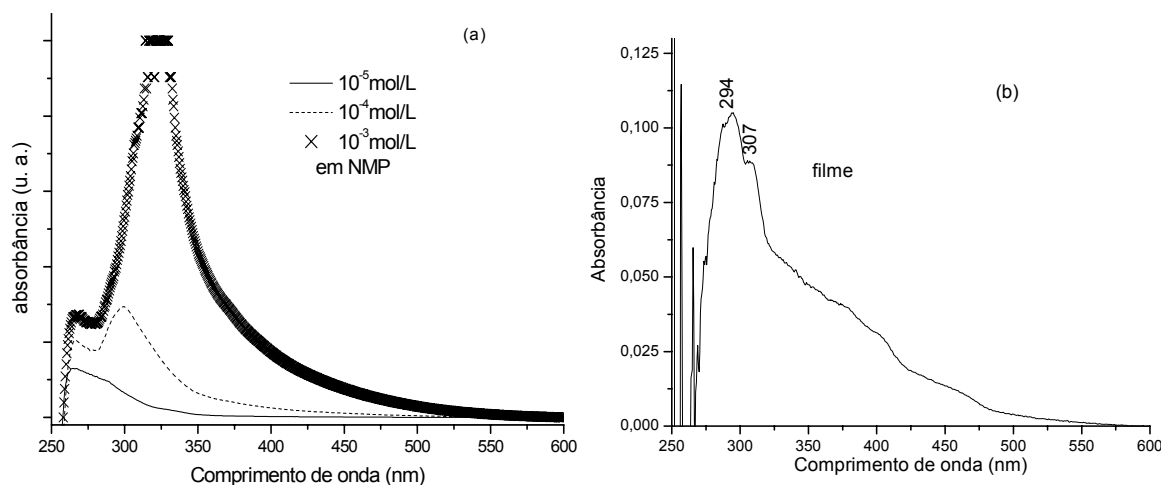


Figura 84 – Espectros de UV-Vis do copolímero LaPPS 09: (a) solução em NMP e (b) filme sobre vidro.

4.3.1.1.2 – Espectros de Emissão de Fluorescência e de Excitação

Analisando os espectros de emissão de fluorescência e de excitação, Figura 85, observa-se que ambos são imagens especulares um do outro independentemente da concentração. Os picos observados nos espectros de emissão e de excitação para as soluções 10^{-5} mol/L e 10^{-4} mol/L apresentaram-se praticamente iguais, mas com o aumento progressivo da concentração observou-se que o pico nos espectros de emissão e de excitação sofreu um deslocamento considerável na emissão, para o vermelho.

No espectro de excitação foi observado um deslocamento para o vermelho de aproximadamente 63nm enquanto que no espectro de emissão o deslocamento maior do que 100nm para o vermelho. Isto indica que, em

soluções concentradas e no estado sólido, a emissão provém apenas de espécies agregadas no estado fundamental emitindo. O grau de empilhamento “ π stacking” para este copolímero é aparentemente considerável pois apresenta baixa solubilidade e o grande deslocamento para o vermelho observado no espectro de emissão de fluorescência.

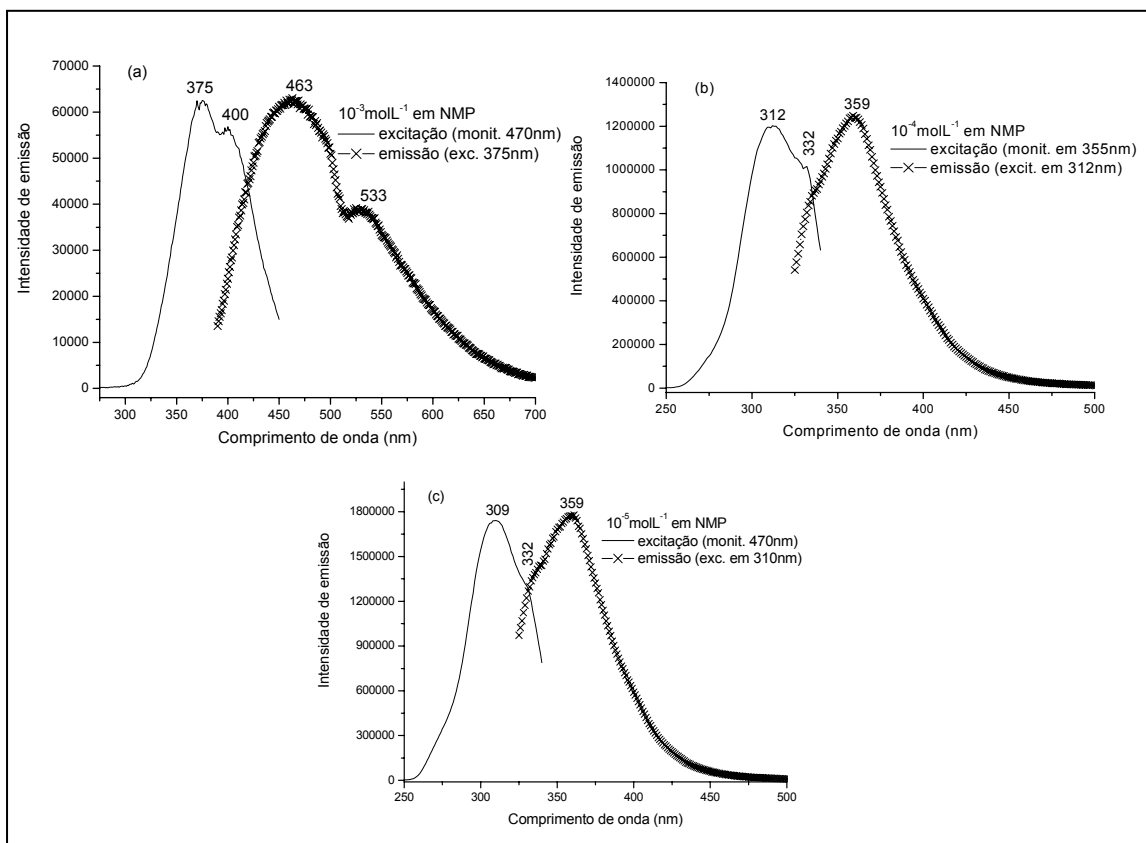


Figura 85 – Espectros de Fluorescência (.x.x.) e excitação (___) do copolímero em soluções de NMP (a) 10^{-3} mol/L, (b) 10^{-4} mol/L, (c) 10^{-5} mol/L.

A literatura cita que alguns poliazometinos são realmente difíceis de solubilizar e na tentativa de sanar esta dificuldade, complexações e protonações com o nitrogênio azo foram efetuadas. Esta estratégia atuaria como forma de espaçar as cadeias, ou seja, tentar diminuir as interações intermoleculares existentes, aumentando a solubilidade. Este fato motivou o

estudo teórico de simulação da geometria da cadeia e da posição onde ocorreria a protonação do nitrogênio no LaPPS 09, conforme descrito no item a seguir, 4.3.1.1.3.

4.3.1.1.3. Geometria otimizada

A geometria otimizada do composto modelo simulando a geometria do polímero foi estudado por meio do HYPERCHEM PRO-6 e o Hamiltoniano semiempírico AM1.

Através da Figura 86 observa-se que a cadeia é bastante torcida, e isto impede uma conjugação efetiva, sendo um dos fatores necessários para se obter bom transporte de carga e eletroluminescência.

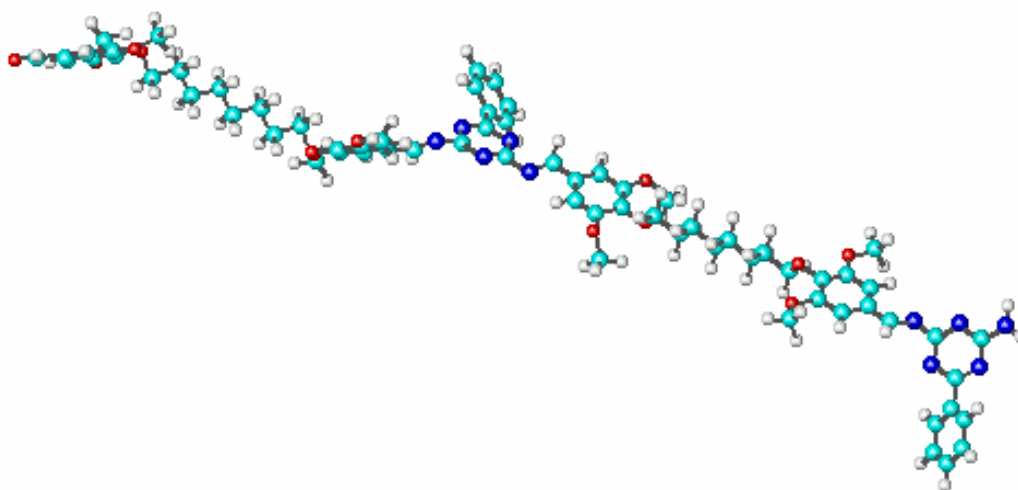


Figura 86– Geometria otimizada do composto modelo neutro.

Para a simulação da protonação dos nitrogênios do grupamento azo, os nitrogênios foram assinalados como **A** e **B**. Na Figura 87 as posições favoráveis estão indicadas pelas setas para a protonação. Os valores obtidos

para ΔH_f (kcal/mol) foram $-20,48$ e $-11,29$, respectivamente para A e B, enquanto que o potencial de ionização forneceu $9,7\text{eV}$ e $9,77\text{eV}$, respectivamente para A e B mostrando que a posição A é mais favorecida energeticamente para a protonação em relação a B.

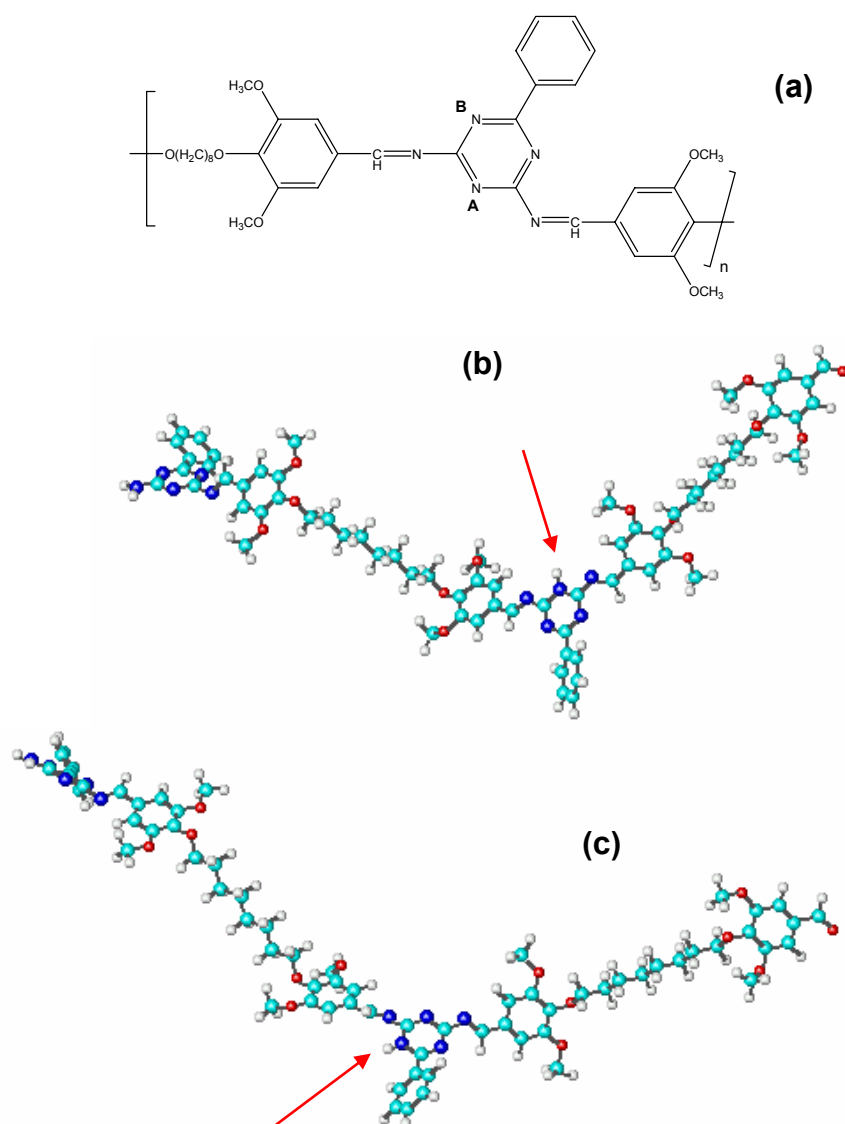


Figura 87 – Geometria otimizada do copolímero LaPPS 09: (a) posições favoráveis de protonação, (b) cátion A e (c) cátion B

Após esta análise teórica foi feita a protonação do copolímero em ácido trifluoracético. O comportamento fotofísico é ilustrado na Figura 88. Observa-se

que a protonação do copolímero da solução mais diluída Figura 88a ocasionou uma pequena alteração nos espectros de emissão e de excitação, com um desdobramento dos picos, ou seja, após protonação observam-se duas espécies emitindo, as quais podem estar isoladas e/ou agregadas. Na solução mais concentrada, nenhum efeito foi observado após a adição do ácido, ou seja não foi possível protonar provavelmente devido ao alto grau de empilhamento das cadeias, dando uma idéia da intensidade das forças intermacromoleculares.

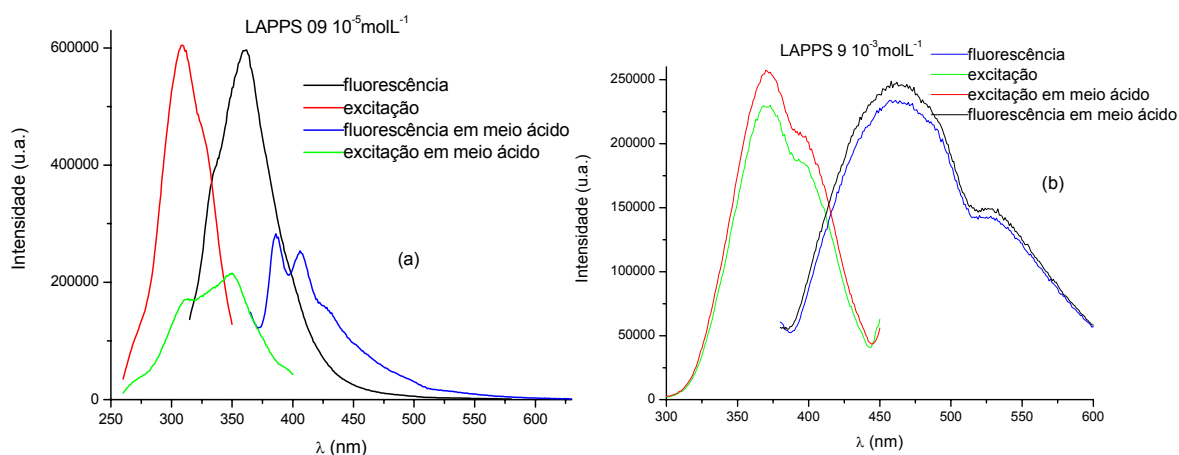


Figura 88 – Espectros de Fluorescência de emissão e excitação antes e após protonação com ácido trifluoracético. (a) 10^{-5} mol/L , (b) 10^{-3} mol/L .

Tendo em vista que realmente existem espécies agregadas emitindo, foi medido o tempo de decaimento destas espécies, conforme descrito no item 4.3.1.1.4., apresentado a seguir.

4.3.1.1.4. Medidas de Tempo de Vida de Estado Eletrônico

Excitado para o LaPPS 09

O aumento do tempo de vida de estado eletrônico excitado do cromóforo inserido na cadeia em relação à estrutura isolada tem sido atribuído ao aumento na rigidez da cadeia devido à conjugação⁶⁸.

Os resultados da emissão resolvida no tempo mostraram decaimento biexponencial com $\tau_1 = 5,24\text{ns}$, $\tau_2 = 25,46\text{ns}$ e o parâmetro de ajuste $\chi^2 = 1,026$ para a solução 10^{-3} mol/L, conforme mostrado na Figura 89. O rendimento quântico obtido foi de 0,10.

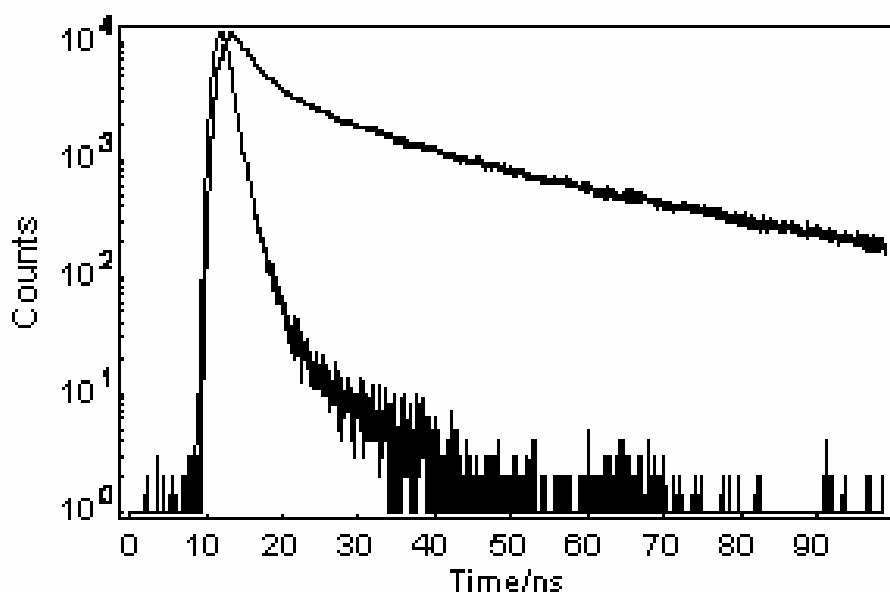


Figure 89 – Decaimento fluorescente do copolímero (10^{-3} mol/L em NMP). $\lambda_{em} = 363\text{nm}$, $\lambda_{exc.} = 310\text{ nm}$. Isto inclui: perfil da lâmpada e o melhor “fit” dos dados experimentais

4.3.1.2. LaPPS 19

4.3.1.2.1. Espectros UV-Vis

Os espectros de absorção da solução mais diluída (10^{-5} mol/L) e no estado sólido (filme) (Figura 90) mostraram o mesmo perfil, mas a absorção no estado sólido apresentou uma intensidade mais pronunciada para o lado vermelho sugerindo a presença de agregação no estado fundamental.

A literatura atribui a baixa eficiência dos grupos fenantrila à dificuldade de mudança de conformação, e neste caso, a simetria dos grupos 9,10-fenantrila na cadeia principal provavelmente facilita a interação intercadeias no estado eletrônico fundamental⁵⁰.

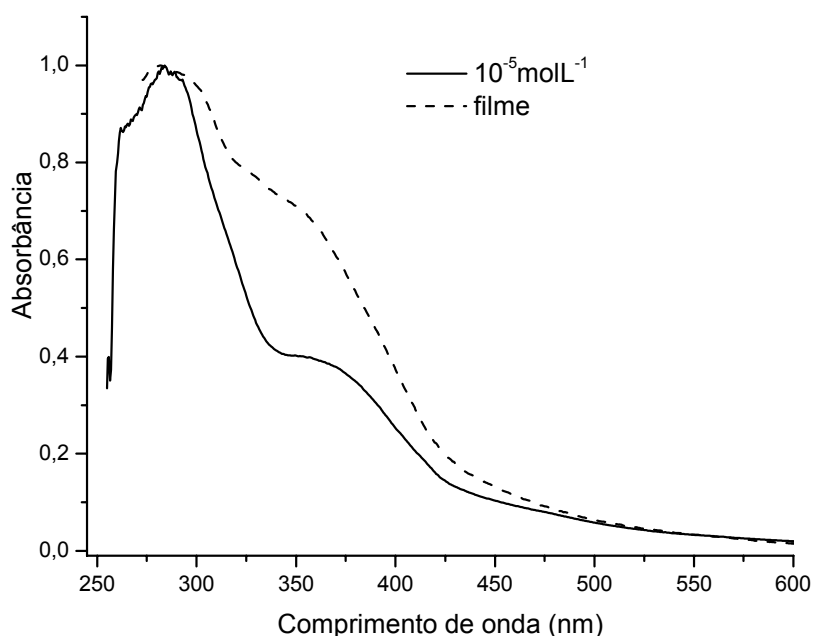


Figura 90 – Espectros UV-Vis do copolímero LaPPS 19 em solução e filme

A geometria otimizada apresentada na Figura 91 mostra o cromóforo como uma alça quase perpendicular à cadeia principal, causando uma forte torção ao redor dos grupos metino. O empilhamento das ligações π dos grupos fenantrila foi assumido por meio de cálculos teóricos e utilizado para confirmar os dados experimentais⁴⁹. Considerando a geometria otimizada como uma conformação modelo para unidades repetitivas do copolímero, seria esperado um grau de relativo paralelismo de sucessivas cadeias induzindo alguma cristalinidade no polímero. Através da análise do termograma DSC, descrito no item 4.2.3.4. realmente um pico de cristalização foi observado concordando com os resultados teóricos. No entanto a cristalização demonstrou-se de baixo grau e lenta.

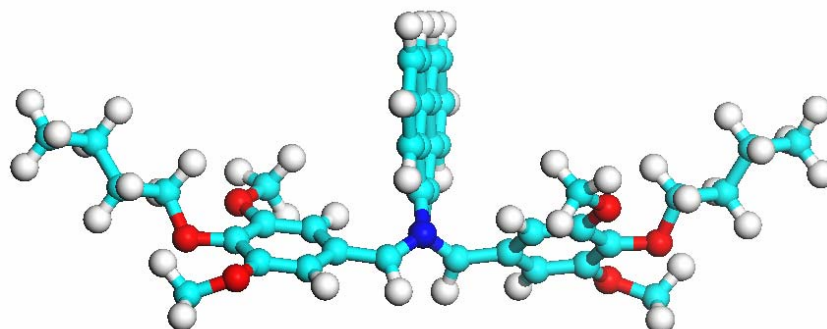


Figura 91 – Geometria otimizada do copolímero LaPPS 19

4.3.1.2.2 – Espectros de Emissão de Fluorescência e de Excitação para o LaPPS 19

O estudo fotofísico foi feito em NMP em soluções 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} mol/L. A Figura 92, mostra os espectros de emissão de fluorescência e de excitação.

Quando comparados com o espectro do fenantreno puro os resultados de emissão dos grupos fenantrila do copolímero mostraram duas particularidades distintas: a primeira caracteriza-se pelo deslocamento para o vermelho em relação ao fenantreno em soluções diluídas de hexano⁵¹. Este deslocamento espectral é usualmente encontrado nos compostos aromáticos ligados na cadeia polimérica ou contendo substituintes alifáticos⁵²⁻⁵⁷. A segunda particularidade no comportamento caracteriza-se pelo pico largo e estrutura vibrônica menos resolvida, em comparação aos espectros de absorção eletrônica e de emissão do fenantreno, o qual apresenta uma boa resolução^{51,52}. Este efeito tem sido observado em vários hidrocarbonetos aromáticos ligados à cadeias poliméricas e tem sido interpretado em termos de micro-heterogeneidade ao redor de cada cromóforo levando a uma banda larga não-homogênea.

O aumento na concentração provoca o alargamento do espectro, com um ombro em 410nm no espectro de emissão. As soluções 10^{-5} mol/L e 10^{-4} mol/L apresentam um pico principal em 359nm. O resultado mais importante foi o deslocamento acentuado para o vermelho da solução 10^{-3} mol/L em relação às mais diluídas. Dois picos principais foram registrados, em 496 e 533nm. Monitorando as duas soluções mais diluídas em 366nm, foi observado um pico em 370nm no espectro de excitação, enquanto que para a solução mais concentrada, a excitação na região do vermelho apresentou uma fraca emissão bastante deslocada para o vermelho em relação às soluções mais diluídas. Os espectros de emissão são imagens especulares

dos espectros de excitação indicando que a absorção e a emissão são provenientes das mesmas espécies, presentes no estado fundamental.

Para interpretar estes resultados em termos de associação intercromóforo, é importante levar em consideração que o fenantreno e derivados pertencem à família dos compostos aromáticos cujas propriedades fotofísicas têm sido bastante estudadas^{51,52,58,59}.

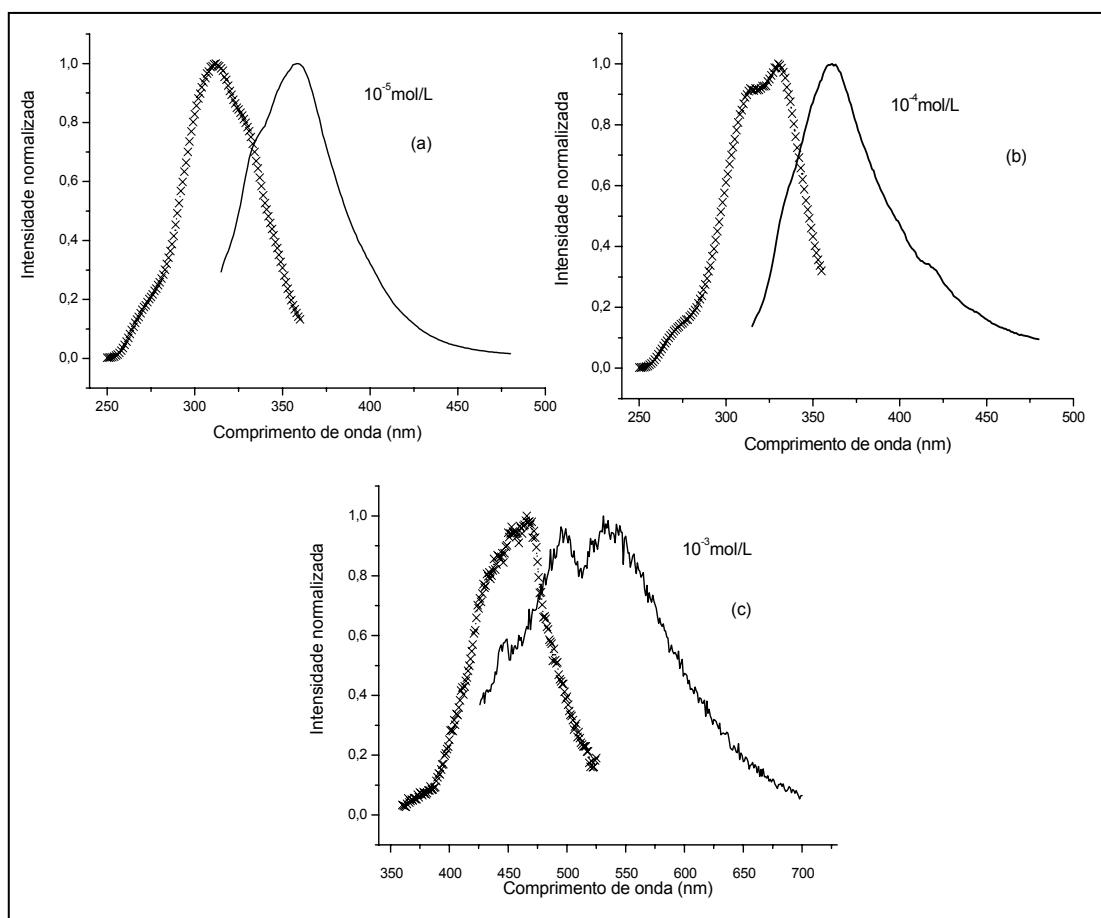


Figura 92 – Espectros de fluorescência (___) e excitação (.x.x.) do copolímero LaPPS 19 em soluções de NMP: (a) $\lambda_{\text{exc}} = 334$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 366$ nm, 10^{-5} mol/L; (b) $\lambda_{\text{exc}} = 311$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 360$ nm, 10^{-4} mol/L; (c) $\lambda_{\text{exc}} = 423$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 531$ nm, 10^{-3} mol/L.

4.3.1.2.3. Medidas de Tempo de Vida de Estado Eletrônico Excitado para o LaPPS 19

O decaimento fluorescente medido com $\lambda_{\text{exc}} = 311\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 356\text{nm}$ mostraram um decaimento bi-exponencial com tempos de vida longo de $33,9 \pm 0,4\text{ns}$ e curto de $9,0 \pm 0,2\text{ns}$, conforme mostrado na Figura 93. O parâmetro de ajuste foi $\chi^2 = 1,143$ com uma distribuição randômica dos resíduos, indicando uma boa deconvolução das curvas de decaimento experimental. Para o fenantreno puro, a emissão fluorescente é sempre monoexponencial e dependente do solvente. Valores de $\tau_F = 55\text{ ns}^{60}$, 57 ns^{61} , 57.3 ns^{50} , 59.5 em n-heptano e 63 ns em isobutanol⁵¹ foram citados com os correspondentes rendimentos quânticos. A eficiência quântica do fenantreno no copolímero LaPPS 19 foi de $\varphi_f = 0,22$. Valores citados para o fenantreno são sempre menores: $\varphi_f = 0.13^{60}$, $\varphi_f = 0.13^{61}$ e $\varphi_f = 0.13^{50}$. Derivados do fenantreno tem tempo de fluorescência mais curtos (20-45ns) e maiores rendimentos quânticos (0,14-0,3) do que o fenantreno puro, da mesma forma que a observada com os resultados obtidos para o LaPPS 19.

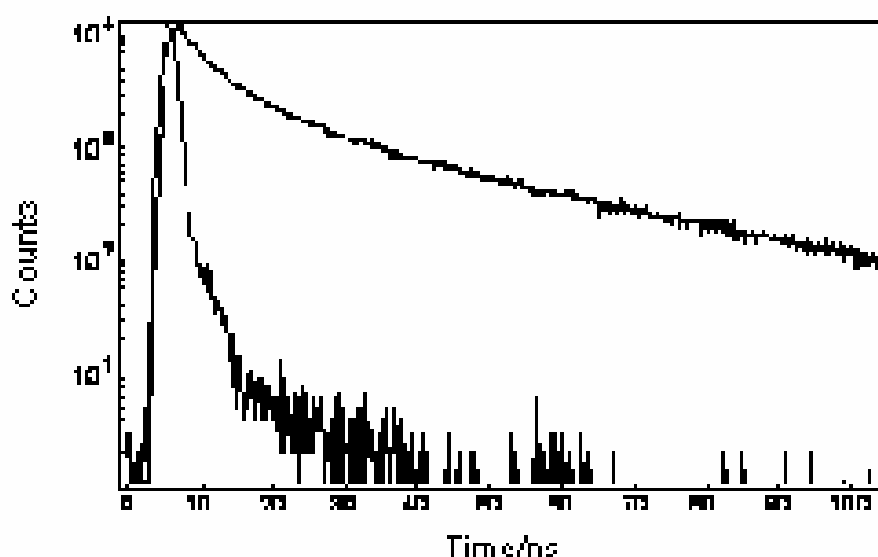


Figura 93 – Decaimento fluorescente do copolímero LaPPS 19 (10^{-3} mol/L em NMP). $\lambda_{em} = 356$ nm, $\lambda_{exc.} = 311$ nm. Isto inclui: perfil da lâmpada e o melhor fit dos dados experimentais

Os resultados estão consistentes com os da literatura^{55-57,62,63} nos quais o tempo longo foi atribuído aos cromóforos livres que se encontram mais protegidos pela solvatação, e o tempo curto corresponde àqueles suprimidos pelo processo de aniquilação singlete-singlete^{50,55,57,64}. No entanto, independentemente dos complexos mecanismos que podem explicar os tempos de decaimento, os dados fotofísicos deste polímero em solução mostraram que há uma distribuição do cromóforo em diferentes microambientes, provavelmente devido às diferentes conformações. Por outro lado, os grupos cromofóricos estão distintamente solvatados, levando ao alargamento não-homogêneo dos espectros e conseqüentemente os decaimentos ocorrem de maneira diferente dos estados Franck-Condon.

4.3.2. Polímeros Eletroluminescentes

4.3.2.1. LaPPS 08

4.3.2.1.1. Espectros de Emissão de Fluorescência e de Excitação

A Figura 94 apresenta os espectros de fluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 370\text{nm}$) de soluções em concentrações $10^{-3} - 10^{-6}$ mol/L. Os espectros das soluções poliméricas apresentaram o mesmo perfil composto por uma banda larga com um máximo em 433nm resultante da sobreposição das bandas vibrônicas com um ombro em maior energia, em 417nm. Aumentando a concentração para 10^{-3} mol/L houve uma redução na intensidade relativa da emissão no azul, e os espectros ficaram mais estreitos. Esta observação pode ser explicada pela atuação de efeito de filtro interno com autoabsorção da emissão de maior energia ou pela formação de espécies agregadas emitindo. Como os espectros foram colhidos usando-se uma cubeta triangular, o efeito de filtro interno foi desconsiderado. Por outro lado, a presença de agregados ou cadeias poliméricas associadas pode aumentar a intensidade do pico na região do vermelho, diminuindo o pico na região azul do espectro, que não foi o caso. Isto leva a concluir que, em solução, os agregados apresentam um baixo rendimento quântico fluorescente ou não apresenta nada.

Os espectros de excitação para todas as soluções, com $\lambda_{\text{em}} = 439\text{nm}$ estão mostrados na Figura 94(a)-(d). Os espectros das soluções 10^{-6} mol/L e 10^{-5} mol/L (Fig. 94(a) e (b)) foram similares aos espectros de absorção (Figura 94(f)), apresentando um pico em 370nm com um ombro em 390nm, e são

imagens especulares aos espectros de emissão na mesma concentração, com um grande deslocamento Stokes ($\varpi_{exc} - \varpi_{em} \approx 3933 \text{ cm}^{-1}$). Este comportamento é característico da emissão de um cromóforo isolado, correspondendo ao segmento conjugado de 21/2 unidades fenileno-vinileno, neste caso.

Os espectros de excitação das soluções concentradas (10^{-4} mol/L e 10^{-3} mol/L), Fig.94(c) e (d), no entanto, apresentaram desdobramento em duas bandas a 398nm e 377nm. Os espectros de emissão foram registrados sob condições mimetizando o efeito de filtro interno, pois a este efeito são geralmente atribuídos aos desdobramentos excitônicos observadas quando os dímeros no estado fundamental são formados⁶⁵.

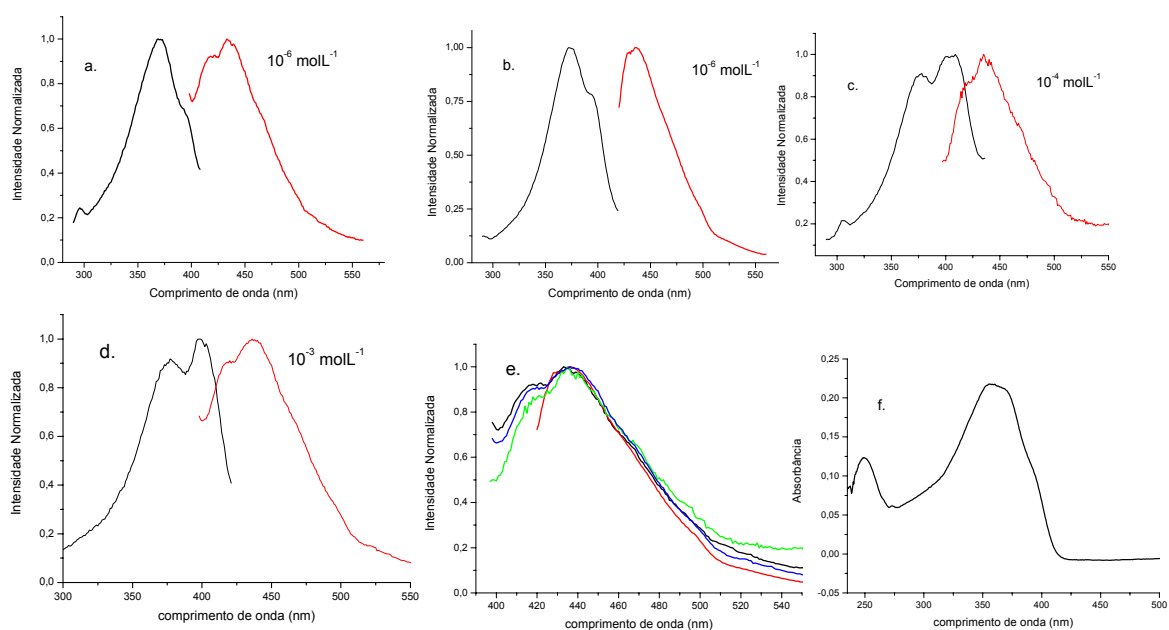


Figura 94 – Espectros de fluorescência $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ (___) e excitação $\lambda_{em} = 439 \text{ nm}$ (___) do copolímero LaPPS 08 em soluções de CHCl_3 : (a) $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (b) $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (e) espectros de fluorescência de emissão normalizada $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (___), $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (___), $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (___), $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (___), (f) espectro de absorção do copolímero em solução de CHCl_3 de concentração: $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Considerando que o desdobramento das bandas de excitação seja originada pela formação de dímero, pelo efeito excitônico, a energia de desdobramento de Davidov ($2B$)⁶⁶ (Figura 95) foi estimada pela diferença entre a máxima excitação da cadeia isolada em solução diluída ($\lambda_{\text{exc}} = 370\text{nm}$) (Fig. 94(a)) e o máximo de excitação do pico de ruptura em solução concentrada ($\lambda_{\text{exc}} = 390\text{nm}$) (Fig. 94(d)). Este cálculo forneceu o valor de aproximadamente 20nm. O deslocamento para o vermelho observado no espectro de excitação sugere que a relativa orientação dos dois momentos de dipolo no dímero é linear e com direções opostas, concordando com o mesmo modelo de ruptura excitônica. Esta variação de 16nm a 41nm, valor similar ao de pequenas moléculas, e é compatível com uma distância interplanar de 3-5 Å^{66,67}.

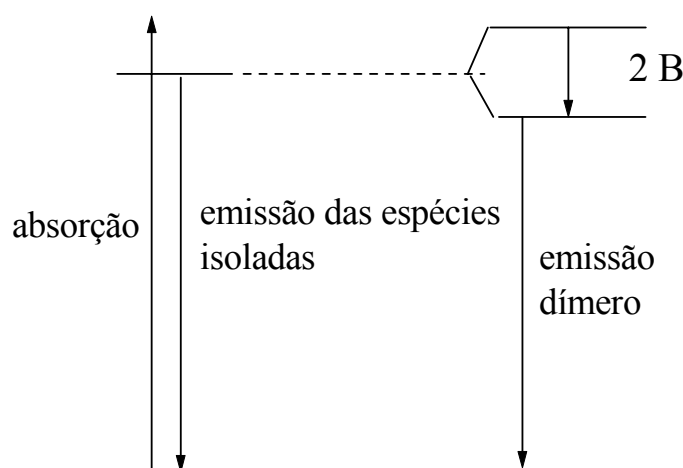


Figura 95 – Desdobramento excitônica de um dímero comparado a um luminóforo. $2B$ é o desdobramento Davidov

4.3.2.1.2. Emissão de fluorescência resolvida no tempo do LaPPS 08

O tempo de decaimento fluorescente do copolímero medido em clorofórmio a 10^{-3} mol/L, foi de 1,19-1,20ns, (Figura 96). Nas condições instrumentais utilizadas apenas decaimentos maiores que 0,5ns podem ser coletados. O perfil da curva experimental pode ser ajustado usando uma função monoexponencial, com $\chi^2 = 0,991$ e boa distribuição randômica, mas a existência de tempos menores que 0,5ns não pode ser excluída. Os tempos de decaimentos reportados para o estilbeno e derivados estão reportados na literatura^{68,69}, variando entre 0,14 até 1,8ns, com decaimentos mono e bi-exponencial^{70,71}.

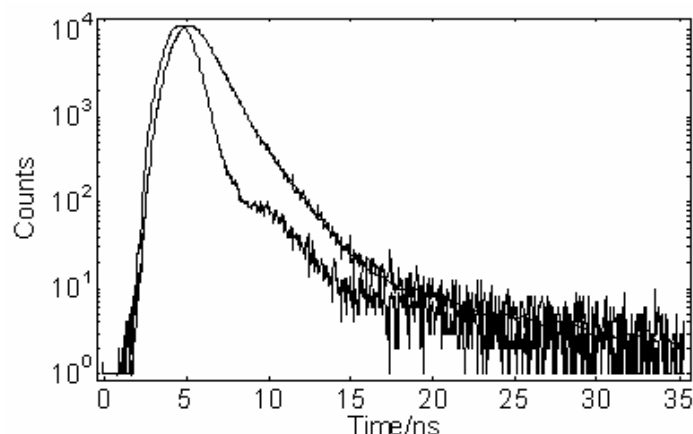


Figura 96 - Decaimento fluorescente do copolímero (10^{-3} mol/L em CHCl_3) para o LaPPS 08. $\lambda_{\text{em}} = 437\text{nm}$, $\lambda_{\text{exc.}} = 370\text{nm}$. Isto inclui: perfil da lâmpada e o melhor ajuste dos dados experimentais

Diferentes mecanismos de emissão foram propostos^{68,72}.

O rendimento quântico fluorescente do copolímero em soluções diluídas (medido utilizando o padrão 9,10-difenilantraceno)⁶⁴ foi $\varphi_F = 0,35$, substancialmente maior do que o trans-estilbeno, $\varphi_F = 0,07$ no mesmo

solvente. Isto pode ser explicado pela rigidez e planaridade do cromóforo do polímero em relação ao estilbeno livre. Tempos de decaimento maiores que os derivados do estilbeno foram atribuídos ao aumento da rigidez estrutural, isto é, formas mais rígidas tem maiores rendimentos quânticos e também maiores tempos de decaimento⁶⁸.

De acordo com os resultados obtidos, o alto rendimento quântico do copolímero em solução e o longo tempo de vida observado, de aproximadamente 1,20ns foram explicados pela grande rigidez da cadeia polimérica comparada ao luminóforo livre.

4.3.2.1.3. Eletroluminescência e Fotoluminescência do LaPPS 08

O perfil da banda fluorescente (PL) do copolímero LaPPS 08 no estado sólido, apresentado na Figura 97, está deslocado para o vermelho ($\lambda_{exc} = 452\text{nm}$) em relação ao espectro das soluções do polímero em clorofórmio diluídas (Fig. 94(a)) ($\lambda_{exc} = 433\text{nm}$) e concentradas (Fig. 94(d)) ($\lambda_{exc} = 436\text{nm}$). O deslocamento da banda de emissão para o vermelho do polímero conjugado no estado sólido comparado às soluções pode ser atribuído a vários fatores: aumento no comprimento da conjugação, processos de transferência de energia das cadeias mais curtas para as mais longas; presença de espécies associadas intercadeias no estado eletrônico fundamental (dímeros) ou estado eletrônico excitado (excímeros)⁷³⁻⁷⁸. Considerando que o comprimento da conjugação deste copolímero tipo PPV é definido pela estrutura química e nenhum aumento adicional no comprimento pode ser imposto pela rigidez do

meio, o deslocamento espectral para o vermelho pode ser atribuído à presença de espécies associadas intercadeias (dímeros ou excímeros). A estrutura vibrônica do espectro de fotoluminescência no estado sólido (PL) evidenciada pelo ombro em 475nm sugere que a formação de dímeros no estado fundamental é a hipótese mais provável.

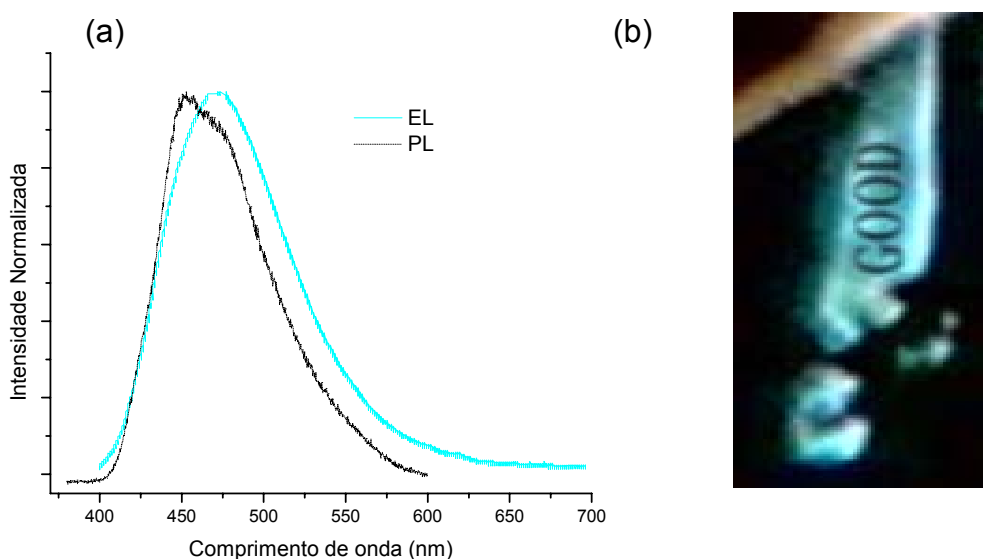


Figura 97 – (a) Photoluminescência (—) e eletroluminescência (—).
(b) EL dispositivo: (ITO/PEDOT/copolímero/Ca) do LaPPS 08.

Diferentemente, o espectro de eletroluminescência está centrado em 471nm, coincidente com o ombro vibrônico do espectro PL. Estas diferenças entre a PL e EL podem ser explicadas considerando que a EL é gerada perto do Ca (eletrodo opaco) e para ser detectada precisa atravessar a espessura do filme, aumentando a probabilidade de ser parcialmente auto-absorvida. Mas esta possibilidade tem pouca importância pois os filmes utilizados eram muito finos. Além disso o efeito de auto-absorção e processos de transferência de energia radiativa podem diminuir a intensidade da banda de emissão para o

lado vermelho, o que não foi observado. Sugere-se então que o deslocamento para o vermelho no espectro de EL comparado ao espectro de PL esteja relacionado com diferentes regiões de emissão nos filmes finos. O transportador de carga injetado pode recombinar e promover emissão radiativa na área da interface polímero/Ca devido à possibilidade de dupla injeção desbalanceada ocorrendo no dispositivo.

No entanto, os mecanismos fundamentais que geram os estados excitônicos na EL (recombinação de cargas) ou PL (excitação direta) são diferentes. Os segmentos da cadeia envolvidos nestes processos distintos também podem ser diferentes. Quando espécies excitônicas são formadas ao redor destes segmentos há uma relaxação para estabilizar uma nova orientação bipolar. Se ambos os processos de recombinação e de emissão forem mais lentos que os processos de reorientação, EL e PL serão provenientes do mesmo estado relaxado de Franck-Condon, e espera-se que sejam similares. Se no entanto, o decaimento excitônico for mais rápido, estas duas emissões podem ser diferentes como no caso aqui observado.

Os resultados obtidos levaram à conclusão de que as espécies emitindo na região azul da PL ou no dispositivo EL são dímeros no estado fundamental e agregados no estado sólido. Como os excímeros não podem ser diretamente excitados, não podem ser observados pela espectroscopia de excitação e sua formação não pode ser detectada, mas evidentemente sua ocorrência não pode ser descartada.

Tem sido mostrado que substituintes polares tem uma forte tendência de agregação nos derivados do estilbeno, deslocando a emissão para o

vermelho⁶⁵. Como outros substituintes, os quatro grupos metoxi nos anéis aromáticos do segmento conjugado do polímero são provavelmente ativos na mesma direção, aumentando a probabilidade de agregação. Adicionalmente, interação intercadeias e criação de novas espécies excitadas tem sido recentemente propostas a partir de dados espectroscópicos, principalmente para o PPV^{79,80} e para derivados do PPV⁸¹⁻⁹⁰ levando à evidências que excitações intercadeias têm um papel significativo nos processos de emissão.

4.3.2.1.4. Geometria otimizada AM1 de trímero isolado e associado do LaPPS 08

Através dos cálculos utilizando o INDO/S para a obtenção de espectros foram traçadas as características de cada transição do estado fundamental para o singleto excitado, transição $S_0 \rightarrow S_1$ π , π^* usando o trímero como unidade representativa. Muitas transições consistem de excitações de um orbital π ocupado “localizado” em uma unidade do 2,1,2-dimetoxi-fenoxi para um orbital π^* desocupado de um anel fenil na próxima unidade monomérica vizinha. O perfil do MOS envolvido em cada transição sugere que todas as excitações tendem a transferir os elétrons do meio para o fim do segmento⁹¹.

Na tentativa de representar o espectro de absorção de agregados, foi simulado o espectro de segmentos de dois trímeros empilhados, com geometria otimizada (Figura 98). A distância interplanar calculada das espécies foi de aproximadamente 4,7Å. Esta distância foi mantida durante toda a otimização da geometria, sugerindo que esta associação é estável. Esta

distância também está de acordo com o dado experimental da separação Davidov ($3\text{-}5\text{\AA}$)⁹¹.

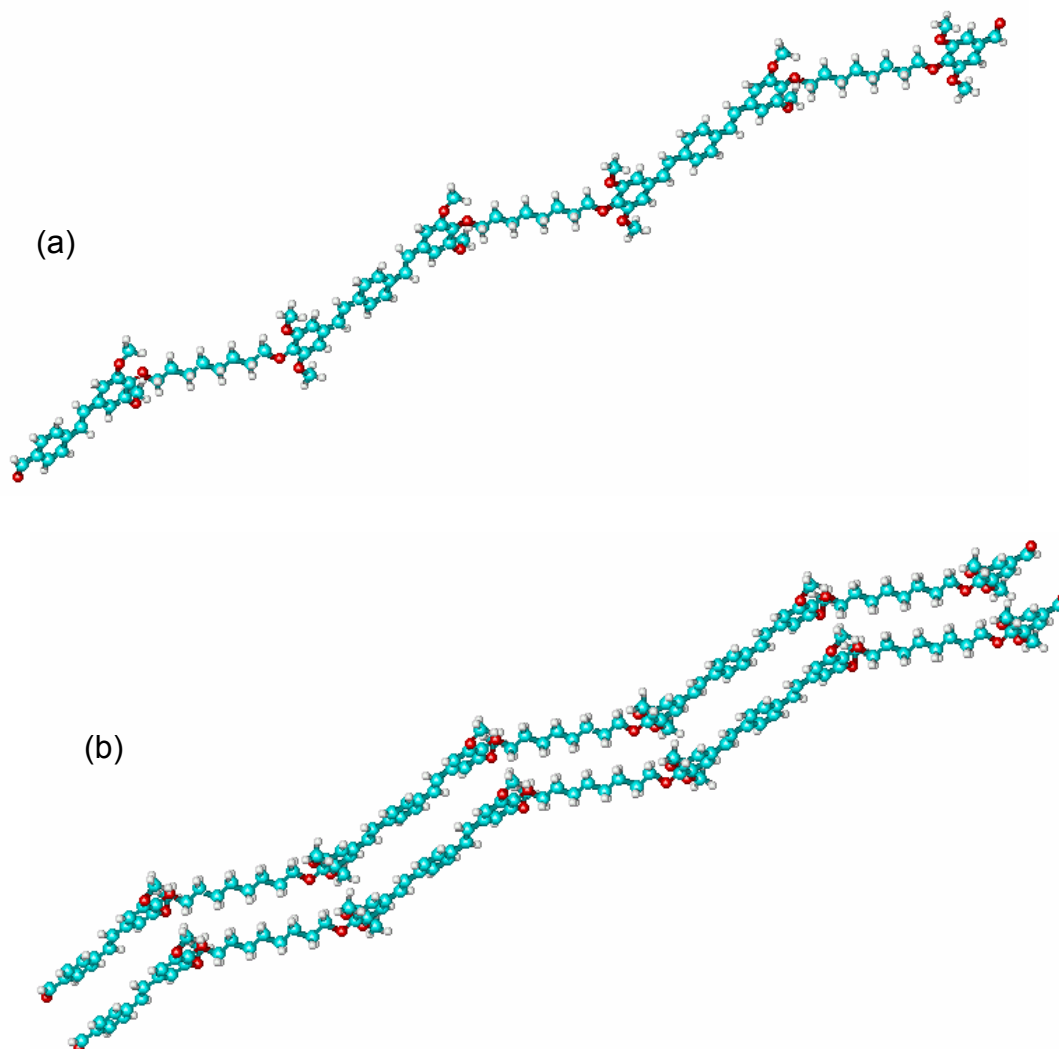


Figura 98 – Geometria otimizada AM1 do LaPPS 08. (a) trímero isolado, (b) associação de dois trimers

4.3.2.2. LaPPS 21

4.3.2.2.1. Espectros de UV-Vis para o LaPPS 21

Comparando-se os espectros de UV-Vis (Figura 99) dos monômeros de partida com os espectros obtidos para o polímero, foram atribuídos o pico em

341nm à transição π - π^* do fluoreno e do carbazol, e o pico em torno de 414nm à transição π - π^* do segmento conjugado. As absorções em 258nm, 273nm e 300nm foram atribuídas às transições vibrônicas do carbazol.

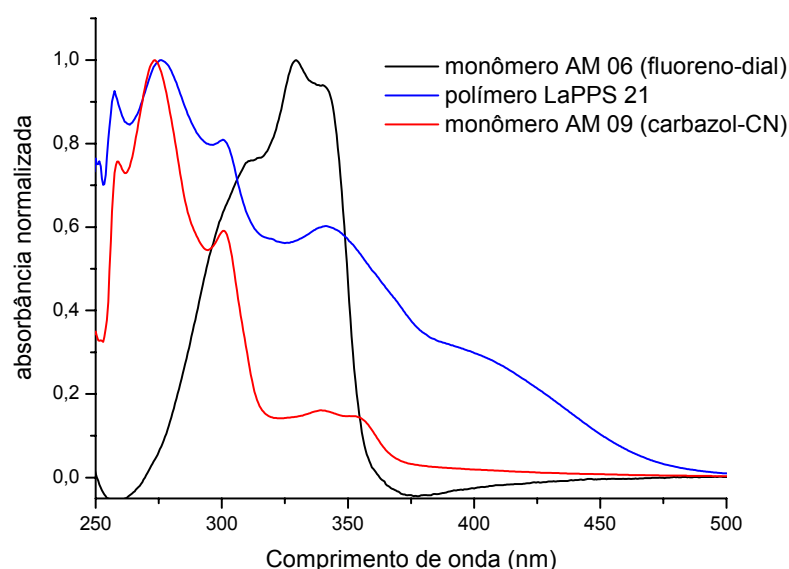


Figura 99 – Espectros de absorção em metanol. (—) AM 06, (—) LaPPS 21, (—) AM 09

4.3.2.2.2. Espectros de Emissão de Fluorescência e de Excitação para o LaPPS 21

Os espectros de emissão em solução (Fig. 100(a)) apresentaram emissão em 525nm (verde) do polímero. Como as espécies monoméricas utilizadas na síntese também são emissoras, foram registrados os espectros de emissão destes compostos mostrando que emitem em regiões diferentes do espectro (Fig. 100(a)). O monômero do carbazol apresenta dois picos vibrônicos de emissão (violeta) em 370 e 384nm; enquanto que o monômero

do fluoreno apresenta emissão (azul) em 440nm. A emissão polimérica no verde deve-se ao aumento do comprimento da conjugação.

A Figura 100(b) apresenta os espectros de excitação e de emissão no estado sólido. O polímero no estado sólido apresentou emissão em 522nm, quase no mesmo lugar que em solução. Os espectros de emissão e de excitação formam praticamente imagens especulares, a não ser pelo fato de que foi obtido um espectro de excitação um pouco mais alargado do que o de emissão. Talvez este alargamento corresponda aos estados vibrônicos que no estado sólido não ficaram definidos. Como praticamente não houve deslocamento na emissão do polímero em solução em relação ao estado sólido concluiu-se que há apenas espécies isoladas emitindo.

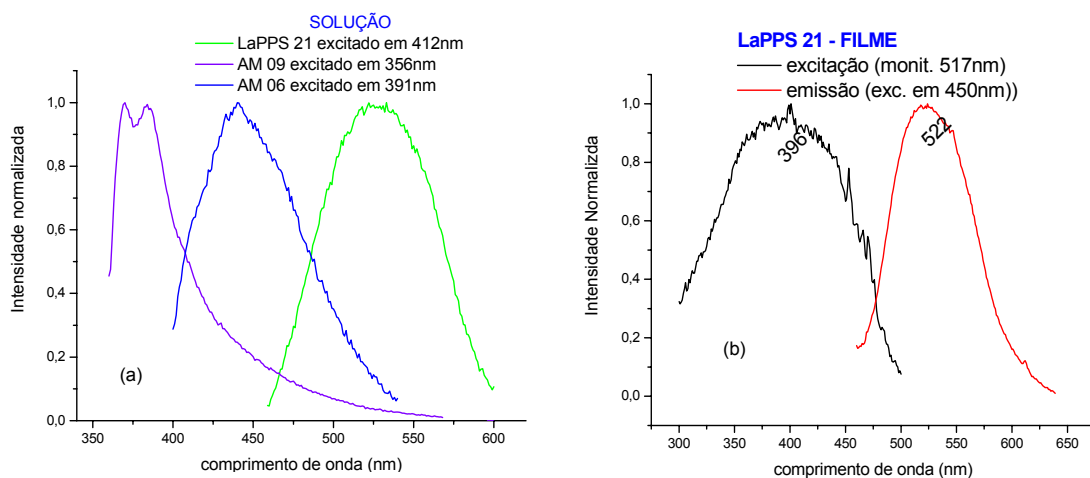


Figura 100 – Espectros de: (a) emissão de fluorescência em solução, (b) emissão de fluorescência e excitação em filme sobre quartzo do LaPPS 21.

Para verificar a existência de espécies agregadas, foram realizadas medidas de emissão de fluorescência de soluções que variaram a concentração desde 10^{-6} mol/L até 10^{-3} mol/L. Analisando os espectros apresentados na Figura 101, observa-se que os picos máximos de emissão

localizaram-se em 505nm, 510nm e 522nm para as soluções 10^{-5} mol/L, 10^{-4} mol/L e 10^{-3} mol/L, respectivamente. A solução mais diluída 10^{-6} mol/L apresentou emissão apenas das transições referentes ao carbazol. A solução mais concentrada apresentou o mesmo comportamento do filme (Figura 100(b)). O pequeno deslocamento observado na emissão das soluções 10^{-5} mol/L - 10^{-6} mol/L provavelmente deve-se as diferentes conformações da cadeia polimérica.

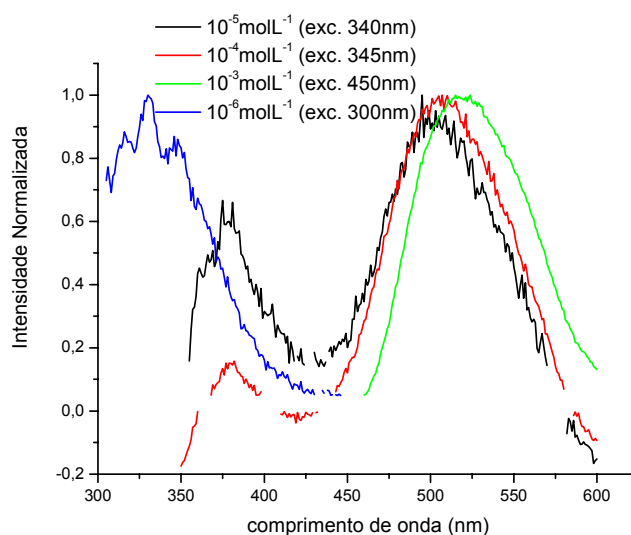


Figura 101 – Espectros de fluorescência normalizado do copolímero em metanol. Concentrações: 10^{-6} mol/L (___); 10^{-5} mol/L (___); 10^{-4} mol/L (___); 10^{-3} mol/L (___).

4.3.2.2.3. Eletroluminescência e Luminância para o LaPPS 21

A Figura 102 apresenta os espectros de EL e PL do copolímero LaPPS 21. Observa-se que o máximo de emissão EL está em 530nm e um espectro largo foi obtido. O máximo de emissão na PL encontra-se em 496nm sendo que o espectro inteiro da PL encontra-se contido na faixa de emissão da EL. O deslocamento observado pode ser devido à presença de diferentes

conformações da cadeia polimérica ou ainda à presença de defeitos na cadeia (grupos carbonílicos) causados por oxidação. O rendimento quântico obtido foi de 0,58, em solução. Estudos em dispositivos eletroluminescentes utilizando o carbazol substituído nas posições 3,6 constaram decréscimo na conjugação ao longo da cadeia polimérica^{92,93}.

As características de densidade de corrente versus tensão do dispositivo estão mostradas na Figura 103. Na diferença de potencial aplicada, a voltagem mínima para emissão (turn-on voltage) foi de 10V. O brilho máximo foi de 5cd/m² em 16V.

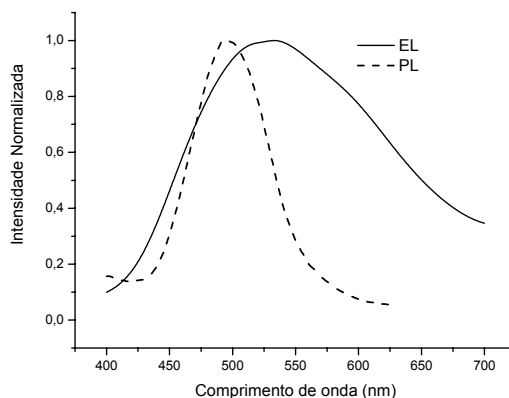


Figura 102– EL e PL do copolímero LaPPS 21. ITO/PEDOT:PSS/polímero/Ca

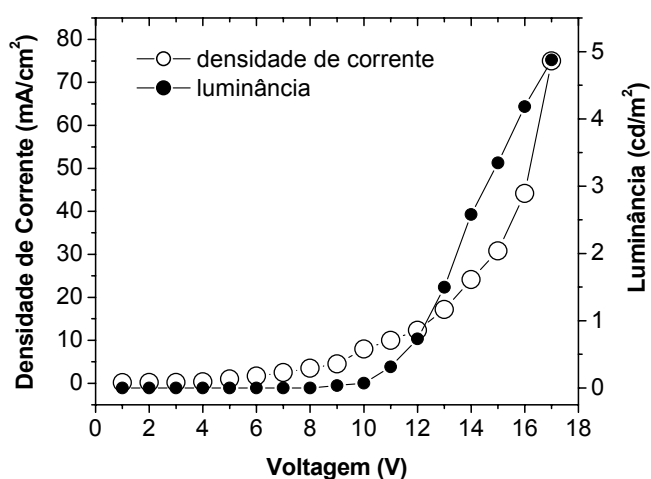


Figura 103 - Características de densidade de corrente – luminância – voltagem (I-BV-L) do LaPPS 21 com uma configuração de ITO/PEDOT:PSS/polímero/Ca.

4.3.2.3. LaPPS S 22

4.3.2.3.1. Espectros de UV-Vis do LaPPS 22

Os espectros de absorção do monômero do carbazol e do copolímero LaPPS 22 estão apresentados na Figura 104. Observa-se que na absorção do copolímero há um único pico relativamente largo em 293nm, enquanto que na absorção do derivado do carbazol é possível observar os estados vibrônicos.

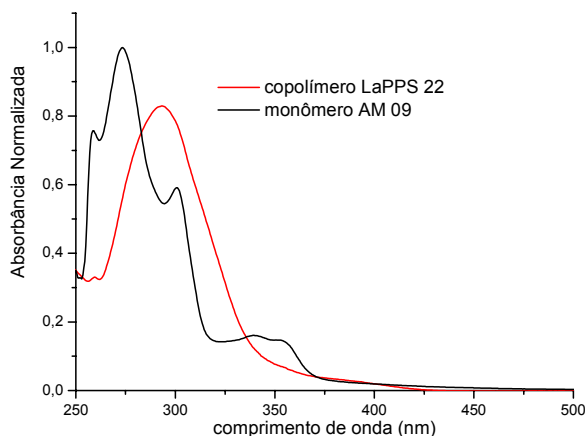


Figura 104 – Espectros de absorção em clorofórmio. (—) monômero AM 09; (—) copolímero LaPPS 22

4.3.2.3.2. Espectros de Emissão de Fluorescência e de Excitação

As Figuras 105(a) e (b) apresentam os espectros de emissão de fluorescência do copolímero em solução e no estado sólido. Observa-se que a emissão do LaPPS 22 em solução e no estado sólido encontram-se na mesma posição, em 480nm. A Figura 105(a) também mostra a emissão do monômero derivado do carbazol, o qual tem uma emissão bem distinta do copolímero. Conclusões preliminares indicam não haver espécies agregadas emitindo neste

caso. No entanto a solução utilizada (Fig. 105(a)) era concentrada ($\cong 10^{-3}$ mol/L), portanto havendo agregados o comportamento em solução poderia assemelhar-se ao do estado sólido.

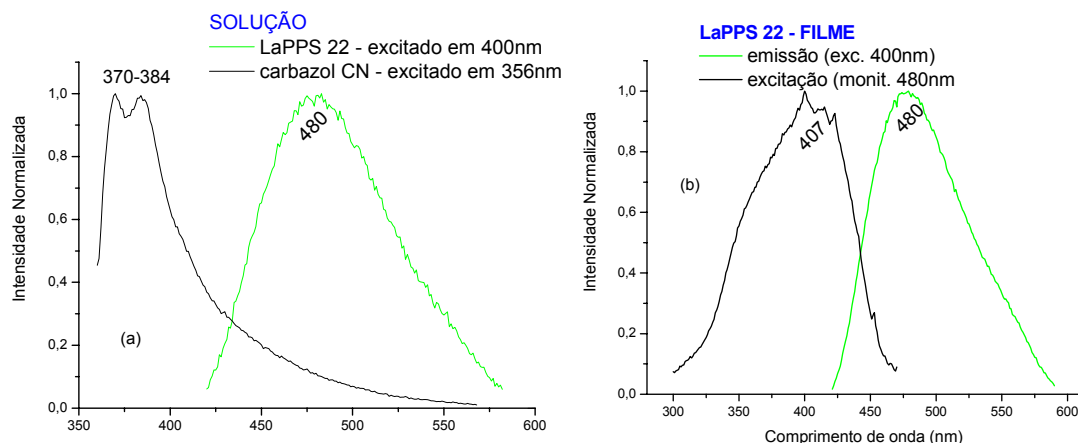


Figura 105 – Espectros de: (a) emissão de fluorescência em clorofórmio, (b) emissão de fluorescência e excitação em filme sobre quartzo

Para verificar a existência de espécies agregadas emitindo, soluções de diferentes concentrações foram preparadas, obtendo-se os espectros de emissão de fluorescência, Figura 106(b).

A solução mais diluída (10^{-6} mol/L) (Fig. 106) apresentou dois picos : em 372nm e o outro em 394nm correspondente aos estados vibrônicos do carbazol, conforme já observado na Figura 100(a) e um pico principal correspondente à emissão do copolímero em 407nm. A solução 10^{-5} mol/L também apresentou os picos correspondentes aos estados vibrônicos, menos resolvidos do que para a solução mais diluída e um pico principal em 411nm. Para as duas soluções mais diluídas pode-se dizer que a emissão origina-se em espécies isoladas. Com o aumento da concentração claramente observa-se

o deslocamento dos picos de emissão. Na solução 10^{-4} mol/L aparentemente obteve-se a emissão de espécies isoladas e agregadas, pois o espectro apresenta-se largo com um ombro em 416nm, praticamente coincidente com o pico máximo observado na solução 10^{-5} mol/L, e para a solução 10^{-4} mol/L o pico principal encontra-se em 465nm. Da solução 10^{-5} mol/L para 10^{-4} mol/L observa-se um deslocamento de 54nm para o vermelho. Aumentando a concentração para 10^{-3} mol/L a emissão encontra-se em 483nm, indicando haver apenas espécies agregadas emitindo com um deslocamento da solução 10^{-5} mol/L para 10^{-3} mol/L de 72nm para o vermelho.

Os espectros de absorção das soluções 10^{-6} mol/L e 10^{-5} mol/L, Figura 106(a) mostram um deslocamento de 7nm para a região do vermelho com o aumento da concentração. A solução mais diluída tem absorção máxima em 269nm enquanto que na outra a absorção máxima encontra-se em 276nm. Os espectros das soluções 10^{-4} mol/L e 10^{-3} mol/L não foram mostrados por estarem muito fora da Lei de Lambert Beer. Este deslocamento nos espectros de absorção sugere a existência de espécies agregadas no estado fundamental.

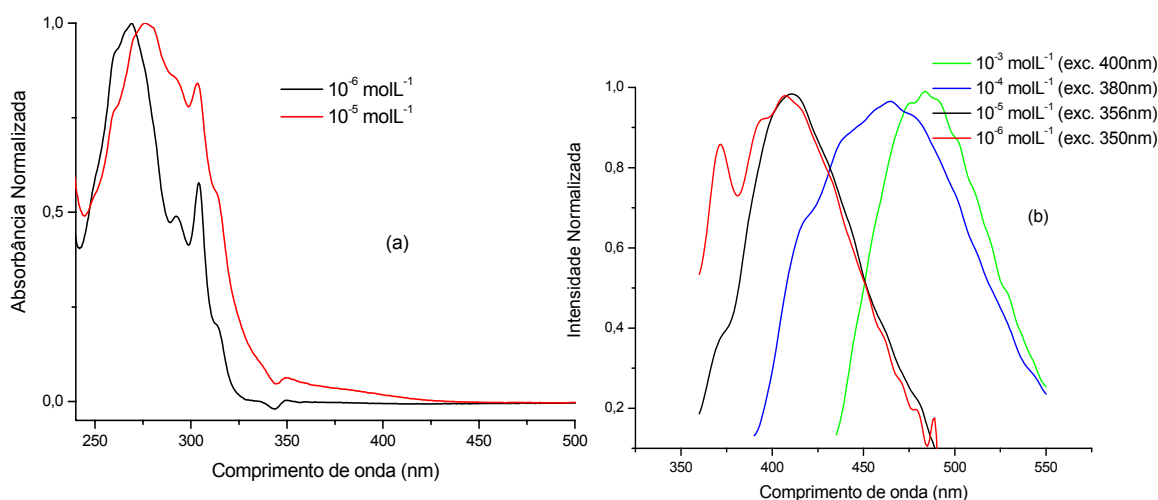


Figura 106 – Espectros de: (a) absorção; (b) emissão de fluorescência do copolímero LaPPS 22 em clorofórmio.

4.3.2.3.3. Eletroluminescência e Luminância do LaPPS 22

A Figura 107 apresenta os espectros de EL e PL do copolímero LaPPS 22. Observa-se que os máximos de emissão EL e PL são coincidentes em 479nm. O espectro de EL apresenta-se bastante largo comparado ao da PL; sendo este fato atribuído aos diferentes mecanismos que ocorrem durante o processo de emissão da PL e da EL. Com base nos espectros de absorção e de emissão em diferentes concentrações, concluiu-se que as emissões de PL e EL provém de espécies associadas no estado eletrônico fundamental. A localização do pico de emissão da PL e da EL praticamente é a mesma da solução 10^{-3} mol/L.

O rendimento quântico obtido foi de 0,34 em solução, resultado semelhante ao do LaPPS 08. Este valor alto de rendimento quântico provavelmente deve-se à presença das metoxilas na cadeia que a deixam mais rígida e as substituições nas posições 3,6 do carbazol também diminuem

a conjugação interrompendo assim o sistema π -linear implicando na eletroluminescência⁹².

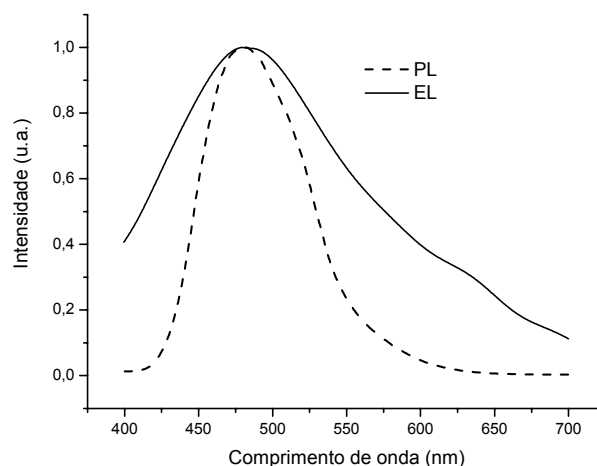


Figura 107 – EL e PL do copolímero LaPPS 22. ITO/PEDTO:PSS/polímero/Ca.

As características de corrente versus tensão do dispositivo estão mostradas na Figura 108. Na diferença de potencial aplicada, a voltagem “turn-on” foi de 8V. O brilho máximo foi de 3cd/m² em 13V.

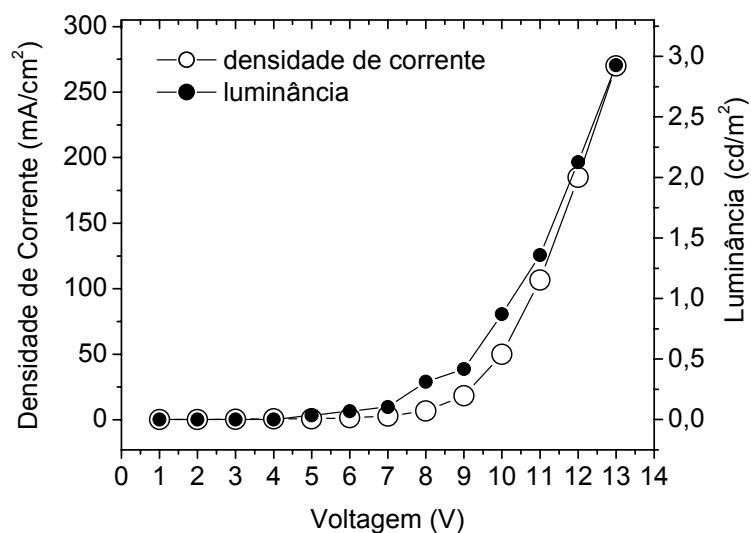


Figura 108 - Características de densidade de corrente – luminância – voltagem (I-BV-L) do LaPPS 22 com uma configuração de ITO/PEDTO:PSS/polímero/Ca.

5. CONCLUSÕES

Foram sintetizados polímeros foto- e eletroluminescentes por diferentes rotas, como Wittig (LaPPS 08), Knoevenagel (LaPPS 21 e 22) e policondensação entre diaminas e dialdeídos para a obtenção dos poliazometinos (LaPPS 09 e 19). Os polímeros LaPPS 08, 09 e 19 apresentaram formação de espécies agregadas no estado fundamental, sendo que este comportamento não impossibilitou que o LaPPS 08 apresentasse eletroluminescência, provavelmente a geometria do polímero foi favorável. Enquanto que os poliazometinos além de apresentarem pouca solubilidade mesmo contendo um grupo alifático como espaçador com a finalidade de aumentar a solubilidade, estes por sua vez apresentam uma geometria muito pouco planar dificultando o transporte de elétrons pela cadeia e diminuindo o efeito da conjugação na foto e eletroluminescência.

Os polímeros LaPPS 21 e 22 apresentaram eletroluminescência com baixa luminância provavelmente devido a algum tipo de decomposição, ou presença de defeitos na cadeia.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YANG, Z., Hu, B. e Karasz, F. E.; **J.M.S.-Pure Applied Chemical**, A35(2), p. 233-247, 1998.
- [2] AKCELRUD, L., Electroluminescent Polymers, **Progress Polymer Science**, 28, p. 875-962, 2003.
- [3] LIU, M. S., Jiang, X., Liu, S., Herguth, P., Jen, A K. Y.; Effect of Cyano Substituents on "Electron Affinity and Electron-Transporting Properties of Conjugated Polymers, **Macromolecules**, 35, p. 3532-3538, 2002.
- [4] YAN, M., Rotheberg, L. J., Papadimitrakopoulos, F., Galvin, M. E., Miller, T. M., Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence, **Physics Reviews. Letters**, 73, 5, p. 744-747, 1994.
- [5] PINTO, M. R., Hu, B., Karasz, F. E., Akcelrud, L.; Light-emitting copolymers of cyano-containing PPV-based chromophores and a flexible spacer, **Polymer**, 41, p. 2603-2611, 2000.
- [6] KIM, D. Y., Cho, H. N., Kim, C. Y.; Blue light emitting polymers, **Prog. Polymer Science**, 25, p. 1089-1139, 2000.
- [7] XIA, Chuanjun Xia, Advincula, R. C.; Decreased Aggregation Phenomena in "Polyfluorenes by Introducing Carbazole Copolymer Units", **Macromolecules**, 34, (17), p. 5854-5859, 2001.
- [8] YANG, Z, Karasz, F. E. e Geise, H. J.; Intrinsically soluble copolymers with well-defined alternating substituted p-phenylenevinylene and ethylene oxide blocks, **Macromolecules**, 26, p. 6570-6575, 1993.
- [9] BURROUGHES, J. H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R.H., Burns, P. L., Holmes, A.B., **Nature**, 347,539, 1990.
- [10] SHIM, H. K., Ahn, T., Song, S-Y.; Synthesis and LED device properties of carbazole and naphthalene contained conjugated polymers, **Thin Solid Films**, 417, p. 7-13, 2002.
- [11] JUNG, H. K., Lee, C-L., Lee, J. K., Kim, J. K., Park, S., Kim, J-J.; Synthesis and properties of novel electroluminescent oligomers containing carbazolyene-vinylene-sulfonylene units for a light-emitting diode, **Thin Solid Films**, 401, p. 111-117, 2001.
- [12] JIN, Y., Ju, J., Kim, J., Lee, S., Kim, J. Y., Park, S. H., Son, Se-Mo, Jin, S-H., Lee, K., Suh, H.; Design, Synthesis, and Electroluminescent Property of CN-Poly(dihexylfluorenevinylene) for LEDs, **Macromolecules**, 36, p. 6970-6975, 2003.

- [13] ZYUNG, T., Hwang, Do-Hoon, Kang, In-Nam, Shim, Hong-Ku, Hwang, Wol-Yon e Kim, Jang-Joo; Novel Blue Electroluminescent Polymers with Well-Defined Conjugation Length, **Chemical Materials**, 7, p. 1499-1503, 1995.
- [14] YANG, Z., Sokolik, I. e Karasz, F. E.; A soluble blue-light-emitting polymer, **Macromolecules**, 26, p. 1188-1190, 1993.
- [15] BURUIANA, E. C., Olaru, M., Simionescu, B. C.; Synthesis and properties of some new polyazomethine-urethanes, **European Polymer Journal**, 38, p. 1079-1086, 2002.
- [16] SUH, S. C., Shim, S. C.; Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity, **Synthetic Metals**, 114, 91-95 (2000).
- [17] KHALID, M. A, Si-Shekeil, A G., Al-Yusufy, F. A.; A study of a thienylene-phenylene polyazomethine and its copper complex, **European Polymer Journal**, 37, p. 1423-1431, 2001.
- [18] NG, S. C., Chan, H. S. O., Wong, P. M. L., Tan, K. L., Tan, B. T. G.; Novel heteroarylene polyazomethines: their syntheses and characterizations, **Polymer**, 39, 20, p. 4963-4968, 1998.
- [19] BRAUN D., Staring EGJ, Demandt RCJE, Rikken GLJ, Kessener YARR, Venhuizen AHJ, Photo- and electroluminescence efficiency in poly(dialkoxy-p-phenylenevinylene), **Synthetic Metals**., 66, (1), p. 75-79, 1994.
- [20] YANG C-J, Jenekhe S.A., Conjugated aromatic poly(azomethines). 1. Characterization of structure, electronic spectra, and processing of thin films from soluble complexes, **Chemical Materials**, 3, (5), p. 878-887, 1991.
- [21] KIM H., Lee H-K, Zin W-C, Solubilization of n-alkanes into polyazomethines having flexible (n-alkyloxy)methyl side chains: 2. Theoretical model for the estimation of solubility limit, **Polymer**, 39, (13), p. 2977-2981, 1998.
- [22] vanN DER MADE A.W., vander Made R.H., A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or tribromomethylation, **Journal Organic Chemistry** 58, p. 1262-1263, 1993.
- [23] KARASZ FE, Sokolik I., Yang Z.A., A soluble blue-light-emitting polymer, **Macromolecules**, 26, p. 1188-1190, 1993.
- [24] KIM, et al. Pte: 756036[5,807,974], 1996.

- [25] MORATTI S.C., Cervini R., Holmes A.B., Baigent D.R., Friend R.H., High electron affinity polymers for LEDs, **Synthetic Metals**, 71, p. 2117-2120, 1995.
- [26] CHU Q., Pang Y., Karasz FE, Ding L., Green-Emitting PPE-PPV Hybrid Polymers: Efficient Energy Transfer across the m-Phenylene Bridge, **Macromolecules**, 36, p. 3848-3853, 2003.
- [27] ASSAKA A.M., Rodrigues P.C., Oliveira A.R.M, Ding L., Hu B., Karasz FE, Akcelrud L., Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence, **Polymer**, 45, p. 7071-7081, 2004.
- [28] MARCH, J., **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure**, 1992, 4^a ed. New York. John Wiley and Sons.
- [29] PARKER C.A, Photoluminescence of Solutions, 1968, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York.
- [30] GLOGAUER, A., **Síntese e Caracterização Fotofísica de dois Polímeros Eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco, tendo como unidade cromofórica o Fluoreno-Vinileno-Fenileno**, Curitiba 2004, Dissertação (Mestrado em Química orgânica). Setor de Ciências Exatas. Universidade Federal do Paraná.
- [31] de DEUS, J. F., **Síntese e propriedades físicas de Poli(metacrilato de Metila – co-Metacrilato de 6-Metilantracenila)**, Curitiba 2003, Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.
- [32] POOP, R. C., **Studies in Inorganic Chemistry: Luminescence and the solid state**, 1991. New York, Elsevier Publishing Company.
- [33] SAMUEL I. D. W., Rumbles G., Collison C. J., Friend R. H., Moratti S. C., Holmes A. B., Picosecond Time-Resolved Photoluminescence of PPV Derivatives, **Synthetic Metals**, 84, p. 497-500, 1997.
- [34] SCHALLER R. D., Lee L. F., Johnson J. C., Haber L. H., Saykally R. J., Viecei J., Benjamin I., Nguyen T., Schwartz B. J., The Nature of Interchain Excitations in Conjugated Polymers: Spatially-Varying Interfacial Solvatochromism of Annealed MEH-PPV Films Studied by Near-Field Scanning Optical Microscopy (NSOM, **Journal Physics Chemistry B**, 106, (37), p. 9496-9506, 2002.
- [35] MELHUIH W.H., **Quantum Efficiencies of Fluorescence of Organic Substances**, 65, p. 229-235, 1961.
- [36] WILLIAMS A.T.R., Winfield S.A., Miller J. N., Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer, **Analyst**, 108, p. 1067-1071, 1983.

- [37] DHAMI S., Mello A.J. de, Rumbles G., Bishop S.M., Phillips D., Beeby A., Phthalocyanine fluorescence at high concentration: dimers or reabsorption effect?, **Photochemistry Photobiology**, 61, p. 341, 1995.
- [38] PERRIN, D. D. e Armaredo, W. L. F.; **Purification of Laboratory Chemical**; Ed. Pergamon Press, 3^a ed. (1986).
- [39] JIN S-H, Kim M.Y., Koo D-S., Kim Y-I., Synthesis and Properties of Poly(fluorene-alt-cyanophenylenevinylene)-Based Alternating Copolymers for Light-Emitting Diodes, **Chemical. Materials**, 16, p. 3299-3307, 2004.
- [40] B. L., Yu, W. L., Pei, J., Liu, S. Y., Lai, Y. H. and Huang, W.; Design and Synthesis of Bipyridyl-Containing Conjugated Polymers: Effects of Polymer Rigidity on Metal Ion Sensing, **Macromolecules**, V34, 23, p. 7932-7940, 2001.
- [41] AHN, T., Song, S. Y. and Shim, H. K.; Highly Photoluminescent and Blue-Green Electroluminescent Polymers: New Silyl- and Alkoxy-Substituted Poly(p-phenylenevinylene) Related Copolymers Containing Carbazole or Fluorene Groups, **Macromolecules**, V33, 18, p. 6764-6771, 2000.
- [42] SUH S.C., Shim S.C., Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity, **Synthetic Metals**, 114, p. 91-95, 2000.
- [43] JUNG S-H., Lee T-W., Kim Y.C., Suh D. H., Cho H. N., Synthesis and characterization of fluorene-based poly(azomethines), **Optical Materials**, 21, p. 169-173, 2003.
- [44] NG S.C., Chan H. S. O., Wong P.M.L., Tan K. L., Tan B.T.G., Novel heteroarylene polyazomethines: their syntheses and characterizations, **Polymer**, 39,20, p. 4963-4968, 1998.
- [45] HOHLOCH M., Segura J. L., Döttinger S.E., Hohnholz D., Steinhuber E., Spreitzer H., Hanack, Design, synthesis and study of photoluminescence and electroluminescence of new poly(2,6-naphthylenevinylene) derivatives, **Synthetic Metals**, 84, p. 319-322, 1997.
- [46] SILVERSTEIN, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**; Guanabara Dois, 3^a edição 1979.
- [47] SOLOMONS, T. W. G., **Organic Chemistry**, fifth edition, 1992.
- [48] AULT, Addison; **Techniques and Experiments for Organic Chemistry**, sixth edition, University Science Books, Sausalito, Califórnia, 1998.
- [49] MACHADO A M., Martins T. D., Dávila L. Y. A., Giro R., Caldas M. J., Atvars T. D. Z., Akcelrud L. C., Photoluminescence studies of

Phenanthrene Azomethyne Conjugated-non-conjugated Multiblock Copolymer, aceito **Macromolecules**, 2005.

- [50] TAMAL N., Masuhara, H., Mataga, N., Excited and ionic states of polymers with pendant phenanthryl groups in solution. Model systems for photophysics in phenanthrene aggregates, **Journal Physics Chemistry**, 87, p. 4461-4467, 1983.
- [51] BIRKS, J. B., **Photophysics of Aromatic Molecules**: Wiley-Interscience: New York. 1970.
- [52] MARTINS, T. D., Dissertation, Unicamp (Brazil)
- [53] SCHURR, O., Yamaki, S. B., Wang, C., Atvars, T. D. Z., Weiss, R. G., Investigation of Temperature-Dependent Relaxation Processes in Polyethylene Films by Covalently Attached Anthryl Probe, **Macromolecules**, 36, p. 3485-3497, 2003.
- [54] LUO, C., Atvars, T. D. Z., Meakin, P., Hill, A. J., Weiss, R. G., Determination of Initial and Long-Term Microstructure Changes in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Induced by Drawing Neat and Pyrenyl Modified Films, **Journal American Chemical Society**, 125, (39), p. 11879-11892, 2003.
- [55] de DEUS, J. F., Andrade, M. L., Atvars, T. D. Z., Akcelrud, L., Photo and electroluminescence studies of poly(methyl methacrylate-co-9-anthryl methyl methacrylate), **Chemical Physics**, 297, p. 177-186, 2004.
- [56] KAMAT, P. V., Fluorescence emission as a probe to investigate electrochemical polymerization of 9-vinylanthracene, **Analytical Chemistry**, 59, (21), p. 1636-1638, 1987.
- [57] ANDRADE, M. L., Atvars, T. D. Z., Dynamic and Static Fluorescence Spectroscopy Applied to Miscibility of Poly(n-butyl methacrylate-co-styrene) with Polystyrene and Morphological Analysis by Epifluorescence Microscopy, **Journal Physics Chemistry B**, 108, p. 3975-3984, 2004.
- [58] NI, S., Zhang, P., Wang, Y., Winnik, M. A., Energy Transfer Studies of the Boundary Layer Interphase in Polystyrene-Poly(methyl methacrylate) Block Copolymer Films, **Macromolecules**, 27, p. 5742-5750, 1994.
- [59] NG, D., Guillet, J. E., Studies of the antenna effect in polymer molecules. 4. Singlet electronic energy transfer in phenanthrene-containing polymers by transient fluorescence methods, **Macromolecules**, 15, p. 728-732, 1982.
- [60] [BERLMAN, I. B., **Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules**, Academic Press, New York, 2nd edn., 1971

- [61] LEWIS, F. D., Barancyk, S. V., Burch, E. L., Lewis acid catalysis of photochemical reactions. 11. Conformations, spectroscopy, and photochemistry of methyl phenanthrene-9-carboxylate, and phenanthrene-9-carboxamides, and their Lewis acid complexes, **Journal American Chemistry Society**, 114, p. 3866-3870, 1992.
- [62] YUAN, H., Párkányi, L. C., Guo, R. K., Wu, F. P. J., Solvent and solubility effects on exciplex emission of polymer-bound anthryl group and p-N,N-dimethylaminotoluene, **Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry**, 63, p. 45-58, 1992.
- [63] ZHANG, G., Thomas, J. K., Transport of Singlet Excitation in Solid Aromatic Polymers, **Journal Physics Chemistry**, 99, p. 11203-11215, 1995.
- [64] LACKOWICZ, J. R., **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, 2nd ed. Kluwer Academic Publishers; New York, 1999.
- [65] AGUIAR M., Pinto M. R., Atvars, T. D. Z., Akcelrud L., Saltiel J., Spectroscopic evidence for aggregation of stilbene derivatives in solution., **Journal Photoscience**, 10, p. 149-155, 2003.
- [66] KASHA M., Rawls H. R., El-Bayoumi M. A., The exciton model in molecular spectroscopy, **Pure Applied Chemistry**. 11, p. 371-392, 1965.
- [67] BORTOLATO C. A., Atvars T. D. Z, Dibbern-Brunelli D., Exciton splitting of fluorescein disodium in polyethylene glycol 600, **J. Photochemistry Photobiology. A: Chemistry.**, 59, p. 123-130, 1991.
- [68] BIRCH D. J., Birks J. B., The photophysics of trans-stilbene, **Chem. Phys. Lett.**, 38, p. 432-436, 1976.
- [69] TAYLOR J. R., Adams M. C., Sibbett W., Time Resolved Ffluorescence of Trans-Stilbene in the Picosecond Regime, **Applied Physics Letters.**, 35, p. 590-592, 1979.
- [70] PYUN C.-H., Lyle T. A., Daube G. H., Park S.-M., Fluorescence lifetimes of several structurally rigid t-stilbene derivatives, **Chemistry Physics Letters**, 124, p. 48-52, 1986.
- [71] TRAYLOR J. R., Adams M. C., Sibbett W., Direct observation of effects of viscosity on the picosecond lifetimes of trans-stilbene, **Journal Photochemistry.**, 12, p. 127-132, 1980.
- [72] CHARLTON J. L., Saltiel J., An analysis of trans-stilbene fluorescence quantum yields and lifetimes, **Journal Physics Chemistry**, 81, p. 1940-1944, 1977.

- [73] WOO H. S., Lhost O., Graham S.C., Brédas J. L., Schenk R., Mullen K., Optical spectra and excitations in phenylene vinylene oligomers, **Synthetic Mettals** 59, p. 13-28, 1993.
- [74] TIAN B., Zerbi G., Schenk R., Mullen K., Optical spectra and structure of oligomeric models of polyparaphenylenevinylene, **Journal Chemistry Physics**, 95, p. 3191-3197, 1991.
- [75] OHNISHI T., Doi S., Tsuchida Y., Noguchi T., **IEEE Trans Electron Devices**, 44, p. 1253, 1997.
- [76] SEGGERN H. Von, Wnkel P. S., Zhang C., Schimdt H. W., **Journal Chemistry Physics** 195, p. 2023, 1994.
- [77] ZHENG S., Shi J., Mateu R., Novel Blue Light Emitting Polymer Containing an Adamantane Moiety, **Chemical Materials**, 12, p. 1814-1817, 2000.
- [78] BURN P.L., Holmes A.B., Kraft A., Bradley D.D.C., Brown A.R., Friend R.H., Gymer R.W., Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities, **Nature**, 356, 6364, p. 47-49, 1992.
- [79] HSU J. W. P., Yan M., Jedju T. M., Rothberg L. J., Hsieh B. R., Assignment of the picosecond photoinduced absorption in phenylene vinylene polymers, **Physics Review. B**, 49, p. 712-715, 1994.
- [80] ROTHBERG L. J., Yan M., Papadimitrakopoulos F., Galvin M. E., Kwock F. W., Miller T. M., Photophysics of phenylenevinylene polymers, **Synthetic Mettals**, 80, p. 41-58, 1996.
- [81] COSSIELLO R. F., Akcelrud L., Atvars T. D. Z., Solvent and Molecular Weight Effects on Fluorescence Emission of MEH-PPV, **Journal Brazilian Chemistry Society**, 16, p. 174-186, 2005.
- [82] CONWELL E., **Physics Review. B**, 57, p. 218, 1997.
- [83] WU M. W., Conwell E., Effect of interchain coupling on conducting polymer luminescence: Excimers in derivatives of poly(phenylene vinylene), **Physics Review B**, 56, R10060-10062, 1997.
- [84] SAMUEL I. D., Rumbles G., Collison C. J., Efficient interchain photoluminescence in a high-electron-affinity conjugated polymer, **Physics Review B**, 52, R11573-11576, 1995.
- [85] KAKUBIAK R. , Rothberg L. J., Wan W., Hsieh B. R., Reduction of photoluminescence quantum yield by interchain interactions in conjugated polymer films, **Synthetic Mettals**, 101, p. 230-233, 1999.
- [86] BLATCHFORD J. W., Gustafson T. L., Epstein A. J., Vandebout D., Kerimo A., Higgins D. A., Barbara P. F., Fu D. K., Swager T. M., MacDiarmid A. G., Spatially and temporally resolved emission from

aggregates in conjugated polymers, **Physics Review B**, 54, R3683-3686, 1996.

- [87] AGUIAR M., Figihara M. C., Hummelgen I. A., Peres L. O., Garcia J. R., Gruber J., Akcelrud L., Interchain luminescence in poly(acetoxy-p-phenylene vinylene), **Journal Luminescence**, 96, p. 219-225, 2002.
- [88] JENEKHE A. S., Osaheni J. Á, Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers, **Science**, 265, (5173), p. 765-768, 1994.
- [89] AGUIAR M., Karasz F. E., Akcelrud L., Light-Emitting Polymers with Pendant Chromophoric Groups. 1. Poly(stilbenyl-p-methoxystyrene), **Macromolecules**, 28, p. 4598-4602, 1995.
- [90] MARTIN S. J., Cadby A J., Lane P. A., Bradley D. D. C., Aggregation effects in the conjugated oligomer tetrathienylene-vinylene (otv-4), **Synthetic Mettals**, 101, p. 665-666, 1999.
- [91] MACHADO A.M., Da Motta Neto J.D., Cossiello R.F., Atvars T.D.Z., Ding L., Karasz F.E., Akcelrud L., Photophysical study of a conjugated–non-conjugated PPV-type electroluminescent copolymer, **Polymer**, 46, p. 2452-2460, 2005.
- [92] XIA C., Advincula R.C., Decreased Aggregation Phenomena in Polyfluorenes by Introducing Carbazole Copolymer Units, **Macromolecules**, 34, p. 5854-5859, 2001.
- [93] TIRAPATTUR S., Belletête M., Drolet N., Leclerc M., Durocher G., Steady-state and time-resolved studies of 2,7-carbazole-based conjugated polymers in solution and as thin films: determination of their solid state fluorescence quantum efficiencies, **Chemical Physics Letters**, 370, p. 799-804, 2003.