

Emanuelle Reis Simas

**FOTOQUÍMICA DE POLÍMEROS CONJUGADOS  
CONTENDO CENTROS DE TRANSFERÊNCIA DE  
CARGA E MIGRAÇÃO DE ENERGIA**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen

São Carlos, 2010

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de reforma pessoal através do trabalho edificante. Pelo amparo constante nos momentos de incerteza, medo e desânimo.

Ao Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen pela oportunidade, orientação e, sobretudo, pelas valiosas lições de trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida e à FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro.

Ao IQSC pelo apoio institucional.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Leni Akcelrud e ao Arnaldo Glogauer por terem cedido os polímeros PFOPPV e PFPPV.

Ao Prof. Dr. Roberto G. S. Berlinck e à aluna Simone P. de Lira pelas análises de LC-MS dos compostos M2 e BNI.

Ao Prof. Dr. Benedito S. Lima Neto pela grande assistência na síntese, e análises de GPC, dos polímeros PF-BNI e PF. E em especial, aos alunos José Luiz S. Sá e Gustavo Metzker, pela imensa boa vontade com que prontamente se dispuseram a me ajudar com os procedimentos em atmosfera inerte, requeridos na síntese dos polímeros.

Ao Prof. Dr. Lino Misoguti e ao aluno Jonathas P. Siqueira pelas medidas de transiente de absorção dos polímeros PF-BNI e PF.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Melissa F. S. Pinto, pelos cálculos químico-quânticos dos compostos BNI e FBNI.

Aos técnicos do CAQI, Mauro Fernandes, Paulo Cordeiro e Sylvana Agustinho pelo auxílio com as técnicas espectroscópicas e cromatográficas.

Ao grupo de Fotoquímica pelo auxílio constante nos percalços e necessidades diárias.

À Bernadete Figueiredo, pelo esforço para conseguir os artigos e livros pedidos por mim em tempos de greve.

Aos amigos do Laboratório de Fluorescência Molecular, Ana, Carol, Denís, Rafael e Robson pela grande ajuda, torcida e descontração, durante todo esse tempo.

À Maria Silva Zoccoli pelo imenso apoio e ajuda sincera ao longo de quase dez anos.

Aos queridos amigos Ângela, Arnaldo, Carolina, Juliano, Raphaela, Thaís e Vitor, pelo carinho, apoio e camaradagem de sempre.

À minha família amada, representação sublime dos valores mais elevados da vida, pelo afeto sincero e incondicional, que justifica e dá sentido a tudo na vida.

*Para Lucas*

## RESUMO

Neste trabalho foram estudados os processos de migração e transferência de energia em derivados de polifluoreno, de estrutura totalmente conjugada e de conjugação confinada. A dinâmica de estado excitado dos derivados PF-BNI, PFOPPV e PFPPV foi estudada em solução diluída de diferentes solventes através de espectroscopia eletrônica de alta resolução temporal. O derivado PF-BNI, contendo N-(2-benzotiazol)-1,8-naftalimida (BNI) como terminador da cadeia de poli(9,9'-diocetilfluoreno), foi sintetizado pela rota de Yamamoto. O material apresenta alto rendimento quântico de fluorescência e suas propriedades de emissão são moduladas pela polaridade do solvente. As medidas de fluorescência resolvida no tempo mostraram a migração do exciton singlete ao longo da cadeia polimérica e a formação de um estado excitado de transferência de carga intracadeia (ICCT). Os derivados PFOPPV e PFPPV são copolímeros de fluoreno contendo unidades fluoreno-vinileno-fenileno no segmento cromofórico. No PFOPPV o segmento cromofórico é confinado entre segmentos alifáticos  $-(CH_2)_8-$  flexíveis, no PFPPV a cadeia principal é totalmente conjugada. A dinâmica de estado excitado dos derivados, PFOPPV e PFPPV, é caracterizada pela presença de segmentos cromofóricos contendo isômeros *cis* e *trans*. No PFOPPV, a sua estrutura segmentada permite a transferência de energia entre os segmentos cromofóricos, via interações dipolo-dipolo. A transferência acarreta a depolarização da emissão de fluorescência. No caso do PFPPV a migração de energia ocorre em menos de 20 ps e o decaimento de fluorescência decorre da emissão de segmentos contendo isômeros *cis* e *trans*, já na condição estacionária.

## ABSTRACT

This work reports the study of energy transfer and migration processes in fully conjugated and segmented polyfluorene derivatives. The excited-state dynamics of the derivatives, PF-BNI, PFOPPV and PFPPV was studied in diluted solution of different solvents by means of ultrafast time-resolved spectroscopy. Poly(9,9'-dioctylfluorene) end-capped with N-(2-benzothiazole)-1,8-naphthalimide, named PF-BNI, was prepared via Yamamoto-coupling reaction. This derivative is a highly fluorescence material with emission modulated by solvent polarity. Time-resolved fluorescence measurements showed the singlet exciton migration through the polymer backbone and the formation of an intrachain charge transfer excited-state (ICCT). PFOPPV and PFPPV are both fluorene copolymers containing fluorene-vinylene-phenylene moieties in the backbone. Whereas the PFPPV backbone is fully conjugated, the chromophore segment in PFOPPV backbone is confined between aliphatic  $-(\text{CH}_2)_8-$  flexible segments. The excited-state dynamics of both copolymers is characterized by the presence of conjugated moieties containing *cis* and *trans* isomers. The segmented structure of PFOPPV allows the resonant energy transfer between the chromophores, which is provided by dipole-dipole interactions. The energy transfer process leads to the depolarization of PFOPPV fluorescence emission. For PFPPV the energy migration occurs in less than 20 ps and the fluorescence decay is ascribed to the emission of chromophore segments containing *cis* and *trans*, already in a photostationary condition.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.1:** Estrutura química de alguns polímeros conjugados relevantes: poli(*p*-fenileno) (PPP), poli(*p*-fenileno-vinileno) (PPV) e polifluoreno (PF).

**Figura 1.2:** Estrutura química dos derivados de polifluoreno estudados: PF, PF-BNI, PFPPV e PFOPPV

**Figura 2.1:** Orbitais híbridos do carbono formando as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ .

**Figura 2.2:** Representação esquemática dos níveis de energia dos orbitais moleculares em relação ao aumento da conjugação.

**Figura 2.3:** Diagrama de Jablonski representando as transições eletrônicas em uma molécula conjugada. As setas cheias representam as transições radiativas e as setas tracejadas representam as transições não-radiativas: conversão interna (IC), cruzamento intersistema (ISC).

**Figura 2.4:** Representação esquemática da interrupção da conjugação causada pela presença de defeitos na cadeia polimérica.

**Figura 2.5:** Espectros normalizados de absorção e emissão do poli(9,9'-dioctilfluoreno) (PF8) em solução de tolueno.

**Figura 2.6:** Ilustração esquemática da desordem energética dos estados excitados em uma cadeia de polímero conjugado. A energia de excitação pode migrar entre os segmentos excitados na direção da menor energia da densidade de estados.

**Figura 2.7:** Estrutura química da molécula de fluoreno.

**Figura 2.8:** Rotas sintéticas para preparação de polímeros conjugados via formação de ligações simples entre anéis aromáticos: **a)** acoplamento Suzuki-Miyaura e **b)** acoplamento de Yamamoto [9].

**Figura 2.9:** Rotas sintéticas para preparação de polímeros conjugados via formação de ligações duplas entre anéis aromáticos: **a)** Gilch, **b)** Knoevenagel e **c)** Wittig [9].

**Figura 2.10:** Espectro de absorção do PFO em solução de metilciclohexano em função da temperatura. O surgimento da banda em torno de 440 nm caracteriza a formação de fase  $\beta$  na estrutura [44].

**Figura 3.1:** Rota sintética de preparação dos derivados de naftalimida.

**Figura 3.2:** Rota sintética de preparação dos polifluorenos.

**Figura 3.3:** Rota sintética para preparação do PFPPV.

**Figura 3.4:** Rota sintética para preparação do PFOPPV.

**Figura 3.5:** Esquema da instrumentação de fluorescência resolvida no tempo.

**Figura 3.6:** Esquema da instrumentação de transiente de absorção no estado excitado em femtossegundo.

**Figura 3.7:** Esquema simplificado da absorção de estado excitado através da técnica de bombeio e prova. O pulso de excitação cria uma população no primeiro estado excitado ( $S_1$ ). A população em  $S_1$  por sua vez, pode absorver determinados comprimentos de onda do feixe de prova, levando à formação de estados excitados superiores ( $S_n$ ).

**Figura 4.1:** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do BNI em  $\text{DMSO-}d_6$ .

**Figura 4.2:** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do M2 em  $\text{DMSO-}d_6$ .

**Figura 4.3:** Espectro de FTIR do PF-BNI em pastilha de KBr.

**Figura 4.4:** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do PF-BNI em  $\text{CDCl}_3$ .

**Figura 4.5:** Espectros de absorção e emissão do BNI em tolueno ( $\cdots$ ) acetonitrila ( $---$ ) e dimetilsulfóxido ( $---$ ).  $\lambda_{\text{exc}}$ : 350 nm

**Figura 4.6:** Espectros de absorção ( $---$ ) e emissão ( $---$ ) do PF, em solução de tolueno.  $\lambda_{\text{exc}}$ : 380 nm.

**Figura 4.7:** Espectros de absorção e emissão do PF, em solução de tolueno antes ( $---$ ) e após ( $---$ ) aquecimento à 53 °C.  $\lambda_{\text{exc}}$ : 380 nm

**Figura 4.8:** Espectros de absorção e emissão do PF-BNI em ciclohexano ( $\cdots$ ) e clorofórmio ( $---$ ).  $\lambda_{\text{exc}}$ : 380 nm. *detalhe*: emissão do PF ( $---$ ) e PF-BNI ( $---$ ) em toluene.  $\lambda_{\text{exc}}$ : 380 nm

**Figura 4.9:** Espectros de excitação do PF-BNI em clorofórmio com emissão monitorada em 440 nm ( $---$ ) e 540 nm ( $---$ ).

**Figura 4.10:** Orbitais moleculares de fronteira da molécula BNI (A) e FBNI (B).

**Figura 4.11:** Decaimentos de fluorescência do PF-BNI ( $\square$ ) e PF ( $\circ$ ) em THF, em diferentes comprimentos de onda de emissão: 415 nm (A) and 530 nm (B) com a função de resposta instrumental ( $\blacksquare$ ).  $\lambda_{\text{exc}}$ : 390 nm.

**Figura 4.12:** Decaimentos de fluorescência do PF-BNI em 530 nm em ciclohexano ( $\circ$ ), tolueno ( $\square$ ), clorofórmio ( $\star$ ) e THF ( $\Delta$ ) com a função resposta instrumental ( $\blacksquare$ ).  $\lambda_{\text{exc}}$ : 390 nm.

**Figura 4.13:** Representação esquemática dos níveis eletrônicos ( $NE_1 \dots NE_n$ ) do PF-BNI e dos processos envolvendo a migração de energia para o estado excitado ICCT.

**Figura 4.14:** Decaimento de anisotropia de fluorescência do PF (○) e PF-BNI (□) em THF.  $\lambda_{exc}$ :390 nm

**Figura 4.15:** Variação na amplitude da transmitância do feixe de prova para o PF-BNI em THF em função do tempo (a) e do comprimento de onda do feixe de prova (b).

**Figura 4.16:** Transientes de absorção no estado excitado do PF-BNI (○) e do PF (□) em THF, pulso de prova em 605 nm.

**Figura 5.1:** Espectro de  $^1H$  RMN do PFPPV em  $CDCl_3$

**Figura 5.2:** Espectro de  $^1H$  RMN do PFOPPV em  $CDCl_3$

**Figura 5.3:** Espectros de absorção e emissão do PFPPV em tolueno (⋯), clorofórmio (---) e decalina (—).  $\lambda_{exc}$ : 420 nm

**Figura 5.4:** Espectros de absorção e emissão do PFOPPV em tolueno (⋯), clorofórmio (---) e decalina (—).  $\lambda_{exc}$ : 420 nm

**Figura 5.5:** Decaimentos de fluorescência do PFPPV em decalina (□), tolueno (○) e clorofórmio (△) com a função de resposta instrumental (■).  $\lambda_{exc}$ :400 nm.

**Figura 5.6:** Decaimentos de fluorescência do PFOPPV em decalina (□), tolueno (○) e clorofórmio (△) com a função de resposta instrumental (■).  $\lambda_{exc}$ :400 nm.

**Figura 5.7:** Segmentos cromofóricos isômeros do PFOPPV: *trans-trans* (a), *trans-cis* (b) e *cis-cis* (c) [9].

**Figura 5.8:** Decaimento de anisotropia de fluorescência do PFPPV em tolueno (○), decalina (□) e clorofórmio (△).  $\lambda_{exc}$ :400 nm

**Figura 5.9:** Decaimento de anisotropia de fluorescência do PFOPPV em tolueno (○), decalina (□) e clorofórmio (△).  $\lambda_{exc}$ :400 nm

**Figura 5.10:** Geometria molecular de um segmento de PFOPPV contendo duas unidades cromofóricas e uma unidade espaçadora ( $-(CH_2)_8-$ ) otimizada pelo método químico-quântico AM1.



## LISTA DE TABELAS

**Tabela 4.1:** Rendimento quântico, massa molar ponderal média ( $M_w$ ) e número de unidades repetitivas ( $n$ ) dos polímeros.

**Tabela 4.2:** Componentes de decaimento de fluorescência do PF-BNI em diferentes solventes.

**Tabela 4.3:** Tempos de relaxação rotacional do PF-BNI em diferentes solventes.

**Tabela 5.1:** Massa molar ponderal média ( $M_w$ ), número de unidades repetitivas ( $n$ ), rendimento quântico ( $\phi$ ) e energia da transição 0-0 ( $E_{0,0}$ ), dos polímeros.

**Tabela 5.2:** Componentes de decaimento de fluorescência do PFPPV em diferentes solventes<sup>a</sup>.

**Tabela 5.3:** Componentes de decaimento de fluorescência do PFOPPVP em diferentes solventes.

**Tabela 5.4:** Rendimento quântico de fluorescência ( $\phi$ ) e raio de Förster dos copolímeros PFOPPVP em diferentes solventes.

**Tabela 5.5:** Tempos de relaxação rotacional do PFOPPVP em diferentes solventes.

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

- HOMO:** Orbital molecular ocupado de maior energia
- LUMO:** Orbital molecular desocupado de menor energia
- FTIR:** Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
- RMN:** Ressonância magnética nuclear
- ICT:** Transferência de carga intramolecular
- ICCT:** Transferência de carga intracadeia
- $\tau$ :** tempo de vida de emissão de fluorescência
- r:** Anisotropia de fluorescência
- $\phi$ :** rendimento quântico de emissão de fluorescência
- A:** absorbância
- T:** transmitância
- n:** índice de refração do solvente e número de unidades repetitivas do polímero
- D:** cromóforo doador de energia
- A:** cromóforo receptor de energia
- $k_{ET}$ :** taxa de transferência da energia de excitação eletrônica pelo mecanismo de Förster
- $\kappa^2$ :** fator de orientação
- $R_0$ :** raio de Förster
- d:** distância de separação entre doador e receptor
- $J(\lambda)$ :** integral de sobreposição espectral
- $\bar{F}_D$ :** intensidade de emissão normalizada do doador.
- $\epsilon_a$ :** coeficiente de extinção molar do receptor
- $\nu$ :** frequência de estiramento de ligações químicas no infravermelho
- $\delta$ :** deslocamento químico e frequência de deformação angular de ligações química no infravermelho
- $M_w$ :** massa molar ponderal média

## SUMÁRIO

**AGRADECIMENTOS**

**RESUMO**

**ABSTRACT**

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE TABELAS**

**LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS**

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Objetivos e Descrição do Trabalho.....</b>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 2 – POLÍMEROS CONJUGADOS.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Estrutura e Propriedades Eletrônicas.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 Transferência de Energia de Excitação Eletrônica.....</b>	<b>24</b>
<b>2.3 Polifluorenos.....</b>	<b>28</b>
<b>CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1 Materiais Utilizados.....</b>	<b>34</b>
<b>3.2 Síntese dos Compostos.....</b>	<b>35</b>
3.2.1 Síntese dos derivados de naftalimida.....	35
3.2.2 Síntese dos polifluorenos.....	36
3.2.3 Síntese dos copolímeros de fluoreno-fenileno-vinileno.....	37
<b>3.3 Caracterização Estrutural.....</b>	<b>40</b>
<b>3.4 Cálculos Químico Quânticos.....</b>	<b>40</b>
<b>3.5 Caracterização Fotofísica.....</b>	<b>41</b>
3.5.1 Absorção e fluorescência estacionárias.....	41

3.5.2 Fluorescência resolvida no tempo.....	42
3.5.3 Transientes de absorção em femtossegundo.....	44
<b>CAPÍTULO 4 – POLIFLUORENO CONTENDO TERMINADORES DE CADEIA.....</b>	<b>48</b>
<b>4.1 Síntese e Caracterização Estrutural.....</b>	<b>48</b>
<b>4.2 Absorção e Fluorescência Estacionárias.....</b>	<b>53</b>
<b>4.3 Fluorescência Resolvida no Tempo.....</b>	<b>61</b>
4.3.1 Tempos de vida de fluorescência.....	61
4.3.2 Anisotropia de fluorescência.....	69
<b>4.4 Transientes de Absorção em Femtossegundo.....</b>	<b>73</b>
<b>CAPÍTULO 5 – COPOLÍMEROS DE FLUORENO-FENILENO-VINILENO.....</b>	<b>76</b>
<b>5.1 Caracterização Estrutural.....</b>	<b>76</b>
<b>5.2 Absorção e Fluorescência Estacionárias.....</b>	<b>78</b>
<b>5.3 Fluorescência Resolvida no Tempo.....</b>	<b>82</b>
5.3.1 Tempos de vida de fluorescência.....	82
5.3.2 Anisotropia de fluorescência.....	90
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>96</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>98</b>

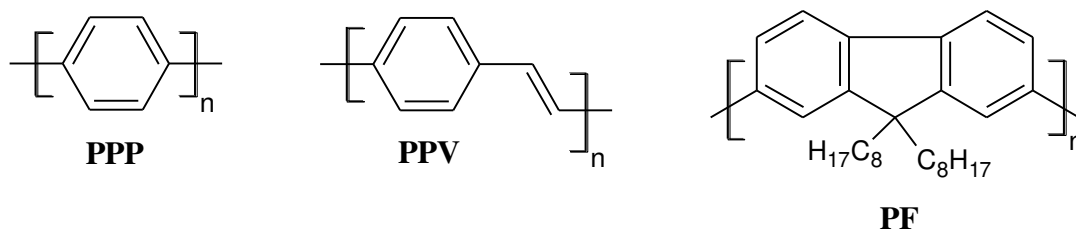
# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Os polímeros orgânicos conjugados representam uma classe de materiais que combina as excelentes propriedades, mecânicas e de processamento, comuns aos materiais poliméricos com as propriedades eletrônicas dos semicondutores inorgânicos. Tendo em vista essas características únicas, esses materiais se tornaram bastante promissores para a utilização em uma grande variedade de dispositivos optoeletrônicos orgânicos como, por exemplo, diodos emissores de luz (LED)s [1-3] e células fotovoltaicas [4-6]. Os polímeros condutores eram materiais pouco explorados por serem considerados materiais intratáveis, ou seja, insolúveis e infusíveis. Somente após a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno, via processo de dopagem com vapores de bromo ou iodo [7], os polímeros orgânicos conjugados passaram a ser sistematicamente estudados. Os estudos com esses materiais avançaram no sentido de compreender a origem de suas propriedades condutoras e a natureza do processo de dopagem.

O grande motivador, no entanto, das pesquisas com polímeros conjugados, foi a obtenção de um diodo emissor de luz utilizando o polímero poli(*p*-fenileno-vinileno) (PPV) como camada emissiva [8]. Desde então uma grande variedade de novas estruturas poliméricas conjugadas vem sendo continuamente sintetizadas e estudadas no intuito de viabilizar a aplicação desses materiais em dispositivos optoeletrônicos. Na

Figura 1.1 estão representadas as estruturas químicas de alguns dos polímeros conjugados mais estudados.



**Figura 1.1:** Estrutura química de alguns polímeros conjugados relevantes: poli(*p*-fenileno) (PPP), poli(*p*-fenileno-vinileno) (PPV) e poli(9,9'-dioctilfluoreno) (PF).

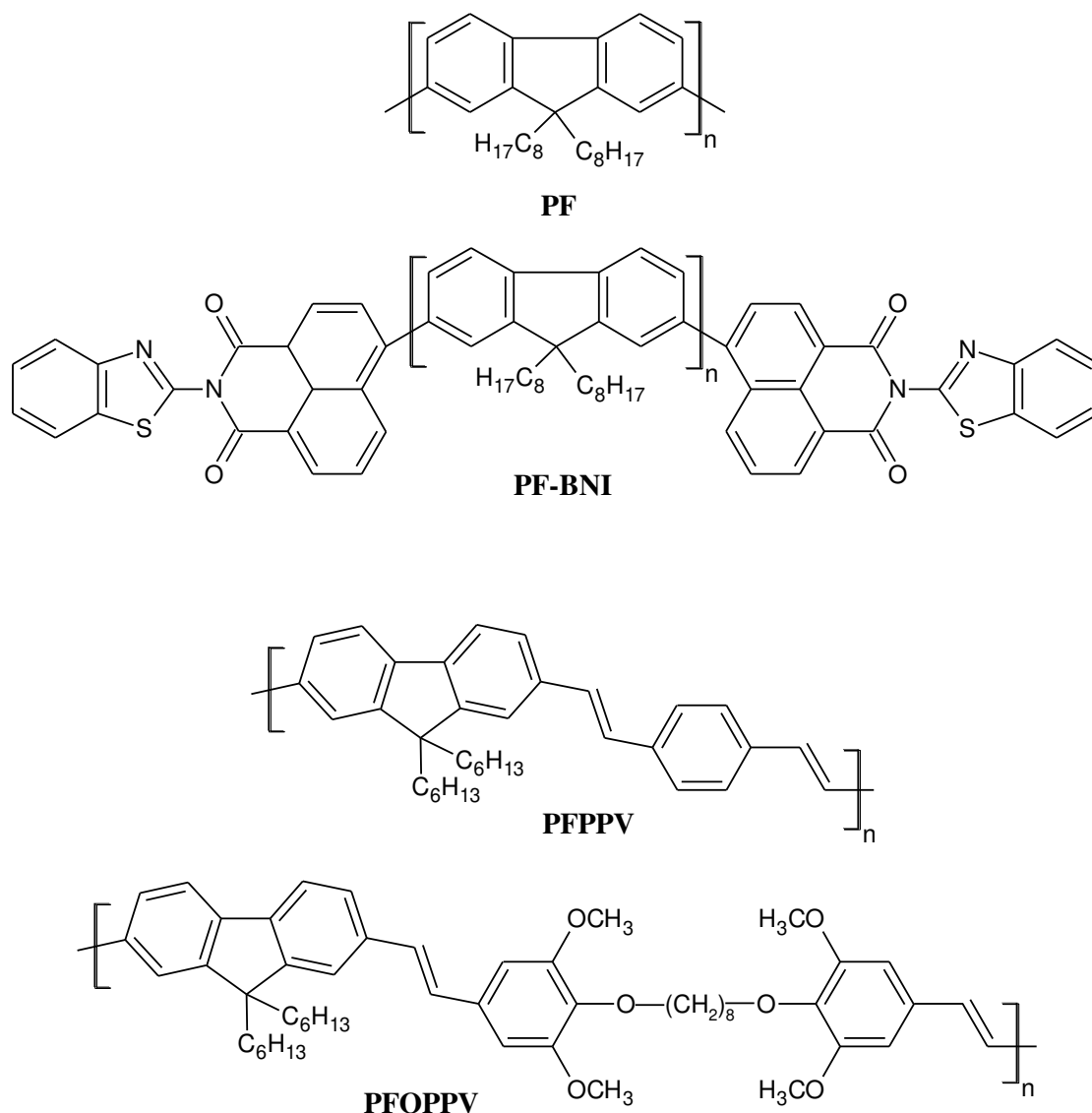
Tais aplicações requerem o conhecimento das propriedades eletrônicas desses materiais, bem como das relações entre estrutura química e propriedades de estado excitado. Nos polímeros conjugados a excitação, óptica ou elétrica, dá origem a uma espécie excitada neutra, denominada exciton, a qual pode decair via emissão de luz. O exciton uma vez formado pode, durante o seu tempo de vida, migrar ao longo da cadeia conjugada, fazendo com que a desativação (radiativa ou não) ocorra em regiões distintas da cadeia polimérica. Esse processo tem grande influência no desempenho dos dispositivos optoeletrônicos poliméricos; a mobilidade excitônica pode aumentar ou diminuir a eficiência dos mesmos, dependendo da aplicação. No caso das células fotovoltaicas, por exemplo, é necessário o uso de materiais que propiciem altas taxas de separação de cargas. Uma elevada mobilidade excitônica é então necessária para aumentar a probabilidade de que o exciton encontre um sítio de dissociação de cargas. Já no caso dos LEDs, a migração do exciton pode promover a transferência da energia de excitação para um centro supressor (impureza, interface metal-polímero, etc), diminuindo a eficiência quântica de luminescência do dispositivo.

Dessa forma, a viabilidade de aplicação dos polímeros conjugados em eletrônica molecular, requer o conhecimento da dinâmica e dos mecanismos de relaxação de estado excitado desses materiais. Torna-se então necessária a determinação de parâmetros importantes, tais como escala de tempo e distância, envolvidos nos processos de transferência de energia de excitação eletrônica em polímeros conjugados. Entretanto, por não haver um método experimental único ou sistemas modelos, capazes de monitorar e descrever completamente o processo de transferência de energia de excitação eletrônica, essas questões ainda persistem na literatura de polímeros conjugados.

### **1.1. Objetivos de Descrição do Trabalho**

O objetivo central do trabalho é estudar processos de migração e transferência de energia, em copolímeros de fluoreno através de espectroscopia eletrônica de alta resolução temporal.

Neste trabalho foi realizado o estudo da dinâmica de estado excitado em derivados de polifluoreno - totalmente conjugados e de conjugação confinada - cujas estruturas estão representadas na Figura 1.2.



**Figura 1.2:** Estrutura química dos derivados de polifluoreno estudados: PF, PF-BNI, PFPPV e PFOPP.

Para o estudo da dinâmica do estado excitado do derivado PF-BNI (Figura 1.2), o qual contém um derivado de naftalimida (BNI) como grupo terminal da cadeia de poli(9,9'-dioctilfluoreno), foi necessária a síntese e a caracterização, estrutural e fotofísica, do polímero e do terminador de cadeia. Os derivados PFPPV e PFOPP foram sintetizados no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) [9].



O derivado BNI foi utilizado como terminador de cadeia por conter grupos retiradores de elétrons. O objetivo da incorporação do BNI ao polifluoreno é criar centros de transferência de carga fotoinduzida, que atuem como estados de baixa energia na cadeia polimérica, induzindo a migração do exciton. As mudanças causadas pela incorporação dos terminadores nas propriedades ópticas do polifluoreno foram avaliadas através de estudos comparativos entre PF-BNI e polifluoreno homopolímero (PF).

Os copolímeros PFPPV e PFOPPV possuem uma estrutura conjugada similar na unidade repetitiva, porém, na cadeia de PFOPPV as unidades conjugadas são alternadas com segmentos alifáticos espaçadores. Esses copolímeros são sistemas adequados para o estudo dos efeitos do confinamento da conjugação, na dinâmica de emissão de polímeros conjugados.

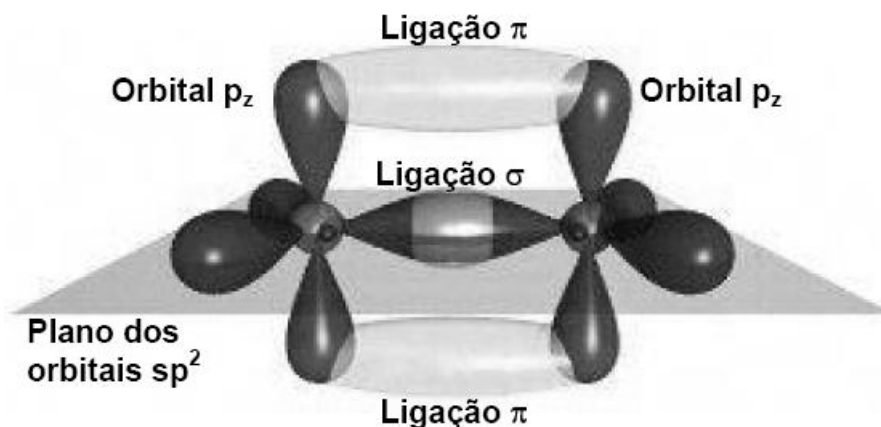
As estruturas químicas dos polímeros estudados foram caracterizadas pelas espectroscopias de FTIR e RMN, e por cromatografia de permeação em gel (GPC). As propriedades fotofísicas foram estudadas em solução diluída de diferentes solventes, a fim de se excluir as interações intercadeia, utilizando-se as técnicas espectroscópicas de absorção e fluorescência, estacionárias e com resolução temporal.

## CAPÍTULO 2

### POLÍMEROS CONJUGADOS

#### 2.1 Estrutura e Propriedades Eletrônicas

Nos polímeros orgânicos conjugados os átomos de carbono da cadeia principal estão unidos por meio de uma seqüência alternada de ligações simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\pi$ ) ao longo da cadeia polimérica. Essa estrutura se deve à configuração de orbital híbrida, do tipo  $sp^2$ , dos átomos de carbono que compõem a cadeia principal, conforme ilustrado na Figura 2.1. Nesse arranjo, os orbitais coplanares  $sp^2$  formam as ligações simples ( $\sigma$ ) e os orbitais não hibridizados  $p_z$  formam as ligações duplas ( $\pi$ ). Os orbitais  $p_z$  estão dispostos ortogonalmente ao plano de hibridização e o espaçamento entre os átomos de carbono permite a superposição entre orbitais vizinhos, formando as ligações  $\pi$ . Na estrutura conjugada polimérica, a sobreposição seqüenciada dos orbitais  $p_z$  promove a delocalização da densidade eletrônica acima e abaixo do plano da cadeia de polímero.

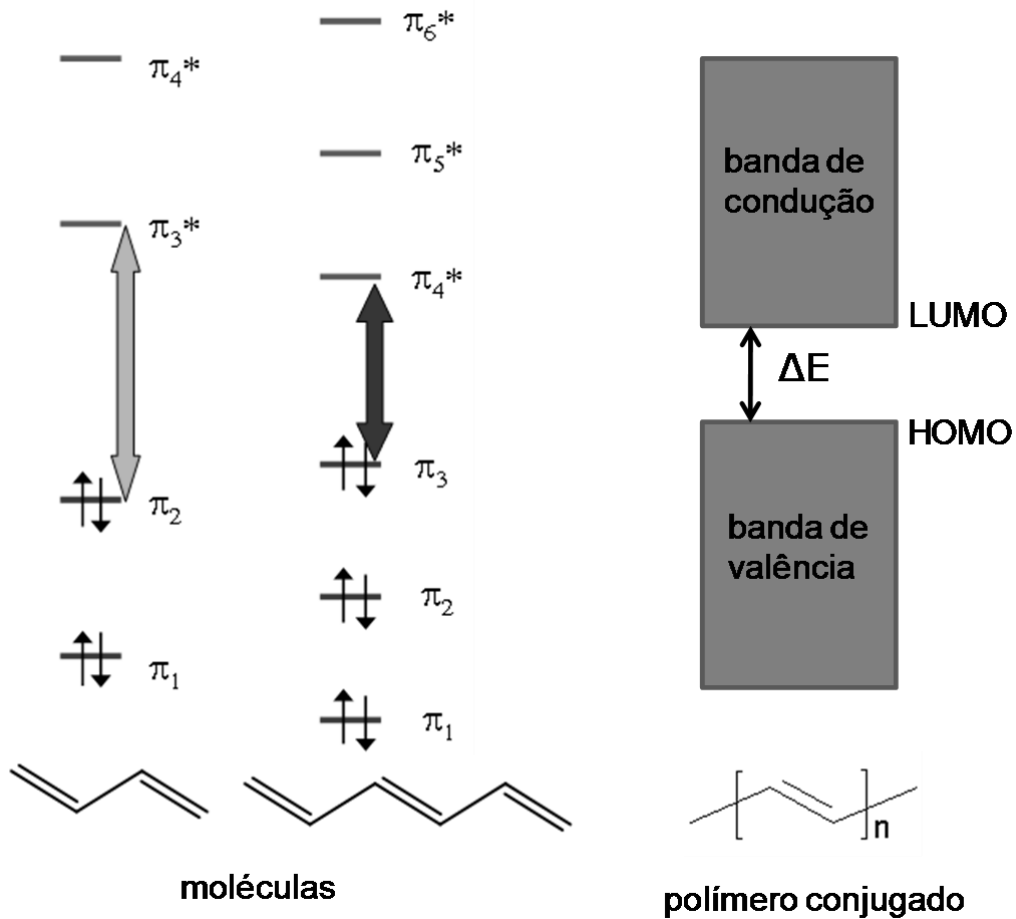


**Figura 2.1:** Orbitais híbridos do carbono formando as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ .

A Figura 2.2 ilustra o efeito do tamanho do segmento conjugado na energia dos orbitais moleculares  $\pi$ . A combinação linear dos orbitais atômicos  $p_z$ , dos carbonos constituintes de uma molécula conjugada, gera orbitais moleculares ocupados (ligantes -  $\pi$ ) e desocupados (antiligantes -  $\pi^*$ ) com uma diferença de energia característica. À medida que a conjugação aumenta a diferença de energia entre os orbitais moleculares  $\pi$  diminui. Em um polímero conjugado, os  $n$  orbitais atômicos  $p_z$  geram orbitais moleculares  $\pi$ , com níveis de energia tão próximos, que passam a responder de forma conjunta e não mais isoladamente [10,11].

No conjunto dos orbitais  $\pi$  ocupados, o nível de energia mais alto é denominado HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e no conjunto dos orbitais  $\pi$  desocupados, o nível de energia mais baixo é denominado LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia). A diferença energética entre esses orbitais diminui com o aumento da extensão da conjugação. Em analogia aos semicondutores inorgânicos (Figura 2.2), os conjuntos dos orbitais  $\pi$  ocupados e desocupados corresponderiam, respectivamente, às bandas de valência e de condução. As propriedades ópticas e semicondutoras dos polímeros conjugados são determinadas pela

diferença de energia formada entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO desses materiais [12].

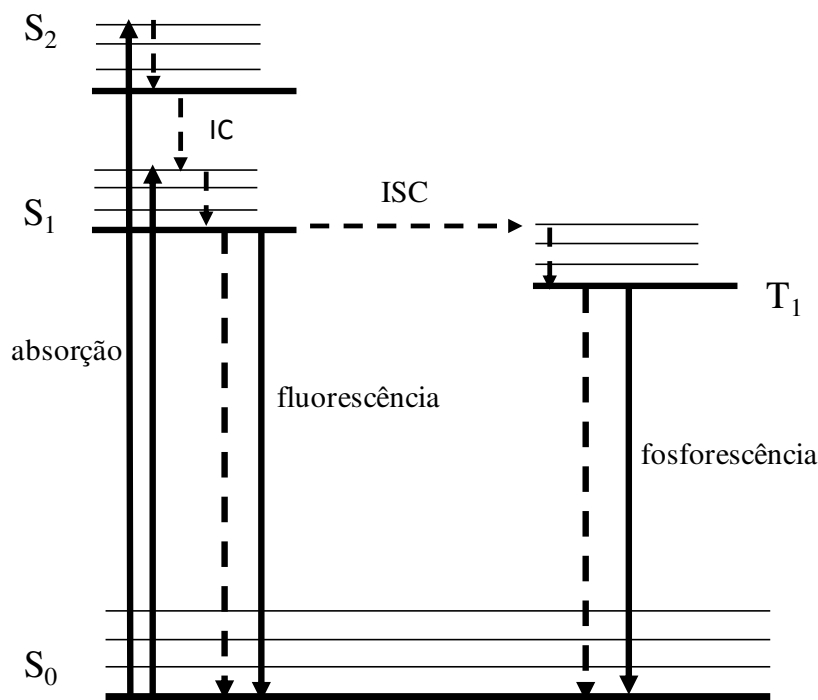


**Figura 2.2:** Representação esquemática dos níveis de energia dos orbitais moleculares em relação ao aumento da conjugação.

A absorção de um fóton pela estrutura polimérica conjugada promove então uma transição eletrônica do tipo  $\pi-\pi^*$ , a qual se caracteriza pela formação de um par elétron-buraco (exciton) que se mantém não-dissociado por interações eletrostáticas.

O decaimento do exciton pode ocorrer por qualquer um dos processos de desativação comuns às moléculas conjugadas, representados pelo diagrama de Jablonski (Figura 2.3). A desativação radiativa pode ocorrer via emissão de fluorescência

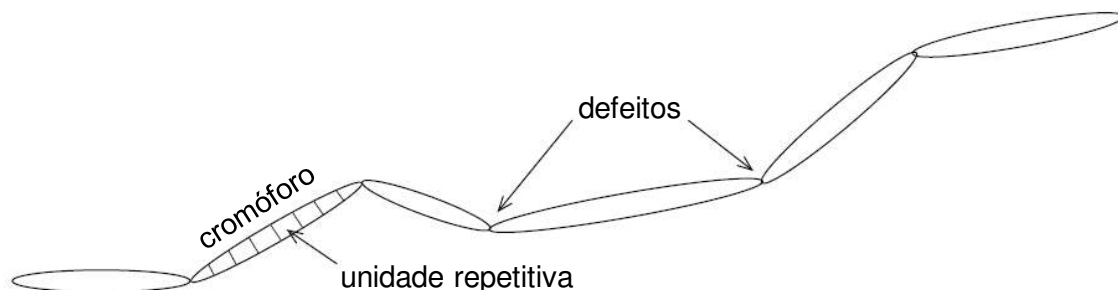
(transição entre estados de mesma multiplicidade  $S_1 - S_0$ ) ou fosforescência (transição entre estados de multiplicidade diferente  $T_1 - S_0$ ). As transições não radiativas ocorrem por meio de processos como conversão interna (IC) e cruzamento intersistema (ISC).



**Figura 2.3:** Diagrama de Jablonski representando as transições eletrônicas em uma molécula conjugada. As setas cheias representam as transições radiativas e as setas tracejadas representam as transições não-radiativas: conversão interna (IC), cruzamento intersistema (ISC).

Uma característica intrínseca da estrutura dos polímeros conjugados é a presença de defeitos aleatoriamente dispostos ao longo da cadeia. Esses defeitos resultam de torções provocadas por impedimentos estéricos na cadeia polimérica, as quais alteram a sua geometria planar [13]. Em uma cadeia polimérica ideal e livre de defeitos, o estado excitado (exciton) poderia estar delocalizado sobre toda a extensão da cadeia principal. Todavia, a desordem estrutural, gerada pela presença de defeitos, faz com que as cadeias de polímero sejam vistas como uma distribuição estatística de segmentos

conjugados [14-16], de diferentes tamanhos, sobre os quais os estados excitados se localizam, como ilustrado na Figura 2.4.

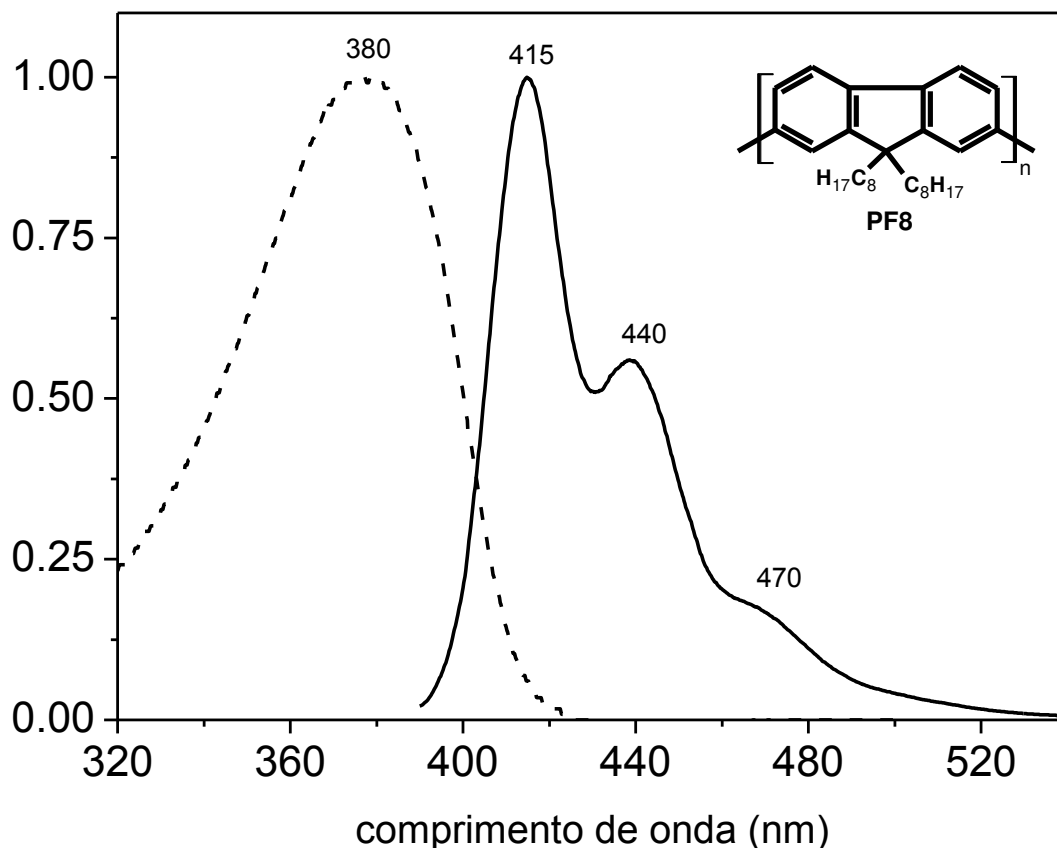


**Figura 2.4:** Representação esquemática da interrupção da conjugação causada pela presença de defeitos na cadeia polimérica.

O valor médio do comprimento conjugado desses segmentos é chamado de comprimento de conjugação efetiva  $e$ , uma vez que representa as propriedades ópticas do material, é também chamado de unidade espectroscópica (cromóforo). A distribuição em tamanho dos segmentos conjugados cria um gradiente de energia na cadeia de polímero, que possibilita a movimentação do exciton em direção aos segmentos de menor energia [17]. Como consequência, a energia de excitação pode ser deslocada para outros centros (emissivos ou não) de mais baixa energia que não os próprios estados singlete excitados da cadeia polimérica. Isso provoca alterações em propriedades fotofísicas importantes do polímero conjugado, tais como rendimento quântico e tempo de vida de fluorescência, que terminam por comprometer o desempenho de diodos orgânicos [18].

O processo de migração de energia entre segmentos conjugados é utilizado para explicar as diferenças observadas entre os perfis espectrais, de absorção e emissão, dos polímeros conjugados [19]. Como se pode observar na Figura 2.5, a absorção eletrônica

é caracterizada por uma banda larga e sem estrutura, a qual reflete a absorção do conjunto dos segmentos conjugados. A emissão, no entanto, é estruturada e independente do comprimento de onda de excitação, evidenciando a presença de único estado emissivo (segmento conjugado de menor energia).



**Figura 2.5:** Espectros normalizados de absorção e emissão do poli(9,9'-diocetilfluoreno) (PF8) em solução de tolueno.

Os polímeros conjugados cuja estrutura da cadeia principal possui segmentos conjugados (cromóforos) intercalados com segmentos não conjugados (espaçadores) são denominados polímeros conjugados segmentados (ou de conjugação confinada). Esse arranjo cria o confinamento da conjugação em pontos definidos da cadeia polimérica. A

presença dos segmentos espaçadores limita as interações intercadeia e oferece a vantagem de se ter uma única unidade cromofórica bem definida, cujas propriedades podem ser estudadas isoladamente [20,21]. Entretanto, a transferência intracadeia de energia entre segmentos cromofóricos também é observada nesse tipo de polímero [22].

## 2.2. Transferência de Energia de Excitação Eletrônica

A transferência de energia de excitação eletrônica em polímeros conjugados é um processo tipicamente descrito pelo mecanismo de Förster de transferência de energia entre pares de cromóforos (doador – receptor, D-A) [17, 23-25]. Nesses pares, o cromóforo doador ( $D^*$ ) se encontra no estado excitado e o cromóforo receptor (A) estado fundamental. Por meio de interações dipolo-dipolo entre o par D-A, o cromóforo doador sofre desativação enquanto o cromóforo receptor é levado ao estado excitado. Esse tipo de transferência não envolve a emissão de um fóton pelo cromóforo doador (e posterior reabsorção pelo receptor) e é dita transferência ressonante (ou não-radiativa) de energia de excitação.

A taxa de transferência da energia de excitação eletrônica ( $k_{ET}$ ) mediada por interação dipolo-dipolo, derivada por Förster [26, 27], é dada pela seguinte equação:

$$k_{ET} = \left(\frac{3}{2} \langle \kappa^2 \rangle\right) \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{d}\right)^6 \quad (2.1)$$

Nessa equação  $\langle \kappa^2 \rangle$  é valor médio do fator de orientação,  $\tau_D$  é o tempo de vida do doador na ausência de receptor,  $R_0$  é o raio de Förster e  $d$  é distância de separação D-A.



O raio de Förster corresponde à distância de separação D-A na qual a eficiência de transferência é de 50% , e é definido pela seguinte equação:

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10 \langle \kappa^2 \rangle \phi_D}{128 \pi^5 N n^4} J(\lambda) \quad (2.2)$$

Nessa equação  $\phi_D$  é o rendimento quântico do doador,  $N$  é o número de Avogadro,  $n$  é o índice de refração do solvente e  $J(\lambda)$  é a integral de sobreposição espectral (equação 2.3), a qual caracteriza a probabilidade de acoplamento entre as transições ( $D^* \rightarrow D$ ) e ( $A \rightarrow A^*$ ) das duas espécies:

$$J(\lambda) = \int_0^\infty \bar{F}_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (2.3)$$

$\bar{F}_D(\lambda)$  é intensidade de emissão normalizada do doador,  $\varepsilon_A(\lambda)$  é o coeficiente de extinção molar do receptor e  $\lambda$  é o comprimento de onda.

$R_0$  pode ser escrito numa forma mais simples, uma vez que muitos termos na equação 2.2 são constantes. Se  $\varepsilon_A(\lambda)$  for expresso em  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  e  $\lambda$  em nm,  $J(\lambda)$  terá unidade de  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-3}$  e, nesse caso,  $R_0$  em Å, será dado por:

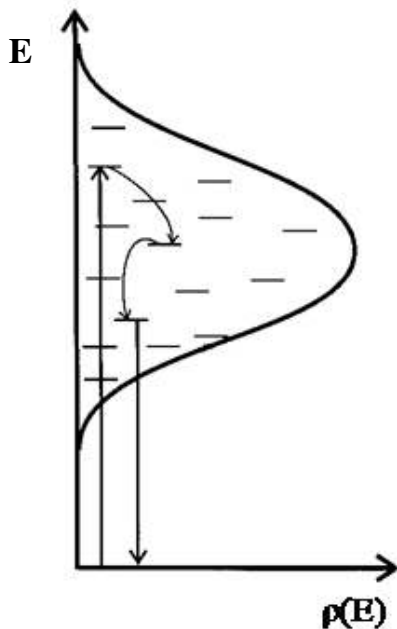
$$R_0 = 0,211(\langle \kappa^2 \rangle n^{-4} \phi_D J(\lambda))^{1/6} \quad (2.4)$$

O fator de orientação  $\kappa^2$  representa a orientação relativa entre os momentos dipolares de transição do doador e do receptor. Para uma distribuição aleatória de cromóforos, com livre rotação em torno de seus eixos, o valor médio do fator de

orientação,  $\langle \kappa^2 \rangle = 2/3$  [27]. Já em um meio rígido (limite estático),  $\langle \kappa^2 \rangle = 0,476$  [27].

A integral de sobreposição espectral ( $J(\lambda)$ ) confere um fator de seletividade ao mecanismo de transferência ressonante de energia. O fator de orientação ( $\kappa^2$ ) e a distância de separação ( $d$ ) entre os cromóforos introduzem uma dependência espacial e orientacional (angular) ao processo de transferência.

O processo de migração de energia provém de transferências sucessivas entre cromóforos iguais (homotransferência) e dá origem ao movimento do exciton na estrutura polimérica conjugada. A migração do exciton é um processo de transporte caracterizado pela relaxação do exciton dentro da densidade de estados do polímero conjugado, conforme ilustrado na Figura 2.6.



**Figura 2.6:** Ilustração esquemática da desordem energética dos estados excitados em uma cadeia de polímero conjugado. A energia de excitação pode migrar entre os segmentos excitados na direção da menor energia da densidade de estados [16].

A densidade de estados é proveniente da distribuição em tamanho de segmentos conjugados na cadeia polimérica em função dos defeitos aleatórios presentes na mesma [16,28]. O processo de migração do exciton tem sido observado em duas escalas de tempo distintas [29].

O regime inicial da migração é dominado pela transferência para os segmentos de menor energia. À medida que a relaxação transcorre, a probabilidade do exciton encontrar um segmento vizinho de menor energia é cada vez menor, e a velocidade de migração diminui. Esse processo se completa no primeiro picossegundo após a excitação [29]. Entretanto, uma vez alcançado o fundo da densidade de estados, o exciton pode ainda migrar entre segmentos de energias próximas ( $\Delta E \leq kT$ ), num processo chamado de migração isoenergética. Esse processo pode se estender por dezenas a centenas de picossegundos [29]. Como o exciton pode percorrer vários sítios energéticos durante o tempo de vida do estado excitado, a energia de excitação é susceptível à presença de qualquer estado de mais baixa energia, seja este um segmento polimérico, impureza ou supressor, presente no material.

Se a energia de excitação é polarizada, o processo de migração do exciton poderá afetar a anisotropia de fluorescência. A absorção de luz polarizada gera uma distribuição anisotrópica de cromóforos excitados e, nesse caso, se houver qualquer mudança na orientação do momento dipolar de transição dos cromóforos, a emissão será depolarizada.

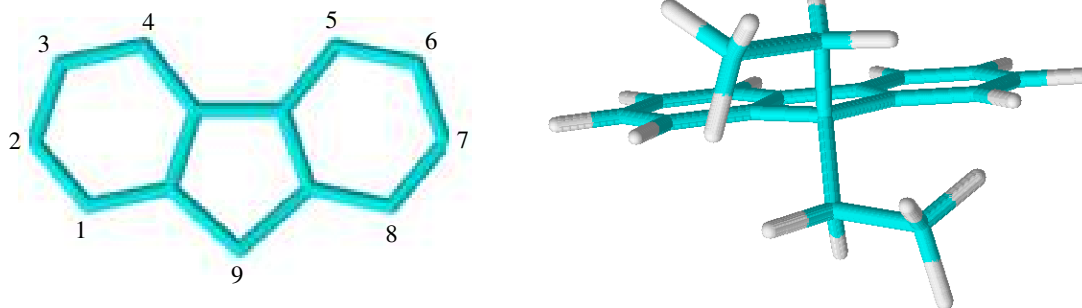
Nesse sentido, a técnica de anisotropia de fluorescência resolvida no tempo, é uma ferramenta importante no estudo da migração e transferência de energia de excitação eletrônica, em uma grande variedade de sistemas [30-32]. Nessa técnica, os decaimentos de fluorescência da amostra, excitada com luz verticalmente polarizada, são coletados com polarização paralela ( $I_{VV}$ ) e horizontal ( $I_{VH}$ ) em relação à excitação. A

anisotropia de fluorescência resolvida no tempo permite observar alterações na orientação dos momentos de transição de emissão de sistemas cromofóricos.

### 2.3 Polifluorenos

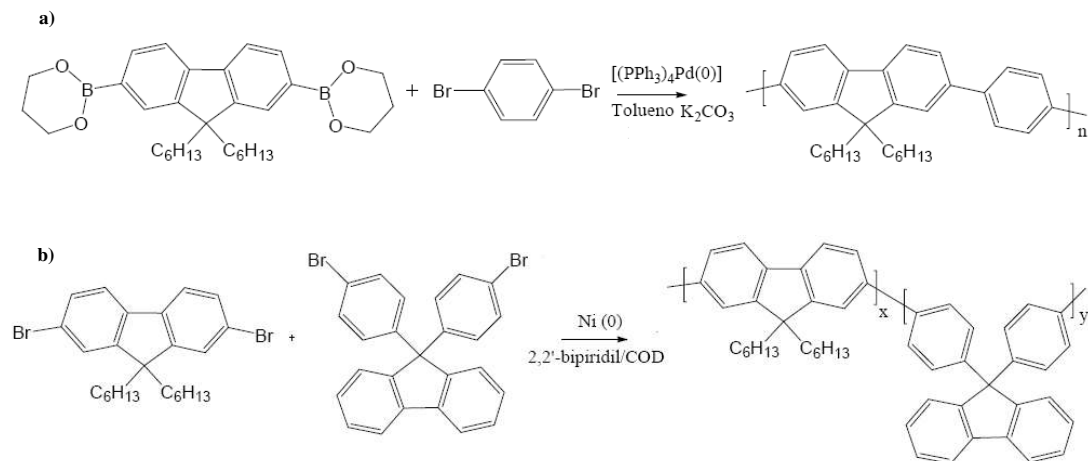
Entre os polímeros conjugados emissivos, os derivados de fluoreno têm recebido especial atenção por apresentarem alto rendimento quântico de fluorescência e boa estabilidade térmica; propriedades que os elegem como materiais de potencial aplicação na construção de LEDs orgânicos [33-35]. O polifluoreno homopolímero (PF) emite luz na região do azul com elevado rendimento quântico de fluorescência e as suas propriedades podem ser otimizadas e moduladas por meio de copolimerização com comônômeros adequados. Na literatura são encontrados copolímeros de fluoreno apresentando emissão em toda a região do visível, também com elevado rendimento quântico de fluorescência, além de boa resistência térmica e oxidativa [36].

Na estrutura química do fluoreno (Figura 2.7), as duas fenilas são mantidas rígidas e coplanares devido à presença do carbono 9. Do ponto de vista da síntese orgânica, o carbono 9 é particularmente interessante porque possibilita a obtenção de derivados através de reações simples de substituição [20,21,33,36]. A alquilação do carbono 9 confere solubilidade às cadeias de polifluoreno, além de diminuir os efeitos das interações intercadeia. Em função da hibridização do tipo  $sp^3$  do carbono 9, as cadeias alquílicas se mantêm perpendiculares ao plano da estrutura polimérica conjugada (Figura 2.7), dificultando as interações  $\pi$  intercadeia e uma eventual formação de agregados e excímeros.



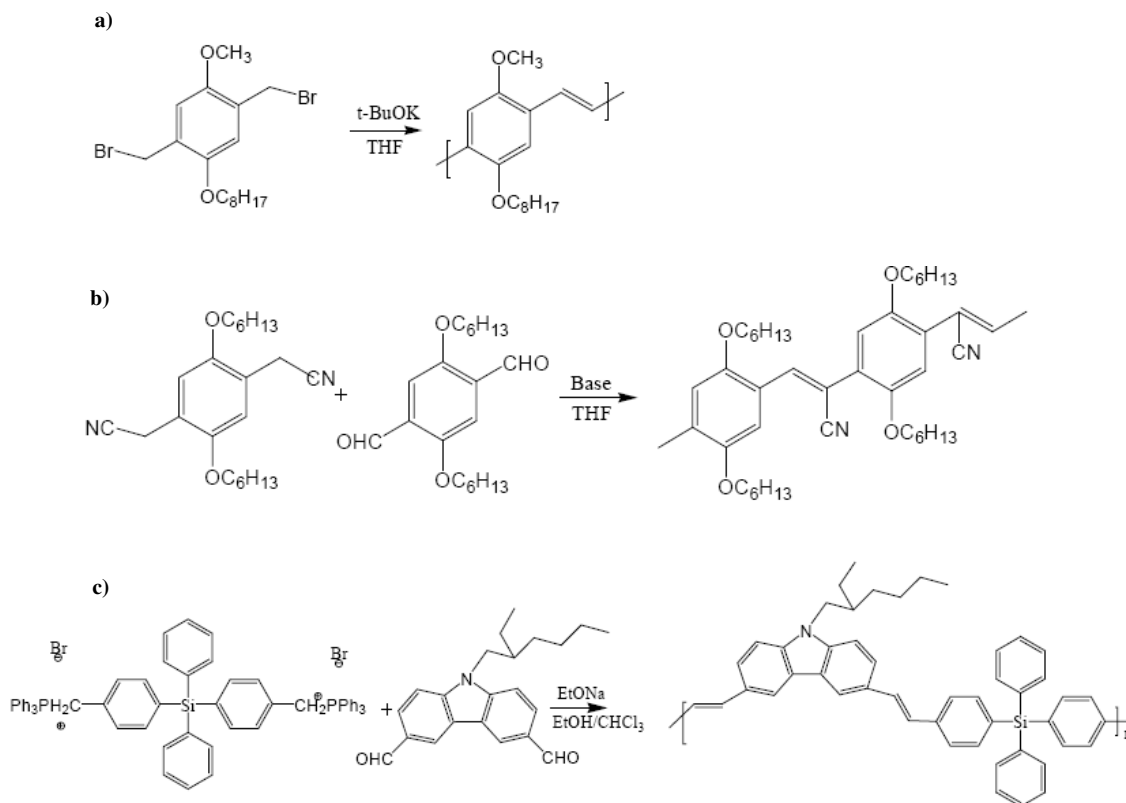
**Figura 2.7:** Estrutura química da molécula de fluoreno.

As rotas sintéticas mais utilizadas na preparação de polifluorenos são as reações de Suzuki e de Yamamoto [37-39]. Nessas reações arilas bifuncionalizadas são unidas por meio de ligações simples, na presença de um metal de transição. A rota de Suzuki (Figura 2.8) utiliza paládio como metal de transição e envolve a reação entre arilas halogenadas e boronadas [40]. Já a rota de Yamamoto utiliza níquel como metal de transição e envolve a reação entre arilas halogenadas [41]. Em reações de copolimerização, a rota de Suzuki pode fornecer copolímeros alternados ou estatísticos, já a rota de Yamamoto fornece copolímeros estatísticos. Uma desvantagem da rota de Yamamoto em relação à de Suzuki é a utilização de quantidades estequiométricas metal de transição/monômero. Entretanto, a rota de Suzuki pode requerer um maior número de etapas para a funcionalização dos monômeros.



**Figura 2.8:** Rotas sintéticas para preparação de polímeros conjugados via formação de ligações simples entre anéis aromáticos: **a)** acoplamento Suzuki-Miyaura e **b)** acoplamento de Yamamoto [9].

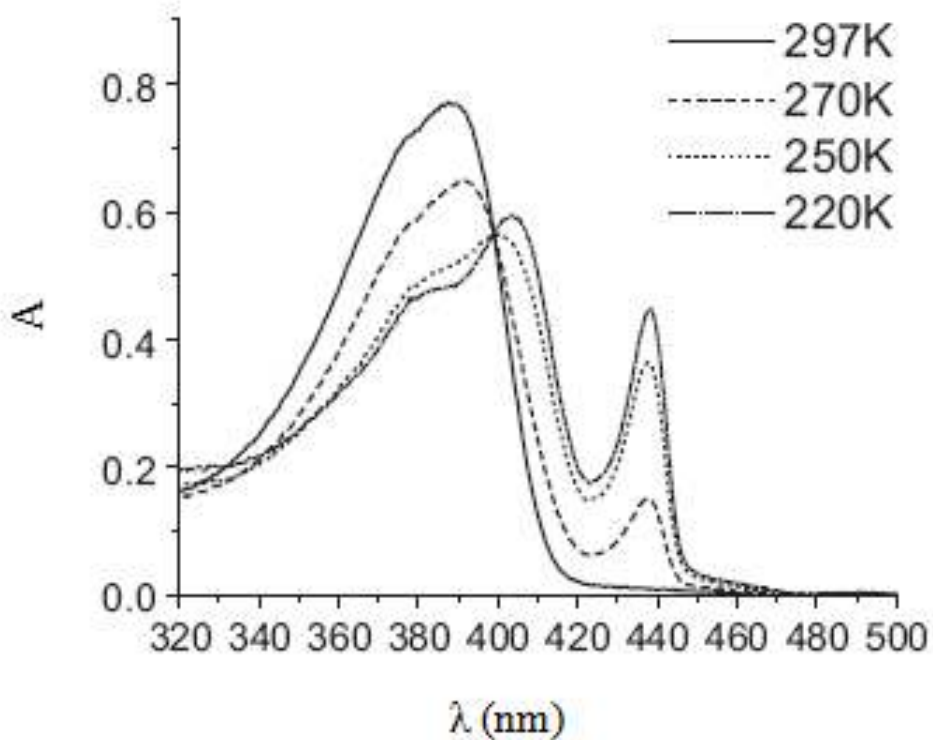
Copolímeros de fluoreno contendo ligações vinílicas são geralmente obtidos através das rotas de Gilch, Knoevenagel e Wittig, conforme ilustrado na Figura 2.9 [20,21]. A rota de Gilch produz apenas homopolímeros ou copolímeros estatísticos. Os polímeros obtidos pela rota de Knoevenagel possuem um grupo CN, em substituição ao hidrogênio, na ligação vinílica. A rota de Wittig envolve a reação entre aldeídos e ídidas de fósforo, sendo possível a obtenção de copolímeros alternados.



**Figura 2.9:** Rotas sintéticas para preparação de polímeros conjugados via formação de ligações duplas entre anéis aromáticos: **a)** Gilch, **b)** Knoevenagel e **c)** Wittig [9].

O polifluoreno contendo cadeias alquílicas de 8 carbonos (poli(9,9'-dioctilfluoreno) – PF8) pode apresentar fases morfológicas distintas ( $\alpha$  e  $\beta$ ), tanto em filme quanto em solução. As alterações morfológicas das cadeias de PF8 afetam drasticamente as propriedades ópticas desse material. A fase denominada de fase  $\alpha$  é a responsável pelo perfil espectral de absorção e emissão característico dos polifluorenos (Figura 2.5). A presença da fase  $\beta$  no PF8 é caracterizada no espectro de absorção (Figura 2.10) pela presença de uma banda adicional em torno de 437 nm. Na fase  $\beta$  as cadeias apresentam uma conformação mais ordenada, ou seja, de estrutura mais planar e conjugação mais estendida [42,43]. Essa fase se forma por meio de interações intramoleculares, as quais são provenientes tanto de interações entre os segmentos

alifáticos laterais, como entre as unidades de fluoreno da cadeia principal. Essas interações resultam de alterações físico-químicas do sistema, como temperatura e qualidade do solvente [42,44].



**Figura 2.10:** Espectro de absorção do PF8 em solução de metilciclohexano em função da temperatura. O surgimento da banda em torno de 440 nm caracteriza a formação de fase  $\beta$  na estrutura [44].

O processo de migração de energia é frequentemente observado no polifluoreno e seus derivados. A oxidação das unidades fluoreno na cadeia de polímero, leva à formação de fluorenona, a qual emite em torno de 540 nm [45,46]. A fluorenona, uma vez presente na cadeia de polímero, atua como centro de baixa energia, induzindo a migração do exciton e causando o deslocamento no comprimento de onda da luz



emitida [45,46]. Os defeitos fluoreno comprometem a utilização do polifluoreno na fabricação de LEDs, uma vez que alteram a cor da luz emitida pelo diodo.

A migração de energia também é responsável pela grande variedade de comprimentos de onda de emissão observada nos derivados de polifluoreno. Nesses casos, a migração (e transferência) de energia dos comonômeros fluoreno (unidade doadora) para comonômeros, cujo estado excitado tem energia mais baixa, possibilita a emissão em comprimentos de onda em toda a região do visível [36,47]. Dentre os vários comonômeros utilizados na reação de copolimerização com o fluoreno, os derivados de naftalimida (N-substituídos) tem sido bastante utilizados por serem considerados bons grupos retiradores de elétrons [48]. Outra vantagem de se utilizar derivados N-substituídos de naftalimida (NI) é que a fluorescência desses compostos pode ser modulada pela polaridade do meio [49,50]. A migração de energia é observada em copolímeros fluoreno-NI nos quais as unidades NI são incorporadas como unidades terminais [51-53] ou estão distribuídas ao longo de toda a cadeia (copolímeros estatísticos) [54].

Copolímeros de fluoreno contendo unidades fenileno-vinileno (PPV) também tem sido estudados. Na literatura encontram-se exemplos desses copolímeros apresentando, além de estruturas totalmente conjugadas, estruturas segmentadas, nas quais o cromóforo é alternado com segmentos alifáticos [55-58]. As propriedades de injeção e transporte de cargas, em filmes finos desses materiais, tem sido exploradas visando à aplicação em sensores [55] e diodos emissores de luz [56-58].

## CAPÍTULO 3

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ESTUDADOS

#### 3.1 Materiais Utilizados

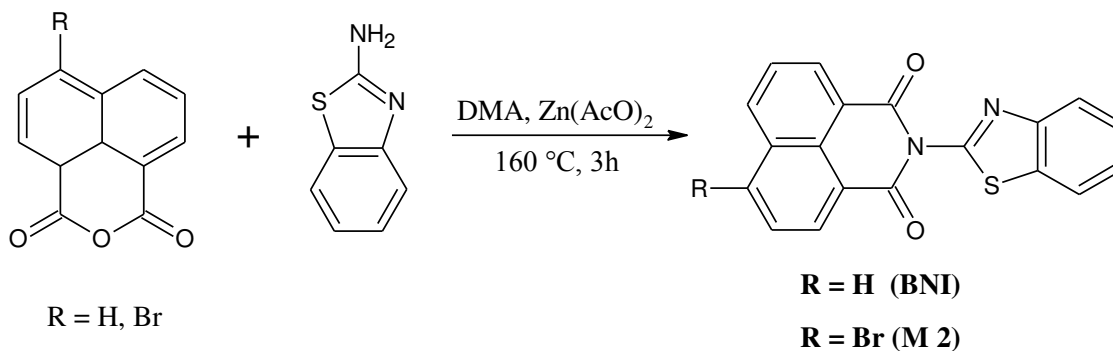
Os reagentes 4-bromo-1,8-anidrido naftálico (Aldrich, 95%), 1,8-anidrido naftálico (Fluka, 98%), acetato de zinco anidro (Aldrich, 99.9%), bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0) (Aldrich), 1,5-ciclooctadieno (Aldrich, 99%), bipyridina (Aldrich, 99%), 9,9'-dioctil-2,7-dibromofluoreno (Aldrich, 96%), ácido clorídrico (VETEC, P.A.), bicarbonato de sódio (VETEC, P.A) e EDTA dissódico (VETEC, P.A) foram utilizados conforme recebidos.

O reagente 2-aminobenzotiazol (Acros, 97%) foi recristalizado em água/etanol 9:1. O solvente dimetilacetamida (Acros, 98%) foi tratado com hidreto de cálcio (VETEC, 95%) por 48h e destilado. Os solventes, dimetilformamida (Aldrich, 99,8% frasco selado), decalina (Acros, 98%), tolueno (J. T. Backer, HPLC), clorofórmio (J. T. Backer, HPLC), tetrahydrofurano (J. T. Backer, HPLC) e ciclohexano (J. T. Backer, HPLC) foram armazenados em peneira molecular 4Å.

## 3.2 Síntese dos Compostos

### 3.2.1 Derivados de Naftalimida

Em um balão de 2 bocas foram adicionados 0,72 mmol de 4-bromo-1,8-anidrido naftálico ou 1,8-anidrido naftálico, 1,08mmol de 2-aminobenzotiazol, 0,1mmol de acetato de zinco anidro ( $Zn(AcO)_2$ ) e 5mL de dimetilacetamida (DMA). A mistura permaneceu em agitação à 160 °C ao abrigo da luz por 3h e, em seguida a mistura foi precipitada em 100mL de solução de HCl 0,05M. O produto puro foi obtido após a lavagem do sólido, com água, etanol e acetona, e secagem em estufa a vácuo à 60 °C. O esquema da síntese está representado na Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Rota sintética de preparação dos derivados de naftalimida.

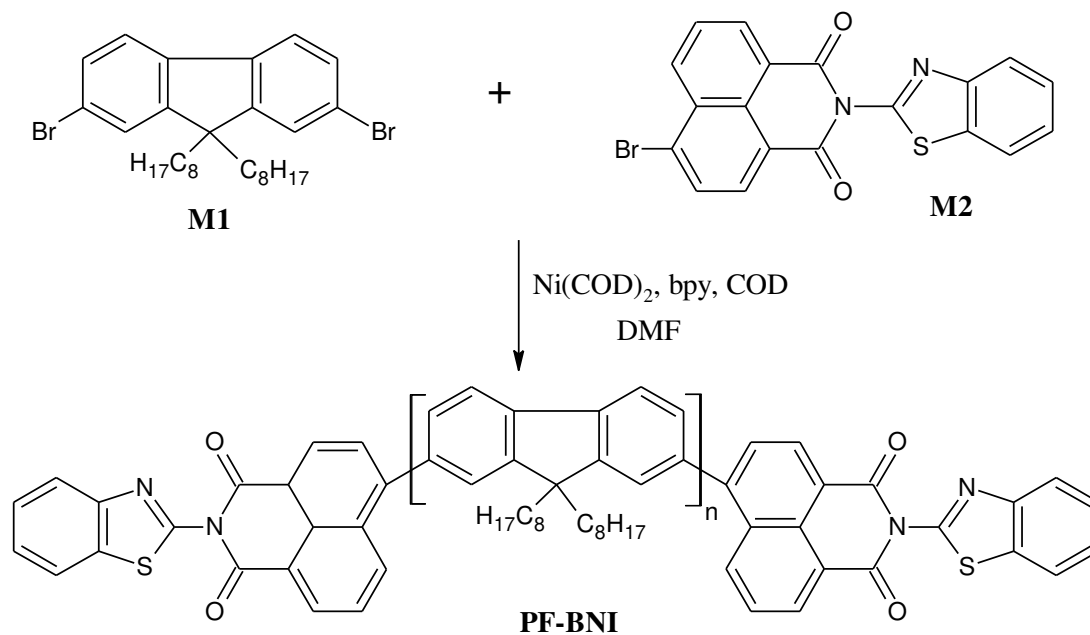
*4-(bromo)-N-(2-benzotiazol)-1,8-naftalimida (M2):*  $^1H$  RMN (DMSO- $d_6$ ): rendimento: 93%, pó amarelo.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ): 8,68 (m, 2H); 8,42 (d, 1H); 8,32 (d, 1H); 8,23 (d, 1H); 8,09 (m, 2H); 7,61 (m, 2H). MS (70eV):  $m/z = 409,1(^{79}Br)$ ; 411,1 ( $^{81}Br$ ) [ $M^+ + 2$ ]

*N*-(2-benzotiazol)-1,8-naftalimida (BNI): rendimento: 72%, pó amarelo claro. <sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): 8,55 (m, 4H); 8,21 (d, 1H); 8,08 (d, 1H); 7,93 (t, 2H); 7,58 (m, 2H). MS (70eV):  $m/z = 331,2 [M^+ + 2]$

### 3.2.2 Síntese dos Polifluorenos

Em um frasco schlenk sob atmosfera de N<sub>2</sub> foram adicionados 7,26 mmol de bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0) (Ni(COD)<sub>2</sub>), 4,58 mmol de 1,5-ciclooctadieno (COD), 7,26 mmol de bipyridina (bpy) e 10 mL de dimetilformamida (DMF). A mistura foi mantida em agitação à 80 °C, ao abrigo da luz, por 30 minutos. Em seguida foi adicionada (via cânula) uma solução contendo 3,16 mmol de 9,9-dioctil-2,7-dibromofluoreno (M1), 0,32 mmol de 4-(bromo)-*N*-(2-benzotiazol)-1,8-naftalimida (M2) em 20 mL de DMF. A reação se procedeu por 4 dias à 80 °C e ao abrigo da luz.

A reação foi interrompida pela adição de 10mL de HCl 4M em dioxano e o produto bruto foi extraído com clorofórmio. A solução foi purificada por sucessivos processos de lavagem com HCl 2M, NaHCO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>-EDTA. A solução de clorofórmio foi concentrada por rotaevaporação e o sólido foi dissolvido em THF. O polímero puro foi precipitado em metanol e coletado por filtração. Secagem em estufa a vácuo à 60 °C. O esquema da síntese está representado na Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Rota sintética de preparação dos polifluorenos.

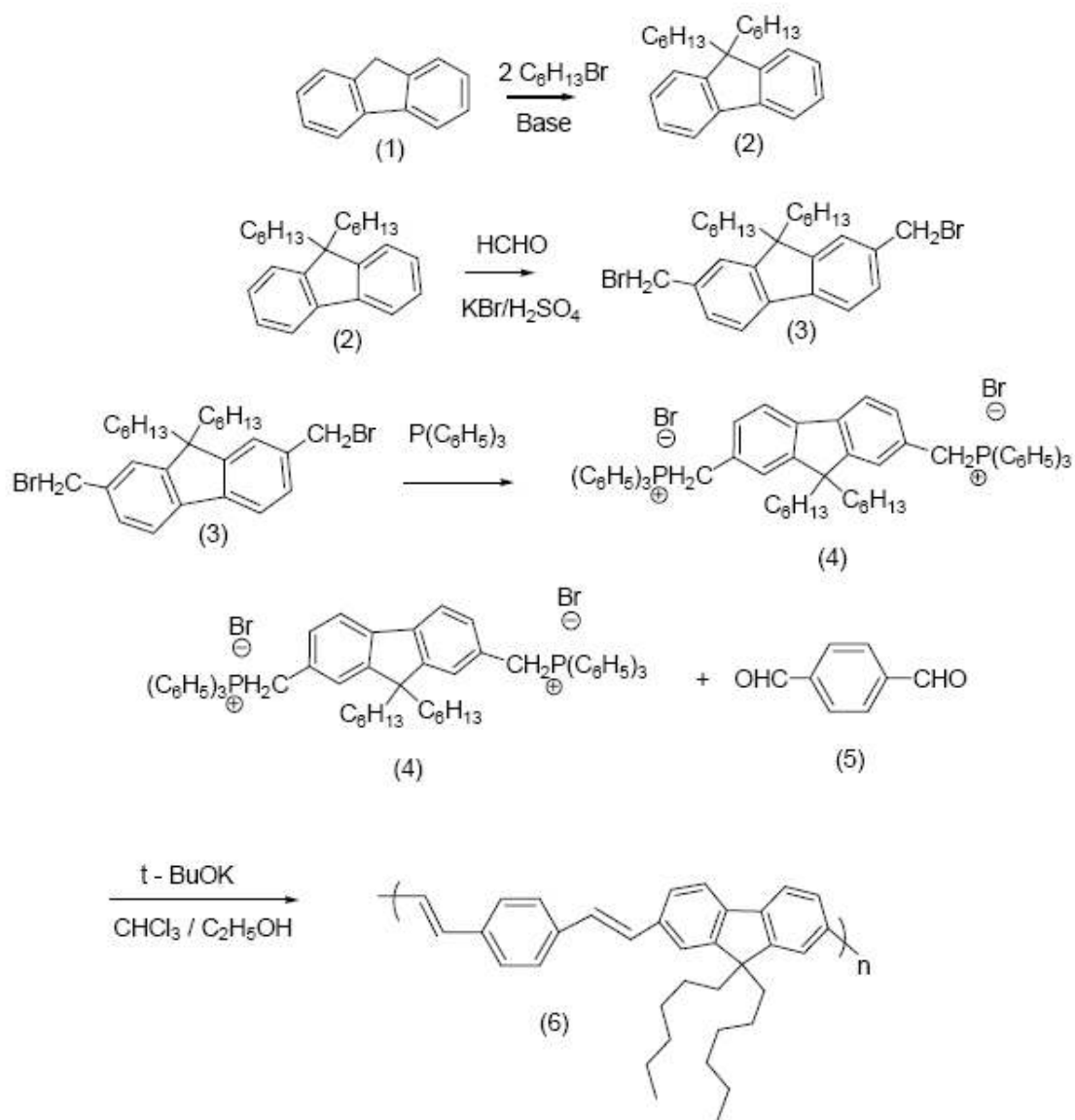
*PF-BNI*: rendimento: 44%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,79-7,60 (m, H-aromático), 2,09 (m,  $\alpha\text{-CH}_2$ ) 1,18-1,07 (m,  $\text{CH}_2$ ), 0,74(t,  $\text{CH}_3$ ). FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2954 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2852 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 1699 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1458 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1370 ( $\delta_{\text{C-N-C}}$ ), 1254 ( $\delta_{\text{C-H}}$  alifático), 756 ( $\delta_{\text{C-H}}$  aromático). GPC:  $M_w = 13122$  (PDI: 2.18)

*PF*: rendimento: 62%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,80-7,58 (m, H-aromático), 2,10 (m,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1,18-1,04 (m,  $\text{CH}_2$ ), 0,70 (t,  $\text{CH}_3$ ). FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2924 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2850 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 1456 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1252 ( $\delta_{\text{C-H}}$  alifático), 756 ( $\delta_{\text{C-H}}$  aromático). GPC:  $M_w = 209718$  (PDI: 2.35).

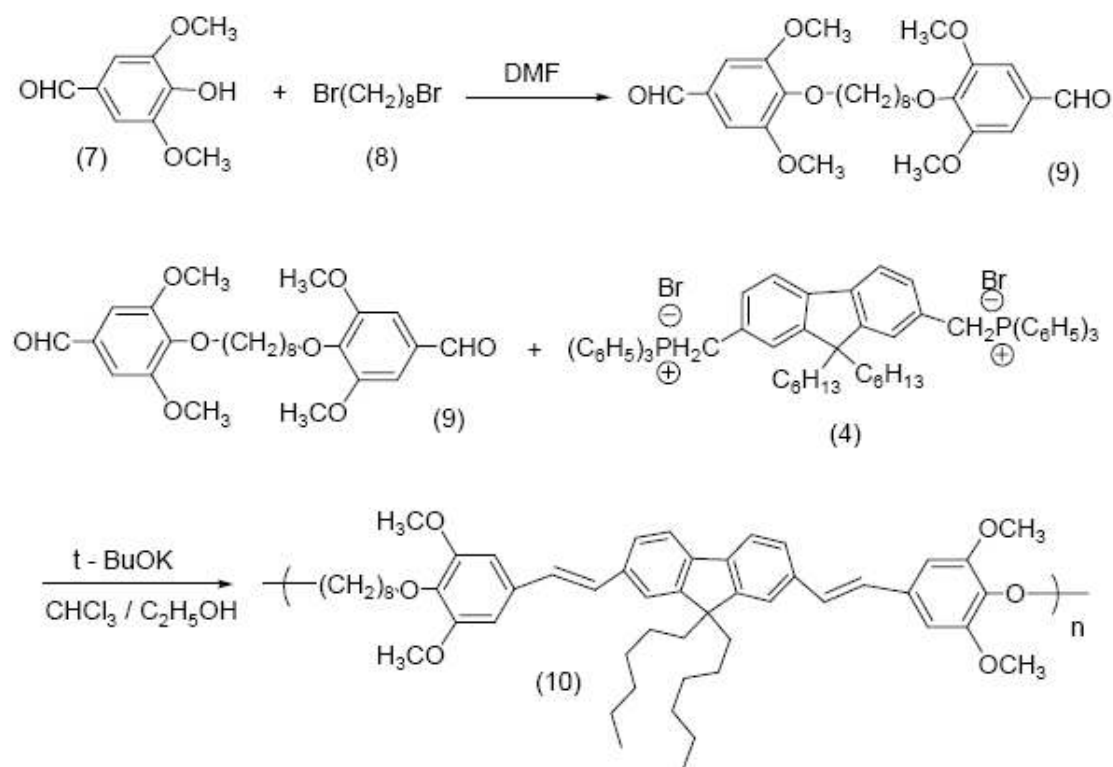
### 3.2.3 Síntese dos Copolímeros de fluoreno-fenileno-vinileno

Os copolímeros utilizados nesse estudo foram sintetizados no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) [9]. As

Figuras 3.3 e 3.4 mostram a rota sintética de obtenção dos copolímeros PFPPV e PFOPP, respectivamente.



**Figura 3.3:** Rota sintética para preparação do PFPPV.



**Figura 3.4:** Rota sintética para preparação do PFOPPV.

Os copolímeros foram sintetizados através da reação de Wittig de obtenção de alquenos, a qual é baseada na reação entre aldeídos (ou cetonas) e ilidas de fósforo [59,60]. A rota de síntese envolve, primeiramente, as etapas de funcionalização do monômero de fluoreno, a qual é composta pelas reações de alquilação (3 e 8), bromometilação (3) e formação da ilida de fósforo (4). Por fim, a copolimerização é feita através da reação entre a ilida de fósforo do fluoreno (4) e o aldeído correspondente (5 e 9).

*PFPPV*:  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,80-6,40 (bm, H-aromático e vinilênico), 2,20-0,40 (H-alifático). FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1699 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 960 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *trans*), 823 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *cis*).

*PFOPP*V:  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,71-7,40 (bm, H-fluoreno), 7,10 (vinil-*trans*), 6,78 (H-fenil), 6,5 (vinil-*cis*), 3,99 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3,91( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 1,98-0,64 (H-alifático). FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1693 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 957 ( $\delta_{\text{HC=CH trans}}$ ), 826 ( $\delta_{\text{HC=CH cis}}$ ).

### 3.3 Caracterização Estrutural

As estruturas químicas dos compostos sintetizados foram caracterizadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN, Bruker AC 200 e Varian 400 MHz) e de infravermelho (FTIR, Bomem M-B) e espectrometria de massas (LC-MS, Waters Micromass ZQ). A massa molar dos polímeros foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC - Shimadzu 7725.1). As massas foram estimadas por curva de calibração utilizando padrões de poliestireno, clorofórmio como eluente e detecção por índice de refração.

### 3.4 Cálculos Químico-Quânticos

As estruturas moleculares do composto BNI, isolado e covalentemente ligado a uma molécula de fluoreno na posição 4 (FBNI), foram otimizadas pelo método químico-quântico da teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando-se o programa Gaussian 03 com o funcional híbrido B3LYP associado à base cc-pVDZ.



### 3.5 Caracterização Fotofísica

As propriedades fotofísicas dos compostos foram estudadas por espectroscopia de absorção e de fluorescência, estacionárias e resolvidas no tempo. Nas medidas de rendimento quântico foram utilizadas soluções com absorvância  $\leq 0,05$ . Para as demais medidas foram utilizadas soluções poliméricas com concentração de 0,5mg/L ( $3 \cdot 10^{-8}$  mol/L).

#### 3.5.1 Absorção e fluorescência estacionárias

Os espectros de absorção (Varian, Cary 5G) e de fluorescência (Hitachi, F4500) dos compostos em solução diluída foram feitos em cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1 cm. Os rendimentos quânticos de fluorescência dos compostos foram calculados utilizando sulfato de quinina ( $\phi = 0,577$ ) ou difenilantraceno (DFA,  $\phi = 0,9$ ) como padrão [27], através da seguinte equação:

Equação (3.1)

$$\phi = \phi_p \cdot \frac{I}{I_p} \cdot \frac{A_p}{A} \cdot \frac{n^2}{n_p} \quad (3.1)$$

onde:

$\phi$ : rendimento quântico da amostra

$I$ : intensidade de fluorescência integrada da amostra.

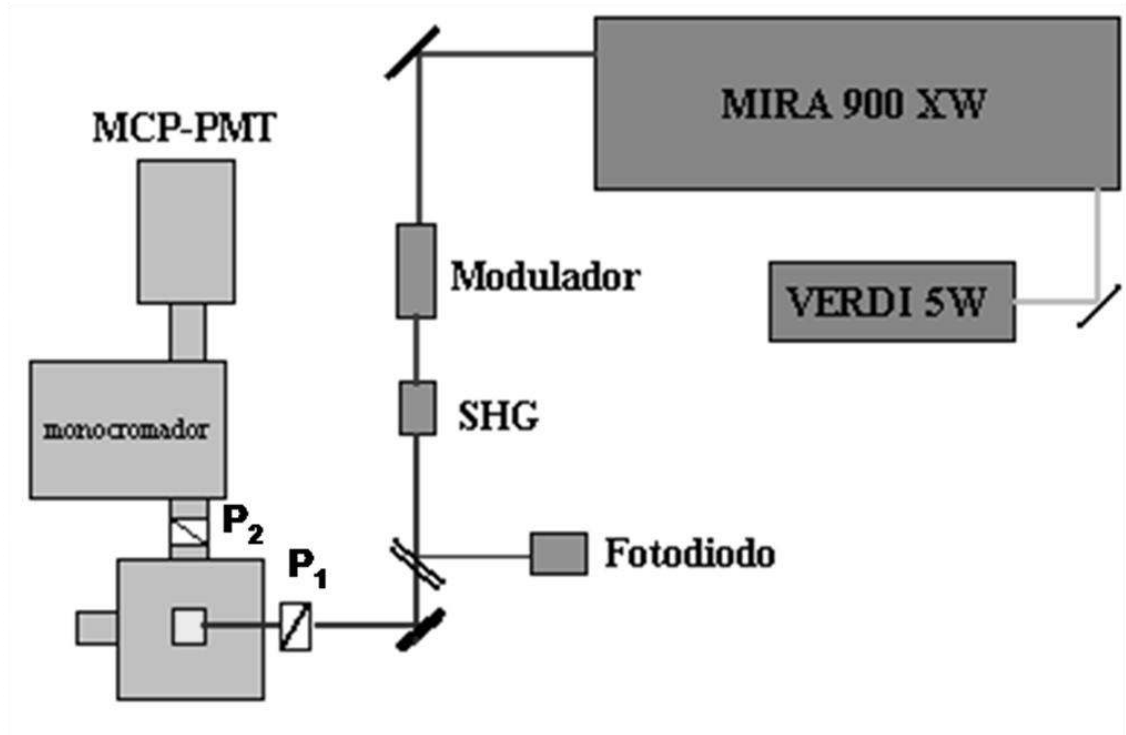
$A_p$ : absorvância da amostra

$n$ : índice de refração da amostra

O subscrito  $p$  indica que os valores são referentes ao padrão; os quais devem ser obtidos nas mesmas condições da amostra.

### *3.5.2 Fluorescência resolvida no tempo*

Os decaimentos de fluorescência foram obtidos através da técnica de contagem de fótons correlacionados no tempo (TCSPC). As amostras foram excitadas com pulsos de laser Ti:Safira (200 fs – 76 MHz) (Coherent Mira 900), o qual é bombeado por um laser de diodo (Coherent, Verdi 5W). Os pulsos em 390 nm foram obtidos utilizando-se um duplicador de frequência, para a geração do segundo harmônico dos pulsos do laser Ti:Safira. Durante a excitação das amostras, a frequência dos pulsos foi reduzida para 2 MHz utilizando-se o redutor optoeletrônico de pulsos Conoptics MD 25D/305/350-160. Os fótons emitidos foram coletados por um detector do tipo MCP-PMT (R3809U-50, Hamamatsu) resfriado por um sistema Peltier. A Figura 3.5 mostra uma representação esquemática do sistema.



**Figura 3.5:** Esquema da instrumentação de fluorescência resolvida no tempo.

Para a aquisição dos dados utilizou-se software e placa de contagem T900 (Edinburgh Instruments). Os decaimentos foram coletados ( $1 \cdot 10^4$  ou  $2 \cdot 10^4$  contagens de pico) com incremento de tempo de 5 ou 2 picossegundos por canal. Os tempos de vida foram determinados por análise global das curvas de decaimento utilizando o software FAST (Edinburgh Instruments). A função de decaimento ( $f(t)$ ) é obtida pela convolução da função de resposta instrumental ( $irf$ ) com modelos exponenciais adequados e tem a seguinte forma:

$$I(t) = \sum b_i \exp(-t/\tau_i) \quad (3.2)$$

Os decaimentos isotrópicos foram coletados em ângulo mágico ( $54,7^\circ$ ) usando polarizadores Glan-Laser. Os decaimentos anisotrópicos foram coletados com

polarização vertical ( $I_{VV}$ ) e horizontal ( $I_{VH}$ ) em relação ao pulso de excitação verticalmente polarizado. A anisotropia de fluorescência dependente do tempo é dada pela equação [27]:

$$r(t) = \frac{I_{VV}(t) - I_{VH}(t)}{I_{VV}(t) + 2I_{VH}(t)} \quad (3.3)$$

Para fluoróforos que possuem apenas um tempo de vida, as intensidades de fluorescência ( $I(t)$ ) são dadas pelas seguintes equações [27]:

$$I_{VV}(t) = \exp(-t/\tau_0) [1 + 2r_0 \exp(-t/\tau_r)] \quad (3.4)$$

$$I_{VH}(t) = \exp(-t/\tau_0) [1 - r_0 \exp(-t/\tau_r)] \quad (3.5)$$

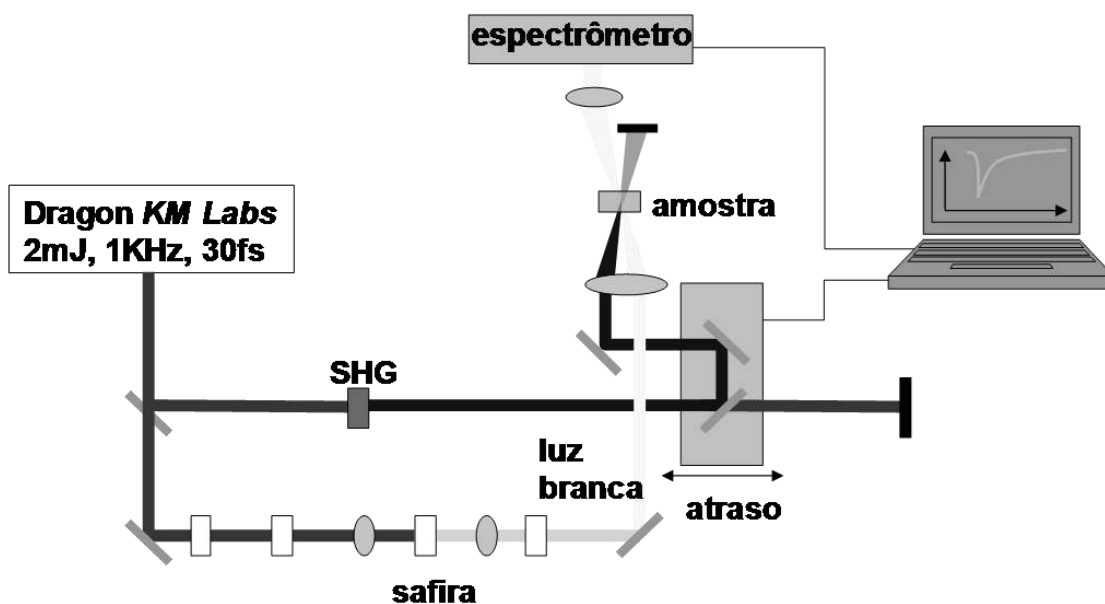
Onde  $\tau_0$  é o tempo de vida de fluorescência obtido por TCSP,  $r_0$  é a anisotropia inicial e  $\tau_r$  é o tempo de relaxação rotacional, o qual é determinado por análise global das equações 3.4 e 3.5.

Para fluoróforos com mais de um tempo de vida, a anisotropia dependente do tempo não pode ser determinada com o uso das equações 3.4 e 3.5. Nesse caso a curva de  $r(t)$ , obtida através da equação 3.3, é analisada pela convolução da resposta instrumental (irf) com modelos exponenciais de decaimento.

### 3.5.3 Transientes de absorção em femtossegundo

Os transientes de absorção foram determinados através da técnica de bombeio e prova. Pulsos de laser de femtossegundos (30fs – 1kHz) foram gerados por um sistema

de laser Ti:Safira, amplificado por técnica de múltiplas passagens (Dragon, KM-Labs). Os pulsos de bombeio (excitação) em 380 nm foram obtidos utilizando-se um duplicador de frequência, para a geração do segundo harmônico dos pulsos do laser Ti:Safira. Os pulsos de prova (2  $\mu$ J) foram obtidos focalizando-se uma fração dos pulsos de 800 nm em um prato de safira (200  $\mu$ m) para geração de luz branca supercontínua . A luz branca é sobreposta com o pulso de prova em uma cubeta de quartzo de 2mm contendo a amostra. A Figura 3.6 mostra uma representação esquemática do sistema.

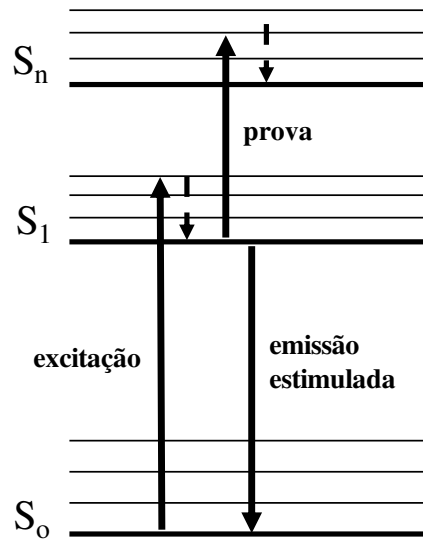


**Figura 3.6:** Esquema da instrumentação de transiente de absorção no estado excitado em femtossegundo.

A absorção no estado excitado é determinada através medida da transmitância normalizada ( $\bar{T}$ ), em função do atraso dado entre o pulso de excitação e o de prova. A transmitância normalizada é obtida como sendo a razão entre os espectros do feixe de prova antes e após o pulso excitação. Os espectros dos feixes de prova foram medidos em um espectrômetro UV-vis (Ocean Optics, USB 2000). O tempo de atraso entre os

pulsos de excitação e prova foram controlados por um programa desenvolvido no software LabView 8.0.

O parâmetro experimental de interesse é a absorbância da amostra no estado excitado, a qual é obtida pela diferença entre a absorbância da amostra antes (estado fundamental –  $S_0$ ) e após o pulso de excitação (estado excitado –  $S_n$ ).



**Figura 3.6:** Esquema simplificado da absorção de estado excitado através da técnica de bombeio e prova. O pulso de excitação cria uma população no primeiro estado excitado ( $S_1$ ). A população em  $S_1$  por sua vez, pode absorver determinados comprimentos de onda do feixe de prova, formando estados excitados superiores ( $S_n$ ).

A variação na absorbância da amostra ( $\Delta A$ ) com o pulso de excitação é representada pela variação na transmitância do feixe de prova antes e após o pulso de excitação. Transmitância ( $T = I/I_0$ ) e absorbância ( $A$ ) estão relacionadas pela equação:

$$A_\lambda = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3.6)$$

onde  $\varepsilon$  é o coeficiente de extinção molar,  $c$  é a concentração de cromóforo e  $l$  é o caminho óptico.  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente e  $I$  é a intensidade do feixe transmitido.

A variação da absorbância é então obtida, através da transmitância do feixe prova, da seguinte forma:

$$\Delta A(\lambda) = A_{S_n}(\lambda) - A_{S_0}(\lambda) = -\left(\log\left(\frac{I_{exc}(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) - \log\left(\frac{I_0}{I_0}\right)\right) \quad (3.7)$$

Onde  $I_{exc}$  é a intensidade do feixe de prova após o pulso de excitação e  $I_0$  é a intensidade do feixe de prova antes do pulso de excitação. A razão  $I_{exc}/I_0$  é a transmitância normalizada ( $\bar{T}$ ) e a equação 3.7 pode ser reescrita como:

$$\Delta A(\lambda) = -\log \bar{T}(\lambda) \quad (3.8)$$

Os transientes de absorção são então determinados através do ajustes das curvas de  $\Delta A(t)$  com modelos exponenciais de decaimento:

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n A_i(\lambda) \exp(-t/\tau_i) \quad (3.9)$$

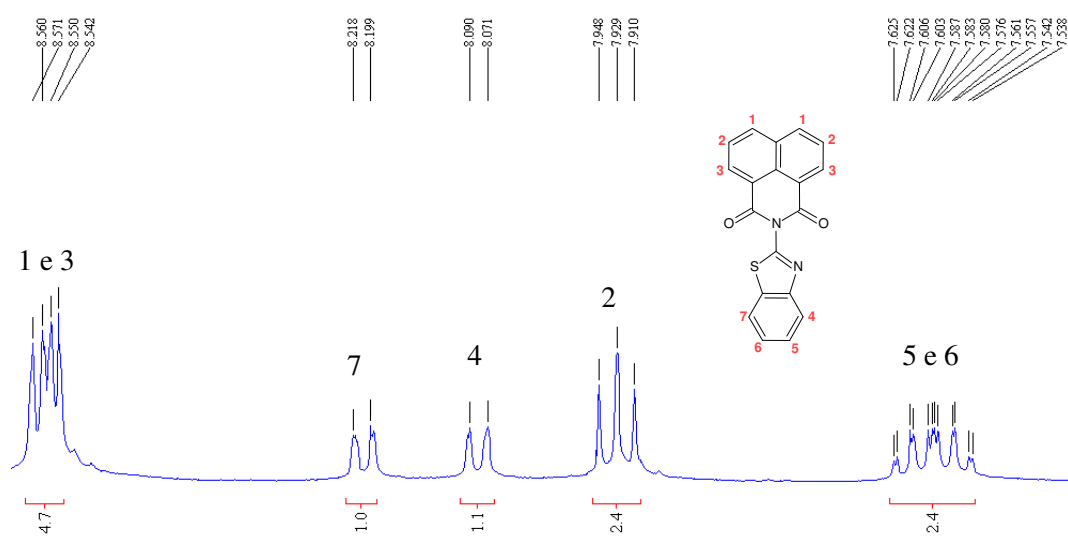
## CAPÍTULO 4

### POLIFLUORENO CONTENDO TERMINADORES DE CADEIA

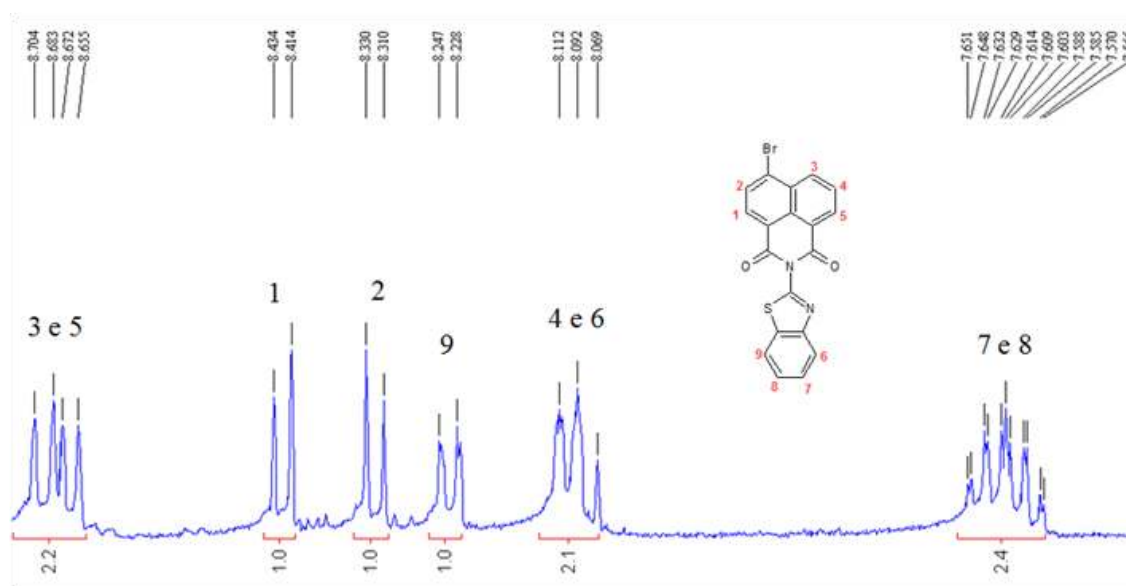
#### 4.1 Síntese e Caracterização Estrutural

Os procedimentos geralmente encontrados na literatura para obtenção de diimidaz, envolvem a condensação do anidrido e da amina em refluxo de ácido acético [61] ou em quinolina, usando  $Zn(AcO)_2$  dihidratado como catalisador [62]. Esses procedimentos foram utilizados na síntese dos derivados de naftalimida (M2 e BNI), porém, os compostos não foram obtidos. Os compostos somente foram obtidos com bom rendimento quando se utilizou  $Zn(AcO)_2$  anidro como catalisador e DMA como solvente. As estruturas químicas dos compostos foram caracterizadas por  $^1H$  RMN e LC-MS. Os espectros de  $^1H$  RMN do composto padrão BNI e do monômero M2 estão mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.





**Figura 4.1:** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN 400MHz do BNI em  $\text{DMSO-}d_6$ .

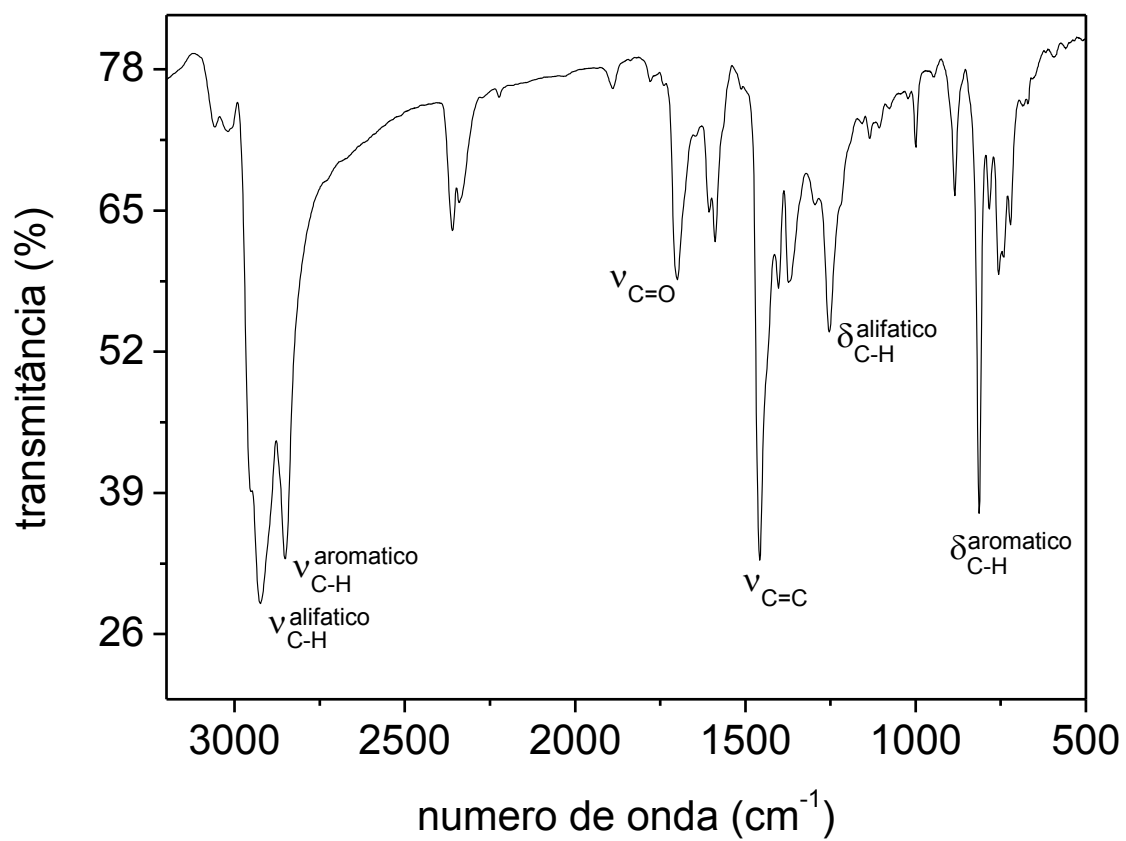


**Figura 4.2:** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN 400 MHz do M2 em  $\text{DMSO-}d_6$ .

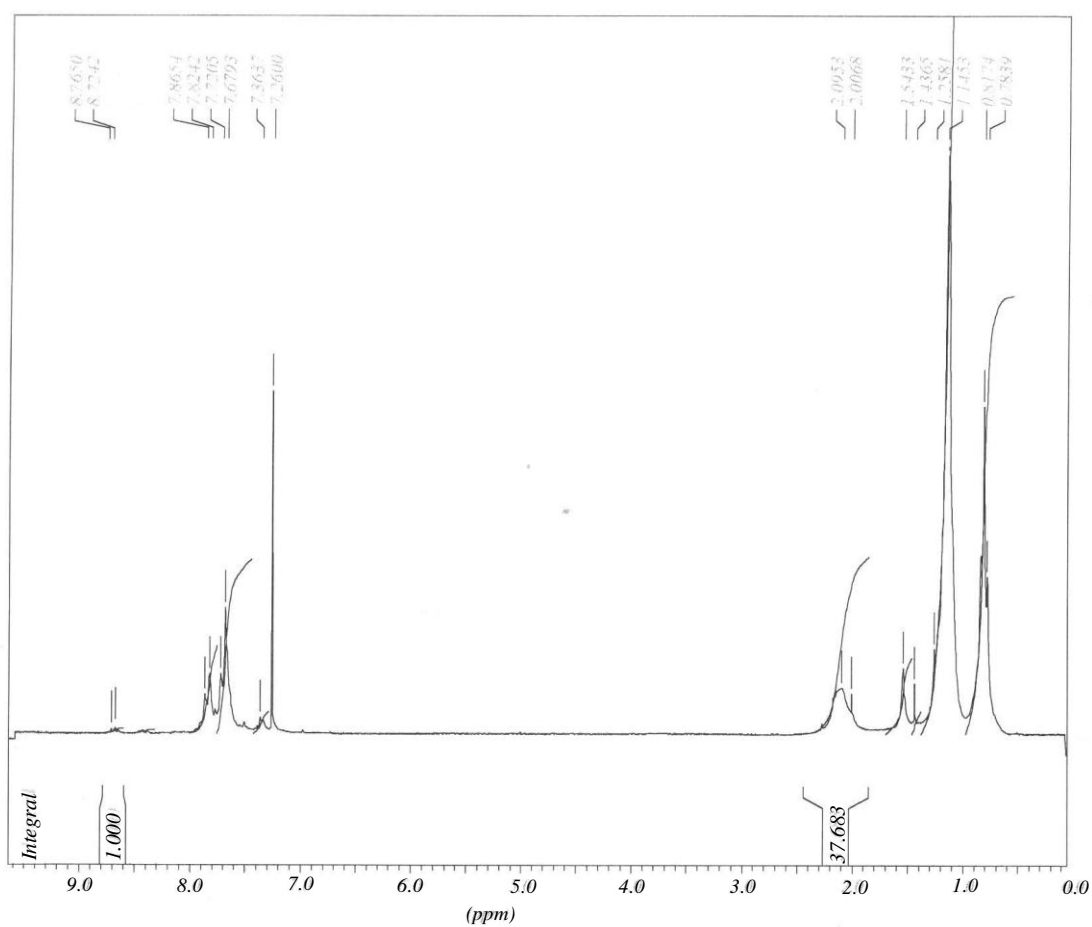
Os polímeros foram preparados através da reação de Yamamoto de acoplamento carbono-carbono [41]. Na preparação do PF-BNI utilizou-se uma razão molar monômero/terminador de 10:1, sendo que o terminador foi adicionado juntamente com

o monômero, no início da reação. As estruturas químicas dos polímeros sintetizados (PF e PF-BNI) foram confirmadas por FTIR e  $^1\text{H}$  RMN. No espectro de FTIR do PF-BNI é possível observar a presença dos grupos carbonila ( $1699\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C=O}}$ ) e imida ( $1370\text{ cm}^{-1}$   $\delta_{\text{C-N-C}}$ ) do BNI. O estiramento da ligação C-Br ( $690\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ ) [63] não foi observado, indicando que houve uma alta incorporação de terminadores às cadeias poliméricas.

Uma estimativa da fração de cadeias poliméricas contendo terminador pode ser feita a partir dos resultados das análises de GPC e RMN, de acordo com procedimentos descritos na literatura [64]. Essa fração é determinada como sendo a razão entre o número de unidades repetitivas obtidas por GPC ( $n_{\text{GPC}}$ ) e por RMN ( $n_{\text{RMN}}$ ). O número de unidades repetitivas é obtido por RMN através da razão entre a integração dos picos referentes a hidrogênios do fluoreno ( $\alpha\text{-CH}_2$  alifático – 2,09 ppm) e do terminador BNI (H-anel naftalênico – 8,76 ppm). A fração de cadeias poliméricas contendo terminador, assim determinada, é de 0,85 no PF-BNI. Os espectros de FTIR dos polímeros sintetizados e o espectro de  $^1\text{H}$  RMN do PF-BNI estão mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. Algumas propriedades relevantes dos polímeros sintetizados estão representadas na Tabela 4.1.



**Figura 4.3:** Espectro de FTIR do PF-BNI em pastilha de KBr.



**Figura 4.4:** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN 200 MHz do PF-BNI em  $\text{CDCl}_3$ .

**Tabela 4.1: Rendimento quântico, massa molar ponderal média ( $M_w$ ) e número de unidades repetitivas ( $n$ ) dos polímeros<sup>a</sup>.**

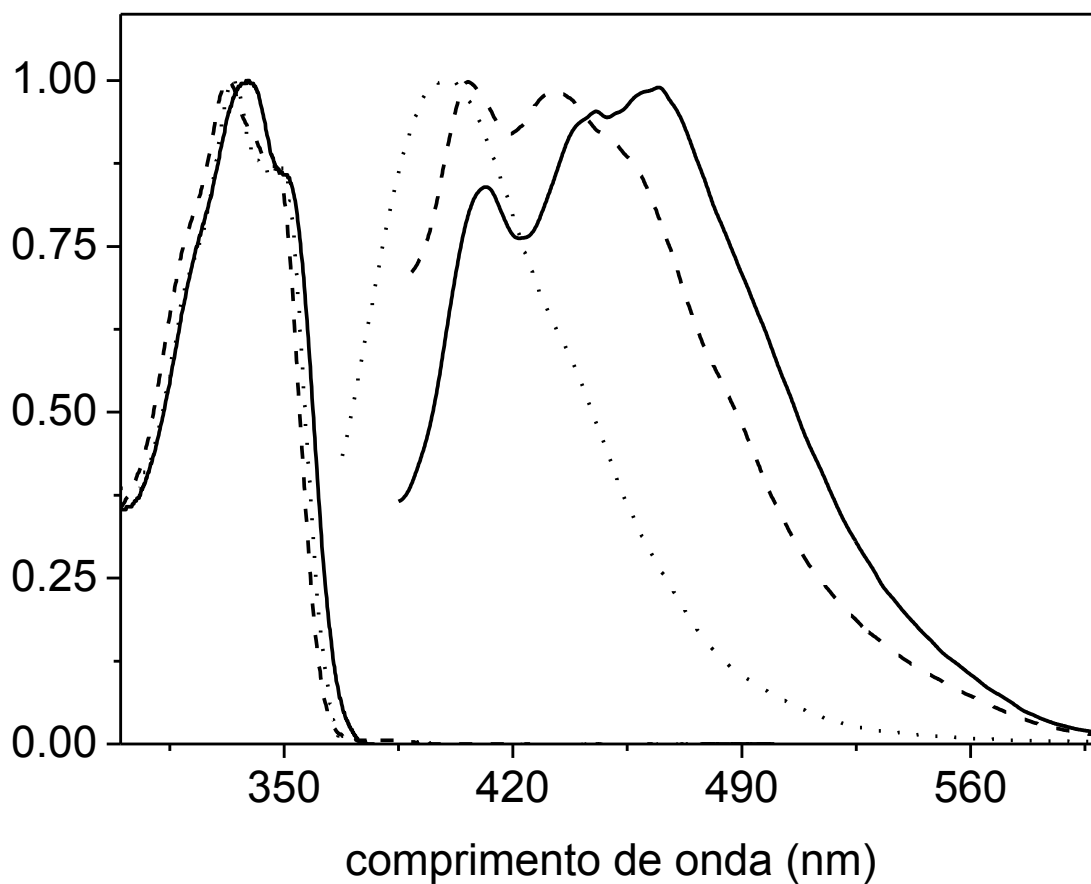
	$\phi$				$M_w$	$n$
	CH	TOL	THF	$\text{CHCl}_3$		
PF	0,78	0,76	0,78	0,74	209718	538
PF-BNI	0,68	0,61	0,63	0,58	13122	32

<sup>a</sup> valores calculados usando DFA ( $\phi = 0.9$ ) como padrão,  $M_w$  em g/mol

## 4.2 Absorção e Fluorescência Estacionárias

Os espectros de absorção e emissão do BNI, obtidos em solução de solventes de diferentes polaridades, estão mostrados na Figura 4.5. As bandas de absorção do BNI (centradas em 330 e 350 nm) são similares às bandas de absorção da molécula de 1,8-naftalimida isolada reportada na literatura [50], indicando que no estado fundamental não há uma interação forte entre a naftalimida e o benzotiazol. O perfil de absorção e as posições das bandas praticamente não se alteram com o aumento da polaridade do solvente, exceto por um leve deslocamento para o vermelho (5 nm) em DMSO.

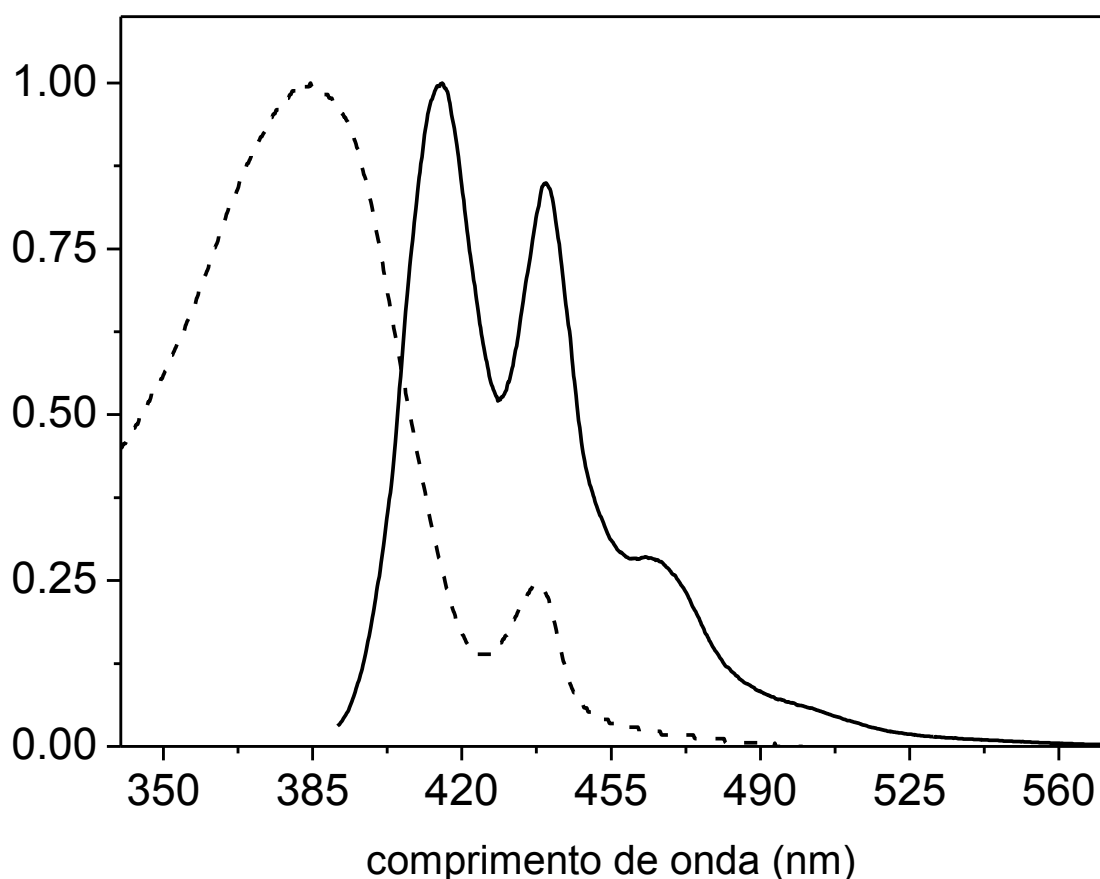
Entretanto, no comportamento de emissão do BNI o efeito da polaridade do solvente é claro. Ao contrário da naftalimida isolada [50], a emissão do BNI é dependente da polaridade do solvente. Em tolueno (solvente apolar), a emissão do BNI é desestruturada, com um deslocamento para o vermelho de cerca 20 nm em relação à naftalimida isolada, indicando que no estado excitado, há uma forte interação entre naftalimida e benzotiazol. Com o aumento da polaridade do solvente surge uma segunda banda de emissão; cuja posição é dependente da polaridade do solvente. Em DMSO (solvente mais polar utilizado) a posição dessa segunda banda de emissão apresenta um deslocamento de 64 nm para a região de menor energia, em relação ao máximo de emissão em tolueno. O rendimento quântico de fluorescência é da ordem de  $10^{-2}$  em todos os solventes, variando de 0,09 em tolueno para 0,06 em DMSO.



**Figura 4.5:** Espectros de absorção e emissão do BNI em tolueno (···) acetonitrila (---) e dimetilsulfóxido (—).  $\lambda_{exc}$ : 350 nm

Esse comportamento é consistente com a presença de um estado de transferência de carga intramolecular (ICT) [65,66] e tem sido observado em diversos derivados de naftalimida [50, 67-69]. Devido à separação de cargas, o estado excitado ICT, mais delocalizado (menor energia), tende a ser estabilizado em solventes polares.

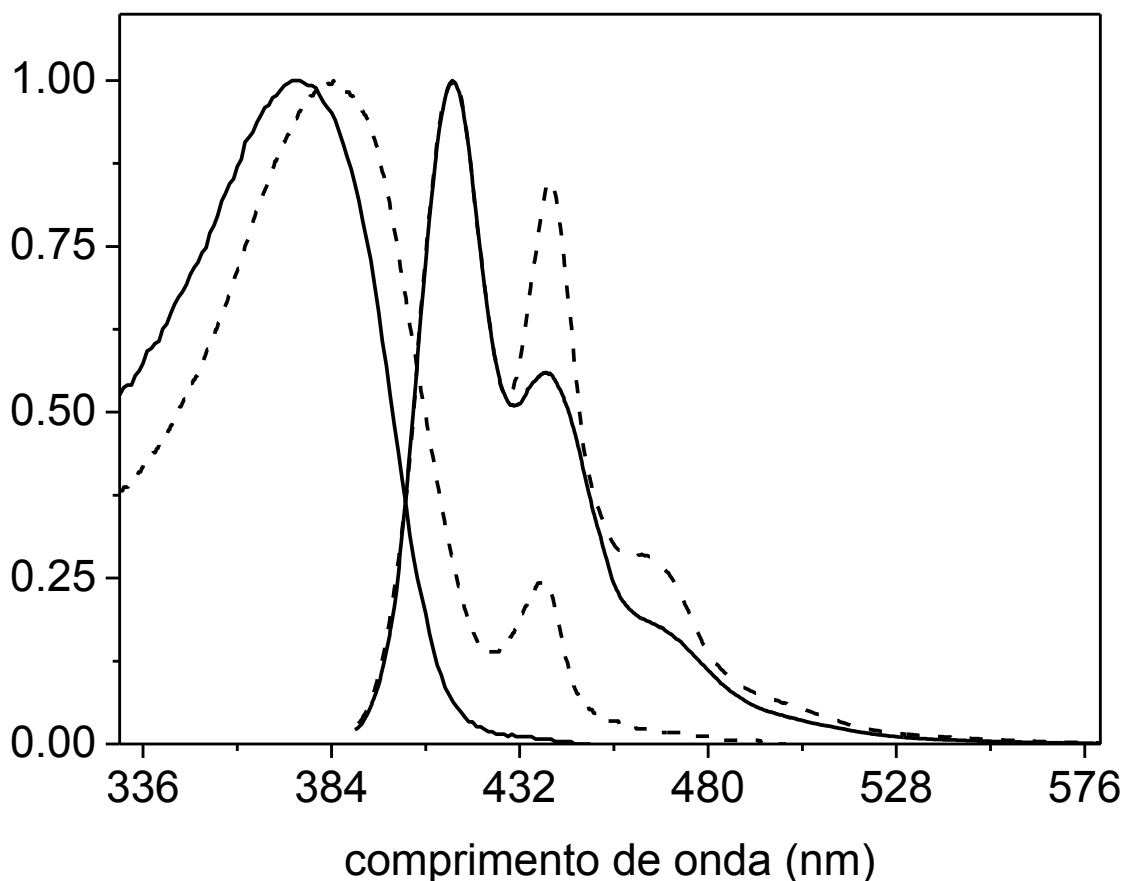
A influência da polaridade do solvente também foi avaliada nas propriedades de absorção e emissão dos polímeros. Os espectros de absorção e emissão do polifluoreno homopolímero (PF) em solução de tolueno mostraram a presença de fase  $\beta$  no material, como pode ser observado na Figura 4.7.



**Figura 4.7:** Espectros de absorção (---) e emissão (—) do PF, em solução de tolueno.  $\lambda_{exc}$ : 380 nm.

Nessas condições o PF não pode ser utilizado como padrão de comparação no estudo do comportamento fotofísico do PF-BNI. A fase  $\beta$  além de modificar o perfil espectral do polifluoreno, também causa alterações na dinâmica de emissão do material [42]. A fase  $\beta$  pode ainda induzir a formação de agregados, os quais também terminam por modificar as propriedades ópticas do polímero [42].

A literatura tem mostrado que essa fase pode ser desfeita, de maneira irreversível, quando a solução de polímero é submetida ao aquecimento [70]. A solução de PF em tolueno foi então aquecida a 53 °C por 1 hora. Os espectros obtidos após o aquecimento estão ilustrados na Figura 4.8.

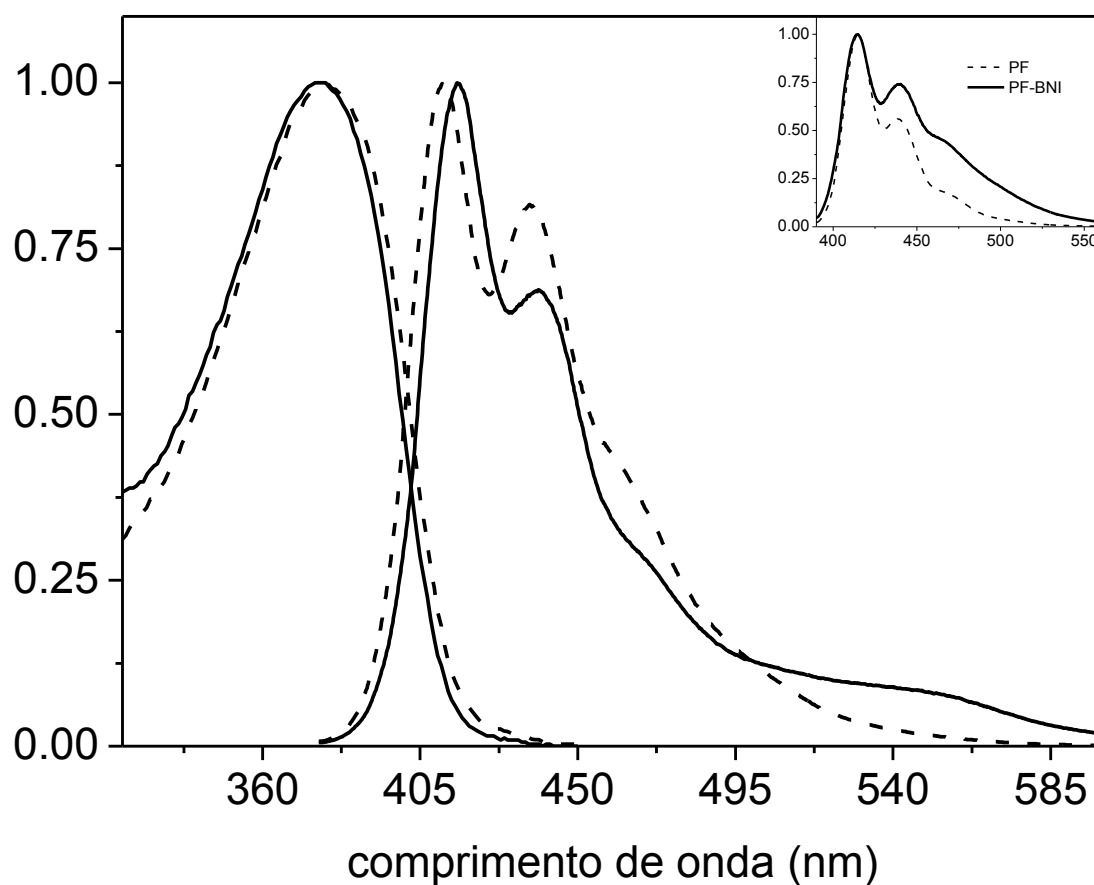


**Figura 4.8:** Espectros de absorção e emissão do PF, em solução de tolueno antes (---) e após (—) aquecimento à 53 °C.  $\lambda_{exc}$ : 380 nm.

Uma vez desfeita a fase  $\beta$ , o PF pode agora ser utilizado como padrão no estudo fotofísico do PF-BNI. A formação da fase  $\beta$  no PF pode ter ocorrido durante o processo de purificação (precipitação), no qual o material foi exposto a baixas temperaturas. O polímero dissolvido em THF foi precipitado em metanol resfriado (-18°C) e a mistura permaneceu resfriada (~10°C) por 24h antes da separação por filtração. A formação da fase beta é um processo dependente da temperatura, porém, independente da concentração, podendo ser observada tanto filmes quanto em soluções concentradas e diluídas [42,44].



As soluções de PF-BNI também foram submetidas ao aquecimento a fim de se eliminar possíveis domínios de fase beta existentes no material. Para esse polímero, no entanto, não foi observada a presença de fase  $\beta$  nos espectros de absorção e emissão, nem mudanças no perfil espectral após o aquecimento. No caso do PF-BNI, a precipitação foi feita utilizando-se metanol em temperatura ambiente. Os espectros de absorção e emissão do PF-BNI em solução de diferentes solventes estão representados na Figura 4.9.



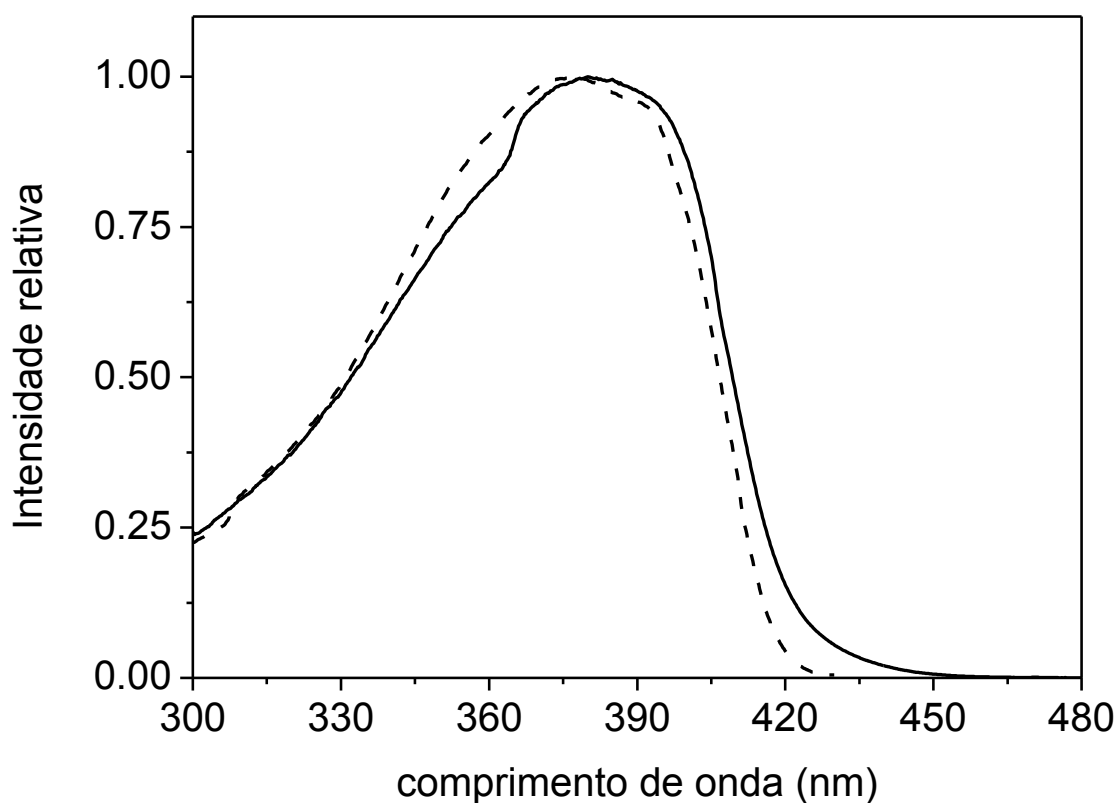
**Figura 4.9:** Espectros de absorção e emissão do PF-BNI em ciclohexano (---) e clorofórmio (—).  $\lambda_{exc}$ : 380 nm. *detalhe:* emissão do PF (---) e PF-BNI (—) em toluene.  $\lambda_{exc}$ : 380 nm

A absorção do PF-BNI em todos os solventes se assemelha à do polifluoreno homopolímero (PF), sendo constituída por uma banda larga e sem estrutura, centrada em 380 nm, que é referente à transição  $\pi-\pi^*$  da cadeia de PF. Como o teor de BNI no polímero é baixo, as bandas de absorção correspondentes ao BNI ficam sobrepostas pela intensa absorção do PF. Ambos os polímeros não apresentaram alterações nos espectros de absorção com o aumento da polaridade.

Os espectros de fluorescência do PF também não se alteram com o aumento da polaridade do solvente. A fluorescência do PF-BNI apresentou a distribuição normal de bandas de emissão do PF, centradas em 415, 440 e 470 nm, mas, ao contrário do PF, a emissão do PF-BNI é sensível ao aumento da polaridade. A emissão do PF-BNI na região de menor energia é mais pronunciada quando comparada ao PF (detalhe da Figura 4.9), mesmo em meio apolar (tolueno). Nos solventes polares ( $\text{CHCl}_3$  e THF) observa-se o surgimento de uma banda fraca de emissão em torno de 540 nm. Os rendimentos quânticos de fluorescência do PF-BNI são menores do que os do PF em todos os solventes e, ao contrário do comportamento do homopolímero, cujo rendimento quântico quase não varia com polaridade do solvente, o rendimento quântico do PF-BNI diminui (Tabela 4.1) quando a polaridade do solvente aumenta.

Esses resultados sugerem a presença de um estado excitado de menor energia, com um caráter de transferência de carga (CT), também na cadeia polimérica. Embora esse estado CT ocorra em função da presença dos grupos BNI na cadeia de polímero, a emissão aparece em um comprimento de onda que é diferente daquele observado no BNI isolado (480 nm). Isso é um indicativo de que a cadeia de polifluoreno (unidades finais de fluoreno) pode estar interagindo com o BNI no sentido de aumentar o caráter CT do estado excitado.

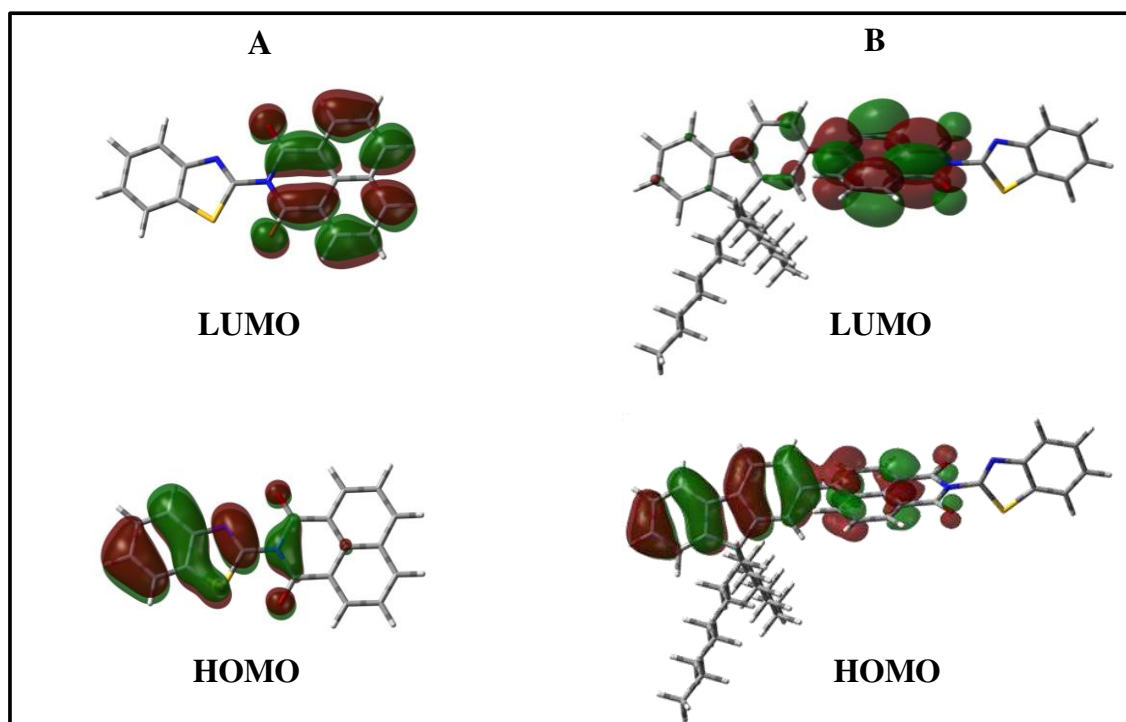
Na Figura 4.9 estão representados os espectros de excitação do PF-BNI em clorofórmio, com emissão monitorada em 440 nm e em 540 nm. Os perfis dos espectros são similares ao do espectro de absorção do polímero e não apresentam grandes diferenças entre si. Isso sugere que a emissão do estado excitado CT decorre da migração da energia de excitação da cadeia de polifluoreno para o estado CT.



**Figura 4.9:** Espectros de excitação do PF-BNI em clorofórmio com emissão monitorada em 440 nm (---) e 540 nm (—).

A fim de se avaliar a possibilidade de interação eletrônica entre fluoreno e BNI, foram feitos os cálculos das distribuições eletrônicas dos orbitais de fronteira da molécula de BNI, isolada e também covalentemente ligada a uma molécula de fluoreno

(FBNI). Os mapas de potencial eletrostático construídos sobre os orbitais HOMO e LUMO das moléculas estão representados na Figura 4.10.



**Figura 4.10:** Orbitais moleculares de fronteira da molécula BNI (A) e FBNI (B).

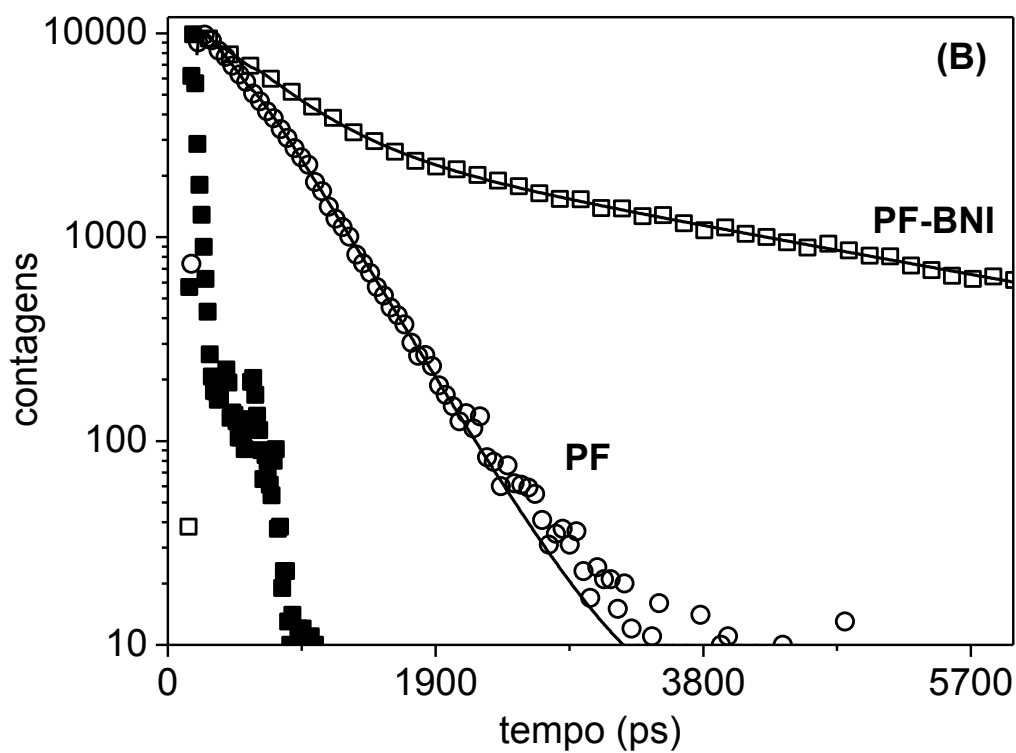
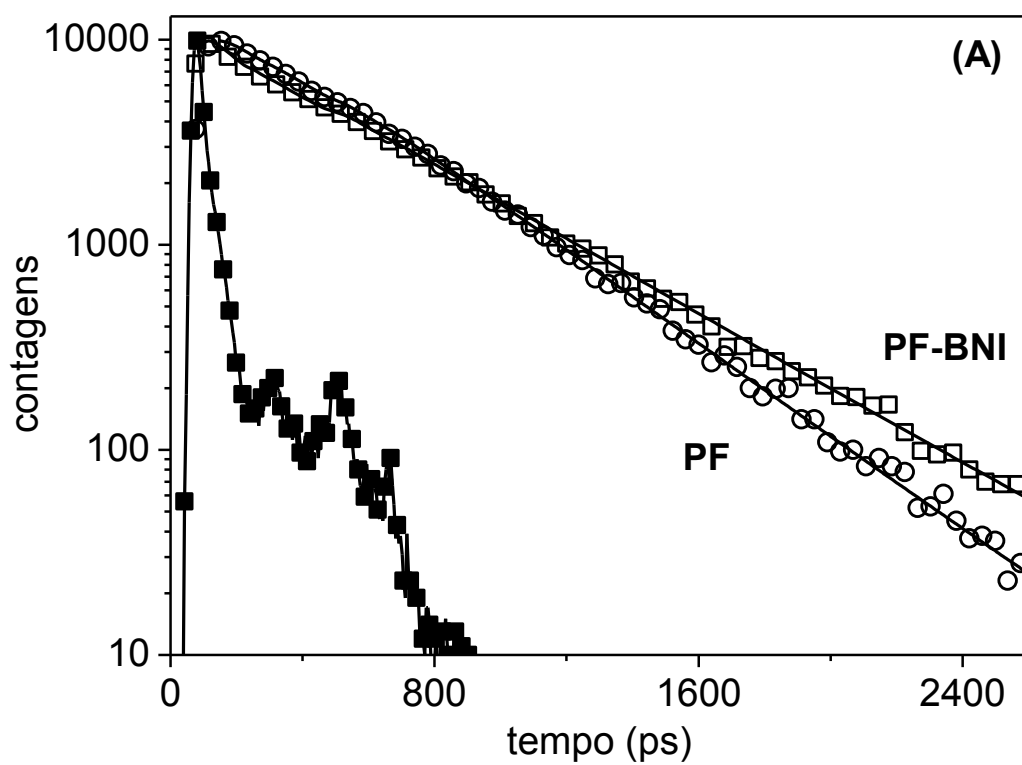
A densidade eletrônica do HOMO na molécula de BNI distribui-se sobre os orbitais  $\pi$  do benzotiazol, ao passo que no LUMO a densidade eletrônica se concentra nos orbitais  $\pi$  da naftalimida, revelando o caráter de transferência de carga da transição HOMO-LUMO nessa molécula. Quando fluoreno e BNI são covalentemente ligados (FBNI), a densidade eletrônica do orbitai HOMO fica distribuída sobre a estrutura  $\pi$  do fluoreno e da naftalimida. Já no LUMO, a densidade eletrônica se concentra essencialmente sobre a naftalimida. A transição HOMO-LUMO desse composto modelo também apresenta um caráter de transferência de carga, porém, é a molécula de fluoreno, ao invés do benzotiazol, que atua como doador de elétrons para a naftalimida

(receptor). Esse resultado mostra a interação entre fluoreno e BNI, já sugerida na análise dos espectros de fluorescência do PF-BNI; e também evidencia o efetivo caráter retirador de elétrons da naftalimida [48]. Com esses resultados é possível então caracterizar a presença de um estado de transferência de carga intracadeia (ICCT) no polímero PF-BNI. A presença de estados excitados CT de baixa energia também tem sido observada em outros copolímeros (alternados e estatísticos) de fluoreno contendo grupos retiradores de elétrons [71-73]. Nesses copolímeros, os estados CT de baixa energia são caracterizados pela presença de uma componente longa nos decaimentos de fluorescência e, como é característico do estado CT, essa espécie emissiva é estabilizada em solventes polares.

### **4.3 Fluorescência Resolvida no Tempo**

#### *4.3.1 Tempos de vida de fluorescência*

Os decaimentos de fluorescência do PF-BNI e do PF, em solução diluída dos mesmos solventes utilizados no estudo estacionário, foram coletados em cinco comprimentos de onda, ao longo da emissão dos polímeros. Os decaimentos representativos do comportamento dos polímeros e os tempos de vida obtidos estão mostrados na Figura 4.11 e na Tabela 4.2, respectivamente.



**Figura 4.11:** Decaimentos de fluorescência do PF-BNI ( $\square$ ) e PF ( $\circ$ ) em THF, em diferentes comprimentos de onda de emissão: 415 nm (A) and 530 nm (B) com a função de resposta instrumental ( $\blacksquare$ ).  $\lambda_{exc}$ : 390 nm.

**Tabela 4.2: Componentes de decaimento de fluorescência do PF-BNI em diferentes solventes<sup>a</sup>.**

	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ (ps)	$b_1$	$\tau_2$ (ps)	$b_2$	$\tau_3$ (ns)	$b_3$	$\chi_g^2$
CH	415	74	0,37	448	0,66	1,28	0,04	1,06
	530	26	0,20		0,49		0,31	
TOL	415	74	0,37	438	0,62	1,58	0,01	1,06
	530	42	0,18		0,42		0,40	
THF	415	75	0,38	472	0,60	3,35	0,02	1,08
	530	58	0,17		0,61		0,22	
CHCl <sub>3</sub>	415	45	0,45	463	0,55	3,36	-	1,11
	530	29	0,34		0,50		0,16	

<sup>a</sup>valores obtidos pela análise global de cinco curvas de decaimento ( $\lambda_{exc}$ :390 nm).

A análise global da superfície de decaimento do PF mostrou uma dinâmica monoexponencial de decaimento, com tempo de vida entre 357-381 ps dependendo do solvente. O decaimento de fluorescência do PF tem sido descrito na literatura como sendo biexponencial; uma componente mais rápida, da ordem de 40 ps, é algumas vezes observada [74]. Esse comportamento também foi encontrado durante a análise individual de algumas curvas de decaimento, no entanto, como a contribuição dessa componente é muito pequena (3-4%), ela não é detectada quando se faz a análise global (ajuste simultâneo) de todas as cinco curvas de decaimento.

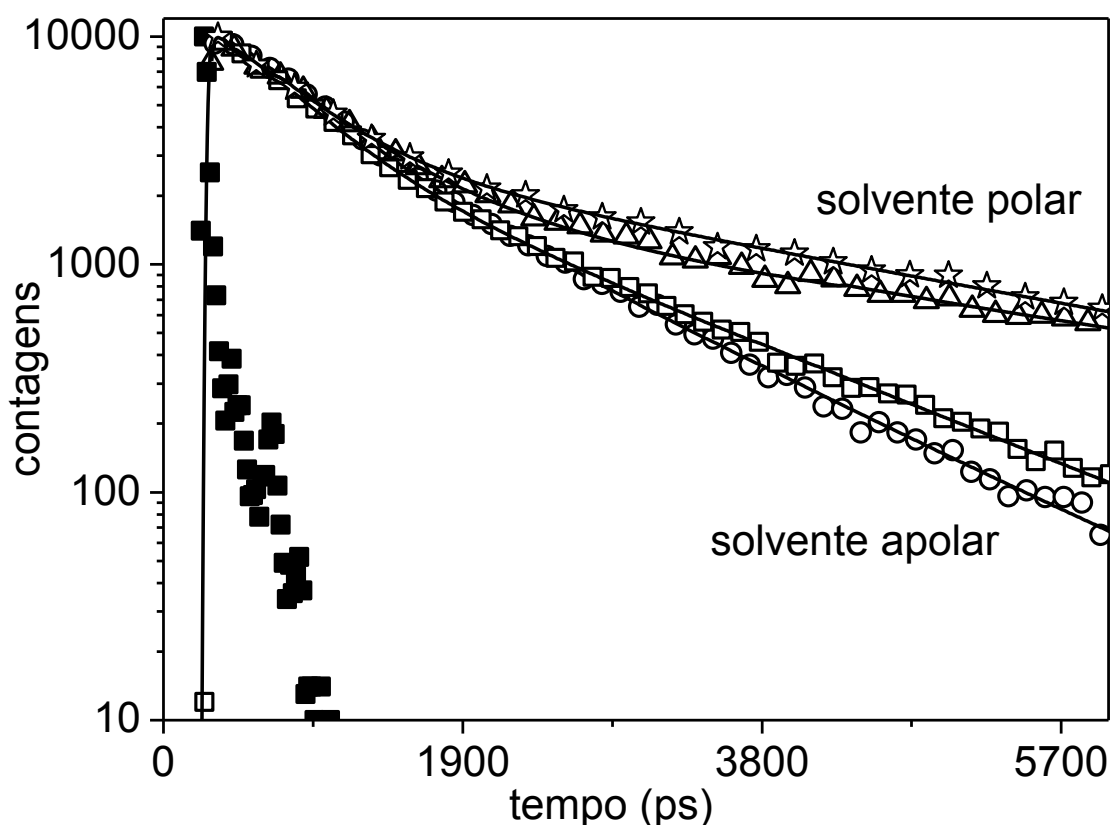
A análise global da superfície de decaimento do PF-BNI mostrou uma dinâmica mais complexa, com um comportamento triexponencial de decaimento. Os tempos de vida encontrados (Tabela 4.2) são da ordem de 26-87 ps ( $\tau_1$ ), 438-472 ps ( $\tau_2$ ) e 1,3-3,4ns ( $\tau_3$ ), dependendo do solvente. A diferença entre os comportamentos de decaimento dos

dois polímeros, PF e PF-BNI, pode ser observada no perfil das curvas (Figura 4.11); inicialmente o decaimento de fluorescência do PF-BNI é levemente mais rápido que o do PF, tornando-se mais lento em tempos longos. A presença do tempo de vida longo no PF-BNI fica evidente nos decaimentos coletados no maior comprimento de onda (menor energia) de emissão.

A componente intermediária ( $\tau_2$ ) do PF-BNI é da mesma magnitude do tempo de vida do PF ( $\langle \tau \rangle = 370$  ps) e pode ser atribuída à emissão da cadeia de polifluoreno. A presença da componente longa ( $\tau_3$ ) concorda com os resultados obtidos em outros copolímeros de fluoreno contendo estados CT de baixa energia [71-73] e pode ser atribuída a emissão do estado ICCT da cadeia de PF-BNI. Embora presente em todos os comprimentos de onda analisados, o tempo de vida longo se torna importante (maior contribuição,  $b_3$ ) na região de emissão de mais baixa energia. Esses dois tempos de vida ( $\tau_2$  e  $\tau_3$ ) indicam a presença de dois estados excitados –  $S_1$  e ICCT – na cadeia do PF-BNI.

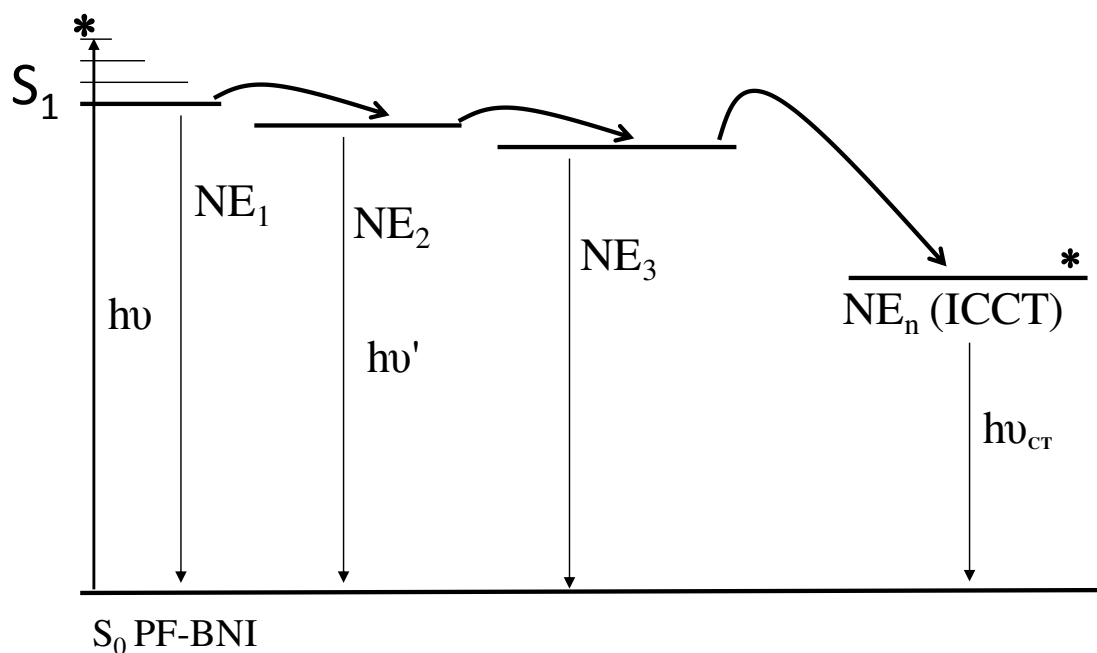
Devido à separação parcial de cargas, é esperado que estado excitado ICCT seja mais estável em solventes polares. Isso é observado pela variação nos tempos de vida do ICCT ( $\tau_3$ ) com o aumento da polaridade do solvente. Em meios apolares (CH e TOL)  $\tau_3$  fica em torno de 1 ns e, meios polares ( $\text{CHCl}_3$  e THF), em torno de 3 ns. Em solventes não polares, a formação do estado ICCT é prejudicada. Já nos solventes polares, os quais promovem uma eficiente solvatação das cargas, o estado ICCT formado é mais estável. O efeito do aumento da polaridade do solvente pode ser verificado nas curvas de decaimento de fluorescência, mostradas na Figura 4.12, do PF-BNI em 530 nm.





**Figura 4.12:** Decaimentos de fluorescência do PF-BNI em 530 nm em ciclohexano (○), tolueno (□), clorofórmio (☆) e THF (△) com a função resposta instrumental (■).  $\lambda_{exc}$ :390 nm.

O estado ICCT pode ser formado por excitação óptica direta ou por transferência da energia de excitação, a partir do estado excitado singlete da cadeia polimérica. Como nos espectros de absorção do PF-BNI não foram observadas bandas (de baixa energia) referentes ao estado ICCT, a excitação direta é negligenciável. Dessa forma, o estado ICCT deve estar sendo formado a partir da migração de energia do estado  $S_1$ , inicialmente excitado, da cadeia de polifluoreno. Nesse contexto, a componente curta ( $\tau_1$ ) pode ser associada à migração de energia do PF ( $S_1$ ) para o ICCT, a qual age como um fator de supressão para a emissão do polifluoreno, como ilustrado na Figura 4.13.

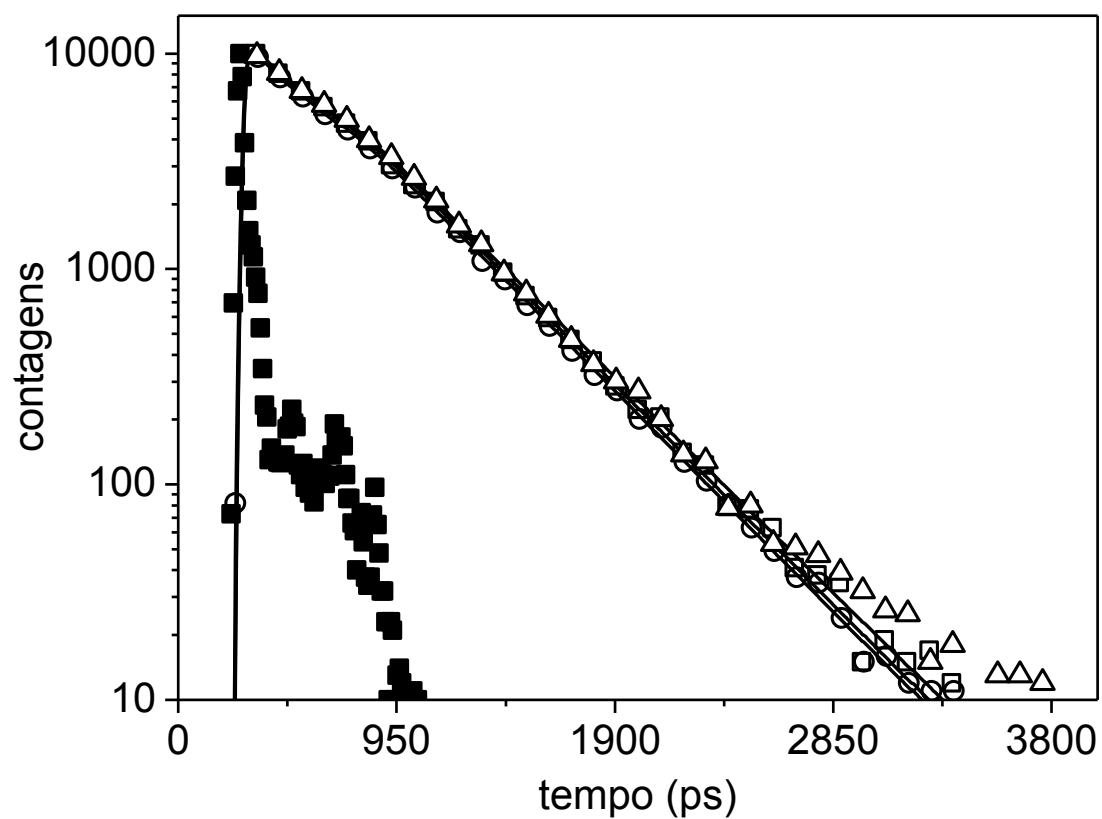


**Figura 4.13:** Representação esquemática dos níveis eletrônicos ( $NE_1 \dots NE_n$ ) do PF-BNI e dos processos envolvendo a migração de energia para o estado excitado ICCT.

Analisando os tempos de vida do PF-BNI na Tabela 4.2, verifica-se que os valores da componente curta  $\tau_1$  quando a emissão do PF é dominante (415 nm), são consistentes com a escala de tempo da migração isoenergética [29]. Se a pequena contribuição da emissão do estado ICCT ( $b_3$ ) em 415 nm for negligenciada, a emissão nesse comprimento de onda pode ser assumida como sendo proveniente apenas da emissão da cadeia de PF. Em 415 nm, razão entre as contribuições ( $b_2$ ) do tempo de vida  $\tau_2$  (emissão do PF), em ciclohexano e  $CHCl_3$  é de 0,83, a qual é bem próxima da razão entre os rendimentos quânticos do PF-BNI (0,85) nos mesmos solventes. Esses resultados estão de acordo com a suposição de que o estado ICCT é fracamente emissivo e que emite a partir da migração do exciton singlete da cadeia polimérica.

Os decaimentos de emissão de fluorescência do PF contendo fase  $\beta$  (PF- $\beta$ ) também foram coletados em solução de diferentes solventes. Os decaimentos

representativos do comportamento do polímero e os parâmetros obtidos no ajuste estão representados na Figura 4.14 e na Tabela 4.3, respectivamente.



**Figura 4.12:** Decaimentos de fluorescência do PF- $\beta$  em 470 nm, em diferentes solventes: tolueno (○), THF (□) e ciclohexano (△) com a função resposta instrumental (■).  $\lambda_{exc}$ :390 nm

**Tabela 4.2: Componentes de decaimento de fluorescência do PF- $\beta$  em diferentes solventes<sup>a</sup>.**

	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ (ps)	$b_1$ (%)	$\tau_2$ (ps)	$b_2$	$\chi_g^2$
CH	415	187	46	411	54	1,04
	470	167	24	419	76	
TOL	415	38	25	376	75	1,04
	470	50	10	377	90	
THF	415	46	10	390	90	1,13
	470	23	20	393	80	

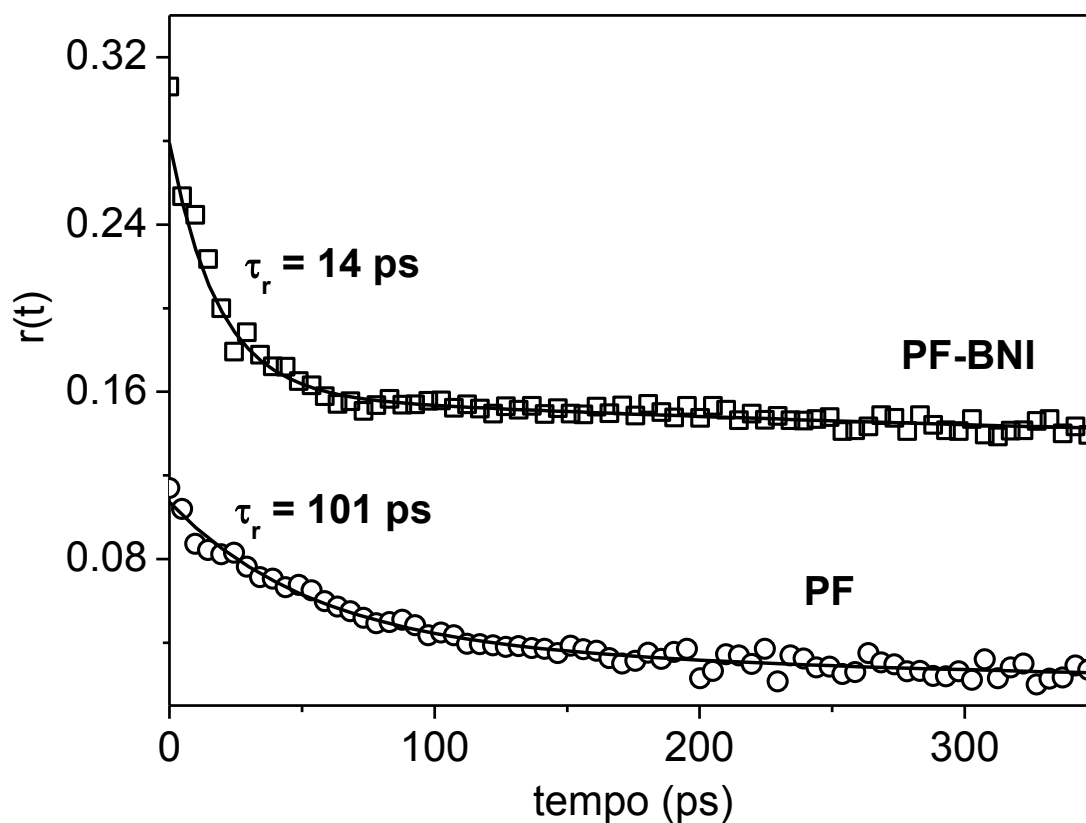
<sup>a</sup>valores obtidos pela análise global de cinco curvas de decaimento.

A análise global da superfície de decaimento do PF- $\beta$  mostrou uma dinâmica biexponencial de decaimento com tempos de vida de 23-187 ps ( $\tau_1$ ) e 376-411 ps ( $\tau_2$ ). A emissão da conformação  $\beta$  é observada na literatura pela presença de constantes de decaimento mais curtas [42] que a do polifluoreno- $\alpha$  (370 ps). Essas componentes resultam da emissão de domínios de cadeia com comprimentos de conjugação maiores (mais estendidos) do que os existentes na conformação  $\alpha$ . O comportamento biexponencial reportado na Tabela 4.2 pode estar representando a emissão de segmentos de PF, em ambas as conformações,  $\alpha$  e  $\beta$ .

É importante salientar que tempos de vida mais longos, como os observados nos decaimentos do PF-BNI (1,3 – 3,4 ns), não foram encontrados nos decaimentos do PF- $\beta$ . Esses resultados mostram que os tempos de vida longo observados no PF-BNI são de fato devido à presença do ICCT. Mesmo que alguma pequena fração de fase  $\beta$  estivesse presente na cadeia de PF-BNI, os segmentos mais estendidos (menor energia) não seriam responsáveis pelos tempos de vida mais longos observados nos decaimentos.

### 4.3.2 Anisotropia de fluorescência

Em polímeros conjugados os principais fatores que provocam a depolarização de fluorescência são a migração (e/ou transferência) da energia de excitação e a relaxação conformacional dos segmentos cromofóricos. A relaxação conformacional envolve movimentos de torção dos anéis aromáticos em torno das ligações simples, bem como de segmentos laterais da cadeia polimérica. As curvas de relaxação de anisotropia ( $r(t)$ ) do PF e do PF-BNI, obtidas de acordo com a equação 3.3, estão ilustradas na Figura 4.14. Os valores obtidos no ajuste das curvas do PF-BNI estão reportados na Tabela 4.3.



**Figura 4.14:** Decaimento de anisotropia de fluorescência do PF (○) e PF-BNI (□) em THF.  $\lambda_{exc}$ :390 nm

**Tabela 4.3: Tempos de relaxação rotacional do PF-BNI em diferentes solvents.**

	$\tau_1$ (ps)	$\tau_2$ (ns)	$r_0$	$r_\infty$	$\gamma$
CH	14±2	0,8±0,1	0,19	0,07	3
TOL	12±1	1,2±0,3	0,32	0,07	4
THF	14±3	1,4±0,1	0,35	0,13	3
CHCl <sub>3</sub>	16±1	1,1±0,3	0,34	0,13	3

As medidas de anisotropia de fluorescência mostraram grandes diferenças no comportamento de relaxação dos polímeros. Como o PF possui apenas um tempo de vida de emissão, a relaxação de anisotropia pode ser determinada através das equações 3.4 e 3.5. Já no caso do PF-BNI, cujo decaimento de emissão é multiexponencial, a anisotropia é analisada pela convolução da resposta instrumental (irf) com funções exponenciais de decaimento. A análise das curvas mostrou que, enquanto a relaxação de anisotropia do PF é monoexponencial, ocorrendo em 101-132 ps dependendo do solvente, a relaxação do PF-BNI é biexponencial (Tabela 4.3), com tempos de 12-16 ps ( $\tau_1$ ) e 0,8-1,4 ns ( $\tau_2$ ).

A anisotropia de fluorescência do polifluoreno em solução é descrita na literatura como sendo dependente do comprimento de onda de excitação e resultante de ambos os processos, migração de energia e relaxação conformacional [75]. A migração de energia é processo dominante quando as amostras são excitadas num comprimento de onda menor ou igual ao máximo (384 nm) de absorção, no entanto, quando o polímero é excitado com energias menores ( $\geq 390$  nm), a relaxação conformacional é o processo dominante [75]. Os resultados obtidos para o PF mostram essa mesma tendência, uma vez que as amostras foram excitadas em 390 nm, e apenas um tempo de relaxação, de 120 ps em média, foi encontrado. Embora a migração de energia não

possa ser completamente negligenciada, a depolarização de fluorescência do PF ocorre, em grande parte, via relaxação conformacional dos segmentos cromofóricos.

Em contrapartida, o mesmo não ocorre no PF-BNI, as duas componentes de decaimento observadas, indicam a presença de dois processos distintos envolvidos na relaxação de anisotropia desse polímero. A componente lenta ( $\tau_2$ ) é atribuída ao movimento de segmentos das porções finais da cadeia em tempos mais longos. A grande contribuição para a relaxação de anisotropia do PF-BNI, no entanto, ocorre numa escala de tempo ( $\tau_1$ ) quase dez vezes menor do que o tempo de relaxação rotacional do PF (120 ps). Dessa forma, e de acordo com as indicações dos espectros estacionários (Figura 4.5), essa componente pode ser associada à migração de energia da cadeia de polifluoreno ( $S_1$ ) para o estado ICCT de mais baixa energia nas terminações da cadeia. Nesse caso, o momento dipolar de transição do ICCT não tem a mesma orientação do momento de transição do segmento de polifluoreno inicialmente excitado. Os cálculos teóricos, feitos a partir das geometrias otimizadas das moléculas de fluoreno e FBNI, mostraram que a diferença entre os momentos de transição de absorção é de aproximadamente  $60^\circ$ . Como a mudança de orientação é significativa, é provável que ela permaneça, em maior ou menor grau, também na emissão.

A anisotropia de dendrímeros [76] e polímeros conjugados [77] tem sido estudada na literatura através de simulações, usando o método de Monte Carlo, baseadas na equação master de Pauli. A modelagem da migração da energia de excitação por essa equação de transporte mostra que a relação, entre a anisotropia inicial ( $r_0$ ) e residual (estacionária -  $r_\infty$ ), entre cromóforos acoplados e randomicamente orientados, é dada por  $r_\infty = r_0/\gamma$  [76]. Onde  $\gamma$  é o número de cromóforos envolvidos no processo de migração de energia. O valor da anisotropia inicial ( $r_0$ ) é obtido pelo experimento resolvido no

tempo, o valor da anisotropia residual também pode ser determinado pelo experimento resolvido no tempo, uma vez que a anisotropia estacionária é dada por:  $r_{\infty} = \int r(t)I(t) / \int I(t)$

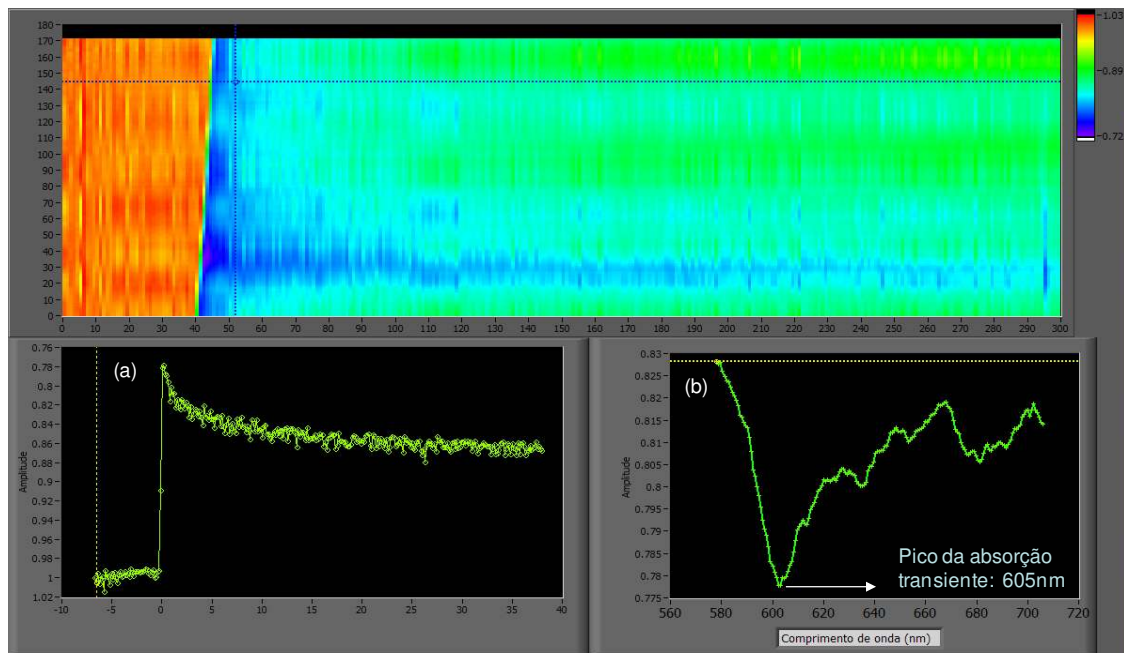
Usando-se os valores de  $r_0$  e  $r_{\infty}$ , reportados na Tabela 4.3, verifica-se que a migração de energia no PF-BNI envolve aproximadamente 4 cromóforos em solução de tolueno e 3 cromóforos nos demais solventes. O estado excitado singlete de menor energia do polifluoreno é formado, em média, por 5-7 unidades repetitivas de fluoreno [78,79]. O PF-BNI possui em média 32 unidades repetitivas, esse valor foi determinado pela razão entre a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) e a massa molar da unidade repetitiva 9,9'-dioctilfluoreno. Isso significa que o PF-BNI possui em média 5 segmentos cromofóricos de PF ao longo da cadeia. O número relativamente pequeno de passos envolvidos na migração sugere a sensibilidade do exciton singlete ao caráter retirador de elétrons do terminador BNI.

Os valores mais baixos da anisotropia em tempos longos (valor residual) encontrados para o PF mostram que a depolarização é mais eficiente na cadeia do homopolímero; a elevada massa molar ( $M_w$ ) do PF aumenta a probabilidade de relaxação conformacional por movimentos de torção ao longo da cadeia polimérica. Além disso, como no PF não há a formação do estado ICCT de baixa energia, a relaxação conformacional é capaz de promover uma distribuição randômica da energia de excitação, durante o tempo vida do estado excitado.



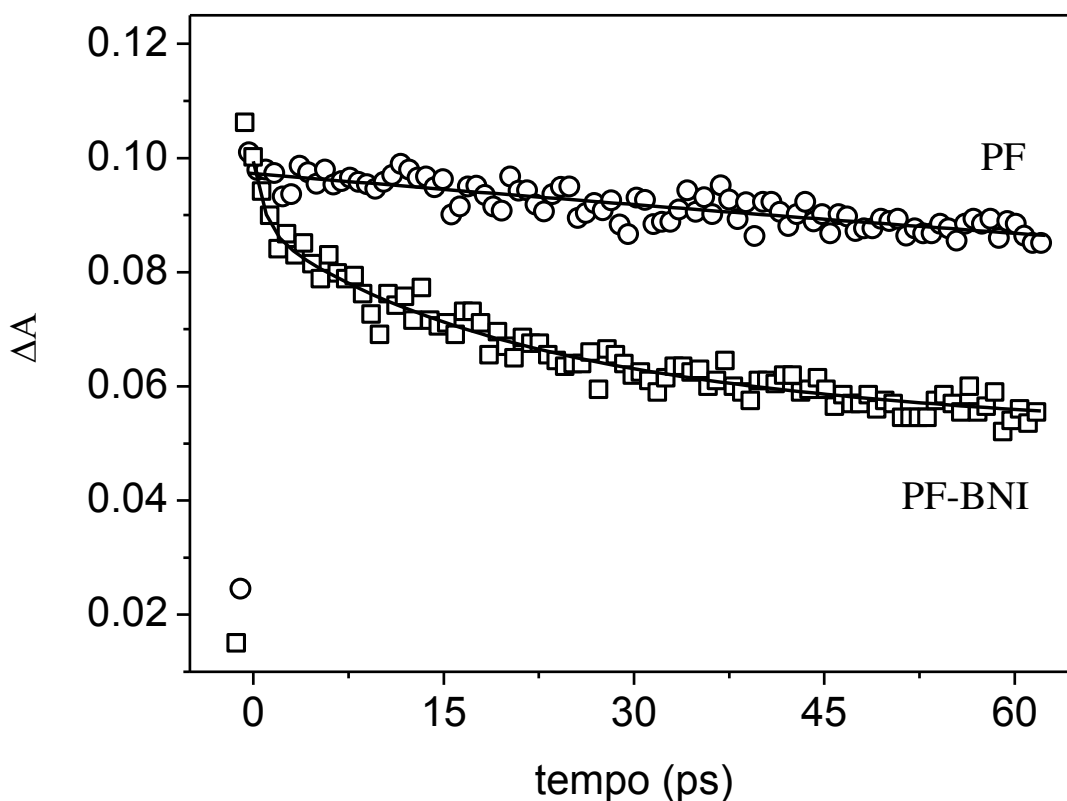
#### 4.4 Transientes de Absorção no Estado Excitado

As medidas de transiente de absorção do PF-BNI e do PF foram feitas com o intuito de se monitorar a dinâmica dos estados excitados singlete da cadeia de polifluoreno. Os espectros da transmitância normalizada do feixe de prova em função do atraso mostraram um pico de absorção transiente, do PF-BNI e do PF, em 605 nm. A variação na amplitude da transmitância do feixe de prova em função do tempo e do comprimento de onda para o PF-BNI, em solução de THF, está ilustrada na Figura 4.15.



**Figura 4.15:** Variação na amplitude da transmitância do feixe de prova para o PF-BNI em THF. A escala de cor representa a variação da amplitude em função do comprimento de onda (eixo vertical) e em função do tempo (eixo horizontal). Os gráficos representam a variação da amplitude em função do tempo, para um comprimento de onda fixo (a), e em função do comprimento de onda para um tempo fixo (b).

A absorção de estado excitado foi obtida através da transformação dos espectros de transmitância em absorbância, utilizando a equação 3.8. A absorção transiente do PF-BNI e do PF, em 605 nm em solução de THF, estão representados na Figura 4.16.



**Figura 4.16:** Transientes de absorção no estado excitado do PF-BNI ( $\square$ ) e do PF ( $\circ$ ) em THF, pulso de prova em 605 nm.

No caso do PF foi encontrada apenas uma componente de decaimento, de 370 ps, a qual corresponde ao tempo de vida do PF determinado por TCSPC. Já a absorção transiente do PF-BNI apresentou um comportamento triexponencial de decaimento, com dois tempos rápidos de  $0.9 \pm 0.3$  ps,  $16 \pm 3$  ps e um mais lento, em torno de 53 ps. A componente em femtossegundo está relacionada com o processo de termalização, isto é, com a relaxação ultrarápida do exciton singlete, inicialmente formado, para o estado

de equilíbrio no estado excitado. Considerando que a densidade de excitação é suficientemente baixa ( $2 \mu\text{J}$ ) para permitir processos de segunda ordem, como a aniquilação  $S_1-S_1$ , a segunda componente de decaimento ( $16 \pm 3 \text{ ps}$ ) pode então ser associada ao processo de migração do exciton termalizado, na cadeia de PF, para o estado excitado ICCT de mais baixa energia. Considerando o erro experimental, esse valor é equivalente ao encontrado na análise de relaxação de anisotropia de fluorescência ( $14 \text{ ps}$ ). A taxa de migração de exciton em polifluorenos contendo defeitos fluorenona, os quais atuam como centros de baixa energia, foi estimada em  $0,1 \text{ ps}^{-1}$  [80,81]. Esse valor é bastante próximo do inverso do tempo de relaxação encontrado na medida de anisotropia, que é de  $0,07 \text{ ps}^{-1}$ .

A fração de estado ICCT formado no PF-BNI pode ser estimada a partir da medida de absorção transiente, assumindo que a formação do ICCT é o principal fator para a supressão do estado  $S_1$  do polifluoreno. Assim, a razão entre a absorbância final ( $0,055$ ) e inicial ( $0,11$ ) é de  $0,5$ , o que significa que  $50\%$  dos estados  $S_1$ , inicialmente formados pela excitação óptica, são convertidos em ICCT na cadeia de PF-BNI.

## CAPÍTULO 5

### COPOLÍMEROS DE FLUORENO-FENILENO-VINILENO

#### 5.1 Caracterização Estrutural

A estrutura química dos copolímeros foi confirmada por FTIR e  $^1\text{H}$  RMN e revelou a presença de isômeros vinílicos *cis* (6,5 ppm e  $826\text{ cm}^{-1}$  no PFOPPV e 6,5 ppm  $823\text{ cm}^{-1}$  no PFPPV) e *trans* (7,1 ppm e  $957\text{ cm}^{-1}$  no PFOPPV e 7,1 ppm e  $960\text{ cm}^{-1}$  no PFPPV) em ambos os copolímeros. Isso acontece porque a reação de Wittig, embora regioespecífica, não é estereoseletiva, de modo que permite a formação dos dois isômeros [60]. O percentual de isômeros *cis* foi estimado através da integração dos picos dos isômeros nos espectros de  $^1\text{H}$  RMN. Em ambos os polímeros, a fração estimada de isômeros *cis* é de 23%. Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN do PFPPV e do PFOPPV estão representados nas Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente.

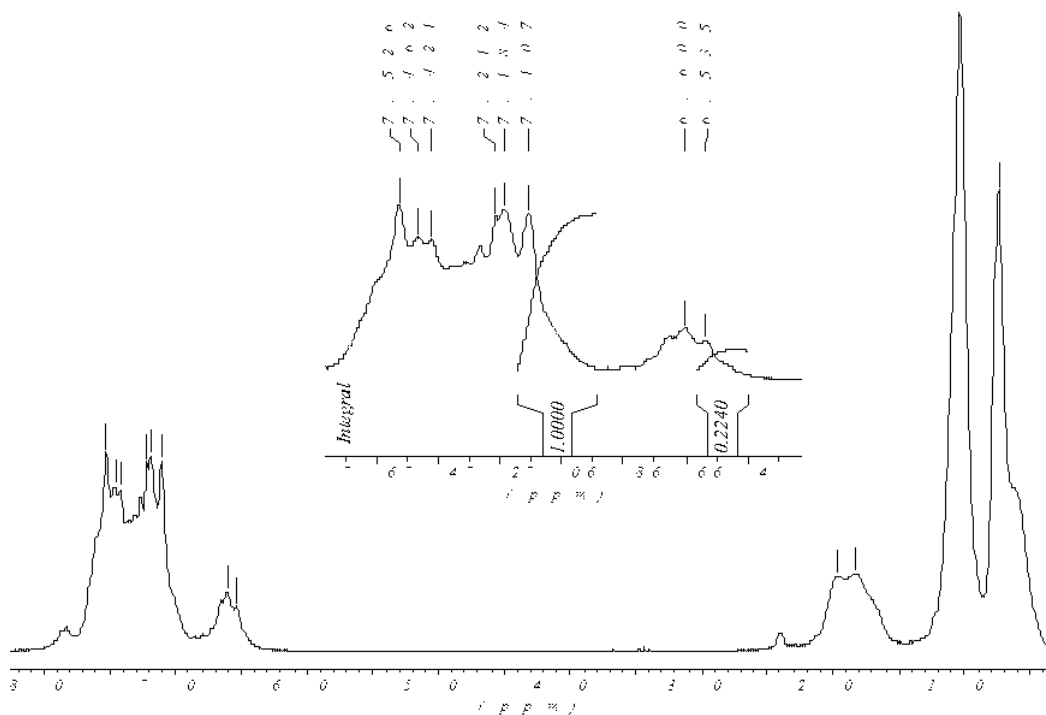


Figura 5.1: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do PFPPV em  $\text{CDCl}_3$

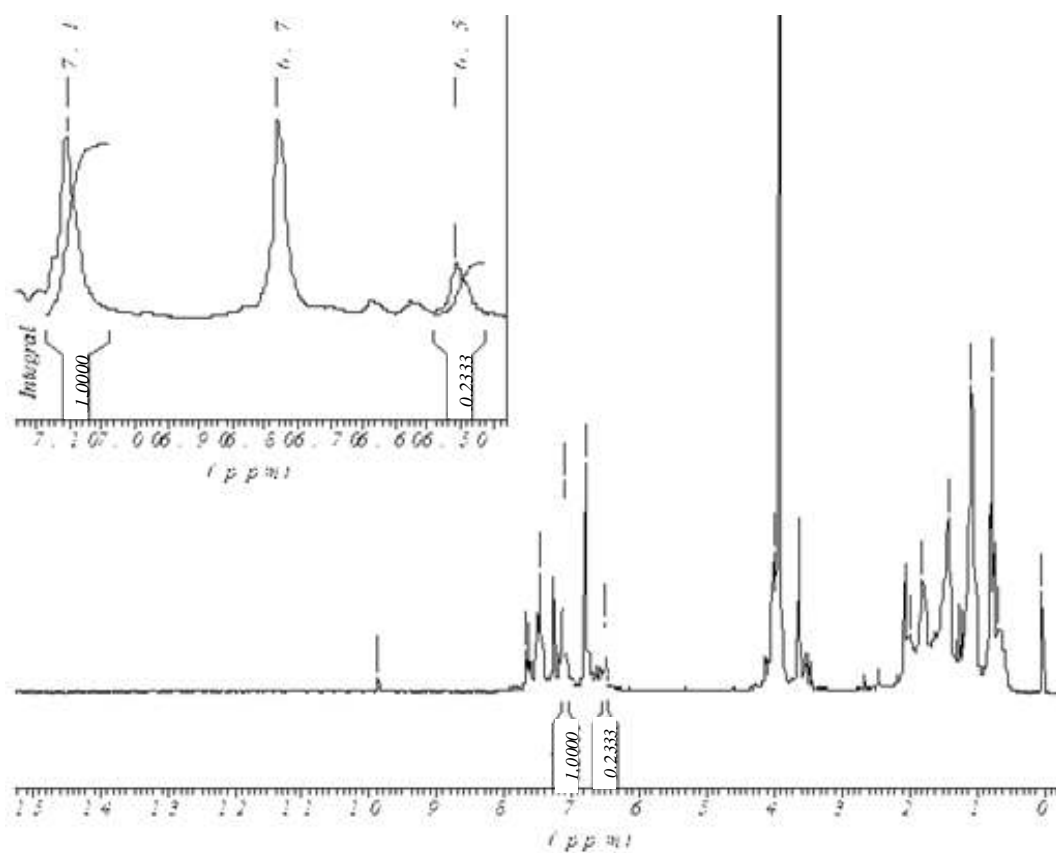
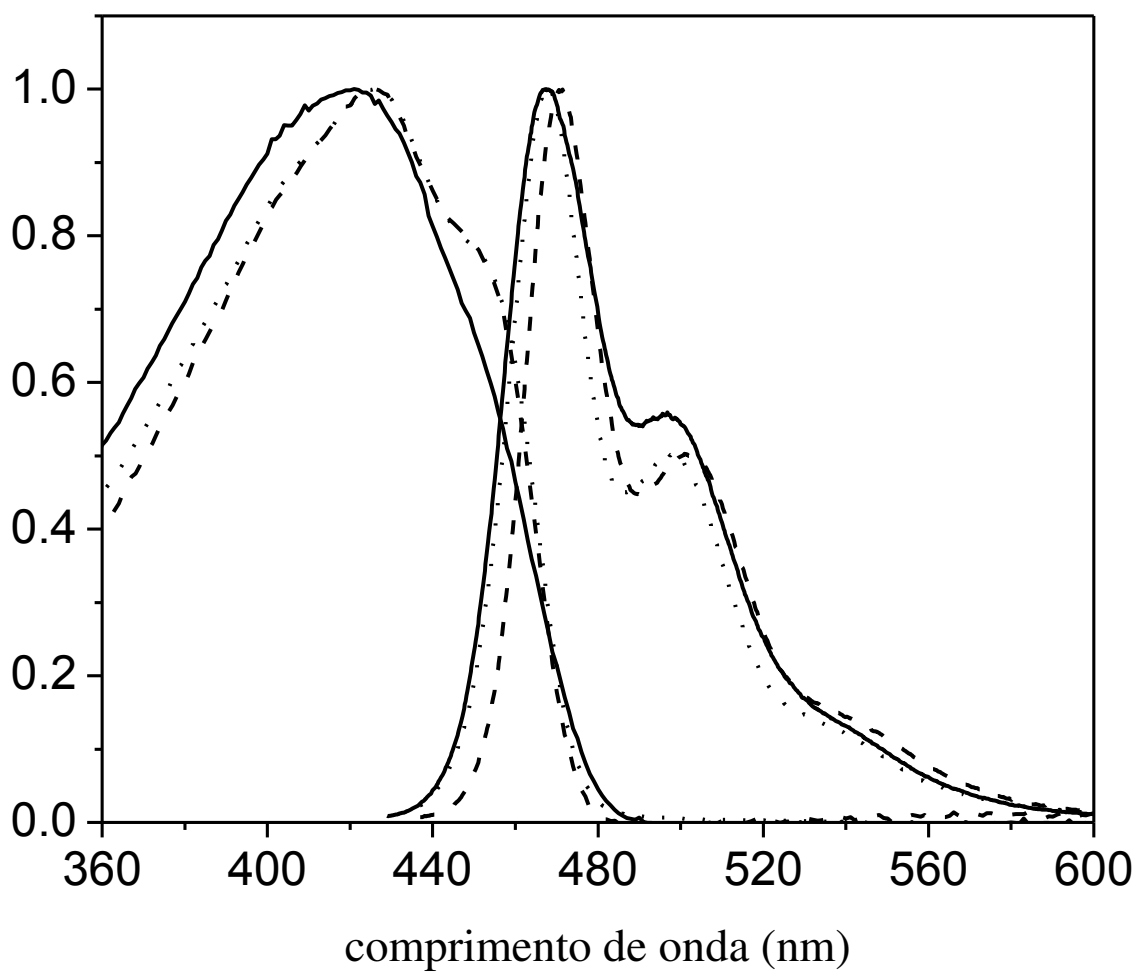


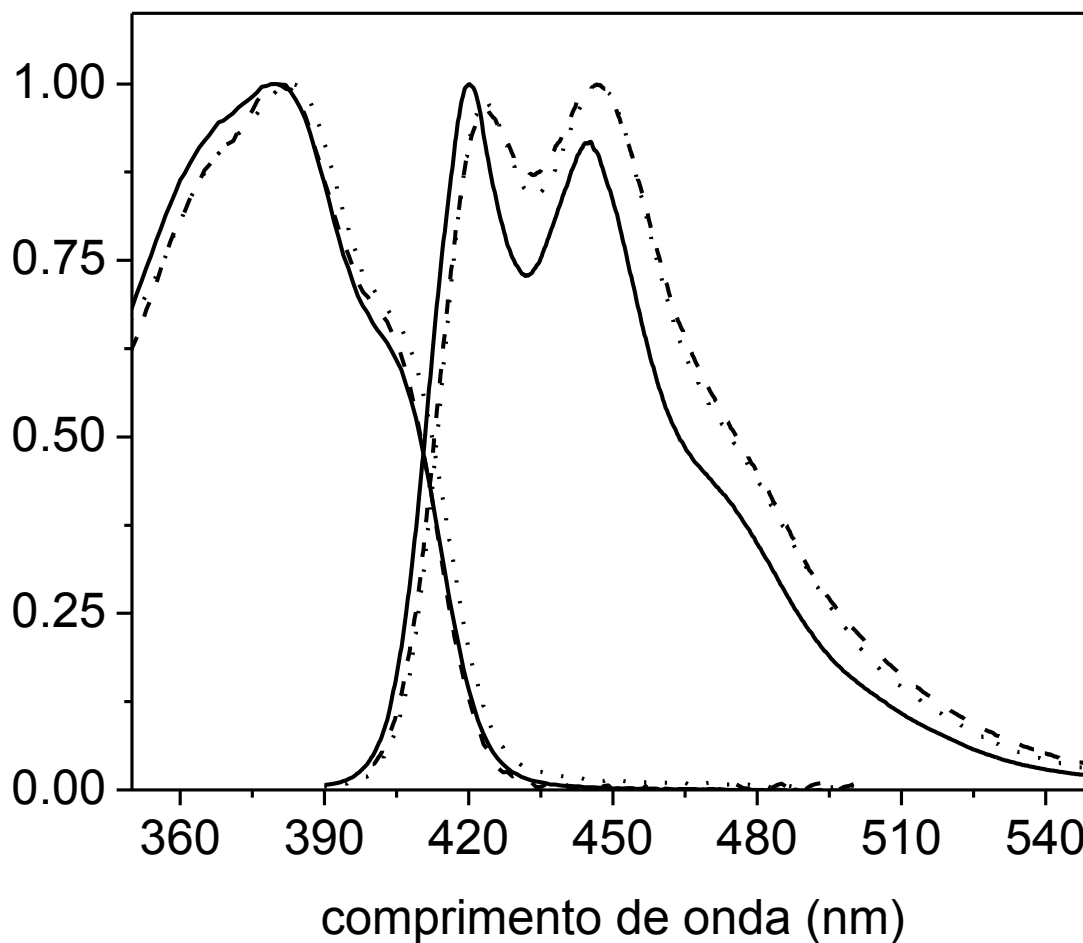
Figura 5.2: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do PFOPPV em  $\text{CDCl}_3$ .

## 5.2 Absorção e Fluorescência Estacionárias

As propriedades de absorção e emissão dos copolímeros de fluoreno foram estudadas em solução de diferentes solventes. Como o PFOPPV possui segmentos alifáticos flexíveis  $-(\text{CH}_2)_8-$  na sua estrutura, o efeito do aumento da viscosidade do solvente, nas propriedades fotofísicas dos copolímeros, foi avaliado. Para isso, utilizou-se decalina (3.4 cP) como solvente viscoso. A viscosidade dos demais solventes utilizados está entre 0,5 e 0,8 cP. Os espectros de absorção e fluorescência do PFPPV e PFOPPV estão mostrados nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente. Na Tabela 5.1 estão reportadas algumas propriedades dos copolímeros.



**Figura 5.3:** Espectros de absorção e emissão do PFPPV em tolueno (⋯), clorofórmio (---) e decalina (—).  $\lambda_{exc}$ : 420 nm



**Figura 5.4:** Espectros de absorção e emissão do PFOPPV em tolueno (···), clorofórmio (---) e decalina (—).  $\lambda_{exc}$ : 380 nm

**Tabela 5.1:** Massa molar ponderal média ( $M_w$ ), número de unidades repetitivas ( $n$ ), rendimento quântico ( $\phi$ ) e energia da transição 0-0 ( $E_{0-0}$ ), dos copolímeros<sup>a</sup>.

		$M_w$	$n$	$\phi$	$E_{0-0}$
PFOPPV	TOL	56750	71	0,77	3,00
	CHCl <sub>3</sub>			0,36	3,02
	DEC			0,51	3,03
PFPPV	TOL	9666	21	0,81	2,69
	CHCl <sub>3</sub>			0,77	2,70
	DEC			0,68	2,70

<sup>a</sup> valores calculados usando DFA ( $\phi = 0,9$ ) como padrão,  $E_{0-0}$  em eV e  $M_w$  em g/mol.



Os espectros de absorção do PFPPV nos diferentes solventes apresentam uma banda larga e sem estrutura, centrada em torno de 420 nm, a qual é característica da presença de uma distribuição de segmentos conjugados de diferentes tamanhos. Em decalina, observa-se um leve deslocamento da banda de absorção para a região de maior energia. Provavelmente, esse comportamento pode ser atribuído à menor solubilidade do PFPPV em decalina (solvente não aromático), o que contribui para o aumento das torções ao longo da cadeia polimérica. Essas torções afetam o comprimento de conjugação efetiva do polímero, aumentando a absorção na região de maior energia. Os espectros de emissão, no entanto, apresentam uma estrutura vibrônica bem resolvida em todos os solventes, com máximos em torno de 470, 500 e 540 nm, atribuídos às transições 0-0, 0-1 e 0-2, respectivamente.

Nos espectros de absorção do PFOPPV observa-se uma banda larga e sem estrutura, cujo máximo está centrado em torno de 380 nm, que praticamente não se altera com a mudança de solvente. O perfil de emissão do PFOPPV é similar nos três solventes utilizados, porém, em decalina observa-se uma pequena diferença em relação às intensidades relativas das bandas 0-0 e 0-1, comparada com as emissões em tolueno e clorofórmio.

No copolímero segmentado PFOPPV, em função do confinamento da conjugação entre os segmentos alifáticos espaçadores, o segmento conjugado é bem definido, sendo formado por unidades fluoreno-vinileno-fenileno. O perfil espectral do PFOPPV deve então refletir as propriedades ópticas desse segmento conjugado. O PFPPV possui unidades conjugadas muito similares a do PFOPPV, porém, a energia da transição 0-0 do PFPPV é cerca de 0,3 eV (Tabela 5.1) menor que a do copolímero segmentado. Isso mostra o efeito do aumento da extensão da conjugação na diminuição da transição HOMO-LUMO. Como a conjugação no PFPPV não é periodicamente

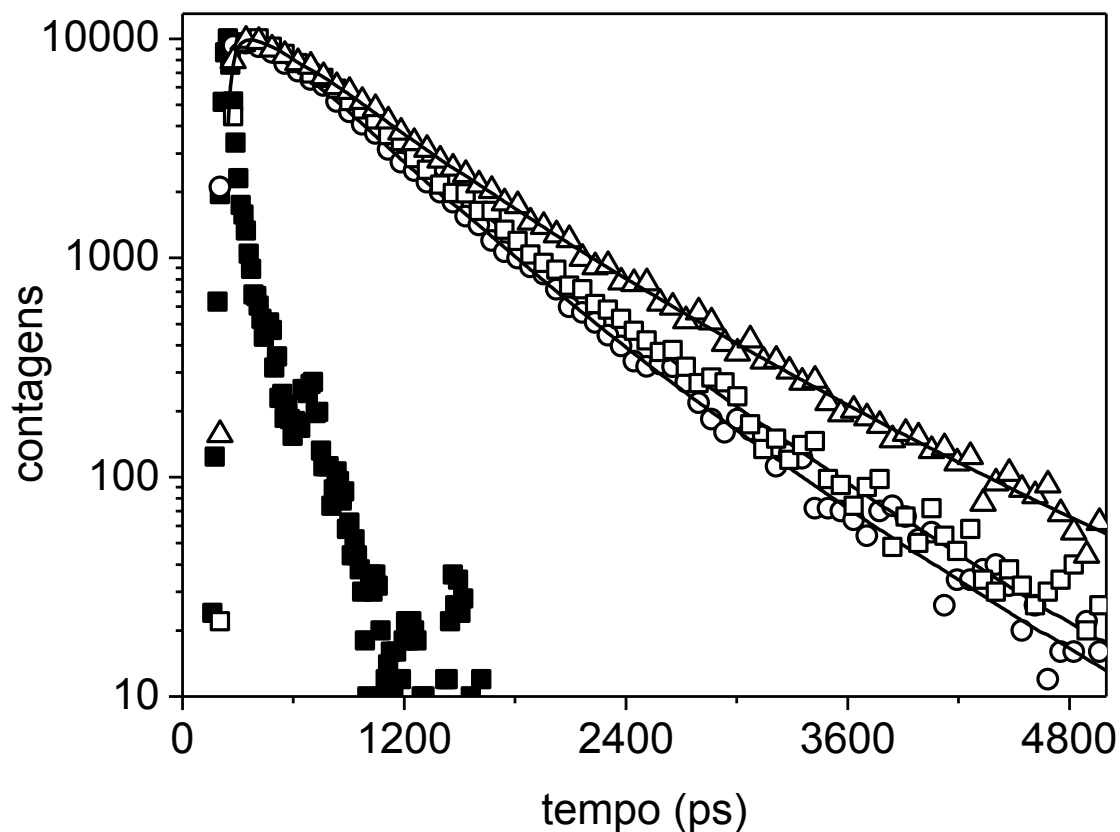
interrompida por segmentos alifáticos, a sobreposição dos orbitais  $\pi$  se estende por um número maior de unidades conjugadas.

### **5.3 Fluorescência Resolvida no Tempo**

#### *5.3.1 Tempos de vida de fluorescência*

Os decaimentos de fluorescência dos copolímeros, em solução diluída dos mesmos solventes utilizados no estudo estacionário, foram coletados em cinco comprimentos de onda, ao longo da emissão dos copolímeros.

Os decaimentos representativos do comportamento do PFPPV e os tempos de vida obtidos estão mostrados na Figura 5.5 e na Tabela 5.2, respectivamente.



**Figura 5.5:** Decaimentos de fluorescência do PFPPV em decalina ( $\square$ ), tolueno ( $\circ$ ) e clorofórmio ( $\triangle$ ) com a função de resposta instrumental ( $\blacksquare$ ).  $\lambda_{exc}$ :400 nm.

**Tabela 5.2: Componentes de decaimento de fluorescência do PFPPV em diferentes solventes<sup>a</sup>.**

	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ (ps)	$b_1$	$\tau_2$ (ps)	$b_2$	$\chi_g^2$
DEC	470	453	0,68	805	0,32	1,06
	540		0,67		0,33	
TOL	470	451	0,82	873	0,18	1,08
	540		0,81		0,19	
CHCl <sub>3</sub>	470	517	0,70	1050	0,30	1,04
	540		0,64		0,36	

<sup>a</sup>valores obtidos pela análise global de cinco curvas de decaimento ( $\lambda_{exc}$ :400 nm).

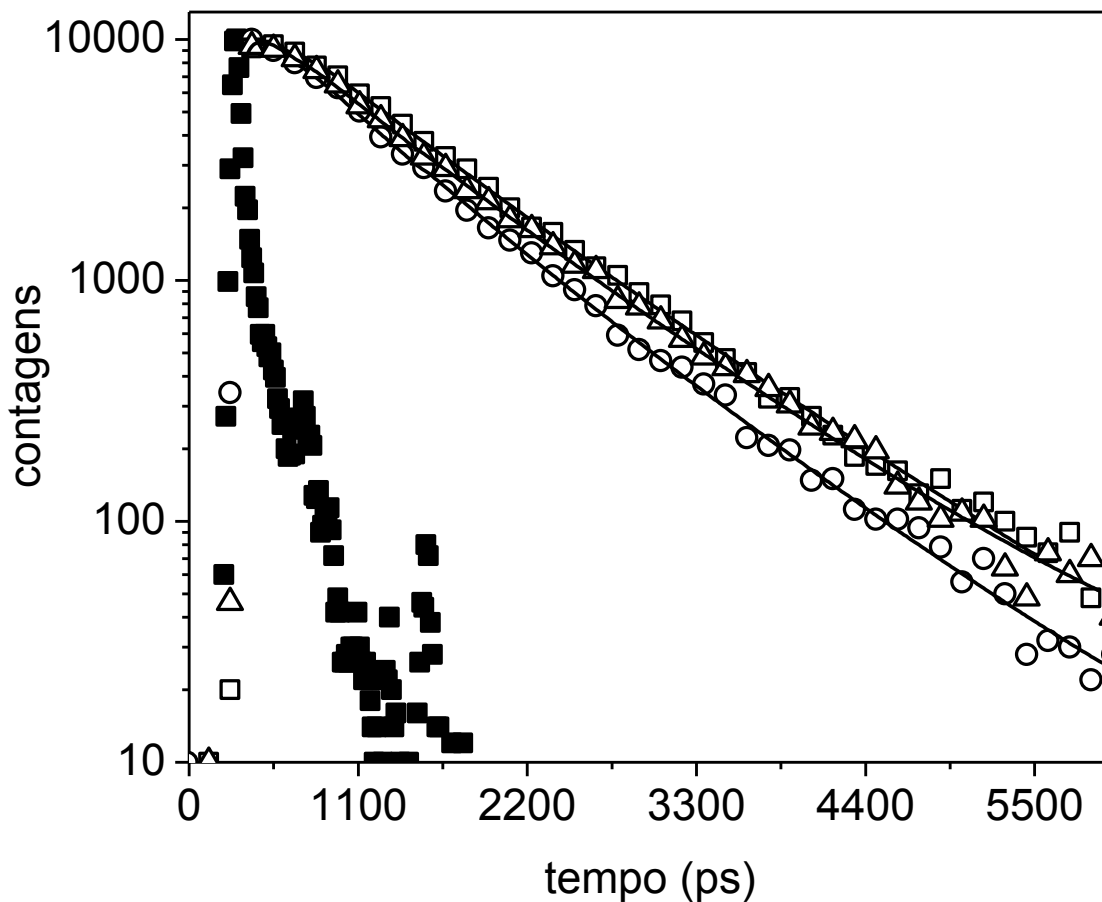
O resultado da análise global das curvas de decaimento do PFPPV mostrou uma dinâmica biexponencial de decaimento. Foram encontrados tempos de vida entre 451-517 ps ( $\tau_1$ ) e 0,87-1,05 ns ( $\tau_2$ ). O decaimento de fluorescência de copolímeros com estruturas similares ao PFPPV, como o poli(floureno-vinileno), tem sido reportado na literatura como sendo monoexponencial em soluções diluídas, com tempos de vida da ordem de 732-777 ps [82]. Os copolímeros reportados na literatura foram obtidos através da rota sintética de Heck [83], utilizando catalisador de paládio, e os espectros de  $^1\text{H}$  RMN desses copolímeros indicaram apenas a presença do isômero *trans*. Dessa forma, os dois tempos de decaimento encontrados no PFPPV podem ser atribuídos à emissão de segmentos de cadeia contendo isômeros *trans* e isômeros *cis*.

O valor médio da contribuição ( $b_1$ ) da componente  $\tau_1$  para o decaimento do PFPPV é de 83% em tolueno, 70% em decalina e 68% em clorofórmio. Esses valores são consistentes com a fração de isômeros *trans* (77%) na cadeia de PFPPV, determinadas na análise de  $^1\text{H}$  RMN. Os dois tempos de vida,  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , encontrados nos decaimentos do PFPPV podem então ser atribuídos à emissão de segmentos de cadeia, contendo isômeros *trans* e *cis*, respectivamente.

Os tempos de vida de séries homólogas de oligômeros de fluoreno têm sido utilizados para se estabelecer uma relação empírica entre tempo de vida ( $\tau$ ) e número de unidades repetitivas ( $n$ ) [84]. Em solução de metiltetrahidrofurano (MTHF) em temperatura ambiente, o tempo de vida varia em função de  $n$  através da relação:  $\tau$  (ps) = 386 + 808/ $n$ . O tempo de vida do PFPPV ( $n = 21$ , Tabela 5.1) estimado por essa relação é de 424 ps. A diferença entre o valor calculado por essa relação e o valor experimental obtido em clorofórmio (517 ps), solvente que mais se assemelha em termos de polaridade e viscosidade ao MTHF, é de 18%. Essa diferença pode ser

atribuída à distribuição de segmentos conjugados na cadeia de PFPPV, a qual acarreta um comprimento de conjugação efetiva inferior a 21.

Os decaimentos representativos do comportamento do POFPV em diferentes solventes estão mostrados na Figura 5.6.



**Figura 5.6:** Decaimentos de fluorescência do PFOPPV em decalina ( $\square$ ), tolueno ( $\circ$ ) e clorofórmio ( $\triangle$ ) com a função de resposta instrumental ( $\blacksquare$ ).  $\lambda_{exc}$ :400 nm.

Os decaimentos de fluorescência do PFOPPV são bastante similares em todos os solventes analisados. Em todos os casos, não foram obtidos bons parâmetros de ajuste na análise global da superfície de decaimento, utilizando somatório de funções exponenciais. Na literatura são observados comportamentos similares em sistemas de

matrizes poliméricas não conjugadas (poliestireno, polimetacrilato de metila, entre os outros) contendo cromóforos [85-87]. Nesses sistemas, a emissão do cromóforo é acompanhada pela transferência da energia de excitação entre os cromóforos distribuídos ao longo da cadeia polimérica, a qual acarreta alterações na dinâmica do estado excitado em relação ao cromóforo isolado. A estrutura segmentada do PFOPPV, na qual os segmentos cromofóricos são separados pelos segmentos alifáticos flexíveis –  $(\text{CH}_2)_8$  –, possibilita a migração de energia entre os segmentos cromofóricos.

Nesse caso, a transferência é descrita pelo mecanismo de Förster e ocorre devido a interações dipolo-dipolo entre segmentos conjugados adjacentes. Assumindo interações do tipo dipolo-dipolo, entre espécies doadoras e receptoras aleatoriamente distribuídas, a dinâmica de decaimento de fluorescência do sistema é dada pela equação [85]:

$$f(t) = b_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1} - \gamma \left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{1/2}\right) + b_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (5.1)$$

O primeiro termo da equação 5.1 representa o termo de Förster para a transferência ressonante da energia de excitação entre os cromóforos. O segundo termo leva em conta as contribuições da espécie receptora. O parâmetro  $\gamma$  está relacionado com o raio de Förster ( $R_0$ ) através da equação:

$$\gamma = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2} \langle \kappa^2 \rangle\right)^{1/2} \pi^{3/2} R_0^3 N_A \quad (5.2)$$

onde  $N_A$  é a densidade de cromóforos e  $\langle \kappa^2 \rangle$  é o fator de orientação entre os momentos de transição das espécies (seção 2.2), cujo valor médio no limite estático é 0,476 [27].

Os tempos de vida e os parâmetros obtidos a partir do ajuste individual das curvas de decaimento de fluorescência do PFOPPV à equação 5.1 estão reportados na Tabela 5.3.

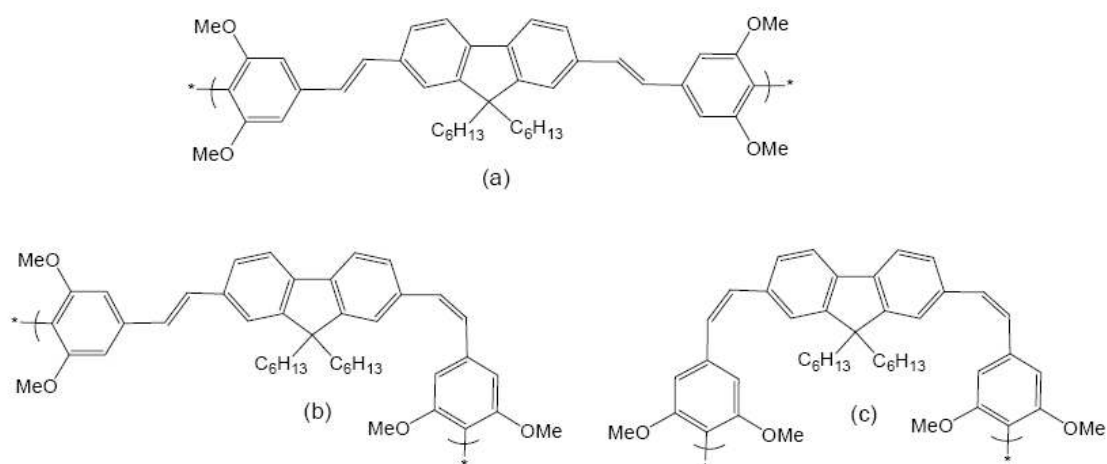
**Tabela 5.3: Componentes de decaimento de fluorescência do PFOPPV em diferentes solventes<sup>a</sup>.**

	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$b_1$	$\tau_2$ (ps)	$b_2$	$\gamma$	$\chi^2$
DEC	423	1,24	0,53	166	-0,09	0,37	1,16
	465	1,22	0,32	62	-0,88	0,32	1,11
	483	1,36	0,38	95	-0,59	0,43	1,16
TOL	423	1,52	0,39	196	-0,09	0,95	0,98
	465	1,35	0,47	100	-0,56	0,71	1,07
	483	1,59	0,39	156	-0,11	0,85	1,29
CHCl <sub>3</sub>	423	1,34	0,30	180	-0,04	0,56	1,19
	465	1,38	0,35	95	-0,34	0,51	1,13
	483	1,41	0,31	76	-0,16	0,48	1,06

<sup>a</sup>valores obtidos pelo ajuste da equação 5.1 às curvas de decaimento ( $\lambda_{exc}$ :400 nm).

O valor médio de  $\tau_1$  nos diferentes solventes analisados é de 1,25 ns em decalina, 1,33 ns em clorofórmio e 1,45 ns em tolueno. Os valores da componente  $\tau_1$  não apresentam variações significativas em função do comprimento de onda de emissão ou do solvente, e podem ser associados à emissão dos segmentos cromofóricos *trans-trans* majoritários. Já os valores da componente  $\tau_2$  são bem mais curtos (46-196 ps) e

apresentam contribuições negativas, o que indica a formação de uma segunda espécie após a excitação das amostras. Nesse caso, a transferência de energia entre os segmentos cromofóricos com isomeria *trans*, os quais são predominantes no polímero, ocorre também para os segmentos contendo isomeria *cis*. A Figura 5.7 ilustra os diferentes isômeros que podem estar presentes na estrutura do PFOPPV.



**Figura 5.7:** Segmentos cromofóricos isômeros do PFOPPV: *trans-trans* (a), *trans-cis* (b) e *cis-cis* (c).

O valor médio do parâmetro  $\gamma$ , o qual é proporcional a  $R_0^3$ , é de 0,804 em tolueno, 0,485 em clorofórmio e 0,307 em decalina. Os valores de  $R_0$  para o PFOPPV, nos três solventes analisados, foram estimados através da sobreposição espectral de absorção e emissão e dos valores de rendimento quântico, utilizando a equação 2.4. Esses valores, juntamente com o parâmetro  $\langle \gamma \rangle$ , estão reportados na Tabela 5.4.



**Tabela 5.4: Rendimento quântico de fluorescência ( $\phi$ ) e raio de Förster do copolímeros PFOPPV em diferentes solventes<sup>a</sup>.**

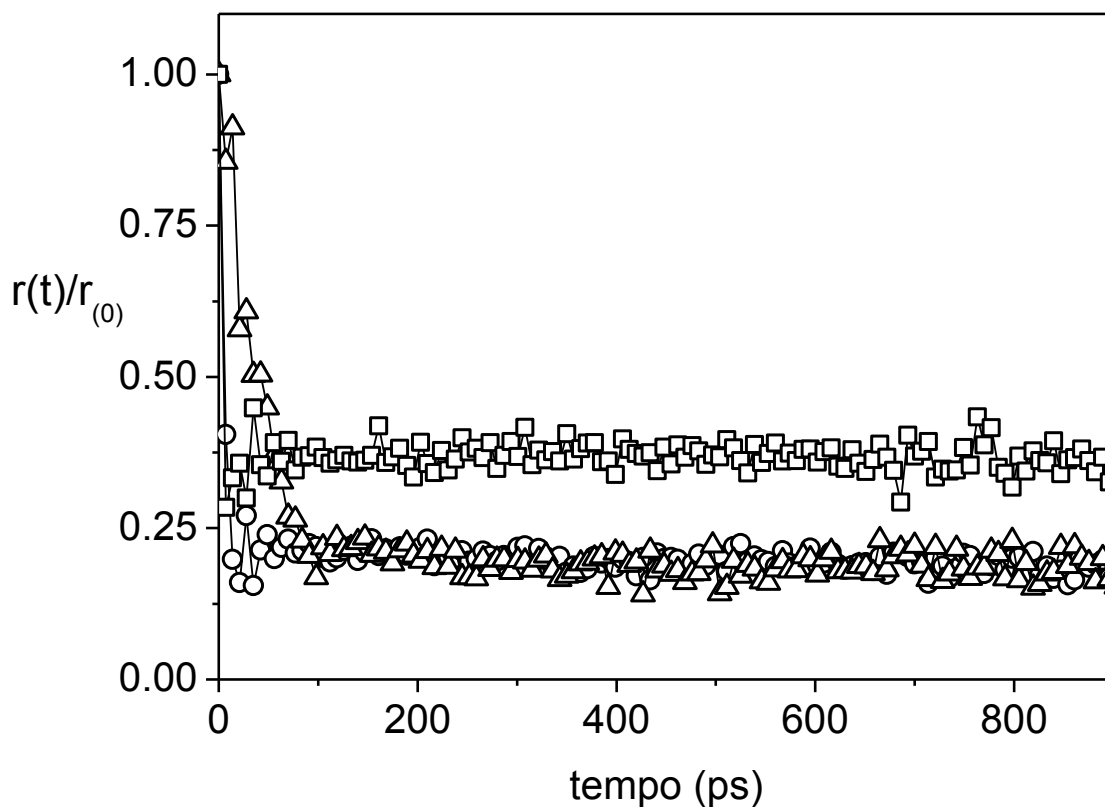
	$\phi$	$J \times 10^{-12} \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$	$R_0 \text{ (Å)}$	$\langle\gamma\rangle$
TOL	0,77	7,41	94	0,80
DEC	0,51	5,09	83	0,37
CHCl <sub>3</sub>	0,36	1,82	67	0,48

<sup>a</sup>J é a integral de sobreposição espectral e  $\langle\gamma\rangle$  é o valor médio do parâmetro obtido na análise dos decaimentos.

Os valores de  $R_0$  e  $\gamma$  indicam que a transferência é mais favorecida em tolueno, e estão em concordância nas medidas feitas em tolueno e em clorofórmio. Entretanto, o parâmetro  $\gamma$  aponta uma eficiência de transferência de energia ressonante menor em decalina em relação ao clorofórmio, o que contrasta com o previsto pelo valor de  $R_0$ . Essa discrepância pode estar relacionada a uma série de fatores, os quais incluem diferenças na conformação das cadeias com o solvente. A solvatação dos segmentos alifáticos da cadeia de PFOPPV pode estar sendo mais eficiente em decalina, uma vez que ambos são apolares e não aromáticos. Isso pode contribuir para que as cadeias de PFOPPV, em decalina, assumam uma conformação mais estendida em relação ao clorofórmio. Esse efeito resultaria numa maior distância de separação entre os cromóforos, diminuindo a concentração de cromóforos no raio de Förster em decalina, o que por sua vez, implica diminuição do valor de  $N_a$  na equação 5.2.

### 5.3.2 Anisotropia de Fluorescência

A relaxação de anisotropia de fluorescência do PFPPV, em diferentes solventes, está representada na Figura 5.8.



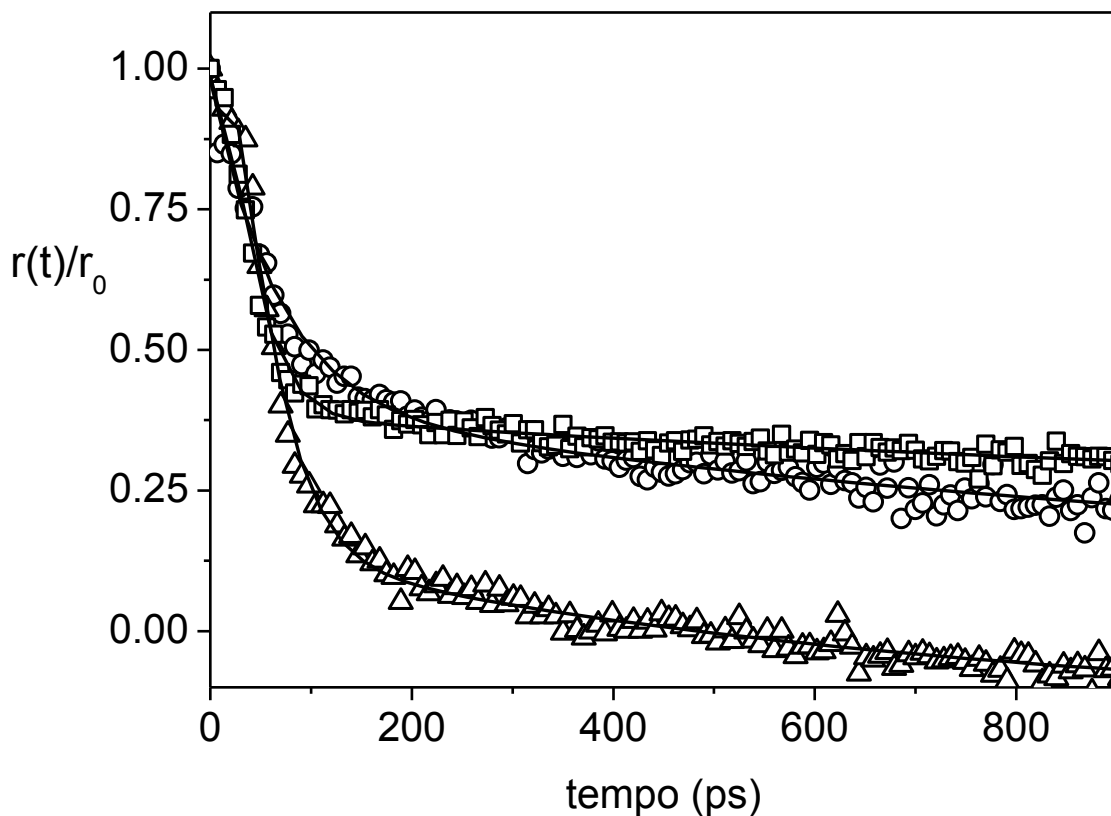
**Figura 5.8:** Decaimento de anisotropia de fluorescência do PFPPV em tolueno (○), decalina (□) e clorofórmio (△).  $\lambda_{exc}$ : 400 nm

Observa-se um decaimento abrupto para valores constantes, mostrando que a relaxação de anisotropia de fluorescência do PFPPV se completa em menos 20 ps, em todos os solventes. As constantes de tempo obtidas através do ajuste das curvas de  $r(t)$  do PFPPV a modelos exponenciais de decaimento ficaram abaixo do limite de resolução da medida. Isso mostra que a condição estacionária entre os isômeros *cis* e *trans*, é

atingida muito rapidamente e que a emissão ocorre sem reorientação significativa no momento dipolar de transição das espécies emissivas.

Estudos a respeito dos processos de migração de energia e relaxação conformacional em polímeros conjugados contendo unidades PPV têm mostrado que ambos os processos são bastante rápidos [88,89]. As relaxações estruturais nesses sistemas são favorecidas em virtude da facilidade de rotação (torção) dos anéis fenila, em torno das ligações simples [90]. Isso pode provocar alterações no tamanho e orientação do momento de transição do segmento conjugado excitado, fazendo com que grande parte da depolarização seja observada na escala de femtossegundo [88,89]. Assim, o decaimento observado no PFPPV é proveniente da emissão de segmentos contendo isômeros *cis* e *trans*, já na condição estacionária.

As medidas de relaxação de anisotropia de fluorescência do PFOPPV estão mostradas na Figura 5.9.



**Figura 5.9:** Decaimento de anisotropia de fluorescência do PFOPPv em tolueno (○), decalina (□) e clorofórmio (△).  $\lambda_{exc}$ :400 nm

O ajuste das curvas de  $r(t)$  do PFOPPv, em todos os solventes, mostrou um comportamento biexponencial de decaimento (Tabela 5.5), indicando a presença de dois processos distintos contribuindo para a relaxação de anisotropia.

**Tabela 5.5: Tempos de relaxação rotacional do PFOPPv em diferentes solventes.**

	$\tau_{a1}$ (ps)	$\tau_{a2}$ (ns)	$R_0$	$d$
DEC	$44 \pm 2$	$2,0 \pm 0,2$	83	45
TOL	$66 \pm 6$	$1,1 \pm 0,3$	94	53
CHCl <sub>3</sub>	$68 \pm 3$	$1,2 \pm 0,1$	67	39

A componente rápida de relaxação ( $\tau_{a1}$ ) aparece na mesma escala de tempo da componente de formação  $\tau_2$  (Tabela 5.3) encontrada nos decaimentos de fluorescência do PFOPPV, e pode ser associada ao processo de migração (e transferência) de energia. Isso mostra que a migração da energia de excitação entre os segmentos cromofóricos acarreta mudança na orientação do momento dipolar de transição da espécie emissiva. Esse resultado é consistente com a estrutura do PFOPPV, na qual os cromóforos estão orientados de forma aleatória ao longo da cadeia, em função da presença dos segmentos espaçadores flexíveis  $-(CH_2)_8-$ . A componente longa ( $\tau_{a2}$ ) representa as relaxações provenientes de movimentos dos segmentos terminais das cadeias poliméricas, os quais ocorrem em tempos mais longos. Esse processo de relaxação, portanto, é controlado por difusão e, conseqüentemente, a viscosidade do solvente afeta a velocidade do processo. Isso pode ser verificado através dos valores de  $\tau_{a2}$  nos diferentes solventes. Em decalina, o meio mais viscoso, a componente  $\tau_{a2}$  é quase duas vezes mais lenta que em tolueno.

Assumindo que a rápida depolarização de fluorescência no PFOPPV decorre da migração de energia entre cromóforos vizinhos com orientação dipolar aleatória, a taxa de transferência de energia  $k_{ET}$  de Förster (equação 2.1) é então equivalente à taxa de migração ( $k_M$ ), e a equação 2.1 pode ser reescrita na seguinte forma:

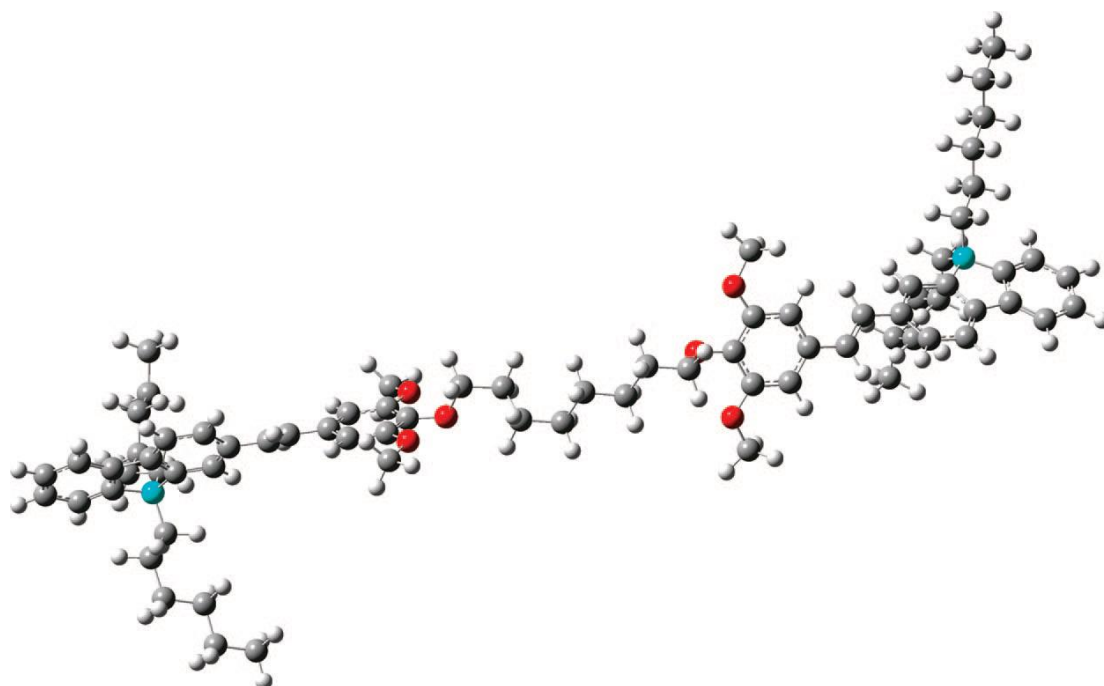
$$k_{ET} = k_M = \frac{1}{\tau_M} = \left(\frac{3}{2} \langle \kappa^2 \rangle\right) \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{d}\right)^6 \quad (5.3)$$

O tempo de migração  $\tau_M$  é dado pela componente rápida de relaxação de anisotropia ( $\tau_{a1}$ ) e o tempo de vida do doador ( $\tau_D$ ) é a constante  $\tau_1$  obtida nos decaimentos de fluorescência (Tabela 5.3) do PFOPPV. A consideração de limite

estático para a cadeia do PFOPPv é de fato adequada, uma vez que a reorientação dipolar mediada por difusão ( $\tau_{a2}$ ), ocorre numa escala de tempo bem mais lenta. Assim, utilizando  $\langle \kappa^2 \rangle = 0,476$ , a equação 5.3 se torna:

$$\frac{\tau_1}{\tau_{a1}} = 0,714 \left( \frac{R_0}{d} \right)^6 \quad (5.4)$$

Utilizando os valores de  $\tau_{a1}$ ,  $\tau_1$  e  $R_0$  (Tabelas 5.3 e 5.5), o valor estimado para  $d$  é de 53 Å em tolueno, 45 Å em decalina e 39 Å em clorofórmio. A distância entre os segmentos cromofóricos foi estimada através de cálculos teóricos, utilizando o método químico-quântico semiempírico AM1, a partir da geometria otimizada do composto modelo ilustrada na Figura 5.10.



**Figura 5.10:** Geometria molecular de um segmento de PFOPPv, contendo duas unidades cromofóricas e uma unidade espaçadora ( $-(\text{CH}_2)_8-$ ), otimizada pelo método químico-quântico AM1.

A distância entre os cromóforos determinada pela simulação, a partir do átomo de carbono central do fluoreno (C9), é de 30 Å. Os valores obtidos para a distância  $d$ , na qual a transferência acarreta depolarização, correspondem a aproximadamente 1,3-1,8 vezes a distância centro a centro entre dois grupos fluoreno na estrutura otimizada do PFOPPV. Esse resultado mostra que um ou dois passos de transferência de energia são suficientes para promover a depolarização do estado inicial de maneira eficiente, como observado nas medidas de relaxação de anisotropia de fluorescência.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

Os copolímeros de fluoreno estudados nesse trabalho apresentaram uma rica dinâmica de estado excitado, mostrando-se sistemas adequados ao estudo dos processos de migração e transferência de energia em polímeros conjugados. Esses processos puderam ser devidamente acompanhados através das técnicas de fluorescência resolvida no tempo e absorção transiente.

A síntese do novo derivado de polifluoreno, PF-BNI, contendo N-(2-benzotiazol)-1,8-naftalimida (BNI) como terminador de cadeia, permitiu o estudo da migração intracadeia de energia no polifluoreno. A emissão de fluorescência do PF-BNI é proveniente de dois estados excitados: singlete ( $S_1$ ) e transferência de carga intracadeia (ICCT). O estado ICCT é formado pela migração do exciton singlete ao longo da cadeia polimérica, a qual foi mostrada por anisotropia de fluorescência resolvida no tempo, ocorrendo entre 12-16 ps. Os transientes de absorção do PF-BNI concordam com essa análise; após a termalização do exciton (em menos de 1ps), foi observada uma rápida depleção do estado-excitado  $S_1$  (16 ps), atribuída à migração do exciton para o ICCT.

A dinâmica de estado excitado do copolímero de conjugação confinada PFOPPV é ditada pela transferência de energia ressonante de Förster. A separação dos segmentos cromofóricos pelos segmentos alifáticos flexíveis  $-(CH_2)_8-$ , viabiliza a ocorrência de



interações dipolo-dipolo entre os cromóforos intercalados, e a energia de excitação é transferida ao longo da cadeia segmentada do PFOPP. A presença de diferentes isômeros nos segmentos cromofóricos é responsável pelos tempos de formação encontrados nos decaimentos. A energia de excitação é transferida entre os segmentos isômeros *trans-trans*, *cis-trans* e *cis-cis*. Em virtude dos segmentos flexíveis  $-(CH_2)_8-$  da cadeia de PFOPP, a orientação dos momentos de transição dos cromóforos acoplados é aleatória, de tal forma que a transferência acarreta a depolarização da emissão fluorescência, a qual ocorre com relativa eficiência após 2 passos de transferência.

Já no copolímero de estrutura totalmente conjugada PFPP, os processos de migração de energia e relaxação conformacional são bem mais rápidos. A relaxação de anisotropia de fluorescência se completa em menos de 20 ps. A dinâmica biexponencial observada nas medidas de decaimento de fluorescência, é atribuída ao tempo de vida médio de segmentos contendo isômeros *trans* e isômeros *cis*, já na condição estacionária.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KRAFT, A.; GRIMSDALE, A.C.; HOLMES, A. B. Electroluminescent conjugated polymers – seeing polymers in a new light. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 37, p. 402-428, 1998.
2. OHNISHI, T.; DOI, S.; TSUCHIDA, Y.; NOGUCHI, T. Light-emitting polymers and their LED devices. **IEEE Transactions of Electron Devices**, v. 44, p. 1253-1257, 1997.
3. TONZOLA, C.J.; ALAM, M.M.; BEAN, B.A.; JENEKHE, S.A. New Soluble n-type conjugated polymers for use as electron transport materials in light-emitting diodes. **Macromolecules**, v. 37, p. 3554-3563, 2004.
4. BUNDGAARD, E.; KREBS, F.C. Low band gap polymers for organic photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, p. 954-985, 2007.
5. CHENG, Y.J.; YANG, S.H.; HSU, C.S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 5868-5923, 2009.
6. ZHANG, G.; LIU, K.; FAN, H.; LI, Y.; ZHAN, X.; LI, Y.; YANG, M. The photovoltaic behaviors of PPV- and PPE- type conjugated polymers featured with diketopyrrolopyrrole (DPP) units. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 199-1995, 2009.
7. SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MacDIARMID, A.G.; CHIANG, C.K.; HEEGER, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of poly(acetylene), (CH)<sub>x</sub>. **Journal of Chemical Society. Chemical Communications**, v. 16, p. 578-580, 1977.
8. BURROUGHES, J.H.; BRADLEY, D.D.C.; BROWN, A.R.; MARKS, R.N.; MACKAY, K.; FRIEND, R.H.; BURNS, P.L.; HOLMES, A.B. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539-541, 1990.
9. GLOGAUER, A. **Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno**. 2004. 123f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2004.

10. HEEGER, A.J. Semiconducting polymers: the third generation. **Chemical Society Reviews**. Disponível em: <[http://www.rsc.org/delivery/ArticleLinking/ArticleLinking.cfm?JournalCode=CS&Year=2010&ManuscriptID=b914956m&Iss=Advance\\_Article](http://www.rsc.org/delivery/ArticleLinking/ArticleLinking.cfm?JournalCode=CS&Year=2010&ManuscriptID=b914956m&Iss=Advance_Article)>. Acesso em: 22 abril 2010.
11. MOLITON, A.; HIORNS, R.C. Review of electronic and optical properties of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polymer International**, v. 53, p. 1397-1412, 2004.
12. YANG, S.G.; OLISHEVSKI, P.; KERTESZ, M. Bandgap calculations for conjugated polymers. **Synthetic Metals**, v. 141, p. 171-177, 2004.
13. POPE, M.; SWENBERG, C.E. **Electronic processes in organic crystals and polymers**. Oxford: Oxford Science Publications, 1999. 1328 p.
14. HEUN, S.; MAHRT, R.F.; GREINER, A.; LEMMER, U.; BASSLER, H.; HALLIDAY, D.A.; BRADLEY, D.D.C.; BURN, P.L.; HOLMES, A.B. Conformational effects in poly(p-phenylene vinylene)s revealed by low temperature site-selective fluorescence. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 5, p. 247-260, 1993.
15. KURTI J.; KUZMANY, H. The physical meaning of the conjugation length in polymers. **Synthetic Metals**, v. 21, p. 95-102, 1987.
16. BÄSSLER, H.; SCHWEITZER, B. Site selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers. **Accounts of Chemical Research**, v. 32, p. 173-182, 1999.
17. SCHWARTZ, B.J.; NGUYEN, T.Q.; WU, J.; TOLBERT, S.H. Intrachain and interchain exciton transport in conjugated polymers: ultrafast studies of energy migration in aligned MEH-PPV/mesoporous silica composites. **Synthetic Metals**, v. 116, p. 35-40, 2001.
18. LUO, Y.; AZIZ, H.; XU, G.; POPOVIC, Z.D. Effect of exciton diffusion on electroluminescence of organic light-emitting devices. **Organic Electronics**, v. 9, p. 1128-1131, 2008.
19. SCHWARTZ, B.J. Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy and interchain interactions. **Annual Reviews of Physical Chemistry**, v. 54, p. 141-172, 2003.

20. KIM, D.Y.; CHO, D.N.; KIM, C.Y. Blue light emitting polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 1089-1139, 2000.
21. AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28 p. 875-962, 2003.
22. SIMAS, E.R.; GEHLEN, M.H.; GLOGAUER, A.; AKCELRUD, L. Excited-state dynamics of polyfluorene derivatives in solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 5054-5059, 2008.
23. BELJONE, D.; POURTOIS, G.; SILVA, C. HENNEBICQ, E.; HERZ, L.M.; SCHOLLES, G.D; SETAYESH, S.; MÜLLEN, K.; BRÈDAS, J.L. Interchain vs intrachain energy transfer in acceptor-capped conjugated polymers. **Proceedings of the National Academy Society**, v. 99, p. 10982-10987, 2002.
24. WESTENHOFF, S.; DANIEL, C.; FRIEND, R.H.; SILVA, C. SUNDTRÖM, V.; YARTSEV, A. Exciton migration in a polythiophene: Probing the spacial and energy domain by line-dipole Förster-type energy transfer. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, p. 094903-8, 2005.
25. MESKERS, S.C.J.; HÜBNER, J.; OESTREICH, M.; BÄSSLER, H. Time-resolved fluorescence studies and monte carlos simulations of relaxations dynamics of photoexcitations in a polyfluorene film. **Chemical Physics Letters**, v. 339, p.223-228, 2001.
26. VALEUR, B. **Molecular fluorescence: Principles and applications**. New York: Willey-VCH, 2001. 399p.
27. LAKOWICZ, J.R. **Principles in fluorescence spectroscopy**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. 901p.
28. RAUSCHER, U.; BÄSSLER, H.; BRADLEY, D.D.C.; HENNECKE, M. Exciton versus band description of the absorption and luminescence spectra in poly(p-phenylenevinylene). **Physical Review B**, v. 42, p. 9830-9836, 1990.
29. SCHEBLYKIN, I.G.; YARTSEV, A.; PULLERITS, T.; GULBINAS, V.; SUNDSTRÖM V. Excited state and charge photogeneration dynamics in conjugated polymers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 6303-6321, 2007.

30. ANESTOPOULOS, D.; FAKIS, M.; PERSEPHONIS, P.; GIANNETAS, V. MIKROYANNIDIS, J. Excitation energy transfer in a cationic water-soluble conjugated co-polymer studied by time resolved anisotropy and fluorescence dynamics. **Chemical Physics Letters**, v. 421, p. 205-209, 2006.
31. SMITH, T.A.; GHIGGINO, K.P. Time-resolved fluorescence studies of energy migration in acenaphthylene-containing polymers. **Polymer International**, v. 55, p. 772-779, 2006.
32. WELLS, N.P.; BOUDOURIS, B.W.; HILLMYER, M.A.; BLANK, D.A. Intramolecular energy relaxation and migration dynamics in poly(3-hexylthiophene). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 15404-15414, 2007.
33. LECLERC, M. Polyfluorenes: twenty years of progress. **Journal of Polymer Science, Part A**, v. 39, p. 2867-2873, 2001.
34. PARK, J.H.; KO, H.C.; KIM, J.H.; LEE, H. Light emitting polyfluorene derivatives with three different structural configurations. **Synthetic Metals**, v. 144, p. 193-199, 2004.
35. RITCHIE, J.; CRAYSTON, J.A.; MARKHAM, J.P.J.; SAMUEL, I.D.H. Effect of *meta*-linkages on the photoluminescence and electroluminescence properties of light-emitting polyfluorene alternating copolymers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 1651-1656, 2006.
36. CHEN, P.; YANG, G.; LIU, T.; LI, T.; WANG, M.; HUANG, W. Optimization of opto-electronic property and device efficiency of polyfluorenes by tuning structure and morphology. **Polymer International**, v. 55, p. 473-490, 2006.
37. LEE, P.I.; HSU, S.L.C. Synthesis and properties of novel electrophosphorescent polymers from quinoline- and pyridine-end-capped polyfluorenes with rhenium(I) chromophores. **Journal of Polymer Science A**, v. 45, p. 1492-1498, 2007.
38. WU, W.C.; LIU, C.L.; CHEN, W.C. Synthesis and characterization of new fluorene-acceptor alternating and random copolymers for light-emitting applications. **Polymer**, v. 47, p. 527-538, 2006.
39. YAMAMOTO, T.; MORITA, A.; MIYAZAKI, Y.; MARUYAMA, T.; WAKAYAMA, H.; ZHOU, Z-H.; NAKAMURA, Y.; KANBARA T. Preparation of  $\pi$ -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(*p*-phenylene), and related polymers using

zerovalent nickel complexes. linear structure and properties of the 7-conjugated polymers. **Macromolecules**, v. 25, p. 1214-1223, 1992.

40. MIYAURA, N.; SUZUKI, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 2457-2483, 1995.

41. YAMAMOTO, T.; WAKABAYASHI, S.; OSAKADA, K. Mechanism of C-C coupling reactions of aromatic halides, promoted by Ni(COD)<sub>2</sub> in the presence of 2,2'-bipyridine and PPh<sub>3</sub>, to give biaryls. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 428, p. 223-237, 1992.

42. DIAS, F.B.; MORGADO, J.; MAÇANITA, A.L.; DA COSTA, F.P.; BURROWS, H.D.; MONKMAN, A.P. Kinetics and thermodynamics of poly(9,9'-dioctylfluorene)  $\beta$ -phase formation in dilute solution. **Macromolecules**, v. 39, p. 5854-5864, 2006.

43. RAHMAN, M.H.; CHEN, C.Y.; LIAO, S.C.; CHEN, H.L.; TSAO, C.S.; CHEN, J.H.; LIAO, J.L.; IVANOV, V.A.; CHEN, S.A. Segmental alignment in the aggregate domains of poly(9,9'-dioctylfluorene) in semidilute solution. **Macromolecules**, v. 40, p. 6572-6578, 2007.

44. BRIGHT, D.L.; Dias, F.B.; GALBRECHT F.; SCHERF, U.; MONKMAN, A.P. The influence of the alkyl-chain length on beta-phase formation in polyfluorenes. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 67-73, 2009.

45. GONG, X.; IYER, P.K.; MOSES, D.; BAZAN G.C.; HEEGER, A.J.; XIAO, S.S. Stabilized blue emission from polyfluorene-based light-emitting diodes: elimination of fluorenone defects. **Advanced Functional Materials**, v. 13, p. 325-330, 2003.

46. ZHOU, X-H.; ZHANG, Y. XIE, Y-Q.; CAO, Y., PEI, J. Effect of fluorenone units on the property of polyfluorene and oligofluorene derivatives: synthesis, structure-properties relationship, and electroluminescence. **Macromolecules**, v. 39, p. 3830-3840, 2006.

47. SU, H-J.; WU, F-I.; TSENG, Y-H.; SHU, C-F. Color tuning of a Light emitting polymer: polyfluorene-containing pendant amino-substituted distyrylarylene units. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p. 1209-1216, 2005.

48. MARTÍN, E.; WEIGAND, R. A correlation between redox potentials and photophysical behaviour of compounds with intramolecular charge transfer: application to N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives. **Chemical Physics Letters**, v. 288, p. 52-58, 1998.
49. MAGALHÃES, J.L.; PEREIRA, R.V.; TRIBONI, E.R.; BERCI FILHO, P.; GEHLEN, M.H.; NART, F.C. Solvent effect on the photophysical properties of 4-phenoxy-*N*-methyl-1,8-naphthalimide **Journal of Photochemistry and Photobiology, Part A**, v. 183, p. 165-170, 2006.
50. KUCHERYAVY, P.; LI, G.; VYAS, S.; HADAD, C.; GLUSAC, K.D. Electronic properties of 4-substituted naphthalimides. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 11, p. 6453-6461, 2009.
51. LEE, J.F.; HSU, S.L.C. Green polymer-light-emitting-diodes based on polyfluorenes containing N-aryl-1,8-naphthalimide and 1,8-naphthoilene-arylimidazole derivatives as color tuner. **Polymer**, v. 50, p. 5668-5674, 2009.
52. LEE, P.I.; HSU, S.L.C.; LEE, R.F. White-light-emitting diodes from single polymer systems based on polyfluorene copolymers end-capped with a dye. **Polymer**, v. 48, p. 110-115, 2007.
53. CAO, J.; ZHOU, Q.; CHENG, Y.; GENG, Y.; WANG, L.; MA, D.; JING, X.; WANG F. Polyfluorene containing 1,8-naphthalimide dye as endcapping groups. **Synthetic Metals**, v. 152, p. 237-240, 2005.
54. MEI, C.; TU, G.; ZHOU, Q.; CHENG, Y.; XIE, Z.; MA, D.; GENG, Y.; WANG, L.; Green electroluminescent polyfluorenes containing 1,8-naphthalimide moieties as color tuner. **Polymer**, v. 47, p. 4976-4984, 2006.
55. MYKROYANNIDIS, J. A.; BARBERIS, V.P. New highly luminescent cationic polyelectrolytes based on poly(phenylenevinylene-*alt*-fluorenevinylene) or poly(fluorenevinylene) derivatives and their neutral precursors. **Journal of Polymer Science A**, v. 45, p. 1481-1491, 2007.
56. CHEN, Y.; ARAKI, Y.; DOYLE, J.; STREVEN, A.; ITO, O.; BLAU, W.J. Synthesis, characterization and optoelectronic properties of a novel polyfluorene/poly(*p*-phenylenevinylene) copolymer. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 1661-1666, 2005.

57. RATHNAYAKE, H.P.; CIRPAN, A.; LAHTI, P.M.; KARASZ, F.E. Optimizing LED properties of 2,7-bis(phenylethenyl)fluorenes. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 560-566, 2006.
58. JIN, S.H.; KIM, M.Y.; KOO, D.S.; KIM, Y.I.; PARK, S.H.; LEE, K.; GAL, Y.S. Synthesis and properties of poly(fluorene-*alt*-cyanophenylenevinylene)-based alternating copolymer for light-emitting diodes. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 3299-3307, 2004.
59. KARASZ, F.E.; SOKOLIK, I.; YANG, Z. A soluble blue light emitting polymer. **Macromolecules**, v. 26, p. 1188-1190, 1993.
60. MARYANOFF, B.E.; REITZ, A.B. The Wittig olefination reaction and modifications involving phosphoryl-stabilized carbanions. Stereochemistry, mechanism, and selected synthetic aspects. **Chemical Reviews**, v. 89, p. 863-927, 1989.
61. NAKAYA, K-I; FUNABIKI, K.; MARAMATSU, H.; SHIBATA, K.; MATSUI M.; N-Aryl-1,8-naphthalimides as highly sensitive fluorescent labeling reagents for carnitine. **Dyes and Pigments**, v. 43, p. 235-239, 1999.
62. AHN, C.; CAMPBELL, R.F.; FELDMAN K.S. Zinc acetate as a catalyst for *di*- and *tri* imide formation from 1,8-naphthalic anhydride and aromatic polyamides. **Bulletin of Korean Chemical Society**, v. 18, p. 441-442, 1997.
63. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. New York: John Wiley, 2000. 426p.
64. ASAOKA, S.; TAKEDA, M.; IYODA, T.; COOK, A.R.; MILLER, J.R. Electron and hole transfer to trap groups at the end os polyfluorenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 11912-11920, 2008.
65. PEREIRA, R.V.; FERREIRA, A.P.G.; GEHLEN M.H. Excited-state intramolecular charge transfer in 9-aminoacridine derivative. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 5978-5983, 2005.
66. PEREIRA, R.V.; GEHLEN M.H. Photoinduced intramolecular charge transfer in 9-aminoacridinium derivatives assisted by intramolecular H-bond. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 7539-7546, 2006.



67. BANTHIA, S.; SAMANTA A. Influence of structure on the unusual spectral behavior of 4-dialkylamino-1,8-naphthalimide. **Chemistry Letters**, v. 34, p. 722-723, 2005.
68. MARTIN, E.; WEIGAND, R.; PARDO A. Solvent dependence of the inhibition of intramolecular charge-transfer in N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as dye lasers. **Journal of Luminescence**, v. 68, p. 157-164, 1996.
69. SAHA, S.; SAMANTA A. Influence of the structure of the amino group and polarity of the medium on the photophysical behavior of 4-amino-1,8-naphthalimide derivatives. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, p. 4763-4771, 2002.
70. KITTS, C.C.; VANDEN BOUT D.A. Influence of solvent quality on the chain morphology in solutions of poly(9,9'-dioctylfluorene). **Polymer**, v. 48, p. 2322-2330, 2007.
71. WINFIELD, J.M.; VAN VOOREN, A.; PARK, M.J.; HWANG, D.H.; CORNIL, J.; KIM, J.S.; FRIEND, R.H. Charge-transfer character of excitons in poly[2,7-(9,9-n-octylfluorene)<sub>(1-x)</sub>-co-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)<sub>(x)</sub>]. **Journal of Chemical Physics**, v. 131, p. 035104-5, 2009.
72. HAYASHI, S.; INAGI, S.; FUCHIGAMI, T. Synthesis of 9-substituted fluorene copolymers via chemical and electrochemical polymer reaction and their optoelectronic properties. **Macromolecules**, v. 42, p. 3755-3760, 2009.
73. HINTSCHICH, S. I.; ROTHE, C.; KING, S. M.; CLARK, S. J.; MONKMAN, A. P. The complex excited-state behavior of a polyspirobifluorene derivative: the role of spiroconjugation and mixed charge transfer character on excited-state stabilization and radiative lifetime. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p. 16300-16306, 2008.
74. DIAS, F.B.; MAÇANITA, A.L.; DE MELO, J.S.; BURROWS, H.D., GUNTNER, R.; SCHERF, U.; MONKMAN, A.P. Picosecond conformational relaxation of singlet excited polyfluorene in solution. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, p. 7119-7126, 2003.
75. VAUGHAN, H.L.; DIAS, F.M.B.; MONKMAN, A.P. An investigation into the excitation migration in polyfluorene solutions via temperature dependent fluorescence anisotropy. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, p. 014902-7, 2005.

76. YEOW, E.K.L.; GHIGGINO, K.P.; REEK, J.N.H.; CROSSLEY, M.J.; BOSMAN, A.W.; SCHENNING, A.P.H.J.; MEIJER, E.W. The dynamics of electronic energy transfer in novel multiporphyrin functionalized dendrimers: a time-resolved fluorescence anisotropy study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 2596-2606, 2000.

77. GRAGE, M.M-L.; WOOD, P.W.; RUSECKAS, A.; PULLERITS, T.; MITCHEL, W.; BURN, P.L.; SAMUEL, I.D.W.; SUNDSTRÖM, V. Conformational disorder and energy migration in MEH-PPV with partially broken conjugation. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, p. 7644-7650, 2003.

78. WASSERBER, D.; DUDEK, S.P.; MESKERS S.C.J.; JANSSEN, R.A.J. Comparison of the chain length dependence of the singlet- and triplet-excited states of oligofluorenes. **Chemical Physics Letters**, v. 411, p. 273-277, 2005.

79. MONKMAN, A.; ROTHE, C.; KING, S.; DIAS, F. Polyfluorene photophysics. **Advances in Polymer Science**, v. 212, p. 187-225, 2008.

80. DIAS, F.B.; MAITI, M.; HINTSCHICH, S.I.; MONKMAN, A.P. Intramolecular fluorescence quenching in luminescent copolymers containing fluorenone and fluorene units: a direct measurement of intrachain exciton hopping rate. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, p. 54904-549, 2005.

81. DIAS, F.B.; KNAAPILA, M.; MONKMAN, A.P.; BURROWS, H.D. Fast and slow time regimes of fluorescence quenching in conjugated polyfluorene-fluorenone random copolymers: the role of exciton hopping and Dexter transfer along the polymer backbone. **Macromolecules**, v. 39, p.1598-16, 2006.

82. MYKROYANNIDIS, J.A.; YU, Y.J.; LEE, S.H.; JIN, J.I. Poly(fluorenevinylene) derivatives by Heck coupling: Synthesis, photophysics and electroluminescence. **Journal of Polymer Science A**, v. 44, p. 4494-4507, 2006.

83. BABUDRI, F.; FARINOLA, G.M.; NASO, F. Synthesis of conjugated oligomers and polymers: the organometallic way. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 11-34, 2004.

84. CHI, C.; IM, C.; WEGNER, G. Lifetime determination of fluorescence and phosphorescence of a series of oligofluorenes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, p. 024907-7, 2006.

85. OLIVEIRA, H.P.M.; GEHLEN, M.H. Time-resolved fluorescence of cationic dyes covalently bound to poly(methacrylic acid) in rigid media. **Journal of Luminescence**, v. 121, p. 544-552, 2006.
86. FELORZABIHI, N.; FROIMOWICZ, P.; HALEY, J.C.; BARDAJEE, G.R.; LI, B.; BOVERO, E.; VAN VEGGEL, F.C.J.M.; WINNIK, M.A. Determination of the Förster distance in polymer films by fluorescence decay for donor dyes with a nonexponential decay profile. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 2262-2272, 2009.
87. BARDAJEE, G.R.; VANCAEYZEELE, C.; HALEY, J.C.; LI, A.Y.; VANNIK, M.A. Synthesis, characterization, and energy transfer studies of dye-labeled poly(butyl methacrylate) latex particles prepared by miniemulsion polymerization. **Polymer**, v. 48, p. 5839-5849, 2007.
88. RUSECKAS, A.; WOOD, P.; SAMUEL, I.D.W.; WEBSTER, G.R.; MITCHELL, W.J.; BURN, P.L.; SUNDSTRÖM, V. Ultrafast depolarization of the fluorescence in a conjugated polymer. **Physical Review B**, v. 72, p. 115214-5, 2005.
89. RUSECKAS, A.; SAMUEL, I.D.W. Exciton self-trapping in MEH-PPV films studied by ultrafast emission depolarization. **Physica Status Solid C**, v. 3, p. 263-266, 2006.
90. TRAIIPHOL, R.; SRIKHIRIN, T.; KERDCHAROEN, T.; OSOTCHAN, T.; SCHARNAGL, N.; WILLUMEIT, R. Influences of local polymer-solvent  $\pi$ - $\pi$  interaction on dynamics of phenyl ring rotation and its role on photophysics of conjugated polymer. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 478-487, 2007.