UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

***"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE
MATERIAIS ORGÂNICOS PARA ELETRÔNICA
MOLECULAR"***

Tese apresentada por
MAURO ROBERTO FERNANDES

Ao Instituto de Química de São Carlos
como requisito para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS
(QUÍMICA ANALÍTICA)
Sob orientação do Prof. Dr. **Francisco C. Nart**

São Carlos

2002

AGRADECIMENTOS

Durante a realização deste trabalho houveram vários momentos inesquecíveis, momentos alegres, de confiança, de certeza, mas também momentos de cansaço e de desânimo, porém o que nos fez levá-lo até o final foi o incentivo e a ajuda constante por parte da minha família e dos meus amigos. Vou citar algumas pessoas que participaram mais diretamente deste trabalho, mas devo lembrar que sou igualmente agradecido a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para esta realização.

Agradeço:

ao Instituto de Química de São Carlos pelas condições fornecidas e pelo apoio.

aos professores, técnicos e alunos do laboratório de Eletroquímica pela colaboração.

ao Prof. Dr. Francisco C. Nart pelo incentivo, respeito e confiança na minha pessoa me orientando para que eu me tornasse um doutor, no sentido amplo da palavra.

ao Jarem, amigo inseparável em todos os momentos, sempre ajudando nos experimentos e nas discussões dos resultados. "VALEU MONSTRO".

aos amigos de todas as horas Paulo e Sylvana pela amizade, incentivo e pela ajuda na correção da tese.

aos amigos Carlos e Edson pelo companheirismo e incentivo.

ao amigo Eduardo Triboni pela colaboração importantíssima na síntese do NPOX.

"GRANDE MANDELA".

ao Maurício pelas medidas elétricas do NPOX .

ao Prof. Dr. Ivo Hümmelgen pelas análises realizadas em seu laboratório em Curitiba.

à Cassandra pelo constante entusiasmo na ajuda da síntese dos co-polímeros.

à Laura que estava sempre pronta a colaborar.

ao Prof. Dr. Jonas Gruber pela colaboração, ao nosso grupo, quanto a síntese dos monômeros.

à Márcia e ao Prof. Aprígio pelas análises por GPC, gentilmente realizadas no Lab. de Físico-Química Orgânica.

às "meninas" e "meninos" da biblioteca, do laboratório de graduação e das oficinas de apoio do IQSC.

à Silvia e Rodrigo, da sessão de alunos, por todo o apoio nas horas mais críticas.

Dedico esta tese com todo amor
aos que sempre me motivaram.

Amo vocês.

Kevin

Kelly

Valéria

Minha gratidão e meu amor à minha família:

Roberto (Pai)

Marly

Vânia

Antonia (Mãe)

Richardi

Flávia ("Sacinha")

À

DEUS

pela vida, saúde e força para chegar até este
momento.

Índice Geral

Resumo	iv
Abstract.....	vi
Lista de Tabelas.....	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Símbolos e Abreviações.....	xiii
PARTE A	1
I. INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Vantagens dos Dispositivos Orgânicos em Displays.....	6
I.2. A Síntese do PPV.....	8
I.2.1. Método de Wessling.....	9
I.2.2. Mecanismo de reação.....	10
I.3. Efeito do Substituinte no Anel Fenilênico.....	13
I.4. Transição Eletrônica	14
I.4.1. Estruturas Fluorescentes.....	16
I.4.2. Efeito da Rigidez na Intensidade de Emissão de Fluorescência.	18
I.4.3. Efeito da concentração na intensidade da fluorescência.....	18
II. OBJETIVOS.....	20
III. PARTE EXPERIMENTAL	21
III.1. Síntese dos polímeros PPV ³⁰ , Cl-PPV e Br-PPV.	21
III.2. Procedimento Geral para Sintetizar os Produtos de Partida para a Síntese do Cl-PPV e do Br-PPV.....	23

III.3.	Síntese do 2-Bromo- α,α' -dibromo- <i>p</i> -xileno e do respectivo sal de sulfônio.	24
III.4.	Síntese do 2-cloro- α,α' -dibromo- <i>p</i> -xileno e do respectivo sal de sulfônio.	25
III.5.	Síntese dos polímeros Br-PPV e Cl-PPV	25
III.6.	Síntese dos co-polímeros Cl-PPV/PPV e Br-PPV/PPV.	26
III.7.	Blendas.....	27
III.7.1.	Síntese das blendas.....	27
III.8.	Dopagem do PPV.....	28
III.9.	Determinação do peso molecular do PPV e derivados por GPC.....	29
III.10.	Método de Deconvolução	31
III.11.	Caracterização dos filmes dos polímeros e co-polímeros por Voltametria Cíclica.	31
III.11.1.	Tratamento de solventes para medidas de voltametria.	33
III.12.	Equipamentos Utilizados	34
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
IV.1.	Síntese dos sais de sulfônio.	35
IV.2.	Formação do Polímero Precursor	35
IV.3.	Modificação na Síntese do Polímero Precursor do Cl-PPV e do Br-PPV	36
IV.4.	Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos monômeros para a síntese do Cl-PPV, Br-PPV e dos co-polímeros. ...	37
IV.5.	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	40
IV.6.	Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43

IV.7.	Espectroscopia por Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Emissão de Fluorescência	50
IV.8.	Blenda	58
IV.9.	Efeito da Espessura do Filme no Espectro de Emissão	62
IV.10.	Dopagem do PPV	65
IV.10.1.	Estudo por FTIR	67
IV.10.2.	Estudo por UV-Vis-NIR	69
IV.10.3.	Acompanhamento da Dopagem com Iodo.....	72
IV.11.	Dopagem dos co-polímeros	76
IV.12.	Medidas de Afinidade Eletrônica (AE) e Potencial de Ionização (PI)	79
V.	CONCLUSÕES.....	92
VI.	PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS.....	95
PARTE B	96	
I.	INTRODUÇÃO.....	96
II.	EXPERIMENTAL.....	97
III.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
IV.	CONCLUSÕES.....	106
BIBLIOGRAFIA.....	107	

Resumo

Este trabalho foi dividido em duas partes, sendo que na primeira (PARTE A) estão apresentadas as sínteses dos polímeros PPV, Cl-PPV, Br-PPV e dos co-polímeros $(\text{Cl-PPV})_m / (\text{PPV})_n$ e $(\text{Br-PPV})_m / (\text{PPV})_n$ nas seguintes relações m:n de 30:70; 50:50 e 70:30.

Estes polímeros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, UV-Visível e emissão de fluorescência. As modificações causadas nos polímeros, devido a dopagem com vapor de iodo e solução de cloreto férrico 0,12M em nitrometano também foram estudadas por estas mesmas técnicas.

O acompanhamento da dopagem do PPV com vapor de iodo permitiu fazer a atribuição das bandas polarônicas e bipolarônicas por espectroscopia óptica.

Também foram feitas medidas de voltametria cíclica que permitiram avaliar parâmetros eletrônicos importantes destes polímeros, tais como a Afinidade Eletrônica (HOMO), Potencial de Ionização (LUMO) e o GAP que é a diferença entre esses dois níveis de energia. Os co-polímeros apresentaram valores de energia do GAP menores que o PPV e níveis de energia de HOMO e de LUMO que podem ser apropriados para a utilização destes materiais em dispositivos eletroluminescentes (LED).

Na PARTE B está apresentada a síntese de um composto inédito o 4-(2-fenoxi-*p*-xileno)-N-metil-1,8-naftalimida aqui chamado de NPOX. A caracterização do NPOX foi feita por espectroscopia de ressonância magnética

nuclear de próton (RMN ^1H), espectrometria de massas (CG/MS), UV-Vis e Emissão de Fluorescência.

O NPOX é solúvel em clorofórmio, que quando evaporado promove a formação de um filme transparente. Este filme tem emissão de fluorescência em 456 nm sendo excitado em 363 nm. O filme também apresentou um comportamento semelhante a dos diodos demonstrado pela medida elétrica de corrente versus potencial (curva $I \times V$). Estas propriedades abrem a possibilidade da utilização do NPOX como camada ativa, com emissão no azul, em OLED (Dispositivos Eletroluminescentes Orgânicos).

Abstract

This work was separated in two parts, in the first, called PART A, the synthesis of the polymers PPV, Cl-PPV, Br-PPV and of the co-polymers (Cl-PPV)_m / (PPV)_n and (Br-PPV)_m / (PPV)_n in the following relationships m:n of 30:70; 50:50 and 70:30 are presented.

These polymers were characterized by infrared spectroscopy, UV-visible and fluorescence emission. The modifications caused in the polymers due to the doping with iodine vapor and 0,12M ferric chloride in nitrometano solution were studied also by these same techniques.

The doping of PPV with iodine vapor have been monitored by optical spectroscopy allowing us to do the attribution of the polaronic and bipolaronic bands.

Measurements of cyclic voltametry revealed important electric properties of these polymers, such as the Electronic Affinity (HOMO), Ionization Potential (LUMO) and " GAP " that is the difference between those two energy levels.

The co-polymers presented smaller values of GAP than PPV and HOMO and of LUMO energy levels that can be appropriate to the use these materials in Light-Emitting Devices (LED).

In PARTE B, the synthesis of an unpublished compound is presented, the 4-(2-fenoxi-p-xileno)-N-methyl-1,8-naftalimida, here called as NPOX. The characterization of NPOX was made by of nuclear magnetic resonance of proton

spectroscopy (^1H NMR), Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS), UV-Visible and Fluorescence Emission spectroscopy.

NPOX is soluble in chloroform that when evaporated it promotes in a transparent film formation. This film has fluorescence emission in 456 nm when excited in 363 nm. The film also showed a similar behavior as diodes that was demonstrated by the electric measurement of current versus potential ($I \times V$ curve).

These properties open the possibility of the use of NPOX as activate layer, with emission in the blue region, in OLED (Organic Light- Emitting Devices).

Lista de Tabelas

Tabela I: Comparação das intensidades relativas da emissão de fluorescência do benzeno com alguns de seus derivados.	17
Tabela II: Nomenclatura utilizada para as blendas.	28
Tabela III: Condições utilizadas na análise por GPC.	30
Tabela IV: Valores de massa molecular ponderal média (M_w), massa molecular numérica (M_n) e da polidispersividade (M_w/M_n) dos derivados dos polímeros.	41
Tabela V: Atribuições das principais bandas dos polímeros PPV, Cl-PPV e Br-PPV.	44
Tabela VI: Posição das novas bandas geradas por cada dopante.	72
Tabela VII: Energias das transições (eV) encontradas para o PPV dopado, de acordo com o esquema da Figura 32.	76
Tabela VIII: Energia dos estados HOMO, LUMO, "GAP" e "GAP" óptico dos polímeros. O erro estimado para essas medidas foi de 5%.	84

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplos de polímeros com ligações conjugadas.	4
Figura 2: Vista lateral do esquema de LED com PPV como camada emissiva.....	7
Figura 3: A mini-televisão da esquerda possui uma tela (display) feita de LED orgânico (OLED) e da direita de cristal líquido (LCD).....	8
Figura 4: Esquema do método de Wessling para síntese do PPV.....	9
Figura 5: Esquema da reação de formação do polímero precursor.....	11
Figura 6: Reações de eliminação térmica no polímero precursor do PPV.....	12
Figura 7: Diagrama de Jablonski.	15
Figura 8: Representação das transições dos elétrons em ligações σ , π e n para os níveis excitados π^* e σ^*	15
Figura 9 - Esquema de reações envolvidas na síntese do PPV, Cl-PPV e Br-PPV. ..	22
Figura 10: Esquema da reação de bromação dos reagentes de partida dos polímeros.	23
Figura 11: Representação dos co-polímeros Cl-PPV / PPV e Br-PPV / PPV com suas proporções relativas e respectivos nomes usados neste trabalho.....	26
Figura 12: Esquema de síntese para obtenção do derivado do PPV para análise por GPC.	30
Figura 13: Esquema da cela eletroquímica em H utilizada nas medidas de voltametria cíclica.....	32
Figura 14: Espectro de RMN de ^1H do 2-Cloro α,α' dibromo <i>p</i> -xileno.....	38
Figura 15: Espectro de RMN de ^1H do 2-Bromo α,α' dibromo <i>p</i> -xileno.....	39
Figura 16: Espectros de infravermelho dos polímeros: A) PPV, B) Cl-PPV e C) Br-PPV	47

Figura 17: Espectros de infravermelho dos co-polímeros A) COPCl30, B) COPCl50 e C) COPCl70	48
Figura 18: Espectros de infravermelho dos co-polímeros A)COPBR30, B) COPBR50 e C) COPBR70	49
Figura 19: Espectros de UV-Visível e emissão de fluorescência dos polímeros: A) PPV, B) Cl-PPV e C) Br-PPV.....	50
Figura 20: Espectros de UV-Visível e emissão de fluorescência dos polímeros: A) COPCl30, B) COPCl50 e C) COPCl70.	53
Figura 21: Espectros de UV-Visível e emissão de fluorescência dos polímeros: A) COPBr30, B) COPBr50 e C) COPBr70.....	55
Figura 22: Representação esquemática das entidades polaron, bipolaron, polaron-exciton e soliton..	56
Figura 23: Espectros de emissão de fluorescência dos co-polímeros COPBr30, COPBr50 e COPBr70 (coluna da esquerda) e das blendas BBr30, BBr50 e BBr70 (coluna da direita).....	59
Figura 24: Espectros de emissão de fluorescência dos co-polímeros COPCl30, COPCl50 e COPCl70 e das blendas BCl30, BCl50 e BCl70.....	60
Figura 25: Representação das três transições eletrônicas do nível 0 excitado para os níveis não-excitados 0, 1 e 2 e do espectro de emissão onde estão assinalados os estados vibrônicos correspondentes.....	62
Figura 26: Espectros de emissão de filmes de PPV de diferentes espessuras.....	64
Figura 27: Representação esquemática do polaron e bipolaron ⁴³	66
Figura 28: Espectros de infravermelho do A) PPV e PPV dopado com: B) vapor de I ₂ ,C) FeCl ₃ 0.12M em nitrometano e D) H ₂ SO ₄ concentrado.....	68
Figura 29: Representação das estruturas benzóide e quinóide.....	69

Figura 30: Espectros de absorção de a) PPV e PPV dopado com: b) vapor de I ₂ , c) FeCl ₃ 0.12M em nitrometano e d) H ₂ SO ₄ concentrado.....	70
Figura 31: Deconvolução dos espectros do PPV dopado com A) I ₂ , B) H ₂ SO ₄ , e C) FeCl ₃	71
Figura 32: Curvas de intensidade das bandas nas frequências à 688, 1724 e 2292 nm contra tempo de exposição ao vapor de iodo.....	73
Figura 33: Deconvolução dos espectros do polímero dopado com iodo, mostrando a inversão de altura das bandas 2 e 3 proveniente da mudança da estrutura de polaron para bipolaron. Espectros obtidos após os seguintes tempos de dopagem: 97.5 minutos, 102.5 minutos, 110 minutos e 180 minutos.....	74
Figura 34: Representação esquemática de novas bandas dentro do GAP para a banda de valência (VB) e a banda de condução (CB) para o PPV dopado.	75
Figura 35: Espectros de emissão de fluorescência dos co-polímeros COPCLs não dopados e dopados com vapor de iodo (A) e com cloreto férrico 0,12M em nitrometano (B).	78
Figura 36: Espectros de emissão de fluorescência dos COPBRs depois de dopados com A) vapor de iodo e com B) FeCl ₃ 0,12M em nitrometano.....	78
Figura 37: Voltamogramas dos polímeros A) PPV, B) Cl-PPV, C) Br-PPV e D) COPCl30, E) COPCl50 e F) COPCl70.	80
Figura 38: Voltamogramas dos polímeros A) COPBr30, B) COPBr50 e C) COPBr70	81

Figura 39: Energias do LUMO e do HOMO obtidos para cada polímero e as energias de Fermi do Alumínio e do ITO todas em relação ao vácuo.....	88
Figura 40: Esquema do modelo proposto para representar as bandas de valência e de condução dos COPCIs e do Cl-PPV.	90
Figura 41: Esquema de reações para a síntese do NPOX a partir do 4-nitro-1,8-anidrido-naftálico.....	98
Figura 42: Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 como solvente e fórmula estrutural do NPOX.	101
Figura 43: Espectro de infravermelho do filme de NPOX depositado em substrato de silício metálico.	102
Figura 44: Espectros de absorção (—), Emissão de fluorescência (normalizado), ambos em solução de CHCl_3 () e Emissão de fluorescência do filme de NPOX (o).	103
Figura 45: Curva I-V do dispositivo Vidro/Al/NPOX/Al.....	104

Lista de Símbolos e Abreviações

BBr30	Blenda Br-PPV/PPV 30:70
BBr50	Blenda Br-PPV/PPV 50:50
BBr70	Blenda Br-PPV/PPV 70:30
BC	Banda de Condução
BCl30	Blenda Cl-PPV/PPV 30:70
BCl50	Blenda Cl-PPV/PPV 50:50
BCl70	Blenda Cl-PPV/PPV 70:30
Br-PPV	polímero 2-Bromo-(<i>p</i> -fenileno vinileno)
BV	Banda de Valência
<i>c</i>	caminho óptico
Cl-PPV	polímero 2-Cloro-(<i>p</i> -fenileno vinileno)
COPBr30	co-polímero Br-PPV/PPV 30:70
COPBr50	co-polímero Br-PPV/PPV 50:50
COPBr70	co-polímero Br-PPV/PPV 70:30
COPBr _s	co-polímeros com bromo
COPCl30	co-polímero Cl-PPV/PPV 30:70
COPCl50	co-polímero Cl-PPV/PPV 50:50
COPCl70	co-polímero Cl-PPV/PPV 70:30
COPCl _s	co-polímeros com cloro.
ϵ	Coefficiente de extinção molar
E1	Reação de eliminação de primeira ordem.
F-PPV	polímero 2-Flúor-(<i>p</i> -fenileno vinileno)
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier.
GAP	Intervalo entre os níveis de energia HOMO e LUMO.
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel.
HOMO	Mais Alto Orbital Molecular Ocupado
ITO	Indium Tin Oxide = Óxido de índio estanho

LCD	Display de Cristal Líquido
LED	Display Eletroluminescente
LUMO	Mais Baixo Orbital Molecular Desocupado
Mn	Massa Molecular Ponderal Média
Mw	Massa Molecular Ponderal Média
NBS	N-Bromo Succinimida
NPOX	4-(2-fenoxi- <i>p</i> -xileno)-N-metil-1,8-naftalimida
OLED	Organic LED
PA	Poli-Acetileno
ppm	partes por milhão
PPP	Poli-(<i>p</i> -fenileno)
PPV	Poli-(<i>p</i> -fenileno vinileno)
PPyV	Poli-piridina-vinileno
S ₀ , S ₁ ...	Estados singletes
S _N 1	Substituição Nucleofílica de ordem 1
T ₀ , T ₁ ,...	Estados Tripletos
THF	Tetrahidrofurano
THT	Tetrahidrotiofeno
UPS	"ultraviolet photoelectron spectroscopy"
UV-VIS-NIR	Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo.
X-PPV	Halogênio-PPV
π	pi
σ	sigma

PARTE A

I. INTRODUÇÃO

Atualmente polímeros isolantes (ou plásticos) são largamente usados como substituintes para materiais tradicionais como madeira ou metal, devido a sua alta resistência, baixo peso, facilidade de modificação química e processabilidade a baixas temperaturas.

Desde a década de 50, o estudo de materiais semicondutores orgânicos de moléculas pequenas, no estado cristalino, indicou propriedades semicondutoras como as dos materiais inorgânicos^{1,2}. No início dos anos 60 houveram trabalhos de fotocondutividade com cristais orgânicos^{3,4} e de dispositivos eletroluminescentes baseados em cristais de antraceno⁵. Na década de 70 fotocondutores orgânicos substituíram o selênio amorfo e o silício amorfo utilizados em dispositivos eletrofotográficos em fotocopiadoras e impressoras, devido a variedade de materiais, economia, flexibilidade e segurança ambiental.

O primeiro polímero orgânico altamente condutor, o poliacetileno quimicamente dopado, foi relatado em 1977 pelos pesquisadores Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa⁶ que mais tarde vieram a ser laureados com o prêmio Nobel de química do ano de 2000.

Embora esses polímeros inicialmente fossem instáveis ao ar, delicados e de difícil processabilidade, novas gerações destes materiais já são

estáveis e fáceis de processar. A faixa de condutividade obtida para estes materiais vai desde a dos isolantes, semicondutores, até a dos metais como o cobre.

Esses polímeros apresentaram potencial de aplicação como coberturas para dissipação eletrostática e de campo de interferência eletromagnética⁷.

O grande interesse em semicondutores orgânicos, tanto polímeros como moléculas pequenas, a partir do final dos anos 80 foi devido: (i) a demonstração de alto desempenho da eletroluminescência de filmes de diferentes cores estudados na Eastman Kodak⁸, (ii) ao relato do transistor de efeito de campo, fabricado de politiofeno^{9,10} e (iii) a descoberta, na Universidade de Cambridge¹¹, da eletroluminescência de diodos baseados em polímeros conjugados da classe do PPV.

No momento, um dos potenciais de aplicação de polímeros condutores está nos dispositivos eletroluminescentes orgânicos. Estes dispositivos são usados como monitores monocromáticos matriciais, produzidos pela Pioneer e monitores matriciais multi-coloridos desenvolvidos pela Pioneer, TDK e NEC. Esses monitores são construídos de filmes de corantes sublimados a vácuo. O uso de polímeros conjugados para este tipo de aplicação tem uma vantagem intrínseca sobre as moléculas orgânicas pequenas devido a suas melhores propriedades elétricas mecânicas e de processabilidade, que permitiriam a fabricação de monitores mais baratos e flexíveis. Algumas das companhias que investem nesta área são a Philips, Uniax, Cambridger Display Technologies, Seiko, Sanyo e Epson¹².

Polímeros conjugados, como os da classe do poli(*p*-fenileno-vinileno), PPV, possuem potencial de aplicação em três áreas distintas: eletrônica, eletro-ótica e fotônica. Devido as suas propriedades semicondutoras citamos alguns exemplos da aplicação desta classe de polímeros na área de eletrônica: transistores, diodos e circuitos integrados, na eletro-ótica: diodos de emissão de luz, LED, lasers

eletricamente pulsados, células solares etc. e na fotônica: computação e comunicações¹³.

Embora atualmente, ainda prevaleça a utilização de semicondutores inorgânicos nestas áreas, a principal vantagem dos semicondutores poliméricos é a possibilidade de processamento para se formar estruturas robustas com formatos e tamanhos desejados.

A confecção de LEDs (diodos de emissão de luz) com PPV e seus derivados tem grande potencial de aplicação nas áreas de eletrônica e eletro-ótica. O que se busca, sintetizando derivados do PPV, é conseguir polímeros com diferentes características de eletroluminescência, fotoluminescência ou condutividade. Apenas algumas mudanças nas características da eletroluminescência podem fazer os LEDs destes polímeros emitirem luz em diferentes comprimentos de onda, possibilitando a utilização destes em telas de televisão, "displays" de telefones celulares e monitores de computadores dentre muitas outras possíveis aplicações.

Polímeros conjugados são polímeros que têm ligações duplas e simples intercaladas possuindo uma estrutura eletrônica deslocalizada pela interação das ligações π formadas pela sobreposição dos orbitais p_z do carbono ao longo da cadeia, o que confere ao material propriedades semelhantes à dos semicondutores inorgânicos e dos metais¹⁴. Fortes ligações π ao longo da cadeia comparadas à fraca sobreposição dos orbitais entre as cadeias fornece a esses materiais uma estrutura eletrônica quasi-uni-dimensional, bastante diferente dos materiais condutores e semicondutores convencionais.

O *trans*-poliacetileno PA, o poli-*para*-fenileno PPP e o PPV, representados na Figura 1, são exemplos de polímeros conjugados, sendo que o PPV pode ser considerado um co-polímero formado pelos dois primeiros.

Figura 1: Exemplos de polímeros com ligações conjugadas.

Em uma das primeiras metodologias de obtenção, o PPV era sintetizado na forma de pó pela reação de condensação de Wittig ou reação de dehidrohalogenação¹⁴, deste modo obtinha-se um baixo grau de polimerização e baixa condutividade. Com o surgimento do processo de síntese pelo sal de sulfônio, conseguiu-se filmes de peso molecular mais alto permitindo a manipulação do polímero de forma mais fácil. Este processo é realizado em dois estágios. No primeiro chega-se a um polieletrólito solúvel em água ou metanol, o que permite a sua deposição sobre a superfície de interesse. O segundo consiste na transformação a PPV via pirólise, tornando-o um filme homogêneo, denso e insolúvel.

A pirólise funciona bem para a deposição do filme em vidro ou em metais, mas não é boa para o ITO ("Indium Tin Oxide"), pois o HCl liberado reage com o In alterando a estrutura da interface com a dopagem do polímero pelo InCl_3 ^{15,16}. Uma alternativa para se evitar este problema é utilizar o TO ("Tin Oxide") em substituição ao ITO, como foi demonstrado por Hümmelgen et al.¹⁷.

Atualmente existe um grande interesse nos polímeros derivados do PPV, mas que sejam solúveis, sendo que um dos mais estudados é o MEH-PPV^{18,19} que possui substituintes no anel aromático que lhe confere a solubilidade em solventes orgânicos, facilitando a sua processabilidade. A desvantagem destes polímeros é a sua instabilidade quando expostos à presença de oxigênio.

O PPV é um polímero muito versátil que através da síntese pelo seu precursor permite uma grande facilidade de manipulação. O polímero quando neutro, sem ação de dopantes, é um material eletroluminescente e foto-luminescentes²⁰, porém, nesta forma possui baixa condutividade. Pode-se conseguir um aumento da condutividade do polímero pela dopagem com aceptores de elétrons, tais como o Iodo, FeCl₃, SO₃, AsF₅ etc. ou doadores de elétrons como os metais alcalinos²¹.

O PPV é um polímero insolúvel. Suporta temperatura de até 200°C em atmosfera ambiente e temperatura de 400°C sob atmosfera inerte sem que haja degradação. Em meio ácido, como o ácido sulfúrico concentrado, ocorre a dopagem do material, fazendo com que haja a possibilidade de aplicação em baterias. Outra característica é a de ser um material hidrofóbico.

Existem vários trabalhos¹³⁻²¹ sobre as propriedades eletrônicas do PPV e de seus derivados, porém pouco se encontrou sobre os derivados halogenados do PPV²². Um átomo de halogênio é um substituinte simples que pode fornecer ao polímero diferentes propriedades devido a força de ligação e eletronegatividade que são alteradas com a utilização dos diferentes átomos de halogênio.

As possíveis mudanças nas propriedades, ocasionadas pelos halogênios na estrutura do polímero, como também o pequeno número de trabalhos realizados com esses derivados do PPV, nos motivou a fazer este estudo como

objetivo de poder colaborar no entendimento das propriedades destes polímeros abrindo horizontes na utilização tecnológica nos mesmos.

I.1. Vantagens dos Dispositivos Orgânicos em Displays

“Displays” baseados em OLED (da língua inglesa: "Organic Light-Emitting Diodes") exibem características distintas que os diferenciam de outros tipos de displays. Entre estes atributos estão: o alto brilho, alto contraste, baixo consumo de energia e largo ângulo de visão. Combinado com os atributos acima, o seu tempo de resposta (aproximadamente 1.000 vezes mais rápido que os displays de cristal líquido = LCD²³) fornece uma tecnologia de displays diferente de qualquer outra já conhecida.

Em 1990 Burroughes et al.¹¹ utilizaram pela primeira vez um polímero conjugado, o PPV, como camada emissiva em um dispositivo eletroluminescente (LED). O máximo de emissão ocorreu em 551 nm, que corresponde a uma luz verde-amarelada e a eficiência (fótons emitidos por elétrons injetados) foi de 0,01%.

O LED foi montado conforme mostrado na Figura 2. O polímero se encontra entre dois eletrodos sendo o alumínio um material de baixa função-trabalho, utilizado como camada injetora de elétrons. O ITO (“Indium Tin Oxide”) foi utilizado como eletrodo positivo (injetor de cargas positivas ou buracos), pois tem alta função trabalho. A camada de ITO é transparente e foi suportada em vidro para se poder observar a luz emitida proveniente da eletroluminescência.

A eletroluminescência é produzida pela injeção de elétrons e buracos pelos eletrodos negativo e positivo. As cargas são transportadas através da camada de

polímero e se combinam para formar excitons singletes²⁴ que podem então decair pela emissão de fótons²⁵.

O estado excitado singlete exciton é essencialmente o mesmo tanto para a injeção de carga como para a fotoluminescência^{26,24}.

Figura 2: Vista lateral do esquema de LED com PPV como camada emissiva.

Uma das principais vantagens em se utilizar LED de polímeros ou moléculas orgânicas (OLED = “Organic LED”) em displays, é que cada pixel pode ser ligado ou desligado independentemente para criar múltiplas cores com fluidez e suavidade de imagem. O resultado disto pode ser observado como um ângulo de visão de até 160 graus fornecendo uma imagem clara e distinta. A espessura das múltiplas camadas, menores que o comprimento de onda da luz verde, torna a imagem mais fina e mais brilhante que as outras tecnologias de fabricação de LEDs permitem. Uma comparação lado-a-lado revela uma grande diferença no contraste, no brilho e na cor de um OLED (esquerda) versus um LCD (“liquid cristal display”) a direita da Figura 3 obtida no site da Kodak²⁷.

Figura 3: A mini-televisão da esquerda possui uma tela (display) feita de LED orgânico (OLED) e da direita de cristal líquido (LCD).

I.2. A Síntese do PPV

A síntese do PPV pode ser feita por métodos tais como reação de Wittig²⁸, que produz uma mistura de materiais nas formas *cis* e *trans* com baixo peso molecular. A reação de Heck²⁹, para a vinilação de haletos orgânicos, que é bastante utilizada para obtenção de derivados *mono* ou *bis* substituídos no anel. Nesta reação utiliza-se o paládio como catalisador, no entanto, a reação mais utilizada é a do método de Wessling.

I.2.1. Método de Wessling

O método de Wessling, descrito por Wessling e Zimmerman³⁰, é o mais conveniente e mais utilizado para a síntese do PPV, pois permite uma variação de monômeros e facilita a processabilidade através de um polímero precursor. A reação do sal de sulfônio do bis(clorometil)-benzeno (a) a 0°C em solvente polar em NaOH 0,4M, produz um polímero precursor (b) solúvel em água, como mostrado na Figura 4.

Figura 4: Esquema do método de Wessling para síntese do PPV.

A diálise da solução precursora remove o sal formado (NaCl), monômeros e oligômeros remanescentes. Uma vez livre dos produtos indesejados, a

solução do polímero precursor pode ser aplicada como um filme fino sob um substrato. O filme pode ser facilmente convertidos em PPV (c) por aquecimento.

Por este método são obtidos filmes com alta qualidade, morfologia controlada, cristalinidade, orientação e grande comprimento de conjugação.

I.2.2. Mecanismo de reação

Partindo-se do monômero ligados às duas moléculas de THT (sal de sulfônio) a reação com hidróxido promove a formação de um ílídio que por uma *eliminação-1,6* libera uma molécula de THT e por uma reação de adição forma o polímero precursor.

Um ílídio é um sal interno formado pela remoção de um próton de um carbono adjacente a um heteroátomo positivamente carregado. Alguns dos ílídios de enxofre são reagentes importantes em sínteses. A participação dos orbitais *d* contribui na estabilização dos ílídios. Esta sequência de eventos, mostrada na Figura 5, está bem suportada nos trabalhos de Wessling³¹, Horhold³² e Lathi³³.

Nas reações E1 de halogenetos de alquila a velocidade depende apenas da concentração do substrato, sendo, portanto, independente da concentração da base. Acontece que esta é a mesma cinética que se observa para as reações S_N1 e o resultado é que as substituições S_N1 são usualmente acompanhadas por eliminações E1.

Figura 5: Esquema da reação de formação do polímero precursor

A temperatura é um fator muito importante neste tipo de reação, pois determina principalmente as quantidades reativas de produto de eliminação e de substituição. Geralmente, temperaturas mais altas favorecem a eliminação E1.

Em uma análise mais rigorosa da formação do PPV, vamos observar a formação de um co-polímero como o demonstrado na Figura 6, onde o polímero

precursor I se transforma em um intermediário, íon carbônio II, produzindo o polímero III, PPV, por um mecanismo E1, perdendo uma molécula de HCl. Os outros dois polímeros formados provêm da substituição nucleofílica S_N1, que na presença de água pode gerar o polímero IV, com um grupo hidroxila, que a altas temperaturas pode gerar um polímero carbonilado³⁴.

Figura 6: Reações de eliminação térmica no polímero precursor do PPV.

Nas condições de temperatura em que normalmente são convertidos os precursores a PPV, o que se obtém é o co-polímero VI com a fração *k* muito maior que as frações *l* e *m*. Normalmente estas frações menores não são citadas na maioria dos trabalhos encontrados na literatura.

I.3. Efeito do Substituinte no Anel Fenilênico.

A ligação de átomos de halogênio no anel aromático dos polímeros pode influir nas propriedades eletrônicas devido aos efeitos indutivos e de ressonância. Os halogênios são orientadores *orto* e *para* e estão no grupo dos desativadores fracos do anel que seguem a seguinte ordem decrescente: -F, -Cl, -Br, -I.

O átomo de cloro é altamente eletronegativo e o seu efeito é de retirar elétrons do anel aromático. Por outro lado, o cloro tem elétrons desemparelhados em um orbital *p* paralelo aos orbitais *p* do anel benzênico que entram, então, em ressonância.

Como seria de esperar, o efeito indutivo do cloro ganha do efeito de ressonância e o átomo de cloro se torna um desativante porque ele diminui a densidade eletrônica no anel.

O átomo de flúor por ser o mais eletronegativo possui maior efeito indutivo desativando mais o anel, já os átomos de bromo e de iodo, que têm menores eletronegatividade possuem, então, efeito indutivo menor desativando menos o anel que o átomo de cloro.

O balanço entre os efeitos de ressonância e indutivo devem ser levados em conta para se entender as diferenças entre os compostos com diferentes substituintes, no nosso caso os átomos de halogênio.

I.4. Transição Eletrônica³⁵

A absorção de luz ultravioleta por uma molécula causa transições eletrônicas como as representadas na Figura 7. Esta molécula é excitada a um dos estados eletrônicos excitados singlete (a que chamamos S_1 e S_2), no qual um dos elétrons está em um orbital de energia mais alto do que ocupava no estado fundamental. O elétron pode ser do tipo σ , π ou n e pode ser promovido a um orbital antiligante π^* ou σ^* , como representado na Figura 8, ou a um orbital atômico de mais alta energia como $3d$, $4p$, $5f$, etc.

A excitação segue a lei de conservação do spin, ou seja, uma molécula singlete no estado fundamental (S_0) é excitada a um estado também singlete. A conversão do estado fundamental singlete ao primeiro tripleto excitado (T_1) é de probabilidade extremamente pequena (transição proibida). Um estado singlete tem todos os spins emparelhados e um estado tripleto possui elétrons com spins desemparelhados.

Se a molécula está em um estado S_2 (ou outro qualquer estado S superior), ele decai ao estado excitado singlete de menor energia (S_1) por uma série de transições sem emissão de radiação (linhas onduladas) chamada de conversão interna. O processo passa-se em 10^{-10} a 10^{-12} segundos. O excesso de energia é

dissipado sob forma de calor através de colisões com moléculas adjacentes (incluindo-se o solvente).

Figura 7: Diagrama de Jablonski.

Figura 8: Representação das transições dos elétrons em ligações σ , π e n para os níveis excitados π^* e σ^* .

Do estado S_1 a molécula pode decair por vários processos principais:

- 1) Fluorescência – perdendo energia pela emissão de radiação voltando ao estado S_0 . Os tempos de vida de fluorescência são da ordem de 10^{-7} a 10^{-9} segundos.
- 2) Desativação térmica – perda de energia como calor com retorno a S_0 .
- 3) Fotoquímica de S_1 – reagindo quimicamente.
- 4) Fosforescência – ocorrendo pelo cruzamento entre sistemas com alteração do spin indo para o estado triplete, T_1 (o primeiro estado triplete excitado). O cruzamento entre sistemas tem tempos de vida da ordem de 10^{-11} a 10^{-7} que competem com a fluorescência para a desativação de S_1 . A fosforescência é a emissão de radiação associada a conversão T_1-S_0 que tem tempos de vida em torno de 10^{-4} a 10 segundos ou mais, maiores que da fluorescência.

Os tipos de transições observados na fluorescência são $\pi^*-\pi$ e $\pi^*-\sigma$ pois são processos menos energéticos, já a transição $\sigma^*-\sigma$ pode possuir energia suficiente para causar pré-dissociação, dissociação e até quebra de ligações.

I.4.1. Estruturas Fluorescentes

Os compostos contendo grupos funcionais aromáticos com níveis de transição $\pi-\pi^*$ de baixa energia, podem fornecer fluorescência muito intensa.

Compostos contendo estruturas carboniladas alifáticas e alicíclicas ou estruturas com duplas ligações altamente conjugadas também exibem fluorescência, porém o número destes compostos é menor que dos compostos com sistemas aromáticos.

Substituição no anel benzênico causa deslocamento no comprimento de onda máximo de absorção e correspondente mudança na banda de fluorescência. Outro efeito se dá na eficiência da fluorescência, como ilustrada a Tabela I que apresenta os dados de emissão para alguns derivados do benzeno³⁵.

Tabela I: Comparação das intensidades relativas da emissão de fluorescência do benzeno com alguns de seus derivados.

Composto	Fórmula	Comprimento de onda de Fluorescência, nm	Intensidade relativa da Fluorescência
Benzeno	C_6H_6	270-310	10
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	270-320	17
Fluorbenzeno	C_6H_5F	270-320	10
Clorobenzeno	C_6H_5Cl	275-345	7
Bromobenzeno	C_6H_5Br	290-380	5
Iodobenzeno	C_6H_5I	-	0

A substituição por átomo de halogênio no anel aromático promove um decréscimo mais acentuado na fluorescência com o aumento do número atômico do halogênio. Isto pode ser devido ao efeito do átomo pesado, que incrementa a possibilidade de cruzamento entre sistemas para o sistema tripleto.

No Iodobenzeno e nos nitro-derivados a pré-dissociação é tida como uma regra; nesses compostos a quebra de ligação pode absorver a energia de excitação seguindo para a conversão interna.

I.4.2.Efeito da Rigidez na Intensidade de Emissão de Fluorescência.

A rigidez do sistema tem uma importância muito grande, fazendo aumentar a eficiência quântica da fluorescência. As moléculas que possuem anéis fundidos, ou estão no estado sólido, têm menor mobilidade perdendo, portanto, menos energia via conversão interna que compete com a emissão radiativa.

I.4.3.Efeito da concentração na intensidade da fluorescência

A potência da radiação fluorescente F é proporcional à potência do feixe de radiação de excitação que é absorvido pelo sistema que é dado pela equação

$$F = K' P_0 (1 - 10^{-\epsilon bc}) \quad (1)$$

sendo P_0 a potência do feixe incidente, K' depende da eficiência quântica do processo fluorescente e ϵbc é a absorbância.

O termo exponencial na equação 1 pode ser expandido como uma série de Maclaurin como:

$$F = K' P_0 [2,303 \epsilon bc - \frac{(2,303 \epsilon bc)^2}{2!} + \frac{(2,303 \epsilon bc)^3}{3!} \dots] \quad (2)$$

Desde que $2,303 \epsilon bc < 0,05$ podemos considerar apenas o primeiro termo obtendo um erro de apenas 2.5% e então escrever

$$F = K' P_0 2,303 \epsilon bc \quad (3)$$

sendo P_0 constante temos então que, a baixas concentrações um gráfico da potência F versus concentração deve ser linear.

$$F = K c \quad (4)$$

Existem dois fatores que são responsáveis pela não linearidade da relação acima a altas concentrações, a auto-supressão e a auto-absorção.

A auto-supressão ocorre da colisão entre moléculas excitadas transformando em energia não-radiativa a energia luminosa absorvida. A auto-supressão aumenta com o aumento da concentração devido a maior probabilidade de ocorrer colisões.

A auto-absorção ocorre quando o comprimento de onda da emissão se sobrepõe ao pico de absorção, ou seja, quando a luz emitida por uma molécula é absorvida por outra e a fluorescência é então diminuída. Devido a esses fatores a concentração ideal para se fazer uma medida de fluorescência é a que fornecer uma absorção menor que 0,05.

II. OBJETIVOS

Os objetivos desta tese foram:

- Sintetizar e caracterizar o PPV, Cl-PPV, Br-PPV e os co-polímeros Cl-PPV/ PPV e Br-PPV / PPV, sendo a caracterização obtida por espectroscopia de FTIR , UV-Visível e emissão de fluorescência e determinação do peso molecular destes polímeros por GPC.
- Estudar o efeito da dopagem do PPV com vapor de iodo, FeCl_3 0,12 M em nitrometano e com ácido sulfúrico concentrado.
- Acompanhar a dopagem com iodo por espectroscopia de UV-Vis-NIR para se determinar o aparecimento das novas transições dentro do GAP.
- Fazer o estudo eletroquímico dos polímeros utilizando-se a técnica de voltametria cíclica para se determinar o potencial de ionização (PI), afinidade eletrônica (AE) e o GAP.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Síntese dos polímeros PPV³⁰, Cl-PPV e Br-PPV.

Para a síntese do PPV, promoveu-se a reação de 3,00g (17 mmols) do α,α' - dicloro-*p*-xileno com 3,33g (38 mmols) do tiolano (THT), tendo 75 mL de metanol como solvente. O sistema permaneceu sob refluxo a 50°C durante 12 horas. O produto obtido, *p*-xileno bis(cloreto de tetrahidrotiofeno), foi recristalizado em acetona fria e constituiu no produto de partida para a síntese do polímero precursor. O rendimento desta reação foi de 48%.

O precursor foi convenientemente preparado pela polimerização do monômero na presença de hidróxido de sódio 0,4M a uma temperatura entre 0 e 5°C em atmosfera de nitrogênio. Essas condições foram utilizadas para se evitar uma eliminação térmica ou induzida por base durante a polimerização que é altamente indesejável, pois pode ocorrer o surgimento de segmentos insaturados o que levariam à precipitação do polímero da solução e portanto ao impedimento da obtenção do produto final com alto peso molecular.

A solução resultante, contendo o precursor foi neutralizada com solução de ácido clorídrico a pH=6,8 para o término da reação de polimerização e então dializada contra água Milli-Q durante 7 dias. Com a diálise foi possível se separar a fração de alto peso molecular dos outros produtos da reação tais como o NaCl, os monômeros e o material oligomérico.

A conversão a PPV foi feita recobrando-se a superfície de uma placa de vidro com o precursor para se fazer a pirólise a 250°C por 2 horas sob atmosfera de argônio.

O esquema das reações da síntese do PPV, Cl-PPV e Br-PPV são mostrados na Figura 9. Esta é a chamada rota do sal de sulfônio ou de Wessling³⁰.

Figura 9 - Esquema de reações envolvidas na síntese do PPV, Cl-PPV e Br-PPV.

III.2.Procedimento Geral para Sintetizar os Produtos de Partida para a Síntese³⁶ do Cl-PPV e do Br-PPV.

O procedimento para a síntese dos compostos α -bromados, descrito de uma maneira geral, está representado na Figura 10 .

Em um balão, adicionou-se a quantidade desejada do composto a ser bromado (no caso um *p*-xileno substituído na posição 2 por Cl ou Br) mais 45 ml de CCl_4 para cada 0,017 mols do composto, em seguida adicionou-se duas vezes o número de mols de NBS (mais um excesso de 10%).

Figura 10: Esquema da reação de bromação dos reagentes de partida dos polímeros.

Por último adicionou-se aproximadamente 2 mg de peróxido de benzoíla à mistura. Acoplou-se um condensador de refluxo ao balão e a mistura foi aquecida sob agitação e sob iluminação de uma lâmpada incandescente de 500 W por

aproximadamente 6 h. O ponto final da reação pôde ser confirmado ao notar-se que todo o sólido (succinimida) presente ficou em suspensão na mistura reacional.

A solução foi filtrada descartando-se a parte sólida. Em seguida evaporou-se o solvente até seca e por fim recristalizou-se o produto com etanol.

III.3. Síntese do 2-Bromo- α,α' -dibromo-*p*-xileno e do respectivo sal de sulfônio.

Adicionou-se, a um balão de 125 ml, 5g (0,027 mols) de 2-bromo-*p*-xileno, 50 ml de CCl_4 , 5,3g (0,030 mols) de NBS e 2 mg de peróxido de benzoíla. Realizou-se o procedimento descrito acima, no item III.2 para a reação e obteve-se 2,89g (0,008 mols) do produto após a recristalização em etanol. O rendimento desta reação foi de 31%.

Para a caracterização do 2-Bromo- α,α' -dibromo-*p*-xileno utilizou-se o espectro de ressonância nuclear de próton.

A síntese do sal de sulfônio para produção do Br-PPV foi feita pela reação de 2,89g (0,008 mols) do 2-Bromo- α,α' -dibromo-*p*-xileno com 3,3g (0,0185 mols) de THT tendo 75 mL de metanol como solvente. Após recristalização em acetona gelada obteve-se 1,09g (0,0021 mols) do sal de sulfônio do Br-PPV. O rendimento desta reação foi de 25%.

O rendimento final calculado a partir do reagente inicial (2-bromo-*p*-xileno) até a síntese do sal de sulfônio foi de 7,8%.

III.4. Síntese do 2-cloro- α,α' -dibromo-*p*-xileno e do respectivo sal de sulfônio.

Adicionaram-se, a um balão de 125 ml, 16,45g (0,117 mols) de 2-cloro-*p*-xileno, 50 ml de CCl₄, 46g (0,258 mols) de NBS e 2 mg de peróxido de benzoíla. Realizou-se o mesmo procedimento descrito no item III.2 para a reação e obteve-se 7,07g (0,024 mols) do produto após a recristalização em etanol. O rendimento desta reação foi de 40%.

Para a caracterização do 2-Cloro- α,α' -dibromo-*p*-xileno utilizou-se o espectro de ressonância nuclear de próton.

A síntese do sal de sulfônio para produção do Cl-PPV foi feita pela reação de 7,07g (0,024 mols) do 2-Cloro- α,α' -dibromo-*p*-xileno com 4,6g (0,052 mols) de THT tendo 75 mL de metanol como solvente. Após recristalização em acetona gelada obteve-se 3,01 (0,006 mols) do sal de sulfônio do Cl-PPV. O rendimento desta etapa foi de 27%.

O rendimento final calculado a partir do reagente inicial (2-cloro-*p*-xileno) até a síntese do sal de sulfônio foi de 10,8%.

III.5. Síntese dos polímeros Br-PPV e Cl-PPV

A síntese do Br-PPV foi realizada seguindo-se a mesma rota utilizada para sintetizar o PPV, como mostrado no item III.1, apenas substituindo-se o α,α' -

dicloro-*p*-xileno pelo 2-Bromo- α,α' -dibromo-*p*-xileno ou pelo 2-Cloro- α,α' -dibromo-*p*-xileno para se obter o Br-PPV e o Cl-PPV respectivamente.

III.6. Síntese dos co-polímeros Cl-PPV/PPV e Br-PPV/PPV.

A síntese dos co-polímeros foi realizada misturando-se os sais sulfônios correspondentes a cada polímero (ítems III.2, III.3 e III.4), nas proporções desejadas, em número de mols, para se obter os co-polímeros nas relações de m:n de 30:70, 50:50 e 70:30, como indicado na Figura 11.

Figura 11: Representação dos co-polímeros Cl-PPV / PPV e Br-PPV / PPV com suas proporções relativas e respectivos nomes usados neste trabalho.

Após a mistura, adicionou-se hidróxido de sódio para ocorrer a polimerização com a formação do precursor que depois foi convertido,

termicamente, ao co-polímero desejado, seguindo-se o mesmo esquema da síntese do PPV.

III.7. Blendas

Na síntese dos co-polímeros fez-se a mistura dos sais sulfônios do X-PPV e do PPV e nesta mistura foi adicionado o hidróxido de sódio para se obter a polimerização. Nesta etapa poderiam ter ocorrido duas formas de polimerização:

- 1) Ligação dos monômeros com átomos de halogênio no anel a monômeros do PPV de maneira aleatória.
- 2) Formação de dois polímeros independentes na mesma solução, ou seja, o X-PPV e o PPV obtendo-se uma blenda.

Com a finalidade de se comparar com os co-polímeros, preparou-se misturas (blendas) dos polímeros precursores do Cl-PPV e do PPV nas mesmas proporções adotadas para os co-polímeros para se poder diferenciar estes materiais por medidas espectroscópicas.

III.7.1. Síntese das blendas

As blendas foram produzidas pela mistura, nas proporções desejadas, das soluções do precursor de X-PPV com a de PPV, sendo então convertida esta mistura a 250°C sob atmosfera inerte para se formar o filme da blenda polimérica.

A nomenclatura utilizada para estas blendas se encontram na Tabela II.

Tabela II: Nomenclatura utilizada para as blendas.

Blendas Nomenclatura	Quantidade de precursores	
	X-PPV	PPV
BCI30	30%	70%
BCI50	50%	50%
BCI70	70%	30%

III.8. Dopagem do PPV

A dopagem do PPV foi feita pela imersão do filme em: i) vapor de iodo em tubo selado a 90°C por 1 hora, ii) FeCl_3 0,12 M em nitrometano por 1 minuto e iii) em ácido sulfúrico concentrado por 10 segundos. A concentração de 0,12M do FeCl_3 foi utilizada por fornecer o maior nível de dopagem³⁷.

O estudo da cinética da evolução temporal com iodo foi realizada em um filme de PPV depositado na parede interior de uma cela de quartzo. Nesta cela foram introduzidos cristais de iodo e depois de fechado, este sistema foi aquecido a uma temperatura de 90°C que foi mantida por 180 minutos. Os espectros de UV-Vis-NIR foram adquiridos periodicamente a cada 2,5 minutos, a partir do início do aquecimento.

III.9.Determinação do peso molecular do PPV e derivados por GPC³⁸.

A análise para se determinar a faixa de peso molecular do polímero foi feita por Cromatografia de Permeação em Gel ("GPC"). Para esta determinação realizou-se uma medida indireta, produzindo-se um novo polímero a partir do polímero precursor, pois se necessitava de um derivado do PPV que fosse solúvel em um algum solvente orgânico, neste caso, solúvel em tetrahidrofurano (THF).

A síntese para se determinar o peso molecular do precursor consiste em se reagir um equivalente do precursor com 2 a 3 equivalentes de tiofenolato de sódio em água na temperatura ambiente por 6 horas até se obter um precipitado branco. Esta reação está esquematizada na Figura 12. Em seguida este precipitado é seco e então redissolvido em THF para a análise por GPC. A concentração das amostras foram em geral em torno de 3,2 mg de polímero para 2 mL de THF. Outras condições utilizadas nas análises por GPC estão apresentadas na Tabela III .

Figura 12: Esquema de síntese para obtenção do derivado do PPV para análise por GPC.

Tabela III: Condições utilizadas na análise por GPC.

Condições das medidas por GPC	
Colunas:	Pre-coluna Plgel + Plgel 500 Å + 10 ³ Å + 10 ⁴ Å
Padrões:	poliestireno
Eluente:	THF - Mallinckrodt
Fluxo:	1,0 mL/min.
Pressão:	61 Kg/cm ²
Detector:	UV/254nm
Temperatura:	35°C
Loop:	20µL
Slope(UV):	99 µV

III.10. Método de Deconvolução

O programa utilizado para se fazer a deconvolução foi o Origin 5.0 da Microcal Software, Inc. A Função utilizada do programa foi a Fit multi-peaks com a opção Gaussian.

Este programa ajusta uma curva com múltiplos picos gaussianos a curva medida (obtida). Primeiro se fornece o número de picos, o programa estima a meia-largura geral do espectro e divide pelo número de picos para encontrar a meia-largura estimada de cada pico. Fornecemos a posição de cada pico (para o cálculo inicial) e o programa ajusta os picos para obter a curva mais próxima a experimental.

Foram feitos testes com um pico a mais e um a menos, do que os apresentados, e também se mudando a posição inicial dos picos, para se checar o melhor resultado. Curvas Lorentzianas não se mostraram tão ajustadas quanto as curvas Gaussianas. Os resultados apresentados são sempre da melhor resposta, ou seja, da curva que mais se assemelhava com o espectro experimental.

III.11. Caracterização dos filmes dos polímeros e co-polímeros por Voltametria Cíclica.

A caracterização dos filmes dos polímeros e co-polímeros via eletroquímica foi feita para se conhecer algumas propriedades elétricas tais como as energias do mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) e do mais baixo orbital

molecular desocupado (LUMO) destes materiais e consequentemente a diferença de energia entre esses dois níveis (GAP).

Para estas medidas os filmes dos polímeros foram convertidos em eletrodos de ouro depositado sobre placas de vidro comum, através da evaporação do metal, utilizando-se um equipamento *sputtering*.

A caracterização dos filmes obtidos foi realizada através de medidas de voltametria cíclica dos mesmos utilizando-se uma célula eletroquímica em H, como mostrado na Figura 13, um cilindro de grafite foi usado como contra-eletródo e os potenciais foram medidos contra um eletrodo de Ag/AgCl (eletrodo de referência) com um potenciostato/galvanostato (AUTOLAB). Utilizou-se 30 mL de uma solução 0,1 mol/L de perclorato de lítio em acetonitrila e a velocidade de varredura foi de 5 mV/s.

Figura 13: Esquema da cela eletroquímica em H utilizada nas medidas de voltametria cíclica.

III.11.1. Tratamento de solventes para medidas de voltametria.

Para limpar a cela eletroquímica, antes de cada experimento, utilizou-se o procedimento de lavagem com solução de permanganato de potássio, em seguida uma solução de peróxido de hidrogênio e por último a lavagem com água milli-Q em abundância. Após este procedimento toda a vidraria foi seca em estufa.

Os solventes e o eletrólito suporte também foram tratados para evitar a presença de água durante o crescimento dos filmes: sendo que para secar a acetonitrila, adicionou-se pentóxido de fósforo, em um balão de uma boca com capacidade para 250 mL e manteve-se sob refluxo por 16 h, destilando-se, e em seguida, coletando-se o produto seco. O perclorato de lítio foi mantido sob vácuo em dessecador contendo sílica gel azul por 24 h antes de ser utilizado.

III.12. Equipamentos Utilizados

Análises por UV/Visível:	Espectrofotômetro HITACHI U-3210 e Espectrofotômetro VARIAN CARY 5G
Análises por Fluorescência:	Espectrofotômetro HITACHI F-4500 com acessório para sólidos.
Análises por FTIR:	Espectrofotômetro BOMEM MB-102
Análises por RMN:	Espectrômetro BRUKER AC-200
Potenciostato:	AUTOLAB
Sputtering (Metalizadora)	BAL-TEC MED 020
Análises por GPC:	Cromatógrafo Shimadzu SCL-10A Bomba LC-10AD Forno CTO-10A Detector SPD-10AV ($\lambda=254\text{nm}$) Colunas Polymer Laboratories LTD.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. Síntese dos sais de sulfônio.

Para se formar o sal de sulfônio para a síntese do Cl-PPV (ou Br-PPV), (que é o monômero para se formar o polímero precursor) foi necessário antes promover a di-bromação do 2-cloro-*p*-xileno (ou 2-bromo-*p*-xileno). Para a síntese do PPV partiu-se do α,α' -dicloro-*p*-xileno comercial (Aldrich), eliminando-se a primeira etapa da síntese (a da bromação das metilas), somando-se a isto, o rendimento da síntese para a formação do sal de sulfônio do PPV foi de 48%, valor este superior aos dos obtidos para o sal de sulfônio do Cl-PPV que foi de 27% e do sal de sulfônio do Br-PPV que foi de 25%. Portanto as sínteses dos monômeros dos polímeros com halogênio como substituintes são mais difíceis nas mesmas condições de síntese do PPV.

IV.2. Formação do Polímero Precursor

A formação do polímero precursor do PPV ocorreu em uma solução metanólica do sal de sulfônio com a adição de uma solução de NaOH 0,4M na temperatura entre 0-5°C borbulhando-se nitrogênio gasoso. A adição do hidróxido de

sódio foi feita num tempo em torno de 1 hora e a solução resultante ficou densa com uma leve coloração verde-amarelada.

Esta solução foi submetida à diálise contra água destilada que era trocada três vezes ao dia por uma semana. O final da diálise foi determinado pela condutividade da água cujo valor decrescia bastante nas primeiras trocas e após sete dias este valor permanecia praticamente constante. Assim a solução do precursor estava pronta para a etapa da pirólise.

IV.3. Modificação na Síntese do Polímero Precursor do Cl-PPV e do Br-PPV

Por várias vezes, utilizou-se o mesmo procedimento, descrito no item anterior, para a formação dos polímeros precursores tanto do Cl-PPV como do Br-PPV. Os resultados não foram bons, fato observado pela menor densidade da solução após a adição do hidróxido de sódio, como também pela perda de parte da solução colorida de dentro do saco de diálise para água de lavagem. Baseado nestes dados acredita-se que a polimerização não era tão eficiente, como para o PPV, produzindo cadeias com baixo peso molecular, que eram capazes de passar através da membrana de diálise (com corte de 12.000 Da.).

Durante o processo de polimerização ocorre a saída de uma molécula de THT do sal de sulfônio e esta permanece na solução. Para melhorar a eficiência, resolvemos então, deslocar o equilíbrio desta reação, adicionando uma quantidade de n-hexano fazendo com que o THT se dissolvesse neste solvente, que é imiscível com

a solução inicial de metanol/água. Desta forma o equilíbrio da reação foi deslocado melhorando a eficiência da polimerização que foi observada pelo aumento da densidade da solução e também pela ausência da cor na água de lavagem da diálise.

IV.4. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos monômeros para a síntese do Cl-PPV, Br-PPV e dos co-polímeros.

Para a obtenção dos polímeros Cl-PPV e de seus co-polímeros foi sintetizado o monômero 2-cloro- α,α' -dibromo-*p*-xileno obtendo-se cristais amarelados com um rendimento de 25%. O espectro de RMN de ^1H deste composto, Figura 14, apresentou um multipeto dos prótons do anel em $\delta = 7,6 - 7,3$ ppm com área = 3 e dois singletos com área = 2 cada um, em $\delta = 4,56$ ppm e $\delta = 4,39$ ppm referentes aos prótons dos dois metilenos, mostrando que o produto foi obtido puro após recristalização.

Para a obtenção dos polímeros Br-PPV e de seus co-polímeros foi sintetizado o monômero 2-bromo- α,α' -dibromo-*p*-xileno, obtendo-se cristais amarelados com um rendimento de 29% de produto puro. O espectro de RMN de ^1H deste composto, Figura 15, apresentou um multipeto dos prótons do anel em $\delta = 7,6 - 7,3$ ppm com área = 3, e dois singletos com área = 2 cada um, em $\delta = 4,56$ ppm e $\delta = 4,39$ ppm referentes aos prótons dos dois metilenos.

Figura 14: Espectro de RMN de ^1H do 2-Cloro α,α' dibromo *p*-xileno

Figura 15: Espectro de RMN de ^1H do 2-Bromo α, α' dibromo *p*-xileno

IV.5. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As análises por cromatografia em permeação em gel foram realizadas para se determinar o peso molecular médio e a polidispersividade dos polímeros estudados. Estas determinações foram feitas de forma indireta, pois as massas encontradas são relativas ao derivado do precursor do PPV que tem o grupo tiolano substituído pelo grupo tiofenol, sintetizado por ser solúvel em THF. A curva de calibração utilizada nesta medida foi obtida com padrões de poliestireno de diferentes tamanhos de cadeia (massas moleculares). Portanto devemos ter sempre em mente que os resultados obtidos são relativos aos derivados dos polímeros e tem ainda suas massas relacionadas aos padrões de poliestireno. Fazendo-se então estas considerações podemos somente ter uma idéia da ordem de grandeza destes valores e não de seus valores absolutos, porém podemos fazer comparações relativas entre os resultados obtidos através dos valores de massa molecular ponderal média (M_w), massa molecular numérica (M_n) e da polidispersividade (M_w/M_n), Tabela IV.

Tabela IV: Valores de massa molecular ponderal média (Mw), massa molecular numérica (Mn) e da polidispersividade (Mw/Mn) dos derivados dos polímeros.

Polímero	Mw	Mn	Mw/Mn
derivado do:			
PPV	198.776	31.543	6,30
PPV³⁶	(1-2)x10 ⁶	-	-
Cl-PPV	324.286	43.785	7,41
COPCl30	241.959	29.038	8,33
COPCl50	134.913	25.318	5,33
COPCl70	202.290	36.439	5,55
Br-PPV	104.558	28.294	3,70
COPBr30	35.328	12.131	2,91
COPBr50	6.382	4.383	1,46
COPBr70	96.552	10.428	9,26
F-PPV²⁸	340.000	86.000	3,95

O valor de Mw encontrado para o PPV sintetizado neste trabalho foi da ordem de 200.000 com uma polidispersividade de 6,3. Comparando-se com os valores encontrados por Kang et al.³⁶ obtivemos um resultado entre 5 e 10 vezes menor.

Os polímeros F-PPV, Cl-PPV e Br-PPV forneceram valores decrescentes de Mw de 340.000, 324.000 e 104.000 respectivamente, na medida em que se aumentava o tamanho do átomo de halogênio no polímero.

Os co-polímeros com cloro apresentaram M_w da ordem de 200.000, porém o COPCl50 teve um valor de $M_w=135.000$, menor que as outras proporções.

Para os co-polímeros com bromo os valores de M_w encontrados foram da ordem de 35.000, 6.000 e 97.000 para o COPBr30, COPBr50 e COPBr70 respectivamente. Comparando-se os co-polímeros com cloro com os co-polímeros com bromo estes últimos tem menores valores de massa molecular média.

Os co-polímeros COPCl50 e COPBr50 sempre forneceram filmes com algumas características diferentes dos outros polímeros, tais como a forma mais quebradiça, maior rigidez e dificuldade para se conseguir descolar o filme do substrato depois de convertido.

Uma possível explicação para essas características é a sua menor massa molecular média (M_w) que pode ter origem no momento da polimerização. A interação dos monômeros na proporção 1:1 deve dificultar a formação de cadeias longas durante o processo de polimerização. Este fenômeno ainda merece ser melhor estudado para se esclarecer qual é o impedimento em se obter filmes com cadeias maiores dos co-polímeros nas proporções de 50%.

IV.6. Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A atribuição das bandas do espectro de infravermelho do PPV, Figura 16, foi feita pela primeira vez por Bradley et al^{39,40} baseando-se em correlações dos picos com as frequências características de grupos funcionais que estão citadas em fontes como Colthup et al⁴¹.

Na Tabela V estão apresentadas a atribuição de algumas das principais bandas do PPV e também a nossa atribuição para as bandas do Cl-PPV e Br-PPV correlacionadas com as bandas do PPV. Esta correlação foi feita pela comparação da posição das bandas e de suas intensidades. Para as bandas com frequência e intensidade muito próximas assumimos ter origem na mesma vibração; para as bandas novas ou muito deslocadas em relação as bandas do PPV, procurou-se fazer a atribuição com auxílio de valores encontrados em tabelas de infravermelho.

Comparando-se os espectros da Figura 16, pode-se notar que as principais bandas de infravermelho do Cl-PPV e Br-PPV estão deslocadas para menores valores de frequências, quando comparadas as bandas do PPV.

Tabela V: Atribuições das principais bandas dos polímeros PPV¹⁴, Cl-PPV e Br-PPV.

PPV (cm ⁻¹)	Cl-PPV (cm ⁻¹)	Br-PPV (cm ⁻¹)	Atribuição
3022	3049	3049	Estiramento C-H Trans-vinileno
1516	1497	1493	Estiramento do anel “semicírculo”
1421	1405	1402	
	1046	1034	
			Deformação angular C-H no plano
965	958	957	Deformação angular C-H fora do plano Trans-vinileno
	880	879	Vibração C-Cl, C-Br
837	822	821	Deformação angular C-H fora do plano, do fenileno

Estes deslocamentos são observados para as frequências de vibração do estiramento e da deformação angular das ligações que envolvem o anel aromático, onde se encontra ligado o átomo de halogênio. A fração vinilênica do polímero também sofre o efeito da presença do halogênio no anel, acarretando alterações nas frequências das vibrações tanto do estiramento C-H como da deformação angular.

Essas mudanças na energia de vibração são mais acentuadas para o Br-PPV do que para o Cl-PPV, pois a frequência da vibração está diretamente relacionada com a raiz quadrada da constante de força da ligação e inversamente com a massa reduzida dos átomos envolvidos na ligação. Como a constante de força da ligação C-Br é menor e a massa reduzida é maior que da ligação C-Cl, então as frequências das vibrações são menores para o Br-PPV.

A presença de um halogênio ligado no anel apresenta novas bandas no espectro, quando comparado ao PPV, pela presença da ligação C-Cl ou C-Br e também pela quebra de simetria ocasionada.

As bandas de estiramento C-H trans-vinileno do Cl-PPV e do Br-PPV em 3049 cm^{-1} são menos intensas que no espectro do PPV em 3024 cm^{-1} . A intensidade de uma banda no espectro de infravermelho é proporcional ao momento de dipolo existente entre os átomos envolvidos na ligação. Para o PPV observa-se uma banda intensa de estiramento C-H do trans-vinileno.

A presença do átomo de halogênio no Cl-PPV e no Br-PPV faz com que esta banda tenha sua intensidade bastante diminuída indicando que o momento de dipolo da ligação C-H trans-vinilênica também diminuiu.

Alguns fatores podem atuar para essa diminuição do momento do dipolo. Um seria devido ao balanço dos efeitos indutivo e de ressonância do átomo de halogênio agindo no anel e conseqüentemente na ligação vinilênica. Este fator age modificando a distribuição eletrônica na cadeia do polímero, mudando a densidade eletrônica das ligações e conseqüentemente o momento de dipolo dinâmico ($\partial\mu/\partial Q$).

Outro fator poderia ser devido aos pares de elétrons livres presentes nos átomos de cloro e bromo, que podem estar blindando a ligação C-H vinilênica, tanto por interações intercadeias como intracadeias no polímero.

A frequência da deformação angular fora do plano do trans-vinileno também é bastante afetada pela presença do halogênio no anel, sendo esta deslocada de 965 cm^{-1} para 957 cm^{-1} .

De um modo especulativo atribuímos as bandas em $1046 / 880\text{ cm}^{-1}$ e $1034 / 879\text{ cm}^{-1}$ às vibrações das ligações C-Cl e C-Br respectivamente, Sendo as bandas em 1046 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} do estiramento C-halogênio¹⁷.

Os espectros do Cl-PPV e do Br-PPV são bastante parecidos. As principais bandas, ou as mais intensas, apresentam-se nos mesmos números de onda. A banda que sofre maior deslocamento no espectro do Cl-PPV é a banda em 1046 cm^{-1} que aparece em 1034 cm^{-1} no espectro do Br-PPV. Este deslocamento indica ser devido a maior massa do átomo de bromo (80) comparada ao átomo de cloro (35,5), pois no cálculo da frequência da banda entra a massa reduzida dos átomos envolvidos na ligação, neste caso C-Cl e C-Br, sendo a frequência inversamente proporcional a massa reduzida, então a banda C-Br deve estar em menor frequência que a banda C-Cl.

Esta atribuição também foi baseada em dados tabelados^{Erro! Indicador não definido.} para as ligações C-Cl e C-Br. A banda em torno de 880 cm^{-1} pode ser devido a deformação C-X fora do plano do anel.

Nos espectros de infravermelho dos co-polímeros, Figura 17 e Figura 18, observa-se as bandas características do PPV, Cl-PPV e Br-PPV. A intensidade das bandas são proporcionais a porção Cl-PPV ou Br-PPV em relação a porção PPV. No co-polímero Cl-PPV / PPV as bandas características do Cl-PPV diminuem de intensidade para os co-polímeros COPCl70, COPCl50 e COPCl30. Nesta ordem, observa-se uma inversão das intensidades das bandas a 3053 cm^{-1} e 3022 cm^{-1} , sendo a primeira mais intensa para o COPCl70 e bem pouco intensa para o COPCl30. Outra relação importante é das intensidades das bandas em 1045 cm^{-1} e em 880 cm^{-1} que diminuem em relação a banda a 957 cm^{-1} quando se diminui a porção Cl-PPV no co-polímero.

O mesmo comportamento observa-se para os co-polímeros de Br-PPV/PPV com relação às intensidades das bandas em 3045 cm^{-1} e 3022 cm^{-1} do estiramento C-H e das bandas em 1034 cm^{-1} e 879 cm^{-1} da ligação C-Br.

Figura 16: Espectros de infravermelho dos polímeros: A) PPV, B) Cl-PPV e C) Br-PPV

Figura 17: Espectros de infravermelho dos co-polímeros A) COPCI30, B) COPCI50 e C) COPCI70

Figura 18: Espectros de infravermelho dos co-polímeros A)COPBR30, B) COPBR50 e C) COPBR70

IV.7. Espectroscopia por Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Emissão de Fluorescência

Figura 19: Espectros de UV-Visível e emissão de fluorescência dos polímeros: A) PPV, B) Cl-PPV e C) Br-PPV.

A atribuição das bandas de absorção do PPV não dopado foi proposta por Duke e Ford⁴² e Bredas et al²¹ com base em cálculos teóricos de estruturas de bandas dos elétrons de valência e de energia de GAP.

As bandas π e π^* podem ser subdivididas em duas categorias, as que são feitas de estados bastante deslocalizados e aquelas contendo estados com um caráter fortemente localizado.

Três tipos de transições foram atribuídas a partir desses cálculos:

- (1) A de menor energia ocorre entre os elétrons π .- π^* dos estados deslocalizados.
- (2) A transição entre os elétrons dos estados π_{loc} .- π_{desloc}^* e π_{desloc} .- π_{loc}^* .
- (3) A transição de menor energia dos elétrons nos estados π_{loc} .- π_{loc}^* localizados dentro do de um simples anel fenilênico.

O espectro de absorção do PPV apresenta três bandas devido a transições eletrônicas, a primeira com máximo em 410 nm da transição π_{desloc} .- π_{desloc}^* , a segunda com máximo em torno de 250 nm da transição π_{loc} .- π_{desloc}^* ou π_{desloc} .- π_{loc}^* e a última com máximo em torno de 200 nm da transição π_{loc} .- π_{loc}^* 14.

Nos espectros de absorção dos polímeros PPV, Cl-PPV e Br-PPV, Figura 19, observa-se os máximos de absorbância das transições dos elétrons π_{desloc} .- π_{desloc}^* em 411, 410 e 424 nm respectivamente.

Para o Cl-PPV não há uma mudança significativa na posição da primeira banda, indicando que os elétrons deslocalizados do Cl-PPV não sofrem o

efeito do átomo do Cl ligado no anel benzênico; quando comparado ao PPV, no entanto, o Br-PPV apresenta esta banda em menor energia devido a presença do átomo Br ligado no anel.

No espectro de emissão de fluorescência do PPV, Figura 19, observou-se a presença de duas bandas com máximos em 511 e 551 nm e uma terceira, como um ombro, em torno de 590 nm. Nos espectros do Cl-PPV e do Br-PPV nota-se um deslocamento dessas três bandas para o vermelho resultando em uma banda larga não simétrica sugerindo que as duas bandas laterais se encontram mais próximas à banda central.

Para os COPCIs ocorreram mudanças nos espectros de UV-Vis com o aumento da porção halogenada, Figura 20. A primeira banda das transições $\pi_{\text{desloc.}}^*$ têm seus máximos deslocados para maiores energias de 422 nm (COPCI30) para 415 nm (COPCI50) e para 412 nm (COPCI70). As outras duas bandas atribuídas às transições $\pi_{\text{loc.}}^*$ ou $\pi_{\text{desloc.}}^*$ tiveram um deslocamento no sentido oposto indo de 245 nm (COPCI30) para 256 nm (COPCI50) e para 259 nm (COPCI70). Como a segunda banda se desloca para o vermelho, acreditamos que esteja ocorrendo uma sobreposição desta banda com a banda que se apresenta como um ombro em 265 nm, resultando em uma única banda mais simétrica nos copolímeros COPCI50 e COPCI70.

Houve uma diminuição nas energias das bandas que envolvem transições dos elétrons π localizados e um aumento das energias das bandas com transições contendo somente elétrons π deslocalizados.

Figura 20: Espectros de UV-Visível e emissão de fluorescência dos polímeros: A) COPCI30, B) COPCI50 e C) COPCI70.

Nos espectros de fluorescência também se observou um deslocamento das bandas para o vermelho. No espectro de emissão do COPCl30 observa-se dois pontos de máximos em 520 e 550 nm e um ombro em torno de 600 nm. No espectro do COPCl50 observa-se uma banda larga com máximo em 555 nm possuindo um ombro de cada lado em 520 nm e 610 nm. A banda que gera o ombro próximo a 520 nm deve estar bastante encoberta pela banda em 555 nm e como resultado disto apresenta-se apenas como uma pequena deformação no lado esquerdo do espectro.

No espectro de emissão do COPCl70 tem-se uma banda com um máximo em 566 nm e só se observa um ombro em 625 nm, sendo que não é mais possível se observar o outro ombro em 520 nm como nos espectros dos COPCl30 e COPCl50. O espectro deste co-polímero é mais simétrico e mais deslocado para o vermelho que dos outros dois co-polímeros com cloro.

Para os co-polímeros COPBrS ocorreram mudanças nos espectros de UV-Vis, Figura 21, na primeira banda da transição $\pi_{\text{desloc}} \rightarrow \pi_{\text{desloc}}^*$ em 394 nm para 436 nm com o aumento da porção Br-PPV no co-polímero, já para a banda das transições $\pi_{\text{loc}} \rightarrow \pi_{\text{desloc}}^*$ ou $\pi_{\text{desloc}} \rightarrow \pi_{\text{loc}}^*$, não se observou mudança de energia nos espectros dos co-polímeros COPBr30 e COPBr50, porém no COPBr70 apareceu a banda em 268 nm.

Nos espectros de emissão de fluorescência dos COPBrS observa-se um deslocamento das bandas para o vermelho, com o aumento da porção de Br-PPV como também uma sobreposição das bandas em 507 nm e 540 nm do COPBr30 para uma banda com máximo em 522 nm do COPBr70.

Figura 21: Espectros de UV-Visível e emissão de fluorescência dos polímeros: A) COPBr30, B) COPBr50 e C) COPBr70.

Para poder explicar essas mudanças no formato e nas posições das bandas tanto dos espectros de absorção como nos de emissão, devemos primeiro introduzir alguns conceitos, como os colocados a seguir.

Um processo de absorção de energia por esta classe de polímeros pode ocorrer pela formação de radicais através da retirada ou da doação de elétrons à cadeia do polímero, também chamada de dopagem. Esta dopagem pode gerar entidades portadoras de cargas que dependendo da simetria do polímero vão criar um ou dois níveis de energia dentro do GAP. Se for criado apenas um nível é chamado de sólito (normalmente encontrado no poliacetileno devido sua alta simetria) e se forem dois níveis pode ser um polaron (quando envolver apenas um elétron) ou bipolaron (quando envolver dois elétrons). Uma outra possibilidade é a formação de polaron-exciton que tem um elétron em cada um dos dois níveis dentro do GAP. Na Figura 22 estão representadas estas entidades com as respectivas possibilidades de absorção e de emissão⁴³.

Figura 22: Representação esquemática das entidades polaron, bipolaron, polaron-exciton e soliton. As linhas vermelhas representam as possíveis transições de absorção e a linha verde da emissão de energia.

Quando se forma um estado excitado pode haver emissão de fótons provocada pelo decaimento ao estado fundamental. Estes decaimentos radiativos podem ser de espécies tipo polaron-exciton ou excímero. A transição do elétron do nível superior para o nível inferior num estado polaron-exciton gera a emissão de luz pela recombinação do par elétron-buraco que pode ser um importante canal de decaimento de elétrons nos polímeros conjugados com grandes energias de GAP.

Outra entidade que pode surgir é o excímero⁴⁴ que é um par de moléculas coplanares idênticas, formado de um resultado de interações atrativas surgidas da excitação de uma das moléculas, que tem uma interação repulsiva no estado fundamental.

A ausência da estrutura é uma das características da luminescência do excímero. Outra é o longo tempo de vida radiativo.

No caso de polímeros conjugados, o excímero deve ser formado por segmentos de cadeias planas de duas ou mais cadeias do polímero que são paralelas entre si e são separadas por uma distância menor que 4 Å para permitir interações dos orbitais π .

Podemos concluir que os deslocamentos observados nos espectros de absorção e de emissão são devido a:

- Efeito da natureza da ligação do átomo de halogênio na cadeia, tais como a eletronegatividade e a ação dos elétrons livres destes átomos.
- A influência do átomo de halogênio no arranjo das cadeias no polímero e neste ítem se inclui a formação de excímeros.

Nos COPCIs o aumento da porção halogenada faz a emissão de fluorescência se deslocar para o vermelho tornando-se uma única banda mais estreita (não-estruturada) melhor observada no caso do COPCI70.

Para os COPBrS nota-se também a mesma tendência, porém menos acentuada, pois para o COPBr30 e COPBr50 ainda se observa a presença de duas bandas com os máximos próximos a 507 nm e 540 nm. No COPBr70 estas duas bandas estão mais próximas e apresentam um máximo em 522 nm resultando em uma banda larga assimétrica. Isto indica que nos COPBrS deve estar ocorrendo um menor entrosamento, entre as cadeias, diminuindo a formação de excímeros. Nos filmes dos COPCLs a formação de excímeros é mais acentuada e cresce proporcionalmente com o aumento da porção halogenada.

IV.8. Blenda

Para verificar se as sínteses dos co-polímeros foram bem sucedidas e não geraram a formação de blendas, foram comparados os espectros de emissão de fluorescência dos COPBrS e das blendas BBrS, que encontram-se na Figura 23. Os espectros dos co-polímeros COPCLs e das blendas BCLs podem ser observados na Figura 24.

Figura 23: Espectros de emissão de fluorescência dos co-polímeros COPBr30, COPBr50 e COPBr70 (coluna da esquerda) e das blends BBr30, BBr50 e BBr70 (coluna da direita).

Analisando-se os espectros de emissão de fluorescência das Figura 23 e Figura 24 pode-se notar mudanças significativas no perfil dos espectros dos co-

polímeros (colunas da esquerda) quando se aumenta a porção halogenada de 30% para 70%.

Figura 24: Espectros de emissão de fluorescência dos co-polímeros COPCI30, COPCI50 e COPCI70 (coluna da esquerda) e das blends BCI30, BCI50 e BCI70 (coluna da direita).

Nos espectros das blendas as mudanças nas quantidades de halogênios não afetaram, de forma clara, o perfil dos espectros, tanto para os COPCIs como também para os COPBrS.

Outra forma utilizada para se diferenciar os espectros dos co-polímeros das blendas foi pelo estudo dos picos obtidos pela deconvolução destes espectros.

Nos filmes com bromo, Figura 23, a deconvolução gerou dois picos para os co-polímeros, sendo que para o pico 1 houve uma diminuição da área e intensidade relativa em relação ao pico 2 no sentido do COPBr30 para o COPBr70. Para as blendas com bromo, não se observou dois picos como nos espectros dos co-polímeros e sim três picos obtidos da deconvolução. As intensidades e áreas relativas desses três picos não se alteram de forma tão comportada como nos co-polímeros.

Para os espectros dos filmes com cloro, Figura 24, obtivemos resultados semelhantes aos dos filmes com bromo, com relação ao perfil espectroscópico dos co-polímeros e das blendas. Nos espectros das blendas pouca mudança no formato destes se observa com o aumento da porção halogenada.

O comportamento dos picos obtidos da deconvolução seguem uma tendência de diminuir a intensidade dos picos 1 e 3 e aumentar a intensidade do pico 2 indo do COPCl30 para o COPCl70. No caso das blendas as alterações das intensidades dos picos em relação a quantidade de halogênio nos filmes não seguem uma tendência lógica simples. Para ilustrar, observe que a intensidade do pico 1 é maior que do pico 3 no BCl30, já na blenda BCl50 essas intensidades se invertem, porém no COPCl70 era de se esperar que o pico 1 tivesse uma intensidade ainda menor que na BCl50 e o pico 3 maior, o que não acontece.

Somente através dos espectros de emissão de fluorescência foi possível se diferenciar um co-polímero de uma blenda, pois todos os outros métodos espectroscópicos utilizados neste trabalho forneceram espectros muito semelhantes entre esses materiais que impossibilitaram fazer a diferenciação.

IV.9. Efeito da Espessura do Filme no Espectro de Emissão

Os estados 0-0, 0-1 e 0-2 são dos acoplamentos vibracionais que ocorrem num filme de PPV⁴⁵. Na Figura 31 estão representados as três transições eletrônicas do nível 0 excitado para os níveis não-excitados 0, 1 e 2 e o espectro de emissão onde estão assinalados os estados vibrônicos correspondentes.

Figura 25: Representação das três transições eletrônicas do nível 0 excitado para os níveis não-excitados 0, 1 e 2 e do espectro de emissão onde estão assinalados os estados vibrônicos correspondentes.

Hu e Karasz⁴⁵ estudaram os espectros de emissão do PPV em filmes de diferentes espessuras. Segundo o modelo proposto por esses autores a intensidade da transição 0-0 está associada à superfície e a intensidade da transição 0-1 está relacionada ao interior do polímero ("bulk"). As mudanças nas intensidades relativas dos picos vibrônicos devem-se a espessura do filme e não devido a auto-supressão.

Neste trabalho foram feitos espectros de fotoluminescência de filmes de PPV com 60, 15 e 5 nm de espessura. Observou-se que a intensidade do pico 0-1 dominava nos filmes com 60 nm e a intensidade do pico 0-0 aumentava com a diminuição da espessura. Para minimizar o efeito da auto-absorção nestas medidas a geometria foi primeiro arranjada para que atingisse um ângulo de feixe incidente igual a 45°. Nenhuma mudança nas intensidades relativas foi observada quando este ângulo foi trocado e estes experimentos indicaram que a auto-absorção não era um fator naquele experimento.

Portanto as intensidades vibrônicas relativas estão relacionadas com as espessuras do "bulk" e da superfície, tornando-se esta última mais importante com o decréscimo da espessura do filme, pois para se diminuir a espessura total do filme, a espessura do bulk é a que vai sofrer a maior alteração sendo que espessura da camada superficial permanece praticamente inalterada.

A espessura do polímero poderia ser usada, então, para se modular a cor de emissão de um LED. Este efeito está relacionado com a diferença na estrutura vibrônica dos excitons do "bulk" e da interface do polímero, pois o arranjo das cadeias do polímero na superfície é diferente do arranjo no bulk, interior do filme.

Durante as medidas de emissão de fluorescência, realizadas neste trabalho, notou-se algumas diferenças nos espectros para um mesmo polímero, sendo que a única mudança de uma amostra para outra era a espessura. A principal

mudança observada era quanto a intensidade relativa dos picos. Portanto, resolvemos verificar este fato de forma mais sistemática variando-se a concentração da solução do polímero precursor e aplicando-se sob placas de vidro sempre um mesmo volume das soluções.

Na Figura 26 estão os espectros de emissão de fluorescência de filmes de PPV obtidos através de diferentes concentrações do polímero precursor. Nota-se uma diminuição do pico centrado próximo a 550 nm (transição 0-1), com a diluição do polímero precursor e consequentemente menor espessura do filme. O outro pico centrado próximo a 510 nm (transição 0-0) é o que apresenta a menor taxa de diminuição, chegando ter maior intensidade que o pico em 550 nm na diluição de 1/32. O pico em torno de 590 nm (transição 0-2) diminui proporcionalmente com a espessura do filme.

Figura 26: Espectros de emissão de filmes de PPV de diferentes espessuras. O primeiro filme foi convertido partindo-se de 300 μ L da solução de estoque do polímero precursor, o segundo filme foi obtido de uma solução com concentração igual a 1/2 em relação a solução estoque. Foram feitas diluições sucessivas até se chegar em 1/32 da concentração inicial, sempre se aplicando 300 μ L sobre o substrato de vidro.

Este experimento foi realizado para se padronizar a espessura dos filmes utilizados de forma que se pudesse fazer as comparações qualitativas sem se cometer erros na interpretação dos espectros de emissão de fluorescência que fossem gerados por filmes de espessuras muito diferentes.

IV.10. Dopagem do PPV

A dopagem de um polímero pode ocorrer pela retirada de um ou mais elétrons pelo dopante, sendo chamada do tipo p ou pela doação de elétrons, denominada tipo n .

A dopagem do PPV cria modificações estruturais e eletrônicas na cadeia do polímero. Essas mudanças podem ser observadas nos espectros de infravermelho, onde se observa o aparecimento de novas bandas, devido ao deslocamento da posição das duplas ligações formando a estrutura quinóide⁴⁶.

Além das modificações no espectro vibracional, a dopagem ocasiona mudanças eletrônicas criando novos níveis eletrônicos dentro do GAP entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Dependendo do nível de dopagem, pode ocorrer a formação de polaron que possui três transições dentro do GAP, ou bipolaron com duas transições. A entidade polaron para uma dopagem tipo p possui apenas uma carga positiva e o bipolaron possui duas cargas positivas^{47,48} e que por principio é formado pela fusão de dois polarons^{49,50}.

Polímeros não dopados tem um GAP de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A dopagem gera dois novos níveis de energia dentro do GAP o que permite transições de elétron para estes níveis. Dependendo da intensidade da dopagem é possível formar estruturas de portadores de carga, como polaron positivo com apenas um elétron no mais baixo nível dentro do GAP ou bipolaron positivo com os dois níveis vazios. As transições eletrônicas são representadas na Figura 27 , onde o polaron têm 4 possíveis transições com duas delas com a mesma energia (1 e 1'), desta maneira são observadas apenas três bandas no espectro.

Figura 27: Representação esquemática do polaron e bipolaron⁴³.

Para o bipolaron positivo são representadas duas transições novas: uma da banda de valência para o nível mais baixo e outra para o nível superior dentro do GAP.

A dopagem do PPV tem sido estudada por muitos pesquisadores utilizando-se das mais variadas técnicas, tais como: FITR¹⁴, UV-Vis-NIR, RAMAN⁵¹ and UPS⁵² ("ultraviolet photoelectron spectroscopy").

Existe uma grande concordância na literatura quanto a atribuição das bandas geradas pela dopagem, observadas pelas técnicas vibracionais, porém, nos

espectros de absorção, alguns autores⁵¹ encontraram duas bandas provenientes da dopagem na região do UV-VIS-NIR e outros encontraram três bandas quando utilizaram a técnica de UPS⁵². Neste trabalho será mostrado que o processo de dopagem do PPV gera bandas, em concordância com o modelo de polaron – bipolaron largamente aceito na literatura⁴³.

IV.10.1. Estudo por FTIR

A oxidação do PPV através de diferentes dopantes gerou novas bandas nos espectros de infravermelho, em 1550, 1485, 1316, 1280, 1150 e 876 cm^{-1} para os diferentes dopantes usados neste trabalho, Figura 28. Estes dados concordam com o trabalho de Bradley et al.⁵³ aonde os autores encontraram bandas provenientes da ação dos dopantes I_2 e AsF_5 em: 1556, 1506, 1420, 1317, 1286 e 1151 cm^{-1} .

O aparecimento das mesmas bandas geradas pelos diferentes dopantes indica que estas são independentes dos dopantes, concordando também com o trabalho de Tzolov et al.⁵⁴. Estas bandas são geradas pela quebra de simetria da cadeia polimérica e também pela formação de estruturas quinóides de acordo com os estudos por raman ressonante e espectroscopia de infravermelho realizados por Lefrant et al.⁴⁶.

Figura 28: Espectros de infravermelho do A) PPV e PPV dopado com: B) vapor de I_2 , C) FeCl_3 0.12M em nitrometano e D) H_2SO_4 concentrado. As linhas pontilhadas marcam as bandas geradas pela dopagem.

No mesmo espectro de FTIR encontramos bandas de estrutura benzóide (PPV não-dopado) e quinóide (PPV dopado), representadas na Figura 29, assim podemos concluir que ocorreu apenas uma oxidação parcial do polímero e as duas estruturas coexistem.

Figura 29: Representação das estruturas benzóide e quinóide.

IV.10.2. Estudo por UV-Vis-NIR

A oxidação da cadeia de polímeros gera portadores de cargas que são chamados polarons ou bipolarons.

Os espectros de UV-Vis-NIR do PPV dopado e não-dopado são mostrados na Figura 30. Podem ser vistas mudanças nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo para os filmes dopados quando comparados com filme de PPV não dopado.

Em uma análise inicial nota-se a presença de duas bandas novas, com máximos de absorbância em: i) 586 e 1514 nm para o FeCl_3 ; ii) 800 e 1878 nm para o I_2 e iii) 572 e 1480 para o H_2SO_4 .

Figura 30: Espectros de absorção de a) PPV e PPV dopado com: b) vapor de I_2 , c) $FeCl_3$ 0.12M em nitrometano e d) H_2SO_4 concentrado.

As bandas na região do infravermelho próximo (1000 - 2300 nm) são bastante largas sugerindo a coexistência de mais de uma banda. Para verificar quantitativamente o número de bandas existentes foi feita a deconvolução matemática das bandas de absorção dos polímeros dopados (Figura 31) que mostra claramente que a soma das bandas geradas resulta em espectros muito parecidos aos medidos experimentalmente. Portanto, a dopagem gerou a banda 1 no visível e as bandas 2 e 3 no infravermelho próximo. Na Tabela VI estão apresentados os máximos de absorbância para as três bandas novas obtidas para cada dopante.

Figura 31: Deconvolução dos espectros do PPV dopado com A) I₂, B) H₂SO₄, e C) FeCl₃. 1, 2 e 3 são as três bandas novas resultantes da deconvolução, geradas pelos dopantes .

O aparecimento de três novas bandas indica que a oxidação do PPV leva à formação de polarons. Entretanto a presença de bipolarons não pode ser descartada uma vez que uma dopagem mais extensiva pode converter polarons em bipolarons. Simultaneamente, com estes dados é difícil atribuir as energias de transição dentro do "gap". Para isso, foi feito um estudo cinético da dopagem com iodo.

Tabela VI: Posição das novas bandas geradas por cada dopante

	banda 1		banda 2		banda 3	
	cm ⁻¹	eV	cm ⁻¹	eV	cm ⁻¹	EV
H ₂ SO ₄	604	2.07	1337	0.93	2082	0.60
I ₂	689	1.81	1724	0.73	2292	0.56
FeCl ₃	600	2.08	1360	0.92	2000	0.63

IV.10.3. Acompanhamento da Dopagem com Iodo.

Para entender o mecanismo de dopagem, foi feito um acompanhamento da ação do vapor de iodo na dopagem do PPV. Este dopante foi escolhido por apresentar um maior tempo para a dopagem, em torno de 1-2 horas frente aos outros dopantes aqui estudados que apresentavam tempos de dopagem na ordem de poucos minutos.

Os espectros ópticos do polímero na presença de vapor de iodo, na região de UV-Vis-NIR, foram periodicamente registrados a cada 2,5 minutos, na temperatura de 90°C.

No início da dopagem as bandas à 689, 1724 e 2292 nm começaram aumentar de intensidade até aproximadamente 15 minutos. Depois deste tempo foi observada uma diminuição de intensidade das bandas a 1724 e 2292 nm enquanto a banda à 688 nm manteve-se constante. Este fato pode ser visualizado através do gráfico de intensidade das frequências 688, 1724 e 2292 nm em função do tempo de exposição ao iodo. Estes valores de comprimentos de onda foram obtidos dos máximos de absorbância das bandas após a deconvolução dos espectros.

Figura 32: Curvas de intensidade das bandas nas frequências à 688, 1724 e 2292 nm contra tempo de exposição ao vapor de iodo.

Na Figura 32, observa-se que a banda à 688 nm apresentou um aumento na intensidade até aproximadamente 15 minutos de exposição ao vapor de iodo permanecendo constante a partir de então. As frequências de 1724 e 2292 nm também apresentaram aumento nas intensidades neste período. Porém elas apresentaram um decréscimo na intensidade a partir deste ponto, aonde a curva do comprimento de onda de 2292 nm teve um declive maior que a curva de 1724 nm.

Com a deconvolução do espectro na região entre 1600 e 2500 nm, nota-se que a intensidade da banda em 2292 nm diminui mais rapidamente que a intensidade de banda em 1724 nm. Isto é demonstrado pela relação $H3/H2$ entre as alturas das bandas deconvoluídas. A mudança na razão $H3/H2$ de 1,50 a 0,98, indica a inversão nas alturas dessas bandas, como mostrado na Figura 33.

A interpretação para este fenômeno está baseada nas novas transições eletrônicas geradas dentro do GAP pela formação de polarons, em um primeiro passo e depois pela formação de bipolarons pela junção de dois polarons.

Figura 33: Deconvolução dos espectros do polímero dopado com iodo, mostrando a inversão de altura das bandas 2 e 3 proveniente da mudança da estrutura de polaron para bipolaron. Espectros obtidos após os seguintes tempos de dopagem: 97.5 minutos, 102.5 minutos, 110 minutos e 180 minutos. A relação $H3/H2$ é a altura da banda 3 dividida pela altura da banda 2

É conhecido da literatura¹¹ que a formação de polarons permite 3 transições dentro do GAP e bipolarons 2 transições, como mostrado na representação esquemática da Figura 34.

Figura 34: Representação esquemática de novas bandas dentro do GAP para a banda de valência (VB) e a banda de condução (CB) para o PPV dopado. 1, 2 e 3 são as transições para o polaron e bipolaron; 4 é a diferença de energia entre as bandas BV - BC e 5 é a largura das bandas.

As três bandas novas podem ser atribuídas como:

Transição 1 - Banda em 688 nm, porque é a banda que envolve a maior energia.

Transição 3 – A banda de menor energia está relacionada com a banda em 2292 nm que têm o maior decréscimo na intensidade com o aumento do tempo de dopagem, uma vez que para a formação de bipolarons deve ocorrer a junção de dois polarons, portanto, impossibilitando esta transição.

Transição 2 - Banda em 1724 nm. A absorbância nesta frequência diminui porque neste ponto existe uma sobreposição da banda centrada em 2292 nm que é a banda que realmente diminui.

Na Tabela VII encontram-se os valores das energias envolvidas nas transições eletrônicas do PPV dopado com FeCl_3 , vapor de iodo e ácido sulfúrico concentrado.

Tabela VII: Energias das transições (eV) encontradas para o PPV dopado, de acordo com o esquema da Figura 32.

Transição	FeCl ₃	I ₂	H ₂ SO ₄
<i>1</i>	1.46	1.22	1.53
<i>2</i>	0.68	0.56	0.72
<i>3</i>	0.38	0.42	0.39
<i>4</i>	2.54	2.20	2.67
5 (largura da banda)	0.40	0.24	0.42

Com esse experimento foi possível se fazer a atribuição das bandas provenientes da dopagem identificando quais são as bandas polarônicas e bipolarônicas tanto para a dopagem com vapor de iodo como também para o FeCl₃ e H₂SO₄.

IV.11. Dopagem dos co-polímeros

A dopagem dos co-polímeros foi feita com vapor de iodo e com cloreto férrico, os espectros de emissão de fluorescência antes e depois da dopagem se encontram na Figura 35 dos co-polímeros com cloro e na Figura 36 dos co-polímeros com bromo.

A dopagem com iodo, nos co-polímeros com cloro tem a emissão de fluorescência suprimida mais de 80%, porém ainda apresenta o mesmo perfil espectroscópico, só mudando a intensidade das bandas.

A dopagem com cloreto férrico foi mais intensa suprimindo mais de 95% a emissão da fluorescência.

Nos espectros dos co-polímeros com cloro, observou-se uma atuação mais fraca do iodo como dopante e uma pequena resistência à dopagem, por parte dos halogênios ligados no polímero. Se compararmos com a dopagem com o cloreto férrico, este promoveu uma dopagem mais eficiente, porém a presença do halogênio no COPCl70, permitiu uma pequena emissão de fluorescência, que ainda foi maior que nos co-polímeros com menor quantidade de átomos de halogênio, Figura 35B.

Os espectros de emissão de fluorescência dos co-polímeros com bromo dopados com iodo e com cloreto férrico se encontram na Figura 36.

A dopagem com iodo se mostrou muito eficiente, suprimindo quase totalmente a emissão e encontrando pouca resistência por parte dos átomos de bromo ligados ao anel, Figura 36A.

A dopagem com cloreto férrico não foi tão eficiente permitindo ainda uma pequena emissão de luz, talvez pela presença dos halogênios que quanto maior a sua proporção nos co-polímeros, maior impedimento na ação do dopante.

No espectro de emissão do COPCl30 observou-se a maior supressão e do COPCl70 a menor. Acreditamos que a presença do átomo de halogênio protege, em parte, contra o efeito da supressão pela dopagem. O cloreto férrico por ser um dopante mais forte age mais intensamente que o vapor de iodo causando oxidação da cadeia polimérica. O átomo de halogênio, de alguma forma, dificulta esta oxidação de forma mais efetiva na dopagem com vapor de iodo.

Figura 35: Espectros de emissão de fluorescência dos co-polímeros COPCLs não dopados e dopados com vapor de iodo (A) e com cloreto férrico 0,12M em nitrometano (B).

Figura 36: Espectros de emissão de fluorescência dos COPBRs depois de dopados com A) vapor de iodo e com B) FeCl₃ 0,12M em nitrometano.

IV.12. Medidas de Afinidade Eletrônica (AE) e Potencial de Ionização (PI)

Os polímeros e co-polímeros estudados neste trabalho apresentaram processos de oxidação e redução irreversíveis.

No voltamograma do PPV, Figura 37 A, observa-se um pico de oxidação em 1,27V e de redução em -1,85V, o Cl-PPV, Figura 37 B, forneceu picos em 1,52V e em -1,80V, portanto com maior mudança no pico de oxidação em relação ao PPV. No voltamograma do Br-PPV, Figura 37 C, observa-se um pico de oxidação em 1,00V e de redução em -2,08V que tem a maior mudança na sua posição em relação ao PPV.

As mudanças nas posições dos picos estão relacionadas aos substituintes cloro e bromo e aos efeitos de eletronegatividade e de ressonância causados no anel e como consequência alteram a energia necessária para oxidar ou reduzir a cadeia dos polímeros.

Nos voltamogramas dos co-polímeros com cloro, Figura 37, são observados picos de redução do COPCl30 em -1,12 V, COPCl50 em -1,36 V e do COPCl70 em -1,26 V. Na região de oxidação os COPCls apresentaram dois processos de oxidação, não como picos bem definidos mas na forma de ondas suaves, com início dos processos em torno de 0,8V e em 1,0V.

Foi observado um aumento na corrente de 0,01 mA para 0,057 mA, entre os pontos de 0,76V até 1,00V, do COPCl30 para o COPCl70. O aumento da corrente ocorreu no processo de oxidação dos COPCls que estão representados na Figura 37.

Figura 37: Voltamogramas dos polímeros A) PPV, B) Cl-PPV, C) Br-PPV e D) COPCI30, E) COPCI50 e F) COPCI70.

Este aumento da corrente indica que este primeiro processo de oxidação é devido aos blocos das unidades monoméricas do Cl-PPV e o segundo processo, acima de 1,0V é dos blocos das unidades do PPV. Esta atribuição está fundamentada no trabalho de Yang Xiao e colaboradores⁵⁵

Figura 38: Voltamogramas dos polímeros A) COPBr30, B) COPBr50 e C) COPBr70

Nos voltamogramas dos COPBr_s observam-se picos de redução em -1,76V para o COPBr₃₀, -1,61V para o COPBr₅₀ e -1,90V para o COPBr₇₀. O pico de oxidação do COPBr₇₀ se apresenta numa região mais catódica que do COPBr₃₀. Já o COPBr₅₀ não segue a sequência esperada, apresentando o pico em -1,61V que está em uma posição mais anódica que do PPV. O comportamento do pico do COPBr₅₀ pode ser explicado pelo baixo peso molecular e conseqüente baixo comprimento de conjugação deste co-polímero quando comparado ao COPBr₃₀ e COPBr₇₀. Na região de oxidação observa-se um aumento da corrente, porém não se verifica a formação de um pico até o potencial de 1,2V para todos os COPBr_s, Figura 38.

Uma maneira de se calcular o valor da energia de transição HOMO-LUMO, a energia do GAP de um polímero, é através de medidas de potencial de redução e oxidação respectivamente. Este método, desenvolvido por Eckhardt⁵⁶, permite calcular não somente o intervalo de energia proibida, mas também estimar o potencial de ionização (PI) e a afinidade eletrônica (AE) do polímero. Para ser viável o método, deve-se utilizar o mesmo sistema de solventes e eletrólitos, tanto para a medida da oxidação como da redução, podendo-se assim, comparar os resultados obtidos desta forma com os valores de energia do GAP obtidos por espectroscopia óptica. Os valores de PI e AE são obtidos do ponto onde se começa observar uma alteração na passagem da corrente (medido em volts). Para se converter esta medida de potencial em elétron-volts soma-se um fator de correção de 4,4 para se conseguir o resultado em unidades de elétron-volts⁵⁷.

As medidas elétricas feitas por Bredás et al.⁵⁷ tiveram como referência o eletrodo de calomelano saturado, SCE, portanto, devemos fazer mais uma adição de 0,3 eV para obter o valor corrigido quando utilizamos o eletrodo de Ag/AgCl.

Este valor foi encontrado medindo-se o potencial do eletrodo de prata em relação ao SCE numa solução de perclorato de lítio 0,1M em acetonitrila.

Para cada polímero foram feitas medidas na região catódica e anódica em filmes virgens. Da região de oxidação dos voltamogramas foi possível obter a afinidade eletrônica (também chamada de “LUMO”) e da região de oxidação o potencial de ionização (“HOMO”). As energias de HOMO e LUMO estão localizadas nos pontos do voltamograma onde começam ocorrer as maiores alterações de corrente.

Para se encontrar a posição destes pontos, foram traçadas duas retas acompanhando-se a curva voltamétrica, uma na região onde pouca, ou nenhuma variação de corrente ocorria e a outra acompanhando o aumento mais acentuado da corrente. O valor do potencial relativo ao ponto da interseção das duas retas indica a energia correspondente de HOMO e LUMO, como representado no voltamograma do PPV da Figura 37. A energia do GAP é encontrada da diferença entre essas duas energias.

Na Tabela VIII estão listados os valores de energia do HOMO, LUMO e do GAP obtidos pela medida de voltametria e pela medida de UV/Visível (GAP óptico), dos polímeros estudados neste trabalho e de alguns dados da literatura.

Os valores de energia do GAP, HOMO e LUMO para o PPV são bastante coerentes com os encontrados por Onoda e MacDiarmid⁵⁸ com variações menores que 0,1 eV nas energias de HOMO e LUMO e com o mesmo valor na energia do GAP se considerarmos apenas a primeira casa decimal. Dessa forma pode-se ter uma grande confiança no método utilizado para se medir essas energias.

Analisando-se os níveis de energia do HOMO obtidos nas medidas dos materiais estudados aqui, verifica-se um aumento desta energia, com relação ao

PPV, para todos os polímeros com exceção do Br-PPV com energia de 3,08 eV praticamente igual a do PPV de 3,09 eV. Os COPCl's têm as maiores energias, na faixa de 3,53 – 3,72 eV e os COPBr's e o Cl-PPV na faixa de 3,16 - 3,28 eV.

Tabela VIII: Energia dos estados HOMO, LUMO, "GAP" e "GAP" óptico dos polímeros. O erro estimado para essas medidas foi de 5%.

CO-POLÍMERO	HOMO (eV)	LUMO (eV)	"GAP" (eV)	"GAP" óptico (eV)
PPV	3,09	5,76	2,67	2,43
PPV ⁵⁸	3,0	5,7	2,7	-
PPyV ^{45,59}	4,1	6,5	2,4	-
PPV ⁶⁰	2,46	4,82	2,36	-
F-PPV ⁶⁰	2,61	4,99	2,38	-
Cl-PPV	3,28	5,82	2,54	2,42
COPCl30	3,72	5,48	1,76	2,40
COPCl50	3,53	5,46	1,93	2,41
COPCl70	3,64	5,46	1,82	2,38
Br-PPV	3,08	5,58	2,50	2,38
COPBr30	3,16	5,68	2,52	2,43
COPBr50	3,28	5,71	2,43	2,40
COPBr70	3,16	5,73	2,57	2,36

As energias do LUMO obtidas foram todas menores que a do PPV (5,76 eV) apenas com a exceção do Cl-PPV de 5,82 eV. Os menores valores obtidos

foram para os COPCl's que estão na faixa de 5,46-5,48 eV. Os valores de energia do COPBr's e do Br-PPV estão na faixa de 5,68-5,73 eV.

Agora, analisando os valores de energia do GAP dos polímeros Cl-PPV, Br-PPV e COPBr's vemos que estes estão na faixa de 2,50-2,57 eV, sendo abaixo da energia do GAP do PPV de 2,67 eV. O COPBr50 tem energia de 2,43 eV, estando fora da faixa dos outros co-polímeros com bromo, que acreditamos ser devido ao baixo peso molecular, conforme já discutido anteriormente.

Os COPCl's têm energias de GAP na faixa de 1,76-1,93 eV que são bem menores que os outros polímeros aqui estudados.

Nos espectros dos COPCl's observam-se dois processos de oxidação, o primeiro próximo a 0,8 eV e o segundo próximo a 1,0 eV. Para o cálculo da energia do GAP usamos apenas o primeiro valor, que é o de menor energia, pois por definição o GAP medido eletroquimicamente se dá pela diferença entre os potenciais mínimos necessários para se injetar elétrons e buracos na cadeia do polímero.

A observação da ocorrência de dois processos na oxidação pode ser atribuída a distribuição dos monômeros, com e sem cloro, ser de forma não uniforme. Para exemplificar tomemos o COPCl50 que idealmente deveríamos ter uma intercalação de monômeros perfeita alternando-se um monômero com cloro e um sem cloro, porém na prática a polimerização pode ocorrer de forma aleatória criando segmentos do polímero com as mesmas unidades monoméricas que podem ser interrompidas por uma unidade ou por um segmento com algumas unidades do outro monômero.

Os segmentos com monômeros do Cl-PPV podem ser responsáveis pelo pico de oxidação em ca. 0,8 eV e os segmentos com monômeros do PPV pelo pico de oxidação em ca. 1,0 eV. O pico em ca. 0,8 eV seria atribuído ao segmento

Cl-PPV devido ao aumento da corrente observada até o pico em ca. 1,0 eV, este aumento é proporcional ao aumento da porcentagem de halogênio no co-polímero. Não sabemos explicar porque o pico em 0,8 eV não se apresenta no mesmo potencial que aparece o pico do Cl-PPV. Já o pico atribuído ao segmento PPV, dos co-polímeros, se apresenta em um potencial muito próximo ao pico de oxidação em 1,06 eV do PPV puro.

Para se determinar qual a influência deste segundo processo de oxidação, seria necessário se construir um LED destes co-polímeros com cloro e se verificar as mudanças nas suas propriedades.

Nos voltamogramas dos co-polímeros com bromo, Figura 38, são observados processos irreversíveis tanto na oxidação como na redução. Na redução os co-polímeros COPBr30 e COPBr70 apresentam um pico em torno de -1,8 V e o COPBr50 em torno de -1,6 V. Esta diferença pode ser devido ao pequeno peso molecular do COPBr50 verificado na análise por GPC. Na parte da oxidação dos voltamogramas nota-se um aumento suave da corrente próximo a 1,0 eV para o COPBr30 que se torna cada vez mais acentuada para o COPBr50 e COPBr70 na medida em que se aumenta a quantidade de halogênio na cadeia do polímero.

Os valores de energia do GAP óptico possuem maiores valores que os obtidos eletroquimicamente, pois a passagem de corrente elétrica ocorre preferencialmente pelo caminho mais fácil, de menor energia, já a energia do GAP óptico se dá pela média das energias envolvidas para ocorrer a transição eletrônica, sendo, portanto um pouco mais alta.

Os estados de HOMO, LUMO do PPV e F-PPV⁶⁰ apresentados na Tabela VIII foram retirados de um gráfico de Fowler-Nordheim obtido a partir dos dados de uma curva corrente versus potencial aplicado em um sistema do tipo

ITO/Polímero/Al, já a energia do "GAP" foi obtida através do espectro de absorção destes polímeros, apresentado no trabalho de Kang e Shim⁶⁰. Os valores de energia do PPV são menores do que os valores que nós obtivemos. Essa diferença não era esperada mesmo se tratando de um método diferente de medida. Uma possível explicação para essa diferença poderia ser a espessura dos filmes, porém esta informação não foi fornecida impossibilitando uma comparação mais precisa.

No estudo de Kang e Shim foi construído um LED com o F-PPV em um esquema de montagem Al/F-PPV/ITO/VIDRO, onde a presença do flúor no anel fenilênico, que é um aceptor de elétrons, fez abaixar os estados HOMO e LUMO facilitando a injeção de elétrons e assim, aumentando a eficiência da eletroluminescência do F-PPV em 10 vezes em relação ao PPV; por outro lado, a voltagem de operação do F-PPV foi de 10 volts, tornando-se, portanto, maior que a do PPV que é de 6 volts.

Na Figura 39 estão representados os níveis de energia do HOMO e LUMO de diferentes polímeros e co-polímeros, que podem ser comparadas com as energias de Fermi do ITO e do Alumínio. Nota-se que para os co-polímeros com cloro e com bromo houve uma aproximação das energias de LUMO como também de HOMO para os níveis de Fermi do ITO e do Alumínio respectivamente, quando se compara com os níveis do PPV. Esta aproximação pode ser vantajosa para o transporte de cargas, elétrons e buracos, principalmente de elétrons, uma vez que o transporte destes em polímeros semicondutores, na maioria das vezes, é mais difícil, precisando-se de maior energia para tanto.

Para os COPCl's os valores de HOMO estão na faixa de 3,6 eV e de LUMO em 5,5 eV. Para os COPBr's os níveis de energia de HOMO estão em torno de 3,2 eV e de LUMO em torno de 5,7 eV.

O Cl-PPV apresentou níveis de energia de HOMO de 3,3 eV e LUMO de 5,8 eV muito semelhantes aos do PPV; já para o Br-PPV esses valores ficaram mais próximos aos dos co-polímeros com bromo.

Figura 39: Energias do LUMO e do HOMO obtidos para cada polímero e as energias de Fermi do Alumínio e do ITO todas em relação ao vácuo. * Onoda e MacDiarmid⁵⁸

Na Tabela VIII pode-se ver que os COPCl's possuem energia de GAP menores que o PPV. O cálculo da energia do GAP é feita pela diferença de energia entre o LUMO e o HOMO. Os dois valores de HOMO e LUMO diminuíram para os co-polímeros em relação ao PPV, porém as energias de LUMO diminuíram mais, fazendo o GAP também diminuir. Os polímeros condutores em geral são bons

condutores de buracos e maus condutores de elétrons. Uma construção típica de LED é feita com ITO/ Polímero/ Alumínio, sendo que pelo ITO injeta-se buracos e pelo alumínio injeta-se elétrons no polímero. O ITO possui energia de Fermi de 4,8 eV e o Alumínio de 4,2 eV em relação ao vácuo, portanto, quanto menor a energia de LUMO do polímero, mais próxima ela estará do nível de Fermi do alumínio, facilitando, deste modo, a injeção de elétrons, conforme representado na Figura 39. Essa facilidade na injeção de elétrons pode aumentar o rendimento quântico da emissão de fluorescência como mostrado por Onoda e MacDiarmid⁵⁸ que utilizaram o PPyV para aumentar a eficiência de injeção de elétrons em um LED configurado da seguinte forma: ITO/PPV/PPyV/Al. O PPyV tem a seguinte fórmula:

No nosso caso, os polímeros possuem um átomo de halogênio, que apesar de ter o efeito de átomo pesado suprimindo a fluorescência, este pode ser utilizado para se aumentar a eficiência de injeção de elétrons em configurações de LEDs do tipo: ITO/PPV/X-PPV/Al ou ITO/PPV/COPCl(Br)/Al semelhantes à citada para o PPyV.

Os COPCl's possuem energias de GAP menores que o PPV e, além disso, se encontram mais próximas às energias de Fermi tanto do ITO como do alumínio, já os COPBr's têm valores de LUMO, HOMO e consequentemente do GAP muito próximos ao do PPV.

Sendo assim, apenas os COPCl's devem apresentar potencial para aplicação em LEDs devido suas características elétricas, já os COPBr's não devem apresentar vantagens nesses dispositivos uma vez que não se tem ganho, do ponto de

vista elétrico e nem luminescente, pois a presença do bromo no polímero faz suprimir a emissão de fluorescência.

Nós criamos um modelo para explicar o comportamento da oxidação dos COPCIs que está mostrado na Figura 40, onde temos um gráfico de energia (E) versus densidade eletrônica (DE). As representações de menores energias são das bandas de valência e as de maiores energias são das bandas de condução, como mostrado na representação do Cl-PPV. As bandas intermediárias, mostradas na representação dos co-polímeros (bandas coloridas), são devido aos blocos dos monômeros do Cl-PPV. Na medida em que se aumenta a porção halogenada nos co-polímeros ocorre um aumento da dimensão da banda gerada pelos blocos halogenados como também uma sobreposição desta banda com a banda relativa aos agregados dos monômeros do PPV.

Figura 40: Esquema do modelo proposto para representar as bandas de valência e de condução dos COPCIs e do Cl-PPV. As bandas de valência tem menores energias e as de condução maiores energias. As bandas coloridas são devido aos agregados dos monômeros do Cl-PPV nos COPCIs.

Isto tem como consequência um aumento da corrente no espectro da voltametria cíclica do ponto de 0,76V até o ponto de 1,00V, que não se apresenta como um pico, e sim como uma onda, pois existe uma sobreposição das duas bandas.

Neste modelo encontramos a explicação do aparecimento de apenas um pico de redução nos voltamogramas dos COPCl_s, pois se colocarmos as bandas de valência dos agregados dos monômeros do Cl-PPV no mesmo nível de energia, ou seja, sobrepostas às bandas dos blocos dos monômeros do PPV, será observado apenas um pico de redução que vai acontecer no mesmo potencial para os dois tipos de blocos.

V. CONCLUSÕES

Dentre os polímeros Cl-PPV, Br-PPV, COPCl_s, COPBr_s e PPV a síntese deste último foi a mais fácil de se realizar, pois passou por uma etapa a menos, a da bromação das metilas.

A síntese do Cl-PPV, Br-PPV e dos co-polímeros só foi possível depois da modificação na etapa da polimerização, ou seja, da obtenção do polímero precursor, pela adição de n-hexano que foi usado para extrair o THT e deslocar o equilíbrio da reação. Assim a síntese do PPV teve o maior rendimento na reação para formar o sal de sulfonio, 48%. Para a formação do sal de sulfônio do Cl-PPV e do Br-PPV o rendimento acumulado foi de 10,8% e 7,8%, respectivamente.

A solução do polímero precursor do PPV, obtida após diálise era bem viscosa, ou seja, bem concentrada, com valor de Mw de 199.000 Da. Já, as soluções dos polímeros precursores do Cl-PPV e do Br-PPV foram mais diluídas. O Cl-PPV forneceu o maior valor de Mw = 324.000 Da. e o Br-PPV Mw = 105.000 Da., o menor valor entre eles.

A polimerização dos co-polímeros resultaram em soluções com valores Mw (pesos moleculares médios) que diminuía na medida em que se aumentava a porção X-PPV no co-polímero, tanto para os COPCl_s como para os COPBr_s. Os co-polímeros COPCl₅₀ e COPBr₅₀ foram os que apresentaram os menores pesos moleculares médios até mesmo que os COPCl₇₀ e COPBr₇₀, e não sabemos ainda por qual motivo.

A comprovação de que os co-polímeros não eram blendas só foi possível pela utilização da técnica de emissão de fluorescência, onde se observou

diferentes padrões de espectros, que puderam ser melhor observados após a realização da deconvolução destes espectros. Os picos obtidos da deconvolução dos espectros dos co-polímeros tinham intensidades relativas e/ou número de picos diferentes para as blendas. Uma alternativa para esse problema seria utilizar a técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido.

A dopagem com vapor de iodo e FeCl_3 geraram novas bandas nos espectros de infravermelho devido a formação de estruturas quinóides geradas pela ação dos dopantes.

Nos espectros de UV-Vis-NIR dos polímeros e dos co-polímeros, foram encontradas três novas bandas verificadas a partir da deconvolução dos espectros, que são relativas aos estados polaron e bipolaron.

A atribuição das três bandas (transições eletrônicas) relacionadas aos estados polarônicos e das duas bandas dos estados bipolarônicos foi possível através do acompanhamento da dopagem do PPV com vapor de iodo por espectroscopia de UV-Vis-NIR.

Quanto a emissão de fluorescência, esta foi bastante suprimida após a dopagem dos polímeros e co-polímeros, tanto com vapor de iodo como com FeCl_3 .

Nos COPCl_s, a dopagem com FeCl_3 forneceu maior supressão da emissão de fluorescência que a dopagem com iodo. No entanto, os COPBr_s sofreram uma ação mais forte da dopagem com vapor de iodo do que com FeCl_3 .

As medidas de voltametria cíclica forneceram valores de energia do GAP para o Cl-PPV de 2,54 eV e Br-PPV de 2,50 eV e do PPV de 2,67 eV. O abaixamento da energia do "gap" dos X-PPV ocorre principalmente pelo abaixamento de energia do nível de LUMO, já que o nível de energia HOMO pouco se alterou para estes polímeros.

Para os COPCl_s, os níveis de energia do HOMO e do LUMO se aproximaram resultando nos menores valores da energia do GAP que ficaram em torno de 1,85 eV.

Para os COPBr_s, os níveis de energia do HOMO e LUMO sofreram menores alterações que os COPCl_s, resultando em valores de energia de GAP em torno de 2,50 eV.

Observou-se um comportamento diferente dos co-polímeros COPCl₅₀ e COPBr₅₀ em relação as medidas de voltametria cíclica. Os valores de energia de HOMO, LUMO e GAP não seguiram a seqüência esperada em função do aumento da porção halogenada nos co-polímeros. Este fato deve estar relacionado com a etapa de polimerização que não foi tão eficiente como nos outros co-polímeros com as proporções de 30:70 e 70:30. Também nas análises por GPC foram obtidas massas moleculares médias, nos co-polímeros COPCl₅₀ e COPBr₅₀, menores que dos outros co-polímeros.

Os polímeros com átomos de halogênio como substituintes têm a emissão de fluorescência parcialmente suprimida, provavelmente devido ao efeito do átomo pesado, porém as propriedades elétricas desses polímeros abrem a possibilidade de utilizar estes materiais em LEDs, com o propósito de se facilitar a injeção de elétrons nestes dispositivos, seguindo uma construção já sugerida anteriormente.

VI. PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS

Durante a realização deste trabalho foram surgindo várias idéias, como também, várias questões que ficaram sem respostas. Para se poder esclarecer algumas dessas questões estamos sugerindo alguns experimentos:

Futuramente pretendemos construir os LEDs com os polímeros e co-polímeros estudados, pretendemos também testar diferentes configurações destes dispositivos para se conseguir uma melhora na eficiência da emissão de luz. As configurações pretendidas são baseadas nos dados de afinidade eletrônica e potencial de ionização, obtidos das medidas eletroquímicas.

Outro trabalho seria o de sintetizar o F-PPV e os co-polímeros com o PPV, pois é sabido que o átomo de flúor faz melhorar as propriedades fluorescentes quando substituído no PPV. Portanto seria interessante fazer o mesmo estudo, apresentado neste trabalho, para estes polímeros e também construir LEDs com estes materiais.

Procurar entender o motivo pelo qual os co-polímeros COPCl50 e COPBr50 formam filmes com baixo peso molecular, através de um estudo por análise elementar e por ressonância magnética nuclear no estado sólido.

PARTE B

I. INTRODUÇÃO

Os derivados da naftalimidás são largamente empregadas na área biológica⁶¹ (ex.: agentes de fotoclivagem de bases de nucleotídeos de DNA) como também na área tecnológica (ex.: corantes fluorescentes⁶² e agentes branqueadores⁶³). O interesse por esses materiais se dá entre outras coisas devido as suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas.

Recentemente estas classes de compostos têm sido empregadas para a preparação de vários dispositivos eletroluminescentes. Neste campo, tem sido feitos polímeros⁶⁴, díades e tríades⁶⁵ e mesmo estruturas oligoméricas⁶⁶ com essas moléculas luminescentes. As principais características mencionadas que permitem a aplicação de tais imidas aromáticas são a sua estabilidade térmica, estabilidade a radiação e a alta afinidade eletrônica⁶⁷.

Uma das mais fascinantes vantagens dos materiais orgânicos é a possibilidade de uma larga seleção de cores de emissão de fluorescência. Particularmente, com os cromóforos derivados da naftalimidás, onde variações de cores podem ser obtidas pela troca dos grupos doadores na posição 4 da porção naftalênica⁶⁸. Alguns derivados da 1,8-naftalimidás são encontrados na construção de estruturas de filmes finos com emissão no azul^{69,70}.

No presente trabalho foi preparado um novo material orgânico, que emite luz azul, pelo acoplamento entre o 4-nitro-N-metil-1,8-naftalimida e o 2-

hidroxi-*p*-xileno, sendo que este último também é utilizado como material de partida de derivados do PPV. Este derivado da ftalimida apresentou a capacidade de formação de filmes com emissão de luz azul.

É importante ressaltar que a molécula 4-(2-fenoxi-*p*-xileno)-*N*-metil-1,8-naftalimida, aqui chamada de NPOX, é diferente de outros derivados da naftalimida^{69,70}, emissores no azul, porque esta possui um substituinte aromático na posição 4 da porção naftalênica acoplada através de uma ligação éter. Extensa pesquisa bibliográfica mostrou tratar-se de uma molécula ainda inédita.

II. EXPERIMENTAL

A síntese do 4-nitro-*N*-metil-1,8-naftalimida (**1**) foi realizada conforme procedimento utilizado na dissertação de mestrado de Triboni⁷¹, reagindo-se o 4-nitro-1,8-anidrido-naftálico com a metil amina através de sonicação em água por um tempo de 1 hora com um rendimento de 90%.

Para a preparação do NPOX (**3**) foi feita reação da nitro-imida (**1**) (0,496g, 2mmol) com o sal de sódio do 2-hidroxi-*p*-xileno (**2**) (0,331g, 2,2mmol) em acetonitrila com uma pequena quantidade de K₂CO₃ sob refluxo a 40°C por 8h, Figura 41.

O final da reação foi determinado por cromatografia de camada delgada. A acetonitrila foi rota-evaporada e o produto foi extraído com diclorometano e lavado com solução de NaOH 5% e depois com água. A fase orgânica foi separada e seca com MgSO₄.

O espectro de absorção foi feito em solução de clorofórmio no espectrofotômetro Varian - Cary 5G e as medidas de emissão de fluorescência foram feitas no espectrofotômetro Hitachi F-4500.

O espectro de RMN - ^1H foi obtido no espectrômetro Bruker AC-200 utilizando-se CDCl_3 como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

Figura 41: Esquema de reações para a síntese do NPOX a partir do 4-nitro-1,8-anidrido-naftálico.

O espectro de massas foi realizado no espectrômetro HP 5898 e a medida de ponto de fusão no equipamento Eletrothermal. Os espectros foram obtidos na temperatura ambiente na presença de ar.

O equipamento de ultra-som utilizado foi da marca Branson com 150W de potência e 25 KHz de frequência de saída.

Para a medida elétrica a amostra foi preparada em uma estrutura de sanduíche do tipo Al/NPOX/Al, constituindo um dispositivo que conduz unicamente elétron⁷². O primeiro eletrodo foi feito pela deposição de alumínio evaporado a vácuo de 10^{-5} Torr sobre um substrato de vidro para melhorar a estabilidade mecânica⁷³.

Um volume de 200 μ l da solução de NPOX 0.15 M em CHCl_3 , foi aplicada no primeiro eletrodo, formando um filme após a evaporação do CHCl_3 em atmosfera ambiente. A espessura do filme depositado deste modo foi de aproximadamente 200 nm. O outro eletrodo, sob o filme, foi formado pela evaporação de alumínio nas mesmas condições do primeiro.

A medida elétrica (curva I-V) foi feita a temperatura ambiente na presença de ar. A voltagem de fonte variou de - 7 V até +7 V a uma taxa de 0,1 V/s. Um resistor de 10 MW foi conectado em série com a amostra durante as medidas.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento da reação da síntese do NPOX foi de 95% e o ponto de fusão foi de 169°C. A recristalização deste produto em etanol produziu cristais amarelos em forma de agulha.

O NPOX foi caracterizado pelas técnicas de RMN de ^1H , espectrometria de massas, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de UV-Vis e emissão de fluorescência.

Analisando-se o espectro de RMN de próton do NPOX, pode-se verificar que o produto obtido teve um bom grau de pureza. Os picos relativos aos hidrogênios estão atribuídos de acordo com a numeração na molécula desenhada na Figura 42. Os três singletos referentes às metilas forneceram valores de integral iguais a 3 e os outros oito sinais, dos prótons aromáticos, forneceram valores de integral iguais a 1.

Foi obtido como resultado da análise por CG/MS um único pico no cromatograma, indicando um bom grau de pureza da amostra. No seu respectivo fragmentograma verifica-se a presença do fragmento m/z 331m, que é o íon molecular, com a maior abundância (pico base) devido a alta estabilidade da molécula em decorrência dos anéis aromáticos que facilitam a ionização da molécula. Os fragmentos m/z 120 e m/z 211 ocorrem da quebra da molécula, na ligação com o oxigênio, formando os fragmentos fenoxi e N-ftalimida respectivamente, mostrando que a reação foi bem sucedida.

Figura 42: Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 como solvente e fórmula estrutural do NPOX.

No espectro de infravermelho do NPOX, Figura 43, apresentam-se as bandas características da ftalimida, em 1699 e 1660 cm^{-1} das vibrações da carbonila assimétricas e simétricas respectivamente e em 1356 cm^{-1} da vibração C-N-C; as bandas características do p-xileno em 1508 cm^{-1} é do estiramento C=C do anel e em

1041 e 794 cm^{-1} é da deformação angular C-H no respectivamente no plano e fora do plano. As bandas da ligação C-O-C, por onde ocorreu a união destes dois compostos, aparecem em 1253 e 1074 cm^{-1} sendo elas das vibrações assimétrica e simétrica respectivamente.

Figura 43: Espectro de infravermelho do filme de NPOX depositado em substrato de silício metálico.

Na Figura 44 estão representados os espectros de UV-Vis da solução de NPOX em clorofórmio e os espectros de emissão de fluorescência da solução e do espectro de emissão de fluorescência no estado sólido do filme de NPOX.

Figura 44: Espectros de absorção (—), Emissão de fluorescência (normalizado), ambos em solução de CHCl_3 (□) e Emissão de fluorescência do filme de NPOX (○).

As propriedades de absorção no UV-Vis dos derivados da 1,8-naftalimida estão relacionados à polarização da molécula de naftalimida.

A irradiação provoca uma interação doador–aceptor entre o substituinte no C-4 e o grupo carbonila da estrutura do sistema cromóforo da imida.

A troca do grupo nitro, acceptor de elétrons, por um grupo –O-R, doador de elétrons, produz um deslocamento batocrômico do máximo de absorção na região do visível.

O máximo de absorção está em 232 nm para o 4-nitro-1,8-naftalimida e em 363 nm para o NPOX. Este deslocamento pode ser atribuído a uma transferência de carga eletrônica intermolecular do par de elétrons do átomo de oxigênio na posição C-4 para o grupo carbonila acceptor de elétrons.

Esta transferência de carga para a estrutura cromófora do NPOX é responsável pela emissão de fluorescência, uma vez que o 4-nitro-1,8-naftallimida e o 2-hidroxi-p-xileno não possuem propriedades fluorescentes.

No espectro de absorção verifica-se uma banda entre 325 e 400 nm com máximo de absorção em 363 nm deslocada para o vermelho em relação ao reagente de partida (4-nitro-N-metil-1,8-naftalimida) no qual o máximo de absorção ocorre em 350 nm. Este efeito é explicado pelo processo de transferência de carga intramolecular do oxigênio (doador de elétron) da porção fenoxi para o grupo carbonílico da porção imida⁷⁴.

No espectro de emissão de fluorescência, da solução, observa-se uma banda com máximo em 428 nm. Do filme obteve-se uma banda mais deslocada para o vermelho em 456 nm e com um ombro em torno de 500 nm. A emissão deste material ocorre na região do azul.

Na Figura 45, está representada uma curva típica I-V que foi obtida para o dispositivos de Al/NPOX/Al.

Figura 45: Curva I-V do dispositivo Vidro/Al/NPOX/Al.

Esta forma de curva de I versus V é característica de materiais semicondutores, indicando assim, a possibilidade do uso de NPOX em dispositivos de LEDs. Um teste preliminar de eletroluminescência já foi realizado produzindo luz azul pela passagem de corrente elétrica pelo material. A luz observada visualmente teve baixa intensidade, porém neste teste não se fez um controle da espessura do filme, o que é fundamental para um bom rendimento do dispositivo.

IV. CONCLUSÕES

A síntese do NPOX foi feita em duas etapas por reações que forneceram altos rendimentos (90 e 95%) e produtos com alto grau de pureza comprovada através dos experimentos por CG/MS e RMN de ^1H .

A solução de NPOX em clorofórmio formou filme após a evaporação do solvente. Tanto a solução como o filme deste material apresentou a característica de fotoluminescência na região do azul devido ao grupo naftalimida.

Outra característica importante do filme foi observada na medida elétrica, curva I-V, que apresentou um formato característico de diodo. A propriedade de formar filmes, a fotoluminescência e o comportamento elétrico de diodo indicam uma grande possibilidade de se utilizar este material como OLED (LED de materiais orgânicos).

Este composto inédito com essas propriedades, abre caminho para vários experimentos, a serem realizados, tais como:

- Eletroluminiscência;
- Experimentos de voltametria cíclica para se detectar os níveis de HOMO e LUMO;
- Estabilidade elétrica;
- Síntese de novos derivados do NPOX para se conseguir emissões em diferentes regiões do espectro (novas cores de emissão).

BIBLIOGRAFIA

-
- ¹ Kao, K.C.; Hwang, W. **Electrical Transport in Solids, with Particular Reference to Organic Semiconductors**. Pergamon Press, Oxford, 1981. p.
 - ² Pope, M.; Swenberg, C.E. **Electronic Processes in Organic Crystals**. Oxford, Clarendon Press, 1982. p.
 - ³ Le Blanc, O. H., Microwave Spectrum, Structure, and Dipole Moment of Formyl Fluoride. **J. Chem. Phys.** v.33, p.626, 1960.
 - ⁴ Kepler, K.G. Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals. **Phys. Rev.**, v.199, p.1226, 1960.
 - ⁵ Pope, M.; Kallmann, H.P.; Magnante, P. **J. Chem. Phys.** v.38, p.2042, 1963.
 - ⁶ Chiang, C. K.; Fincher Jr., C.R.; Park, Y.W., Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C.; MacDiarmid, A.G. Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene. **Phys. Rev. Lett.** v.39, p.1098, 1977.
 - ⁷ Epstein, A.J. and Yang, Y. Polymeric and Organic Electronic Materials: From Scientific Curiosity to Applications. **MRS Bulletin**. v.22 , n.6, p.13, 1997.
 - ⁸ Tang, C.W. and VanSlyke, S.A. Organic Electroluminescent Diodes. **Appl. Phys. Lett.** v.51 p. 913, 1987.
 - ⁹ Koezuka, H.; Tsumura, A. and Ando, T. Field-Effect Transistor with Polythiophene Thin-Film. **Synthetic Methods**, v.18, p.699, 1987.
 - ¹⁰ Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, Y., Polythiophene Field-Effect Transistor – Its Characteristics and Operation Mechanism. **Synthetic Methods**, v.25, p.11, 1988.

-
- ¹¹ Burroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks, R.N.; Mackey, K.; Friend, R.H.; Burn, P.L.; Holmes A.B., Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. **Nature**, v.347, p.539, 1990.
- ¹² Blom, P.W.M.; Vissenberg, M.C.J.M. Charge Transport in Poly(*p*-phenylene vinylene) Light Emitting Diodes. **Materials Science and Engineering**, v.27, p.53, 2000.
- ¹³ Bradley, D.D.C. **Polymer International**, Characterization of Polymers for Semiconductor Applications. v.26, p.3, 1991.
- ¹⁴ Bradley, D.D.C. Precursor-route Poly(*p*-phenylene vinylene): Polymer Characterisation and Control of Electronic Properties. **Phys. D: Appl. Phys.**, v.20, p.1389, 1987.
- ¹⁵ Morgado, J.; Thomas, D.S.; Friend, R.H.; Cacialli, F. Role of Indium Chloride on the Luminescence Properties of PPV. **Synthetic Metals**, v.111-112, p.549, 2000.
- ¹⁶ Brütting, W.; Meier, M.; Herold, M.; Karg, S.; Schworer, M. Doping in PPV Light-Emitting Devices Fabricated on Different Substrates, **Chemical Physics**, v.227, p. 243, 1988.
- ¹⁷ Hümmelgen, I.A., Yadava, Y.P.; Roman, L.S.; Arias, A.C.; Fernandes, M.R.; Nart, F.C., Tin Oxide as a Transparent Electrode Material for Light-Emitting Diodes Fabricated with Poly(*p*-Phenylene Vinylene), **Bull. Mater. Sci.**, v.18, n.7, p.1, 1995.
- ¹⁸ Pfeiffer, S.; Hörhold, H.-H., Synthesis of Soluble MEH_PPV and MEH_PPB by Horner Condensation Polymerization. **Synthetic Metals**, v.101, p.109, 1999.

-
- ¹⁹ Rost, H.; Teuschel, A.; Pfeiffer, S.; Hörhold, H.-H., Novel Light Emitting and Photoconducting Polyarylenevinylene Derivatives Containing Phenylene Arylamine and Phenylene Oxide Units in the Main Chain, **Synthetic Metals**, v.84, p. 269, 1997.
- ²⁰ Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Burn, P.L.; Burroughes, J.H.; Friend, R.H.; Holmes, A.B.; Marks, R.N. Light Emission from Poly(*p*-phenylene vinylene): A Comparison Between Photo- and Electro-Luminescence. **Synthetic Metals**, v.41, p.3135, 1991.
- ²¹ Brédas, J.L.; Chance, R.R.; Baughman, R.H. Abinitio Effective Hamiltonian Study of the Electronic-Properties of Conjugated Polymers. **J. Chem. Phys.**, v.76, p.3673, 1982.
- ²² Kang, I.N.; Hwang, D.H.; Shim, H.K. Synthesis and Electrical-Properties of Halogen-Substituted PPV Derivatives. **Synthetic Metals**, v.69, p.547, 1995.
- ²³ Willians, J.D. Development and Commercialization of Organic Light Emitting Diode Technology for Flat Panel Displays. In: International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, 6., Recife, 2001. **Abstract**. Recife, Universidade Federal de Pernambuco, 2001.
- ²⁴ Friend, R.H. Conjugated Polymer Semiconductor-Devices - Characterization of Charged and Neutral Excitations. **Synthetic Metals**, v.51, p. 357, 1992.
- ²⁵ Swanson, L.S.; Shinar, J.; Yoshino, K. Optically Detected Magnetic-Resonance Study of Polaron and Triplet-Exciton Dynamics In Poly(3-Hexylthiophene) and Poly(3-Dodecylthiophene) Films and Solutions. **Phys. Rev. Lett.**, v.65, p.1140, 1990.

-
- ²⁶ Bradley, D.D.C. Molecular Electronics - Aspects of The Physics. **Chem. Br.**, v.27, p.719, 1991.
- ²⁷ Display Products – Brightness and Color - Kodak. Disponível em: <<http://www.kodak.com/US/en/corp/display/brightnessColor.jhtml>>. Acesso em: 10 out. 2001
- ²⁸ Sarker, A. M. **The Development of Versatile Substituent Placement in The Polyelectrolyte Soluble Precursor Synthesis of Poly(1,4-Phenylene Vinylene)S and Their Analogues.** Massachusetts, 1994. p. Tese (Doutorado)-University of Massachusetts.
- ²⁹ Heck, R.F. **Org. React.** v.27, p.345, 1982.
- ³⁰ Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G. **U.S. Pat. 3 401 152**, 1968.
- ³¹ Wessling, R.A. The Polimerisation of Xylylene Bisdialkyl Sulfonium Salts. **Journal of Polymer Science: Polymer Symposium**, v.72, p.55, 1985.
- ³² Horhold, H-H., Palme, H.J.; Bergmann, R. **Faserforsch Textiltech. Z. Polymerforschung**, v.29, p.299, 1978.
- ³³ Lathi, P.M.; Modarelli, D.A.; Denton III, F.R.; Lenz, R.W.; Karasz, F.E. Polymerization Of alpha,alpha'-Bis(Dialkylsulfonio)-para-Xylene Dihalides via para-Xylylene Intermediates - Evidence For a Nonradical Mechanism. **J. Am. Chem. Soc.** v.110, p. 7258, 1988.
- ³⁴ Shah, H. V., McGhie, A. R. Arbuckle, G.A. A Study of The Thermal Elimination Resction in a Poly(*P*-Phenylene Vinylene) Precursor. **Thermochimica Acta.**, v.287, p.319, 1996.
- ³⁵ Allinger, N.L.; Cava, M.P.; De Jongh, Don C.; Johson, C.R.; Lebel, N.A.; Stevens, C.L. **Química Orgânica**, 2.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.

-
- ³⁶ Kang, I.N.; Hwang, D.H.; Shim, H.K. Synthesis and Electrical Properties of Halogen Substituted PPV Derivatives. **Synthetic Metals**, v.69, p.547, 1995.
- ³⁷ Mertens, R.; Nagels, P.; Callaerts, R.; Van Roy, M.; Briers, J.; Geise, H.J. Characterization and d.c. Conductivity of Poly(*p*-Phenylene Vinylene) Films Doped with FeCl₃. **Synthetic Metals**, v. 52, p.55, 1992.
- ³⁸ Machado, J.M.; Denton III, F.R.; Schlenoff, J.B.; Karasz, F.E.; Lathi, P.M. Analytical Methods for Molecular-Weight Determination of Poly(*p*-Xylylidene Dialkyl Sulfonium Halide) - Degree of Polymerization of Poly(*p*-Phenylene Vinylene) Precursors. **J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.** v.27, p.199, 1989.
- ³⁹ Bradley, D.D.C.; Friend, R.H.; Lindemberger, H.; Roth, S. Infrared Characterisation of Oriented Poly(Phenylenevinylene). **Polymer**, v.27, p.1709, 1986.
- ⁴⁰ Bradley, D.D.C.; Evans, G.P.; Friend, R.H. Characterisation of Poly(Phenylenevinylene) by Infrared and Optical Absorption. **Synthetic Metals**, v.17, p. 651, 1987.
- ⁴¹ Colthup, N.B.; Daley, L.H.; Wiberley, S.E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, New York, Academic, 1964.
- ⁴² Duke, C.D.; Ford, W.K. **Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp.**, v.17, p.597, 1983.
- ⁴³ Friend, R.H.; Bradley, D.D.C.; Towsend, P.D. Photo-Excitation in Conjugated Polymers. **Phys. D.: Appl. Phys.**, v.20, p. 1367-1384, 1987.

-
- ⁴⁴ Van Hutten, P.F.; Krasnikov, V.V.; Brouwer, H.-J.; Hadziioanou, G. Excimer Luminescence from single crystal and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. **Chemical Physics**, v.241, p.139, 1999.
- ⁴⁵ Hu, B.; Karasz, F.E. Interfacial Effects in Polymer LEDs. **Chemical Physics**, v.227, p.263, 1998.
- ⁴⁶ Lefrant, S.; Perrin, E.; Bouisson, J.P.; Eckhardt, H. and Han, C.C. Vibrational Studies Of Polyparaphenylene-Vinylene (Ppv). **Synthetic Metals**, v.29, p. E91, 1989.
- ⁴⁷ Chance, R.R.; Boudreax, D.S.; Brédas, J.L.; Silbey, R. **Handbook of conducting polymers**. New York, Marcel Dekker, , 1986. p.
- ⁴⁸ Onodera, Y. Polarons, Bipolarons, and Their Interactions in cis-Polyacetylene. **Phys. Rev. B**, v.30, p.775, 1984.
- ⁴⁹ Kim, Y.H.; Spiegel, H.; Hotta, S.; Heeger, A. Photoexcitation and Doping Studies of Poly(3-Hexylthienylene). **J. Phys. Rev. B**, v.38, p.5490, 1988.
- ⁵⁰ Salaneck, W.R.; Thomas, H.R.; Duke, C.B.; Paton, A. Plummer; E.W., Heeger; A.J.; MacDiarmid, A.G. Photoelectron-Spectra of Asf₅-Doped Polyacetylenes. **J. Chem. Phys.**, v.71, p. 2044, 1979.
- ⁵¹ Baitoul, M.; Bouisson, J.P.; Lefrant, S.; Dulieu, B.; Wery, J.; Lapkowski, M. Spectroelectrochemical And Structural Studies of *p*-Doped Poly(*p*-Phenylene Vinylene). **Synthetic Metals**, v.84, p.623-624, 1997.
- ⁵² Iucci, G.; Xing, K.; Lögdlund, M.; Fahlman, M. and Salaneck, W.R. Polaron to Bipolaron Transition in a Conjugated Polymer. Rubidium-Doped Poly(*p*-Phenylenevinylene). **Chemical Physics Letter**, v.244, p.139-144, 1995.

-
- ⁵³ Bradley, D.D.C.; Evans, G.P.; Friend, R.H. Characterisation of Poly(Phenylenevinylene) by Infrared and Optical Absorption. **Synthetic Metals**, v. 17, p.651, 1987.
- ⁵⁴ Tzolov, M.; Koch, V.P.; Bruetting, W.; Schwoerer, M. Optical Characterization of Chemically Doped Thin Films of Poly(*P*-Phenylene Vinylene). **Synthetic Metals**, v. 109, p.85, 2000.
- ⁵⁵ Xiao, Y.; Yu, W.L.; Pei, J.; Chen, Z.; Huang, W.; Heeger, A.J. Conjugated Copolymers of 2-methoxy-5-2'-ethyl-hexyloxy-1,4-phenylenevinylene and 2,5-dicyano-1,4-phenylenevinylene as Materials for Polymer Light-Emitting Diodes. **Synthetic Metals**, v.106, p. 165, 1999.
- ⁵⁶ Eckhardt, H.; Shacklette, L.W.; Jen, K.Y.; Elsenbaumer, R.L. The Electronic and Electrochemical Properties Of Poly(Phenylene Vinylenes) and Poly(Thienylene Vinylenes): An Experimental and Theoretical Study. **J. Chem. Phys.**, v.91, n.2, p.1303, 1989.
- ⁵⁷ Brédas, J.L.; Silbey, R.; Boudreaux, D.S.; Chance, R.R. Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems – Polyacetylene, PolyPhenylene, Polythiophene, and Polypyrrole, **J. Am. Chem. Soc.**, v.105, n.22, p.6555, 1983.
- ⁵⁸ Onoda, M.; MacDiarmid, A.G. Light-Emitting Diodes using n-Type Conducting Polymer. **Synthetic Metals**, v.91, p. 307, 1997.
- ⁵⁹ Vaschetto, M.E.; Monkman, A.P.; Springborg, M. First-Principles Studies of Some Conducting Polymers: PPP, PPy, PPV, PPyV, and PANI. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v.468, p. 181, 1999.

-
- ⁶⁰ Kang, I.N.; Shim, H.K. Yellow-Light-Emitting Fluorine-Substituted PPV Derivative. **Chem. Mater.** v.9, p.746, 1997.
- ⁶¹ Yao, W.; Qian, X. Oxazolonaphthalimides and their Hydroperoxides: Photophysical and Photobiological Properties, **Dyes and Pigments**, v. 48, p. 43, 2001.
- ⁶² Ghorbanian, S.; Tyman, J.H.P.; Tychopoulos, V. The Synthesis Of Symmetrical And Unsymmetrical Alkylaminonaphthalic-1,8-N-Alkylimides, **J. Chem. Technol. Biotechnol.** V. 75, p. 1127, 2000.
- ⁶³ Peters, A.T.; Bide, M.J. Amino Derivatives Of 1,8-Naphthalic Anhydride And Derived Dyes For Synthetic-Polymer Fibers, **Dyes and Pigments**, v.6, p.349, 1985.
- ⁶⁴ Cacialli, F.; Bouché, C.M.; Barny, P.L.; Friend, R.H.; Facchetti, H.; Soyer, F.; Robin, P. Naphthalimide Polymers for Organic Light-Emitting Diodes, **Optical Materials**, v.9, p.163, 1998.
- ⁶⁵ Tian, H.; Zhu, W.; Chen, K. Novel Triad Luminescent Compound with a Electron Transporting and a Hole Transporting Moiety, **Synthetic Metals**, v.91, p.229, 1997.
- ⁶⁶ Camarata, V.; Atanasoska, L.; Miller, L.L.; Kolaskie, C.J.; Stallman, B.J. Spectroscopy And Electrochemistry Of Langmuir-Blodgett-Films Formed From Rigid Rod Oligoimides, **Langmuir**, v.8, p.876, 1992.
- ⁶⁷ Tian, H.; Su, K.; Chen, K.; Wong, T.C.; Gao, C.S.; Lee, C.S.; Lee, S.T. Electroluminescent Property and Charge Separation State of Bis-Naphthalimides, **Optical Materials**, v.14, p.91, 2000.

-
- ⁶⁸ Karamancheva, I.; Tadjer, A.; Philipova, T.; Mandjarova, G.; Ivanova, C.; Grozeva, T. Calculated And Experimental Spectra Of Some 1,8-Naphthalimide Derivatives **Dyes and Pigments**, v.36, n. 3, p. 273, 1998.
- ⁶⁹ Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. Blue Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices **Appl. Phys. Lett.** v.56, n.9, p.799, 1990.
- ⁷⁰ Yin, S.; Liu, X.; Li, C.; Huang, H. Li, W.; He, B. **Thin Solid Films**, v.325, p.268, 1998.
- ⁷¹ Triboni, E.R., **Efeito Ultra-Sônico Na Síntese De Derivados 3- E 4- Substituídos De Naftalimidas. Estudo Da Reação De Substituição Nucleofílica Aromática De Nitro Alquil Naftalimidas Com N-Heptanodiol**, São Carlos, 2001, Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos.
- ⁷² Parker, I.D. Carrier Tunneling and Device Characteristics in Polymer Light-Emitting Diodes, **J. Appl. Phys.**, v.75, n.3, p.1656, 1994.
- ⁷³ Hümmelgen, I.; Roman, L. S.; Nart, F. C.; Péres, L. O.; de Sá, E. L. Polymer and Polymer/Metal Interface Characterization via Fowler-Nordheim Tunneling Measurements, **Appl. Phys. Lett.**, v. 68, p. 3194, 1996.
- Alexiou, M.S.; Tychopoulos, V.; Ghobanian, S.; Tyman, H.P.; Brown, R.G.; Brittain, P.I. The Uv-Visible Absorption And Fluorescence Of Some Substituted 1,8-Naphthalimides And Naphthalic Anhydrides, **J. Chem. Soc. Perkin Trans. V.2**, p.837, 1990.
- ⁷⁴ Grabtchev, I.; Konstantinov, S.; Guittonneau, S.; Mesllier, P. Photochemistry Of Some 1,8-Naphthalic Anhydride Derivatives **Dyes and Pigments**, v.35, n.4, p.361, 1997..