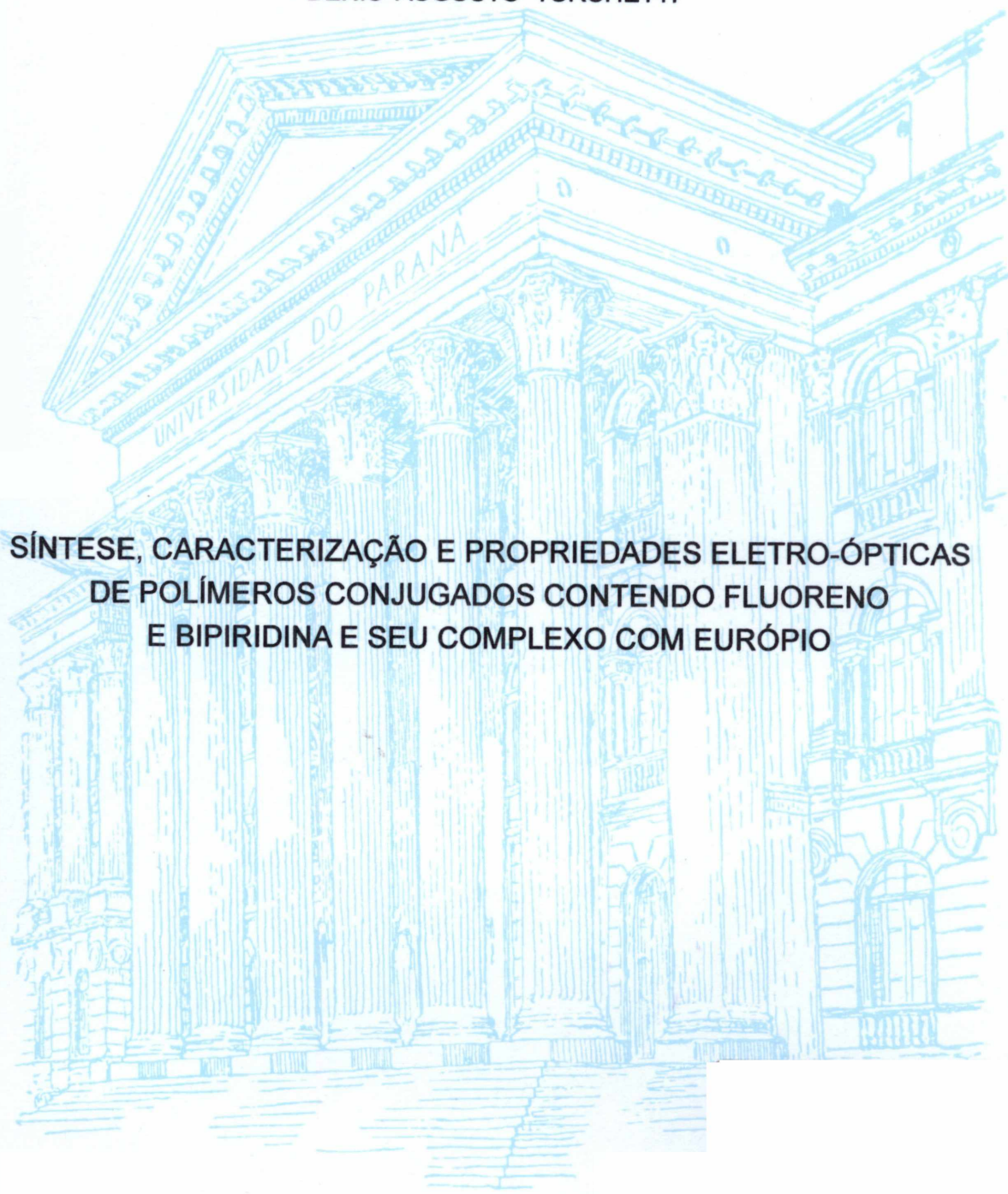


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DENIS AUGUSTO TURCHETTI



**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ELETRO-ÓPTICAS
DE POLÍMEROS CONJUGADOS CONTENDO FLUORENO
E BIPYRIDINA E SEU COMPLEXO COM EURÓPIO**

CURITIBA

2011

Denis Augusto Turchetti

Síntese, Caracterização e Propriedades Eletro-ópticas de
Polímeros Conjugados Contendo Fluoreno e Bipiridina e seu
Complexo com Európio

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

Orientador: Profa. Dra. Leni C. Akcelrud

**Curitiba
ANO – 2011**

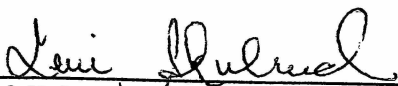


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

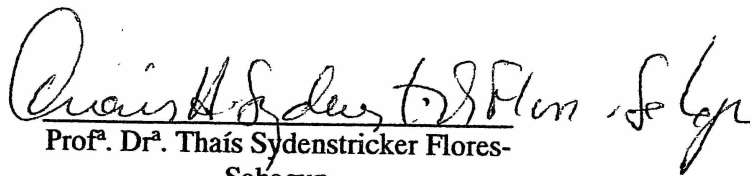
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e cinco dias do mês de fevereiro de 2011, no auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a centésima nonagésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Leni Campos Akcelrud (UFPR), Prof. Dr. Thaís Sydenstricker Flores-Sahagun (UFPR), Rodrigo Bianchi (UFOP). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **DENIS AUGUSTO TURCHETTI** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ELETRO-ÓPTICAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS CONTENDO FLUORENO E BIPYRIDINA E SEU COMPLEXO COM EURÓPIO”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVADO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

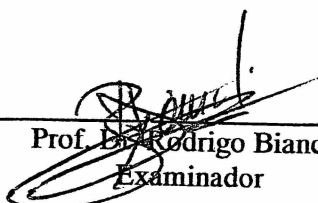
Curitiba, 25 de fevereiro de 2011.



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



Prof.^a Dr.^a Thaís Sydenstricker Flores-
Sahagun
Examinadora



Prof. Dr. Rodrigo Bianchi
Examinador

“Não cruze os braços diante de uma dificuldade, pois o maior homem do mundo morreu de braços abertos”

Bob Marley

“Se, a princípio, a idéia não é absurda, então não há esperança para ela”

Albert Einstein

“Vocês riem de mim por eu ser diferente, e eu rio de vocês por serem todos iguais”

Bob Marley

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

Agradecimentos

À Deus

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

À Bruna Maria por ser esta pessoa maravilhosa.

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

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

A Paula Cristina e Vitor Deichmann por estarem sempre dispostos a dividir o conhecimento adquirido.

Aos professores Eduardo Azevedo, Tereza Atvars, Wido H. Schreiner, por emprestarem seus equipamentos para realização deste trabalho.

Ao Cristiano Zanlorenzi e Leonardo Berlim pelo estudo teórico.

A todos os amigos do LaPPS.

A Daiane Szczerbowski e Mayara Vendramin pelas horas perdidas no RMN.

À Professora Marilda Munaro pelas medidas de DSC e TGA.

Ao INEO pelas colaborações realizadas.

Aos professores e secretários do PIPE.

Sumário

Lista de Figuras.....	I
Lista de Tabelas.....	VI
Lista de abreviaturas.....	VII
Resumo.....	XII
Abstract.....	XIII
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Polímeros Semicondutores.....	5
2.1.2 Orbitais Moleculares.....	7
2.1.3 Transições eletrônicas em moléculas orgânicas heteroatômica.....	10
2.2 Processos Fotofísicos.....	11
2.2.1 Efeito da temperatura.....	15
2.2.2 Mecanismos de Transferência de Energia.....	15
2.2.3 Luminescência de Polímeros Conjugados.....	17
2.3 Dispositivos eletroluminescentes.....	18
2.4 Poli(p-fenileno) PPV.....	20
2.5 Polifenileno (PPP) e Polifluoreno.....	21
2.6 Rotas Poliméricas.....	22
2.7 Lantanídeos.....	24
2.7.1 Propriedades Gerais.....	25
2.7.2 Transições eletrônicas e excitação dos íons Ln^{3+}	26
2.7.3 Efeito Antena.....	27
2.7.4 Transferência de Energia Intramolecular.....	29

2.7.5 Disposição de Ln ³⁺ em uma cadeia polimérica.....	30
3. Objetivos.....	32
4. Materiais e Métodos.....	33
4.1 Reagentes.....	33
4.2 Solventes.....	33
4.3 Caracterizações dos materiais utilizados.....	34
4.3.1 Determinação de Mw e Mn do LaPPS34.....	34
4.3.2 Caracterização espectroscópica.....	34
4.3.3 Caracterização Térmica.....	37
4.3.4 Caracterização eletroquímica dos materiais.....	37
4.3.5 Aspectos da modelagem molecular realizada.....	38
5. Experimental.....	38
5.1 Síntese do 9,9'-di-n-hexilfluoreno - DE01.....	38
5.2 Síntese 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno – DE02.....	39
5.3 Síntese do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno – DE03.....	40
5.4 Síntese do LaPPS34.....	41
5.5 Síntese do LaPPS34Eu.....	41
5.6 Síntese do LaPPS34M.....	42
6. Resultados e Discussão.....	43
6.1 Síntese e Caracterização dos monômeros.....	43
6.1.1 Síntese e Caracterização do 9,9'-di-n-hexilfluoreno – DE01.....	43
6.1.2 Síntese e caracterização 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno – DE02.....	47
6.1.3 Síntese do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno – DE03.....	52

6.2 Síntese e caracterização dos materiais.....	57
6.2.1 Síntese e caracterização do LaPPS34.....	57
6.2.2 Caracterização estrutural do LaPPS34Eu e LaPPS34M.....	60
6.2.3 Caracterização térmica dos materiais.....	63
6.3 Voltametria Cíclica.....	66
6.4 Modelagem molecular.....	69
6.5 Caracterização fotofísica	71
6.5.1 Espectros de Absorção em solução.....	71
6.5.2 Espectros de Emissão em solução.....	76
6.5.3 Absorção e emissão no estado sólido.....	83
6.5.4 Transferência de energia.....	86
6.5.5 Emissão com variação de temperatura.....	89
6.5.6 Dispositivos Eletroluminescentes	91
7.Trabalhos em desenvolvimento.....	94
8. Conclusões.....	95
9. Considerações Finais.....	97
10. Trabalhos Futuros.....	98
11. Referências Bibliográficas.....	99

Lista de Figuras

Figura 1: Investimentos em OLEDs	2
Figura 2: Monitor OLED Sony	3
Figura 3: Aplicações de polímeros semicondutores. (a) dispositivo emissor flexível, (b) iluminação ambiente, (c) celular solar flexível	3
Figura 4: Migração de um cátion radical (pólaron) e dos elétrons localizados nas duplas ligações do PA.....	6
Figura 5: Estruturas químicas de: (a) Poli(9,9-di-hexilfluoreno-diilvinileno-alt-1,4-fenilenevinileno), totalmente conjugado; (b) Poli(2,7-9,9-di-hexilfluoreno-diilvinilene-alt-4,4-{octametileno-diiloxi})-3,3-5,5-tetrametoxi difenilenevinileno), com conjugação confinada na cadeia principal; (c) poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de antracênica), com conjugação confinada na cadeia lateral	6
Figura 6: Sobreposição dos orbitais p_z	7
Figura 7: Formação de orbitais σ ligante e antiligante: a bola preta representa o núcleo atômico.....	8
Figura 8: Esquema ilustrativo dos orbitais moleculares entre dois átomos de carbono sp_2 (distribuição de energia).....	9
Figura 9: Níveis energéticos (banda de valência BV e de condução BC) para os diversos tipos de materiais.....	10
Figura 10: Níveis de energia dos orbitais moleculares do formaldeído e suas possíveis transições eletrônicas n, π e σ representam elétrons.	11
Figura 11: Princípio de Frank-Condon – Transições permitidas entre estados vibracionais fundamental e excitado	12
Figura 12: Diagrama de Perrin-Jablonski, mostrando as possíveis transições energéticas durante a absorção e emissão de luz em moléculas orgânicas. Abs: absorção de energia; CI: conversão interna; CSI: cruzamento intersistema; Fosf:	

emissão de fosforescência; FL: emissão de fluorescência; RV: relaxação vibracional; TE: transferência de energia.....	13
Figura 13: Processos radiativos e não-radiativos dentro de uma molécula excitada	14
Figura 14: Mecanismos de TE. (a) Tipo Förster ou coulombico. (b) Tipo Dexter ou de troca de elétrons	16
Figura 15: Diferença empírica, observada, entre fluorescência e fosforescência	17
Figura 16: Esquema de dispositivo polimérico emissor de luz	18
Figura 17: Representação esquemática da injeção de elétrons e buracos na camada polimérica	19
Figura 18: Estrutura química do PPV.....	20
Figura 19: Estrutura química de polifluoreno, onde R é a ramificação.....	21
Figura 20: Reações mais utilizadas na síntese de polímeros conjugados (a) acoplamento Yamamoto. (b) acoplamento Suzuki. (c) reação de Wittig. (d) polimerização via Knoevenagel	23
Figura 21: Transições eletrônicas do Eu^{3+} e os vários níveis J devido ao acoplamento spin-órbita. TE: Transferência de energia.....	27
Figura 22: Arquitetura básica da TE ligante-metal “efeito antena”. RV: Relaxação vibracional, CI: Conversão interna, CSI: Conversão intersistema, S_0 : Estado singlete fundamental, S_1 : Estado singlete excitado, T_1 : Estado triplete excitado, TE: Transferência de energia.....	28
Figura 23: Estruturas capazes de complexação com íons Eu (a) 2,2'-bipiridina, (b) 1,10-fenantrolina e (c) dicetonas, onde R e R' são radicais orgânicos.	30
Figura 24: Estruturas químicas dos materiais estudados. LaPPS34, polímero não complexado (a), LaPPS34Eu, polímero complexado (b) e composto modelo, LaPPS34M (c).....	31
Figura 25: Síntese do DE01	39

Figura 26: Síntese do DE02.....	40
Figura 27: Síntese do DE03.....	40
Figura 28: Síntese do LaPPS34.....	41
Figura 29: Síntese do LaPPS34Eu	42
Figura 30: Síntese do LaPPS34M.....	42
Figura 31: Mecanismo de reação do DE01	43
Figura 32: Espectro de RMN ¹ H do DE01	44
Figura 33: Espectro de RMN ¹³ C do DE01.....	46
Figura 34: Mecanismo de reação do DE02.....	48
Figura 35: Espectro de RMN ¹ H do DE02.....	49
Figura 36: Espectro de RMN ¹³ C do DE02.....	51
Figura 37: Mecanismo de reação do DE03.....	53
Figura 38: Espectro de RMN ¹ H do DE03.....	54
Figura 39: Espectro de RMN ¹³ C do DE03.....	55
Figura 40: Mecanismo de polimerização do LaPPS34 através da condensação de Wittig.....	57
Figura 41: Espectro de RMN ¹ H em solução de CDCl ₃ do LaPPS34.....	58
Figura 42: Espectro de RMN 13C CPMAS em estado sólido do LaPPS34	59
Figura 43: Foto do polímero LaPPS34.....	60
Figura 44 – Espectro de XPS do LaPPS34 (a); LaPPS34M (b) e LaPPS34Eu (c).	62
Figura 45 – Representação esquemática do LaPPS34Eu.....	63
Figura 46: Análises por DSC: (a) LaPPS34, (b) LaPPS34Eu	64

Figura 47: Análise termogravimétrica dos materiais	66
Figura 48: Localização de Cargas no LaPPS34	68
Figura 49: Modelagem molecular do LaPPS34.....	69
Figura 50: Esquema ilustrativo da torção do ângulo diédrico N-C-C-N.....	69
Figura 51: Barreira energética dos ângulos diédricos N-C-C-N	70
Figura 52: (a) Espectro de absorção do LaPPS34 em solução 10^{-5} mol/L, (b) espectro de absorção normalizado do LaPPS34 em solução 10^{-5} mol/L	72
Figura 53: (a) Espectro de absorção do LaPPS34Eu em solução 10^{-5} mol/L, (b) espectro de absorção normalizado do LaPPS34Eu em solução 10^{-5} mol/L.....	74
Figura 54: Comparação dos espectros de absorção em soluções de THF 10^{-5} mol/L do polímero (LaPPS34), do cromóforo (LaPPS34M) e do polímero complexado (LaPPS34Eu),	75
Figura 55: Espetro de emissão do LaPPS34 (a) 10^{-5} mol/L, (b) 10^{-3} mol/L. $\lambda_{exc}=390nm$	77
Figura 56: Espetro de emissão do LaPPS34Eu (a) 10^{-5} mol/L, (b) 10^{-3} mol/L. $\lambda_{exc}=350nm$	78
Figura 57: Imagem ilustrativa da emissão em solução de THF do LaPPS34 e LaPPS34Eu. $\lambda_{exc}=360nm$	79
Figura 58: Espectro de emissão normalizado do LaPPS34Eu 10^{-3} mol/L. $\lambda_{exc}=350nm$	80
Figura 59: Espectros de emissão normalizados (a) LaPPS34 $\lambda_{exc}=390nm$, (b) LaPPS34Eu $\lambda_{exc}=350nm$	81
Figura 60: Espectro de absorção e emissão em solução de THF 10^{-5} mol/L.....	82
Figura 61: Comparação de sobreposição espectral em solução de THF: absorção 10^{-5} mol/L e emissão 10^{-5} mol/L	83
Figura 62: Espectro de absorção em estado sólido	84

Figura 63: (a) Espectro de emissão do LaPPS34 e LaPPS34Eu em estado sólido, (b) espectro de emissão normalizado do LaPPS34 e LaPPS34Eu em estado sólido.....	85
Figura 64: Espectro de emissão do LaPPS34Eu em diferentes comprimentos de excitação em solução de THF 10^{-3} mol/L.....	86
Figura 65: Esquema ilustrativo dos níveis energéticos envolvidos no composto modelo (LaPPS34M), mostrando as possíveis rotas de transferência de energia tipo efeito antena. CIS: Cruzamento intersistema, Abs: Absorção de energia, Fl: Fluorescência, Fosf: Fosforescência, TE: Transferência de energia	87
Figura 66: Esquema ilustrativo dos níveis energéticos envolvidos no polímero complexado (LaPPS34Eu), mostrando as possíveis rotas de transferência de energia tipo efeito antena. CIS: Cruzamento intersistema, Abs: Absorção de energia, Fl: Fluorescência, Fosf: Fosforescência, TE: Transferência de energia	88
Figura 67: Espectro de emissão em solução de concentração 10^{-3} mol/L em THF com variação de temperatura de 170K a 330K, (a) LaPPS34 $\lambda_{exc}=400$ nm, (b) LaPPS34M $\lambda_{exc}=350$ nm	89
Figura 68: Espectro de emissão do LaPPS34Eu em solução de concentração 10^{-3} mol/L em THF com variação de temperatura de 170K a 330K. $\lambda_{exc}=350$ nm	90
Figura 69: Esquema ilustrativo da emissão do LaPPs34Eu em solução de THF com variação de temperatura. $\lambda_{exc}=360$ nm	91
Figura 70: Configuração dos dispositivos	91
Figura 71: Espectros de emissão eletroluminescente (a) LaPPS34, (b) LaPPS34Eu	92
Figura 72: Gráfico de luminância X voltagem. (a) LaPPS34, (b) LaPPS34Eu	93

Lista de Tabelas

Tabela 1: Comparação entre painéis OLED X LCD.....	1
Tabela 2: Tempo característico dos processos fotofísicos.....	13
Tabela 3: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do DE01.....	45
Tabela 4: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^{13}C do DE01.....	46
Tabela 5: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do DE02.....	49
Tabela 6: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^{13}C do DE02.....	52
Tabela 7: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^1H do DE03.....	55
Tabela 8: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^{13}C do DE03.....	56
Tabela 9 - Energias de ligações relativas ao C1s, N1s, O1s e ao $\text{Eu}3d_{5/2}$	62
Tabela 10: Análise termogravimétrica dos materiais.....	65
Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos e valores dos níveis energéticos.....	68
Tabela 12: Comparação das intensidades dos espectros de absorção do LaPPS34.....	73
Tabela 13: Comparação das intensidades dos espectros de absorção do LaPPS34Eu.....	75

Lista de Abreviações

TCLM	Transferência de carga ligante-metal
TCML	Transferência de carga metal-ligante
δ ppm	Deslocamento químico
TE	Transferência de Energia
λ	Comprimento de onda
π	Orbital PI
π^*	Orbital pi anti-ligante
σ	Orbital sigma
σ^*	Orbital sigma anti-ligante
τ	Tempo de vida
OA	Orbital atômico
OM	Orbital Molecular
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
<i>Band-gap</i>	Lacuna Energética
B_i	Fator pré-exponencial
DE01	9,9'-di-n-hexilfluoreno
DE02	2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno
DE03	2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno
c	Concentração
CCD	Cromatografia de camada delgada
cd/m ²	Candelas por metro quadrado
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CH ₂ Cl ₂	Cloreto de metileno
CHCl ₃	Clorofórmio

CI	Conversão interna
Fosf	Fosforescência
CIS	Cruzamento Intersistemas
FL	Fluorescência
Abs	Absorção
RV	Relaxações Vibracionais
cm ⁻¹	Número de onda
CPMAS	Polarização Cruzada com Rotação de Ângulo Mágico (<i>“Cross Polarization with Magic Angle Spinning”</i>)
CTB- HTL	Camada transportadora de buracos – <i>“hole transport layer”</i>
CTE- ETL	Camada transportadora de elétrons- <i>“electron transport layer”</i>
ddp	Diferença de Potencial
DMF	Dimetilformamida
DQ	Departamento de Química
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – <i>“High Performance/pressure Liquide Chromatography”</i>
E _g	Lacuna energética
E _{ox}	Energia potencial de oxidação
E _{red}	Energia potencial de redução
R, R'	Radicais
eV	Elétron-volt
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X- <i>“X-ray Photoelectron Spectroscopy”</i>
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HBr	Ácido Bromídrico
HCl	Ácido Clorídrico
Å	Angstrom
Hz	Hertz
I ₀	Intensidade da fluorescência no tempo zero
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
INEO	Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica

IQ	Instituto de Química
ITO	Liga de Oxido de Estanho e Índio – “ <i>Indium Tin Oxide</i> ”
KBr	Brometo de potássio
LaPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
LaPPS03	Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de antracênica)
LaPPS16	Poli(9,9-di-hexilfluoreno-diilvinileno-alt-1,4-fenilenevinileno)
LaPPS17	Poli(2,7-9,9-di-hexilfluoreno-diil-vinilene-alt-4,4-{octametileno-diiloxi})-3,3-5,5-tetrametoxi difenileno-vinileno)
LaPPS34	poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-alt-3,5-bipiridinavinileno)
LaPPS34Eu	poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-alt-3,5-bipiridinavinileno) complexado com európio
LaPPS34M	Tris(dibenzoilmetano)(2,2'-bipiridil) európio III, Eu(DBM) ₃ bipi
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia – “ <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ”
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia – “ <i>Lower Unoccupied Molecular Orbital</i> ”
M ₀	Unidade repetitiva
M _n	Massa molecular numérica média
Mol%	Porcentagem molar
M	Massa molar polimérica
M _w	Massa molecular ponderal média
μs	microsegundos
n-BuLi	n-butil-lítio
nm	Nanômetro
mm	milímetro
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz – “ <i>Organic Light Emission Diode</i> ”
PA	Poliacetileno
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PF	Polifluoreno
LED	Diodo Emissor de Luz- “ <i>Light Emission Diode</i> ”

PLED	Diodo Polimérico Emissor de Luz – “ <i>Polymeric Light Emission Diode</i> ”
LCD	Mostrador de Cristal Líquido – “ <i>Liquid Cristal Display</i> ”
PPh ₃	Trifenilfosfina
PPP	Poli(p-fenileno)
PPV	Poli(p-fenileno-vinileno)
D	Doador
A	Aceptor
EF	Estado fundamental
EE	Estado Excitado
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
rpm	Rotações por minuto
S ₀	Estado Singlete no estado fundamental
S ₁ , S ₂ , ... S _n	Estados Singletes excitados
SEAr	Reações de Substituição Eletrofílica Aromática
S _n 2	Substituição nucleofílica bimolecular
sp ² e sp	Hibridização dos orbitais s e p
T%	Transmitância
T ₀	Estado Triplete no estado fundamental
T ₁ , T ₂ , ... T _n	Estados Tripletes excitados
I ₁	Banda 1
I ₂	Banda 2
Td	Temperatura de degradação
Tg	Transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
DCM	Diclorometano
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UNICAMP	Universidade de Campinas

°C	Grau Celsius
UV-Vis	Ultra-Violeta e Visível
V	Volt
W	Watt
Eu	Európio
Ar	Argônio
Xe	Xenônio
Ln	Lantanídeo
Pd	Paládio
Pt	Platina
N ₂	Gás Nitrogênio
O ₂	Gás Oxigênio
m	Multiplete
s	Singleto
d	Dubleto
t	Triplete
K	Kelvin
El	Eletroluminescência
Ho	Hólmio
Pr	Praseodímio
Tb	Térbio
Yb	Itérbio
Gd	Gadolínio

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados do copolímero poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-alt-3,5-bipiridinavinileno) obtido por meio da condensação de Wittig e posteriormente complexado com íons Eu^{3+} nos sítios bipyridínicos. Também foi preparado um composto modelo, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipi}$, para comparar as propriedades fotofísicas dos materiais entre si.

A caracterização estrutural e superficial do copolímero inicial, o copolímero complexado e o composto modelo, foi realizada por RMN e XPS, enquanto a quantificação do sítios bipyridínicos complexados com európio no polímero foi realizado por meio da técnica de XPS e a caracterização térmica por TGA e DSC. Também foi realizado um estudo fotofísico desses compostos variando a temperatura de 170K a 330K. Os resultados obtidos mostraram que o copolímero complexado apresentou fluorescência variando com a temperatura, emitindo na região do vermelho a baixa temperatura e na região do azul a temperaturas altas.

Para compreender melhor a geometria do polímero, realizou-se um estudo teórico observando uma torção de 179° nos sítios bipyridínicos. Finalmente, foram fabricados e caracterizados dispositivos eletroluminescentes à base desses compostos, cujo resultados apresentaram valores discrepantes de energia de ativação indicando que a inserção do íon európio na cadeia polimérica está atuando como um capturador de cargas.

Abstract

In this study, poly(9,9'-dihexylfluorene-diyl-alt-3,5-bipyridinevinylene) was synthesized by Wittig condensation, and subsequently complexed with Eu^{3+} ions in bipyridyl sites. Also, we prepared a model compound, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ to compare the photophysical properties of the different materials.

Structural and surface characterization as performed by RMN and XPS respectively.

Quantification of europium complexes with bipyridyl sites in the polymer backbone was performed by XPS technique.

Thermal characterizations were performed by TGA and DSC techniques.

A photophysical study was realized. Emission spectra were obtained while the temperature was varied in those three materials: the initial copolymer, the complexed copolymer and the model compound. The complexed copolymer shows a variation of fluorescence with temperature, emitting in the red region at low temperatures and in the blue region at high temperatures.

To understand the geometry of the polymer backbone, a theoretical study was done, leading to a twisting of the bipyridyl site around 179° .

The electroluminescent devices showed discrepant values of activation energy indicating that europium ion in the polymer chain is an effective charge quencher.

1.Introdução

Polímeros orgânicos que emitem luz sob aplicação de um campo elétrico têm recebido grande atenção nos últimos anos, tanto em função de seu interesse científico quanto por suas inúmeras aplicações. O poli (fenileno vinileno) (PPV) tem sido um dos polímeros mais estudados desde a observação de suas propriedades emissoras em dispositivos emissores de luz (LEDs), reportada em 1990 pelo grupo de Cambridge ^[1,2]. Desde então, a indústria de eletrônicos vive a popularização da chamada “Era dos Polímeros”, uma vez que tais materiais apresentam uma série de vantagens em relação aos materiais convencionais usados na fabricação de optoeletrônicos, painéis solares, armazenagem de informação, janelas inteligentes, dispositivos emissores de luz (OLEDs) ou ainda em supercapacitores eletroquímicos ^[3,4,5]. Quando utilizados na confecção apresentam alta eficiência luminosa, gastam menos energia e podem ainda produzir painéis flexíveis, o que não é possível, por exemplo, com os dispositivos baseados em cristais líquidos (LCD). A Tabela 1 apresenta uma comparação entre as características destes painéis luminosos (“displays”).^[6]

Tabela 1: Comparação entre painéis OLED X LCD

	LCD	OLED
Contraste	Bom	Muito Bom
Ângulo de visão	Ruim	Muito Bom
Quantidade de cores	Bom	Muito Bom
Tempo de resposta	Ruim	Muito Bom
Tempo útil	Bom	Ruim
Espessura	Ruim	Muito Bom
Custo	Muito Bom	Bom
Consumo de energia	Bom	Muito Bom

Fonte: IEK (maio de 2009)^[6]

Os dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs) também oferecem diversas vantagens interessantes em relação aos LEDs tradicionais de materiais inorgânicos: os materiais não precisam ser cristalinos, e sistemas de multicamadas podem ser organizados em padrões sobre um dado substrato, como o vidro, (que é normalmente utilizado devido a seu baixo custo), ou politereftalato de etileno – PET, quando se deseja confeccionar dispositivos flexíveis, ou mesmo sobre folhas metálicas, empregadas na geração de imagens de alta resolução [7]. Contudo, o mercado para polímeros semicondutores irá depender do progresso no sentido de torná-los mais duráveis, estáveis termicamente e solúveis em solventes orgânicos comuns. Dentre as inúmeras propriedades dos semicondutores orgânicos frente aos semicondutores inorgânicos clássicos, merecem destaque: seu tamanho reduzido, sua flexibilidade, a possibilidade de aplicação em grandes áreas, a estabilidade dimensional, a facilidade de obtenção de filmes finos por técnicas avançadas e de baixo custo, como a de impressão a jato de tinta, e ainda uma maior abrangência de cores, do infravermelho ao azul passando por todo espectro eletromagnético na região do visível incluindo, ainda, a emissão branca [8,9].

Atualmente, o mercado mundial investe cerca de 2 US\$ bilhões/ano em pesquisa e produção de OLEDs^[10]. A previsão para os próximos anos é que este investimento aumente para 7 US\$ bilhões/ano, como mostra a Figura 1.

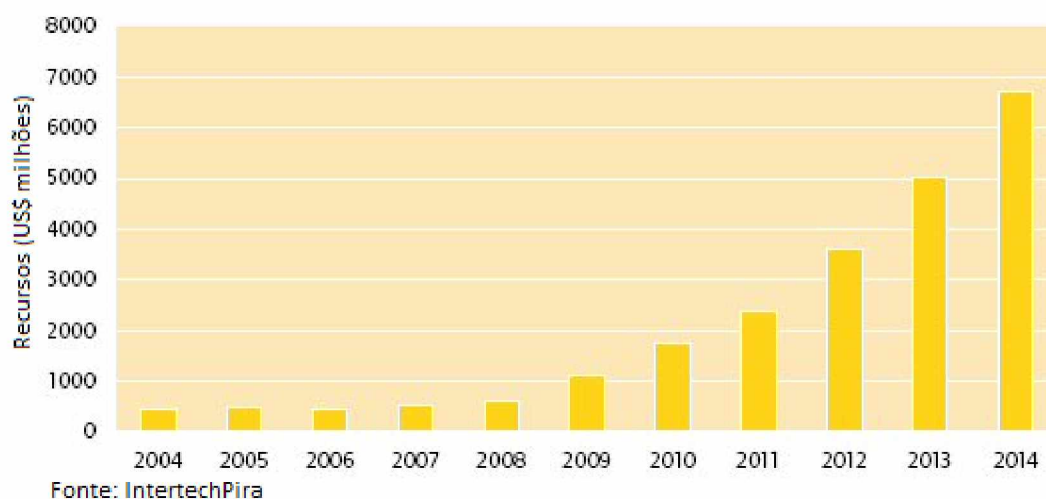


Figura 1: Investimentos em OLEDs^[10]

Nesta “Era dos Polímeros” empresas como a Sony ganham destaque comercializando seus primeiros monitores OLEDs^[11], como mostra a Figura 2, onde destaca-se a espessura extremamente fina desse display, que, segundo o fabricante, é da ordem de alguns milímetros.



Figura 2: Monitor OLED Sony^[11]

Além dos monitores rígidos, os polímeros semicondutores possibilitam outras aplicações inovadoras como: monitores flexíveis, iluminação ambiente, células solares, entre outras. Algumas dessas aplicações são apresentadas na Figura 3.

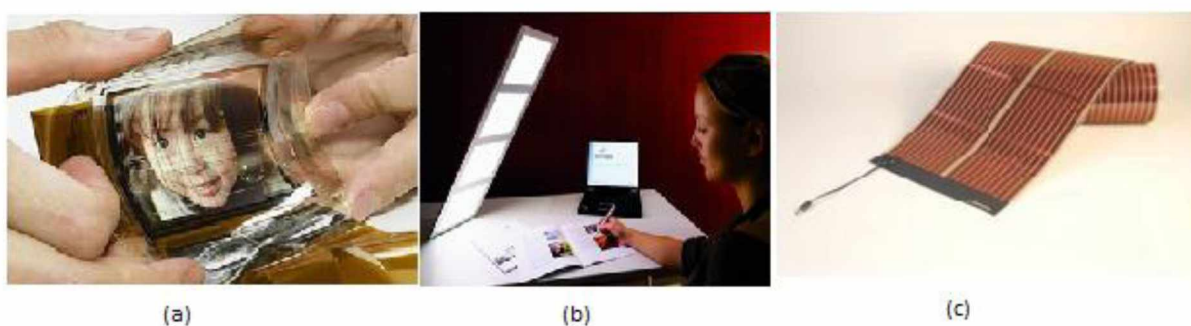


Figura 3: Aplicações de polímeros semicondutores. (a) dispositivo emissor flexível, (b) iluminação ambiente, (c) celular solar flexível

Em comparação com os países desenvolvidos, os investimentos nesta área no Brasil são muito reduzidos. Mesmo assim, redes de pesquisa científica e

tecnológica, como o INEO-CNPq (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica)^[12] representam o esforço dos cientistas brasileiros no sentido de minimizar nosso atraso e dependência tecnológica neste campo estratégico.

Visando contribuir para a área de eletrônica orgânica, esse trabalho apresenta os resultados da síntese química e da caracterização ótica, térmica e estrutural do poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-alt-3,5-bipiridinavinileno) e de seus complexos com európio com o objetivo principal de aliar as propriedades mecânicas do copolímero às propriedades fotofísicas do complexo obtido. Espera-se, com esse trabalho, demonstrar ainda a viabilidade de fabricação de mostradores luminosos cuja emissão pura na região do vermelho é sua principal característica.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são abordados desde polímeros semicondutores até lantanídeos, passando por orbitais moleculares, transições eletrônicas, processos fotofísicos, efeito da temperatura, mecanismos de transferência de energia, luminescência de polímeros conjugados, dispositivos eletroluminescentes, poli(p-fenileno), polifenileno, rotas poliméricas, propriedades gerais de lantanídeos, transições eletrônicas e excitação dos íons Ln^{3+} , efeito antena, transferência de energia intramolecular e disposição de Ln^{3+} em uma cadeia polimérica.

2.1 Polímeros Semicondutores

No final da década de 1970 alguns materiais poliméricos chamaram a atenção da comunidade científica devido à sua alta condutividade elétrica, quando comparado com os materiais orgânicos até esta data conhecidos. Os pioneiros no estudo desses materiais foram Heeger, MacDiarmid e Shirakawa que começaram a estudar a condutividade em materiais orgânicos como o trans-poliacetileno (t-PA), e descobriram que sob certas condições, a condutividade elétrica desses polímeros totalmente conjugados pode dar um salto de até 15 ordens de grandeza, através de um processo chamado de dopagem. Isso chamou a atenção da comunidade científica e laureou-os com o prêmio Nobel em Química no ano de 2000.^[13]

Este processo de dopagem, ilustrado na Figura 4, consiste na oxidação do PA com iodo molecular (I_2), criando um defeito do tipo cátion radical (pólaron), que pode-se deslocar com facilidade pela cadeia polimérica, junto com a migração dos pares de elétrons ao longo da conjugação.^[13]

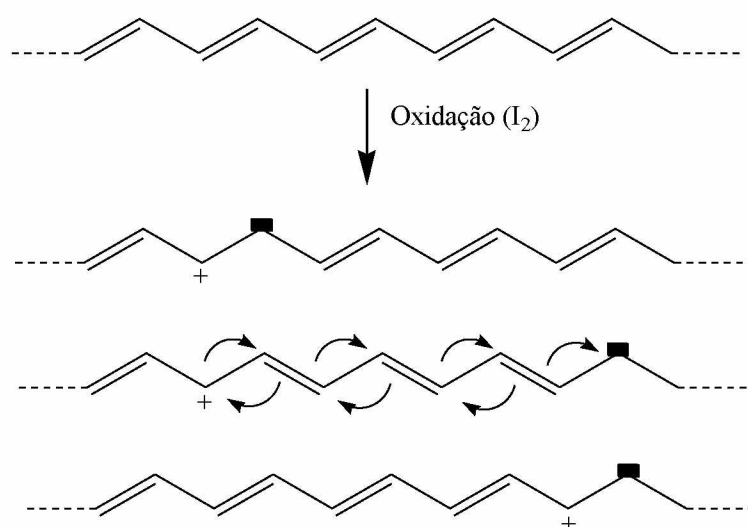


Figura 4: Migração de um cátion radical (pólaron) e dos elétrons localizados nas duplas ligações do t-PA^[13]

A conjugação de polímeros semicondutores pode ser encontrada de duas maneiras distintas: polímeros com a cadeia principal totalmente conjugada ou, polímeros contendo conjugação confinada em segmentos na cadeia principal ou na cadeia lateral. Em ambos os casos, a conjugação é composta por uma alternância de ligações simples e duplas entre átomos de carbono, presentes na unidade repetitiva^[1], como mostrado na Figura 5.

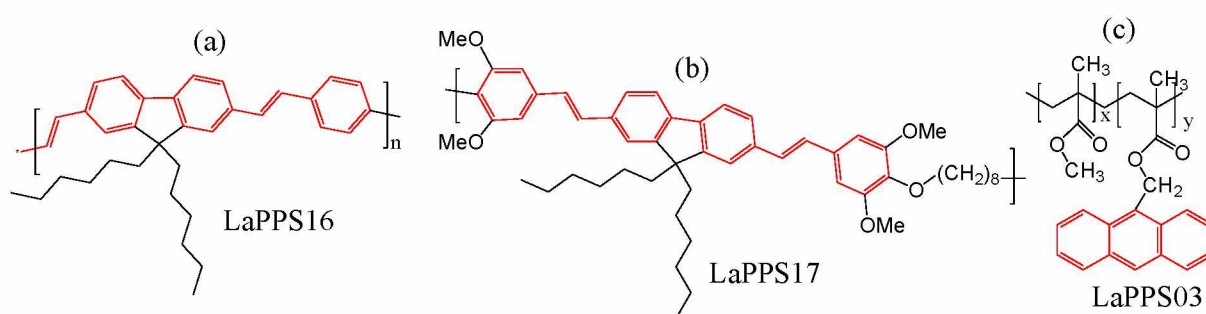


Figura 5: Estruturas químicas de: (a) Poli(9,9-di-hexilfluorenodiilvinileno-alt-1,4-fenilenevinileno), totalmente conjugado; (b) Poli(2,7-9,9-di-hexilfluorenodiil-vinilene-alt-4,4-{octametileno-diiloxi})-3,3-5,5-tetrametoxi difenilenevinileno), com conjugação confinada na cadeia principal; (c) poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de antracênica), com conjugação confinada na cadeia lateral^[14]

Os átomos de carbono nas ligações simples e duplas estão em estados de hibridização sp^3 e sp^2 , respectivamente. Os orbitais híbridos sp^2 são formados por ligações covalentes: entre os carbonos vizinhos e entre o hidrogênio e o orbital p_z remanescente ocupado por um elétron. A sobreposição dos orbitais p_z gera a

delocalização das ligações π estendendo-se ao longo de toda a cadeia polimérica, como ilustrado na Figura 6.

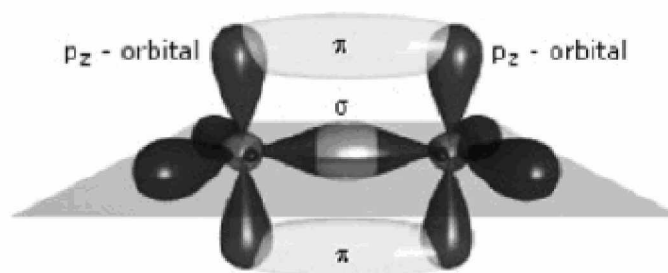


Figura 6: Sobreposição dos orbitais p_z [14]

A estrutura de simples e duplas ligações alternadas não é suficiente para o estabelecimento de um sistema conjugado. Outras condições precisam ser satisfeitas, tais como a planaridade. Grandes torções angulares entre as ligações diminuem a delocalização do sistema π -conjugado, interrompendo a conjugação. [14] O comprimento da conjugação pode ser determinado por espectroscopia na região do ultravioleta, e o elemento responsável pela atividade óptica na molécula é chamado de cromóforo. [1]

As principais características destes materiais são: emissão de luz no espectro do visível quando excitados por radiação luminosa (fotoluminescência) ou pela ação de um campo elétrico (eletroluminescência), e condutividade elétrica.

2.1.2 Orbitais Moleculares

Quando orbitais atômicos (OA) se combinam para formar orbitais moleculares (OM), o número de OM resultante é sempre igual ao número de orbitais atômicos que se combinam, como mostra a Figura 7 [15]. A força da ligação é diretamente proporcional ao grau de superposição dos OA's, isto é, quanto maior a superposição mais forte é a ligação [15]. Existem dois casos bem distintos, quando os orbitais se superpõem e interferem entre si construtivamente ou, se superpõem e interferem entre si destrutivamente [15].

Um OM chamado orbital molecular ligante contém ambos os elétrons no estado de energia mais baixo, ou estado fundamental. Ele é formado quando dois orbitais atômicos se combinam acumulando a densidade eletrônica entre os núcleos, fazendo com que os elétrons interajam com ambos os núcleos.

O segundo OM, chamado orbital molecular antiligante, não contém elétrons no estado fundamental da molécula, sua combinação linear acarreta num aumento da energia, ou seja, uma diminuição na densidade eletrônica entre os núcleos contribuindo para uma redução na coesão destes ^[16].

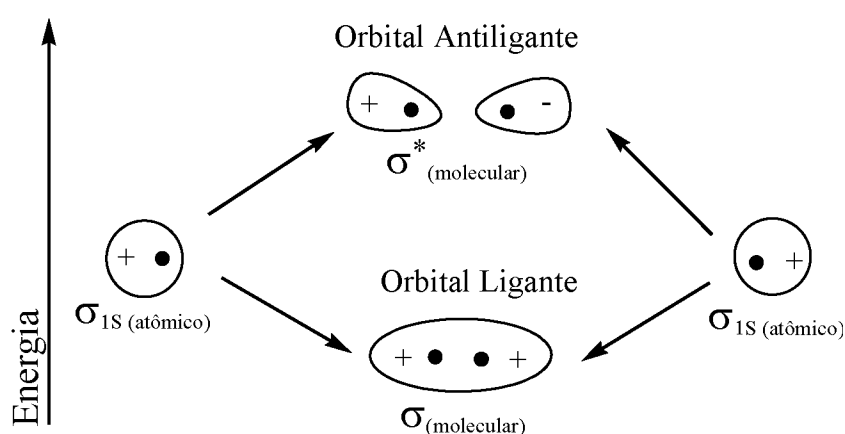


Figura 7: Formação de orbitais σ ligante e antiligante: a bola preta representa o núcleo atômico ^[14]

O sistema da Figura 7 é adequado para a descrição de uma molécula polimérica linear, na qual não há conjugação, onde a estrutura dos átomos ou grupos químicos que estão na cadeia principal, possuem apenas ligações σ . Entretanto, para sistemas conjugados, há a formação de orbitais híbridos sp_2 , resultando em orbitais p_z e delocalizações dos elétrons das ligações π .

As ligações π são mais fracas que as ligações covalentes formados pelos elétrons $sp^2(\sigma)$. Portanto, os elétrons delocalizados do sistema π -conjugado têm uma energia menor que os elétrons da ligação σ ^[14].

A diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia - HOMO, orbital sigma ligante, e o orbital molecular desocupado de menor energia - LUMO, sigma antiligante, é grande. Porém, a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, provenientes das ligações π , é bem menor, conforme ilustrado na Figura 8 ^[14].

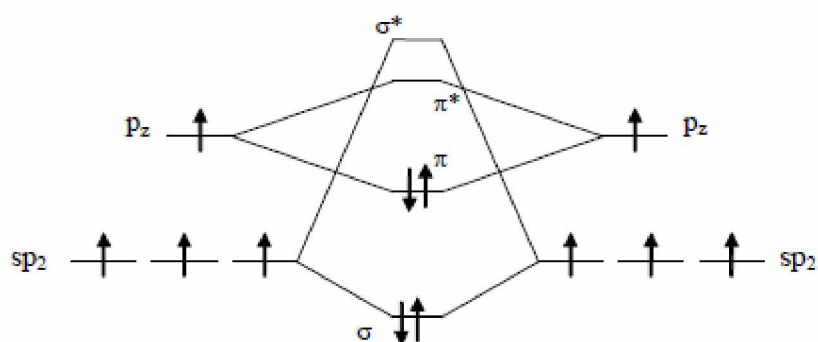


Figura 8: Esquema ilustrativo dos orbitais moleculares entre dois átomos de carbono sp_2 (distribuição de energia) ^[14]

Nos sistemas em que a estrutura eletrônica é baseada na formação de bandas de energia a partir de orbitais moleculares delocalizados, forma-se uma região proibida chamada “band gap” ou lacuna energética, entre os orbitais HOMO (banda de valência) e LUMO (banda de condução)^[17]. A Figura 9 ilustra as lacunas energéticas para materiais condutores, semicondutores e não condutores.

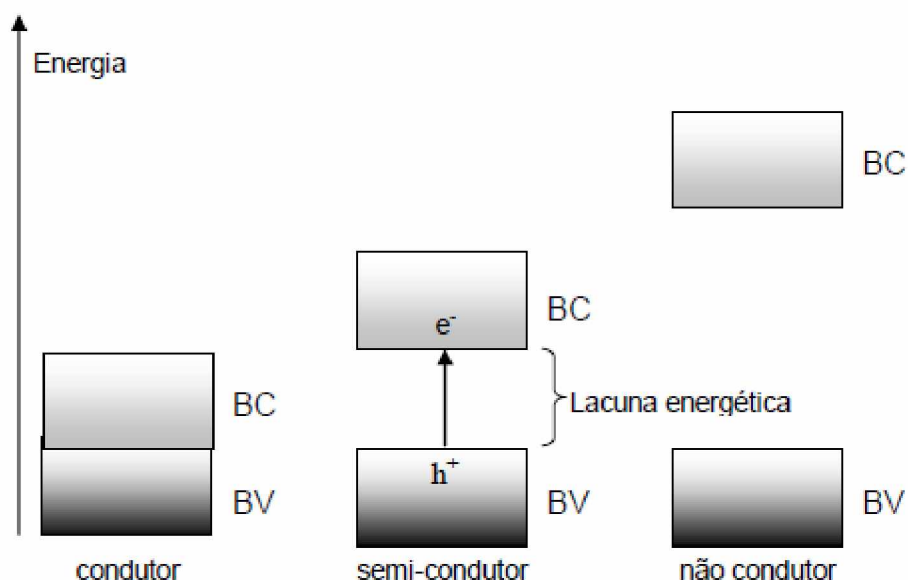


Figura 9: Níveis energéticos (banda de valência BV e de condução BC) para os diversos tipos de materiais^[17]

2.1.3 Transições eletrônicas em moléculas orgânicas heteroatômicas

Quando se trata de transições eletrônicas é importante considerar que existem moléculas que podem possuir elétrons não ligantes pertencentes a um heteroátomo como oxigênio, nitrogênio ou enxofre por exemplo. Os orbitais moleculares correspondentes são chamados de orbitais n . A transição de um elétron não ligante para um orbital antiligante é possível, e a transição associada é denotada $n \rightarrow \pi^*$ ^[18].

Para ilustrar estes níveis de energia, a Figura 10 mostra todas as possíveis transições para uma molécula de formaldeído.

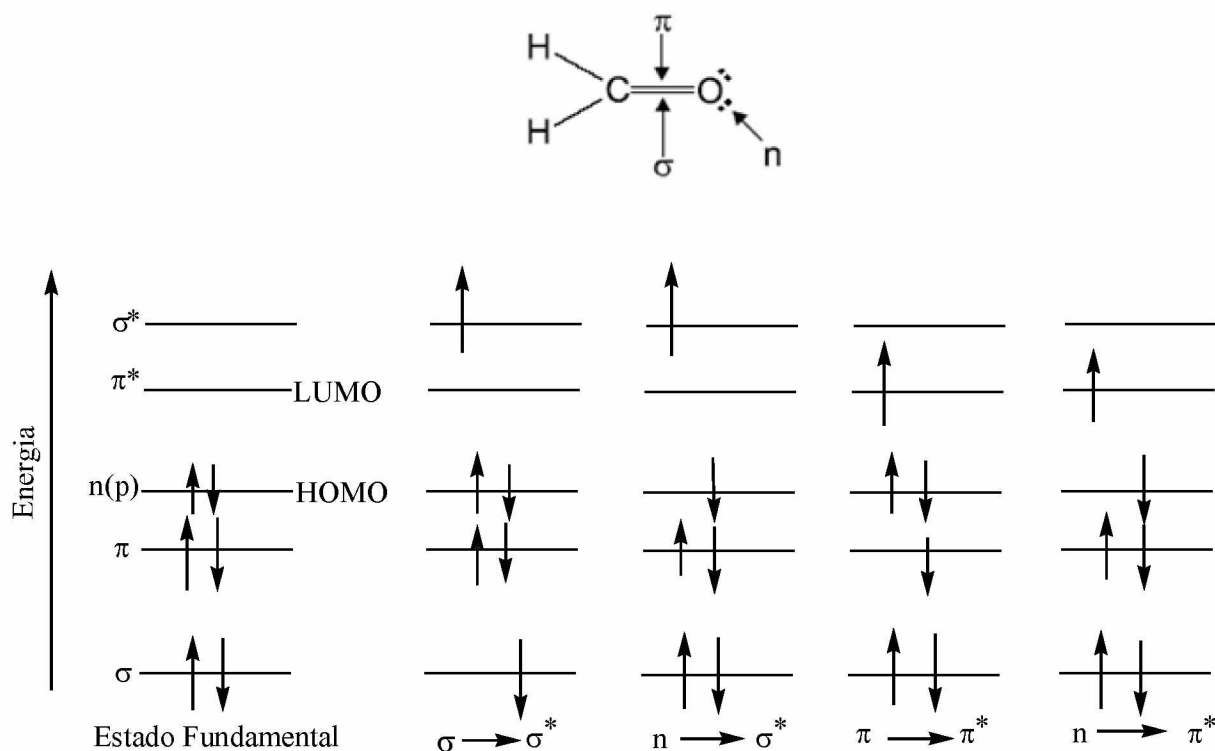


Figura 10: Níveis de energia dos orbitais moleculares do formaldeído e suas possíveis transições eletrônicas ^[18] n, π e σ representam elétrons.

A transição $n \rightarrow \pi^*$ é muito importante, pois devido à excitação, um elétron é removido do átomo de oxigênio e vai para o orbital localizado π^* entre o átomo de carbono e o átomo de oxigênio. O estado excitado $n \rightarrow \pi^*$ tem um caráter de transferência de carga, refletido no aumento do momento dipolo da molécula. ^[18]

2.2 Processos Fotofísicos

Quando a molécula absorve luz, ocorrem combinações de energia cinética e potencial regidas pelo princípio de Franck-Condon, o qual estabelece que a transição mais provável será aquela na qual as configurações nucleares do estado excitado devem ser iguais àsquelas do estado fundamental. A Figura 11 mostra o gráfico de energia potencial por distância interatômica para determinados estados fundamental e excitado. A linha vertical relaciona um nível do estado fundamental ao seu respectivo estado excitado, possibilitando a previsão e identificação das transições permitidas ^[18].

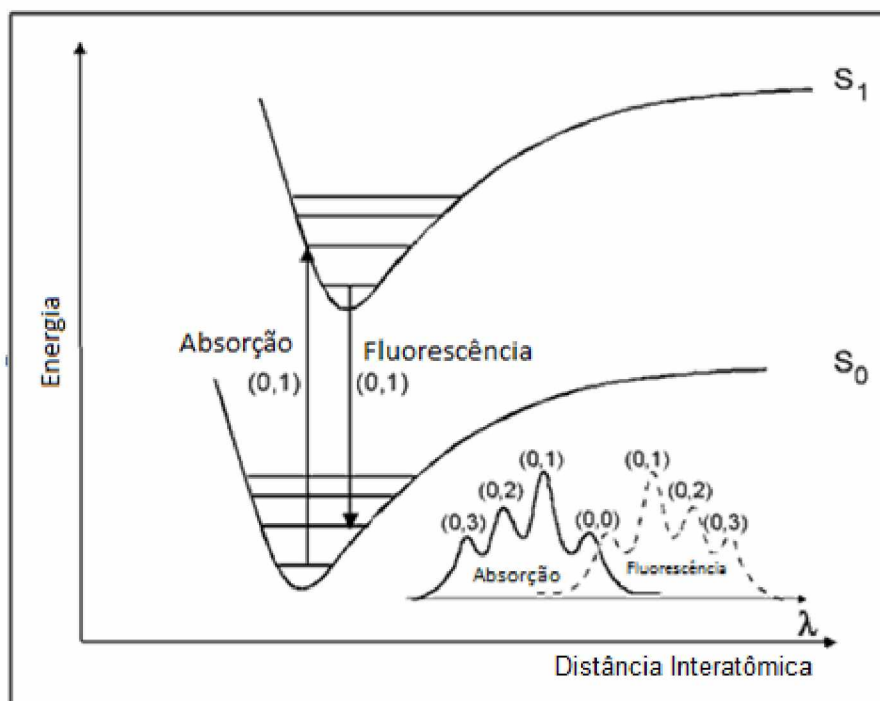


Figura 11: Princípio de Frank-Condon – Transições permitidas entre estados vibracionais fundamental e excitado ^[18].

Em polímeros conjugados, o fenômeno de absorção resulta em transições entre níveis rotacionais muito próximos, sendo difícil identificá-los espectroscopicamente, tendo como consequência uma banda de absorção larga para os níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado ^[18].

No diagrama de Perrin-Jablonski, mostrado na Figura 12, observa-se os modos de dissipação de energia dos possíveis estados excitados. Cada processo fotofísico mostrado nesse diagrama tem um tempo de vida bem característico, como apresentado na Tabela 2.

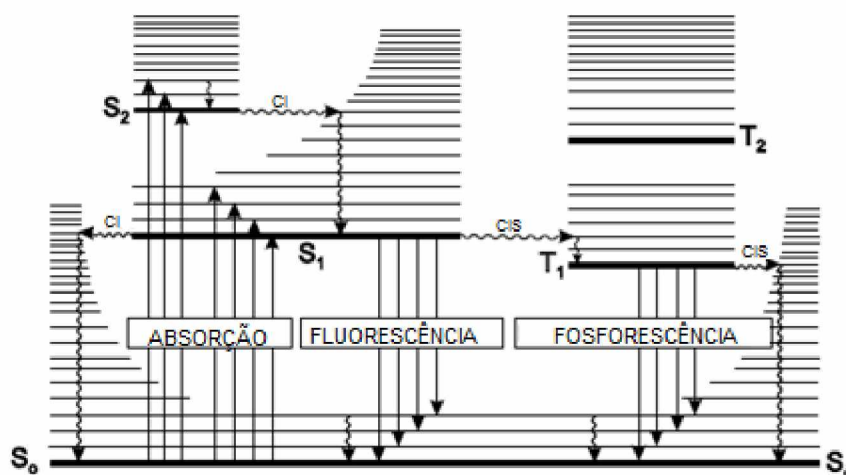


Figura 12: Digrama de Perrin-Jablonski, mostrando as possíveis transições energéticas durante a absorção e emissão de luz em moléculas orgânicas. Abs: absorção de energia; CI: conversão interna; CIS: cruzamento intersistema; Fosf: emissão de fosforescência; FL: emissão de fluorescência; RV: relaxação vibracional; TE: transferência de energia

Tabela 2: Tempo característico dos processos fotofísicos^[18]

Absorção	10^{-15} s
Relaxações vibracionais	10^{-12} - 10^{-10} s
Tempo de vida do estado excitado S ₁	10^{-10} - 10^{-7} s
Cruzamento intersistema	10^{-10} - 10^{-8} s
Conversão interna	10^{-11} - 10^{-9} s
Tempo de vida do estado excitado T ₁	10^{-6} -1 s

Em compostos orgânicos, os processos fotofísicos geralmente estão associados às transições de níveis vibracionais de baixa energia, chamados de Singlete $S_0 \rightarrow S_1$ e Triplete $T_0 \rightarrow T_1$.^[18]

Do nível de menor energia de S₁, a molécula pode retornar a qualquer um dos níveis vibracionais-rotacionais do estado fundamental de mesma multiplicidade, emitindo fluorescência. Esse fenômeno pode ser resultante de processos uni- ou

bimoleculares. Nos processos unimoleculares, o fenômeno é resultante do decaimento radiativo, enquanto que nos bimoleculares ocorre o decaimento de espécies emissoras agregadas, formadas no estado excitado como excímeros (associação de moléculas iguais) ou excíplexos (associação de moléculas diferentes).^[18,19]

Além dos processos de decaimento radiativo, processos de decaimento não-radiativo podem ocorrer antes da molécula excitada retornar ao estado fundamental, tais como: transferência de carga, mudanças conformacionais, transferência de elétron, transferência de próton, transferência de energia, mudanças fotoquímicas e fluorescência atrasada^[18,20] ilustrados na Figura 13.

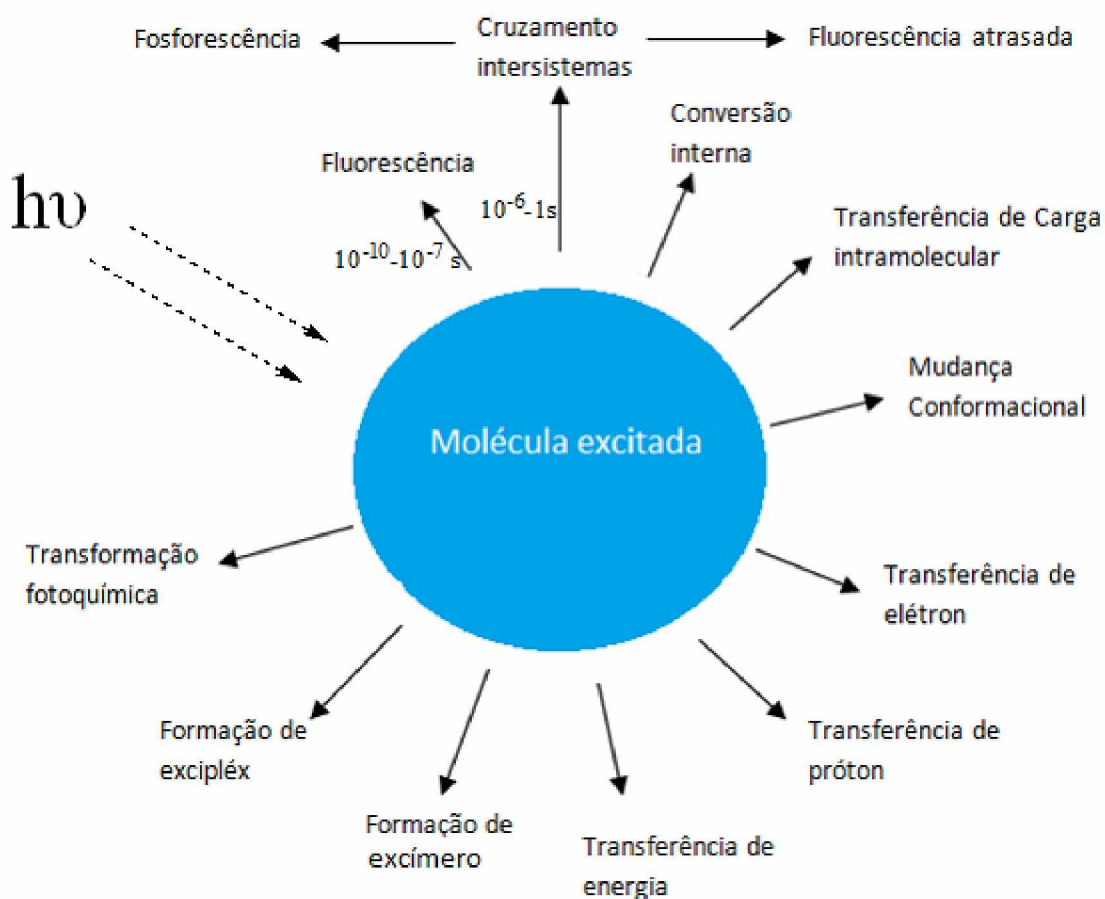


Figura 13: Processos radiativos e não-radiativos dentro de uma molécula excitada^[20]

2.2.1 Efeito da Temperatura

Devido à agitação térmica, alguns processos não radiativos (colisões com moléculas do solvente, vibrações e rotações intramoleculares) são mais presentes a altas temperaturas. Por isto o aumento da temperatura pode acarretar um decréscimo da intensidade de fluorescência e do tempo de vida.^[18]

2.2.2 Mecanismos de Transferência de Energia

Quando temos a promoção de uma molécula do estado fundamental (EF) para um estado excitado (EE) e a transição teve como fonte de energia o decaimento de uma segunda molécula, há uma transferência de energia eletrônica, ou simplesmente uma transferência de energia (TE)^[20,16].

A molécula que fornece energia é o doador (D^*) e a que recebe energia é o acceptor (A). Estas transferências podem ocorrer entre moléculas diferentes (transferência intermolecular de energia) ou entre partes diferentes de uma mesma molécula (transferência intramolecular de energia).^[16,17]

Muitos fatores podem afetar a razão de transferência de energia entre o doador e o acceptor, tais como:

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

Para um processo mais eficiente, a energia do estado excitado A^* deve ser menor que a do estado excitado D^* . A energia de D^* é transferida para A enquanto D ainda está no estado excitado.^[17,20]

A TE pode ser uma ferramenta para se obter informações sobre os estados excitados das moléculas e mecanismos de emissão^[16,20]. Estas transferências

podem ocorrer de duas maneiras distintas: TE tipo Förster e TE tipo Dexter, ilustradas na Figura 14.

A TE tipo Förster é uma transferência a longa distância ($\sim 100\text{\AA}$), não requer contato físico entre D e A, mas necessita da sobreposição dos espectros de emissão de D e absorção de A. É uma interação dipolo-dipolo. [21,22]

A TE tipo Dexter difere da Förster na necessidade de colisão entre os participantes do processo, pois envolve sobreposição de orbitais entre D e A e na distância necessária para que ocorra ($\sim 10\text{\AA}$). A sobreposição pode ser obtida com uma ligação entre os participantes, ou seja, é uma dupla troca de elétrons entre D e A. [23]

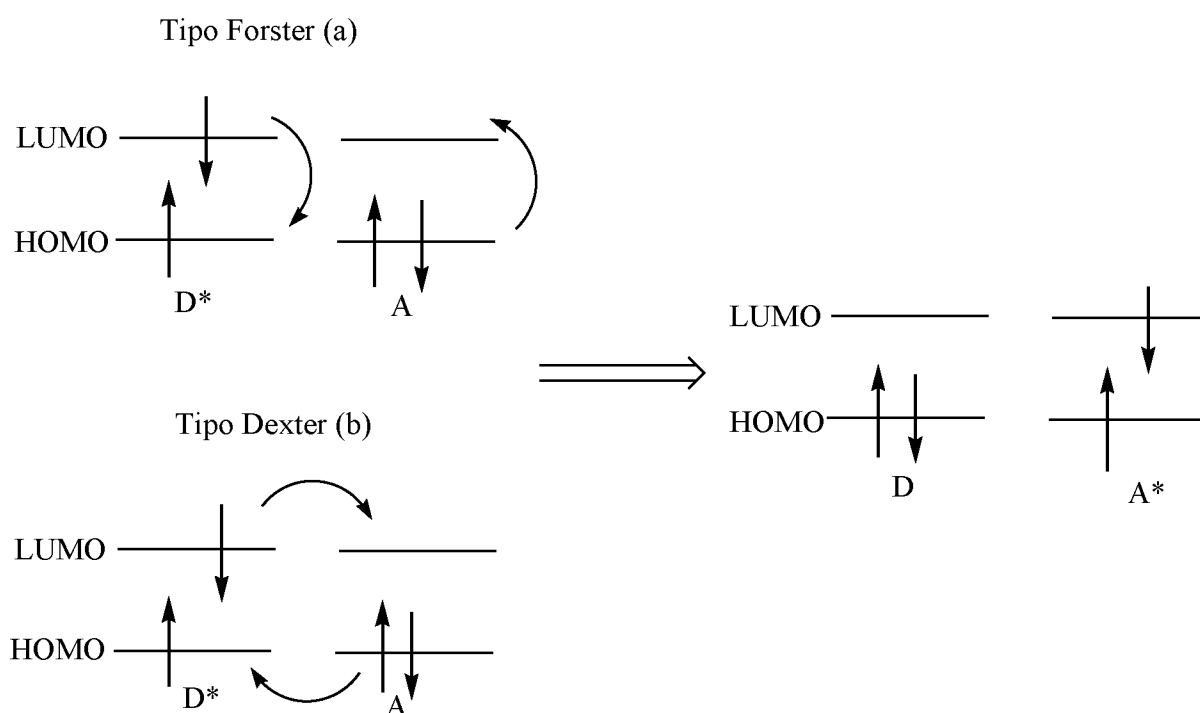


Figura 14: Mecanismos de TE. (a) Tipo Förster ou coulômbico. (b) Tipo Dexter ou de troca de elétrons [23]

2.2.3 Luminescência de Polímeros Conjugados

Todas as formas de emissão de luz são chamadas luminescência, exceto aquelas emitidas pelos corpos quentes devido a sua alta temperatura, denominada incandescência. A luminescência é dividida em duas categorias, fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza de seu estado excitado.

Na fluorescência, a radiação espontaneamente emitida cessa imediatamente depois da radiação excitadora desaparecer. Na fosforescência, a emissão espontânea persiste durante intervalos de tempos longos (até horas, mas segundos ou frações de segundos nos casos mais característicos) depois da excitação. A diferença sugere que a fluorescência é uma conversão da radiação absorvida que é reemitida, e que a fosforescência envolve o armazenamento da energia num reservatório de onde lentamente se esvai, ^[21] ilustrado na Figura 15.

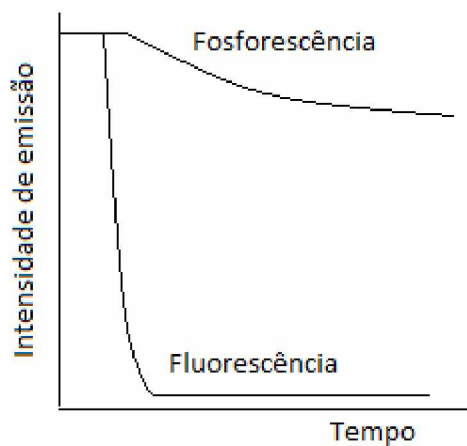


Figura 15: Diferença empírica, observada, entre fluorescência e fosforescência^[21]

A fluorescência e a fosforescência podem ser observadas de duas maneiras distintas: fotoluminescência, em que a excitação ocorre por absorção de luz (ultravioleta, visível ou infravermelha) por uma molécula, e eletroluminescência, onde a emissão de luz se dá a partir da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) diretamente no material ^[1].

Nem todo polímero fotoluminescente é eletroluminescente, mas a fotoluminescência é condição necessária para a eletroluminescência.^[1]

2.3. Dispositivos eletroluminescentes

A arquitetura básica de um dispositivo polimérico emissor de luz, mostrada na Figura 16, consiste em um filme polimérico emissor, inserido entre um ânodo opticamente transparente e um cátodo metálico, acoplados a uma fonte de potencial elétrico que pode ser operada em modo contínuo ou intermitente [1].

O ânodo é, na maioria das vezes, constituído por uma liga de óxido de estanho e índio (ITO) depositado sobre vidro. O polímero, depositado por espalhamento (*casting*) ou espalhamento rotativo (*spin coating*), forma filmes com espessura na faixa de 80 a 100 nm, tipicamente. O cátodo, constituído de um filme metálico de cálcio, alumínio ou magnésio com baixa função de trabalho é depositado por sublimação sobre o polímero a vácuo. O termo “função de trabalho” pode ser descrito como sendo a quantidade de energia requerida por um elétron para escapar do interior do material. [1].

Existem outras variações mais elaboradas que envolvem o uso de várias espécies emissoras (como blendas poliméricas, por exemplo) e a inclusão de camadas de transporte de carga, que aumentam a eficiência do dispositivo [1].

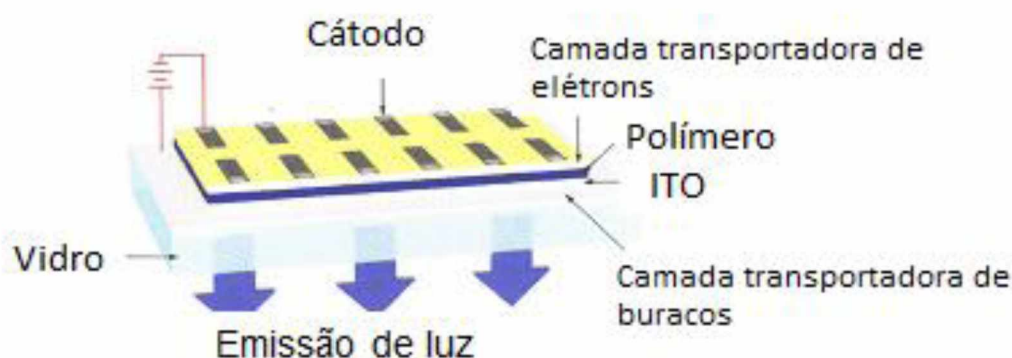


Figura 16: Esquema de dispositivo polimérico emissor de luz [17]

O processo de operação de um PLED é descrito basicamente por três etapas: injeção, transporte e recombinação de cargas. Os processos físicos básicos envolvidos em um diodo polimérico emissor de luz podem ser visualizados em um esquema simplificado de níveis de energia, conforme ilustrado na Figura 17.

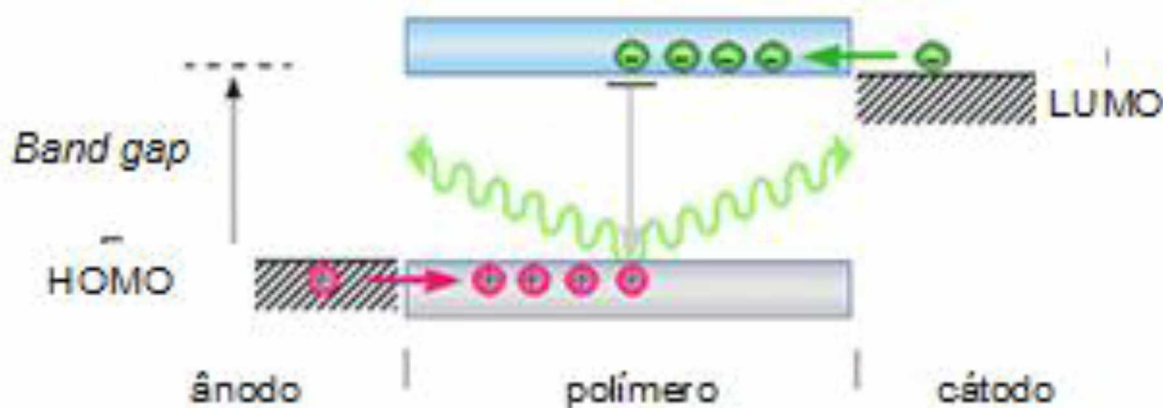


Figura 17: Representação esquemática da injeção de elétrons e buracos na camada polimérica.^[17]

A etapa de injeção consiste na inserção de cargas: através do eletrodo metálico (cátodo) elétrons são injetados na banda de condução, a qual corresponde ao orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), e buracos são injetados através do anodo na banda de valência, ou orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO). A etapa de transporte consiste no tráfego destas cargas através do polímero semicondutor em direção ao pólo oposto, e a etapa de recombinação ocorre com o encontro de elétrons e buracos. Este encontro gera uma espécie chamada éxciton, cujo decaimento para o estado fundamental, pode ser radiativo (com emissão de fótons), ou não radiativo (não emissivo). O éxciton pode estar no estado singlete ou triplete^[1,18].

De acordo com a estatística de spin, a eficiência quântica máxima teórica (fótons emitidos por elétron injetado) para polímeros fluorescentes será de 25%, porque somente o estado singlete é emissor de fluorescência. O tamanho da banda HOMO-LUMO (*band-gap*) corresponde à energia luminosa liberada e, portanto à cor da emissão. Quando o tamanho desta banda é grande, na faixa de 3 eV tipicamente, são emitidos fótons de pequeno comprimento de onda (alta frequência) correspondendo ao trecho azul do espectro visível, e da mesma maneira, tamanhos de banda maiores correspondem às cores na região do vermelho^[1].

A eficiência da etapa de transporte pode ser aumentada através da inclusão de camadas transportadoras de cargas, constituídas por filmes de materiais orgânicos (polímeros ou moléculas de baixa massa molar, dispersas em substrato

polimérico) depositados entre o filme emissor e os eletrodos. Um condutor de elétrons/bloqueador de buracos, chamado ETL (*electron transport layer*), pode ser utilizado como camada transportadora. Para isto, sua banda de valência deverá ter menor energia e maior afinidade eletrônica que a camada emissora, confinando buracos, formando um campo elétrico na interface, promovendo balanço de cargas ETL/emissor. Analogamente, pode ser utilizado um condutor de buracos/bloqueador de elétrons ou HTL (*hole transport layer*). O uso de camadas transportadoras promove um equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas que trafegam no polímero, uma vez que a condutividade para cada tipo de carga depende da natureza do material ^[1].

Para se obter um dispositivo com emissão em comprimentos de onda na região do azul no espectro visível, é necessária a obtenção de um polímero termicamente estável com controle do tamanho da banda HOMO / LUMO, uma vez que a emissão na região do azul encontra-se em um ponto intermediário entre o material ser considerado um condutor e um isolante. ^[24]

2.4. Poli(p-fenileno) PPV

O PPV é um polímero rígido e cristalino, cuja estrutura é mostrada na Figura 18, que exibe emissão na cor amarelo-esverdeado ^[25].

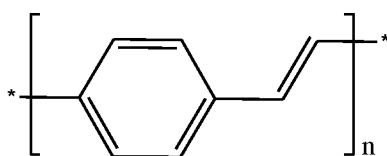


Figura 18: Estrutura química do PPV ^[25]

Estruturas modificadas do PPV foram elaboradas ^[25] a fim de contornar a sua baixa solubilidade. Em geral, introduzem-se longas ramificações do tipo alcóxila ou alquila nas unidades do PPV. Isto permite a síntese de polímeros em solução através de diversas técnicas de policondensação. Estes polímeros solúveis podem ser processados para a preparação de OLEDs, através das diversas técnicas citadas anteriormente.

2.5. Polifenileno (PPP) e Polifluoreno

O polifenileno (PPP) é a estrutura polimérica totalmente conjugada estável mais simples, (o poliacetileno é instável em condições ambiente) baseada somente em anéis fenilênicos.

Muitas foram às tentativas de utilizá-lo como camada emissora em dispositivos eletroluminescentes, uma vez que apresenta emissão em comprimentos de onda na região azul do espectro visível, porém, foi observado que a inserção de ramificações nos anéis, de modo a proporcionar solubilidade ao polímero, causava modificações estéricas na cadeia principal, alterando a cor da emissão [26,27,28]. Uma variação dos PPP's, os polifluorenos, cuja estrutura química está ilustrada na Figura 19, tem atraído a atenção nos últimos anos como materiais promissores para LEDs poliméricos [29] devido às suas apreciáveis propriedades de fotoemissão devido à alta intensidade de fluorescência, sendo este um requisito para aplicações eletroluminescentes[30].

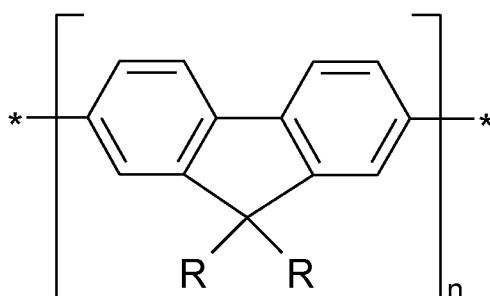


Figura 19: Estrutura química de polifluoreno, onde R é a ramificação [30]

O fluoreno, molécula que origina o polímero, apresenta em sua unidade repetitiva uma estrutura bifenílica rigidamente planarizada pela ligação entre anéis através de um átomo de carbono na posição 9, cujos hidrogênios podem ser substituídos de modo a proporcionar solubilidade sem significantes alterações estéricas na cadeia polimérica [1,31]. Os polifluorenos apresentam a emissão em comprimentos de onda na região do azul [32,33] mais pura que a apresentada por outros materiais, e uma alta mobilidade dos portadores de carga em sua estrutura molecular, o que conduz a uma alta eficiência quântica. Destacam-se também

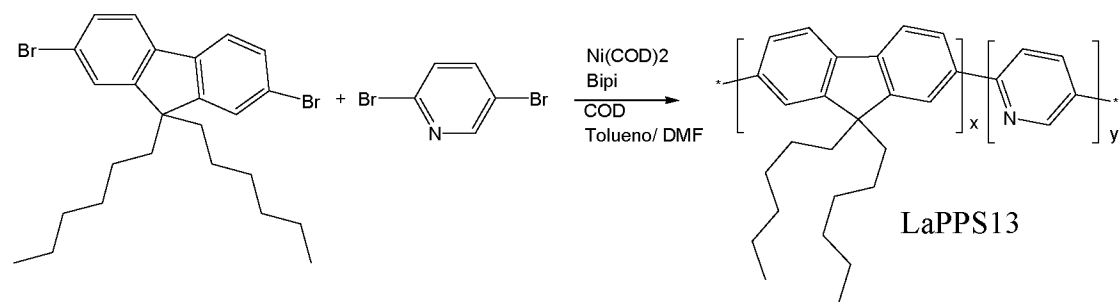
excelente estabilidade térmica e oxidativa. A variação da solubilidade em solventes orgânicos comuns dependente da ramificação inserida no carbono 9 [34,35].

Adicionalmente, os polifluorenos podem ser funcionalizados de modo a extinguir os radicais OH \cdot que são gerados durante o funcionamento dos OLEDs. Copolímeros de fluoreno contendo grupos laterais de fenoxisulfonato, como ésteres de ácido sulfônico com fenóis impedidos estéricamente, têm mostrado um sucesso considerável nesse sentido [34,35]

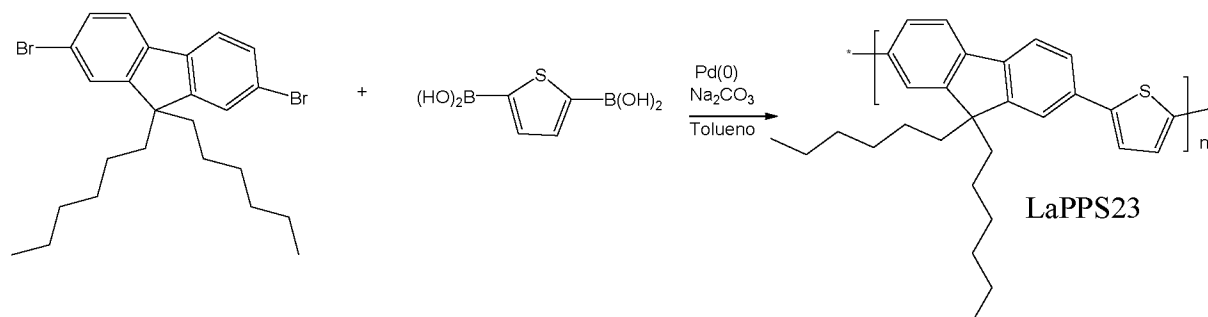
2.6 Rotas poliméricas

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

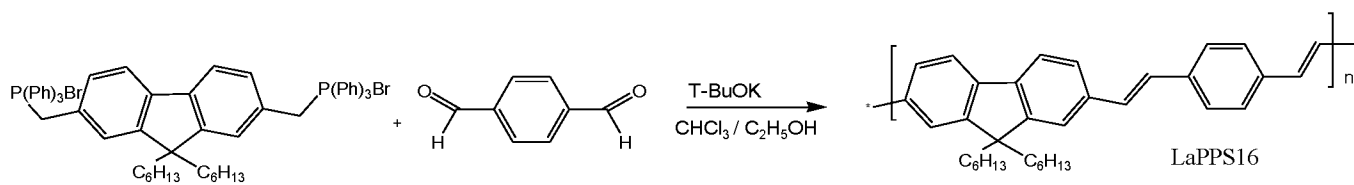
As reações mais utilizadas estão ilustradas na Figura 20: o acoplamento Yamamoto, que envolve duas arilas bromadas em presença de Ni como catalisador, o acoplamento Suzuki, que envolve a reação entre uma arila boronada e uma arila bromada, através de catálise por Pd, a reação de Wittig, onde um aldeído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



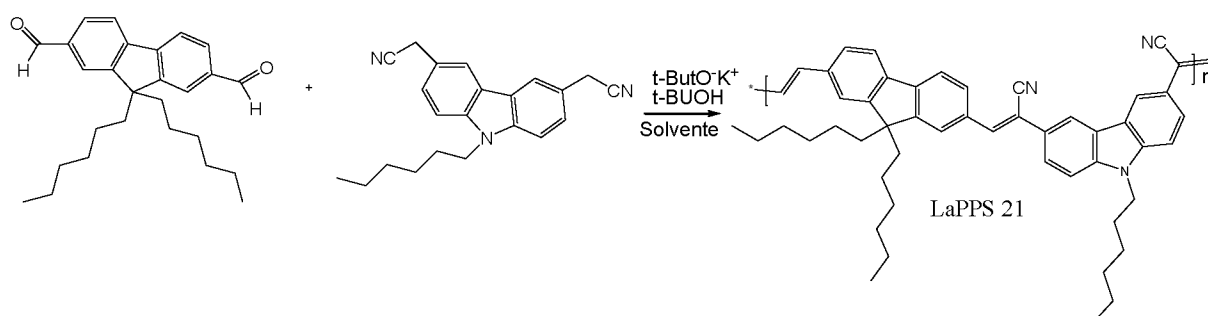
(a) - Representação esquemática do acoplamento Yamamoto.^[1]



(b) – Representação esquemática do acoplamento Suzuki.^[1]



(c) - Polimerização via reação de Wittig^[19]



(d)– Polimerização via Knoevenagel^[1]

Figura 20: Reações mais utilizadas na síntese de polímeros conjugados (a) acoplamento Yamamoto. (b) acoplamento Suzuki. (c) reação de Wittig. (d) polimerização via Knoevenagel

Os materiais usados nesta pesquisa foram sintetizados através da rota de Wittig. Nesta reação, um composto carbonílico (aldeído ou cetona) é atacado por uma ilida (trifenilfosfina), também chamada de reagente de Wittig, gerando um alceno e um óxido de trifenilfosfina. Na reação de Wittig não há ambigüidade no sítio da dupla ligação, em contraste com as reações de eliminação que produzem misturas de isômeros mais ou menos substituídos^[17].

2.7 Lantanídeos

A luminescência proveniente de complexos de lantanídeos tem sido motivo de muito estudo^[36] devido as suas varias aplicações em dispositivos opto-eletrônicos tais como, amplificadores de sinal ótico ($\text{Er} \approx 1.54 \mu\text{m}$)^[37], materiais laser de estado sólido ($\text{Nd} \approx 1.06 \mu\text{m}$, $\text{Ho} \approx 2.09 \mu\text{m}$)^[38] e bioimagem ($\text{Yb} \approx 1.00 \mu\text{m}$)^[39].

Devido as suas transições f-f proibidas, é quase impossível excitar diretamente os íons lantanídeos (III). A excitação do íon lantanídeo é mais eficiente quando se utiliza ligantes orgânicos, através do efeito antena que será discutido mais adiante^[40].

Muita atenção tem sido dedicada a Er, Nd, Yb, Ho e Pr, como materiais emissores no infravermelho próximo, e Eu e Tb como materiais emissores na região do vermelho e verde respectivamente^[41].

Dentro deste campo de estudo, a possibilidade de emissão na região do vermelho em dispositivos emissores de luz (LEDs) é de particular interessante, visto que estruturas poliméricas emissoras neste comprimento de onda são dificilmente encontras. O poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno] (MEH-PPV), é um exemplo de estrutura polimérica com emissão na região do vermelho, mas requer o uso de filtros para estreitar o espectro de emissão, afim de se atingir a pureza de cor necessária para aplicações em monitores coloridos⁴². Por outro lado, é amplamente conhecido que os íons lantanídeos podem apresentar emissões extremamente estreita quando excitados.

O fato da emissão do lantanídeo európio se caracterizar por um pico estreito na região de 613nm, além das promissoras aplicações acima citadas, constitui a motivação do presente trabalho.

2.7.1 Propriedades Gerais

Os íons lantanídeos caracterizam-se pelo preenchimento eletrônico sucessivo dos orbitais $4f([\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2)$, e em geral apresentam estado de oxidação +3 ($[\text{Xe}] 4f^n$), tanto no estado sólido quanto em solução. O raio dos íons (Ln) varia de 0,861 a 1,2Å, dependendo do seu estado de oxidação, dos ligantes e do número de coordenação.^[43,44]

Os íons lantanídeos são coloridos, tanto em solução como no estado sólido e, a cor depende do número de elétrons f desemparelhados. Estas cores devem-se ao fato de que o antepenúltimo nível $4f$ é protegido em relação ao seu ambiente químico externo pelos elétrons dos orbitais $5s$ e $5p$. Em outras palavras, os elétrons $4f$ não participam do comportamento químico do elemento.^[43,44]

A principal diferença entre os compostos orgânicos e os Ln^{3+} , é que nos compostos orgânicos as transições eletrônicas e as propriedades estruturais são determinadas pelos mesmos orbitais ($2s$ e $2p$), já nos lantanídeos, as transições são governadas por um orbital $4f$ que está semipreenchido e, protegido pelos orbitais $5s$ e $5p$ ^[45].

A camada $4f$ é a camada mais interna e acima dela estão a $6s$ e $5d$ e mesmo as camadas $5p$ e $5s$ são mais externas que a camada $4f$, por terem uma extensão radial maior. As camadas pertencentes aos íons lantanídeos que participam das ligações químicas com outros elementos são as camadas $6s$ e $5d$, dessa forma, a camada $4f$, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas.^[46]

Esta blindagem que ocorre no orbital $4f$ diminui sua interação eletrônica com o ambiente químico e permite que estes apresentem comportamento semelhante ao íon livre, mesmo após a complexação. Este fato faz com que as bandas referentes às transições eletrônicas observadas sejam bem estreitas, ao contrário das transições entre os orbitais d nos metais de transição e orbitais p dos orgânicos, que formam bandas largas.^[43-45]

O fato dos orbitais f serem cheios ou vazios tem pouca relevância nas suas propriedades químicas, mas afetam seus espectros e suas propriedades

magnéticas. A luminescência dos lantanídeos é sua principal característica, devido ao seu longo tempo de vida e estrutura vibracional estreita.

Os íons Ln^{3+} formam complexos com vários ligantes, que também não afetam as transições dos orbitais f, ou seja, a sua absorção praticamente não muda com diferentes ligantes. A coordenação é primariamente iônica, tipicamente variando entre 4 a 12, dependendo das propriedades do ligante, solvente e concentração. [43,44,47].

2.7.2 Transições eletrônicas e excitação dos íons Ln^{3+}

O efeito do campo ligante (que é o efeito causado pelos ligantes num átomo metálico, quebrando a degenerescência nos orbitais d em metais de transição) não afeta a simetria dos orbitais f tanto como nos orbitais d, devido à proteção dos orbitais 5s e 5p citada. A energia de estabilização do campo ligante é muito pequena nos lantanídeos e o acoplamento spin-órbita tem maior magnitude que a energia de estabilização do campo cristalino. [43,44]

A configuração possui níveis discretos de energia caracterizados pelo momento angular orbital total L , o número quântico de momento angular de spin total S e o número quântico de momento angular total J ($L + S \leq J \leq L - S$). O número quântico J aparece devido à importância do acoplamento spin-órbita no íon livre.

Nesse caso S e L são usados como sendo uma resultante total tanto de S como de L , isto é, a soma da contribuição de todos os elétrons. Este acoplamento é chamado $j-j$, que resulta no número quântico do momento angular total J . Este quebra a degenerescência dos níveis F e D, de acordo com a definição dos termos de Russel-Saunders, gerando os vários estados de energia^[21]. Uma regra para esta transição é:

$$\Delta J = 0 \text{ ou } 2$$

exceto para transições de $J = 0$ para $J = 0$. Desta forma, transições como a 5D_0 para 7F_2 são de forte intensidade, conforme ilustrado na Figura 21.

Os estados eletrônicos associados aos lantanídeos são descritos pelos termos $^{2s+1}L_J$. As transições entre orbitais f são fracas, mas alguma interação com o campo ligante deve ocorrer e, dependendo da simetria, estados eletrônicos de alta energia e paridade oposta podem se misturar com os estados eletrônicos 4f, possibilitando a ocorrência de transições de dipolo eletrônicas (regra de Laporte). Transições de maior energia, para níveis acima dos estados eletrônicos 4f, como o nível 5d, são permitidas pela mesma regra.^[43]

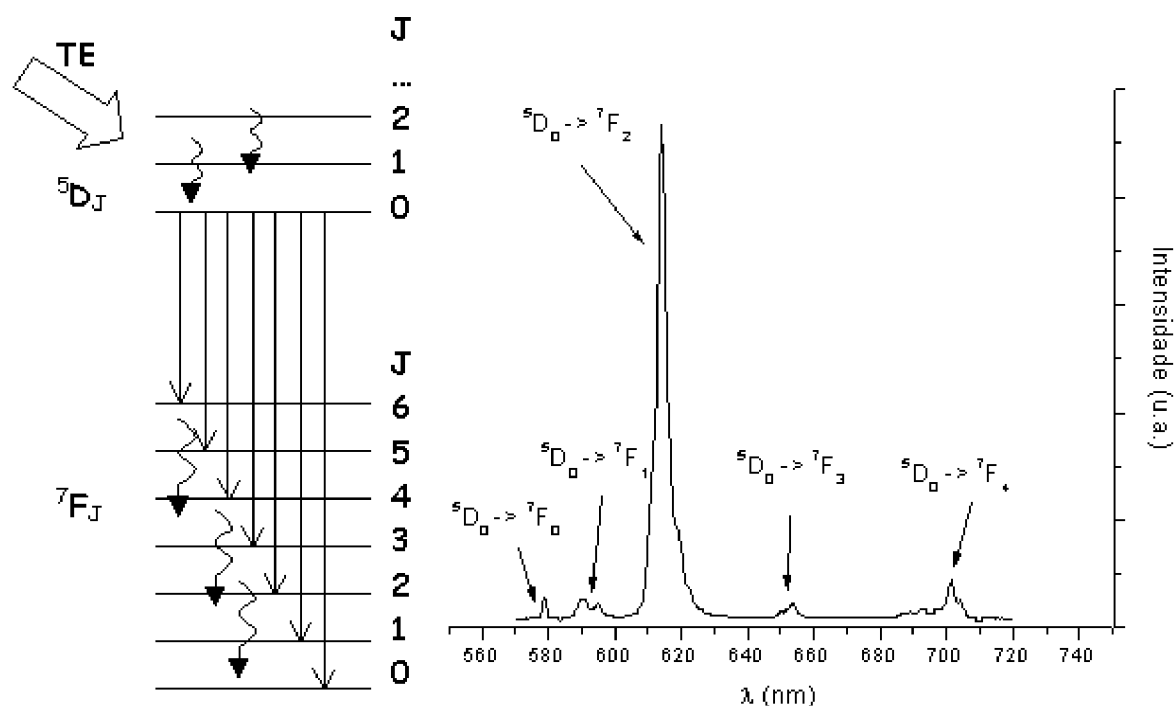


Figura 21: Transições eletrônicas do Eu^{3+} e os vários níveis J devido ao acoplamento spin-órbita. TE: Transferência de energia^[16]

2.7.3 Efeito Antena

Os espectros de absorção de todos os íons Ln^{3+} são caracterizados por baixos valores nos coeficientes de absorção molar na região do visível. Portanto, a luminescência no visível não seria possível excitando diretamente estes íons^[48]. A formação de complexos é uma alternativa para contornar esta dificuldade.

Quando uma molécula é excitada, ela torna-se um doador em potencial, se há um metal envolvido, fala-se em “transferência de carga do ligante para o metal” (TCLM) ou “transferência de carga do o metal para o ligante” (TCML). No caso do Eu^{3+} , TCLM é o que ocorre [47].

Nestes complexos, ao invés de utilizar o íon Ln^{3+} como receptor de luz, é a parte orgânica do composto que coleta a luz e transfere ao íon [48]. Assim sendo, pode-se afirmar que o cromóforo orgânico atua semelhante a uma “antena”.

A Figura 22 mostra a arquitetura básica do processo de luz conhecido como “efeito antenna”

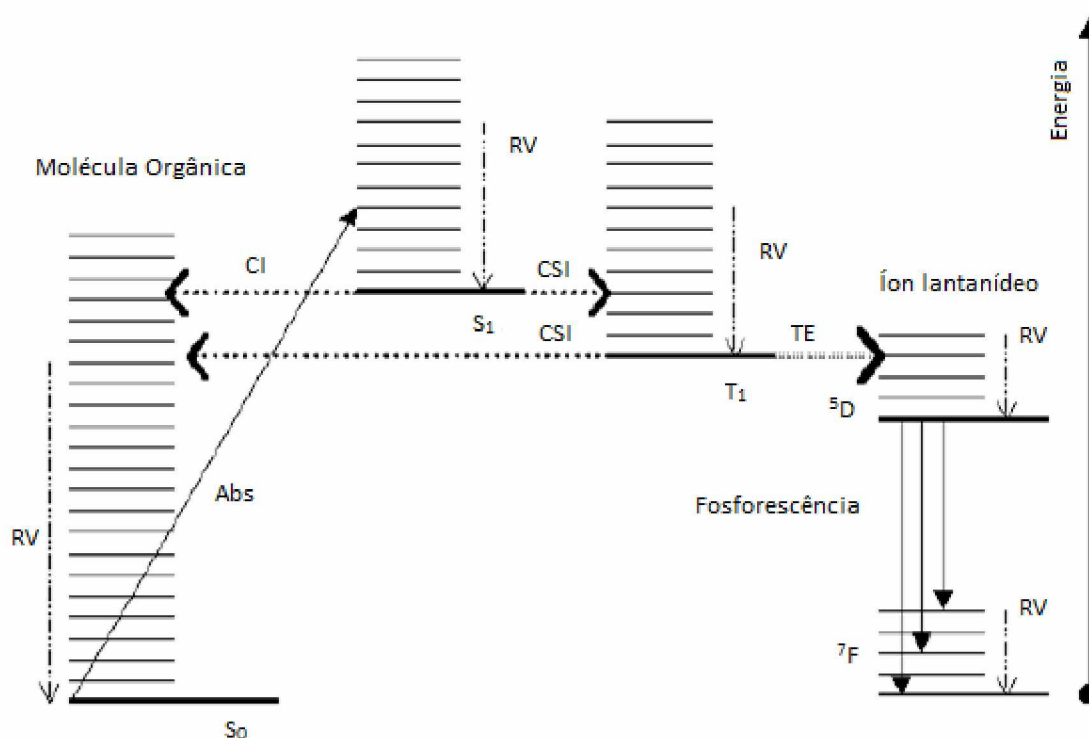


Figura 22: Arquitetura básica da TE ligante-metal “efeito antena”. RV: Relaxação vibracional, CI: Conversão interna, CSI: Conversão intersistema, S_0 : Estado singlete fundamental, S_1 : Estado singlete excitado, T_1 : Estado triplete excitado, TE: Transferência de energia [16]

O efeito global consiste na associação de diferentes etapas até a luminescência propriamente dita [48]:

- Absorção da radiação ultravioleta pelo ligante

- Cruzamento inter-sistema não radiativo do estado excitado singleto do ligante para o excitado tripleto
- Transferência de energia dos estados excitados do ligante para o estado emissor do íon coordenado
- Luminescência do íon lantanídeo em competição com processos de decaimento não-radiativos.

2.7.4 Transferência de Energia Intramolecular

Como mencionado, nas moléculas orgânicas, somente o estado singleto produz emissão de fluorescência, portanto o limite teórico de rendimento é 25%. Quando complexados, os estados T e S dos ligantes orgânicos podem transferir energia para o Eu^{3+} , deste modo aumentando muito o rendimento quântico da emissão (fótons emitidos/fótons injetados) e, pelo menos teoricamente, pode-se chegar a 100% de rendimento^[49], tanto na foto como na eletroluminescência.

Existem três caminhos para a energia absorvida pelo ligante ser transferida ao íon metálico^[50].

1° → o estado excitado singleto S_1 do ligante transfere para o estado excitado tripleto T_1 do íon central e este para o estado fundamental.

2° → o estado excitado singleto S_1 do ligante transfere diretamente para o estado fundamental do íon central.

3° → as energias do S_1 do ligante e T_1 do íon central são transferidas para o estado fundamental do íon central.

Na maioria dos casos, a transferência de energia toma o primeiro caminho.

De acordo, com cálculos teóricos e resultados experimentais, aceita-se que a transferência de energia é mais eficaz se o nível de energia do estado tripleto do ligante estiver aproximadamente $2000\text{-}5000\text{cm}^{-1}$ acima do nível de ressonância 5D_0 do íon $\text{Eu}(\text{III})$ ^[50].

Se o nível de energia do estado tripleto do ligante aniônico (primeiro ligante) estiver a aproximadamente 3500cm^{-1} acima do estado 5D_0 , a transferência de

energia é mais eficiente e irreversível. Além disso, se o nível de energia do ligante neutro (segundo ligante) for mais baixo do que o estado 5D_0 , a transferência de energia reversa ocorre^[50].

2.7.5 Disposição de Ln^{3+} em uma cadeia polimérica

Os íons Ln^{3+} podem estar dispostos de duas maneiras em um sistema polimérico: dispersos fisicamente, sem ligação covalente entre os complexos e a matriz polimérica ou, podem estar ligados quimicamente ao polímero, tanto ao longo da cadeia como em grupamentos laterais^[51,52]. A primeira possibilidade é mais simples e mais utilizada. Para que o európio possa ser inserido na cadeia polimérica, é necessário que esta possua estruturas capazes de complexar-se com o metal, tais como 2,2'-bipiridina, 1,10 - fenantrolina, dicetonas, como ilustra a Figura 23.

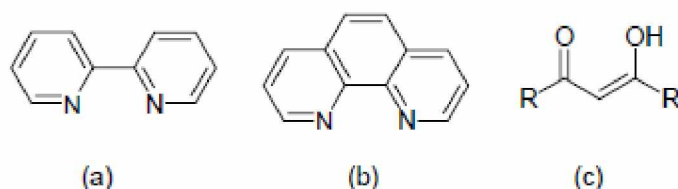


Figura 23: Estruturas capazes de complexação com íons Eu (a) 2,2'-bipiridina, (b) 1,10-fenantrolina e (c) dicetonas, onde R e R' são radicais orgânicos.

Nesta pesquisa as estruturas poliméricas poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-alt-3,5-bipiridinavinileno (LaPPS34), poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-alt-3,5-bipiridinavinileno complexado com európio(LaPPS34Eu), e o composto modelo, representando as unidades complexadas na cadeia Tris(dibenzoilmetano)(2,2'-bipiridil) európio III LaPPS34M, foram sintetizados e caracterizados quanto a sua estrutura, composição e propriedades emissivas.

A Figura 24 ilustra as estruturas que foram objeto de estudo

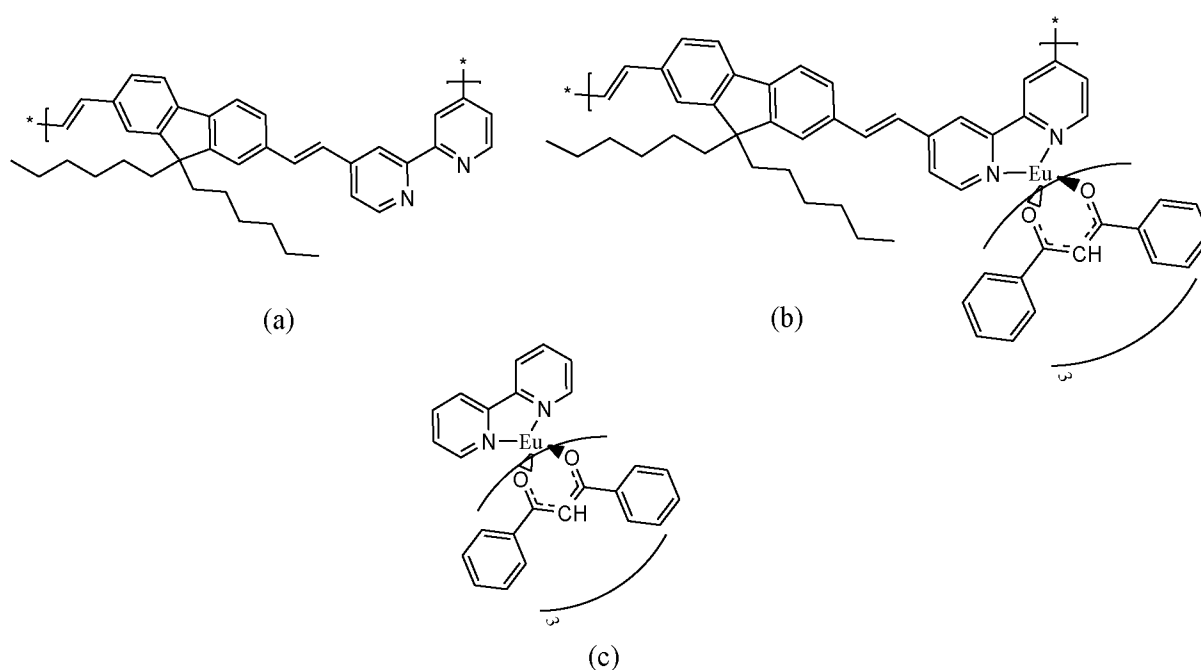


Figura 24: Estruturas químicas dos materiais estudados. LaPPS34, polímero não complexado (a), LaPPS34Eu, polímero complexado (b) e composto modelo, LaPPS34M (c)

3. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é explorar materiais poliméricos contendo íons lantanídeos na cadeia principal, através de suas sínteses, comportamento fotofísico e desempenho em dispositivos emissores de luz. Para atingir este objetivo foram propostas e realizadas as seguintes etapas:

Etapa1: Síntese e caracterização dos monômeros 9,9'-di-n-hexilfluoreno (DE01), 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno (DE02), 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno (DE03).

Etapa 2: Síntese e caracterização dos compostos orgânicos Poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-*alt*-3,5-bipiridinavinileno), LaPPS34; Poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-*alt*-3,5-bipiridinavinileno) complexado com Európio nos sítios bipiridínicos, LaPPS34Eu; Tris(dibenzoilmetano)(2,2'-bipiridil) európio III, Eu(DBM)₃bipi, LaPPS34M .

Etapa 3: Fabricação de dispositivos emissivos de Eu³⁺ à base dos compostos obtidos e caracterização das novas propriedades eletrônicas.

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados desde reagentes até aspectos de modelagem molecular, passando por solventes, caracterização dos materiais utilizados, determinação de Mw e Mn do LaPPS34, caracterização espectroscópica, caracterização térmica e caracterização eletroquímica dos materiais.

4.1 Reagentes

Para obter os compostos orgânicos propostos nesse trabalho foram utilizados os seguintes reagentes:

Fluoreno (Acros, 98%), brometo de hexila (Aldrich, 98%), paraformaldeído (Acros, 96%), trifenilfosfina (Vetec, P.A.), 2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxaldeído (Aldrich, 95%), t-butóxido de potássio (Acros, P.A.), solução de ácido bromídrico em ácido acético (Acros, 33%), n-butillítio 2M em ciclohexano (Aldrich 99%) Ácido Clorídrico (VETEC, 37%), Cloreto de sódio (Vetec, PA).

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

4.2 Solventes

Os solventes cloreto de metileno (Vetec, P.A.), THF (Synth, P.A.), clorofórmio (Synth, P.A.), éter etílico (Vetec, P.A.), etanol (Synth, 99,5%), metanol (Vetec, P.A.) e hexano (Vetec, P.A.) foram tratados seguindo procedimentos descritos na literatura ^[53,54]. Foi usado clorofórmio deuterado como solvente para análises de RMN usando 1%(V/V) de TMS (Aldrich, PA) como padrão interno.

4.3 Caracterizações dos materiais utilizados

4.3.1 Determinação de Mw e Mn dos LaPPS34

Os valores de Mn e Mw para o LaPPS34 foram determinados utilizando um cromatógrafo de permeação em gel, HPLC Agilent 1100. O LaPPS34 foi dissolvido em THF e a calibração do equipamento foi feita utilizando-se padrões de poliestireno monodisperso. Estas medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. Arion Zandoná Filho (DQ/UFPR).

4.3.2 Caracterização espectroscópica

Na espectrometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV 2401 PC, feixe duplo, em comprimentos de onda na faixa de 250 a 750 nm. (DQ/UFPR)

Os espectros de emissão fotoluminescente, e de excitação, foram obtidos com a utilização de um espectrofluorofotômetro Shimadzu 5301 PC, em comprimentos de onda na faixa do visível (390 a 780 nm). (DQ/UFPR)

As medições de corrente tensão foram realizadas usando um fonte Keithley 2400. Os espectros de EL foram adquiridos usando uma esfera de integração Labsphere modelo 1100. A luminância de tensão foi medida em um 238 Keithley ligada a um fotodiodo sensível. As amostras foram mantidas em câmara de Janis selado com alto vácuo. Estas medidas foram realizadas pelo Dr. Gregório Faria.(IFSC- USP)

A confecção dos OLEDs para medidas de eletroluminescência foram feitas utilizando como injetor de buracos poli(3,4-etilenodioxitiofeno)/poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) que foi depositado primeiro por *spin-coating* sobre uma camada de liga de óxido de estanho e índio (ITO) , seco a 200 °C por 5 minutos. Em seguida, os substratos foram introduzidos na *glove-box* InterTec AG, e lá mantidos. Uma solução do polímero (18 mg mL⁻¹ em tolueno) foi filtrada e depositada por *spin-coating* sobre a camada de PEDOT:PSS numa atmosfera de nitrogênio seco a uma rotação de 1500 rpm. Em seguida uma camada de cálcio metálico (20 nm de espessura) e uma camada de alumínio (100nm de espessura) foram evaporadas

sobre a camada polimérica a uma pressão de 2×10^{-6} mbar. A configuração final do OLED é ITO/PEDOT:PSS/camada polimérica /Ca/Al. Estas medidas foram realizadas pelo Dr. Gregório Faria. (IFSC)

Na caracterização por XPS utilizou-se um sistema VG ESCA 3000, com uma pressão de base de 2×10^{-10} mbar. O espectro foi coletado utilizando uma fonte de raios-X MgK α e a escala de energia foi calibrada utilizando o nível de Fermi e o pico do C1s (285eV). Estas medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. Wido Schreiner (DF/UFPR)

Os espectros de ressonância magnética nuclear, RMN, foram feitos no equipamento Brücker 200 MHz Advance, com ^{13}C medido a 200 MHz e ^1H medido a 200 MHz, usando TMS como padrão interno. (DQ/UFPR)

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

Para a obtenção dos espectros de emissão estacionários foram utilizadas as seguintes condições: intensidade da lâmpada 10 Å, fenda de excitação 1,0 mm, fenda de emissão 1,0 mm, faixa espectral de emissão entre 300 a 600 nm, e comprimento de onda de excitação igual a 350 nm para todos os polímeros. Para a obtenção dos espectros de excitação foram utilizadas as seguintes condições: intensidade da lâmpada 10 Å, fenda de excitação 1,0 mm, fenda de emissão 1,0 mm, faixa espectral de excitação entre 280 a 380 nm, e comprimento de onda de emissão entre 450 e 615nm. Todas as soluções foram obtidas utilizando-se cubeta quadrada de quartzo (com caminho óptico de 1 cm). Todos os filmes foram obtidos

utilizando-se uma lamina de quartzo e as leituras realizadas em posição “front-face”. (IQ/UNICAMP)

Medidas de fluorescência dinâmicas foram executadas a temperatura ambiente por Single Photon Counting (Edinburgh Analytical nF900 system) operando com uma lâmpada de hidrogênio pulsado a uma taxa de repetição de 40 kHz. O comprimento de onda de excitação utilizado para soluções foi de $\lambda_{exc} = 350$ nm e a emissão de fluorescência foram coletadas em $\lambda_{em} = 450$ e 615 nm, e o comprimento de onda de excitação utilizado para filmes foi de $\lambda_{exc} = 350$ nm e a emissão de fluorescência foram coletadas em $\lambda_{em} = 550$ e 615 nm. Todas as soluções foram obtidas utilizando-se cubeta quadrada de quartzo (com caminho óptico de 1 cm). As amostras no estado sólido (filmes) foram montadas diretamente no interior de um tubo de quartzo as quais foram seladas posteriormente sob vácuo. A resposta de instrumento foi determinada utilizando-se Ludox como luz de espalhamento. A deconvolução do pulso da lâmpada foi executada pelo método das rotinas de mínimos-quadrados não lineares utilizando o software do equipamento Edinburgh. Os dados foram analisados pelo método de séries exponenciais que assume que o decaimento de fluorescência, $F(t)$, pode ser analisado como uma função exponencial múltipla como:

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

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

Os espectros de luminescência em função da temperatura foram obtidos em um instrumento composto por vários módulos: um monocromador de emissão SPEX-500M, do tipo Ebert, com 50 cm de caminho óptico e grade de difração com 2300 ranhuras/mm e fendas com regulagem micrométrica, com controlador serial MSD2 de varredura da grade e posicionamento dos espelhos, acoplado a um detector que é uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 6256B ligada a um

eletrômetro Keithley modelo 510C e a um amplificador “lock-in” EG&G Princeton Applied Research 5209/obturador eletromecânico EG&G 129, uma lâmpada de Hg ou Xe como fonte de excitação. Nesse sistema a amostra é colocada em um criostato Displex com ciclo fechado de hélio APD Cryogenics DE204, com controlador digital de temperatura modelo 9650. O sistema é controlado por um computador que também adquire os dados.

Neste equipamento, os espectros de emissão são obtidos na faixa de temperatura de 20 a 410 K, registrando-se um espectro a cada 10 K, enquanto as amostras, na forma de filmes ou solução, são mantidas no porta-amostra entre duas janelas de quartzo e mantidas no criostato sob vácuo dinâmico. (IQ/UNICAMP)

4.3.3 Caracterização Térmica

Para os testes termogravimétricos (TGA), foi utilizado o equipamento Netzsch TG 209. As análises foram realizadas entre 0°C e 550°C sob atmosfera inerte (N₂) e entre 550°C e 850°C sob atmosfera de oxigênio (O₂) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Estas medidas foram realizadas pela Prof. Dr. Marilda Munaro. (Lactec/UFPR)

Para os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi utilizado o equipamento Netzsch DSC 204 F1. Os ensaios foram realizados entre 20°C e 250°C sob atmosfera de nitrogênio (N₂) com uma velocidade varredura de 10°C/min e um fluxo de N₂ de 15mL/min. Estas medidas foram realizadas pela Prof. Dr. Marilda Munaro. (Lactec/UFPR)

4.3.4 Caracterização eletroquímica dos materiais

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando-se um potenciostato-galvanostato PAR 273A. Uma célula de três compartimentos foi utilizada nesta caracterização. Eletrodo de referência (Ag/Ag⁺ em acetonitrila), contra-eletrodo (Pt), no eletrodo de trabalho foram utilizados filmes poliméricos depositados sobre platina. O eletrólito de suporte foi o hexafluorofosfato de tetrabutílica amônio (0.1M em acetonitrila) com velocidade de varredura igual a 50 mV/s. (DF/UFPR)

4.3.5 Aspectos da modelagem molecular realizada

Para a execução dos cálculos teóricos foram utilizadas as ferramentas contidas no programa GAUSSIAN03. Quanto à teoria, foi utilizada a teoria do funcional de densidade (DFT) com o funcional b3lyp e função de base 6-31g(d,p).

O conjunto de função de base aplicado está contido no *software* mencionado, e pode ser retirado do banco de dados do portal do PNNL (*Pacific Northwest National Laboratory*).

Para a realização de todos os estudos, foram utilizados cerca de cinco computadores, sendo que entre elas figuram três máquinas quadri-processadas e duas bi-processadas, além das máquinas utilizadas como terminal. Ressalta-se ainda que foram usados os recursos computacionais alocados no Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho (LCPAD) da UFPR, e do Centro de Computação de alto desempenho (CCAD). Estas medidas foram realizadas pelos alunos Cristiano Zanlorenzi e Leonardo Berlim.

5. Experimental

Neste capítulo são apresentadas as sínteses utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, como: síntese do 9,9'-di-n-hexilfluoreno, síntese do 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno, síntese do 2,7-bis[p-trifenilfosfônio]metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno, síntese do LaPPS34, síntese do LaPPS34Eu e síntese do LaPPS34M.

5.1 Síntese do 9,9'-di-n-hexilfluoreno - DE01^[17]

6g (36,11mmol) de fluoreno (1) e 90 mL de THF previamente tratado foram adicionados a um balão de 250 mL. Resfriou-se a temperatura até -78°C sob atmosfera de argônio. Adicionou-se lentamente 44,7 mL de n-butil-Lítio (2 M em ciclohexano). Deixou-se sob agitação durante uma hora. Em seguida, injetou-se lentamente com uma seringa 12,7 mL (88,19 mmol) de n-bromohexano em THF. Deixou-se a reação sob agitação durante uma hora e em seguida elevou-se a

temperatura até temperatura ambiente e deixou-se sob agitação durante 24 horas. A mistura reacional foi vertida sobre água (600 mL) e a fração orgânica extraída com éter etílico (3 x 100 mL) usando um funil de separação. Após a extração, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e rotaevaporado para a retirada do solvente e o produto resultante tinha cor amarelo claro.

A purificação do produto foi feita em uma coluna de separação cromatográfica usando sílica Merck. As frações, contendo o produto de interesse, foram agrupadas e rotaevaporadas. Como produto final obteve-se um óleo incolor.

O rendimento da síntese foi 11,42g (34,20 mmol), 94,72%. A Figura 25 ilustra o procedimento descrito.

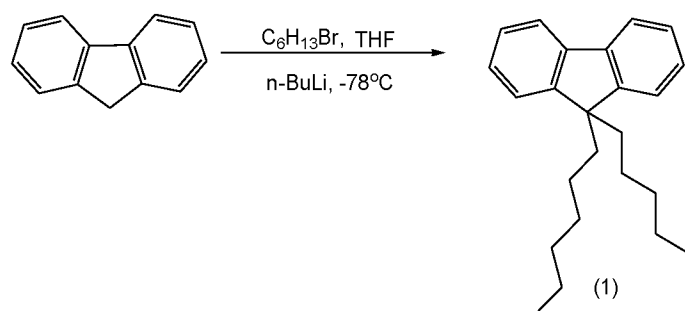


Figura 25: Síntese do DE01

5.2 Síntese 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno – DE02^[17]

9,9'-di-n-hexilfluoreno (5 g, 0,0149 mol) (DE01) e *p*-formaldeído (4,50 g, 0,1490 mol) foram adicionados em um balão com um agitador magnético a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio. Através de um funil de adição foi adicionado gota a gota HBr 33% em ácido acético glacial (51,752 mL, com excesso de 10 x). A seguir a mistura reacional ainda em agitação foi lentamente aquecida até $60^\circ C$, permanecendo nesta situação por 24 h. Após resfriamento a temperatura ambiente, foi diluída em água destilada gelada (400 mL) e extraída em clorofórmio (400 mL). A camada orgânica foi separada através de funil de separação sendo lavada exaustivamente com soluções saturadas de $NaHCO_3$ e $NaCl$. A camada orgânica foi novamente separada e seca com $MgSO_4$. O solvente foi rotaevaporado e o óleo restante foi purificado por coluna cromatográfica com hexano e acetato de

etila (15:1) obtendo-se um óleo amarelo claro. O rendimento foi de 6,896g, (0,0133 mol), 89,34%. A Figura 26 ilustra o procedimento descrito.

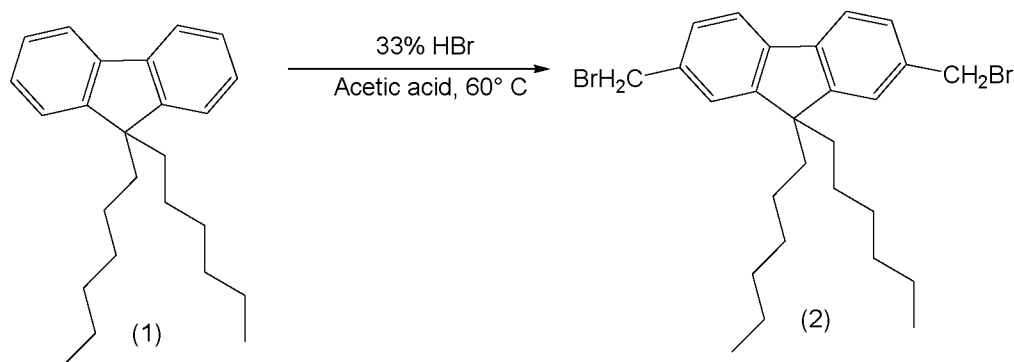


Figura 26: Síntese do DE02

5.3 Síntese do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno – DE03^[17]

Trifenilfosfina (3,17 g, 0,01212 mol) e DE-02 (2,1 g, 0,00404 mol) foram adicionados em 50 mL de DMF e deixados em agitação, sob atmosfera de argônio por 12 horas entre 105°C e 110°C. A mistura reacional foi vertida sobre éter etílico a temperatura ambiente, e o sólido branco foi filtrado, lavado com éter etílico e seco. Este material foi então solubilizado em clorofórmio e re-precipitado em hexano, filtrado e seco em estufa a vácuo. O rendimento foi de 2,827g (0,00270 mol), 89,2%. A Figura 27 ilustra o procedimento descrito.

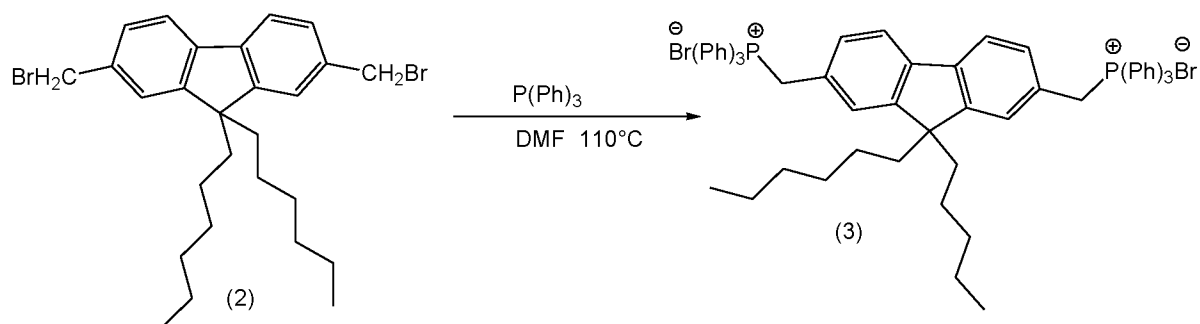


Figura 27: Síntese do DE03

5.4 Síntese do LaPPS34

Em um balão de 100 mL dissolveram-se 2,0612g (1,97 mmol) de dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfina)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno (DE03) e 0,0418g (1,97 mmol) de 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxaldeído em 30 mL de clorofórmio sob atmosfera de argônio. Uma solução de 1,1071g (9,87mmol, 2,5 eqv) *t*-butóxido de potássio em 15 mL de etanol foi preparada e adicionada lentamente ao meio através de um funil de adição. Deixou-se sob agitação durante 24 horas e, após este tempo foram adicionados 5 mL de HCl (solução a 2%). A solução polimérica foi precipitada lentamente em 500 mL de metanol gelado. O precipitado foi extraído em soxlet com metanol durante 24 horas e posteriormente com acetona durante 24 horas a fim de eliminar impurezas, sub-produtos e oligômeros. O rendimento foi de 0,49g, 46,2%. A Figura 28 ilustra o procedimento descrito.

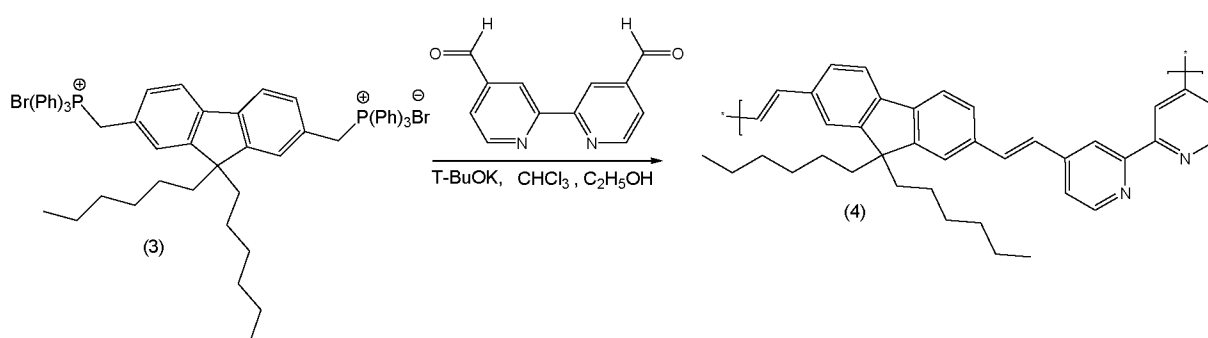


Figura 28: Síntese do LaPPS34

5.5 Síntese do LaPPS34Eu ^[55]

Polímero LaPPS34 (0,132g, 0,245mmol), dibenzoilmetano (0,165g, 0,735mmol) e trietilamina (0,125g, 1,235mmol) foram dissolvidos em THF previamente seco, sob atmosfera de argônio. Dissolveu-se (0,0898g, 0,245mmol) de cloreto de európio (III) hexaidratado em 3mL de metanol e adicionou-se à solução do polímero. Deixou-se sob agitação durante 24h a 50°C e rotaevaporou-se o solvente. O sólido amarelo foi extraído em soxlet com metanol durante 24 horas e posteriormente com acetona durante 24 horas. O rendimento foi de 0,1735g (0,1274 mmol), 52 %. A Figura 29 ilustra o procedimento descrito

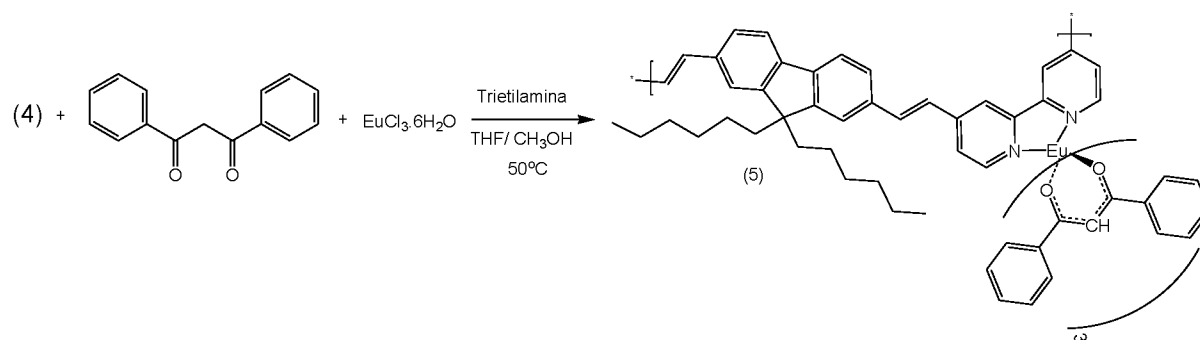


Figura 29: Síntese do LaPPS34Eu

5.6 Síntese do LaPPS34M ^[55]

2,2'-bipiridina (0,0382g, 0,245mmol), dibenzoilmetano (0,165g, 0,735mmol) e trietilamina (0,125g, 1,235mmol) foram dissolvidos em THF previamente seco, sob atmosfera de argônio. Dissolveu-se o cloreto de európio (III) hexaidratado (0,0898g, 0,245mmol) em 3mL de metanol e adicionou-se a solução. Deixou-se sob agitação durante 24h a 50°C. Retirou-se o solvente por redução de pressão, filtrou-se o sólido laranja em um funil de Buchner lavando-o com água e metanol. O rendimento da reação foi de 0,201g (0,187mmol), 76,35%. A Figura 30 ilustra o procedimento descrito.

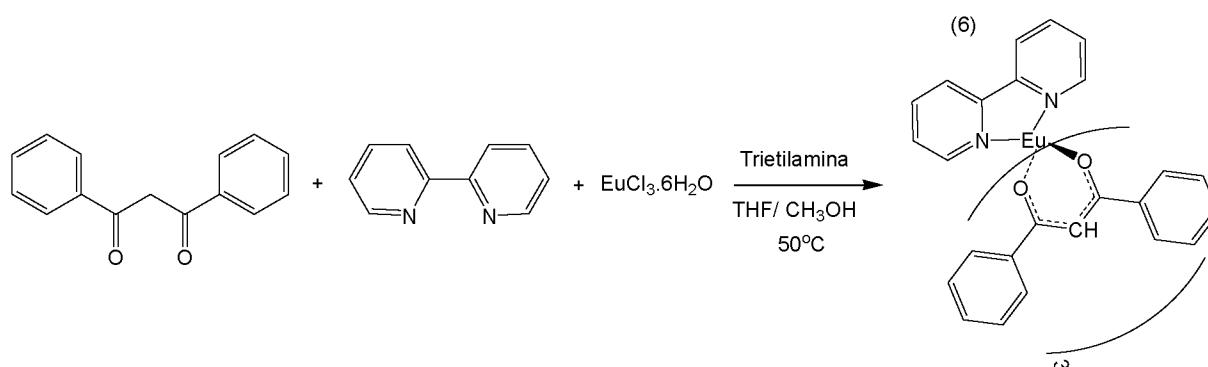


Figura 30: Síntese do LaPPS34M

6. Resultados e Discussão

Neste capítulo são discutidos temas como síntese e caracterização dos monômeros até caracterização fotofísica, passando por síntese e caracterização dos materiais, voltametria cíclica e modelagem molecular.

6.1 Síntese e Caracterização dos monômeros

6.1.1 Síntese e Caracterização do 9,9'-di-n-hexilfluoreno – DE01

O mecanismo de reação da alquilação está esquematizado na Figura 31. Esta reação é dividida em duas etapas: primeiro a base retira o próton do fluoreno, ocorrendo à formação de um carbânion, em seguida ocorre à substituição nucleofílica através do ataque do carbânion do fluoreno ao carbono vizinho ao haleto (brometo de hexila). Devido à velocidade de reação de substituição nucleofílica bimolecular ser maior do que a velocidade de reação de eliminação bimolecular, a reação de eliminação não ocorre. Apesar disso, os procedimentos recomendam excesso de brometo de hexila como garantia da substituição nucleofílica ^[56]. Nesta síntese foi utilizado um excesso de 10%.

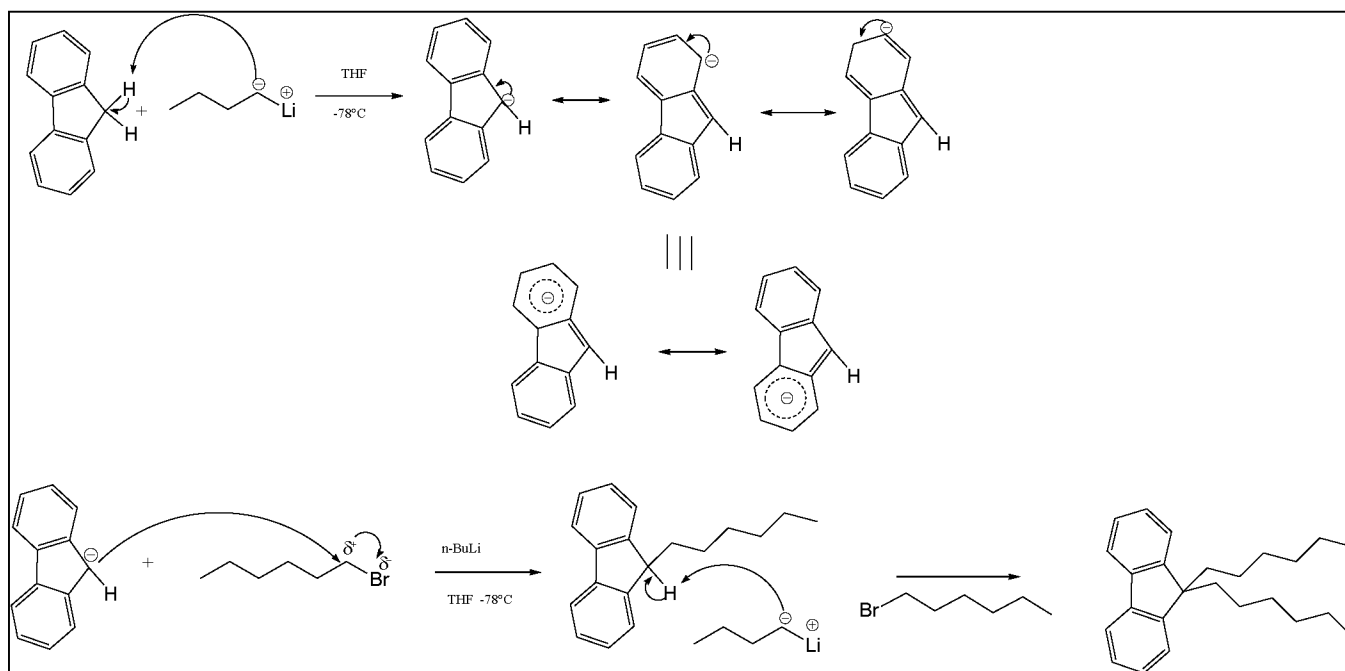


Figura 31: Mecanismo de reação do DE01

A Figura 32 mostra o espectro de RMN ^1H do DE01. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os hidrogênios da molécula como apresentado na Tabela 3. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado com TMS com sinal padrão em 0 ppm.

Além da formação do composto dialquilado havia a possibilidade da formação do composto monoalquilado. A análise por RMN de ^1H não apresentou a formação deste composto. O espectro de RMN ^1H apresentou picos perto de 1,2 ppm e 0,5 ppm indicando a presença de hexano no meio reacional, mas como este não interfere na próxima etapa, foi descartada a necessidade de purificação adicional.

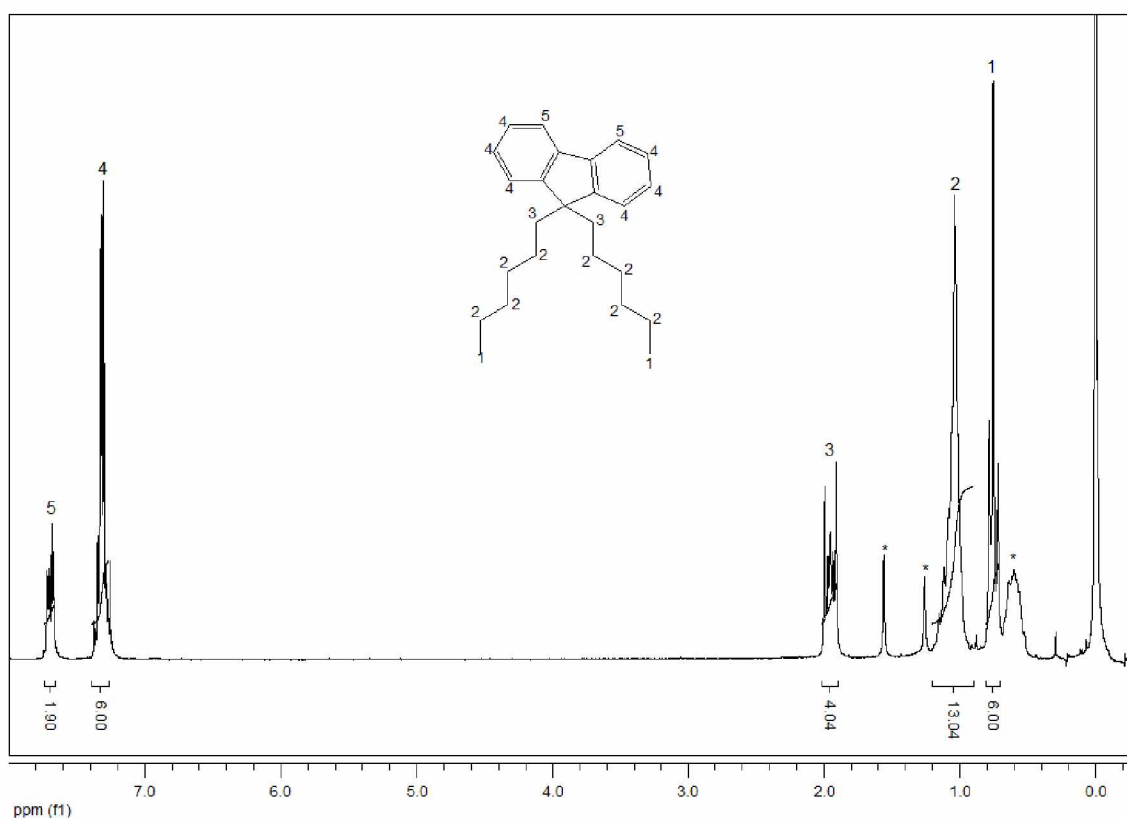
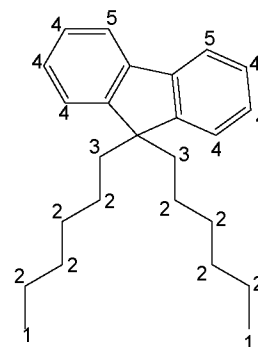


Figura 32: Espectro de RMN ^1H do DE01

Tabela 3: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do DE01

δ (ppm)	Teórico	Experimental	N°
0,78-0,71	t, 6H (CH ₃)	6,00	1
1,15-1,01	m, 16H (CH ₂)	13,04	2
1,99-1,90	m, 4H (CH₂)	4,04	3
7,37-7,28	m, 6H (CH, aromático)	6,00	4
7,72-7,67	m, 2H (CH, aromático)	1,90	5



A Figura 33 apresenta o espectro de RMN ^{13}C do DE01. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os carbonos da molécula como apresentado na Tabela 4. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado apresentando pico padrão em 77,00 ppm.

A alquilação é comprovada através do deslocamento químico do carbono 9 em 54,98 ppm. Este deslocamento é típico de carbono quartenário. ^[17,57]

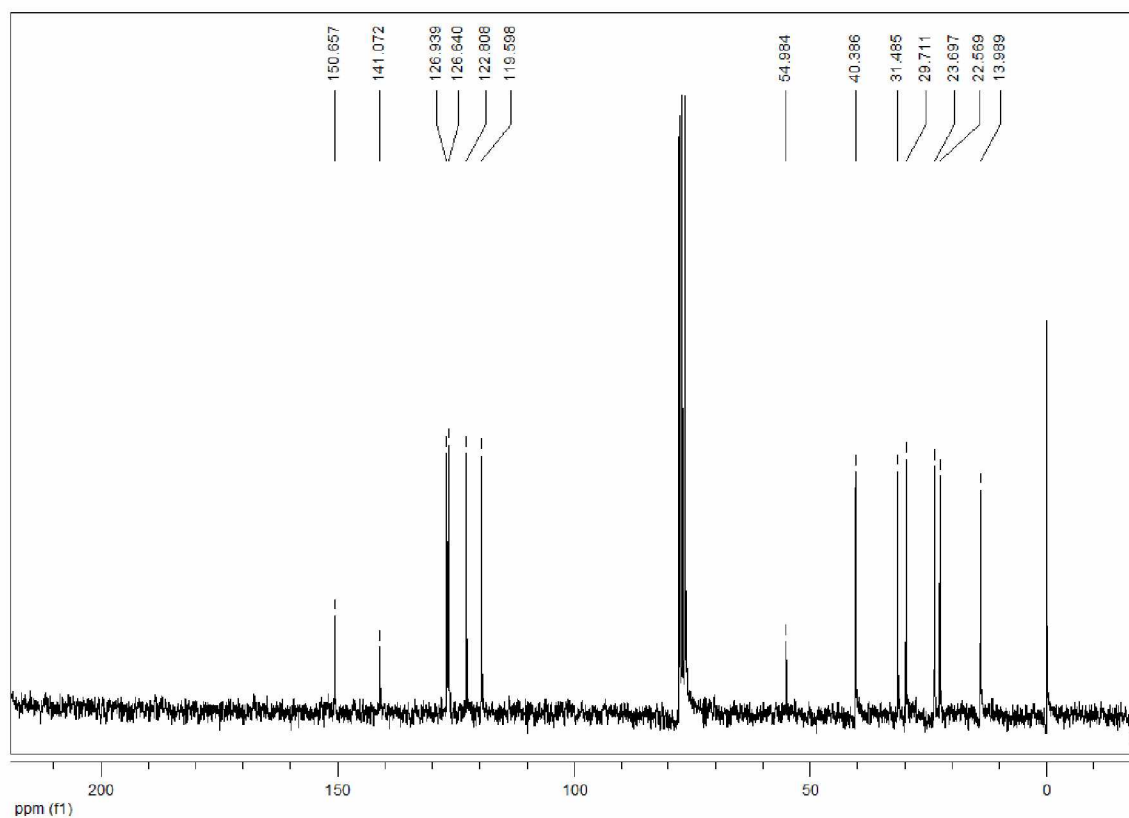
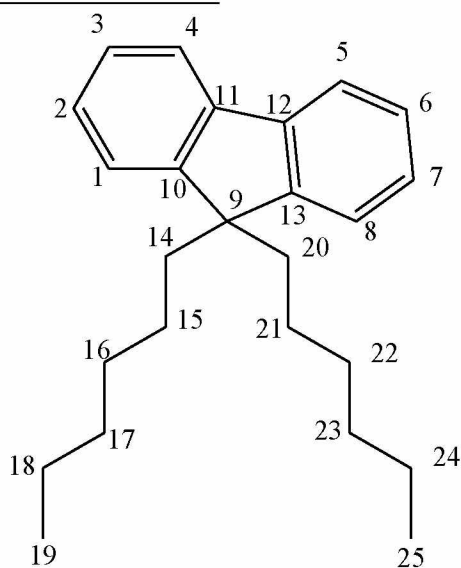


Figura 33: Espectro de RMN ^{13}C do DE01

Tabela 4: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^{13}C do DE01

δ (ppm)	N°
126,93	1,8
122,80	2,7
119,59	3,6
126,64	4,5
54,98	9
150,65	10,13
141,07	11,12
40,38	14,20
31,48	15,21
29,71	16,22
23,69	17,23
22,56	18,24
13,99	19,25



6.1.2 Síntese e caracterização 2,7-bis(bromometil)-9,9'-di-n-hexilfluoreno – DE02

O mecanismo para a reação de bromometilação do fluoreno alquilado ^[17], substituição eletrofílica aromática, está representado na Figura 34. Para garantir apenas uma substituição em cada anel do fluoreno, a reação deve ser mantida em 60°C, reações acima desta temperatura poderiam bromar o fluoreno em outras posições ^[15]. Outros cuidados como não usar materiais metálicos como agulhas, na reação devem ser tomados, pois o HBr oxida o ferro contaminando o meio reacional.

A síntese sugerida gera o aldeído necessário no meio reacional através da despolimerização do paraformaldeído (polioxietileno), porém pode-se adicionar o aldeído diretamente no meio reacional na forma de formalina ^[14].

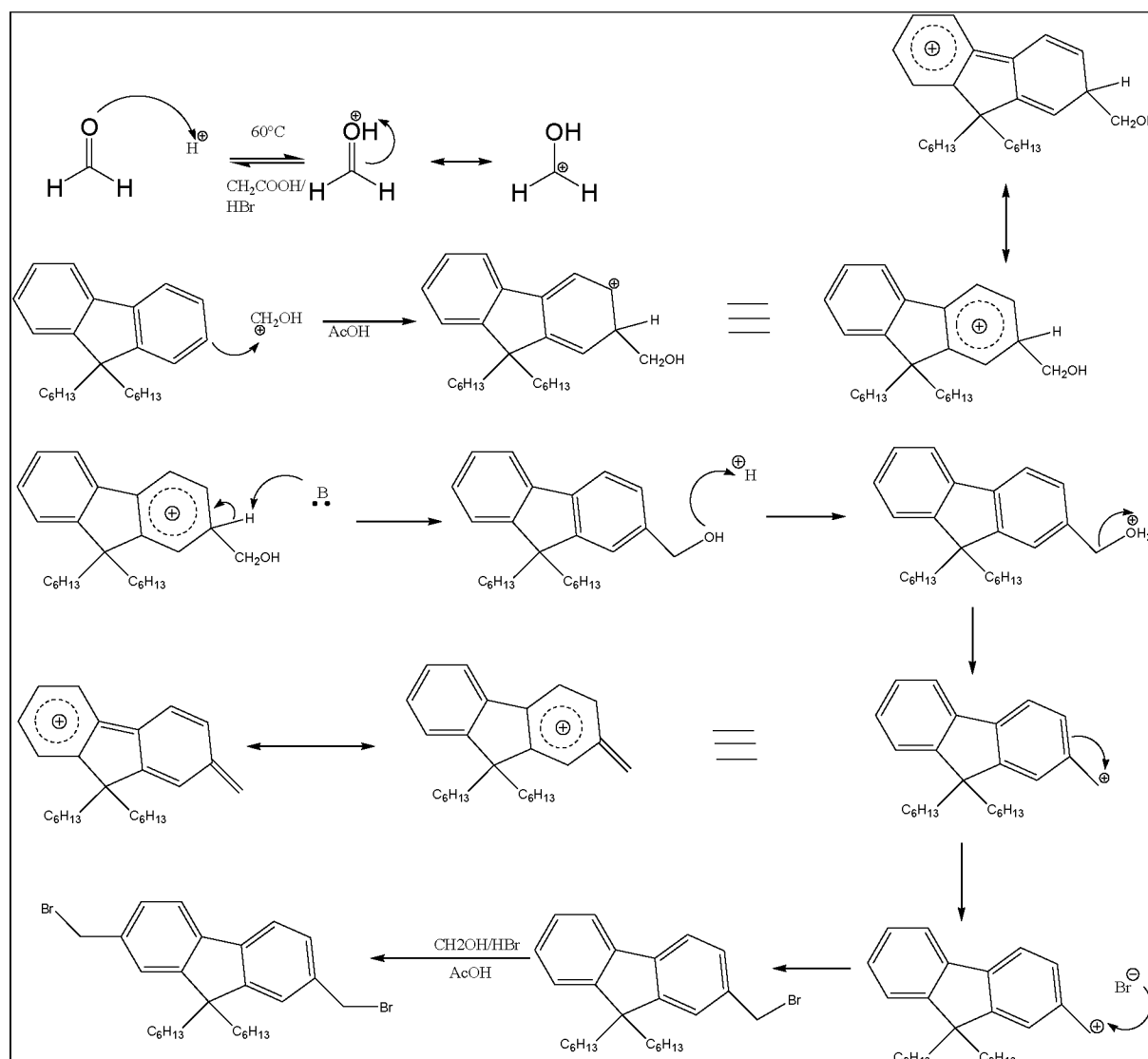


Figura 34: Mecanismo de reação do DE02

A utilização do bromo e não do cloro deve-se a facilidade de utilização do produto em solução (HBr em ácido acético) e a disponibilidade do mesmo em laboratório.

O produto obtido (DE02) é sensível a água, oxigênio e a temperatura, por isso foi armazenado sob atmosfera de argônio e mantido sob refrigeração [17].

A reação foi monitorada por CCD onde se observou o consumo total do reagente (DE01), observando-se apenas uma mancha após a purificação em coluna cromatográfica.

A Figura 35 mostra o espectro de RMN ^1H do DE02. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os hidrogênios da molécula como apresentado

na Tabela 5. O solvente usado foi o clorofórmio deuterado com TMS com sinal padrão em 0 ppm.

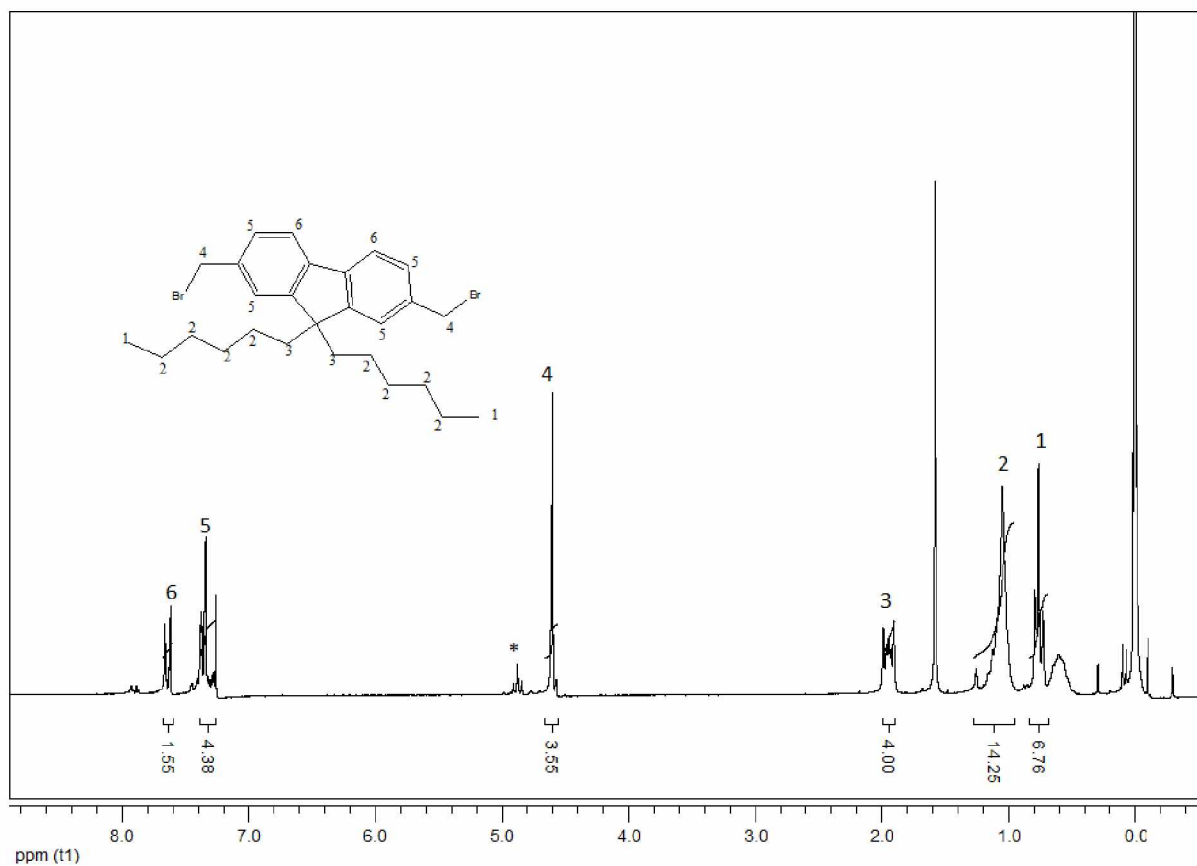
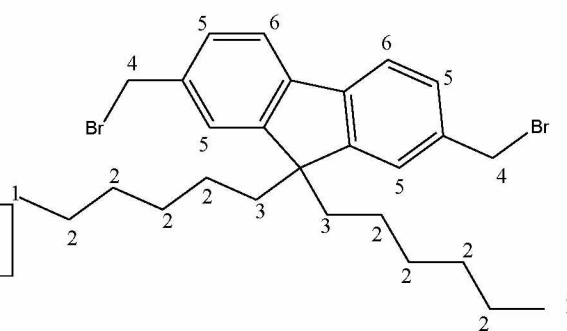


Figura 35: Espectro de RMN ^1H do DE02

Tabela 5: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H do DE02

δ (ppm)	Teórico	Experimental	N°
0,76	t, 6H (CH ₃)	6,76	1
1,05	m, 16H (CH ₂)	14,25	2
1,90-1,99	m, 4H (CH ₂)	4,00	3
4,60	s, 4H (CH₂)	3,55	4
7,26-7,37	m, 4H(CH,aromático)	4,38	5
7,61-7,66	d, 2H(CH, aromático)	1,55	6



O sinal mais importante da Figura 35, está em 4,60 ppm, relativo aos dois hidrogênios ligados à metilenos (dois metilenos dão sinal de 4 hidrogênios). O sinal destes hidrogênios possui um incremento de deslocamento químico em relação aos hidrogênios de carbono alifático por se tratarem de hidrogênios de carbono benzílico. A integração dos sinais de hidrogênio foi coerente com o produto obtido. Algumas impurezas foram identificadas, como a presença de água em 1,60 ppm, a presença de hexano residual, devido ao processo de purificação, em aproximadamente 0,60 ppm e também foi identificado em 4,90 ppm a presença de hidroximetilas em pequenas quantidades, provenientes da não substituição da hidroxila por bromo. Mesmo com as impurezas, a síntese continuou, pois estas não reagem no passo seguinte, a reação com a trifenilfosfina ^[57].

A Figura 36 mostra o espectro de RMN ¹³C do DE02. Todos os picos foram identificados e correlacionados com a molécula como apresentado na Tabela 6. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado apresentando pico padrão em 77,00 ppm.

O sinal mais importante deste espectro está em 34,44 ppm relativo aos dois carbonos dos metilenos, confirmando que a reação ocorreu com sucesso.

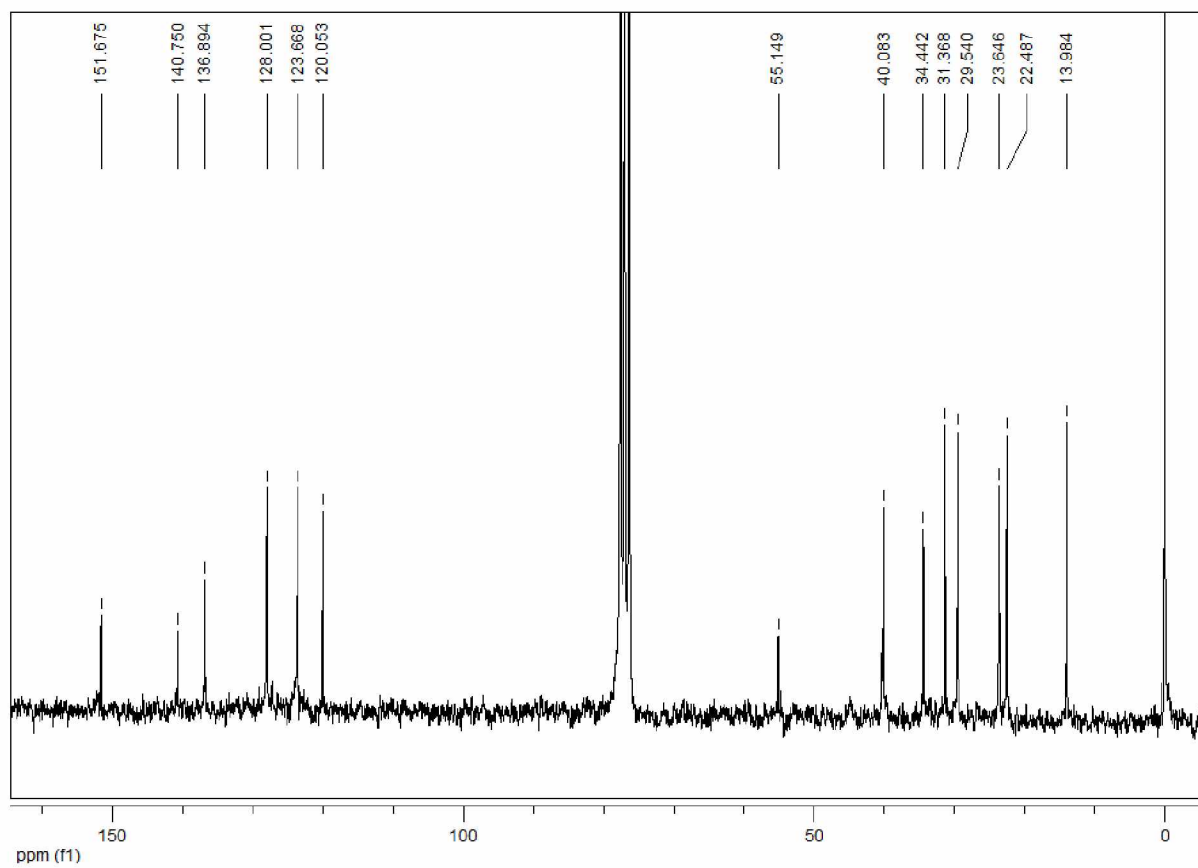
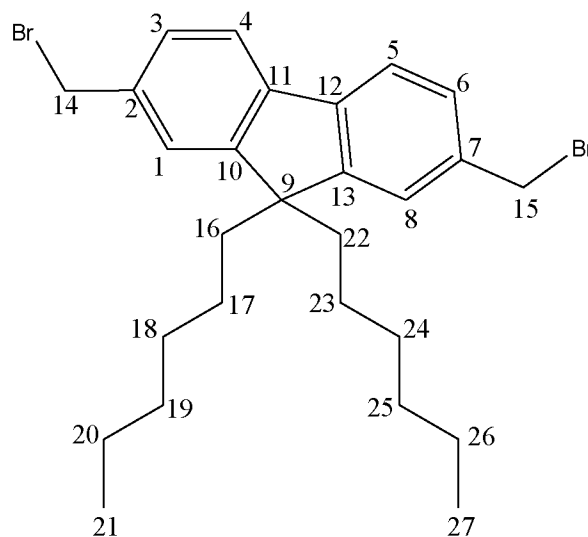


Figura 36: Espectro de RMN ¹³C do DE02

Tabela 6: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^{13}C do DE02

δ (ppm)	N°
151,67	10,13
136,89	11,12
140,75	2,7
123,66	3,6
128,00	1,8
120,05	4,5
55,14	9
40,08	16,22
34,44	14,15
31,36	19,25
29,54	18,24
23,64	17,23
22,48	20,26
13,98	21,27



6.1.3 Síntese do dibrometo de 2,7-bis[(p-trifенилфосфônio)метил]-9,9'-di-n-hexilfluoreno – DE03

O mecanismo de reação de substituição nucleofílica bimolecular está representado na Figura 37. A trifенилфосфина é um excelente nucleófilo e uma base fraca. Reage rapidamente com haletos de alquila por um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ de forma

a deslocar o haleto do haleto de alquila para resultar em um sal alquiltrifenilfosfônio [15]. O bromo permanece unido à molécula mediante ligação iônica.

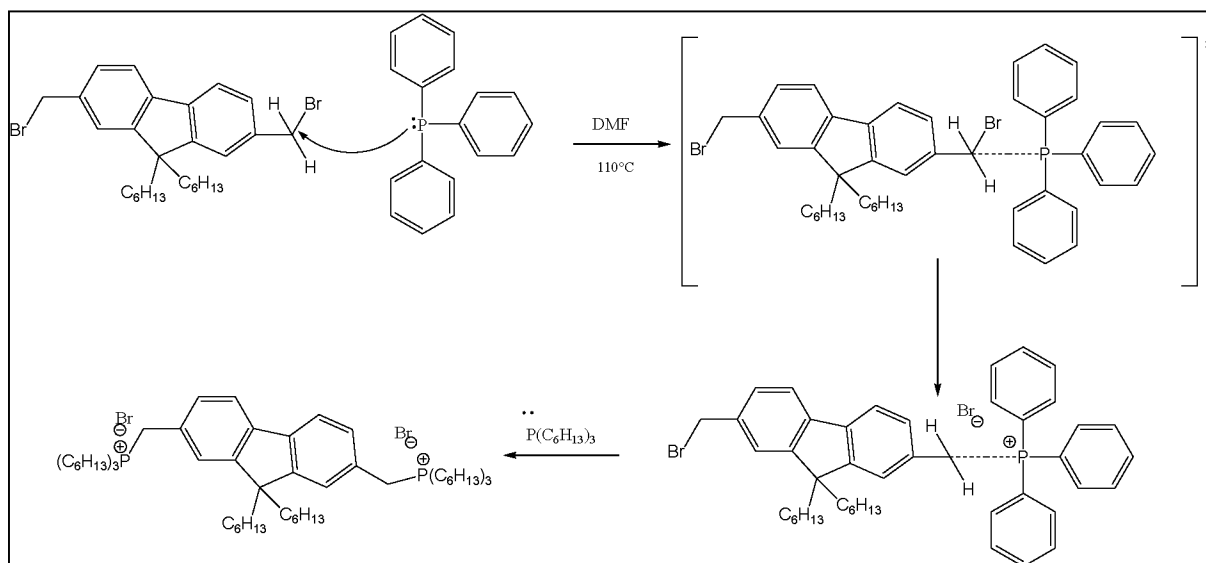


Figura 37: Mecanismo de reação do DE03

A Figura 38 mostra o espectro de RMN de ^1H do DE03. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os hidrogênios da molécula como apresentado na Tabela 7. O solvente usado foi o clorofórmio deuterado com TMS com sinal padrão em 0 ppm.

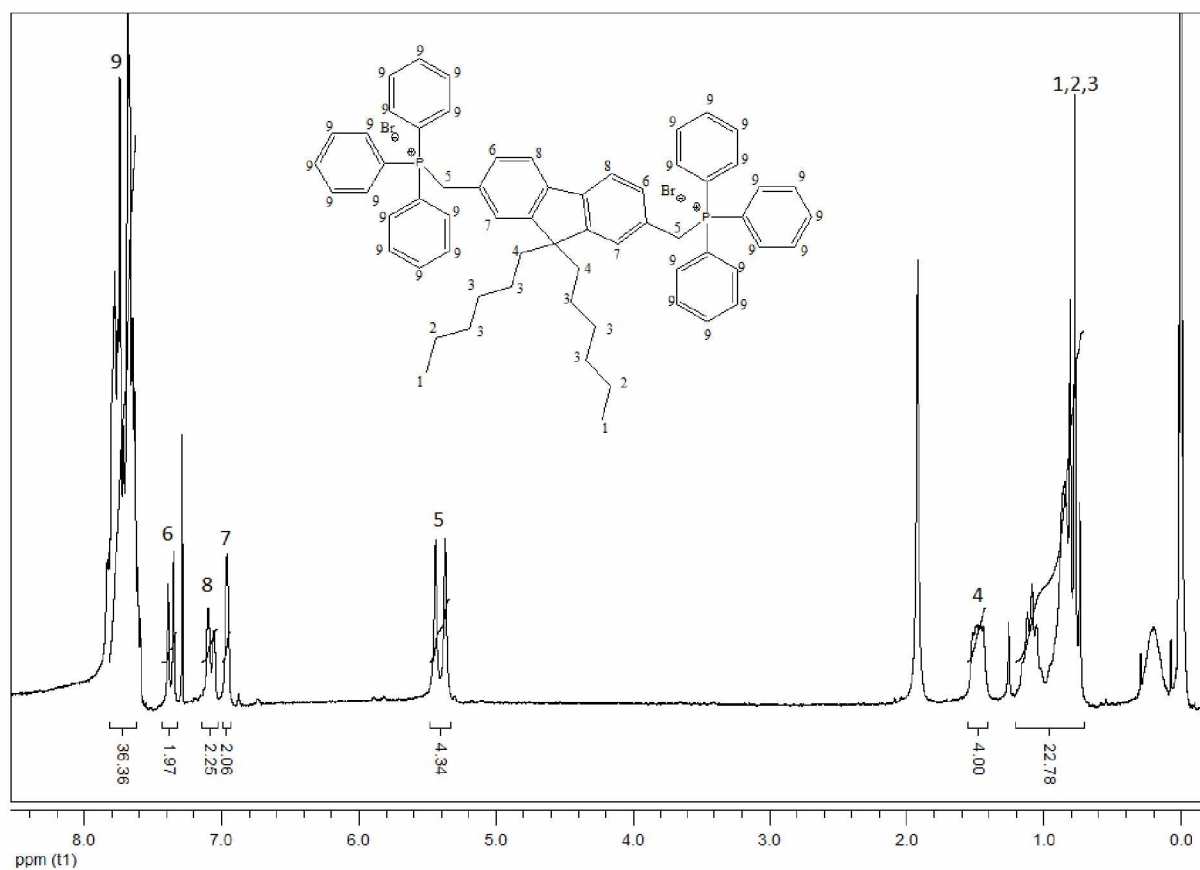
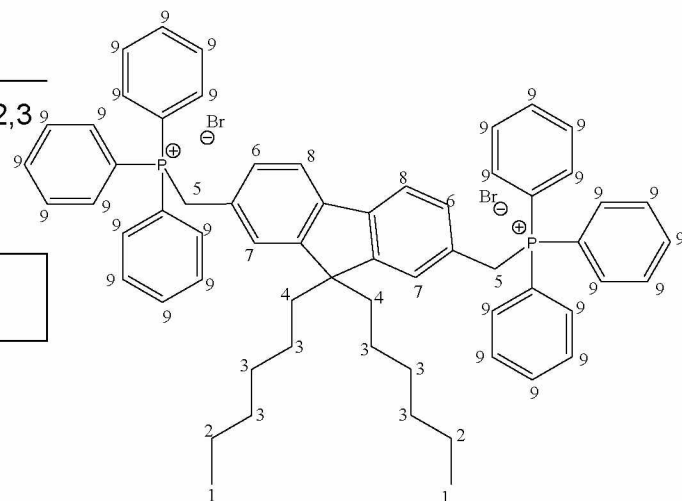


Figura 38: Espectro de RMN ^1H do DE03

Tabela 7: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^1H do DE03

δ (ppm)	Teórico	Experimental	N°
0,73-1,20	m, 22H (CH_2, CH_3)	22,78	1,2,3
1,43-1,51	m, 4H (CH_2)	4,00	4
5,37-5,44	d, 4H (CH_2)	4,34	5
7,35-7,38	d, 2H (CH, aromático)	1,97	6
6,96	s, 2H (CH, aromático)	2,06	7
7,05-7,09	d, 2H (CH, aromático)	2,25	8
7,59-7,83	m, (30H)	36,36	9



Identificou-se em 1,91 ppm a presença de água, provavelmente da etapa de lavagem para retirada de DMF residual. A presença de um multiplete perto de 0,5 ppm indica a presença de hexano no meio.

A integração dos sinais de hidrogênio foi coerente com o produto obtido [17,57].

A Figura 39 mostra o espectro de RMN de ^{13}C . Todos os picos foram identificados e correlacionados com os carbonos da molécula como mostra a Tabela 8. Os sinais mais importantes são dos carbonos 14 e 15 apresentando um deslocamento em 31,68 caracterizando a presença de carbonos ligados a aromáticos e a átomos de fósforo ($\text{Ar-CH}_2\text{-P}$).^[17]

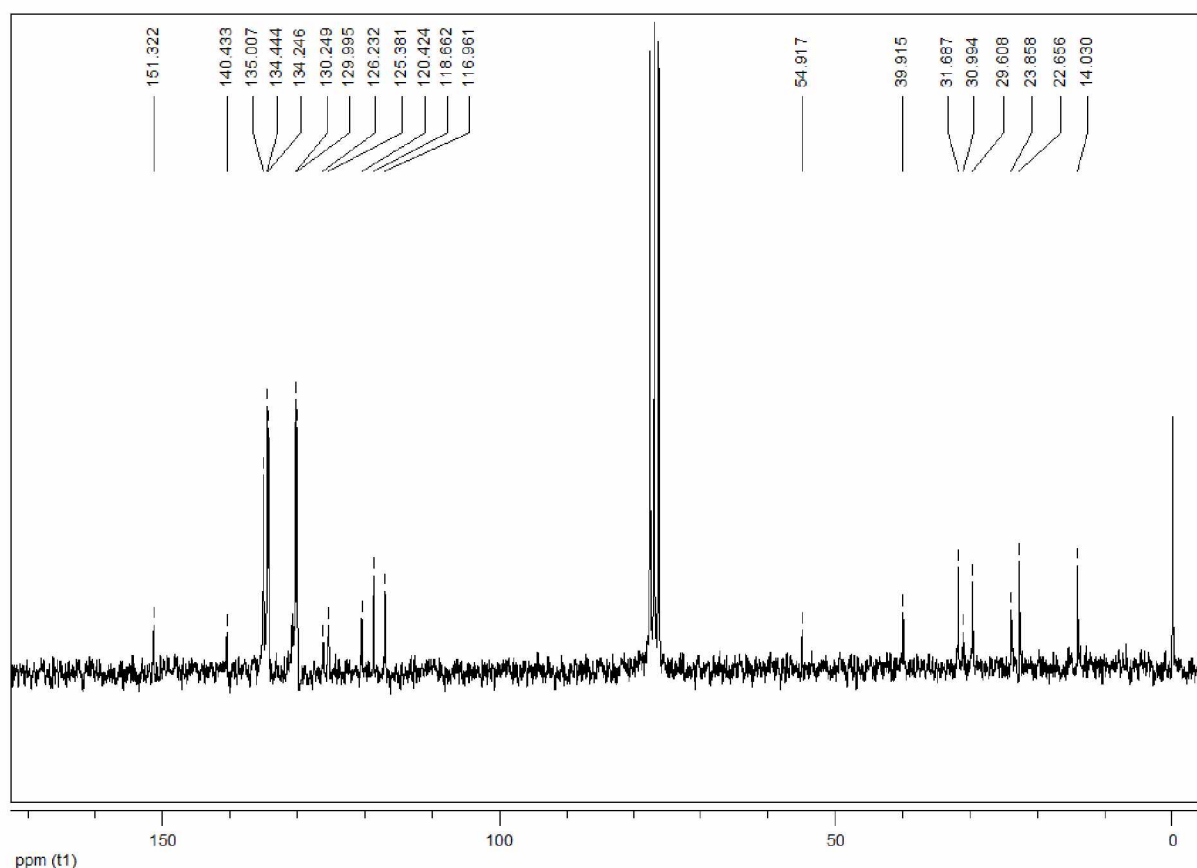
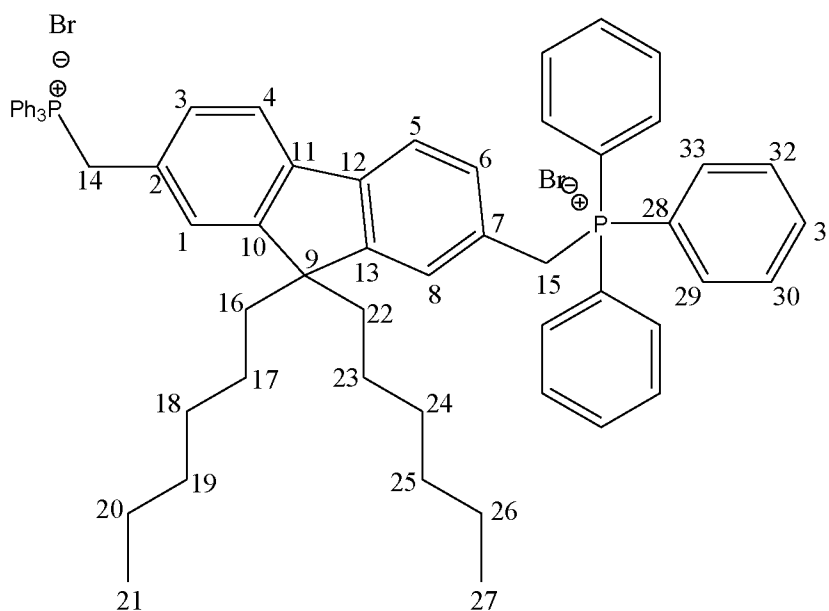


Figura 39: Espectro de RMN ^{13}C do DE03

Tabela 8: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^{13}C do DE03

δ (ppm)	N°
151,32	10,13
140,43	2,7
135,00	11,12
134,44	33
134,24	28
130,24	32
129,99	1,8
126,23	30
125,38	3,6
120,42	4,5
118,66	29
116,96	31
54,91	9
39,91	16,22
31,68	14,15
30,99	19,25
29,60	18,24
23,85	17,23
22,65	20,26
14,03	21,27



6.2 Síntese e caracterização dos materiais

6.2.1 Síntese e caracterização do LaPPS34

A fim de se obter, em reações de polimerizações, polímeros com altas massas molares, é necessária a escolha de um bom solvente. Esta escolha pode retardar a precipitação (enovelamento da cadeia) durante a precipitação [17]. Nas reações de Wittig o benzeno, o tolueno e o THF são considerados bons solventes, porém como o sal de fosfônio utilizado é insolúvel em solventes poucos polares ou apolares, o solvente escolhido foi o CHCl_3 .

O mecanismo desta reação de polimerização está esquematizado na Figura 40. Este mecanismo sugere que o ílideo, agindo como um carbânion ataca o carbono do aldeído para formar um intermediário instável com cargas separadas chamado de betaína. Na próxima etapa, a betaína é vista como um sistema cíclico instável de quatro membros chamado oxafosfetano, que então espontaneamente perde o óxido de trifenilfosfina para se tornar um alceno. [15]

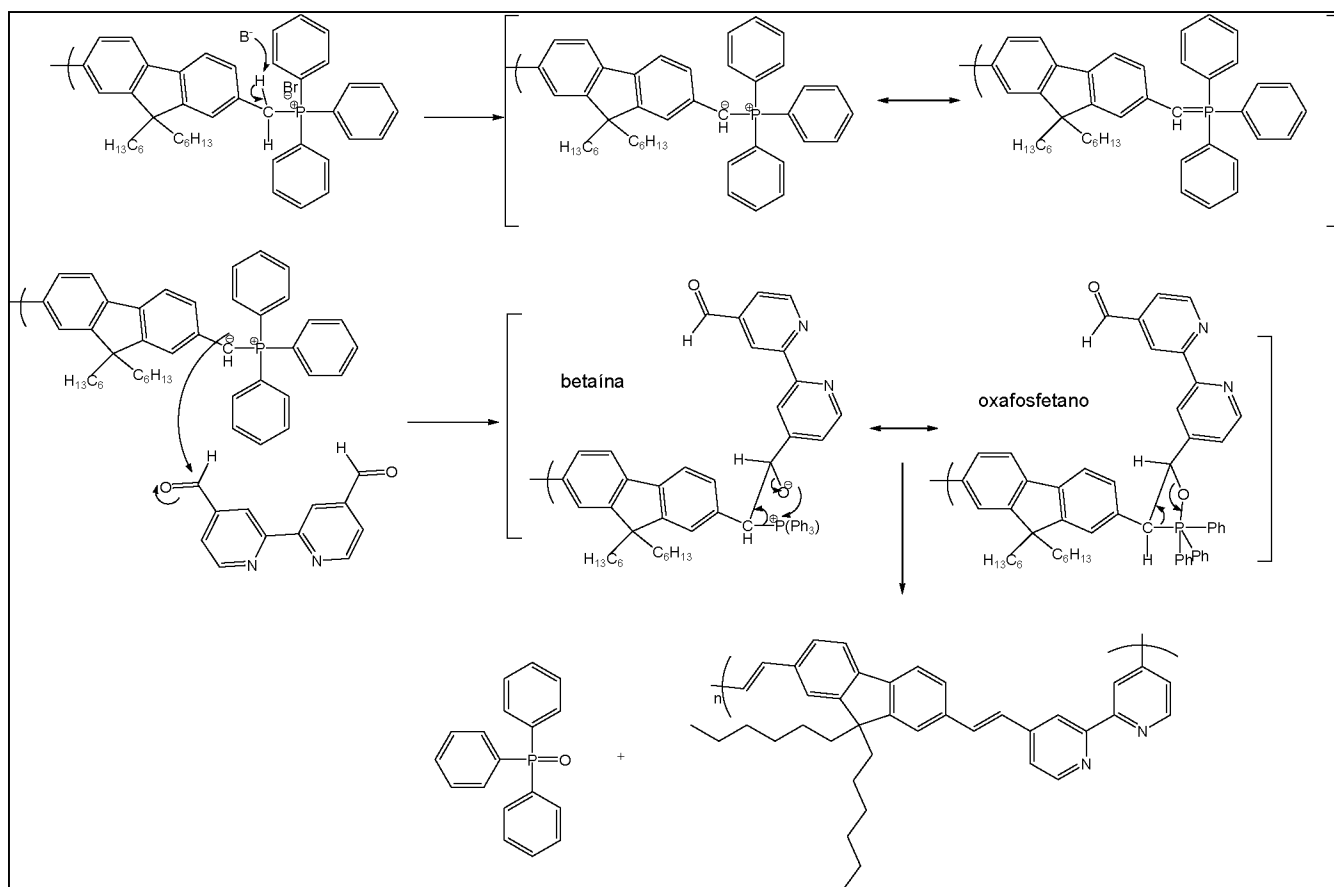


Figura 40: Mecanismo de polimerização do LaPPS34 através da condensação de Wittig.

O espectro de RMM de ^1H , Figura 41, em solução de CDCl_3 obtido para o LAPPS 34 concorda com o esperado pelos deslocamentos químicos típicos, com os sinais da biperidina na região de $\delta > 8$ ppm, os sinais do grupo fluoreno na região de $7,5 \text{ ppm} < \delta < 8 \text{ ppm}$ [58] e dos grupos vinilênicos entre $6,5 \text{ ppm} (\text{cis}) < \delta < 7,5 \text{ ppm}$.

O mesmo pode-se dizer para os grupos alifáticos esperados em regiões entre $0,5 \text{ ppm} (\text{CH}_3)$ e $2 \text{ ppm} (\text{CH}_2 \text{ próximos ao carbono quaternário do esqueleto polimérico})$.

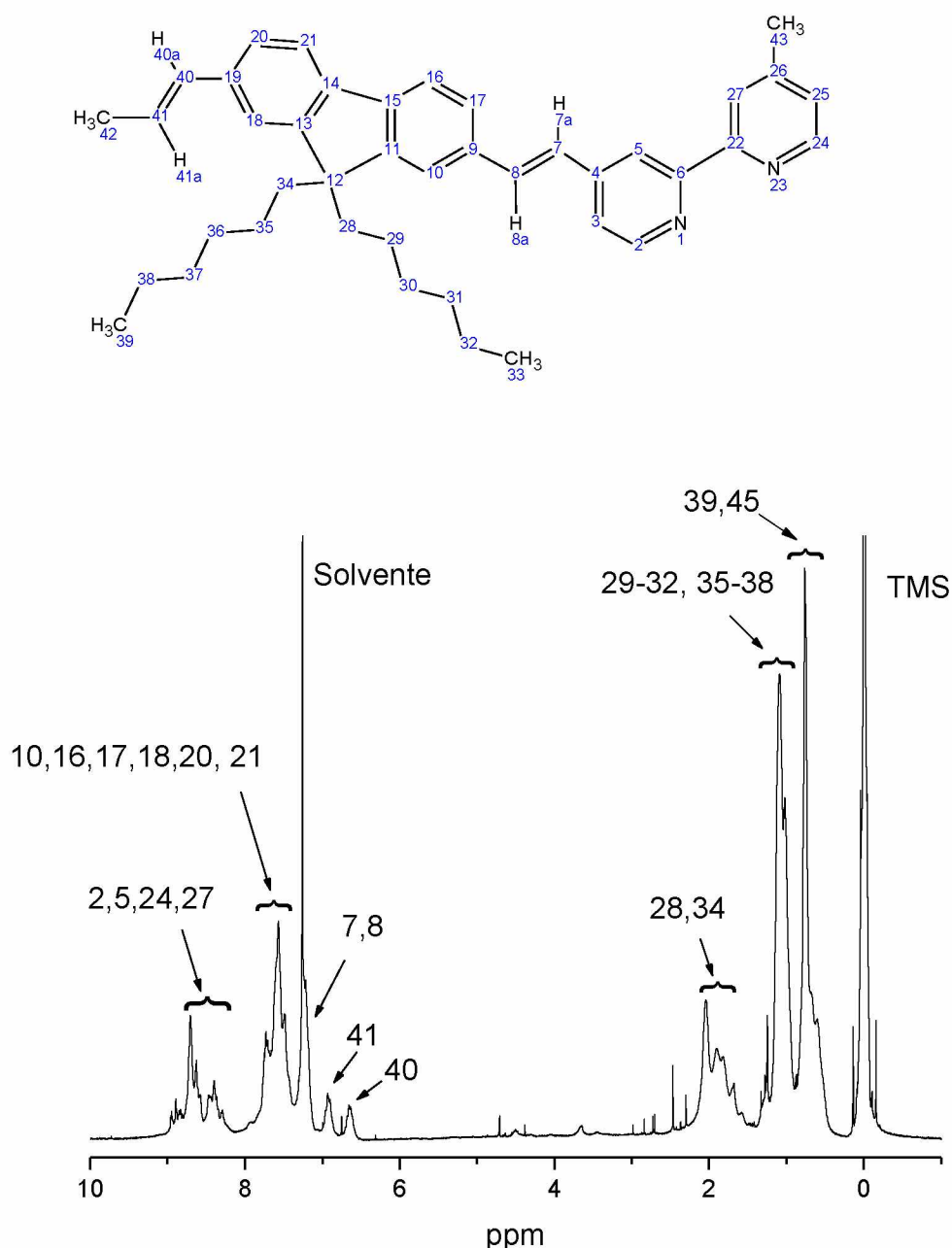


Figura 41: Espectro de RMN ^1H em solução de CDCl_3 do LaPPS34

O espectro de RMN ^{13}C CPMAS, em estado sólido, do LAPPS 34, Figura 42, também está de acordo com o esperado, com todos os grupos de sinais de carbonos protonados (ligados a átomos de hidrogênio) contribuindo para a linha larga em aproximadamente 120 ppm e sendo discriminadas cinco linhas atribuídas aos carbonos não protonados, conforme esperado pela equivalência devido à simetria dos grupos na molécula.

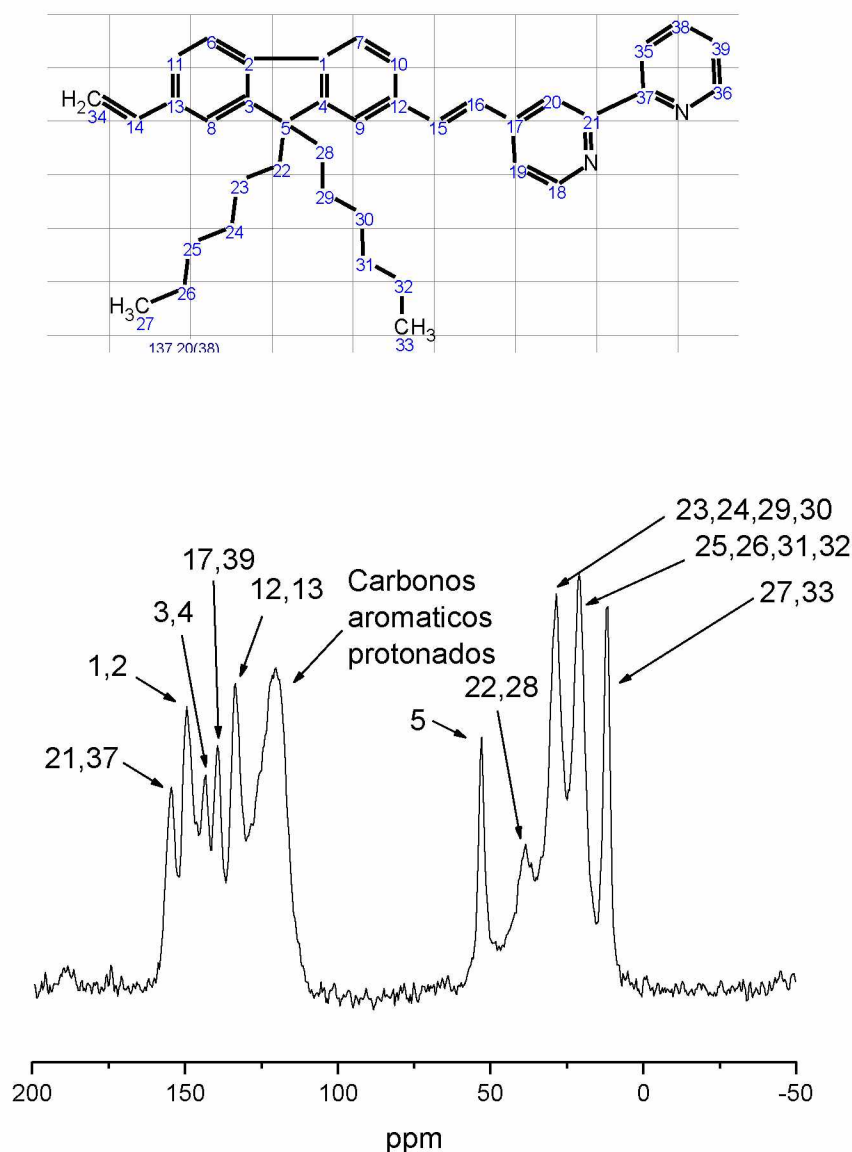


Figura 42: Espectro de RMN ^{13}C CPMAS em estado sólido do LaPPS34

Em resumo, tanto os espectros de RMN ^1H em solução e RMN ^{13}C CPMAS em estado sólido confirmaram a estrutura do LaPPS34.

Para determinação da massa molar e do tamanho da cadeia polimérica do LaPPS34 utilizou-se a técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC). O valor da massa molar numérica média (M_n) foi de 20.600 g/mol e da massa molar ponderal média (M_w) foi de 36.000 g/mol e o índice de polidispersividade foi de 1,75. A massa molar da unidade repetitiva é 538 g/mol, portanto polímero possui um grau de polimerização médio igual a 66. A Figura 43 mostra um filme auto-sustentável deste polímero.



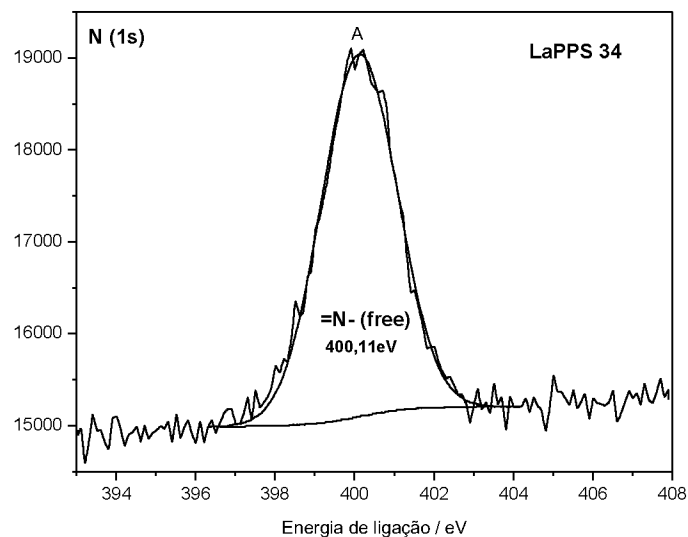
Figura 43: Foto do polímero LaPPS34

6.2.2 Caracterização estrutural do LaPPS34Eu e LaPPS34M

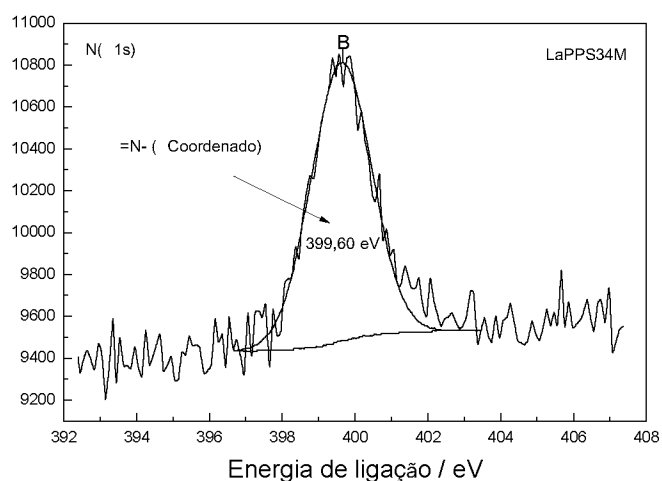
A técnica de XPS é uma ferramenta poderosa que fornece informações precisas sobre os níveis de energia dos orbitais de caroço (*core-level binding energies*) e sobre a camada de valência de macromoléculas. Neste estudo, a técnica foi utilizada na caracterização e determinação quantitativa de sítios bipyridínicos complexados com Eu^{+3} .

Na Figura 44 estão representados os espectros do orbital 1s N para o LaPPS34 (a), LaPPS34M (b) e LaPPS34Eu (c). Observa-se que a energia de ligação do orbital 1s para os nitrogênios livres da bipyridina (=N-) no LaPPS34 encontra-se em 400.11 eV e para os nitrogênios complexados com Eu^{+3} no composto modelo (b), em 399.60 eV. Quando ocorre a coordenação dos nitrogênios

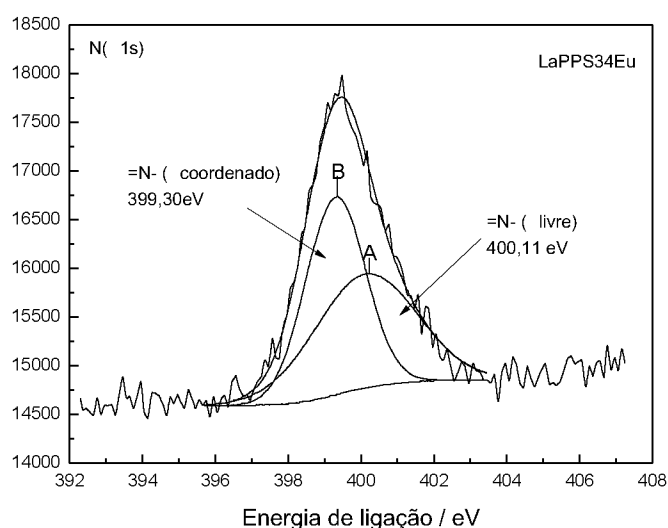
bipiridínicos do LaPPS34 com o európio (Figura 43-c) observa-se a presença de átomos de N em ambientes químicos diferentes, sendo um relativo a presença de sítios N livre (400,11 eV) e outro N coordenados(399,30 eV) confirmando o processo de coordenação^[59,60,61].



(a)



(b)



(c)

Figura 44 – Espectro de XPS do LaPPS34 (a); LaPPS34M (b) e LaPPS34Eu (c).

A tabela 9 mostra as energias de ligações relativas aos materiais.

Tabela 9 - Energias de ligações relativas ao C_{1s}, N_{1s}, O_{1s} e ao Eu3d_{5/2}.

Amostras	C (1s) (eV)	O (1s) (eV)	N (1s) (eV)		Eu (3d _{5/2}) (eV)
			livre	coordenado	
LaPPS34	285,00		400,11		
LaPPS34M	285,00	534,91		399,60	1135,70
LaPPS34Eu	285,00	534,74	400,11	399,30	1135,94
EuCl ₃ *					1137,00

*[62]

A diferença entre as energias do N1s da biperidina coordenada ao európio no LaPPS34Eu e LaPPS34M deve-se ao fato de que o ambiente químico do nitrogênio é diferente nas duas espécies, pois no LaPPS34Eu há influência da densidade

eletrônica da cadeia sobre os sítios bipyridínicos enquanto que no LaPPS34M observa-se somente a influência da molécula da bipyridina.

A quantificação da área relativa destes picos indica que no LaPPS34Eu cerca de 50% das bipyridinas estão complexadas com európio, conforme esquematizado na Figura 45.

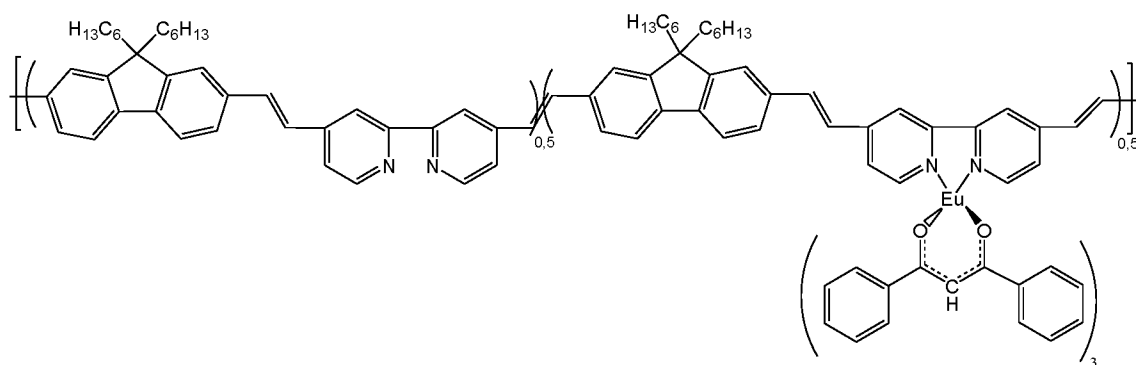
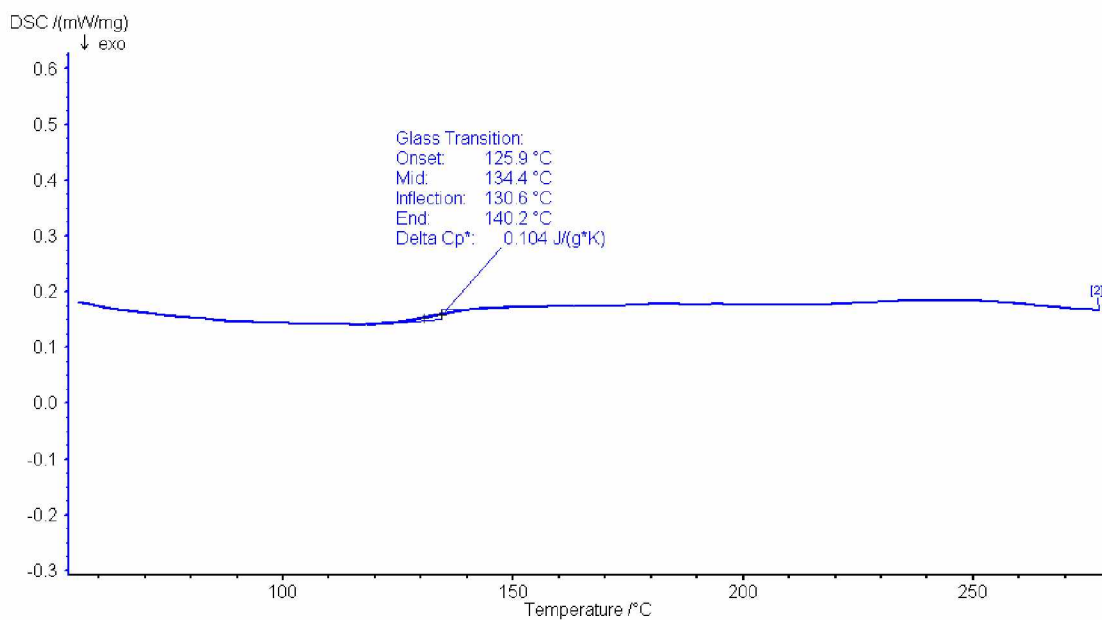


Figura 45 – Representação esquemática do LaPPS34Eu.

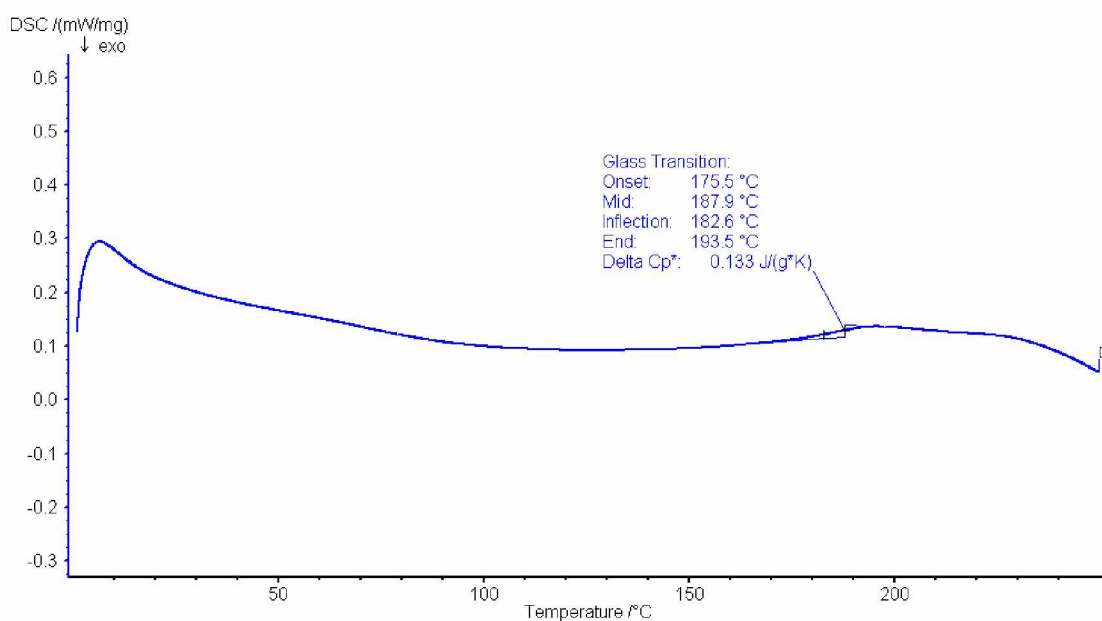
O fato da complexação não ter sido completa foi atribuído ao difícil acesso dos sítios bipyridínicos, causado pelo envelhecimento do polímero e também pela torção destes, o que será abordado no item 6.4.

6.2.3 Caracterização térmica dos materiais

A Tabela 10 mostra os valores obtidos para T_g e a temperatura de degradação dos materiais. Devido ao “efeito ancora” causado pelo íon európio na cadeia polimérica^[1], o LaPPS34Eu apresentou uma T_g superior ao LaPPS34 como ilustrado na Figura 46. O LaPPS34Eu apresentou uma temperatura de degradação abaixo do LaPPS34. Como esperado o LaPPS34M não apresentou T_g e apresentou a menor temperatura de degradação entre os materiais.



(a)



(b)

Figura 46: Análises por DSC: (a) LaPPS34, (b) LaPPS34Eu

Tabela 10: Análise térmica dos materiais

Materiais	Transição vítrea (Tg) (°C)	Temperatura de degradação (°C)*
LaPPS34	125,9	368
LaPPS34Eu	175,5	284
LaPPS34M	---	194

* Temperatura de degradação a 5% de perda de massa

A Figura 47 mostra as curvas termogravimétricas dos materiais. Através dos cálculos de resíduos inorgânicos (Eu_2O_3) para o LaPPS34Eu, notou-se uma discordância com os resultados discutidos no item 6.2.2. Era esperado através destes cálculos um resíduo de európio de aproximadamente 50% da massa inicial de európio, comprovando assim que 50% dos meros estavam complexados. Os cálculos deste resíduo inorgânico indicaram a presença de aproximadamente 80% de európio complexado, relativo à massa inicial.

Esta discordância com os resultados do XPS pode indicar que há presença de európio enovelado na cadeia polimérica.

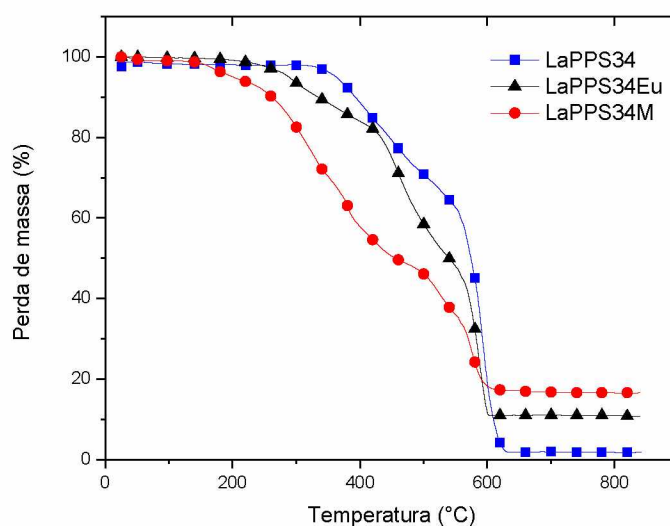


Figura 47: Análise termogravimétrica dos materiais

Alguns artigos^[63] discutem a eficiência da complexação do Cloreto de Európio III e relatam que a eficiência da complexação pode ser melhorada com a substituição do cloreto por triisopropóxido. Esta alternativa será considerada para um trabalho futuro.

6.3 Voltametria Cíclica

O método preferido para estudar as propriedades eletrônicas de polímeros conjugados é a voltametria cíclica. Esta técnica possibilita a determinação dos níveis energéticos (HOMO e LUMO) através da injeção de cargas em materiais que possuem atividade redox, como é o caso dos polímeros conjugados.

Basicamente, a voltametria cíclica funciona com uma célula eletroquímica com três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo), deposita-se o polímero no eletrodo de trabalho, o qual é inerte, e mede-se o potencial deste em relação ao eletrodo de referência, registrando-se a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. ^[64,65]

Se a espécie ativa é solúvel no eletrólito na forma neutra ou carregada, os dados obtidos através da técnica irão incluir informações sobre a transferência de massa que ocorre na superfície do eletrodo. Se a espécie não é solúvel na sua

forma neutra ou carregada o transporte de massa somente levará em conta a inserção de íons do eletrólito. [64]

A escolha do solvente e do sal utilizados na preparação do eletrólito de suporte é crucial para a obtenção de dados confiáveis e reprodutíveis. Primeiro a janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito deve ser suficientemente ampla para permitir a detecção dos níveis HOMO e LUMO através dos processos de injeção de carga. Segundo, a remoção de impurezas eletroativas é essencial. Uma das impurezas frequentemente encontrada é O₂, o qual deve ser removido do eletrólito através da purga com N₂ ou Ar. Terceiro, em alguns casos, o solvente poderá solvatar o produto gerado nos processos redox, complicando o entendimento dos dados obtidos. Por este motivo é preferível que o material eletroativo permaneça insolúvel no eletrólito. Quarto, dependendo do eletrólito de suporte a escolha do eletrodo de referência é um processo crucial. Para minimizar efeitos de potencial de junção líquida e contaminação do eletrólito de suporte pelo eletrodo de referência, a escolha de um “quase-eletrodo” de referência como, por exemplo, uma barra de platina imersa diretamente no eletrólito de suporte minimiza este efeito, pois este eletrodo é inerte mantendo seu potencial estável. [65]

Como a definição de eletrodo de referência leva em conta a presença de um par redox (por exemplo, H⁺/H₂, Ag⁺/Ag, Hg⁺/Hg), inseriu-se um composto de referência, o ferroceno (Fc⁺/Fc), para corrigir o potencial do pseudo-eletrodo em relação ao ferroceno. [64,65]

Medidas do potencial de oxidação do padrão interno após cada varredura eliminam problemas de confiabilidade do potencial do eletrodo de referência. Os níveis de energia HOMO e LUMO são estimados utilizando-se os valores *onset* dos processos de oxidação e redução, respectivamente. A conversão destes potenciais para uma escala de energia dada em eV é realizada através das equações abaixo [66].

$$HOMO (eV) = -e (E_{ox}^{onset} + 4,50)eV \quad (eq.1)$$

$$LUMO (eV) = -e (E_{red}^{onset} + 4,50)eV \quad (eq.2)$$

$$LUMO (eV) \cong HOMO (eV) - gap_{opt} (eV) \quad (eq. 3)$$

$$Fc^+/Fc = 0,630V \text{ vs ENH}$$

A correção do valor do potencial de referência do eletrodo de hidrogênio (ENH) para o nível de energia absoluta foi feita considerando-se o valor de 4,50eV em relação ao Vácuo^[65].

Na Tabela 11 estão representados os parâmetros eletroquímicos e os valores dos níveis energéticos para o LaPPS34.

Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos e valores dos níveis energéticos

	E_{ox}^{onset*} (V)	HOMO (eV)	Gap (eV)	LUMO (eV)
LaPPS34	1,34	-6,04	2,91	-3,12
LaPPS34 _{teórico}	--	--	3,13	--

*potencial medido vs ENH

Estes valores eletroquímicos concordam com polímeros contendo unidades nitrogenadas^[67] e com o estudo teórico, discutido a seguir.

A Figura 48 mostra a localização de cargas no tetrâmero do LaPPS34

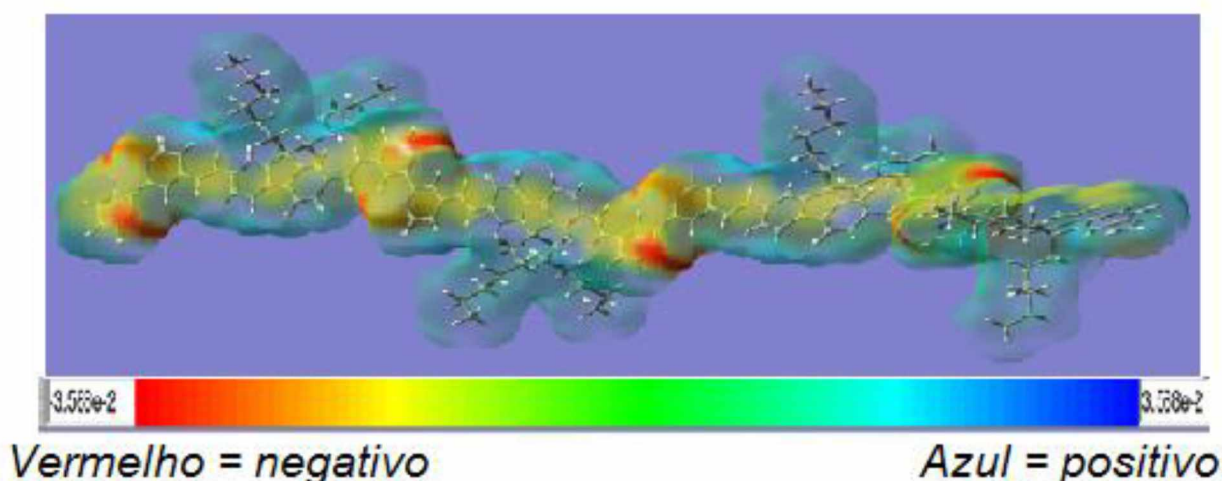


Figura 48: Localização de Cargas no LaPPS34

6.4 Modelagem molecular

Estudos teóricos foram realizados de modo a elucidar a estequiometria de reação do complexo de európio com os sítios bipyridínicos do polímero LaPPS34. Primeiramente efetuou-se a otimização de geometria do polímero LAPPS34 (tetrâmero) de modo a encontrar o estado de menor energia da cadeia como ilustrado na Figura 49.

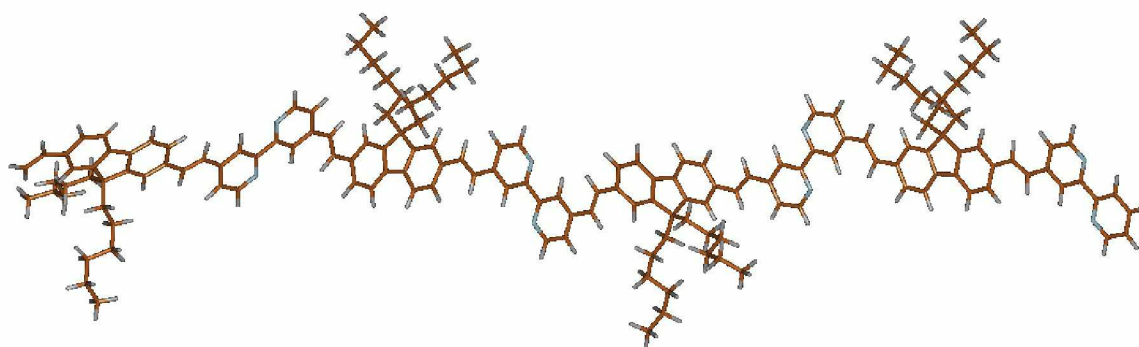


Figura 49: Modelagem molecular do LaPPS34

Observando a estrutura otimizada, notou-se que a cadeia polimérica se apresenta bastante planar. Tal comportamento já era esperado devido ao grande caráter π da cadeia polimérica. Outro fator observado é o ângulo diédrico N-C-C-N, que se apresentou em todas as unidades repetitivas no polímero com tendo praticamente o mesmo ângulo de 179° como mostrado na Figura 50.

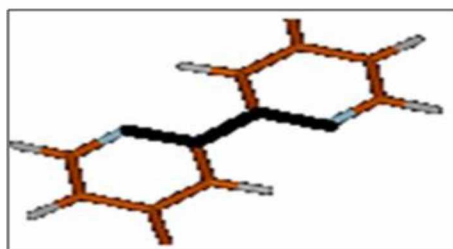


Figura 50: Esquema ilustrativo da torção do ângulo diédrico N-C-C-N

Justifica-se este fato pela repulsão existente entre os pares isolados de cada átomo de nitrogênio hibridizado em sp^2 , forçando o grupamento a girar como um todo de forma a minimizar a energia chegando assim a um ângulo máximo de

afastamento de aproximadamente 180° .^[68] Este fator é considerado um dos grandes responsáveis pela não formação de um polímero com rendimento de 100% complexado, tendo em vista que o complexo de európio se complexa de forma bidentada com os grupamentos bipyridínicos, tendo assim que deformá-los até o ângulo diédrico próximo de 0° .

De forma a avaliar se a quantidade de energia envolvida na rotação do diedro é alta o suficiente para resultar na estequiometria observada experimentalmente, calculou-se a superfície de energia potencial envolvida na rotação de um dos ângulos diédricos N-C-C-N, o qual foi variado de 0° a 360° utilizando a ferramenta SCAN do software. Analisando os dados obtidos, determinou-se que a barreira energética a ser superada é de aproximadamente 49 kJmol^{-1} , como mostrado na Figura 51, justificando a não formação de um polímero 100% complexado.

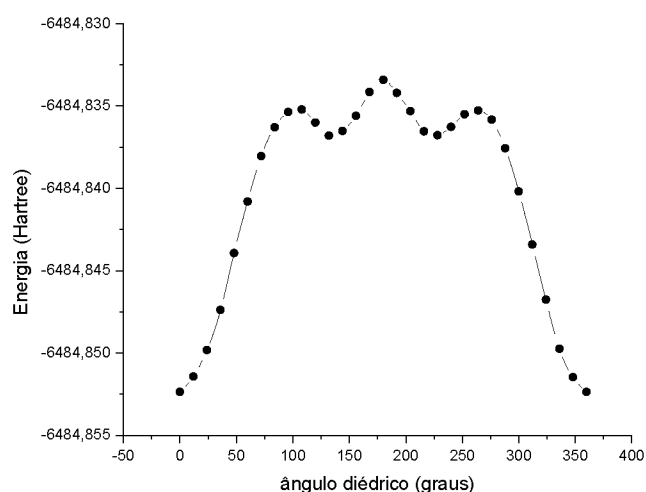


Figura 51: Barreira energética dos ângulos diédricos N-C-C-N

O estudo de modelagem molecular não pode ser feito para o LaPPS34Eu, pois há dificuldades computacionais no cálculo de lantanídeos utilizando cálculos *ab initio*, devido ao tamanho do átomo do európio e ao número de átomos na estrutura do LaPPS34Eu.

6.5 Caracterização fotofísica

6.5.1 Espectros de Absorção em solução

A Figura 52-a mostra o espectro de absorção para o LaPPS34 em diferentes solventes: diclorometano (DCM), tolueno, tetrahidrofurano (THF) e clorofórmio. As comparações foram feitas na concentração de 10^{-5} mol/L. Em concentrações maiores as bandas se mostraram fora da escala do gráfico e os espectros não apresentaram resolução.

Nota-se que a intensidade de absorção acompanhou a seguinte ordem: DCM > CHCl_3 > Tolueno > THF. Apesar das diferentes intensidades de absorção, as bandas I_1 e I_2 mantiveram-se praticamente na mesma região, como mostra o espectro normalizado ilustrado na Figura 52-b.

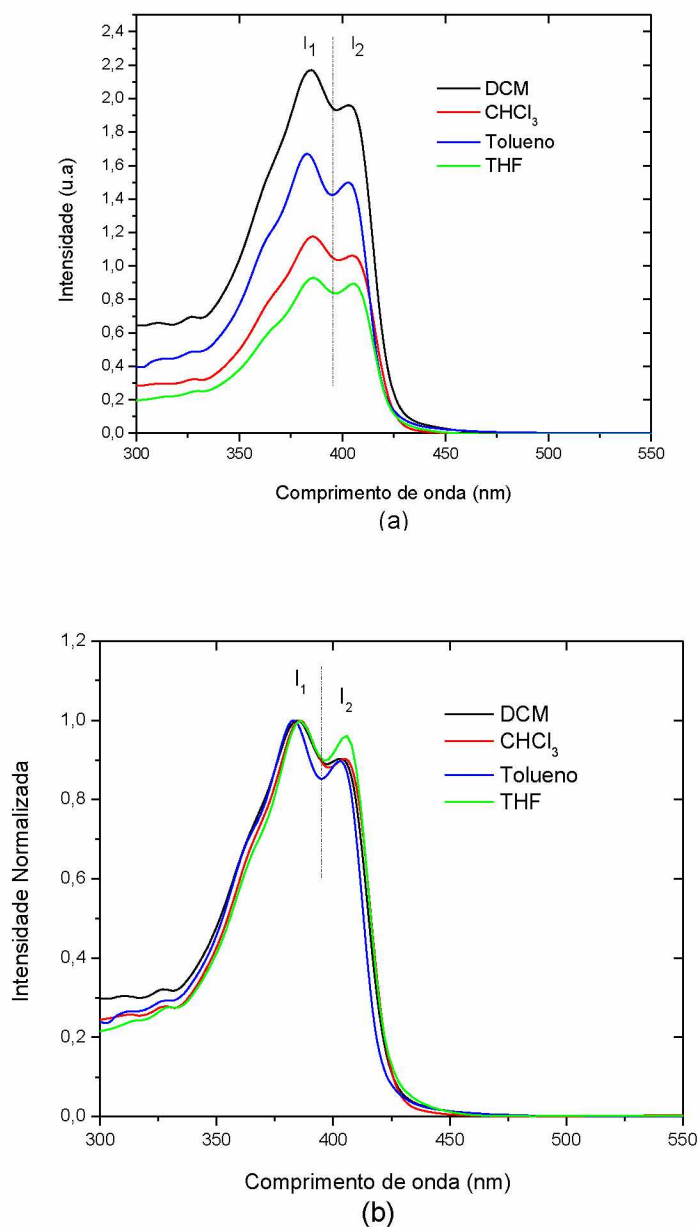


Figura 52: (a) Espectro de absorção do LaPPS34 em solução 10^{-5} mol/L, (b) espectro de absorção normalizado do LaPPS34 em solução 10^{-5} mol/L

A Tabela 12 mostra que com a diminuição de polaridade dos solventes, a intensidade da banda I_1 (região $\sim 385\text{nm}$) em relação a banda I_2 (região $\sim 405\text{nm}$) aumenta. Este aumento foi observado em todos os solventes, sendo menos pronunciado no THF.

Tabela 12: Comparação das intensidades dos espectros de absorção do LaPPS34

Momento dipolo	Solvente	I_1	I_2	I_1/I_2
1,75 Polar	THF	0,9309 (386nm)	0,8941 (406nm)	1,0411
1,60 Polar	DCM	2,1714 (385nm)	1,9601 (403nm)	1,1078
1,04 Apolar	CHCl ₃	1,1758 (386nm)	1,0609 (405nm)	1,1083
0,36 Apolar	Tolueno	1,6705 (383nm)	1,4987 (403nm)	1,1146

No LaPPS34Eu, as intensidades de absorção mudaram em relação ao LaPPS34, acompanhando a seguinte ordem: CHCl₃ >> Tolueno > DCM > THF, como mostra a Figura 53-a. Novamente as concentrações utilizadas foram 10⁻⁵ mol/L, pelo mesmo motivo acima mencionado.

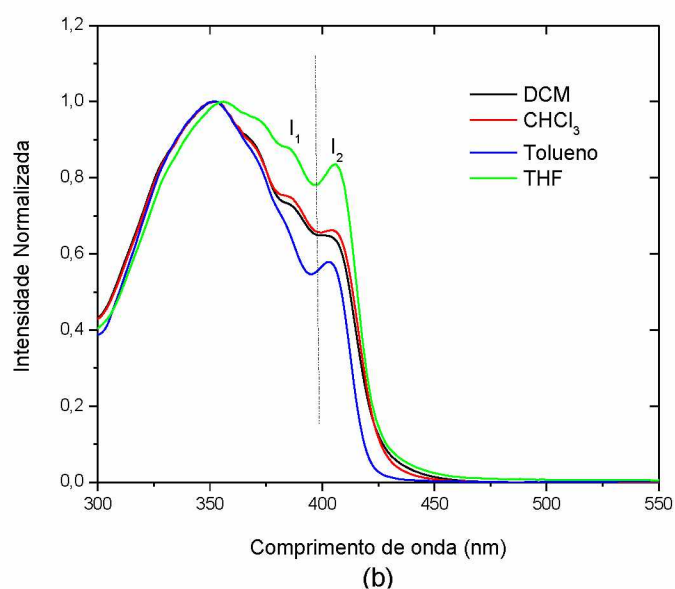
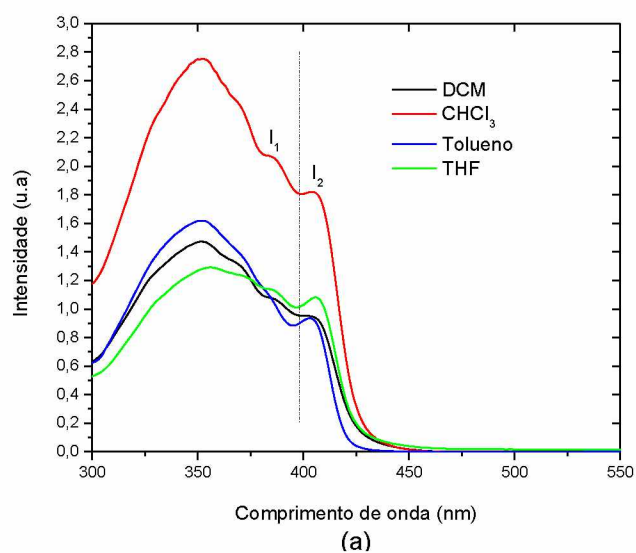


Figura 53: (a) Espectro de absorção do LaPPS34Eu em solução 10^{-5} mol/L, (b) espectro de absorção normalizado do LaPPS34Eu em solução 10^{-5} mol/L

Apesar da diferença na ordem de intensidades, o LaPPS34Eu apresentou praticamente o mesmo efeito que o LaPPS34 em relação à polaridade, ilustrado na Tabela 13. Nota-se que os solventes DCM e CHCl_3 tiveram a mesma relação de intensidades entre a banda I_1 e banda I_2 , mas em geral, com o aumento da polaridade, diminuiu-se a relação de intensidade das bandas I_1 e I_2 .

Tabela 13: Comparação das intensidades dos espectros de absorção do LaPPS34Eu

Momento dipolo	Solvente	I_1	I_2	I_1/I_2
1,75 polar	THF	1,1324 (386nm)	1,0830 (406nm)	1,0456
1,60 polar	DCM	1,0767 (385nm)	0,9490 (404nm)	1,1345
1,04 apolar	CHCl ₃	2,0669 (385nm)	1,8218 (404nm)	1,1345
0,36 apolar	Tolueno	1,0697 (385nm)	0,9362 (403nm)	1,1426

O surgimento de uma nova banda em aproximadamente 350nm no LaPPS34Eu deve-se as absorções do cromóforo (LaPPS34M). O espectro do polímero complexado é claramente constituído pelas contribuições do esqueleto polimérico (LaPPS34) e dos sítios complexados como mostra a Figura 54, evidenciando a complexação no LaPPS34Eu.

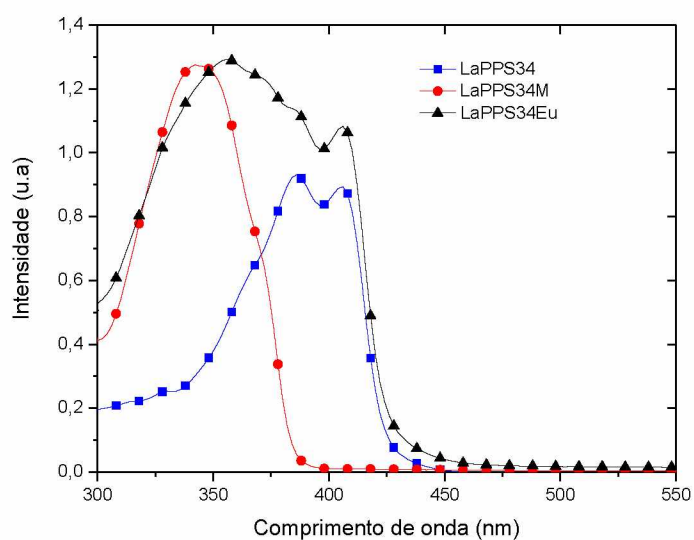


Figura 54: Comparação dos espectros de absorção em soluções de THF 10^{-5} mol/L do polímero (LaPPS34), do cromóforo (LaPPS34M) e do polímero complexado (LaPPS34Eu),

Embora os materiais sejam perfeitamente solúveis em todos os solventes estudados, escolheu-se o THF para estudos posteriores, pois este mostrou uma dissolução mais rápida, indicando maior grau de solvatação do polímero, e também devido às características de emissão descritas a seguir, no item 6.5.2.

6.5.2 Espectros de Emissão em solução

Os espectros de emissão para o LaPPS34 em diferentes solventes mostram uma diferença de intensidade acentuada com o aumento da concentração de 10^{-5} mol/L para 10^{-3} mol/L, ilustrados na Figura 55.

A intensidade de emissão em CHCl_3 , que era a maior na concentração 10^{-5} mol/L, diminuiu com o aumento da concentração, passando a ser a menor intensidade na concentração 10^{-3} mol/L. Notou-se também, que o espectro ficou menos resolvido (banda mais alargada) com o aumento da concentração, além de apresentar um ombro na região de 480nm.

No LaPPS34, os solventes THF, Tolueno e DCM apresentaram um aumento de intensidade com o aumento da concentração, além do aparecimento de novas bandas em aproximadamente 425nm para os três solventes e uma nova banda bem acentuada em aproximadamente 480nm para o Tolueno.

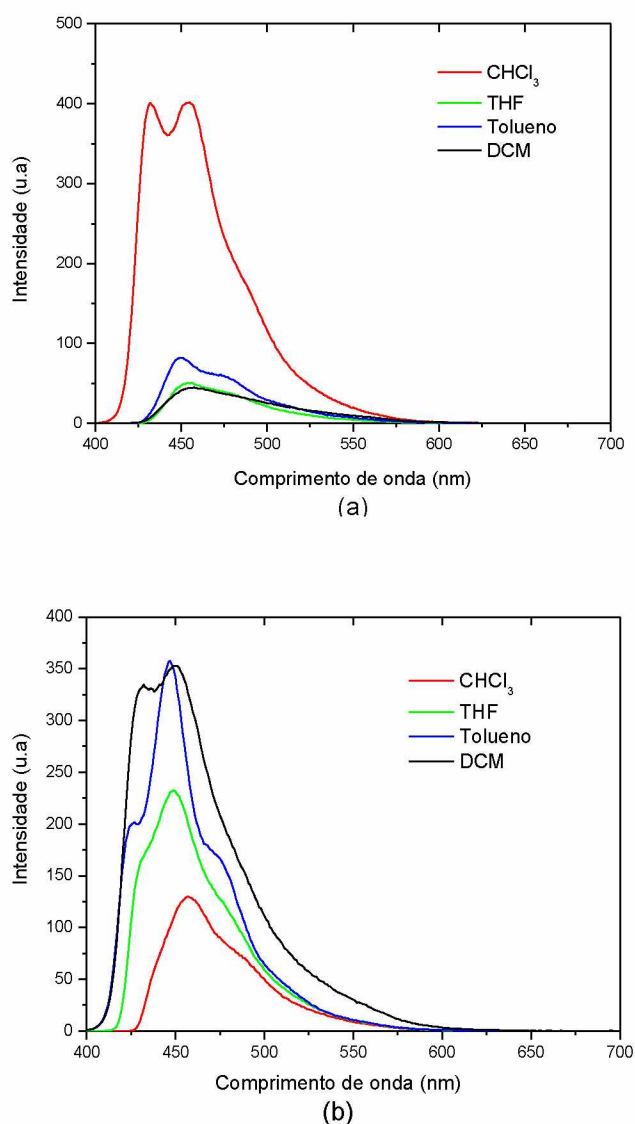


Figura 55: Espectro de emissão do LaPPS34 (a) 10^{-5} mol/L, (b) 10^{-3} mol/L. $\lambda_{exc}=390\text{nm}$

Analisando separadamente as bandas na Figura 55-b, nota-se que a banda 1 (região ~ 425nm) é intensa no DCM , menor no tolueno, um pequeno ombro no THF e praticamente não aparece no CHCl_3 . A intensidade da banda 2 (região ~ 450nm) seguiu a mesma ordem que a banda 1: $\text{DCM} > \text{tolueno} > \text{THF} > \text{CHCl}_3$. A banda 3 (região ~ 480nm) é pronunciada no tolueno e apresentou um pequeno ombro no THF e no CHCl_3 .

A Figura 56 mostra os espectros de emissão do LaPPS34Eu em diferentes solventes e concentrações.

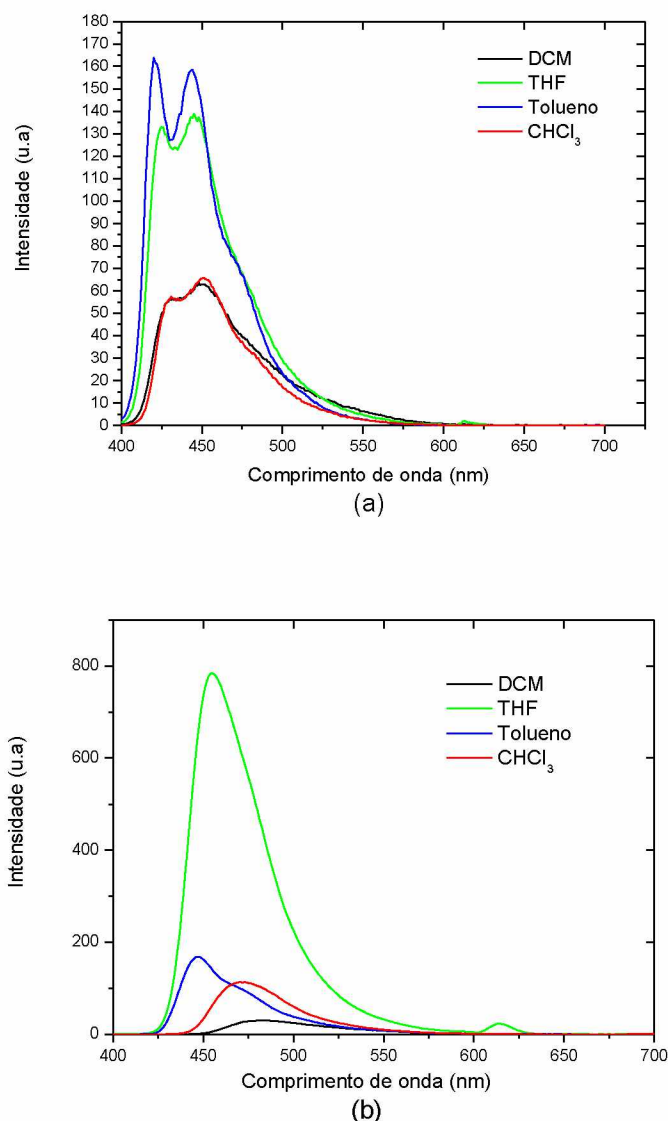


Figura 56: Espectro de emissão do LaPPS34Eu (a) 10^{-5} mol/L, (b) 10^{-3} mol/L. $\lambda_{exc}=350$ nm

Comparando os espectros de emissão em soluções mais diluídas (10^{-5} mol/L), a ordem das intensidades espectrais mudou de $\text{CHCl}_3 > \text{tolueno} > \text{THF} > \text{DCM}$ no LaPPS34 para $\text{tolueno} > \text{THF} > \text{CHCl}_3 > \text{DCM}$ no LaPPS34Eu. Os espectros de emissão do LaPPS34Eu em todos os solventes se assemelham com o espectro de emissão do LaPPS34 em CHCl_3 , onde a banda 1 e 2 estão presentes e a banda 3 é um suave ombro para o THF e tolueno, e provavelmente envolvida na larga emissão para o DCM e CHCl_3 .

A intensidade de emissão em solução de CHCl_3 10^{-5} mol/L foi 6 vezes maior no LaPPS34 em relação ao LaPP34Eu. Nos solventes THF e tolueno o efeito foi ao

contrário, tendo maior intensidade no LaPPS34Eu. No solvente DCM, as medidas mantiveram-se praticamente com a mesma intensidade nos dois materiais.

Analisando a Figura 56-b, as intensidades em concentrações 10^{-3} mol/L acompanharam a seguinte ordem: THF \gg tolueno $>$ CHCl_3 $>$ DCM. Os espectros perderam sua resolução vibrônica em relação aos espectros em concentrações mais diluídas, apresentando bandas mais alargadas. Nota-se que em alguns solventes, como THF e tolueno a maior contribuição corresponde à banda 2 (região $\sim 450\text{nm}$), enquanto que no CHCl_3 e no DCM a maior contribuição provém da banda 3 (região $\sim 480\text{nm}$).

No LaPPS34Eu era esperada a emissão de um novo pico em 613nm correspondente à emissão do európio, mas só em THF este pico foi observado. Era esperada uma maior intensidade na região do európio do que na região polimérica, evidenciando assim uma transferência de energia do polímero para o európio.

A Figura 57 mostra uma imagem ilustrativa da emissão em solução de THF do LaPPS34 e LaPPS34Eu, excitados a um comprimento de onda de 360nm .

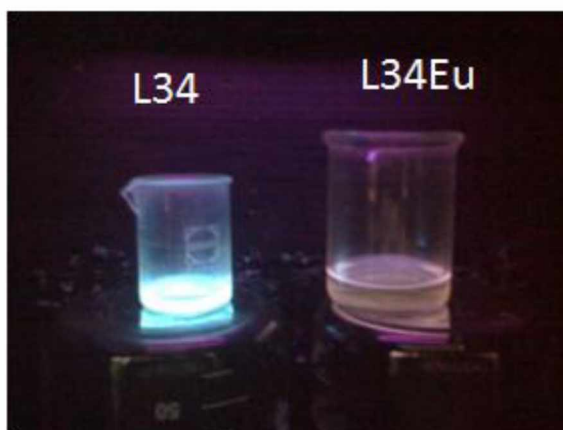


Figura 57: Imagem ilustrativa da emissão em solução de THF do LaPPS34 e LaPPS34Eu.

$$\lambda_{\text{exc}}=360\text{nm}$$

Conforme mencionado no item anterior (item 6.5.1), a escolha do solvente THF deve-se a fato da maior solubilidade e de ser o solvente que apresentou a maior intensidade de emissão do európio.

O espectro normalizado em solução mais concentrada mostra um deslocamento progressivo para o vermelho, como mostra a Figura 58.

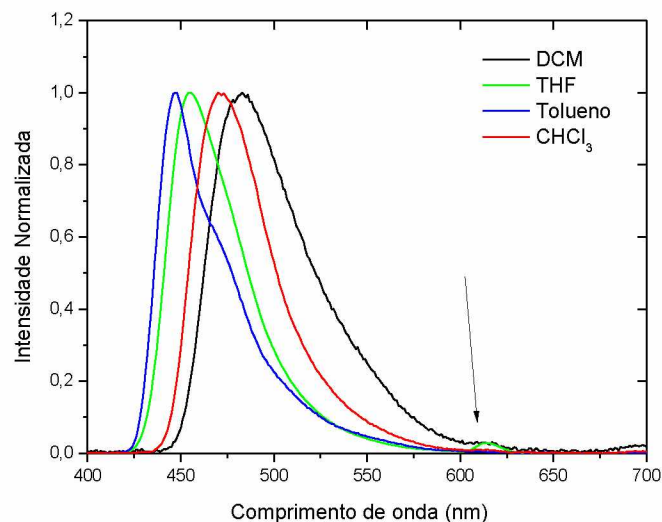


Figura 58: Espectro de emissão normalizado do LaPPS34Eu 10^{-3} mol/L. $\lambda_{exc}=350$ nm

A Figura 59 mostra os espectros de emissão normalizados em soluções de THF sob concentração variada.

Nos dois materiais(LaPPS34 e LaPPS34Eu), na concentração 10^{-5} mol/L, nota-se o aparecimento de dois picos. Esses dois picos no espectro de emissão são característicos de polímeros contendo fluoreno ^[69].

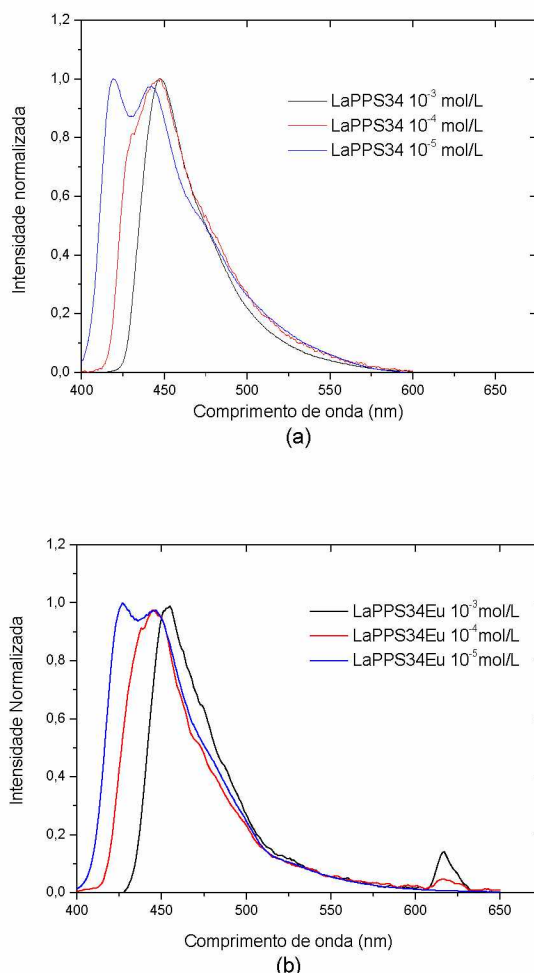


Figura 59: Espectros de emissão normalizados (a) LaPPS34 $\lambda_{exc}=390nm$, (b) LaPPS34Eu $\lambda_{exc}=350nm$

Os dois espectros mostram um deslocamento batocrômico com o aumento da concentração. A banda 1 só aparece no espectro mais diluído, tanto no LaPPS34 como no LaPPS34Eu. A banda 3 encontra-se inclusa no alargamento dos espectros.

A Figura 60 mostra uma comparação dos espectros de absorção e emissão dos três materiais. O perfil espectral tanto na absorção como na emissão do LaPPS34M (em vermelho) está de acordo com a literatura sobre complexos de európio ^[70], com absorção em 350 nm e emissão em 613nm. A banda (0,0) para o LaPPS34 não apresenta um grande deslocamento de Stokes, mas uma pequena sobreposição espectral entre a absorção e a emissão indicando que neste sistema pode ocorrer auto-absorção. O fato do espectro de emissão do LaPPS34 ser

praticamente a imagem especular do espectro de absorção mostra que não ocorrem mudança conformacionais [1], ou migração de energia no estado excitado.

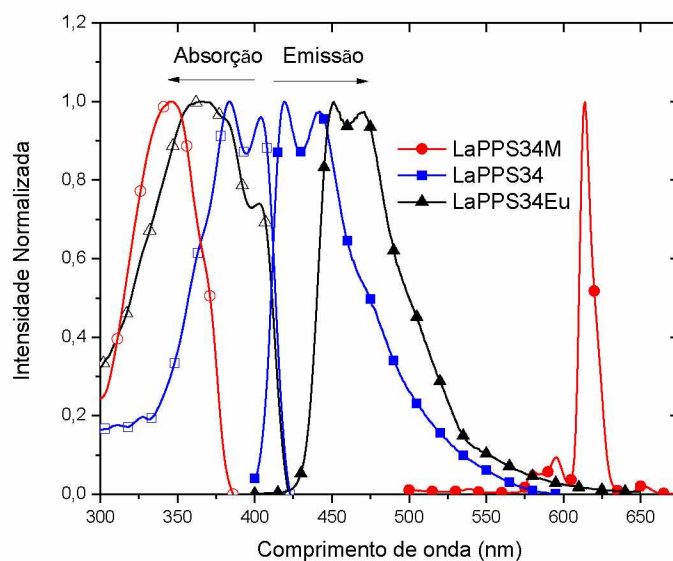


Figura 60: Espectro de absorção e emissão em solução de THF 10^{-5} mol/L

O LaPP34Eu (em preto) não apresentou sobreposição espectral, descartando assim o efeito de auto-absorção neste sistema. O pico em 613nm, região de emissão do európio, não apareceu no LaPPS34Eu, pois a comparação espectral foi realizada em concentração 10^{-5} mol/L, onde não se detecta a emissão do Európio, como ilustrado na Figura 59-b.

Como não há sobreposição espectral entre a absorção do LaPPS34M e a emissão do LAPPS34, não há transferência de energia via Förster, como mostra Figura 61.

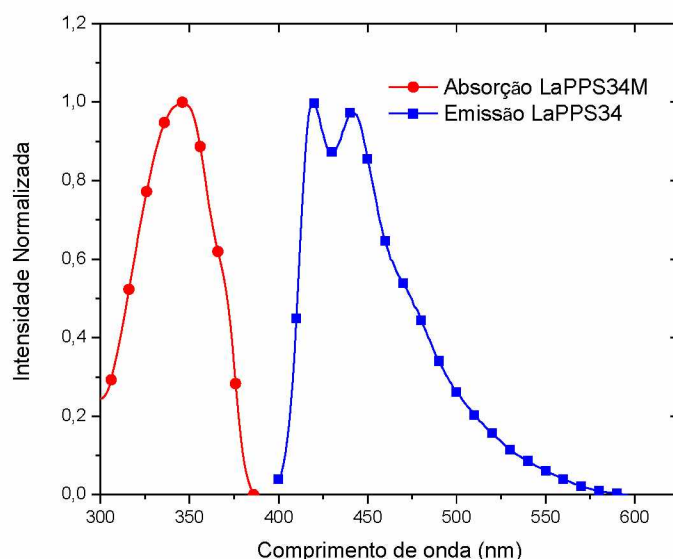


Figura 61: Comparação de sobreposição espectral em solução de THF: absorção 10^{-5} mol/L e emissão 10^{-5} mol/L

Nos outros solventes não foi verificado um deslocamento espectral significativo, portanto não há indicação de possibilidade de ocorrência de sobreposição espectral nestes solventes.

A transferência de energia será discutida no item 6.5.4.

6.5.3 Absorção e emissão no estado sólido

Para estudos de absorção e emissão no estado sólido, os filmes foram depositados em substrato de quartzo através da técnica de “spin coating” utilizando uma rotação de 800 rpm durante um minuto sob atmosfera de nitrogênio. O THF foi utilizado como solvente para a fabricação dos filmes.

Os espectros de absorção em estado sólido, ilustrados na Figura 62, perderam suas estruturas vibrônicas, indicando desordem conformacional. Tanto o LaPPS34 como o LaPPS34Eu mantiveram-se na mesma região espectral dos espectros de absorção em solução, aproximadamente 400 nm e 350 nm respectivamente.

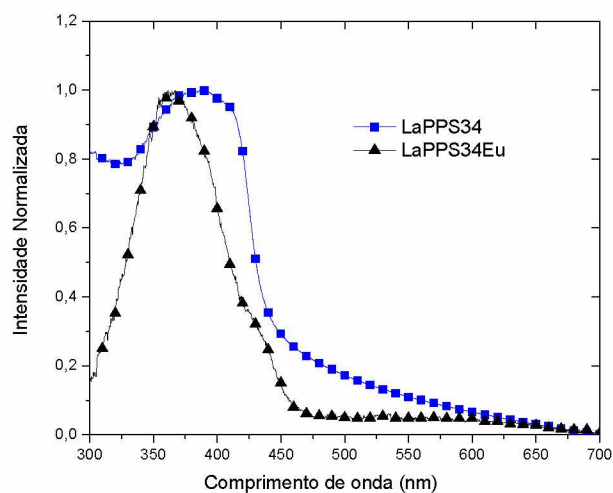


Figura 62: Espectro de absorção em estado sólido

A Figura 63 mostra os espectros de emissão em estado sólido do LaPPS34 e LaPPS34Eu.

No LaPPS34 percebe-se uma desordem conformacional apresentando apenas a emissão do agregado em aproximadamente 500nm. Quando se complexa o polímero (LaPPS34Eu), nota-se a quebra desta agregação, pois reaparecem as bandas 1, 2 e 3 em aproximadamente 400 nm, 420 nm e 470 nm respectivamente.

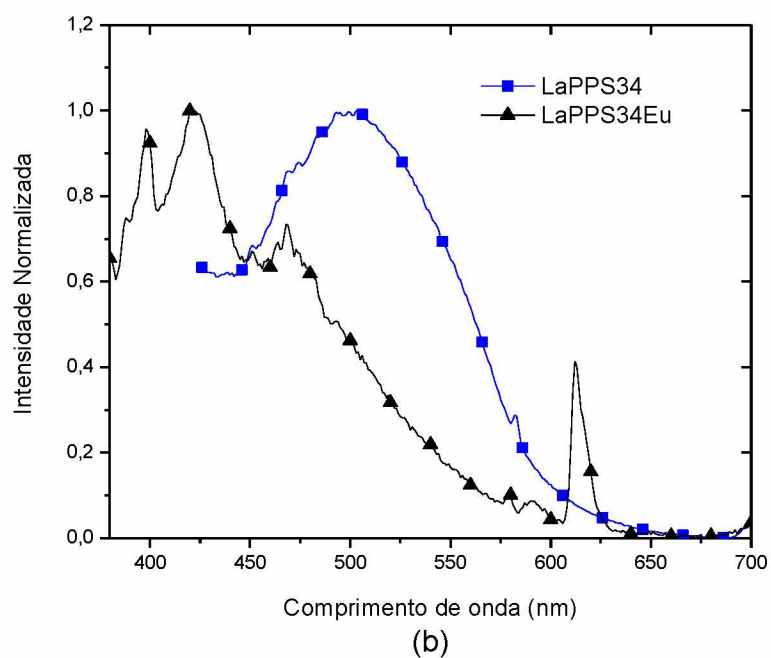
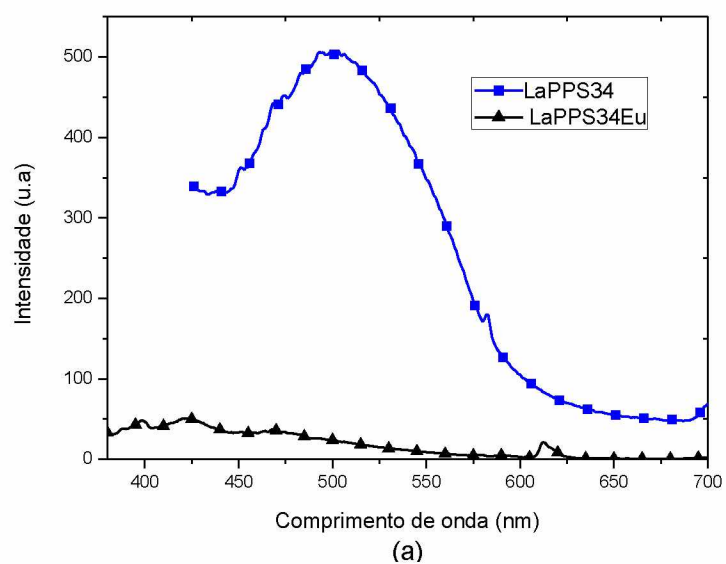


Figura 63: (a) Espectro de emissão do LaPPS34 e LaPPS34Eu em estado sólido, (b) espectro de emissão normalizado do LaPPS34 e LaPPS34Eu em estado sólido

Além das bandas 1,2 e 3 o LaPPS34Eu apresenta a emissão do európio em 613 nm.

6.5.4 Transferência de energia

Como dito anteriormente (item 6.5.2), notou-se que não há transferência de energia via Förster do polímero para o európio, devido à não sobreposição do espectro de absorção do LaPPS34M com o espectro de emissão do LaPPS34.

Outra evidência desta não transferência de energia polímero-európio é mostrada na Figura 64, onde o LaPPS34Eu é excitado em dois comprimentos de onda diferente: na região de excitação do polímero ($\sim 400\text{nm}$) e na região de excitação do európio ($\sim 350\text{nm}$).

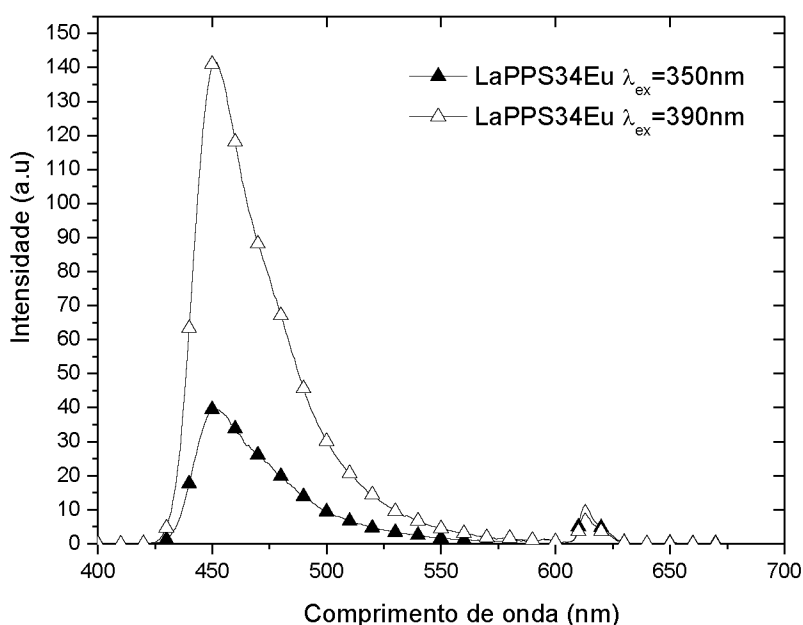


Figura 64: Espectro de emissão do LaPPS34Eu em diferentes comprimentos de excitação em solução de THF 10^{-3}mol/L

Nos espectros nota-se que excitando-se na região polimérica, a intensidade de emissão aumenta, enquanto que a intensidade de emissão na região do európio praticamente não se altera, ou seja, um indicativo da ineficiência de transferência de energia polímero-európio. Se houvesse esta transferência seria esperado que a banda na região em 613nm acompanhasse o aumento de intensidade observado na região polimérica.

Outra forma de transferência de energia envolvendo terras raras é o efeito antena. Esta transferência de energia é bastante estudada em complexos de európio^[71], onde os ligantes absorvem energia e transferem para o íon európio. Uma esquematização desta transferência envolvendo o LaPPS34M é mostrada na Figura 65. Esta esquematização mostra todos os processos possíveis dentro do complexo de európio, sendo que alguns processos, como a transferência do singlete S_1 para o triplete T_1 e deste para o íon central, são mais favoráveis do que outros processos envolvidos no sistema.^[16]

Os valores de energia para os ligantes DBM e bipyridina foram retirados da literatura^[72,73,74].

Nota-se que os ligantes são responsáveis pela absorção, e que através de um cruzamento intersistema, transferem para o estado triplete T_1 do ligante e estes para o íon central responsável pela fosforescência.

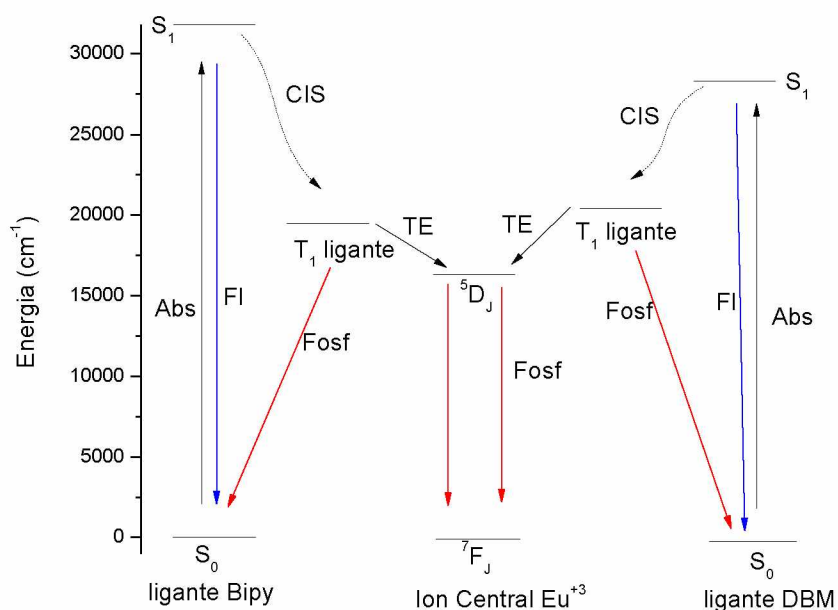


Figura 65: Esquema ilustrativo dos níveis energéticos envolvidos no composto modelo (LaPPS34M), mostrando as possíveis rotas de transferência de energia tipo efeito antena. CIS: Cruzamento intersistema, Abs: Absorção de energia, Fl: Fluorescência, Fosf: Fosforescência, TE: Transferência de energia

A Figura 66 mostra a transferência de energia do tipo “antena” para o LaPPS34Eu onde os níveis de energia do ligante bipyridina são substituídos pelos

níveis de energia do polímero. A diferença energética entre os níveis S_1 e S_0 para o polímero foram calculadas através do “onset” da absorção em solução de concentração 10^{-5} mol/L em THF, obtendo um valor de 23640 cm^{-1} (423nm).

O valor do estado excitado tripleto foi calculado por meio do espectro eletrônico teórico, obtendo-se um valor de 15943 cm^{-1} .

Novamente a Figura 66 mostra todos os processos possíveis para o sistema LaPPS34Eu. Nota-se uma diminuição significativa no valor de S_1 e T_1 para o polímero em relação ao ligante bipyridina puro. Esta diminuição de níveis energéticos pode acarretar uma competição entre a taxa de emissão de fluorescência do polímero e a taxa de transferência do singlete do polímero para o nível ressonante do íon európio, e também em uma competição entre a taxa de transferência do $S_1 \rightarrow T_1$ do DBM e $S_{1(\text{DBM})} \rightarrow S_{1(\text{pol})}$ [75]. Como a energia de T_1 do polímero é menor que a energia do nível ressonante (5D_0 , responsável pela emissão) do íon, não há transferência de energia $T_{\text{LaPPS34}} \rightarrow ^5D_0$.

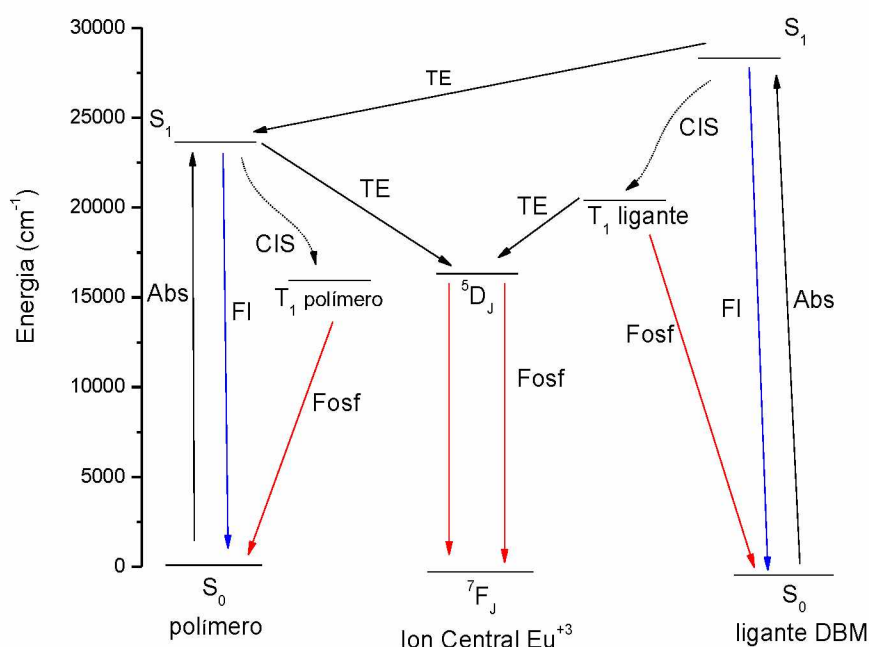


Figura 66: Esquema ilustrativo dos níveis energéticos envolvidos no polímero complexado (LaPPS34Eu), mostrando as possíveis rotas de transferência de energia tipo efeito antena. CIS: Cruzamento intersistema, Abs: Absorção de energia, FI: Fluorescência, Fosf: Fosforescência, TE: Transferência de energia

6.5.5 Emissão com variação de temperatura

Como citado anteriormente, o aumento de temperatura privilegia os processos não radiativos dentro do sistema, acarretando num decréscimo da intensidade luminosa. A Figura 67 mostra este comportamento para o LAPPS34 (Figura 67 a) e LaPPS34M (Figura 67 b) respectivamente, onde há um decréscimo progressivo da intensidade com o aumento da temperatura. Apesar de ter perdido sua estrutura vibrônica, o LaPPS34 manteve-se muito parecido com o espectro de emissão em solução a temperatura ambiente discutido no item 6.5.2. O LaPPS34M também mostrou-se muito parecido com o espectro de emissão em solução a temperatura ambiente.

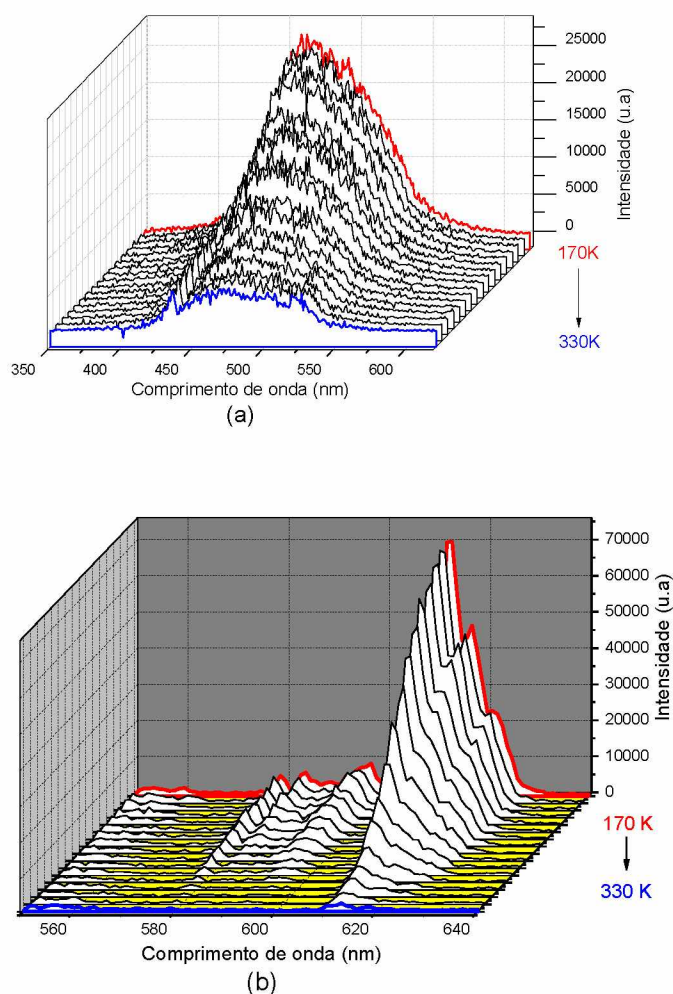


Figura 67: Espectro de emissão em solução de concentração 10^{-3} mol/L em THF com variação de temperatura de 170K a 330K, (a) LaPPS34 $\lambda_{exc}=400$ nm, (b) LaPPS34M $\lambda_{exc}=350$ nm

A Figura 68 mostra um comportamento diferente do LaPPS34Eu em relação aos outros materiais, quando exposto a uma variação de temperatura.

Notou-se que a baixa temperatura a região de emissão do európio fica tão intensa quanto à região de emissão do polímero. Esta emissão em 613 nm desaparece progressivamente com o aumento da temperatura, enquanto que a emissão em aproximadamente 450nm não se altera.

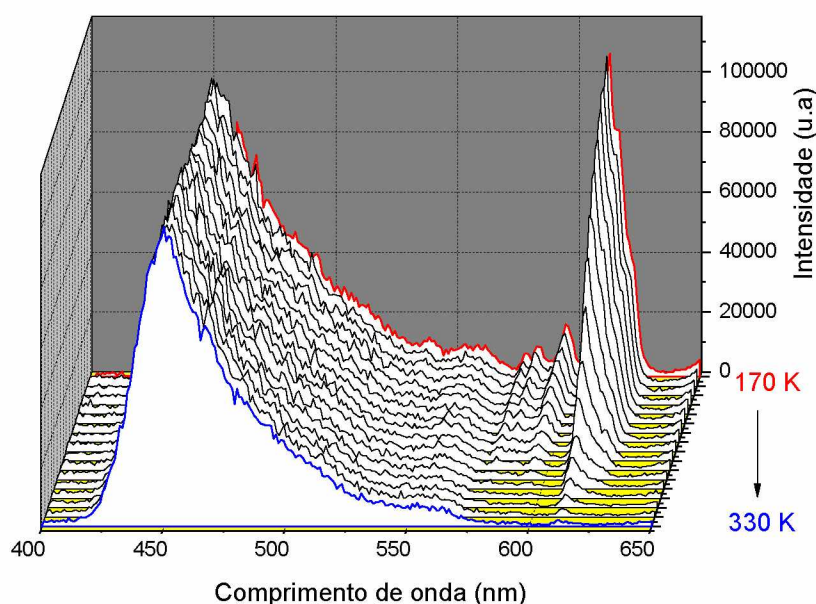


Figura 68: Espectro de emissão do LaPPS34Eu em solução de concentração 10^{-3} mol/L em THF com variação de temperatura de 170K a 330K. $\lambda_{exc}=350$ nm

Uma possível explicação para o desaparecimento da emissão em 613nm deve-se ao fato que na temperatura ambiente ou acima, outros mecanismos concorrem com a transferência, como a desativação via solvente ^[20]. Porém, a baixa temperatura essa taxa de desativação começa a diminuir, assim mais energia fica disponível para a transferência Singleto → Íon, explicando o surgimento da emissão característica do Eu^{3+} quando a temperatura diminui.

A Figura 69 mostra um esquema ilustrativo da emissão do LaPPS34Eu em solução de THF com variação de temperatura.



Figura 69: Esquema ilustrativo da emissão do LaPPs34Eu em solução de THF com variação de temperatura. $\lambda_{exc}=360\text{nm}$

6.5.6 Dispositivos Eletroluminescentes

A Figura 70 mostra a configuração dos dispositivos para medidas de eletroluminescência, voltagem X densidade de corrente e voltagem X luminância. Todos os dispositivos tinham a mesma espessura.

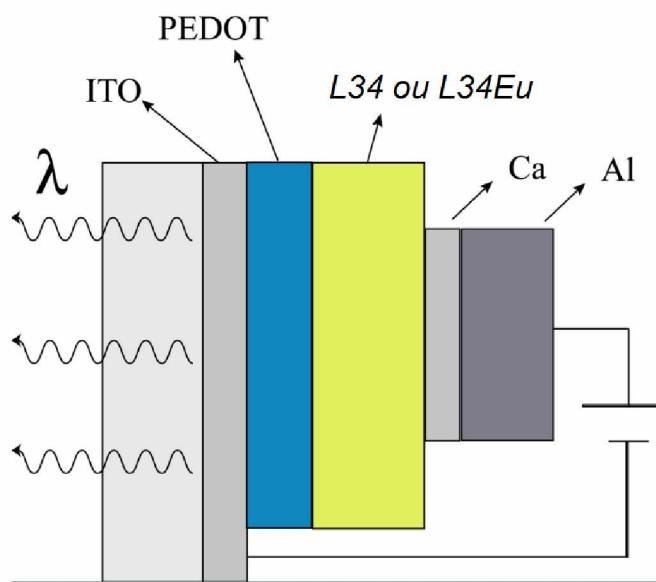


Figura 70: Configuração dos dispositivos

Os resultados preliminares, ilustrados na Figura 71 (a e b), mostram que os espectros de eletroluminescência mantiveram o mesmo perfil que os espectros de

fotoluminescência, ou seja, o decaimento radiativo provém das mesmas espécies excitadas.

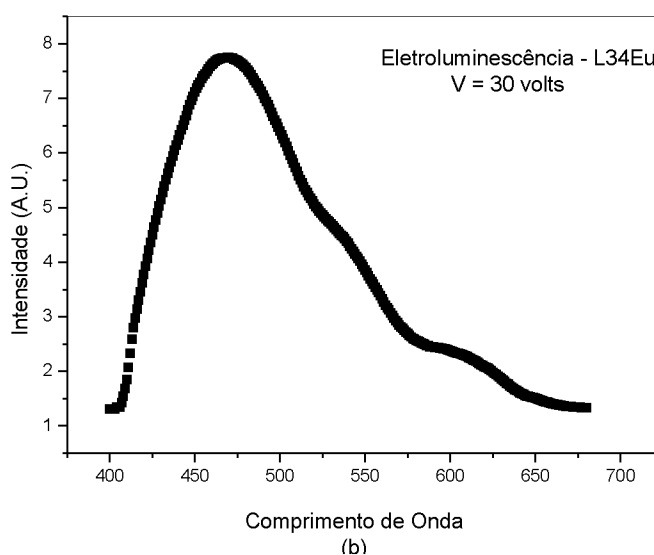
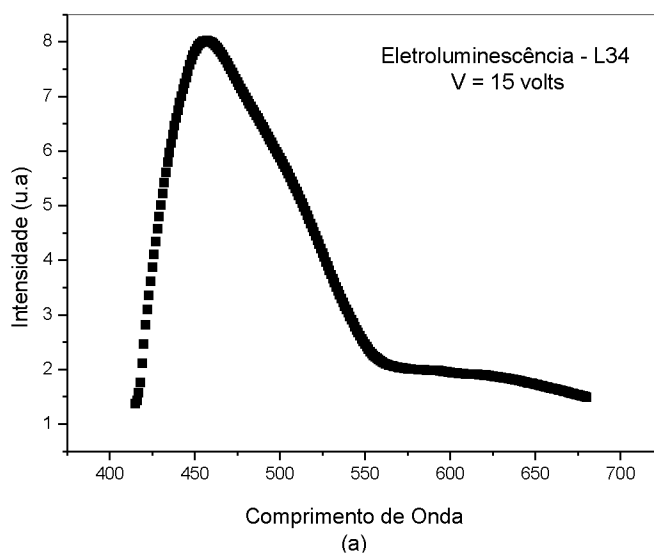


Figura 71: Espectros de emissão eletroluminescente (a) LaPPS34, (b) LaPPS34Eu

Nota-se que a emissão de ambos os materiais encontram-se na mesma região, indicando que a cadeia polimérica é responsável pela emissão. No entanto, o dispositivo do LaPPS34Eu apresentou uma região de emissão em aproximadamente 613nm referente ao íon európio.

Na Figura 71-b notou-se um aumento significativo na voltagem necessária para ativação do dispositivo, indicando que o transporte de cargas está sendo prejudicado no material complexado com európio. Tal comportamento indica que o íon európio está atuando como capturador de cargas, uma vez que o tamanho do átomo európio comporta cargas sem afetar a estrutura atômica.

A Figura 72(a, b) mostra a voltagem de ativação do LaPPS34 e LaPPS34Eu, ou seja, a voltagem mínima necessária para os materiais começarem a emitir luz, sendo 10,5V e 20V respectivamente. O LaPPS34 apresentou sua luminância máxima de 28 Cd/m² a 16V enquanto que o LaPPS34Eu apresentou sua luminância máxima de 19V Cd/m² a 35V.

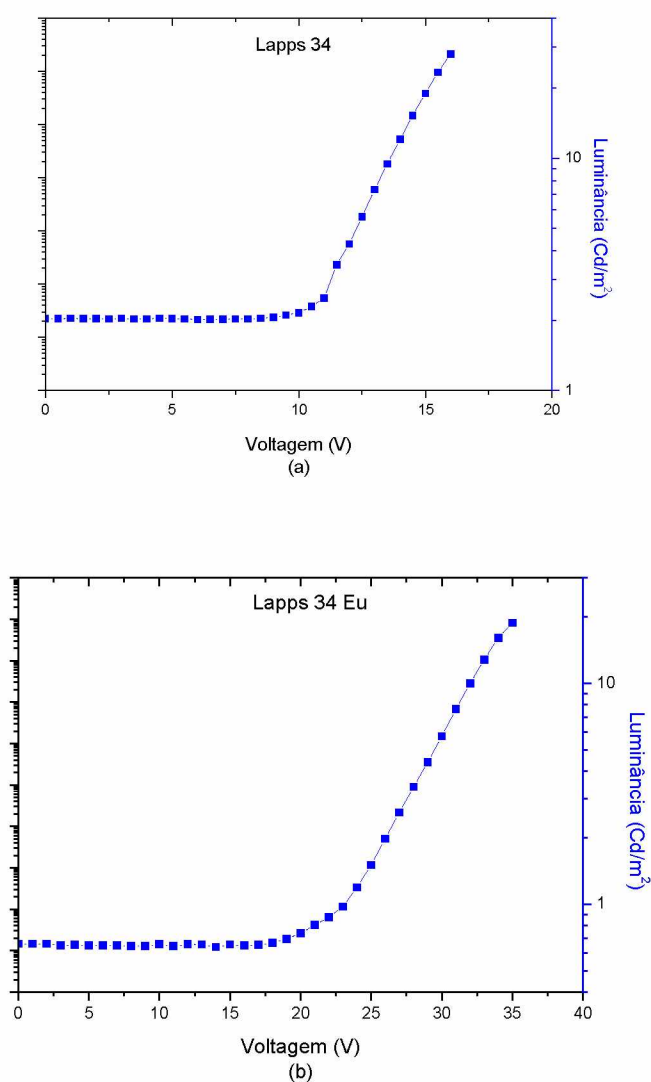


Figura 72: Gráfico de luminância X voltagem. (a) LaPPS34, (b) LaPPS34Eu

7.Trabalhos em desenvolvimento

Para entender melhor as propriedades fotofísicas dos polímeros, um estudo sobre o tempo de vida dos materiais está em andamento no Instituto de Química da UNICAMP sob a supervisão da Prof^o Tereza Atvars.

Uma nova quantificação de sítios bipyridínicos complexados com európio está em desenvolvimento no Instituto de Física de São Carlos, sob a supervisão do Prof^o Eduardo Azevedo através da técnica de RMN CPMAS.

8. Conclusões

Foi sintetizada pela primeira vez a estrutura Poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-*alt*-3,5-bipiridinavinileno)(LaPPS34) através da rota de Wittig a qual, foi complexada com íons európio fornecendo a estrutura Poli(9,9'-dihexilfluoreno-diil-*alt*-3,5-bipiridinavinileno)complexado com európio nos sítios biperidínicos(LaPPS34Eu), também inédita. Um composto modelo, Eu(DBM)₃bipi (LaPPS34m) foi sintetizado para possibilitar a comparação do comportamento fotofísico do íon európio quando ligado a cadeia polimérica e no estado livre.

Os resultados obtidos através da técnica de XPS comprovaram a complexação, indicando uma incorporação do metal de 50%. Entretanto a análise termogravimétrica forneceu um valor de 80%. Foi concluído que este último valor deverá ser mais representativo, uma vez que a técnica de XPS explora somente a superfície do material.

As caracterizações térmicas foram obtidas através de DSC e TGA. As análises por DSC apresentaram um aumento na temperatura de transição vítrea quando o polímero encontra-se complexado com Európio.

O LaPPS34 apresentou os máximos de emissão em 448nm em solução de THF, 500nm no estado sólido.

Os estudos fotofísicos do LaPPS34Eu em solução revelaram emissões relativas ao esqueleto polimérico na região do azul (450nm) e ao íon lantanídeo na região do vermelho (613nm). No estado sólido, estes estudos também revelaram emissões na região do azul (470nm) e na região do vermelho (613nm). Os espectros de absorção apresentaram as bandas características destes dois componentes.

A variação da temperatura (170K a 330K) acarretou mudanças nos espectros de emissão em solução, os quais podem ser descritos da seguinte forma: Aumentos na temperatura são acompanhados por uma diminuição da intensidade luminosa do LaPPS34 e LaPPS34M, que foi atribuído a mecanismos de extinção ativados pela temperatura. No LaPPS34Eu este efeito ocorreu somente na emissão relativa ao íon európio (613nm), enquanto a emissão relativa ao esqueleto polimérico (450nm)

permaneceu constante. Não foi encontrada uma interpretação conclusiva para o efeito termocrômico observado.

Foram confeccionados os dispositivos emissores de luz (LEDs) com o LaPPS34 e LaPPS34eu. O primeiro apresentou um máximo de emissão em 457nm com uma voltagem de ativação mínima de 10,5V, luminância máxima de 28 Cd/m² a 16V. O polímero complexado apresentou um máximo de emissão em 470nm com uma voltagem mínima de ativação de 20V, luminância máxima de 19V Cd/m² a 35V.

9. Considerações Finais

Os resultados obtidos neste trabalho permitem afirmar que foi dada uma contribuição ao estudo de polímeros complexados com lantanídeos. Ficou evidente que vários fatores estruturais e morfológicos atuam de forma significativa no comportamento opto-eletrônico destes materiais.

A necessária torção dos sítios bipyridínicos para complexação induz deformações nas unidades vizinhas, afetando as propriedades ópticas e de transporte de carga. Estes fatores estruturais poderiam ser mais facilmente acessados se fosse possível a modelagem molecular envolvendo a inclusão do íon európio na cadeia polimérica.

Os estudos fotofísicos resolvidos no tempo poderão contribuir para a elucidação dos mecanismos fotofísicos operantes exemplificados na Figura 66.

Os passos visualizados para a continuação do estudo estão descritos a seguir.

10. Trabalhos Futuros

1. Comparação entre o comportamento do cromóforo (LaPPS34M) livre e inserido no esqueleto polimérico, e submetido às restrições conformacionais imposta pela cadeia polimérica e também aos fenômenos inerentes aos polímeros conjugados tais como empilhamento π . Para isso a concentração de Eu^{3+} deverá situar-se em baixos valores.

2. Comparar uma dissolução sólida (LaPPS34M disperso em uma matriz de LaPPS34) com LaPPS34Eu.

3. Verificar se há solvatação preferencial dos grupos constituintes do polímero conduzindo a diferentes conformações em solução que permaneceriam em estado sólido, portanto um estudo comparativo das propriedades em solução do LaPPS34 e LaPPS34Eu usando o LaPPS34M como modelo.

4. Deconvoluir os espectros de emissão para saber a contribuição da banda 3.

5. Calcular absorvidade molar do LaPPS34, LaPPS34Eu e LaPPS34M em todos os solventes.

6. Alterar os ligantes para fazer com que o sistema tenha sobreposição espectral entre a emissão do LaPPS34 e absorção do LaPPS34M, fazendo com que haja migração excitônica ou transferência de energia do tipo Förster.

7. Substituir o íon central a fim de se descobrir se a TE em baixa temperatura é causada por propriedades do polímero ou do íon central.

11. Referencias Bibliográficas

- [1] AKCELRUD, L., Electroluminescent Polymers, **Prog. Polym. Sci.**, 28, pp. 875-962, 2003.
- [2] HUTCHISON, G.R., RATNER, M.A., MARKS, T.J., Accurate Prediction of Band Gaps in Neutral Heterocyclic Conjugated Polymers, **Journal Physical Chemistry A**, 106, p.10596-10605, 2002.
- [3] LACAZE, P.C., AEIYACH, S., LACROIX, C., Poly(p-phenylenes): Preparation Techniques and Properties, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, **John Wiley & Sons Ltd**, 2, cap. 6, 1997.
- [4] BRÉDAS, J.L., THÉMANS, B., FRIPIAT, J.G., ANDRÉ, J.M., Highly Conducting Polyparaphenylene, Polypyrrole, and Polythiophene Chains: An *ab initio* Study of the Geometry and Electronic –Structure Modifications upon Doping, **Physical Review B**, 29, n.12, p. 6761-6773, 1984.
- [5] RABIAS, I., LANGLOIS, C., PROVATA, A., HOWLIN, B.J., THEODOROU, D.N., Linking the Atomistic Scale and the Mesoscale: Molecular Orbital and Solid State Packing Calculations on Poly(p-phenylene), **Polymer**, 43, p.185-193, 2002
- [6] www.itri.org.tw/eng/IEK/
- [7] DRAXL-AMBROSCH, C., MAJEWSKI, J.A., VOGL, P., LEISING, G., ABT, R., AICHHOLZER, K.D., Optical and Electronic properties of Crystalline Poly(para-phenylene) by First-Principles Calculations and Experimental Results, **Synthetic Metals**, 69, p.411-414, 1995.
- [8] GURUNATHAN, K., MURUGAN, A.V., MARIMUTHU, R., MULIK, U.P., AMALNERKAR, D.P., Electrochemically Synthesized Conducting Polymeric Materials for Applications Towards Technology In Electronics, Optoelectronics And Energy Storage Devices, **Materials Chemistry And Physics**, 61, p.173-191, 1999.
- [9] GROSS, M., MÜLLER, D.C., NOTHOFER, H.G., SCHERF, U., NEHER, D., BRAUCHLE, C., MEERHOLZ, K., Improving The Performance of Doped π -Conjugated Polymers for use in Organic Light-Emitting Diodes, **Nature**, 405, p.661-665, 2000.

[10] www.pira-international.com

[11] www.sonystyle.com

[12] <http://www.ineo.ifsc.usp.br/>

[13] HEEGER AJ, MACDIARMID AG, SHIRAKAWA H. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymer.

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

[15] T.W.GRAHAM SOLOMONS, CRAIG F., **Química Orgânica**. 8th ed. LTC, 2005.

[16] DEICHMANN V. A. F., Comportamento de Íons Eu (III) ligados a Poli(bipiridil-alt-1,4-dihexiloxi-benzeno)diil, e em Misturas Com Poli(vinilcarbazol), **Dissertação Mestrado**, Departamento de Química, UFPR, Curitiba 2005.

[17] GROVA I. R., Síntese e Caracterização Estrutural e Eletro-óptica do Poli(9,9'-n-di-hexil-2,7-fluorenodivilvinileno-alt-2,5- tiofeno), **Dissertação Mestrado**, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais - PIPE. UFPR. 2007.

[18] VALEUR B., **Molecular Fluorescence Principles and Application**, Wiley VCH, 2001.

[19] ASSAKA M. A., Síntese e Caracterização de Polímeros Conjugados contendo Fluoreno para aplicações em Dispositivos Eletro-ópticos, **Tese Doutorado**, Departamento de Química, UFPR, Curitiba -2006

[20] LAKOWICZ, JR. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2^{ed}. Plenum Publishers. 1999.

[21] ATKINS P. P., **Atkins – Físico-química**. 7ed. LCT.

[22] BIRKS, J. B. **Photophysics of Aromatic Molecules**, 1970, Wiley-Interscience, Londres;

- [23] DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids, **The Journal of Chemical Physics**, 21, p. 836, 1953;
- [24] THÉMANS, B., ANDRÉ, J.M., BRÉDAS, J.L., Electronic Structure of the Alkyl, Benzyl, and Methoxy Derivatives of Polythiophene, **Synthetic Metals**, 21, p.149-156, 1987.
- [25] BURROUGHES JH, BRADLEY DDC, BROWN AR., MARKS RN, MACKAY K, FRIEND R H, BURN PL, AND HOLMES AB, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, **Nature**, 347, p. 539-541, 1990.
- [26] DE PAOLI, M.A., MENESCAL,R.K., Polímeros Orgânicos Condutores de Corrente Elétrica; Uma Revisão, **Química Nova**, 9, p.133-140, 1986
- [27] KRAFT, A., GRIMSDALE,A.C., HOLMES,A.B., **Electroluminescent Conjugated Polymers** – Seeing Polymers in a New Light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, p.402-428, 1998.
- [28] KANATZIDIS, M.G., **Conductive Polymers**, C&EN, December, 3, p.36-50,54, 1990.
- [29] WEGNER, G., Functional Polymers, **Acta Mater.**, 48, p.253-262, 2000.
- [30] BERNIUS, M., INBASEKARAN, M., WOO, E., WU,W., WUJKOWSKI, L., Light-emitting diodes based on fluorene polymers, **Thin Solid Films**, 363, p.55-57, 2000.
- [31] ASSAKA, A.M., RODRIGUES, P.C., DE OLIVEIRA, A.R.M., DING, L., HU, B., KARASZ, F.E., AKCELRUD, L., Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescent, **Polymer**, 45, p. 7071-7081, 2004.
- [32] SIMAS, E.R., AKCELRUD, L., Fluorescent aggregates in naphthalene containing poly(urethane-urea)s, **Journal of Luminescence**, 105, pp.69-79, 2003.
- [33] DEUS, J.F., ATVARS, T.D.Z., AKCELRUD, L.C., Photo and electroluminescence studies of poly(methyl methacrylate-co-9-anthryl methyl methacrylate), **Chemical Physics**, 297, p. 177-186.

- [34] HWANG, D-H., PARK, M-J., LEE, J-H., EL properties of stable blue light-emitting polyfluorene copolymers, **Materials Science and Engineering C**, 24, p.201-204, 2004
- [35] EGO, C., MARSITZKY, D., BECKER, S., ZHANG, J., GRIMSDALE, A.C., MÜLLEN, K., MACKENZIE, J.D., SILVA, C., FRIEND, R.H., Attaching Perylene Dyes to Polyfluorene: Three Simple, Efficient Methods for Facile Color Tuning of Light-Emitting Polymers, **J. Am. Chem. Soc.**, 125, p.437-443, 2003.
- [36] Zhang J., Badger P.D., Geib S.J., Petoud S. **Angew Chem Int Ed** 2005; 44;2508-12.
- [37] KURIKI K, KOIKE Y, OKAMOTO Y. **Chem Rev** 2002; 102; 2347-56.
- [38] HASEGAWA Y, OHKUBO T, SOGABE K, KAWAMURA Y, WADA Y, NAKASHIMA N, Yanagida S. **Angew Chem Int Ed** 2000; 39;3 57-60.
- [39] WEISSLEDER R, NTZIACHRISTOS V. **Nat Med** 2003; 9; 123 – 8.
- [40] WEISSMAN SI. **J Chem Phys** 1942; 10; 214-7
- [41] DANG S, SUN LN, SONG SY, ZHANG HJ, ZHENG GL, BI YF, GUO HD, GUO ZY, FENG J. **Inorg Chem Commun** 2008; 11; 531–4.
- [42] ALLIPRANDINI-FILHO P., DA SILVA R.A., BARBOSA NETO N.M., MARLETTA A., **Chemical Physics Letters** 469 (2009) 94–98
- [43] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**, 1996, Tradução da Quinta Edição Inglesa, Editora Edgard Blücher Ltda;
- [44] ROUNDHILL, D. M. **Photochemistry and photophysics of metal complexes**, 1994, Plenum Press, Nova York;
- [45] Compostos de coordenação ou complexos. 2004. Disponível em <http://www.geocities.com/>;
- [46] TEIXEIRA S. L. Estudos das Propriedades Ópticas dos Complexos de Európio Tetraciclina e suas Aplicações na Detecção de Lipoproteínas, **Dissertação de Mestrado**, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.

- [47] HÜFNER, S. **Optical Spectra of transparent Rare Earth Compounds**, 1978, Academic Press, Nova York;
- [48] G.F BUONO-CORE and H. LI, Quenching of Excited States by Lanthanide Ions and Chelates in Solutions, **Coord. Chem. Rev.**, 1990, 55
- [49] KIDO J., OKAMOTO Y., Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials, **Chemical Review**, 102, p 2357-2368, 2002;
- [50] CHEN F., BIAN Z., HUANG C., Progresses in electroluminescence based on europium(III) complexes, **Journal of Rare Earths**, Vol. 27, No. 3, Jun. 2009, p. 345
- [51] MCGEHEE M. D., et al, Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes, **Advanced Materials**, 11, p 1349-1353, 1999;
- [52] LING, Q. D. et al, Synthesis and nearly monochromatic photoluminescence properties of conjugated copolymers containing fluorene and rare earth complexes, **Macromolecules**, 36, p 6995-7003, 2003;
- [53] ARMAREGO W.L.F., CHAI Christina. **Purification of Laboratory Chemicals** (5th Ed.)
- [54] PERRIN D.D., ARMAREGO W.L., **Purification of Laboratory Chemicals**. 3rd ed. Oxford:Butterworths Heinemann, 1988.
- [55] RITCHIE J., RUSECKAS A., ANDRÉ P., MUNTHNER C., VAN RYSSSEN., VIZE D. E., CRAYSTON J. A., SAMUEL I. D. W., Synthesis and lanthanide-sensing behavior of polyfluorene/1,10-phenanthroline copolymers, **Synthetic Metals**, 159, p 583-588, 2009.
- [56] KANNAN R., HE G.S., YUAN L., XU F., PRASAD P.N.; DOMBROSKIE A.G., REINHARDT B.A., BAUR J.W., VAIA R.A., TAN L.-S., Diphenylaminofluorene-Based Two-Photon-Absorbing Chromophores with Various -Electron Acceptors, **Chem. Mater.**, 2001; 13(5); 1896-1904.

- [57] Silverstein RM, Webster FX. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 6th Ed., John Wiley & Sons, Inc, 1998.
- [58] J phys Chem B, 11, 35, 2009
- [59] GUGLIELMO G. C., CRISTINA T., ALESSANDRO M., ALESSANDRO DI M., FABIO L., ANTONINO G., AND IGNAZIO L. F., Multistep Anchoring Route of Luminescent (5-Amino-1,10-phenanthroline)- tris(dibenzoylmethane)europium(III) on Si(100), **Eur. J. Inorg. Chem.** 2010, 4121–4129
- [60] ZHANG Z., ZHANG X., ZHENG T., YU H., LIU Q., Structural study of compartmental complexes of europium and Copper, **Journal of Molecular Structure**, 478 (1999) 23–27
- [61] QI-DAN L., WEN W., YAN S., CHUN-X. Z., DANIEL S. C., EN-TANG K., Bistable Electrical Switching and Memory Effects in a Thin Film of Copolymer Containing Electron Donor-Acceptor Moieties and Europium Complexes, **J. Phys. Chem. B** 110, 2006, 23995-24001
- [62] LIAN-HUI W., WEN W. WEN-GONG Z., EN-TANG K., WEI H., Synthesis and Luminescence Properties of Novel Eu-Containing Copolymers Consisting of Eu(III)-Acrylate- β -Diketonate Complex Monomers and Methyl Methacrylate, **Chem. Mater.** 2000, 12, 2212-2218
- [63] LING Q. D., KANG E. T., NEOH K. G. NEOH. Synthesis and Nearly Monochromatic Photoluminescence Properties of Conjugated Copolymers Containing Fluorene and Rare Earth Complexes, **Macromolecules** 2003, 36, 6995-7003
- [64] VITALY V. P., ANTHONY W. A., Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C, **Inorganica Chimica Acta** 298 (2000) 97–102
- [65] Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements, **Inorg. Chem.** 1980, 19, 2854-2855

- [66] Sangwon K., Rajib M., Chad R., Jung K. L., Sanghyun H., Michael D. M., Jean-Luc Br., Zhenan B., Tuning the Optoelectronic Properties of Vinylene-Linked Donor-Acceptor Copolymers for Organic Photovoltaics, **Macromolecules** 2010, 43, 6685–6698.
- [67] BIN L., WANG-LIN Y., JIAN P., SHAO-YONG L., YEE-HING L., WEI H., Design and Synthesis of Bipyridyl-Containing Conjugated Polymers: Effects of Polymer Rigidity on Metal Ion Sensing, **Macromolecules** 2001, 34, 7932-7940
- [68] ANDREAS G., ULRICH-WALTER G., Torsional barriers in biphenyl, 2,2X-bipyridine and 2-phenylpyridine, **Chemical Physics Letters** 321 _2000. 399–405.
- [69] SCHERF U., NEHER D., **Polyfluorenes (Advances in Polymer Science)**, Springer
- [70] G.F. DE SA´ , O.L. MALTA, C. DE MELLO DONEGA´, A.M. SIMAS, R.L. LONGO, P.A. SANTA-CRUZ, E.F. DA SILVA JR, Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, **Coordination Chemistry Reviews** 196 (2000) 165–195
- [71] Q. XIN, W. L. LI, W. M. SU, T. L. LI, Z. S. SU, B. CHU, AND B. LI, Emission mechanism in organic light-emitting devices comprising a europium complex as emitter and an electron transporting material as host **Journal of Applied Physics** 101, 044512 ,2007.
- [72] HWA J. K., JUNG E. L., YOUNG S. K., NO G. P., Ligand effect on the electroluminescence mechanism in lanthanide (III) complexes, **Optical Materials** 21 (2002) 181–186
- [73] SONG D., LI-NING S., SHU-YAN S., HONG-JIE Z., GUO-LI Z., YAN-FENG B., HUA-DONG G., ZHI-YONG G., JING F., Syntheses, crystal structures and near-infrared luminescent properties of holmium (Ho) and praseodymium (Pr) ternary complexes, **Inorganic Chemistry Communications** 11 (2008) 531–534
- [74] YAO L., YITING L., KIRK S. S., Photophysics of _-conjugated oligomers and polymers that contain transition metal complexes, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**,3 (2002) 1–23

[75] MARTTI L., HARRI T., VELI-MATTI M., CRISTINA M., JUAN C., JOUKO K., Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, **Journal of Luminescence** 75 (1997) 149-169