UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE DE POLI (*p*-FENILENOVINILENO)S
ALCOXILADOS E SUA APLICAÇÃO EM DIODOS
EMISSORES DE LUZ E EM SENSORES DE GASES**

ELAINE YUKA YAMAUCHI

Dissertação de Mestrado

Orientador

Prof. Dr. Jonas Gruber

São Paulo

2006

“Síntese de poli(*p*-fenilenovinileno)s alcoxilados e sua aplicação em diodos emissores de luz e em sensores de gases”

ELAINE YUKA YAMAUCHI

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Mestre em Química – Área: Química Orgânica.

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. JONAS GRUBER
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. VERA LÚCIA PARDINI
IQ – USP

Profa. Dra. SUSANA CRISTINA DOMENECH
UDESC

SÃO PAULO
05 DE DEZEMBRO 2006

Aos meus pais

Às minhas irmãs
Cassia e Veridiana

**Ao meu
namorado
Jefferson**

Aos meus amigos

Jonas, Rosa

e Elina

Agradecimentos

- ★ Aos meus pais que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado.
- ★ Às minhas irmãs Cassia e Veridiana pela compreensão e por torcerem por mim.
- ★ Ao meu namorado Jefferson por ter acreditado e me incentivado sempre.
- ★ Ao Prof. Dr. Jonas Gruber e à Dra. Rosamaria Wu Chia Li, a quem tenho muito a agradecer.
- ★ Aos meus amigos Ana Paula, Camila, Daiane, Giovana, Jilian, Leonardo, Luís Rogério, Pedro, Raquel, Renata, Ricardo C., Ricardo P., Ricardo S. e Samuel pelo companheirismo, apoio e colaboração.
- ★ À Elina Wu Gruber pelo carinho, amizade e sinceridade.
- ★ Aos meus amigos por torcerem por mim.
- ★ Ao Prof. Dr. Hans Viertler e à Prof. Dra. Vera Pardini pela atenção e companheirismo nesses anos.
- ★ Ao Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen e ao José Pedro M. Serbena pelas colaborações e por me receberem na UFPR.
- ★ Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano pelas Análises Térmicas.
- ★ Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos e ao técnico Renato do Nascimento Júnior pelas Análises Térmicas.
- ★ Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani e à Vânia A. B. Bueno pela ajuda na obtenção da curva de distribuição de massa molar.
- ★ Aos professores, funcionários e alunos deste Instituto, especialmente do Bloco 5, que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.
- ★ À Simone Zaccarias pela revisão gramatical.
- ★ Ao CNPq pela bolsa concedida.

Índice Geral

Página

Capítulo 1	Revisão Bibliográfica:	
	Métodos de síntese de PPVs alcoxilados e aplicação em optoeletrônica e sensores de gases	1
1.1	Introdução	1
1.2	Síntese via reação de Wittig	2
1.3	Síntese pelo método de Wessling-Zimmerman	8
1.4	Síntese pelo método de Gilch	12
1.5	Síntese por via eletroquímica	14
1.6	Outros métodos de síntese	16
1.7	Aplicações	17
Capítulo 2	Objetivos	25
Capítulo 3	Resultados e discussões	26
3.1	Síntese dos polímeros	26
3.2	Caracterização dos polímeros	30
3.2.1	Infravermelho	30
3.2.2	UV/VIS e Fotoluminescência	32
3.2.3	Voltametria cíclica dos polímeros	35
3.2.4	Análise Térmica	38
3.2.5	Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	39
3.3	Medidas elétricas	42
3.4	Aplicações	46
3.4.1	Dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs)	46

3.4.2	Sensores de gases	53
3.5	Custo	60
Capítulo 4	Conclusões	64
Capítulo 5	Parte experimental	65
5.1	Equipamentos utilizados	65
5.2	Tratamentos de reagentes e solventes	68
5.2.1	N-Bromosuccinimida (NBS)	68
5.2.2	Tetracloroeto de Carbono	69
5.2.3	N,N-Dimetilformamida (DMF)	69
5.2.4	Brometo de tetraetilamônio (TEAB)	69
5.3	Síntese dos precursores e polímeros	70
5.3.1	Preparação de brometo de 2-etil-hexila	70
5.3.2	Preparação de 1-metóxi-4-octilóxi-benzeno (40)	70
5.3.3	Preparação de 1-metóxi-4-(2-etilhexilóxi)- benzeno (41)	72
5.3.4	Preparação de 1,4-dioctilóxi-benzeno (43)	72
5.3.5	Preparação de 1,4-bis-clorometil-2-metóxi- 5-octilóxi-benzeno (45)	73
5.3.6	Preparação de 1,4-bis-clorometil-2-metóxi- 5-(2-etilhexilóxi)-benzeno (46)	74
5.3.7	Preparação de 1,4-bis-clorometil-2,5- dioctilóxi-benzeno (47)	75
5.3.8	Preparação de 1,4-bis(bromoclorometil)-2- metóxi-5-octilóxi-benzeno (49)	76
5.3.9	Preparação de 1,4-bis(bromoclorometil)-2- metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-benzeno (51)	77
5.3.10	Preparação de 1,4-bis(bromoclorometil)- 2,5-bis (octiloxi- benzeno) (50)	78
5.3.11	Preparação de poli(2-metóxi-5-octilóxi- <i>p</i> - fenilenovinileno), MO-PPV (37)	79

5.3.12	Preparação de poli(2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)- <i>p</i> -fenileno-vinileno), MEH-PPV (38).....	80
5.3.13	Preparação de poli(2,5-bisocetilóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno), DO-PPV (39)	80
5.4	Construção dos dispositivos para as curvas I x V.....	80
5.5	Voltametria cíclica dos polímeros	81
5.6	Construção dos LEDs	82
5.7	Confecção dos sensores para nariz eletrônico .	84
Apêndice 1	Referências bibliográficas	85
Apêndice 2	Fórmulas estruturais dos polímeros e dos compostos preparados	95
Apêndice 3	Índice de fórmulas moleculares	96
Apêndice 4	Curriculum vitae	97

Índice de Figuras

	Página
Capítulo 1	
Figura 1.1 Polímeros orgânicos conjugados	1
Figura 1.2 Polímeros obtidos pela reação de Wittig	3
Figura 1.3 Alguns oligômeros obtidos pelo método de Wittig	5
Figura 1.4 Copolímeros obtidos pelo método de Wittig ...	6
Figura 1.5 Polímeros obtidos pelas reações de Wittig e Wittig-Horner	7
Figura 1.6 PPVs com espaçadores	8
Figura 1.7 Copolímeros obtidos pela rota de Wessling	11
Figura 1.8 Polímeros obtidos pela rota de Wessling	12
Figura 1.9 Polímeros obtidos via método de Gilch	14
Figura 1.10 PPVs alcóxilados obtidos pelo método eletroquímico	16
Figura 1.11 Exemplos de polímeros obtidos por reações de acoplamento de Stille, Suzuki e Heck	17
Figura 1.12 Sensor de gás	20
Figura 1.13 Representação da resposta de um sensor de gás	21
Figura 1.14 Resposta obtida por quatro sensores de gás ..	22
Figura 1.15 Uma das formas de representação de resposta de sensores	23
Capítulo 2	
Figura 2.1 Fórmulas estruturais dos polímeros 37 a 39	25
Capítulo 3	
Figura 3.1 Voltamograma cíclico do precursor 49	29
Figura 3.2 Espectro no infravermelho de MO-PPV	31

Figura 3.3	Espectro no infravermelho de MEH-PPV	31
Figura 3.4	Espectro no infravermelho de DO-PPV	32
Figura 3.5	Espectros de UV-Vis dos polímeros 37 a 39 ...	33
Figura 3.6	Espectro de fluorescência dos polímeros 37 a 39	35
Figura 3.7	Espectros de absorção e de emissão dos polímeros 37 a 39	35
Figura 3.8	Voltametria cíclica do polímero 37	36
Figura 3.9	Voltamogramas dos polímeros 38 e 39	37
Figura 3.10	Curvas TG obtidas em atmosfera de N ₂ para os três polímeros	39
Figura 3.11	SEC dos polímeros 37 a 39	40
Figura 3.12	Curva $I \times V$ obtida com um dispositivo FTO/MEH-PPV(38)/Al	43
Figura 3.13	Dispositivos construídos para a obtenção das curvas $I \times V$	45
Figura 3.14	Curvas $I \times V$ obtidas para dispositivos com o DO-PPV (39)	46
Figura 3.15	OLED e fotodetector utilizados para as medidas de eficiência	47
Figura 3.16	Fórmulas estruturais de PEDOT-PSS (54) e de Alq ₃ (55)	48
Figura 3.17	OLED aceso preparado com um filme de MEH-PPV (38)	48
Figura 3.18	Curvas de luminância ($L \times V$) obtidas para LEDs de MEH-PPV e DO-PPV	49
Figura 3.19	Escala de luminância e alguns exemplos	50
Figura 3.20	Curvas de eficiência quântica ($\eta_L \times J$) obtidas por LEDs de MEH-PPV e DO-PPV	51
Figura 3.21	Curvas de luminância ($L \times V$) e curvas de eficiência quântica ($\eta_L \times J$) obtidas para LEDs de MEH-PPV e DO-PPV	52
Figura 3.22	Respostas de três sensores de MO-PPV (37) ..	54

Figura 3.23	Respostas dos sensores confeccionados com MEH-PPV (38) e DO-PPV (39)	55
Figura 3.24	Resposta dos sensores de MO-PPV (37) e DO-PPV (39) em relação à exposição a hexano, tolueno e <i>p</i> -xileno	56
Figura 3.25	Localização dos pontos R_1 , R_2 e R_3 em respostas de sensores de gases	57
Figura 3.26	Gráfico recuperação relativa (R_b) x resposta relativa (R_a) para sensores de DO-PPV (39)	58
Figura 3.27	Forma de calcular Δt_1	58
Figura 3.28	Gráfico de R_a x Δt_1 obtido para sensores de DO-PPV (39)	59
Figura 3.29	Gráficos de R_a x Δt_1 para sensores de MO-PPV (37) e MEH-PPV (38), respectivamente	60
 Capítulo 5		
Figura 5.1	Cela empregada no ensaio de voltametria cíclica	67
Figura 5.2	Cela empregada nas eletrólises potencioestáticas	68
Figura 5.3	Filme de MO-PPV obtido da fração solúvel sobre um logotipo	79
Figura 5.4	Cadinhos e máscara com os dispositivos para construção dos LEDs	83
Figura 5.5	LEDs encapsulados	83

Índice de tabelas

Página

Capítulo 1

Tabela 1.1	Grau de polimerização de alguns PPVs alcoxilados	4
-------------------	--	---

Capítulo 3

Tabela 3.1	Bandas no UV/VIS e E_{gap} obtidos dos espectros dos polímeros 37 a 39	33
Tabela 3.2	Valores das energias de HOMO, LUMO, E_{gap} , AE e PI dos polímeros 37 a 39	38
Tabela 3.3	Dados obtidos a partir de ensaios de SEC	40
Tabela 3.4	Grau de polimerização obtida por diferentes rotas sintéticas	41
Tabela 3.5	Massas molares e polidispersões obtidas pelos métodos de Gilch e eletroquímico	42
Tabela 3.6	Espessuras dos filmes de MEH-PPV (38) nos dispositivos construídos para medidas de $I \times V$	45
Tabela 3.7	Custo dos produtos na obtenção do MO-PPV (37)	61
Tabela 3.8	Custo dos produtos na obtenção do MEH-PPV (38)	
Tabela 3.9	Custo dos produtos na obtenção do DO-PPV (39)	62

Resumo

O presente trabalho envolveu a eletrossíntese de três polímeros da família dos poli(*p*-fenilenovinileno)s, PPVs, apresentando como substituintes grupos alcóxi de cadeia longa. Esses polímeros foram caracterizados espectroscopicamente (RMN de ^1H , IV e UV/VIS), termicamente (TG), por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), eletronicamente por voltametria cíclica e eletricamente por meio de curvas $I \times V$ em dispositivos do tipo sanduíche (metal/polímero/metal). Os polímeros foram utilizados na construção de sensores de gases para avaliação da capacidade sensitiva a vapores orgânicos, mostrando-se promissores para utilização em narizes eletrônicos. Construíram-se, também, dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs) com utilização desses polímeros como camada ativa, no intuito de se conhecer sua aplicabilidade em dispositivos optoeletrônicos. Para tal, foram feitas determinações de luminância e de eficiência quântica de luminância dos OLEDs construídos. Os dispositivos do tipo sanduíche, os OLEDs e as medidas correspondentes foram realizados em Curitiba, em colaboração com o Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen, líder do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

Abstract

The present work describes the electrosynthesis of three polymers of the poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) family, having at least one long chain alkoxy group as substituent. These polymers were characterized by spectroscopic analyses (¹H NMR, IR and UV-Vis), thermogravimetry (TG), size exclusion chromatography (SEC), cyclic voltammetry and electrically by current vs. potential plots obtained from metal/polymer/metal sandwich devices. The polymers were tested as active layers in gas sensors for organic vapour analyses aimed for future use in electronic noses. The same polymers were also employed in organic light emitting diodes (OLEDs) in which the luminance and the luminance quantum efficiency were measured. Both the sandwich devices and the OLEDs were made in Curitiba with the collaboration of Prof. Ivo Hümmelgen, head of the Group of Organic Optoelectronic Devices at the Physics Department of the Federal University of Paraná (UFPR).

Abreviaturas

AE	Afinidade eletrônica
Alq ₃	Tris(8-hidroxiquinolina alumínio)
ANN	Artificial neural network (rede neural artificial)
DB-PPV	Poli(2,5-dibutóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno)
DO-PPV	Poli(2,5-dioctilóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno)
DSB	1,4-distirilbenzeno
E _{gap}	Energia da lacuna proibida
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
GP	Grau de Polimerização
HOMO	Highest occupied molecular orbital (orbital molecular ocupado de maior energia)
IR	Infravermelho
ITO	Óxido de estanho e índio
LED	Light emitting diode (diodo emissor de luz)
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (orbital molecular não-ocupado de menor energia)
MEH-PPV	Poli[2-metóxi-5-(2-etil-hexilóxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno]
MO-PPV	Poli(2-metóxi-5-octilóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno)
NBS	<i>N</i> -Bromossuccinimida
OLEDs	Organic light emitting diodes (diodos emissores de luz orgânicos)
PCA	Principal component analysis (análise do componente principal)
PCMEH-PPV	Poli[<i>N</i> -etilhexil-3,6-carbazolvinileno- <i>alt</i> -2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno]
PEDOT-PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato)

PFMEH-PPV	Poli[9,9- <i>n</i> -dihexil-2,7-fluorenodil-vinileno- <i>alt</i> -2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno]
PI	Potencial de ionização
PIB	Poli(isobutano)
PPP	Poli(<i>p</i> -fenileno)
PPT	Poli(<i>p</i> -fenilenotiofeno)
PPV	Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)
SEC	Size exclusion chromatography (cromatografia por exclusão de tamanho)
S _N 2	Substituição nucleofílica bimolecular
TG	Termogravimetria
ThV	Poli(2,5-tienilenovinileno)
UV/VIS	Ultravioleta-visível

Métodos de síntese de PPVs alcoxilados e aplicação em optoeletrônica e sensores de gases

1.1 Introdução

Os últimos anos vêm sendo marcados por grande crescimento na pesquisa de polímeros e oligômeros orgânicos conjugados, os quais apresentam propriedades eletrônicas e ópticas que viabilizam aplicações diversas¹. Vários polímeros (Figura 1.1) apresentam essas características, como o poli(*p*-fenileno) (PPP) (**1**), o poli(*p*-fenilenotiofeno) (PPT) (**2**), o poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) (**3**) e muitos outros.

Figura 1.1: Polímeros orgânicos conjugados

Dentre os PPVs, obtiveram maior destaque aqueles com substituintes laterais no anel fenilênico: são solúveis, podem ser facilmente processados e, ainda, apresentam boas propriedades

¹ *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa, Ed.; Academic Press, San Diego, 2001, Vol.8 - 10.

mecânicas. Dos mais diversos tipos de substituintes possíveis, os grupos alcóxi estão entre os mais utilizados. Este capítulo trata das possíveis formas de preparação de PPVs alcoxilados e de suas principais aplicações.

1.2 Síntese via reação de Wittig

A reação de Wittig recebeu esse nome pelo fato de ter sido o químico alemão George F. K. Wittig (1897-1987) quem mostrou pela primeira vez a síntese de um alceno² (Esquema 1.1), por meio da reação de um composto carbonílico (**4**) com uma fosforana (**5**).

Esquema 1.1

Em trabalho publicado em 1960³, os autores verificaram que a reação de Wittig seria um bom método para a preparação de polímeros (Figura 1.2) como o poli-*p*-xililideno (**6**) e o poli-*m*-xililideno (**7**). O produto (**6**), por exemplo, foi obtido como decâmero empregando-se um sal de bisfosfônio aromático, o *p*-xilileno-bis-(cloreto de trifenilfosfônio) (**8**) e um composto aromático bis-carbonílico, o tereftalaldeído (**9**), conforme mostrado no Esquema 1.2.

² Wittig, G.; Schöllkopf, U. Über Triphenyl-phosphin-methylene als olefinbildende Reagenzien *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318-1330; *Chem. Abstr.* **1955**, *49*, 13926.

Figura 1.2: Polímeros obtidos pela reação de Wittig

Esquema 1.2

Com a obtenção de oligômeros de PPV por esse método, verificou-se baixo grau de polimerização (entre 3 e 9)⁴. No entanto, quando cadeias laterais no anel fenilênico (como grupos alcóxi) estavam presentes, aumentava-se a solubilidade do polímero formado e com isso o grau de polimerização, como mostrado na Tabela 1.1.

³ McDonald, R. N.; Campbell, T. W. The Wittig reaction as a polymerization method. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4669-4671.

⁴ Gruber, J.; Li, R.W.C.; Hümmelgen, I. A. Synthesis, Properties, and Applications of Poly(*p*-phenylene vinylene)s. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa, Ed.; Academic Press, San Diego, 2001, Vol.8, pp. 163-184.

Tabela 1.1: Grau de polimerização de alguns PPVs alcóxilados

$R' = \text{OMe}; R'' = 2\text{-etil-hexilóxi}$ $R' = R'' = \text{OC}_8\text{H}_{17}$ $R' = R'' = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	GP
		1110
		217
		121

Pela reação de Wittig, ainda se pode observar a presença de mistura de produtos de configuração *cis* e *trans* das ligações duplas do PPV. Fatores como a natureza do substituinte, o solvente utilizado e a presença de sais podem favorecer um caminho específico. A configuração *all-trans* é possível de se obter por meio de reações de isomerização por aquecimento a 200-300 °C ou por aquecimento mais brando com iodo em um solvente apropriado.

A introdução de cadeias laterais no anel fenilênico do PPV pode alterar as propriedades eletrônicas e mecânicas do polímero. A substituição no anel fenilênico por dois grupos alcóxi, por exemplo, reduz a energia da lacuna proibida (E_{gap}) do HOMO-LUMO do polímero em cerca de 0,3 – 0,4 eV e facilita a solubilidade e a formação de filmes⁵.

O método de Wittig é muito utilizado quando o objetivo é a preparação de oligômeros de PPVs dialcoxilados baseados nos derivados de 1,4-distirilbenzeno (DSB), como **10** e **11**, por exemplo, mostrados na Figura 1.3, sintetizados para análise do comportamento fotofísico. A obtenção de oligômeros bem definidos é importante, visto que muitas vezes são necessárias uma distribuição relativamente uniforme de massas molares e a não presença de blocos com diferentes

⁵ Barashkov, N. N.; Guerrero, D. J.; Olivos, H. J.; Ferraris, J. P. Synthesis and optical properties of oligo- and poly(2,5-dialkoxy-1,4-*para*-phenylenevinylene)s. *Synth. Met.* **1995**, 75, 153-160.

comprimentos de conjugação efetiva, pois podem complicar a investigação de propriedades ópticas.

$R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$ (**10a**)

$R_1 = R_2 = \text{OC}_8\text{H}_{17}$ (**10b**)

$R_1 = R_2 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ (**10c**)

$R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = 2\text{-etilhexiloxi}$ (**10 e 11**)

Figura 1.3: Alguns oligômeros obtidos pelo método de Wittig

Além de oligômeros, também copolímeros de PPVs alcoxilados foram obtidos por esse método. O estudo de copolímeros de PPVs alcoxilados é importante, na medida em que as propriedades de um polímero podem ser melhoradas com a introdução de um outro mero. É o que pode ser verificado, por exemplo, no estudo de PPVs alcoxilados contendo grupo carbazol ou fluoreno⁶. Os fluorenos têm alta eficiência luminescente em solução, porém apresentam alta voltagem de operação em diodos emissores de luz, pouca processabilidade e propriedades mecânicas ruins. Assim, na síntese de PPVs alcoxilados, podem ser introduzidos grupos como o fluoreno para se ter alta eficiência na emissão de luz azul e ainda serem mantidas as propriedades mecânicas oferecidas pelos PPVs. Exemplos desse tipo de copolímero podem ser

⁶ Ahn, T.; Song, S. Y.; Shim, H. K. Highly photoluminescent and blue-green electroluminescent polymers: new silyl- and alkoxy-substituted poly(*p*-phenylenevinylene) related copolymers containing carbazole or fluorine groups. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6764-6771.

verificados na Figura 1.4, em que a estrutura **12** corresponde ao copolímero de PCMEH-PPV (carbazol e dialcóxi) e a estrutura **13**, a PFMEH-PPV (fluoreno e dialcóxi).

Figura 1.4: Copolímeros obtidos pelo método de Wittig

A reação de Wittig tem uma variação chamada reação de Wittig-Horner, que consiste na reação de uma dicetona com um fosfonato (Esquema 1.3). Entre as vantagens dessa variação estão o custo mais baixo dos materiais de partida, maior reatividade da ilida e o fato de o produto final ser facilmente separável do material polimérico. Essa variação, juntamente com o método de Wittig, foi utilizada para a obtenção de PPVs alcoxilados de configurações *meta* e *para*, que exibem alta fotoluminescência⁷, como os representados na Figura 1.5. O polímero **14** foi sintetizado por meio da reação de Wittig, obtendo-se quantidades significativas de cadeias tanto de configuração *cis* como de *trans*. Já o polímero **15** foi preparado pela reação de Wittig-Horner, sendo a configuração obtida quase exclusivamente *trans* (>95%).

⁷ Schlick, H.; Stelzer, F.; Meghdali, F.; Leising, G. Synthesis and optical characterization of new highly luminescent poly(*m,p*-phenylenevinylene) derivatives. *Synth. Met.* **2001**, 119, 529-530.

Esquema 1.3

Figura 1.5: Polímeros obtidos pelas reações de Wittig e Wittig-Horner

A reação de Wittig também pode ser utilizada na síntese de PPVs com espaçadores dentro da cadeia polimérica. Os espaçadores são utilizados para garantir solubilidade, formação de filmes, alta fluorescência e condutividade iônica⁸. Além disso, podem controlar o comprimento da conjugação na cadeia polimérica fazendo com que o polímero apresente eletroluminescência⁹. Exemplos desse tipo de aplicação podem ser observados nos PPVs da Figura 1.6: no polímero **16**, os espaçadores são os vários grupos CH_2 ; no polímero **17**, as unidades OCH_2CH_2 do éter coroa.

⁸ Sun, Q.; Wang, H.; Yang, C.; Li, Y. Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 800-806.

⁹ Cumming, W.; Gaudiana, R. A.; Hutchinson, K.; Kolb, E.; Ingwall, R.; Mehta, P.; Minns, R. A.; Petersen, C. P.; Waldman, D. Control of chromophore length in electroluminescent polymers. Part II. Mainchain polymers. *J. M. S. – Pure Appl. Chem.* **1996**, *A33*, 1301-1316.

Figura 1.6: PPVs com espaçadores

1.3 Síntese pelo método de Wessling-Zimmerman

O método mais usado atualmente para a síntese de PPVs utiliza a rota do precursor solúvel, pois com ele é possível obter boa qualidade de filmes de polímeros e copolímeros com elevada massa molar. Esse método foi desenvolvido por Wessling¹⁰ e Zimmerman¹¹ e se baseia no tratamento de um sal de sulfônio (**18**) com base, gerando um precursor polimérico solúvel (**19**), que pode ser depositado na forma de um filme fino, seja por *casting* ou por *spin coating*, e por fim convertido, termicamente ou pela ação de uma base, no PPV desejado (Esquema 1.4).

Esquema 1.4

¹⁰ Wessling, R. A. The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* **1985**, 72, 55-66.

¹¹ Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G. U.S. Patents 3.401.152. **1968**; 3.404.132. **1968**; 3.532.643. **1970**; 3.706.677. **1972**.

O mecanismo dessa reação é mostrado no Esquema 1.5. Trata-se de dois passos reversíveis, envolvendo a desprotonação do sal de sulfônio pela base, seguida da eliminação 1,6 de sulfeto. O quinodimetano formado (**20**) tem caráter de dirradical (**21**) e polimeriza espontaneamente de forma irreversível.

Esquema 1.5

Para a conversão térmica ao PPV, o filme do precursor polimérico é aquecido sob pressão reduzida ou atmosfera inerte. Entre as desvantagens desse método está, além de seu baixo rendimento, a necessidade de baixa pressão e de altas temperaturas. Tais fatores aumentam o custo de obtenção dos produtos.

O PPV não substituído (**3**) pode ser obtido tanto a partir do precursor polimérico **22** como do precursor com o grupo metóxi **23**¹² (Esquema 1.6), em que o precursor **22** converte-se ao PPV por

¹² Burn, P. L.; Kraft, A.; Baigent, D. R.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Jackson, R. W. Chemical tuning of the electronic properties of poly(*p*-phenylenevinylene)-based copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10117-10124.

eliminação do grupo sulfônio (na forma de sulfeto) por tratamento térmico, e a conversão do precursor **23** requer a eliminação do grupo metóxi (na forma de metanol) por aquecimento e tratamento com ácido.

Esquema 1.6

O método de Wessling e Zimmerman permite obter PPVs e copolímeros com cadeias poliméricas orientadas por meio do estiramento uniaxial do filme do precursor polimérico, antes do processo de eliminação térmica final, o que possibilita um aumento da condutividade ao longo da cadeia dopada¹³. A capacidade de estiramento do filme do precursor polimérico depende da estrutura do polímero.

Outros polímeros obtidos por esse método são mostrados na Figura 1.7. São dois exemplos de copolímeros de PPVs, de 2-metóxi-5-metiltio-1,4-fenilenovinileno com PPV substituído (**24**) e não substituído (**25**), e o copolímero **26** com o poli(2-metóxi-1,4-fenilenovinileno) e o PPV não substituído¹⁴. Esses copolímeros foram sintetizados com a

¹³ Jin, J. I.; Park, C. K.; Ku, H. K. Synthesis and electroconductivities of poly(2-methoxy-5-methylthio-1,4-phenylene vinylene) and copolymers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1991**, 29, 93-100.

¹⁴ Shim, H. K.; Hwang, D. H.; Lee, J. I.; Lee, K. S. Synthesis, electrical and optical properties of asymmetrically monoalkoxy-substituted PPV derivatives. *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 908-913.

finalidade de se obter filmes que possam ser estirados para a produção de polímeros com alta condutividade.

Figura 1.7: Copolímeros obtidos pela rota de Wessling

O polímero **25** (Figura 1.7) também é um exemplo de PPV que pode gerar materiais altamente estáveis e com propriedades optoeletrônicas devido ao dipolo *push-pull*¹⁵ dos grupos doadores e receptores de elétrons, incorporados às cadeias laterais. Temos então, o grupo sulfanil como um receptor de elétrons, e o grupo metóxi como um grupo doador de elétrons¹⁶.

Esses grupos doadores e receptores de elétrons diminuem o comprimento da conjugação efetiva. É o que ocorre, por exemplo, com oligômeros de PPV substituídos, nos quais a presença desses grupos propicia uma conjugação efetiva de 5 a 6 unidades¹⁷, em vez das 8 a 10 dos PPVs não substituídos. Isso ocorre devido à fraca interação eletrônica entre as partes olefínicas e aromáticas.

¹⁵ Hwang, D. H.; Lee, J. I.; Shim, H. K.; Hwang, W. Y.; Kim, J. J.; Jin, J. I. Synthesis of poly[(2-(2-(4-cyanophenyl)ethenyl)-5-methoxy-1,4-phenylene)vinylene] and poly(1,4-phenylenevinylene) Copolymers: electrical and the second- and third-order nonlinear optical properties. *Macromolecules*, **1994**, 27, 6000-6006.

¹⁶ Yoon, C. B.; Shim, H. K. The substitution effects of donor and acceptor on properties of poly(1,4-phenylenevinylene) derivatives. Synthesis of poly(2-methoxy-5-methylsulfinyl-1,4-phenylenevinylene) and its copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3689-3696.

¹⁷ *Olefinic-Aromatic Structures. In Electronic Materials: The Oligomers Approach*, Müllen, K.; Wegner, G., Eds., Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

Outros exemplos de polímeros alcoxilados obtidos pela rota do precursor solúvel podem ser vistos na Figura 1.8.

Figura 1.8: Polímeros obtidos pela rota de Wessling

1.4 Síntese pelo método de Gilch

Em 1966, Gilch e Wheelwright¹⁸ desenvolveram um novo método para a polimerização de derivados de α,α' -dicloro-*p*-xileno (**27**), utilizando-se uma base. Esse método, conforme mostrado no Esquema 1.7, envolve uma eliminação-1,6 de H^+ e Cl^- , levando à formação do intermediário quinodimetano (**28**), que em seguida forma o poli(α -cloro-*p*-xilileno) (**29**) espontaneamente, o qual, por meio de excesso de base, sofre uma eliminação-1,2 de H^+ e Cl^- e forma o PPV (**3**) correspondente.

¹⁸ Gilch, H. G.; Wheelwright, W. L. Polymerization of α -halogenated *p*-xylenes with base. *J. Polym. Sci: Part A-1* **1966**, 4, 1337-1349.

Esquema 1.7

Esse método é muito usado: além de ser realizado em condições suaves, são obtidos polímeros com elevadas massas molares, consistindo as cadeias principalmente de unidades vinilênicas de configuração *trans*. Com esse método, porém, não se tem um controle para a obtenção de massas molares definidas. Além disso, durante o processo de polimerização pode ocorrer, dependendo de fatores como a concentração da base, a formação de gel ou microgel, o que leva à perda da solubilidade do produto¹⁹.

Exemplos de polímeros obtidos pela rota de Gilch podem ser vistos na Figura 1.9. O primeiro (**30**) foi sintetizado para fins de estudo do mecanismo dessa reação²⁰ e dos defeitos que a polimerização por Gilch pode causar na cadeia polimérica²¹. Já o segundo polímero (**31**), copolímero de poli[2-metóxi-5-(2-etil-1-hexilóxi)-*p*-fenilenovinileno] (MEH-PV) e poli(2,5-tienilenovinileno) (ThV)²², foi sintetizado com o

¹⁹ Yin, C.; Yang, C. Z. Kinetic model for the gelation process in the synthesis of soluble poly(*p*-phenylene vinylene) derivatives via Gilch route. *Synth. Met.* **2001**, *118*, 75-79.

²⁰ Hontis, L.; Vrindts, V.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Gelan, J. The Gilch polymerization towards $\text{OC}_{10}\text{C}_{10}$ -PPV: indications for a radical mechanism. *Polymer* **2001**, *42*, 5793-5796.

²¹ Becker, H.; Spreitzer, H.; Ibrom, K.; Kreuder, W. New insights into the microstructure of Gilch-polymerized PPVs. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4925-4932.

²² Hou, J.; Yang, C.; Qiao, J.; Li, Y. Synthesis and photovoltaic properties of copolymers of 2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene and 2,5-thienylene-vinylene. *Synth. Met.* **2005**, *150*, 297-304.

objetivo de se obter um copolímero aleatório para fins de caracterização e para se estabelecer uma comparação com as propriedades de seus homopolímeros. O seguinte copolímero de 2,5-dibutóxi-PPV (DB-PPV) com MEH-PPV (**32**)²³ foi sintetizado a fim de melhorar a solubilidade, pois o DB-PPV sozinho não é solúvel em muitos solventes, o que dificulta a formação de filmes.

Figura 1.9: Polímeros obtidos via método de Gilch

1.5 Síntese por via eletroquímica

Nessa rota sintética, o PPV é obtido pela redução de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno ou de seus derivados (**33**), em solvente aprótico, sobre catodo de mercúrio²⁴. O mecanismo^{25,26} desse tipo de polimerização envolve, em uma primeira redução, a formação de um

²³ Xu, D. H.; Deng, Z. B.; Xu, Y.; Xiao, J.; Liang, C. J.; Zhao, H. Y.; Lui, Z. P. PL and EL properties of a new kind of copolymer DBPPV-co-MEHPV. *Mater. Sci. Eng., B* **2005**, *122*, 179-183.

²⁴ Utley, J. H. P.; Gruber, J. Electrochemical synthesis of poly(*p*-xylylenes) (PPXs) and poly(*p*-phenylene vinylenes) (PPVs) and the study of xylylene (quinodimethane) intermediates; an underrated approach. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1613-1624.

²⁵ Utley, J. H. P.; Gao, Y.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Muñoz-Escalona, A. An Electrochemical route to poly(*p*-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quinodimethanes - Preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1837-1845.

²⁶ Girina, G. P.; Alpatova, N. M.; Feoktistov, L. G. Specific features of electrochemical reduction of $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xylene at its low concentrations. *Russ. J. Electrochem.* **2006**, *42*, 102-105.

intermediário quinodimetano (**34**), que polimeriza espontaneamente formando o polímero ainda não conjugado (**35**). Por meio de uma segunda etapa de redução, forma-se o PPV correspondente (**36**), conforme pode ser verificado no Esquema 1.8. Com este método também se podem obter copolímeros e *orto*-PPV.

Esquema 1.8

A vantagem da utilização desse método de síntese de polímeros e copolímeros encontra-se na obtenção de produtos solúveis e insolúveis, com substituintes que poderiam não sobreviver a altas temperaturas ou a adições de base, condições requeridas, por exemplo, na utilização do método de Wessling. Além disso, a rota eletroquímica tem como vantagens o baixo custo de obtenção e o alto rendimento. A desvantagem dessa rota é a obtenção de polímeros com grau de polimerização menor, em comparação com outros métodos. Alguns exemplos de PPVs alcóxilados obtidos por esse método podem ser vistos na Figura 1.10.

Figura 1.10: PPVs alcoxilados obtidos pelo método eletroquímico

1.6 Outros métodos de síntese

Existem outros métodos de obtenção de PPVs alcoxilados descritos na literatura. Dentre eles, estão reações de acoplamento de Stille²⁷, Suzuki²⁸ e Heck²⁹, nas quais são empregados como catalisadores paládio, seus sais ou complexos. As vantagens desses métodos incluem o bom rendimento, condições suaves de reação, e formação de pequena quantidade de subprodutos. Exemplos de PPVs alcoxilados obtidos por essas rotas^{30,31} estão mostrados na Figura 1.11.

²⁷ Bao, Z.; Chan, W. K.; Yu, L. Exploration of the Stille coupling reaction for the syntheses of functional polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12426-12435.

²⁸ Koch, F.; Heitz, W. Soluble poly(1,4-phenylenevinylene)s and poly(1,4-phenyleneethynylene)s via Suzuki coupling. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1531-1544.

²⁹ Liu, Y.; Lahti, P. M.; La, F. Synthesis of a regiospecific, soluble poly(2-alkoxy-1,4-phenylenevinylene). *Polymer* **1998**, *39*, 5241-5244.

³⁰ Babudri, F.; Cicco, S. R.; Farinola, G. M.; Naso, F. Synthesis, characterization and properties of a soluble polymer with a poly(phenylenevinylene) structure. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 905-911.

³¹ Babudri, F.; Cicco, S. R.; Chiavarone, L.; Farinola, G. M.; Lopez, L. C.; Naso, F.; Scamarcio, G. Synthesis and optical investigation of low molecular weight alkoxy-substituted poly(*p*-phenylenevinylene)s. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1573-1579.

Figura 1.11: Exemplos de polímeros obtidos por reações de acoplamento de Stille, Suzuki e Heck

1.7 Aplicações

Polímeros condutores orgânicos têm sido largamente estudados por serem alvo de muito interesse. Esse grande interesse é resultado das propriedades por eles apresentadas, tanto elétricas quanto mecânicas, que proporcionam grande aplicabilidade em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos e oferecem fácil manuseio, tanto por sua alta capacidade de formação de filmes quanto por sua elasticidade e flexibilidade, além do baixo custo de obtenção³².

Dentre esses polímeros, os PPVs com grupos alcóxilados na cadeia lateral do anel fenilênico são de muito interesse, visto que esses grupos podem alterar e melhorar as propriedades do material, entre elas a solubilidade, importante para muitas aplicações como, por exemplo, em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), à medida que facilitam a formação de filmes⁴.

³² Melo, C. P. Polímeros condutores, *Ciência Hoje*, **1987**, 6, 38-47.

Muito trabalho tem sido desenvolvido acerca de LEDs³³, dispositivos formados por uma placa de vidro ou plástico transparente, sobre a qual é colocada uma camada de óxido condutor, normalmente óxido de estanho e índio (ITO) ou óxido de estanho dopado com flúor (FTO), servindo como o anodo. Em seguida, colocam-se uma camada de filme fino do polímero e uma outra camada de metal com baixo potencial de ionização, o catodo, que pode ser, por exemplo, cálcio, estrôncio ou bário³⁴. Quando se aplica uma diferença de potencial no dispositivo, há injeção de elétrons pelo catodo e injeção de buracos pelo anodo. A recombinação desses elétrons e buracos pode culminar na emissão de luz ou calor. No Esquema 1.9 (a) está representado um dispositivo com a camada de óxido, a camada do polímero, com seu HOMO e seu LUMO, e a camada de cálcio. Quando a bateria é conectada, Esquema 1.9 (b), vemos que há injeção de elétrons no LUMO e a injeção de buracos no HOMO do polímero. Esses elétrons e esses buracos se recombinaem, fazendo com que, no caso do LED, haja emissão de luz, um dos fatos responsáveis por seu grande interesse.

Esquema 1.9

³³ Benvenho, A. R. V.; Serbena, J. P. M.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; Mello, R. M. Q.; Li, R. W. C.; Cuvero, J. H.; Gruber, J. Efficient organic light-emitting diodes with fluorine-doped tin-oxide anode and electrochemically synthesized sulfonated polyaniline as hole transport layer. *Braz. J. Phys.*, **2005**, *35*, 1016-1019.

³⁴ Cao, Y.; Yu, G.; Parker, I. D.; Heeger, A. J. Ultrathin layer alkaline earth metals as stable electron-injecting electrodes for polymer light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 3618-3623.

A cor da luz emitida pelos LEDs depende da energia da lacuna proibida (E_{gap}), ou seja, da estrutura eletrônica do polímero, que pode ser controlada pela síntese de vários tipos de polímeros. Um exemplo de variações ocasionadas por tipos diferentes de PPVs pode ser dado com um PPV não substituído e seu derivado 2,5-dialcoxilado, o MEH-PPV. Os filmes do PPV sem a cadeia lateral apresentam um E_{gap} de cerca de 2,5 eV, e exibem fotoluminescência e eletroluminescência no verde. Já com o grupo lateral do MEH-PPV, são obtidos polímeros solúveis. Essas cadeias, sendo espécies doadoras de elétrons, fazem com que o E_{gap} seja reduzido para 2,1 eV, produzindo filmes que exibem eletroluminescência entre o vermelho e o laranja³⁵.

Outra aplicação interessante de polímeros como os PPVs, está relacionada com dispositivos denominados narizes eletrônicos. O nariz eletrônico pode ser definido como um conjunto de sensores químicos, que apresentam especificidade parcial a determinados odores, sendo acoplados a um sistema de reconhecimento de padrões³⁶. Em outras palavras, esse conjunto de sensores, quando colocado frente a um determinado vapor, mostra uma resposta, possibilitando, então, a determinação da constituição desse vapor.

O funcionamento de um nariz eletrônico em seu princípio básico pode ser comparado ao do olfato humano, conforme indicado no Esquema 1.10.

³⁵ Braun, D.; Heeger, A. J. Electroluminescence from light-emitting diodes fabricated from conducting polymers. *Thin Solid Films* **1992**, 216, 96-98.

³⁶ Craven, M. A.; Gardner, J. W.; Bartlett, P. N. Electronic noses – development and future prospects. *Trends Anal. Chem.* **1996**, 15, 486-493.

Esquema 1.10

Adaptado da referência [36]

Os tipos de sensores mais conhecidos e mais usados são aqueles que utilizam óxidos de metais semicondutores ou de polímeros condutores, oferecendo esses últimos as vantagens de operar a temperatura ambiente e de obter maior possibilidade de variações estruturais. Um exemplo de sensor de gás é mostrado na Figura 1.12, que consiste de dois eletrodos interdigitados, sobre os quais é aplicada uma camada de filme fino do polímero condutor dopado.

Figura 1.12: Sensor de gás

Quando o sensor é colocado frente ao vapor que se quer determinar, a resposta é dada pela variação da resistência do polímero dopado, conforme a relação:

$$\Delta R_{\text{polim dop}} \propto [\text{vapor}]$$

Uma visão geral do funcionamento do sensor, pode ser vista na Figura 1.13. Inicialmente, o sensor apresenta resistência y_0 até o instante t_{on} . A partir daí, é então colocado em um ambiente com determinada concentração de vapor, sua resposta inicia-se, com aumento na resistência, até o instante em que o sensor é retirado dessa concentração de vapor e a resposta passa a diminuir, retornando ao valor inicial y_0 . Espera-se, idealmente, que vapores diferentes respondam com uma variação de resistência diferente.

Figura 1.13: Representação da resposta de um sensor de gás

Uma resposta real típica desses tipos de sensores pode ser visualizada na Figura 1.14, que corresponde à resposta de sensores

frente a oito tipos diferentes de solventes orgânicos e a água³⁷. Foram utilizados quatro sensores de um mesmo PPV dopado com FeCl_3 , porém com diferentes espessuras do filme depositado. Analisando-se o gráfico obtido, nota-se que os sensores responderam bem aos vapores de acetato de etila, propanol, tolueno e metanol; houve grande diferença de resposta de metanol e etanol, solventes com composição química muito semelhante.

Figura 1.14: Resposta obtida por quatro sensores de gás

O conjunto de sinais dos sensores em um nariz eletrônico funciona como uma impressão digital, que identifica determinado vapor. Pode ser processado por um sistema de reconhecimento de padrões, sendo utilizadas diversas ferramentas computacionais como, por exemplo, rede neural artificial (ANN), análise da função discriminante, análise do componente principal (PCA) etc.

Existem várias formas para ilustrar os sinais do arranjo de sensores. Uma das mais populares é o gráfico polar, conforme pode ser

³⁷ Gruber, J.; Yoshikawa, E. K. C.; Bao, Y.; Geise, H. J. Synthesis of a novel poly(*p*-phenylene-vinylene)derivate and its application in chemiresistive sensors for electronic

observado na Figura 1.15, em que as respostas dos sensores são colocadas radialmente ao redor de um círculo. Na figura estão representadas duas respostas de um nariz polimérico comercial de doze elementos: a primeira corresponde a uma amostra de óleo de canola e, a segunda, a uma amostra de óleo de soja. É possível notar que as repostas obtidas podem ser diferenciadas uma da outra.

Figura 1.15: Uma das formas de representação de resposta de sensores

A importância dos narizes eletrônicos é evidenciada por sua ampla aplicação em diversas áreas: na indústria alimentícia e de bebidas, em química ambiental, odontologia, medicina, veterinária e outras. Assim, ao utilizar um nariz eletrônico é possível, por exemplo: controlar a qualidade dos mais diversos tipos de alimentos³⁸ e bebidas³⁹; controlar a qualidade de água potável⁴⁰ e do ar⁴¹; detectar doenças pelo odor de alguma substância volátil presente no hálito como, por exemplo,

noses with an unusual response to organic vapours. *e-Polymers* **2004**, 14, 1-3.

³⁸ Schaller, E.; Bosset, J. O.; Escher, F. 'Electronic Noses' and their application to food, *FOOD. Sci. Technol. Leb.* **1998**, 31, 304-316.

³⁹ Guadarrama, A.; Fernández, J. A.; Íñiguez, M.; Souto, J.; de Saja, J. A. Array of conducting polymer sensors for the characterisation of wines. *Anal. Chim. Acta* **2000**, 411, 193-200.

⁴⁰ Gardner, J. W.; Shin, H. W.; Hines, E. L.; Dow, C. S. An electronic nose system for monitoring the quality of potable water. *Sens. Actuators, B* **2000**, 69, 336-341.

diabetes (acetona)⁴² e gastrite causada por *Helicobacter pylori* (amônia)⁴³; detectar cetose em vacas leiteiras (acetona)⁴⁴.

⁴¹ Hodgins, D. The development of an electronic 'nose' for industrial and environmental applications. *Sens. Actuators B* **1995**, 26-27, 255-258.

⁴² Ping, W.; Yit, T.; Haibao, X.; Farong, S. A novel method for diabetes diagnosis based on electronic nose. *Biosens. Bioelect.* **1997**, 12, 1031-1036.

⁴³ Pavlou, A. K.; Magan, N.; Sharp, D.; Brown, J.; Barr, H.; Turner, A. P. F. An intelligent rapid odour recognition model in discrimination of *Helicobacter pylori* and other gastroesophageal isolates *in vitro*. *Biosens. Bioelect.* **2000**, 15, 333-342.

⁴⁴ Gardner, J. W.; Shin, H. W.; Hines, E. L. An electronic nose system to diagnose illness. *Sens. Actuators, B* **2000**, 70, 19-24.

Este trabalho tem como objetivos principais:

1. A síntese eletroquímica de três poli(*p*-fenilenovinileno)s dialcoxilados nas posições 2 e 5, possuindo, pelo menos um dos grupos, cadeia longa, a fim de garantir a solubilidade dos polímeros em solventes orgânicos. Os três polímeros, representados na Figura 2.1, são: poli(2-metóxi-5-octilóxi-*p*-fenilenovinileno), MO-PPV (**37**), poli(2-metóxi-5-(2-etil-hexilóxi)-*p*-fenilenovinileno), MEH-PPV (**38**) e poli(2,5-dioctilóxi-*p*-fenilenovinileno), DO-PPV (**39**).
2. A obtenção dos polímeros **37** a **39** com um custo competitivo em relação ao praticado no mercado.
3. A caracterização dos polímeros **37** a **39**, por meio de técnicas espectroscópicas, análises térmicas, cromatografia por exclusão de tamanho, voltametria cíclica e medidas elétricas em dispositivos sanduíche metal/polímero/metal.
4. O estudo da viabilidade de seu emprego em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs).
5. O estudo da viabilidade de seu emprego em sensores de gases quimiorresistivos.

Figura 2.1: Fórmulas estruturais dos polímeros **37** a **39**

Resultados e discussões

3

3.1 Síntese dos polímeros

No Esquema 3.1, são mostradas as rotas sintéticas utilizadas para a preparação dos polímeros **37**, **38** e **39**, com a indicação dos principais reagentes empregados em cada etapa, bem como dos rendimentos correspondentes.

Esquema 3.1

Os éteres **40** e **41** foram preparados a partir de 4-metoxifenol (**42**) e o éter **43** a partir de hidroquinona (**44**), pela reação com o brometo de alquila correspondente, seguindo-se métodos já descritos na

literatura^{1,2}. Como se trata de reações de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), utilizou-se uma base para gerar os fenolatos (nucleófilos) para, em seguida, reagirem com o 1-bromooctano (no caso dos éteres **40** e **43**) e com 1-bromo-2-etil-hexano (no caso do éter **41**). Cabe ressaltar que, na preparação dos compostos **40** e **41**, foi empregado iodeto de potássio, com a finalidade de converter, *in situ*, o brometo de alquila em seu correspondente iodeto (reação de Finkelstein³), mais reativo por possuir melhor grupo de partida.

Para a preparação dos éteres diclorometilados (**45**, **46** e **47**)^{4,5}, usaram-se formalina, ácido clorídrico concentrado e cloreto de hidrogênio gasoso, gerado pela reação entre cloreto de amônio e ácido sulfúrico. Trata-se de uma reação de substituição eletrofílica aromática com formação inicial do álcool primário (**48**) correspondente, conforme ilustrado no Esquema 3.2.

¹ Cumming, W.; Gaudiana, R. A.; Hutchinson, K.; Kolb, E.; Ingwall, R.; Mehta, P.; Minns, R. A.; Petersen, C. P.; Waldman, D. Control of chromophore length in electroluminescent polymers. Part II. Mainchain polymers. *J. M. S.-Pure Appl. Chem.* **1996**, A33, 1301-1316.

² Van Hutten, P. F.; Krasnikov, H. -J.; Brouwer, H. -J.; Hadziionnou, G. Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem. Phys.* **1999**, 241, 139-154.

³ Finkelstein, H. Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden. *Berichte* **1910**, 43, 1528-1532; *Chem. Abstr.* **1910**, 4, 2441.

⁴ Liu, Y.; Yu, G.; Li, Q.; Zhu, D. Synthesis and characterization of new poly(cyanoterephthalylidene)s for light-emitting diodes. *Synth. Met.* **2001**, 122, 401-408.

⁵ Steuerman, D. W.; Star, A.; Narizzano, R.; Choi, H.; Ries, R. S.; Nicolini, C.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. Interactions between Conjugated Polymers and Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106, 3124-3130.

Esquema 3.2

A bromação benzílica dos compostos clorometilados (**45**, **46** e **47**) foi feita utilizando-se *N*-bromosuccinimida (NBS)⁶, na presença de peróxido de benzoíla, calor e luz, pois permite uma reação de substituição radicalar seletiva, evitando-se a bromação do anel benzênico, o que poderia ocorrer com o emprego de bromo.

Cabe ressaltar que os produtos **49** e **50** puderam ser obtidos puros por meio de recristalização de hexano/etanol, fornecendo resultados de análise elementar adequados. Já com o composto **51**, não foi possível uma purificação suficiente para resultar numa análise elementar satisfatória, apesar de várias tentativas. Além de recristalização, uma coluna cromatográfica preparativa foi feita, porém a fração de interesse resultou, provavelmente, na hidrólise do produto, formando o aldeído correspondente.

Uma vez de posse dos precursores poliméricos **49**, **50** e **51**, foram efetuados ensaios de voltametria cíclica a fim de determinar os potenciais de redução a serem utilizados nas eletrólises preparativas dos polímeros **37**, **38** e **39**. Foram observadas quatro ondas catódicas

⁶ Utley, J. H. P.; Gao, Y. P.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Muñoz-Escalona, A. An Electrochemical route to poly(*p*-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quinodimethanes - Preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1837-1845.

irreversíveis em cada voltamograma, sendo as mais negativas em -1,80 (precursor **49**), em -1,90 (precursor **51**) e -1,87 (precursor **50**) V vs. Ag/AgBr. A Figura 3.1 ilustra, como exemplo, o voltamograma cíclico obtido para o precursor **49**. Possivelmente, cada onda catódica observada corresponde ao ganho de um elétron e à saída de um íon haleto.

Figura 3.1: Voltamograma cíclico do precursor **49**

Reduções catódicas dos substratos **49**, **50** e **51**, conduzidas nos potenciais correspondentes às ondas mais negativas observadas nas voltametrias, levaram à formação dos polímeros desejados **37**, **38** e **39** em bons rendimentos. O mecanismo dessas eletrólises (Esquema 3.3) envolve a formação de um intermediário quinodimetano (**52**), que polimeriza espontaneamente nas condições do experimento, originando

um polímero não conjugado (**53**) que, por meio de uma segunda redução, produz o PPV correspondente (**36**).

Esquema 3.3

X = Cl ou Br

R = substituinte genérico

3.2 Caracterização dos polímeros

3.2.1 Infravermelho

Os espectros no infravermelho (Figuras 3.2 a 3.4) apresentaram as bandas esperadas para as estruturas dos três polímeros:

- Estiramento de ligações C(sp²)-H como ombro ao redor de 3040 cm⁻¹;
- Estiramento de ligações C(sp³)-H dos grupos laterais ao redor de 2850 e 2950 cm⁻¹;
- Estiramento de ligações C=C do anel fenilênico e do grupo vinilênico ao redor de 1500 e 1465 cm⁻¹;
- Estiramento assimétrico e simétrico de ligações C-O-C em ≈ 1200 e em ≈ 1040 cm⁻¹, respectivamente;
- Deformação angular em grupos HC=CH com configuração *trans* ao redor de 970 cm⁻¹ (visível apenas no espectro da Figura 3.3).

Figura 3.2: Espectro no infravermelho de MO-PPV

Figura 3.3: Espectro no infravermelho de MEH-PPV

Figura 3.4: Espectro no infravermelho de DO-PPV

3.2.2 UV/VIS e Fotoluminescência

Nos espectros de UV/VIS dos polímeros (Figura 3.5) observaram-se as três bandas características de PPV⁷, que correspondem a transições $\pi - \pi^*$, $\pi_{\text{delocalizado}} a \pi^*_{\text{localizado}}$ e $\pi_{\text{localizado}} a \pi^*_{\text{delocalizado}}$ e $\pi - \pi^*$ dos elétrons do anel fenilênico isolado, cujos valores obtidos estão na Tabela 3.1. As energias da lacuna proibida (E_{gap}) foram estimadas em 542 nm (2,3 eV) para o polímero **37**, em 530 nm (2,3 eV) para o polímero **38** e em 460 nm (2,7 eV) para o polímero **39**.

⁷ Bradley, D. D. C. Precursor-route to poly(*p*-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, 20, 1389-1410.

Figura 3.5: Espectros de UV/VIS dos polímeros **37** a **39**

Polímero	π - π^* do sistema conjugado (eV) ^(a)	$\pi_{\text{delocalizado}}-\pi^*_{\text{localizado}}$ $\pi_{\text{localizado}}-\pi^*_{\text{delocalizado}}$ (eV) ^(a)	π - π^* do anel aromático isolado (eV) ^(a)	E_{gap} (eV) ^(a)
37	3,9	5,2	6,3	2,3
38	3,9	5,2	6,0	2,3
39	4,1	5,3	6,5	2,7

^(a) $E = 1239,6/\lambda$ (nm)

Tabela 3.1: Bandas no UV/VIS e E_{gap} obtidos dos espectros dos polímeros **37** a **39**

Em polímeros como o PPV, a energia da lacuna proibida (E_{gap}) pode variar entre 1,0 e 3,5 eV⁸. Provavelmente, a semelhança entre as estruturas dos polímeros pode estar relacionada com seus E_{gap} , visto que, para os polímeros **37** e **38**, foram obtidos os mesmos valores, e para o polímero **39**, que tem uma cadeia lateral maior, obteve-se um E_{gap} 0,4 eV maior.

⁸ Salaneck, W. R.; Brédas, J. L. Conjugated Polymers. *Solid State Commun.* **1994**, 92, 31-36.

O E_{gap} do MEH-PPV (**38**) já foi estimado entre 2,1 eV⁹ e 2,45 eV¹⁰, e do MO-PPV (**37**) em 2,13 eV¹¹, valores muito próximos aos obtidos neste trabalho. Isso pode ser um indicativo de que os comprimentos médios de conjugação dos polímeros obtidos pelo método eletroquímico sejam muito próximos daqueles dos mesmos polímeros obtidos por outros métodos. De modo geral, quanto menor o E_{gap} de um polímero, maior é o comprimento médio de conjugação.

O espectro de emissão de polímeros também é muito importante pois pode indicar seu uso potencial em diodos emissores de luz. Conforme mostrado na Figura 3.6, quando excitado a 350 nm, a emissão do polímero **37** ocorre em aproximadamente 515 nm, a do polímero **38** em 545 nm e a do polímero **39** em 498 nm. Grupos laterais, que diferem pouco em sua natureza, influenciam pouco no espectro de emissão¹².

⁹ Bozano, L.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Malliaras, G. G.; Brock, P. J. Temperature- and field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1132-1134.

¹⁰ Chambers, D. K.; Karanam, S.; Qi, D.; Selmic, S.; Iosovyj, Y. B.; Rosa, L. G.; Dowben, P. A. The electronic structure of oriented poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene). *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 483-488.

¹¹ Li, X.; Zhang, Y.; Yang, R.; Huang, J.; Yang, W.; Cao, Y. Novel saturated red-emitting poly(*p*-phenylenevinylene) copolymers with narrow-band-gap units of 2,1,3-benzothiadiazole synthesized by a palladium-catalyzed Stille coupling reaction. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2325-2336.

¹² Trad, H.; Ltaief, A.; Majdoub, M.; Bouazizi, A.; Davenas, J. Effect of the side chain length on the optical and electrical properties of soluble PPV derivatives. *Mater. Sci. Eng., C* **2006**, *26*, 340-343.

Figura 3.6: Espectro de fluorescência dos polímeros **37** a **39**

Na Figura 3.7 estão representados juntamente os espectros de absorção e emissão dos polímeros estudados.

Figura 3.7: Espectros de absorção e de emissão dos polímeros **37** a **39**

3.2.3 Voltametria cíclica dos polímeros

A partir de ensaios de voltametria cíclica dos polímeros, foi possível estimar os valores do potencial de ionização (PI) e da energia

do HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), que corresponde ao início da onda anódica (E'_{ox}) observada no voltamograma de cada um deles. Esses valores foram corrigidos¹³ em função do potencial do eletrodo padrão de hidrogênio (4,4 eV), considerando-se energia do nível de vácuo como sendo zero ($E_{vac} = 0$). Assim,

$$PI \approx E'_{ox} + E_{Ref.}$$

$$E_{Ref} \approx E_{vac} + 4,4 \text{ eV}$$

$$PI \approx E'_{ox} + E_{vac} + 4,4 \text{ eV}$$

$$E_{HOMO} = E_{vac} - PI$$

Figura 3.8: Voltametria cíclica do polímero **37**

¹³ Micaroni, L.; Nart, F. C.; Hümmelgen, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, 7, 55-59.

Figura 3.9: Voltamogramas dos polímeros **38** e **39**

Com os valores de HOMO e *PI* obtidos com base nos voltamogramas e as energias da lacuna proibida (E_{gap}) determinadas a partir dos espectros de UV/VIS, foi possível estimar o valor de LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e da afinidade eletrônica (*AE*) e construir diagramas de energia para cada um dos polímeros, conforme pode ser visualizado no Esquema 3.4, a título de exemplo, para o polímero **37**.

Esquema 3.4

Na Tabela 3.2, encontram-se reunidos os valores desses parâmetros para os três polímeros estudados. A obtenção desses dados é de grande importância quando se pretende utilizar os polímeros em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Polímero	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_{gap} (eV)	Afinidade eletrônica (AE) (eV)	Potencial de ionização (PI) (eV)
37	-5,0	-2,7	2,3	2,7	5,0
38	-5,0	-2,7	2,3	2,7	5,0
39	-5,2	-2,5	2,7	2,5	5,2

Tabela 3.2: Valores das energias de HOMO, LUMO, E_{gap} , AE e PI dos polímeros **37** a **39**

3.2.4 Análise Térmica

A caracterização térmica dos polímeros por termogravimetria (TG) permite conhecer sua estabilidade térmica, importante para aplicações que envolvem o aquecimento do material, como por exemplo, diodos emissores de luz (efeito Joule).

Pelas curvas de TG (Figura 3.10), é possível verificar que os três polímeros estudados são estáveis até aproximadamente 200 °C, em atmosfera de nitrogênio, com perdas de massa inferiores a 5%, atribuídas a evaporação de umidade, restos de solventes ou pequenos oligômeros. O polímero **37** é estável até aproximadamente 250 °C, o polímero **38** até 215 °C e o polímero **39** até 190 °C, sendo as massas residuais, a 900 °C, de 12%, 15% e 4%, respectivamente.

Figura 3.10: Curvas TG obtidas em atmosfera de N_2 para os três polímeros

É possível verificar, portanto, que o polímero mais estável, nas condições do experimento, é o **37**. A massa residual relativamente alta, apesar da temperatura de 900 °C, pode ser explicada pelo fato de os polímeros terem sido submetidos a uma atmosfera de nitrogênio e não de ar, o que deve ter impossibilitado sua degradação por combustão total.

3.2.5 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Com a cromatografia por exclusão de tamanho, pode-se obter o perfil de distribuição das massas molares das cadeias poliméricas e determinar o grau de polimerização. A Figura 3.11 ilustra as curvas registradas e a Tabela 3.3 reúne os resultados obtidos para os três

polímeros, sendo M_n a massa molar numérica média, M_w a massa molar ponderal média, M_w/M_n a polidispersão e GP o grau de polimerização.

Figura 3.11: SEC dos polímeros **37** a **39**

Polímero	37	38	39
M_n ($\times 10^3$ g mol ⁻¹)	137	56,7	7,97
M_w ($\times 10^3$ g mol ⁻¹)	166	103	11,1
M_w/M_n	1,21	1,82	1,39
GP	639	396	31

Tabela 3.3: Dados obtidos a partir de ensaios de SEC

Os valores de GP obtidos para os polímeros **37** (639) e **38** (396) revelam que o processo de polimerização eletroquímica foi muito eficiente, no sentido da obtenção de polímeros com massas molares

médias elevadas. Já o valor de GP obtido para o polímero **39** (31) foi, surpreendentemente, bem mais baixo. Aparentemente, não há uma explicação simples para esta diferença, uma vez que a diferença estrutural entre os polímeros é pequena. Como consequência, os polímeros **37** e **38** foram obtidos como sólidos, enquanto o **39** apresentou consistência pastosa.

Esses ensaios de SEC, juntamente com dados da literatura, permitem comparações entre os graus de polimerização ou as massas molares de polímeros obtidos por diversos métodos sintéticos. Um exemplo pode ser visto na Tabela 3.4, na qual constam dados de GP dos polímeros **38** e **39** obtidos pelos métodos de Wittig e eletroquímico. Verifica-se que o primeiro método fornece graus de polimerização bem maiores. Porém, esse método apresenta a desvantagem de formar polímeros de configuração mista *cis* e *trans*.

Polímero	GP pelo método de Wittig ¹⁴	GP pela rota Eletroquímica
38	1110	396
39	217	31

Tabela 3.4: Grau de polimerização obtida por diferentes rotas sintéticas

Outro exemplo (Tabela 3.5) envolve os polímeros **37** e **38** obtidos pelos métodos de Gilch¹⁵ e eletroquímico. Chamam a atenção as baixas polidispersividades (M_w/M_n) dos polímeros obtidos eletroquimicamente, indicando maior homogeneidade na distribuição das massas molares.

¹⁴ Gruber, J.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H.S. Nalwa, Ed.; Academic Press, San Diego, 2001, Vol. 8, pp 163-184.

Cabe ressaltar que a rota de Gilch apresenta a desvantagem de formar, freqüentemente, géis insolúveis, motivo pelo qual são empregados aditivos na etapa de polimerização.

	Gilch		Eletroquímico	
	37	38	37	38
M_n	10.250	47.300	137.000	56.700
M_w	35.900	252.400	166.000	103.000
M_w/M_n	3,50	5,34	1,21	1,82

Tabela 3.5: Massas molares e polidispersões obtidas pelos métodos de Gilch e eletroquímico

3.3 Medidas elétricas

A condutividade (σ) de um polímero depende da densidade de portadores de cargas livres (n_i), da carga do portador (q_i) e da mobilidade dos portadores de carga (μ_i). Para polímeros como os sintetizados neste trabalho, seria importante o cálculo de suas mobilidades, visto que é exatamente essa propriedade que faz esses polímeros serem materiais aplicáveis em dispositivos eletrônicos ou optoeletrônicos.

A mobilidade é definida como a razão entre a velocidade dos portadores de carga e o campo elétrico aplicado¹⁶ e pode ser obtida por meio de curvas $J \times V$ (densidade de corrente por tensão) ou $I \times V$

¹⁵ Chen, Z. -K.; Pan, J. -Q.; Xiao, Y.; Lee, N. H. S.; Chua, S. -J.; Huang, W. Fully soluble poly(*p*-phenylenevinylene)s via propagation control of the polymer chain conjugated lengths. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 98-101.

¹⁶ Lessmann, R. Medindo Mobilidade de Portadores de Carga em Materiais Orgânicos. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFPR, Curitiba, PR, janeiro de 2005.

(corrente por tensão). Essas curvas ajudam na caracterização das propriedades de transporte e injeção de portadores de carga; permitem, com isso, saber de antemão se um polímero possui propriedades para o emprego na construção de dispositivos eletroluminescentes, pois a eficiência desses dispositivos está relacionada com a mobilidade de portadores de carga¹⁷.

As curvas de corrente por tensão são obtidas por meio de medidas em dispositivos do tipo sanduíche, como por exemplo, FTO/PPV/Al. O FTO, sendo óxido de estanho dopado com flúor, funciona como injetor de buracos; o PPV, como camada ativa; o alumínio, como eletrodo injetor de elétrons.

A Figura 3.12 mostra exemplo de uma curva de $I \times V$ obtida com um dispositivo FTO/MEH-PPV(**38**)/Al, evidenciando seu comportamento não-ôhmico (não-linear).

Figura 3.12: Curva $I \times V$ obtida com um dispositivo FTO/MEH-PPV(**38**)/Al

¹⁷ Benvenho, A. R. V. Propriedades de Injeção e Transporte de Portadores de Carga no Poli(1,10-decanodióxi-2-metóxi-1,4-fenileno-1,2-vinileno-3,6-dimetóxi-1,2-vinileno-3-metóxi-1,4-fenileno) Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFPR, Curitiba, PR, fevereiro de 2001.

O processo limitante do transporte de carga é que define o modelo pelo qual se podem explicar as medidas de $J \times V$, pois há fatores limitantes dentro do polímero (mobilidade) e na interface polímero-metal (altura da barreira de injeção). Os modelos mais utilizados para se determinar o transporte de portadores de cargas são aqueles de corrente limitada por injeção termoiônica e corrente limitada por tunelamento, obtidas pela observação do tipo de dependência entre corrente e tensão.

A corrente limitada por injeção termoiônica ocorre em dispositivos, onde a altura da barreira para injeção de portadores é maior que a distribuição energética do material. Sua dependência em relação à tensão pode ser descrita pelo modelo de Richardson-Shottky, construindo-se o gráfico de $\ln(J/F) \times F^{1/2}$, onde J/F é a condutividade ou condutância, J é a densidade de corrente e F é o campo elétrico.

A corrente limitada por tunelamento ocorre quando a barreira de potencial do eletrodo para o material polimérico é alta, e os portadores de carga não têm energia suficiente para transpor essa barreira. A expressão da corrente de tunelamento é dada pela equação desenvolvida por Fowler e Nordheim, pelo gráfico de $\ln(J/F^2) \times (1/F)$, onde o coeficiente angular é proporcional à altura da barreira.

Neste trabalho, as medidas elétricas foram feitas utilizando-se dispositivos com as estruturas níquel/PPV/alumínio, ouro/PPV/alumínio, FTO/PPV/alumínio e níquel/PPV/níquel, sendo MEH-PPV (**38**) e DO-PPV (**39**) os PPVs utilizados. A Figura 3.13 mostra alguns dos dispositivos construídos.

Figura 3.13: Dispositivos construídos para a obtenção das curvas $I \times V$

As medidas das espessuras dos filmes dos dispositivos só foram possíveis com aqueles preparados com MEH-PPV (**38**) (Tabela 3.6). Com DO-PPV (**39**) não houve formação de um filme uniforme e com boa aderência.

Dispositivos	Espessura do filme (nm)
Ni/MEH-PPV(38)/Al	24,2
Au/MEH-PPV(38)/Al	65,6
FTO/MEH-PPV(38)/Al	29,6
Ni/MEH-PPV(38)/Ni	52,8

Tabela 3.6: Espessuras dos filmes de MEH-PPV (**38**) nos dispositivos construídos para medidas de $I \times V$

Com os dispositivos construídos, não foi possível obter curvas de $I \times V$ que se ajustassem a um dos dois modelos de transporte de portadores de carga elétrica. Uma das causas pode estar relacionada com as medidas dos dispositivos com DO-PPV (**39**), que ficaram comprometidas, possivelmente, por não ter se formado o filme polimérico. Isso pode ter ocorrido devido ao baixo grau de polimerização do polímero preparado.

Outro problema que pode interferir nas medidas é a formação de camada de óxido quando determinados metais são expostos ao ar. Isso é difícil de ser controlado, pois os dispositivos são preparados em condições ambientes e ficam expostos à umidade do ar.

A Figura 3.14 mostra as curvas que puderam ser obtidas com os dispositivos de DO-PPV (39), mas que não se ajustaram aos modelos de mobilidade.

Figura 3.14: Curvas $I \times V$ obtidas para dispositivos com o DO-PPV (39)

3.4 Aplicações

3.4.1 Dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs)

Os materiais poliméricos orgânicos proporcionam dispositivos eletroluminescentes que operam com baixa voltagem, são flexíveis e de qualquer forma ou tamanho. São, por essa razão, muito estudados, com o objetivo de se melhorar sua atuação nesse tipo de aplicação,

aumentando-se sua eficiência e seu tempo de vida¹⁸. Para se verificar a potencialidade da utilização de um polímero em um OLED, uma das medidas que se pode fazer é a de sua eficiência (η).

Há vários tipos de eficiência de OLEDs que podem ser determinados, como a eficiência de radiância, eficiência radiante, eficiência de potência, eficiência de luminância, eficiência luminosa, eficiência de potência luminosa¹⁹. A eficiência quântica de luminância (η_L , expressa em cd/A) é a eficiência que se leva em consideração para conferir se um OLED é viável para utilização em *displays*. Essa eficiência é calculada por meio das curvas de $I \times V$ e $L \times V$ (luminância por tensão), obtidas utilizando-se um fotodetector (Figura 3.15), que tem sua curva de resposta (responsividade) dependente do comprimento de onda (λ) da luz incidente.

Figura 3.15: OLED e fotodetector utilizados para as medidas de eficiência

Para o cálculo da eficiência neste trabalho, foram construídos dispositivos eletroluminescentes com os três polímeros, obedecendo à

¹⁸ Benvenho, A. R. V.; Serbena, J. P. M.; Lessmann, R; Hümmelgen, I. A.; Mello, R. M. Q.; Li, R. W. C.; Cuvero, J. H.; Gruber, J. Efficient organic light-emitting diodes with fluorine-doped tin-oxide anode and electrochemically synthesized sulfonated polyaniline as hole transport layer. *Braz. J. Phys.* **2005**, *35*, 1016-1019.

¹⁹ Benvenho, A. R. V. Caracterização elétrica e óptica de novos poli(bifenilenovinileno)s e utilização do poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenileno vinileno) na construção de dispositivos emissores de luz com novas combinações. Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFPR, Curitiba, PR, março de 2005.

seguinte arquitetura: FTO/PEDOT-PSS/Polímero/Alq₃/Ca/Al, onde PEDOT-PSS (**54**) é o injetor de buracos e Alq₃ (**55**) é o injetor de elétrons. Suas fórmulas estruturais estão mostradas na Figura 3.16.

Figura 3.16: Fórmulas estruturais de PEDOT-PSS (**54**) e de Alq₃ (**55**).

Todos os dispositivos emitiram luz verde. A Figura 3.17 mostra o OLED aceso construído com o polímero **38**. Por motivos técnicos, as medidas de eficiência foram feitas apenas com os polímeros **38** e **39**.

Figura 3.17: OLED aceso preparado com um filme de MEH-PPV (**38**)

Para os dispositivos FTO/PEDOT/MEH-PPV(**38**)/Alq₃/Ca/Al, as curvas de luminância ($L \times V$), permitiram alcançar o máximo de luminância de 20 cd/m² a uma tensão de 28 V, conforme pode ser verificado na Figura 3.18. Já para o LED FTO/PEDOT/DO-

PPV(39)/Alq₃/Ca/Al, o valor de luminância foi de $8,0 \times 10^{-2}$ cd/m² a uma tensão de 30 V.

Figura 3.18: Curvas de luminância ($L \times V$) obtidas para LEDs de MEH-PPV e DO-PPV

Com os valores de luminância obtidos, podemos fazer uma comparação, utilizando-se uma escala de luminância em que constam exemplos de valores para algumas situações (Figura 3.19). A tela de um computador tem uma luminância menor que 3×10^2 cd/m² e, uma hora após o pôr-do-sol, fornece uma luminância maior que 3×10^{-1} cd/m², próximo ao valor obtido para o LED de MEH-PPV. Já o LED do DO-PPV forneceu um valor de luminância menor do que o valor correspondente a uma hora após o pôr-do-sol.

Figura 3.19: Escala de luminância e alguns exemplos

Para as curvas de eficiência quântica ($\eta_L \times J$) (Figura 3.20), observa-se um máximo de eficiência de $2,5 \times 10^{-2}$ cd/A a uma densidade de corrente de $3,8 \times 10^{-2}$ A/cm² para os dispositivos de MEH-PPV e $3,0 \times 10^{-4}$ cd/A a $1,0 \times 10^{-2}$ A/cm² para os LEDs preparados com DO-PPV.

Figura 3.20: Curvas de eficiência quântica ($\eta_L \times J$) obtidas por LEDs de MEH-PPV e DO-PPV

Em medida realizada em outra amostra, MEH-PPV forneceu uma luminância de $7,0 \text{ cd/m}^2$ a 25 V e uma eficiência de $3,1 \times 10^{-2} \text{ cd/A}$ a uma densidade de corrente de $1,2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ e DO-PPV forneceu o valor de $4,4 \times 10^{-2} \text{ cd/m}^2$ de luminância a 29 V e uma eficiência de $1,2 \times 10^{-4} \text{ cd/A}$ a $3,5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, conforme pode ser verificado na Figura 3.21. Nas duas medidas feitas, verificou-se que os LEDs de MEH-PPV produziram uma luminância e uma eficiência bem maiores que as produzidos pelo DO-PPV.

Figura 3.21: Curvas de luminância ($L \times V$) e curvas de eficiência quântica ($\eta_L \times J$) obtidas para LEDs de MEH-PPV e DO-PPV

A eficiência de OLEDs depende de fatores como os materiais utilizados como camada ativa, eletrodos e a interface metal/polímero, visto que ela depende da injeção de elétrons e buracos no interior da camada polimérica.

Para ocorrer a recombinação de buracos e elétrons para a emissão de luz, o número de buracos injetados deve ser igual ao número de

elétrons injetados. Isso também está relacionado com a mobilidade de elétrons e buracos, que devem ser iguais, visto que o desequilíbrio desfavorece a recombinação. A escolha de um catodo de menor função trabalho melhora a injeção de portadores de carga negativa, bem como sua eficiência.

3.4.2 Sensores de gases

As medidas das resistências elétricas de sensores de gases, preparados com polímeros iguais ou diferentes entre si, tiveram como objetivo observar o comportamento desses sensores após a exposição a um conjunto de vapores de solventes orgânicos, de modo a verificar se eram capazes de diferenciar um vapor de outro.

Na primeira etapa, foram feitas medidas com um conjunto de três sensores preparados com o mesmo polímero. A Figura 3.22 mostra as medidas obtidas com sensores preparados com MO-PPV (**37**). Pode-se notar que as respostas dos três sensores são iguais entre si, ou seja, verificou-se excelente reprodutibilidade para os dez solventes escolhidos.

Figura 3.22: Respostas de três sensores de MO-PPV (**37**)

A Figura 3.23 representa as respostas obtidas com sensores dos outros dois polímeros, MEH-PPV (**38**) e DO-PPV (**39**).

Figura 3.23: Respostas dos sensores confeccionados com MEH-PPV (38) e DO-PPV (39)

Observando-se os gráficos anteriores, notou-se que, para os últimos três solventes (hexano, tolueno e *p*-xileno), os sensores ou não responderam ou o fizeram com baixa intensidade. Assim, foram feitas medidas empregando uma escala mais sensível, o que permitiu observar que sensores com filmes de MO-PPV (37) e de DO-PPV (39) respondem a esses solventes, como mostrado na Figura 3.24. Já o sensor com o filme de MEH-PPV (38) não é sensível a esses solventes.

Figura 3.24: Resposta dos sensores de MO-PPV (**37**) e DO-PPV (**39**) em relação à exposição a hexano, tolueno e *p*-xileno

Uma das formas de se observar a seletividade de sensores de gases é por meio de gráficos da recuperação relativa (R_b) pela resposta relativa (R_a)²⁰, assim definidas:

$$R_a = (R_2 - R_1) / R_1$$

$$R_b = (R_2 - R_3) / R_1$$

Onde R_1 é a resistência do início da exposição ao solvente, R_2 é o pico de resposta durante a exposição ao solvente e R_3 corresponde à medida

²⁰ Gruber, J.; Yoshikawa, E. K. C.; Bao, Y.; Geise, H. J. Synthesis of a novel poly(*p*-phenylene-vinylene)derivate and its application in chemiresistive sensors for electronic noses with an unusual response to organic vapours. *e-Polymers* **2004**, 14, 1-3.

no fim do tempo de recuperação do sensor, ou seja, o início da exposição do solvente seguinte, como mostrado na Figura 3.25.

Figura 3.25: Localização dos pontos R_1 , R_2 e R_3 em respostas de sensores de gases

Com dados de R_1 , R_2 e R_3 , para cada um dos solventes, extraídos de curvas como as das Figuras 3.22 e 3.23, construíram-se gráficos de $R_a \times R_b$ para cada polímero. Com isso, foi possível verificar se determinados conjuntos de sensores são seletivos ou não a diferentes solventes.

Em situações em que os sensores têm comportamento próximo ao ideal, isto é, quando conseguem recuperar totalmente o valor da resistência inicial, ou seja, $R_1 = R_3$, os valores de R_a e R_b se tornam iguais, o que proporciona um gráfico com pontos que formam uma linha reta, conforme mostrado na Figura 3.26. Esse gráfico, obtido a partir de três sensores preparados com DO-PPV (**39**), evidencia a habilidade dos sensores em diferenciar cinco entre os dez solventes testados.

Figura 3.26: Gráfico recuperação relativa (R_b) x resposta relativa (R_a) para sensores de DO-PPV (39)

Outras maneiras de tratamento dos dados permitem melhor aproveitamento das dimensões dos gráficos. Pode-se considerar, por exemplo, o tempo em que as respostas são obtidas, construindo-se um gráfico de resposta relativa (R_a) em função do intervalo de tempo (Δt_1) necessário para o sensor atingir metade da resposta total, conforme ilustrado na Figura 3.27.

Figura 3.27: Forma de calcular Δt_1

A Figura 3.28 mostra o gráfico obtido quando se representa R_a vs. Δt_1 para os mesmos três sensores preparados com DO-PPV (39). Nota-se, diferentemente do gráfico obtido com $R_a \times R_b$ (Figura 3.26), que os pontos se espalharam por todo o quadrante, representando melhor aproveitamento da área do gráfico. De fato, dessa vez, foi possível diferenciar nove dos dez solventes estudados.

Figura 3.28: Gráfico de $R_a \times \Delta t_1$ obtido para sensores de DO-PPV (39)

A Figura 3.29 mostra os gráficos obtidos, analogamente, com sensores de MO-PPV (37) e MEH-PPV (38), testados com os mesmos dez solventes, sendo seletivos a oito e seis solventes, respectivamente. Cabe lembrar que somente os sensores de MO-PPV (37) e DO-PPV (39) responderam para hexano, tolueno e *p*-xileno (Figura 3.24).

Figura 3.29: Gráficos de $R_a \times \Delta t_1$ para sensores de MO-PPV (37) e MEH-PPV (38), respectivamente

3.5 Custo

Um dos objetivos deste trabalho foi fazer a comparação de custos de preparação dos polímeros pela rota eletroquímica com os valores praticados no mercado. Assim, foram feitos cálculos de custo para a obtenção dos produtos de cada etapa, levando-se em consideração todos os reagentes necessários, tanto para a síntese quanto para a purificação dos compostos envolvidos.

Como custo de cada um dos produtos foi considerado o valor no mercado nacional (quando disponível) ou internacional, sempre expresso em US\$. As Tabelas 3.7, 3.8 e 3.9 mostram esses cálculos para cada um dos polímeros.

Polímero 37		Custo por grama (em U\$)
1-metóxi-4-octilóxi-benzeno (40)	0,60
1,4-bis-clorometil-2-metóxi-5-octilóxi-benzeno (45)	2,00
1,4-bis(bromoclorometil)-2-metóxi-5-octilóxi-benzeno (49)	3,80
poli(2-metóxi-5-octilóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno) MO-PPV (37)	16,80

Tabela 3.7: Custo dos produtos na obtenção do MO-PPV (**37**)

Polímero 38		Custo por grama (em U\$)
2-etil-hexil-brometo	0,10
1-(2-etil-hexilóxi)-4-metóxi-benzeno (41)	0,80
1,4-bis-clorometil-2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-benzeno (46)	3,00
1,4-bis(bromoclorometil)-2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-benzeno (51)	5,00
poli(2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno) - MEH-PPV (38)	20,00

Tabela 3.8: Custo dos produtos na obtenção do MEH-PPV (**38**)

Polímero 39		Custo por grama (em U\$)
1,4-bis-octilóxi-benzeno (43)	0,30
1,4-bis-clorometil-2,5-bis-octilóxi-benzeno (47)	2,20
1,4-bis(bromoclorometil)-2,5-bis(octiloxibenzeno) (50)	5,10
poli(2,5-bisocetilóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno) – DO-PPV (39)	19,00

Tabela 3.9: Custo dos produtos na obtenção do DO-PPV (**39**)

O custo de mercado, para esses polímeros, varia entre U\$ 280,00 e U\$ 350,00 por grama²¹, ou seja, alguns deles chegam a custar quase vinte vezes mais em comparação com os obtidos pela rota eletroquímica.

Uma das possíveis razões para esse alto custo é o método normalmente empregado para a obtenção desses polímeros (método de Wessling²²), que utiliza condições de baixa pressão e altas temperaturas, além de proporcionar baixos rendimentos.

²¹ Aldrich Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment, 2005-2006.

²² Wessling, R. A. The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* **1985**, 72, 55-66.

Os três polímeros propostos, poli(2-metóxi-5-octilóxi-*p*-fenilenovinileno), MO-PPV (**37**), poli(2-metóxi-5-(2-etil-hexilóxi)-*p*-fenilenovinileno), MEH-PPV (**38**) e poli(2,5-dioctilóxi-*p*-fenilenovinileno), DO-PPV (**39**), puderam ser preparados eletroquimicamente com bons rendimentos (cerca de 90%) e caracterizados satisfatoriamente. Os polímeros **37** e **38** foram obtidos com massas molares relativamente altas e com graus de polimerização (GP) entre 400 e 600, ao contrário do polímero **39**, obtido com um GP de, aproximadamente, 30. Os três polímeros mostraram-se estáveis até ao redor de 200 °C.

A metodologia sintética empregada permitiu a obtenção desses polímeros a um custo inferior a US\$ 20,00 por grama, isto é, quase vinte vezes menor do que o custo atual de mercado.

Para aplicação em OLEDs, pode-se verificar que os polímeros **37** e **38** foram mais eficientes do que o polímero **39**, talvez em razão de sua baixa massa molar. Com o polímero **38**, obteve-se uma luminância ao redor de 20 cd/m² a uma tensão de 28 V, bem maior do que a do polímero **39**, de cerca de 8,0x10⁻² cd/m² a uma tensão de 30 V.

Em sensores de gases, os três polímeros responderam muito bem aos testes realizados, o que os torna viáveis para aplicações em narizes eletrônicos. Assim, por exemplo, o polímero **39** pode diferenciar nove entre dez solventes testados.

5.1 Equipamentos utilizados

Os espectros de RMN de ^1H foram registrados em espectrômetro Bruker AC-200, operando a 200 MHz. O solvente utilizado foi deutero-clorofórmio (CDCl_3) Aldrich. Os sinais de absorção do clorofórmio e/ou tetrametilsilano (TMS) foram usados como padrões de referência interna.

Os espectros no IV foram obtidos com espectrômetro da Perkin-Elmer modelo 1750, com transformada de Fourier. Os espectros foram registrados com amostras dissolvidas em clorofórmio.

Os espectros no UV/VIS foram obtidos com espectrofotômetro Hitachi modelo U-2000. Os espectros foram registrados entre 200 e 700 nm em solvente conveniente.

A análise elementar foi feita em um aparelho Perkin Elmer, Elemental Analyzer modelo 2400 CHN, sendo a temperatura de combustão do material de 925 °C, em presença de O_2 puro. Os gases produzidos durante a combustão foram separados pela coluna e detectados por TCD (Detector de Condutividade Térmica).

As curvas TG/DTG foram obtidas a partir de uma termobalança modelo TGA-50 (Shimadzu) na faixa de temperatura de 30 a 900 °C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL/min), com razão de aquecimento de 10 °C/min e utilizando cadinho de platina contendo, aproximadamente, 5 mg de cada amostra.

As análises de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alto desempenho

Shimadzu Modelo CLASS-LC10. Todas as análises foram obtidas em condições de temperatura ambiente e fluxo de THF de 1,0 mL/min. Os valores de M_w e M_w/M_n dos polímeros foram calculados de seus cromatogramas com base na calibração com poliestirenos de diferentes massas molares (2.500, 5.000, 17.500, 30.000, 50.000, 95.800, 184.200) como padrões.

Os dispositivos para as medidas elétricas foram preparados utilizando-se evaporadora de metais da Gera Tecnologia sob pressão aproximada de 6×10^{-6} Torr, e spin-coater Chemat Technology KW-4A. As medidas foram realizadas utilizando-se potenciostato MPQG-01 da Microquímica, fonte de tensão programável Keithley 230 e multímetro Keithley 196 DMM.

Os resultados dos sensores de gases foram obtidos com um equipamento desenvolvido e construído em nosso laboratório. Esse equipamento é composto por quatro condutivímetros acoplados a um microcontrolador da família PIC da Microchip, permitindo 100 leituras por segundo, além de sua transferência a um computador (PC Pentium II) dotado de um programa de aquisição de dados desenvolvido em Delphi.

As voltametrias cíclicas dos precursores foram feitas utilizando um gerador de funções PAR 273 acoplado a um registrador XY PAR RE0151. A Figura 5.1 apresenta um esboço da cela e dos eletrodos empregados. O voltamograma foi registrado entre 0,00 e - 2,00 V vs. Ag/AgBr, em DMF/TEAB 0,1 mol·L⁻¹ e com velocidade de varredura de 400 mV.s⁻¹.

Figura 5.1: Cella empregada no ensaio de voltametria cíclica

As voltametrias cíclicas dos polímeros foram feitas em uma cela eletroquímica semelhante, utilizando-se como eletrodo de trabalho uma placa de ouro revestida com um filme do polímero, um fio de prata como eletrodo de referência e um eletrodo de carbono como contra-eletrodo. O sistema solvente/eletrolito de suporte foi acetonitrila/perclorato de lítio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A velocidade de varredura foi de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

As eletrólises preparativas foram feitas empregando um potenciostato/galvanostato e um coulômetro construídos em nosso laboratório^{1,2}. Foram utilizadas cela dividida, catodo de mercúrio, anodo de grafite e Ag/AgBr como eletrodo de referência, como esquematizado na Figura 5.2. O solvente/eletrolito suporte utilizado foi DMF/TEAB $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ no qual o substrato fora dissolvido. A fração insolúvel do

¹ Gruber, J.; Pardini, V. L.; Viertler, H.. Construção de um potenciostato/galvanostato de baixo custo para eletrossíntese. *Quim. Nova* **1992**, *15*, 83–85.

² Gruber, J.; Pardini, V. L.; Viertler, H.; Gruber, I. A fully programmable electronic coulometer for charge and electrolysis duration. *Anal. Instrum.* **1992**, *20*, 155–170.

polímero foi separada por filtração direta do católito, enquanto que a fração solúvel foi obtida de forma semelhante, após a adição de água ao católito já filtrado.

Figura 5.2: Cella empregada nas eletrólises potencioestáticas

5.2 Tratamentos de reagentes e solventes

5.2.1 *N*-Bromosuccinimida (NBS)

NBS foi recristalizada de água (dez vezes a sua massa) e seca em dessecador a vácuo sobre pentóxido de fósforo.

5.2.2 Tetracloreto de Carbono

Colocou-se uma pequena quantidade de pentóxido de fósforo num balão contendo tetracloreto de carbono e refluxou-se por dez horas. Após destilação (p.e. 75-76 °C, Lit.³: 76,7 °C), ele foi guardado sobre peneira molecular 4 Å.

5.2.3 *N,N*-Dimetilformamida (DMF)

Colocou-se uma pequena quantidade de sulfato de cobre anidro em balão contendo DMF e agitou-se por três dias. Após filtração do sulfato de cobre, o solvente foi destilado sob pressão reduzida e coletou-se a fração de DMF, que apresentou p.e. 39 °C / 18-19 mmHg (lit: 76 °C / 30 mmHg). O solvente foi guardado sobre peneira molecular 4 Å.

5.2.4 Brometo de tetraetilamônio (TEAB)

Secou-se TEAB em Abderhalden a vácuo por quatro horas, utilizando metanol como solvente. Em seguida, o TEAB foi guardado em dessecador a vácuo, na presença de pentóxido de fósforo.

Os demais solventes foram tratados com secantes usuais e destilados a pressão ambiente e os reagentes (Aldrich) usados sem purificação prévia.

³ *The Merck Index*, Merck & CO., Inc., N. J., U.S.A., 9th ed., 1976.

5.3 Síntese dos precursores e polímeros

5.3.1 Preparação de brometo de 2-etil-hexila

Em um balão de 1 L, foram introduzidos, lentamente e sob agitação, ácido bromídrico a 48% (222 mL) e ácido sulfúrico concentrado (53,0 mL). Em seguida, adicionaram-se 2-etil-1-hexanol (200 g, 1,54 mols) e outra porção de ácido sulfúrico concentrado (42,0 mL). Manteve-se a mistura sob refluxo por 3 horas. Destilou-se o produto por arraste a vapor e separou-se a fase orgânica, a qual foi lavada, sucessivamente, com água, ácido clorídrico concentrado, água e por fim uma solução de 5% de bicarbonato de sódio. Deixou-se a fase orgânica secar sobre MgSO_4 por uma noite, filtrou-se, rotoevaporou-se o solvente, sendo o produto destilado sob pressão reduzida. Obtiveram-se 216 g de um líquido incolor (1,12 mol, 73%) de ponto de ebulição 75-78 °C/14 mmHg.

RMN de ^1H (δ , CDCl_3 , TMS): 3,45 (d, 2H_a , $J = 4,4$ Hz) 1,80 (m, 1H_b) 1,42 (m, 8H_c) 0,91 (m, 6H_d)
---	--

5.3.2 Preparação de 1-metóxi-4-octilóxi-benzeno (40)

Em um balão de três bocas de 500 mL, dotado de um funil de adição, introduziram-se 4-metóxi-fenol (8,00 g; 64,4 mmol) dissolvido em 100 mL de acetonitrila, carbonato de potássio anidro (45,0 g) e iodeto de potássio (5,00 g). A mistura foi agitada mecanicamente com

muito vigor e mantida a 87 °C num banho de silicone. *n*-Bromooctano (19,0 g; 98,4 mmol) foi adicionado, gota a gota, pelo funil de adição. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 16 horas. Depois de fria, a mistura foi filtrada e o sólido lavado três vezes com acetonitrila (3 x 30 mL). Rotoevaporou-se o solvente, e adicionaram-se diclorometano e MgSO₄, deixando secar por uma noite. Filtrou-se o produto, lavando-se com diclorometano. O solvente foi rotoevaporado, formando-se um sólido. O produto foi destilado sob pressão reduzida, coletando-se a fração de ponto de ebulição 160-162 °C/4 mmHg que consistiu de um líquido incolor. Durante a destilação, um sólido formou-se no condensador, sendo necessário aquecer o local para não obstruir a passagem do produto destilado. Adicionou-se diclorometano ao produto destilado, lavou-se com três porções de solução de hidróxido de sódio e três de água. O produto obtido foi seco sobre MgSO₄ por uma noite. Após filtração e rotoevaporação do solvente, obtiveram-se 10,8 g (45,7 mmol, 71%) do éter **40**. P.F.: 40,7-41,0 °C (lit⁴: 43 °C).

<p>RMN de ¹H (δ, CDCl₃, TMS):</p> <p>0,88 (t, 3H_a)</p> <p>1,30 (m, 10H_b)</p> <p>1,75 (m, 2H_c)</p> <p>3,77 (s, 3H_e)</p> <p>3,90 (t, 2H_d, J = 6,6 Hz)</p> <p>6,83 (s, 4H_f)</p>
---	--

⁴ Li, X; Zeng, W; Zhang, Y.; Hou, Q.; Yang, W.; Cao, Y. Synthesis and properties of novel poly(*p*-phenylenevinylene) copolymers for near-infrared emitting diodes. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 2923-2933.

5.3.3 Preparação de 1-metóxi-4-(2-etilhexilóxi)-benzeno⁵ (41)

O éter **41** foi obtido pelo mesmo método experimental utilizado para obter o éter **40**, empregando-se 8,00 g (64,4 mmol) de 4-metóxi-fenol, 100 mL de acetonitrila, 45,0 g de carbonato de potássio anidro, 5,00 g de iodeto de potássio e 19,0 g (98,4 mmols) de 2-etil-hexil-brometo. Foram obtidos 8,09 g (34,2 mmols, 53%) do éter **41**.

RMN de ¹ H (δ, CDCl ₃ , TMS): 0,90 (m, 6H _a) 1,38 (m, 8H _b) 1,70 (m, 1H _c) 3,80 (m, 5H _d) 6,83 (s, 4H _f)
---	---

5.3.4 Preparação de 1,4-dioctilóxi-benzeno (43)

Em um balão de 250 mL, adicionaram-se *n*-bromooctano (36,6 g, 0,189 mol) dissolvido em 100 mL de etanol, hidroquinona (10,0 g, 90,8 mmols) e 11,0 g de hidróxido de potássio. Manteve-se sob refluxo por 4 horas. Rotoevaporou-se o solvente, verteu-se em água (100 mL) e extraiu-se com diclorometano. Lavou-se com água e deixou-se a fase orgânica secar sobre MgSO₄. Rotoevaporou-se o solvente e recristalizou-se de etanol. Deixou-se secar no dessecador a vácuo sobre hidróxido de potássio. Foram obtidos 14,9 g (44,5 mmol, 49%) de um sólido branco. P.F: 53-55 °C (lit⁵: 56-59 °C e lit⁶: 49-50 °C).

⁵ Aldrich Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment, 2005-2006.

⁶ van Hutten, P. F.; Krasnikov, H.-J.; Brouwer, H.-J.; Hadziionnou, G. Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem. Phys.* **1999**, *241*, 139-154.

<p>RMN de ^1H (δ, CDCl_3, TMS):</p> <p>0,88 (t, 6H_a, $J = 6,1$ Hz)</p> <p>1,30 (m, 20H_b)</p> <p>1,75 (m, 4H_c)</p> <p>3,89 (t, 4H_d, $J = 6,6$ Hz)</p> <p>6,82 (s, 4H_e)</p>
---	--

5.3.5 Preparação de 1,4-bis-clorometil-2-metóxi-5-octilóxi-benzeno (45)

Em um balão de três bocas de 300 mL, dotado de um condensador de refluxo, introduziram-se ácido clorídrico conc. (37%; 18,9 mL), formalina (37%; 14,7 mL), 1-metóxi-4-octilóxi-benzeno (**40**) (5,00 g; 21,2 mmol) e dioxano (25 mL). Essa mistura foi saturada com HCl gasoso por 30 minutos a 0 °C e, em seguida, agitada por 3 horas a 25 °C. Uma nova porção de 10,5 mL de formalina foi adicionada a 0 °C e HCl gasoso foi borbulhado através da mistura por 20 minutos. Agitou-se por 20 horas a 25 °C e, em seguida, por 4 horas sob refluxo. Removeu-se o solvente e o sólido amarelo obtido foi dissolvido na menor quantidade necessária de hexano a quente. A solução resultante foi vertida em metanol gelado, filtrada e seca em dessecador a vácuo sobre raspas de parafina e hidróxido de potássio. Obtiveram-se 3,34 g (10,0 mmols, 47%) de um sólido branco. P.F.: 68,5-69,5 °C (lit: 70,2-73,0 °C).

<p>RMN de ^1H (δ, CDCl_3, TMS):</p> <p>0,89 (t, 3H_a, $J = 6,6$ Hz)</p> <p>1,30 (m, 10H_b)</p> <p>1,80 (m, 2H_c)</p> <p>3,98 (t, 2H_d, $J = 6,6$ Hz)</p> <p>3,86 (s, 3H_g)</p> <p>*4,63 (s, 2H_e)</p> <p>*4,65 (s, 2H_f)</p> <p>*6,91 (s, 1H_h)</p> <p>*6,93 (s, 1H_i)</p> <p>*essas atribuições podem estar invertidas</p>
---	---

5.3.6 Preparação de 1,4-bis-clorometil-2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-benzeno (46)

O produto **46** foi obtido pelo mesmo método experimental empregado para a obtenção do produto **45**, sendo utilizados 20,0 mL de ácido clorídrico conc. (37%), a primeira porção de formalina (37%) de 16 mL e a outra de 12 mL, 5,33 g (22,6 mmols) de 1-metóxi-4-(2-etilhexilóxi)-benzeno e 30,0 mL de dioxano. Obtiveram-se 3,00 g (9,00 mmols, 40%) de um sólido. P.F.: 47,5-48,9 °C (lit⁷: 58-60 °C e lit⁸: 52-54 °C).

⁷ Burn, P. L.; Kraft, A.; Baigent, D. R.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Jackson, R. W. Chemical Tuning of the Electronic Properties of Poly(*p*-phenylenevinylene)-Based Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10117-10124.

⁸ Wudl, F.; Srdanov, G. Conducting Polymer Formed of Poly(2-methoxy,5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene). U.S. Patent 5,189,136, 1993.

<p>RMN de ^1H (δ, CDCl_3, TMS):</p> <p>0,94 (m, 6H_a)</p> <p>1,46 (m, 8H_b)</p> <p>1,72 (m, 1H_c)</p> <p>3,86 (m, 5H_d)</p> <p>4,64 (s, 4H_e)</p> <p>*6,91 (s, 1H_f)</p> <p>*6,93 (s, 1H_g)</p> <p>*essas atribuições podem estar invertidas</p>
---	--

5.3.7 Preparação de 1,4-bis-clorometil-2,5-dioctilóxi-benzeno (47)

Em um balão de 50 mL, foi adicionado o éter **43** (1,97 g, 5,90 mmol) a uma mistura de dioxano (17 mL), solução aquosa de formalina (37%, 3,50 mL) e ácido clorídrico conc. (37%, 2,50 mL), saturado com HCl gasoso. A mistura foi mantida a 60-70 °C com contínua introdução de HCl gasoso por 9 horas. Depois de fria, gelo/água (60 mL) foram adicionados, e o precipitado foi filtrado. Recristalizou-se de hexano. Obteve-se 1,32 g (3,06 mmol, 52%) de um sólido branco. P.F.: 77,8-78,8 °C (lit⁹: 80 °C).

⁹ Steuerman, D. W.; Star, A.; Narizzano, R.; Choi, H.; Ries, R. S.; Nicolini, C.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. Interactions between Conjugated Polymers and Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 3124 – 3130.

RMN de ^1H (δ , CDCl_3 , TMS): 0,89 (t, 6H _a) 1,30 (m, 20H _b) 1,79 (m, 4H _c) 3,98 (t, 4H _d , J = 6,1 Hz) 4,63 (s, 4H _e) 6,91 (s, 2H _f)
---	---

5.3.8 Preparação de 1,4-bis(bromoclorometil)-2-metóxi-5-octilóxi-benzeno (49)

Em um balão de uma boca de 50 mL, previamente flambado, introduziram-se CCl_4 (20 mL), 1,4-bis-clorometil-2-metóxi-5-octilóxi-benzeno (**45**) (0,500 g, 1,50 mmol), NBS (0,570 g, 3,30 mmol) e peróxido de benzoíla (0,15 mg), sendo os dois últimos previamente secos sobre P_2O_5 em um dessecador a vácuo por uma noite. A mistura foi aquecida por 2,5 horas sob iluminação de uma lâmpada de 500 W. Filtrou-se para remover a succinimida formada e lavou-se com um pouco de CCl_4 . Rotoevaporou-se o solvente e recristalizou-se de hexano e etanol. Obteve-se 0,994 g (2,02 mmol, 67%) de um sólido branco de P.F.: 70,5-71,5 °C.

RMN de ^1H (δ , CDCl_3 , TMS): 0,90 (t, 3H _a) 1,32 (m, 10H _b) 1,84 (m, 2H _c) 3,93 (s, 3H _e) 4,07 (t, 2H _d , J = 6,1 Hz) 7,16 (s, 2H _{h,i}) 7,32 (s, 2H _{f,g})
---	---

Análise elementar:

P.M.: 491,08

calculado: C 41,58 %, H 4,93 %;

obtido: C 41,72 %, H 4,87 %.

Voltametria cíclica:

Quatro ondas catódicas, sendo a mais negativa em $-1,80$ V vs. Ag/AgBr

5.3.9 Preparação de 1,4-bis(bromoclorometil)-2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-benzeno (51)

O composto **51** foi obtido pelo mesmo método experimental descrito para a obtenção de **49**. Foram utilizados 1,00 g (3,00 mmols) de 1,4-bis-clorometil-2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-benzeno (**46**), 1,18 g (6,61 mmols) de NBS, 0,300 mg de peróxido de benzoíla e 30,0 mL de CCl_4 . Obteve-se 1,20 g (2,43 mmols, 81%) de um líquido viscoso amarelo escuro.

<p>RMN de ^1H (δ, CDCl_3, TMS):</p> <p>0,97 (m, 6H_a)</p> <p>1,56 (m, 8H_b)</p> <p>1,78 (m, 1H_c)</p> <p>3,94 (m, 5H_d)</p> <p>7,15 (s, 1H_e)</p> <p>7,17 (s, 1H_f)</p> <p>7,32 (s, 2H_g)</p>
---	---

Análise elementar:

P.M.: 491,08

calculado: C 41,58 %, H 4,93 %;

obtido: C 43,68 %, H 4,98 %.

Voltametria cíclica:

Quatro ondas catódicas sendo a mais negativa em $-1,90$ V vs. Ag/AgBr

5.3.10 Preparação de 1,4-bis(bromoclorometil)-2,5-bis (octiloxi-benzeno) (50)

O composto **50** foi obtido pelo mesmo método experimental descrito para a obtenção de **49**. Foram utilizados: 1,32 g (3,07 mmol) de 1,4-bis-clorometil-2,5-dioctilóxi-benzeno (**47**), 1,20 g (6,75 mmol) de NBS, 0,300 mg de peróxido de benzoíla e 30,0 mL de CCl_4 . Obteve-se 1,06 g (1,80 mmol, 59%) de um sólido branco de P.F.: $84,2$ - $85,0$ °C.

RMN de ^1H (δ , CDCl_3 , TMS): 0,90 (t, 6H_a) 1,32 (m, 20H_b) 1,84 (m, 4H_c) 4,06 (t, 4H_d , $J = 6,1$ Hz) 7,16 (s, 2H_e) 7,30 (s, 2H_f)
---	---

Análise elementar:

P.M.: 589,27

calculado: C 48,92 %, H 6,50 %;

obtido: C 48,94 %, H 5,76 %.

Voltametria cíclica:

Quatro ondas catódicas, sendo a mais negativa em $-1,87$ V vs. Ag/AgBr

5.3.11 Preparação de poli(2-metóxi-5-octilóxi-p-fenilenovinileno), MO-PPV (37)

Utilizou-se o sistema solvente/eletrólito DMF/TEAB $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, no qual dissolveu-se 1,4-bis(bromoclorometil)-2-metóxi-5-octilóxi-benzeno (**49**) (0,605 g, 1,23 mmol). A aparelhagem utilizada para a polimerização está descrita na Figura 4.2 e o potencial empregado foi de $-1,80$ V vs. Ag/AgBr. A eletrólise foi interrompida após a passagem de carga de 523 C. Separou-se a fração insolúvel do polímero por meio de filtração direta do católito. Essa fração foi extraída com clorofórmio num soxhlet, resultando em 0,240 g (0,923 mmol, 75%) de um polímero de coloração vermelha. Já a fração solúvel em DMF foi obtida após a adição de água ao católito e extração com diclorometano, resultando em 0,060 g (0,23 mmol, 19%) de polímero. A Figura 5.3 mostra fotos do filme polimérico obtido da fração solúvel, o qual está sobre o logotipo do IQ-USP.

Figura 5.3: Filme de MO-PPV obtido da fração solúvel sobre um logotipo

5.3.12 Preparação de poli(2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-p-fenileno-vinileno), MEH-PPV (38)

Partindo-se de 1,4-bis(bromoclorometil)-2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-benzeno (**51**) (0,700 g, 1,43 mmols) e empregando-se o mesmo procedimento descrito para o polímero **37**, porém a um potencial de -1,90 V vs. Ag/AgBr, sendo a eletrólise interrompida após a passagem de 605 C, obtiveram-se 0,271 g (1,04 mmols, 73%) de fração solúvel e 0,044 mg (0,17 mmol, 12%) da fração insolúvel de um polímero de coloração alaranjada.

5.3.13 Preparação de poli(2,5-bisocetilóxi-p-fenilenovinileno), DO-PPV (39)

Partindo-se de 1,4-bis(bromoclorometil)-2,5-dioctilóxi-benzeno (**50**) (0,615 g, 1,04 mmol) e empregando-se o mesmo procedimento descrito para o polímero **37**, porém a um potencial de -1,87 V vs. Ag/AgBr, sendo a eletrólise interrompida após a passagem de 443 C, obtiveram-se 0,254 g (0,706 mmols, 68%) de fração solúvel e 0,063 mg (0,176 mmol, 17%) de fração insolúvel de um polímero de coloração alaranjada.

5.4 Construção dos dispositivos para as curvas $I \times V$

Para a construção dos dispositivos, foram utilizadas placas de vidro de tamanho aproximado de 1,5 x 2,5 cm, previamente limpas com o auxílio de ultrassom e secas com jatos de nitrogênio. Em seguida, foi feita a deposição dos metais (níquel e ouro), utilizando-se a

evaporadora de metais a vácuo. A corrosão das placas com FTO foi feita colocando-se uma camada de esmalte no local que se pretendia proteger. Depois de secas, essas placas foram pinceladas com uma camada de zinco em pó com água. Em seguida, foram mergulhadas em uma solução de HCl (1:1) e repetiu-se o processo até que estivessem limpas e transparentes. Retirou-se a camada de esmalte mergulhando as placas em acetona. A partir daí, as placas não podiam ser contaminadas por qualquer tipo de impureza. Em seguida, foram colocadas em um recipiente com água, depois em outro com álcool e por último em propanol, sendo secas com jato de nitrogênio, livres de qualquer contato.

Preparou-se uma solução de aproximadamente 10 mg/mL em clorofórmio de cada um dos polímeros (**38** e **39**). Cerca de 3 gotas dessas soluções foram aplicadas sobre as placas, constituindo uma fina camada sobre o metal com o auxílio do *spin-coater* (300 rpm por 60 s). Depois de secas em estufa a vácuo a 60 °C por 30 min, na última etapa da preparação, as placas receberam a deposição do alumínio, com o auxílio de uma máscara, na evaporadora de metais.

5.5 Voltametria cíclica dos polímeros

A voltametria cíclica dos polímeros foi feita utilizando-se eletrodos de trabalho confeccionados de modo semelhante aos dispositivos empregados para as medidas das curvas $I \times V$. Esses eletrodos eram compostos por uma placa de vidro sobre a qual foram depositadas uma camada de ouro, na evaporadora de metais, e uma camada de polímero por *spin coating*.

5.6 Construção dos LEDs

Para a confecção dos LEDs, foram utilizadas placas de vidro transparente de dimensão aproximada de 1,5 x 2,5 cm recobertas por uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO).

Na parte central dessas placas, foram aplicadas três gotas de solução de PEDOT previamente homogeneizado por ultrassom. A aplicação foi feita com a ajuda de uma seringa, dentro da qual colocou-se um chumaço de algodão para evitar a passagem de aglomerados. Com o *spin-coater* (1500 rpm por 60 s), um filme do PEDOT foi formado sobre a placa, retirando-se com água o excesso acumulado nas laterais. Em seguida, as placas foram colocadas na estufa sob vácuo por duas horas.

Depois de secas, depositou-se uma camada do polímero obtida por meio de uma solução de 10 mg/mL em clorofórmio com uma rotação de 500 rpm por 60 segundos. As laterais e o verso de cada placa foram limpos com uma haste de algodão com clorofórmio e água. Após secagem, foram colocados 3 mg de Alq₃ em um cadinho de molibdênio a uma distância de 15 cm da placa, e, com a ajuda da evaporadora de metais, depositou-se uma camada de Alq₃, seguida pela deposição das camadas de cálcio e alumínio contidos em cadinhos de tungstênio. A Figura 5.4 mostra a disposição dos cadinhos (na parte inferior da foto) e da máscara com as placas de LEDs antes de serem colocadas na evaporadora de metais.

Figura 5.4: Cadinhos e máscara com os dispositivos para construção dos LEDs

Os dispositivos foram encapsulados com poli(isobutano) (PIB). Aquecido, o PIB foi espalhado sobre o dispositivo e, em seguida, foi colocada uma placa de vidro, como mostrado na Figura 5.5. O encapsulamento foi feito para se evitar a oxidação dos metais utilizados, que têm baixa função trabalho, como o cálcio, o que pode deteriorar o material e modificar suas propriedades e, conseqüentemente, as medidas.

Figura 5.5: LEDs encapsulados

5.7 Confeção dos sensores para nariz eletrônico

Os sensores são formados por uma placa de fenolite sobre a qual foram impressos eletrodos interdigitados. Os sensores foram limpos com o auxílio de haste de algodão embebida em etanol e diclorometano. Em seguida, foram depositadas camadas do polímero sobre o eletrodo.

A deposição foi feita preparando-se uma solução de cada um dos polímeros separadamente (de cerca de 5 mg/mL) em clorofórmio, adicionando-se, a cada uma delas, uma solução do dopante, ácido canforssulfônico, de modo que sua quantidade correspondesse a 15% da massa do polímero. Sobre o eletrodo, aplicaram-se cerca de 3 gotas dessa solução com o auxílio de uma pipeta, deixando-se secar por alguns minutos e repetindo-se a operação por mais três vezes.

Para as medidas, foram utilizados cerca de 10 mL de dez tipos diferentes de solventes, colocados separadamente em frascos de vidro de 250 mL com tampa. Os solventes escolhidos foram acetato de etila, acetona, metanol, butanol, éter, clorofórmio, diclorometano, hexano, tolueno e *p*-xileno. As medidas foram feitas colocando-se os sensores no interior de cada frasco saturado com vapores do solvente por 30 s, em seguida deixando-os ao ar livre por 180 s para recuperação. Essa operação foi repetida para cada um dos 10 solventes.

Apêndice 1

Referências bibliográficas

Capítulo 1

1. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa, Ed.; Academic Press, San Diego, 2001, Vol.8 - 10.
2. Wittig, G.; Schöllkopf, U. Über Triphenyl-phosphin-methylene als olefinbildende Reagenzien *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318-1330; *Chem. Abstr.* **1955**, *49*, 13926.
3. McDonald, R. N.; Campbell, T. W. The Wittig reaction as a polymerization method. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4669-4671.
4. Gruber, J.; Li, R.W.C.; Hümmelgen, I. A. Synthesis, Properties, and Applications of Poly(*p*-phenylene vinylene)s. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa, Ed.; Academic Press, San Diego, 2001, Vol.8, pp. 163-184.
5. Barashkov, N. N.; Guerrero, D. J.; Olivos, H. J.; Ferraris, J. P. Synthesis and optical properties of oligo- and poly(2,5-dialkoxy-1,4-*para*-phenylenevinylene)s. *Synth. Met.* **1995**, *75*, 153-160.
6. Ahn, T.; Song, S. Y.; Shim, H. K. Highly photoluminescent and blue-green electroluminescent polymers: new silyl- and alkoxy-substituted poly(*p*-phenylenevinylene) related copolymers containing carbazole or fluorine groups. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6764-6771.
7. Schlick, H.; Stelzer, F.; Meghdali, F.; Leising, G. Synthesis and optical characterization of new highly luminescent poly(*m,p*-phenylenevinylene) derivatives. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 529-530.

8. Sun, Q.; Wang, H.; Yang, C.; Li, Y. Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 800-806.
9. Cumming, W.; Gaudiana, R. A.; Hutchinson, K.; Kolb, E.; Ingwall, R.; Mehta, P.; Minns, R. A.; Petersen, C. P.; Waldman, D. Control of chromophore length in electroluminescent polymers. Part II. Mainchain polymers. *J. M. S. – Pure Appl. Chem.* **1996**, *A33*, 1301-1316.
10. Wessling, R. A. The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* **1985**, *72*, 55-66.
11. Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G. U.S. Patents 3.401.152. **1968**; 3.404.132. **1968**; 3.532.643. **1970**; 3.706.677. **1972**.
12. Burn, P. L.; Kraft, A.; Baigent, D. R.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Jackson, R. W. Chemical tuning of the electronic properties of poly(*p*-phenylenevinylene)-based copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10117-10124.
13. Jin, J. I.; Park, C. K.; Ku, H. K. Synthesis and electroconductivities of poly(2-methoxy-5-methylthio-1,4-phenylene vinylene) and copolymers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 93-100.
14. Shim, H. K.; Hwang, D. H.; Lee, J. I.; Lee, K. S. Synthesis, electrical and optical properties of asymmetrically monoalkoxy-substituted PPV derivatives. *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 908-913.
15. Hwang, D. H.; Lee, J. I.; Shim, H. K.; Hwang, W. Y.; Kim, J. J.; Jin, J. I. Synthesis of poly[(2-(2-(4-cyanophenyl)ethenyl)-5-methoxy-1,4-phenylene)vinylene] and poly(1,4-phenylenevinylene) Copolymers: electrical and the second- and third-order nonlinear optical properties. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6000-6006.

16. Yoon, C. B.; Shim, H. K. The substitution effects of donor and acceptor on properties of poly(1,4-phenylenevinylene) derivatives. Synthesis of poly(2-methoxy-5-methylsulfinyl-1,4-phenylenevinylene) and its copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3689-3696.
17. *Olefinic-Aromatic Structures. In Electronic Materials: The Oligomers Approach*, Müllen, K.; Wegner, G., Eds., Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
18. Gilch, H. G.; Wheelwright, W. L. Polymerization of α -halogenated *p*-xylenes with base. *J. Polym. Sci: Part A-1* **1966**, *4*, 1337-1349.
19. Yin, C.; Yang, C. Z. Kinetic model for the gelation process in the synthesis of soluble poly(*p*-phenylene vinylene) derivatives via Gilch route. *Synth. Met.* **2001**, *118*, 75-79.
20. Hontis, L.; Vrindts, V.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Gelan, J. The Gilch polymerization towards OC₁C₁₀-PPV: indications for a radical mechanism. *Polymer* **2001**, *42*, 5793-5796.
21. Becker, H.; Spreitzer, H.; Ibrom, K.; Kreuder, W. New insights into the microstructure of Gilch-polymerized PPVs. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4925-4932.
22. Hou, J.; Yang, C.; Qiao, J.; Li, Y. Synthesis and photovoltaic properties of copolymers of 2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene and 2,5-thienylene-vinylene. *Synth. Met.* **2005**, *150*, 297-304.
23. Xu, D. H.; Deng, Z. B.; Xu, Y.; Xiao, J.; Liang, C. J.; Zhao, H. Y.; Lui, Z. P. PL and EL properties of a new kind of copolymer DBPPV-co-MEHPV. *Mater. Sci. Eng., B* **2005**, *122*, 179-183.
24. Utley, J. H. P.; Gruber, J. Electrochemical synthesis of poly(*p*-xylylenes) (PPXs) and poly(*p*-phenylene vinylenes) (PPVs) and the study of xylylene (quinodimethane) intermediates; an underrated approach. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1613-1624.

25. Utley, J. H. P.; Gao, Y.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Muñoz-Escalona, A. An Electrochemical route to poly(*p*-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quinodimethanes - Preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1837-1845.
26. Girina, G. P.; Alpatova, N. M.; Feoktistov, L. G. Specific features of electrochemical reduction of $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xylene at its low concentrations. *Russ. J. Electrochem.* **2006**, *42*, 102-105.
27. Bao, Z.; Chan, W. K.; Yu, L. Exploration of the Stille coupling reaction for the syntheses of functional polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12426-12435.
28. Koch, F.; Heitz, W. Soluble poly(1,4-phenylenevinylene)s and poly(1,4-phenyleneethynylene)s via Suzuki coupling. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1531-1544.
29. Liu, Y.; Lahti, P. M.; La, F. Synthesis of a regiospecific, soluble poly(2-alkoxy-1,4-phenylenevinylene). *Polymer* **1998**, *39*, 5241-5244.
30. Babudri, F.; Cicco, S. R.; Farinola, G. M.; Naso, F. Synthesis, characterization and properties of a soluble polymer with a poly(phenylenevinylene) structure. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 905-911.
31. Babudri, F.; Cicco, S. R.; Chiavarone, L.; Farinola, G. M.; Lopez, L. C.; Naso, F.; Scamarcio, G. Synthesis and optical investigation of low molecular weight alkoxy-substituted poly(*p*-phenylenevinylene)s. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1573-1579.
32. Melo, C. P. Polímeros condutores, *Ciência Hoje*, **1987**, *6*, 38-47.

33. Benvenho, A. R. V.; Serbena, J. P. M.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; Mello, R. M. Q.; Li, R. W. C.; Cuvero, J. H.; Gruber, J. Efficient organic light-emitting diodes with fluorine-doped tin-oxide anode and electrochemically synthesized sulfonated polyaniline as hole transport layer. *Braz. J. Phys.*, **2005**, *35*, 1016-1019.
34. Cao, Y.; Yu, G.; Parker, I. D.; Heeger, A. J. Ultrathin layer alkaline earth metals as stable electron-injecting electrodes for polymer light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 3618-3623.
35. Braun, D.; Heeger, A. J. Electroluminescence from light-emitting diodes fabricated from conducting polymers. *Thin Solid Films* **1992**, *216*, 96-98.
36. Craven, M. A.; Gardner, J. W.; Bartlett, P. N. Electronic noses – development and future prospects. *Trends Anal. Chem.* **1996**, *15*, 486-493.
37. Gruber, J.; Yoshikawa, E. K. C.; Bao, Y.; Geise, H. J. Synthesis of a novel poly(*p*-phenylene-vinylene)derivate and its application in chemiresistive sensors for electronic noses with an unusual response to organic vapours. *e-Polymers* **2004**, *14*, 1-3.
38. Schaller, E.; Bosset, J. O.; Escher, F. 'Electronic Noses' and their application to food, *FOOD. Sci. Technol. Leb.* **1998**, *31*, 304-316.
39. Guadarrama, A.; Fernández, J. A.; Íñiguez, M.; Souto, J.; de Saja, J. A. Array of conducting polymer sensors for the characterisation of wines. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *411*, 193-200.
40. Gardner, J. W.; Shin, H. W.; Hines, E. L.; Dow, C. S. An electronic nose system for monitoring the quality of potable water. *Sens. Actuators, B* **2000**, *69*, 336-341.
41. Hodgins, D. The development of an electronic 'nose' for industrial and environmental applications. *Sens. Actuators B* **1995**, *26-27*, 255-258.

42. Ping, W.; Yit, T.; Haibao, X.; Farong, S. A novel method for diabetes diagnosis based on electronic nose. *Biosens. Bioelect.* **1997**, *12*, 1031-1036.
43. Pavlou, A. K.; Magan, N.; Sharp, D.; Brown, J.; Barr, H.; Turner, A. P. F. An intelligent rapid odour recognition model in discrimination of *Helicobacter pylori* and other gastroesophageal isolates *in vitro*. *Biosens. Bioelect.* **2000**, *15*, 333-342.
44. Gardner, J. W.; Shin, H. W.; Hines, E. L. An electronic nose system to diagnose illness. *Sens. Actuators, B* **2000**, *70*, 19-24.

Capítulo 3

1. Cumming, W.; Gaudiana, R. A.; Hutchinson, K.; Kolb, E.; Ingwall, R.; Mehta, P.; Minns, R. A.; Petersen, C. P.; Waldman, D. Control of chromophore length in electroluminescent polymers. Part II. Mainchain polymers. *J. M. S.-Pure Appl. Chem.* **1996**, *A33*, 1301-1316.
2. Van Hutten, P. F.; Krasnikov, H. -J.; Brouwer, H. -J.; Hadziionnou, G. Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem. Phys.* **1999**, *241*, 139-154.
3. Finkelstein, H. Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden. *Berichte* **1910**, *43*, 1528-1532; *Chem. Abstr.* **1910**, *4*, 2441.
4. Liu, Y.; Yu, G.; Li, Q.; Zhu, D. Synthesis and characterization of new poly(cyanoterephthalylidene)s for light-emitting diodes. *Synth. Met.* **2001**, *122*, 401-408.
- 5.

- Steuerman, D. W.; Star, A.; Narizzano, R.; Choi, H.; Ries, R. S.; Nicolini, C.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. Interactions between Conjugated Polymers and Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 3124-3130.
6. Utley, J. H. P.; Gao, Y. P.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Muñoz-Escalona, A. An Electrochemical route to poly(*p*-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quinodimethanes - Preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1837-1845.
7. Bradley, D. D. C. Precursor-route to poly(*p*-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, *20*, 1389-1410.
8. Salaneck, W. R.; Brédas, J. L. Conjugated Polymers. *Solid State Commun.* **1994**, *92*, 31-36.
9. Bozano, L.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Malliaras, G. G.; Brock, P. J. Temperature- and field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1132-1134.
10. Chambers, D. K.; Karanam, S.; Qi, D.; Selmic, S.; Iosovyj, Y. B.; Rosa, L. G.; Dowben, P. A. The electronic structure of oriented poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene). *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 483-488.
11. Li, X.; Zhang, Y.; Yang, R.; Huang, J.; Yang, W.; Cao, Y. Novel saturated red-emitting poly(*p*-phenylenevinylene) copolymers with narrow-band-gap units of 2,1,3-benzothiadiazole synthesized by a palladium-catalyzed Stille coupling reaction. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2325-2336.
12. Trad, H.; Ltaief, A.; Majdoub, M.; Bouazizi, A.; Davenas, J. Effect of the side chain length on the optical and electrical properties of soluble PPV derivatives. *Mater. Sci. Eng., C* **2006**, *26*, 340-343.

13. Micaroni, L.; Nart, F. C.; Hümmelgen, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *7*, 55-59.
14. Gruber, J.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H.S. Nalwa, Ed.; Academic Press, San Diego, 2001, Vol. 8, pp 163-184.
15. Chen, Z. -K.; Pan, J. -Q.; Xiao, Y.; Lee, N. H. S.; Chua, S. -J.; Huang, W. Fully soluble poly(*p*-phenylenevinylene)s via propagation control of the polymer chain conjugated lengths. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 98-101.
16. Benvenho, A. R. V. Propriedades de Injeção e Transporte de Portadores de Carga no Poli(1,10-decanodióxi-2-metóxi-1,4-fenileno-1,2-vinileno-3,6-dimetóxi-1,2-vinileno-3-metóxi-1,4-fenileno) Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFPR, Curitiba, PR, fevereiro de 2001.
17. Lessmann, R. Medindo Mobilidade de Portadores de Carga em Materiais Orgânicos. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFPR, Curitiba, PR, janeiro de 2005.
18. Benvenho, A. R. V.; Serbena, J. P. M.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; Mello, R. M. Q.; Li, R. W. C.; Cuvero, J. H.; Gruber, J. Efficient organic light-emitting diodes with fluorine-doped tin-oxide anode and electrochemically synthesized sulfonated polyaniline as hole transport layer. *Braz. J. Phys.* **2005**, *35*, 1016-1019.
19. Benvenho, A. R. V. Caracterização elétrica e óptica de novos poli(bifenilenvinileno)s e utilização do poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenileno vinileno) na construção de dispositivos emissores de luz com novas combinações. Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFPR, Curitiba, PR, março de 2005.

20. Gruber, J.; Yoshikawa, E. K. C.; Bao, Y.; Geise, H. J. Synthesis of a novel poly(*p*-phenylene-vinylene)derivate and its application in chemiresistive sensors for electronic noses with an unusual response to organic vapours. *e-Polymers* **2004**, *14*, 1-3.
21. Aldrich Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment, 2005-2006.
22. Wessling, R. A. The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* **1985**, *72*, 55-66.

Capítulo 5

1. Gruber, J.; Pardini, V. L.; Viertler, H.. Construção de um potenciostato/galvanostato de baixo custo para eletrossíntese. *Quim. Nova* **1992**, *15*, 83–85.
2. Gruber, J.; Pardini, V. L.; Viertler, H.; Gruber, I. A fully programmable electronic coulometer for charge and electrolysis duration. *Anal. Instrum.* **1992**, *20*, 155–170.
3. *The Merck Index*, Merck & CO., Inc., N. J., U.S.A., 9th ed., 1976.
4. Li, X; Zeng, W; Zhang, Y.; Hou, Q.; Yang, W.; Cao, Y. Synthesis and properties of novel poly(*p*-phenylenevinylene) copolymers for near-infrared emitting diodes. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 2923-2933.
5. Aldrich Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment, 2005-2006.
6. van Hutten, P. F.; Krasnikov, H.-J.; Brouwer, H.-J.; Hadziionnou, G. Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem. Phys.* **1999**, *241*, 139–154.

7. Burn, P. L.; Kraft, A.; Baigent, D. R.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Jackson, R. W. Chemical Tuning of the Electronic Properties of Poly(*p*-phenylenevinylene)-Based Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10117-10124.
8. Wudl, F.; Srdanov, G. Conducting Polymer Formed of Poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-*p*-phenylenevinylene). U.S. Patent 5,189,136, 1993.
9. Steuerman, D. W.; Star, A.; Narizzano, R.; Choi, H.; Ries, R. S.; Nicolini, C.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. Interactions between Conjugated Polymers and Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 3124 – 3130.

Apêndice 2

Fórmulas estruturais dos polímeros e dos compostos preparados

Apêndice 3

Índice de fórmulas moleculares

		Página da discussão	Página da preparação
$C_8H_{17}Br$	1-bromo-2-etil-hexano	27	70
$C_{15}H_{24}O_2$	1-metóxi-4-octilóxi-benzeno (40)	26	70
$C_{15}H_{24}O_2$	1-metóxi-4-(2-etilhexilóxi)-benzeno (41)	26	72
$C_{17}H_{24}Br_2Cl_2O_2$	1,4-bis(bromoclorometil)-2-metóxi-5-octilóxi-benzeno (49)	28	76
$C_{17}H_{24}Br_2Cl_2O_2$	1,4-bis(bromoclorometil)-2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-benzeno (51)	28	77
$(C_{17}H_{24}O_2)_n$	poli(2-metóxi-5-octilóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno), MO-PPV (37)	28	79
$(C_{17}H_{24}O_2)_n$	poli(2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno), MEH-PPV (38)	28	80
$C_{17}H_{26}Cl_2O_2$	1,4-bis-clorometil-2-metóxi-5-octilóxi-benzeno (45)	27	73
$C_{17}H_{26}Cl_2O_2$	1,4-bis-clorometil-2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-benzeno (46)	27	74
$C_{22}H_{38}O_2$	1,4-bis-octilóxi-benzeno (43)	26	72
$C_{24}H_{38}Br_2Cl_2O_2$	1,4-bis(bromoclorometil)-2,5-bis (octiloxibenzeno) (50)	28	78
$(C_{24}H_{38}O_2)_n$	poli(2,5-bisocetilóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno), DO-PPV (39)	28	80
$C_{24}H_{40}Cl_2O_2$	1,4-bis-clorometil-2,5-bis-octilóxi-benzeno (47)	27	75

Apêndice 4

Curriculum vitae

NOME: Elaine Yuka Yamauchi

LOCAL E DATA DE NASCIMENTO: Bragança Paulista em 30 de outubro de 1972

EDUCAÇÃO:

Colégio Cidade de Itatiba, Itatiba, 1991 - 1993.
Colegial

Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997 - 2002.
Graduação em Licenciatura em Química

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004 - 2006.
Mestrado em Química Orgânica

OCUPAÇÃO:

Bolsista de Mestrado CNPq: setembro de 2004 a agosto de 2006.

COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS:

- Serbena, J. P. M.; Hümmelgen, I. A.; **Yamauchi, E. Y.**; Li, R. W. C.; Gruber, J. *Electrosynthesis of a Dialkoxy-PPV and its Characterization*, 5th Brazilian Materials Research Society Meeting (V SBPMat), Florianópolis – SC, 2006.
- Freitas, J. N.; Yamazaki, E. T.; Atvars, T. D. Z.; Li, R. W. C.; **Yamauchi, E. Y.**; Gruber, J.; Hümmelgen, I. A.; Nogueira, A. F. *Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Novel Conducting*

Polymers, Fullerene and an Organic Dye, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM), Dublin, Ireland, 2006.

- **Yamauchi, E. Y.**; Serbena, J. P. M.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A.; Gruber, J., *Eletrosíntese e caracterização de poli[2-metóxi-5-(2-etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno]* - MEH-PPV, 29^a Reunião Anual da SBQ, Águas de Lindóia - SP, Livro de Resumos, p. 82, QM-068, 2006.
- Freitas, J. N., Yamazaki, E. T.; Atvars, T. D. Z.; Li, R. W. C.; **Yamauchi, E. Y.**; Gruber, J.; Hümmelgen, I. A.; Nogueira, A. F. *Células Solares Orgânicas de Polifluoreno Sensibilizadas por Corante*, 29^a Reunião Anual da SBQ, Águas de Lindóia – SP, Livro de Resumos, p. 121, QM-148, 2006.
- **Yamauchi, E. Y.**; Li, R. W. C.; Kawano, Y.; Gruber, J., *Síntese Eletroquímica e Caracterização de Poli(2-metóxi-5-octilóxi-p-fenilenovinileno)*, 8^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia – SP, Livro de Resumos, 85, 2005.
- Torre, D. T. L.; **Yamauchi, E. Y.**, Li, R. W. C., Gruber, J. *Synthesis of Conjugated p-Xylilene Derivates, Precursors of Conducting Polymers*, 9th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, Curitiba – PR, Livro de Resumos, v.1, p.59, 2001.
- **Yamauchi, E. Y.**; Li, R. W. C.; Gruber, J., *Síntese de Poli[2-(4-estirilfenil)vinil-p-xilileno]*, 9^o Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP (9^o SIICUSP), São Paulo – SP, CD-ROM, 2001.