

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA

Karine Cristina Carrilho Weber dos Santos Klider

***Preparação e Caracterização de Materiais Orgânicos com
Potencial Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos***

PONTA GROSSA

2010

KARINE CRISTINA CARRILHO WEBER DOS SANTOS KLIDER

***Preparação e Caracterização de Materiais Orgânicos com
Potencial Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da UEPG como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Jacqueline A. Marques

PONTA GROSSA

2010

K65p

Klider, Karine Cristina Camilho Weber dos Santos

Preparação e Caracterização de Materiais Orgânicos com
Potencial Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos. / Karine
Cristina Carrilho Weber dos Santos Klider. Ponta Grossa, 2010.
138f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade
Estadual de Ponta Grossa .

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

Co-orientadora : Profa. Dra. Jacqueline A. Marques

1. PPV. 2. Eletropolimerização. 3. Copolímeros. 4. Síntese
Orgânica. 5. Corantes Orgânicos. 6. Dispositivos fotovoltaicos.
I. Garcia, Jarem Raul . II. Marques, Jacqueline A. III. T

CDD: 547

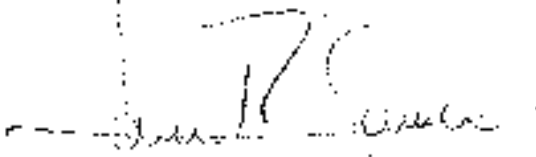
TERMO DE APROVAÇÃO

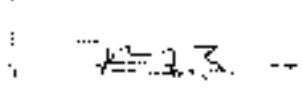
KARINE CRISTINA CARRILHO WEBER DOS SANTOS KLIDER

**"PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ORGÂNICOS COM
POTENCIAL APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS."**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
Departamento de Química/UEPG/PR


Prof. Dr. Mauro Roberto Fernandes
Departamento de Físico-Química/IQSC/USP/SP


Prof.ª Dr.ª Barbara Celina Fiorin
Departamento de Química/UEPG/PR

Ponta Grossa, 04 de março de 2010.

Dedico este trabalho ao meu marido

Peterson, meu filho ***João Miguel***

*E aos meus pais, **Rubens** e **Carol**.*

AGRADECIMENTOS

- ❖ Ao Professor Dr. Jarem R. Garcia, que me acolheu desde a iniciação científica e sempre foi um grande exemplo de professor e orientador.
- ❖ Aos meus pais, que me deram educação, amor, carinho e são para mim os maiores exemplos de um casal que se apóia e faz tudo pela família.
- ❖ Ao Peterson, pelo companheirismo, compreensão, parceria e amizade que me fez seguir em frente com confiança e determinação.
- ❖ Ao meu colega Fábio que sempre me ajudou neste projeto e a quem tenho como um grande amigo.
- ❖ Às professoras Dr^{as} Karen e Cristiana, que coordenam com grande responsabilidade e sabedoria este programa de mestrado.
- ❖ Aos Doutores Mauro e Sylvana, do Instituto de Química da USP de São Carlos, e ao professor Luís, do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG, pelas análises espectroscópicas de FTIR e RMN H^1 presentes neste trabalho.
- ❖ À professora Bárbara pelas excelentes dicas que com certeza fizeram diferença na realização de algumas etapas do projeto.
- ❖ Aos colegas de laboratório, pelas conversas e distrações.
- ❖ A todos que cuidaram do João Miguel na minha ausência: Vó Maria, Gabriele, Matheus, Rosa, Eugênia, Lislaine, Luciana, Iolanda, Edson, Carol e Rubens. Serei sempre grata.
- ❖ Ao João Miguel, pelo seu amor incondicional que me faz seguir em frente e por sempre entender a minha ausência.
- ❖ A CAPES, pela bolsa concedida.
- ❖ A Deus.

"Não sabendo que era impossível, ele foi lá e fez".

(Jean Cocteau, artista francês)

RESUMO

O trabalho apresentado nesta dissertação de mestrado descreve o desenvolvimento de uma rota sintética para a obtenção de um composto contendo um anel aromático e a ele ligados duas metilas dibromadas, um grupo CN, e um corante. O corante em questão é a Rodamina B, e o produto final é um monômero que, ao ser polimerizado por via eletroquímica, forma um *polímero eletroluminescente* com aplicação em células solares. Foram então descritas as preparações e as caracterizações de uma série de compostos orgânicos. Alguns compostos intermediários foram preparados após a realização de várias etapas de síntese até se obter a melhor metodologia. A caracterização destes compostos foi realizada por meio de medidas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN H^1).

Outra parte deste trabalho descreve a preparação via eletroquímica de um copolímero solúvel e a sua caracterização. O copolímero formado consiste na mistura do poli(2-metóxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno) (MB-PPV) com o poli(2,5-diciano-*p*-fenilenovinileno) (DCN-PPV) em diferentes proporções. O copolímero, assim como o polímero MB-PPV, foram sintetizados eletroquimicamente, sendo que o processo de transferência de carga que ocorre durante sua formação foi estudado por meio de medidas de voltametria cíclica e de cronoamperometria. As caracterizações foram realizadas por medidas de FTIR, de espectroscopia de absorção no UV-Visível e por medidas de emissão e excitação de fluorescência.

Palavras-chave: PPV, Eletropolimerização, Copolímeros, Síntese Orgânica, Corantes Orgânicos e Dispositivos fotovoltaicos.

ABSTRACT

The introduced work on this dissertation discussion presented in this master's degree dissertation describes the development of a synthetic route to obtain a compound that contains an aromatic ring and connected to it two dibromide methyl groups, a CN group and a dye. The dye used at this work was the Rhodamine B, and the final product consists on a monomer that when gets polymerized, by electrochemical route, produces a luminescent polymer to solar cell application. It was described the preparation and the characterization of a series of organic compounds. Some intermediary compounds were prepared after the realization of a lot of steps of synthesis to finally approach the best methodology. The compounds characterization were performed by means of infrared spectroscopic (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopic measurements (RMN H^1).

Another part of this work describes a soluble copolymer preparation by electrochemical route and its characterization. The prepared copolymer consists on the soluble form of a mixture of poly(2-methoxy-5-bromo-*p*-phenylenevinylene) (MB-PPV) and poly(2,5-dicyano-*p*-phenylenevinylene) DCN-PPV at different proportion. The copolymer DCN-PPV/MB-PPV and the polymer MB-PPV were synthesized by electrochemical route and the charges transfer process were studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry measurements. These copolymers were characterized by FTIR and UV-VISIBLE absorption spectroscopy and by measurements of fluorescence.

Keywords: PPV, Electropolymerization, Copolymers, Organic Synthesis, Organic Dyes and Photovoltaic Devices.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Televisor OLED marca Sony, modelo XEL-1.....	6
Figura 2.	Estrutura do poli(<i>p</i> -fenilenovinileno) ou PPV.....	9
Figura 3.	estrutura do poliacetileno.....	10
Figura 4.	Diagrama dos níveis de Energia da distribuição eletrônica em: a)isolantes; b)semi-condutores; c)condutores.....	12
Figura 5.	Calendário eletrônico funcionando a partir da energia gerada por uma célula solar.....	16
Figura 6.	Esquema básico de uma célula fotovoltaica em funcionamento.....	17
Figura 7.	Exemplo do funcionamento de um dispositivo <i>dye-cell</i>	18
Figura 8.	Ilustração da transferência de elétrons no dispositivo fotovoltaico.....	19
Figura 9.	Estruturas moleculares dos corantes Z907 e C219.....	21
Figura 10.	Estruturas das moléculas MEH_PPV e Alaranjado de acridina.....	23
Figura 11.	Esquema do dispositivo fotovoltaico a ser montado.....	24
Figura 12.	Ilustração do caminho a ser percorrido pelo elétron no dispositivo fotovoltaico a ser montado em funcionamento.....	25
Figura 13.	Esquema do método de Wessling para a síntese do PPV.....	28
Figura 14.	Esquema de uma célula eletroquímica.....	29
Figura 15.	Diferentes formas da estrutura de formação de copolímeros: em bloco, alternado, e randômico.....	31
Figura 16.	Estrutura da Fluoresceína.....	32
Figura 17.	Equilíbrio da fluoresceína com a variação do pH: a) pH<1cátion univalente; b) pH 3 neutra na forma de lactona; c) pH 5-6 ânion univalente; d) pH >8 forma bivalente.....	33
Figura 18.	Estrutura da Rodamina B.....	35
Figura 19.	Estruturas dos derivados da Rodamina: a) 6G e b) 101.....	35
Figura 20.	Estruturas de ressonância de ataques <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> em substituições eletrofílicas com grupo ativador, onde “E” é um eletrófilo qualquer.....	39
Figura 21.	Esquema básico de uma reação de alcenos com NBS.....	41
Figura 22.	Mecanismo de uma reação de alcenos com NBS.....	42
Figura 23.	Energias de dissociação das ligações C-H em alcenos.....	42
Figura 24.	Conversão do cicloexeno em dienos por dehidrohalogenação em meio básico.....	43
Figura 25.	Esquema da rota sintética elaborada.....	49
Figura 26.	Esquema da síntese do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	50
Figura 27.	Esquema da síntese do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	51
Figura 28.	Esquema da síntese do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.....	52
Figura 29.	Esquema da reação para a síntese da 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	54
Figura 30.	Esquema da adição de um grupo metil éster à fluoresceína.....	55
Figura 31.	Esquema da síntese do ácido acetilsalicílico.....	56
Figura 32.	Esquema da síntese do cloreto de metil éster fluoresceína.....	57
Figura 33.	Esquema da reação da Rodamina B com Cloreto de tionila.....	58
Figura 34.	Esquema da reação do cloreto de Rodamina B com a 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	59
Figura 35.	Formação de um grupo com carga negativa (ativador <i>orto-para</i> mais forte que o fenol).....	60
Figura 36.	Espectro de FTIR do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	61
Figura 37.	Espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	62
Figura 38.	Mecanismo da reação de obtenção do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	65
Figura 39.	Espectro de FTIR do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	66

Figura 40.	Espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	67
Figura 41.	Mecanismo da reação de formação da 2,5-bis(dibromometil)-4-hidroxibenzonitrila.....	69
Figura 42.	Espectro de FTIR da 2,5-bis(dibromometil)-4-hidroxibenzonitrila.....	70
Figura 43.	Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidroxibenzonitrila.....	72
Figura 44.	Espectro de FTIR da 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	73
Figura 45.	Espectro de RMN H^1 da 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	74
Figura 46.	Espectro de RMN H^1 a) da 1-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzeno e b) ampliado na região do deslocamento químico de hidrogênios aromáticos.....	76
Figura 47.	Espectros de FTIR da Fluoresceína e das Metil éster fluoresceína 1 e 2.....	78
Figura 48.	Espectro de FTIR da fluoresceína e do sal sódico de fluoresceína.....	79
Figura 49.	Espectros de RMN H^1 : a) da fluoresceína; b) ampliado 6 a 8 ppm.....	80
Figura 50.	Fluoresceína em seu formato de sal sódico.....	82
Figura 51.	Espectros de RMN H^1 : a) Metil éster fluoresceína 1; b) Metil éster fluoresceína 1 ampliado de 8,4 a 6,0 ppm; c) Metil éster fluoresceína 2 e d) Metil éster fluoresceína 2 ampliado de 6,3 a 8,3 ppm.....	83
Figura 52.	Espectro de FTIR do cloreto de metil éster fluoresceína.....	85
Figura 53.	Espectros de FTIR: a) do cloreto de Rodamina; b) da Rodamina B.....	88
Figura 54.	Estrutura da Rodamina B ligada à 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	90
Figura 55.	Espectro de FTIR da Rodamina ligada a 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	91
Figura 56.	Estrutura da Rodamina B mostrando a existência do impedimento estérico dependendo da rotação do ácido carboxílico.....	92
Figura 57.	Estruturas moleculares do MB-PPV e do DCN-PPV.....	97
Figura 58.	Célula eletroquímica utilizada na preparação do copolímero MB-PPV/DCN-PPV.....	99
Figura 59.	Perfil de corrente em função do tempo para a obtenção de a) copolímero MB-PPV/DCN-PPV com proporção de 7:3 em massa de composto de partida em solução e b) MB-PPV, em poço de mercúrio.....	103
Figura 60.	Espectros de Infravermelho obtidos para a fração solúvel do MB-PPV (obtida a -1,8 V vs. Ag/Ag ⁺) e para as frações solúvel e insolúvel do cop-MB-PPV/DCN-PPV (obtidas a -2,0 V vs. Ag/Ag ⁺).....	105
Figura 61.	Voltamogramas cíclicos dos filmes dos polímeros, obtidos a partir da fração solúvel do MB-PPV (preparado a -1,8 V vs. Ag/Ag ⁺) e da fração solúvel do cop-MB-PPV/DCN-PPV (preparado a -2,0 V vs. Ag/Ag ⁺).....	109
Figura 62.	Espectros de Absorção no UV-visível obtidos a partir das frações solúveis do a) cop-MB-PPV/DCN-PPV preparado a -2,0 V (vs. Ag/Ag ⁺), com concentração de 80 e de 3,2 mg L ⁻¹ e do b) MB-PPV preparado a -1,8 V (vs. Ag/Ag ⁺), com concentração de 80 e de 3,2 mg L ⁻¹ ; dissolvidos em clorofórmio.....	111
Figura 63.	Espectros de emissão de fluorescência obtidos a partir das frações solúveis do a) cop-MB-PPV/DCN-PPV preparado a -2,0 V (vs. Ag/Ag ⁺), com concentração de 3,2 mg L ⁻¹ e do b) MB-PPV preparado a -1,8 V (vs. Ag/Ag ⁺), com concentração de 3,2 mg L ⁻¹ ; em diferentes comprimentos de onda de excitação, dissolvidos em clorofórmio.....	112
Figura 64.	Espectros de emissão de fluorescência obtidos a partir das frações solúveis do a) cop-MB-PPV/DCN-PPV preparado a -2,0 V (vs. Ag/Ag ⁺), com concentração de 3,2 mg L ⁻¹ e do b) MB-PPV preparado a -1,8 V (vs. Ag/Ag ⁺), com concentração de 3,2 mg L ⁻¹ ; em diferentes comprimentos de onda de excitação, dissolvidos em clorofórmio.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Exemplos de fontes renováveis de energia e o tipo de energia produzida.....	4
Tabela 2.	Tipos de Dispositivos, propriedades exploradas e usos de polímeros condutores.....	5
Tabela 3.	Bandas encontradas no espectro de FTIR do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	62
Tabela 4.	Picos encontrados no espectro de RMN ¹ H referentes ao 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	63
Tabela 5.	Bandas encontradas no espectro de FTIR do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	66
Tabela 6.	Picos encontrados no espectro de RMN ¹ H do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	67
Tabela 7.	Bandas encontradas no espectro de FTIR do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.....	70
Tabela 8.	Bandas encontradas no espectro de FTIR da 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	73
Tabela 9.	Picos encontrados no espectro de RMN H ¹ da 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	75
Tabela 10.	Picos encontrados no espectro de RMN H ¹ do 1-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzeno.....	76
Tabela 11.	Valores das bandas encontradas para as acetil fluoresceínas 1 e 2.....	78
Tabela 12.	Picos encontrados no espectro de RMN H ¹ da Fluoresceína.....	81
Tabela 13.	Picos encontrados no espectro de RMN H ¹ : a) da Metil éster fluoresceína 1 e b) da Metil éster fluoresceína 2.....	84
Tabela 14.	Valores das bandas encontradas no espectro de FTIR do cloreto de metil éster fluoresceína.....	87
Tabela 15.	Valores das bandas encontradas no espectro de FTIR do produto da reação do cloreto de Rodamina com o 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	91
Tabela 16.	Atribuições para as Principais Bandas Observadas no Espectro de Infravermelho do MB-PPV e do copolímero cop-MB-PPV/DCN-PPV....	107

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

Br ₂	Bromo molecular
CCl ₄	Tetracloroeto de Carbono
CHCl ₃	Clorofórmio
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
Cl ₂	Cloro Molecular
CN	Grupo Ciano
CN-PPVs	Ciano poli(<i>p</i> -fenilenos vinilenos)
CuCN	Cianeto Cuproso
DCN-PPV	Diciano poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)
DMF	Dimetilformamida
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-Acétic
eV	Elétron Volt
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier ("Fourier Transform Infrared Spectroscopy")
FTO	Óxido de Estanho dopado com fluoreno ("Fluorine-doped Tin Oxide")
Gap	Banda de Energia Proibida
Hg	Mercúrio
HOMO	Orbital Molecular de Maior Energia Ocupado ("High Occupied Molecular Orbital")
I ₂	Iodo Molecular
ITO	Óxido de Estanho e Índio ("Indium Tin Oxide")
LCD	Monitor de Cristal Líquido ("liquid crystal display")
LEDs	Diodo Emissores de Luz
LUMO	Orbital Molecular de menor Energia Ocupado ("Low Unoccupied Molecular Orbital")
mA	mili Ampére
ms	mili segundo
MB-PPV	poli(2-metoxi-5-bromo- <i>p</i> -fenilenovinileno)
mg	Miligrama
MgSO ₄	Sulfato de Magnésio Anidro
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
nm	Nanômetro
OH	Grupo Hidroxila
OLEDs	Diodo Orgânico Emissor de Luz ("Organic Light-Emitting Diodes")
PA	Para análise – pureza elevada
PPV	Poli- <i>p</i> -fenilenovinileno ("poly- <i>p</i> -phenylenevinylene")
RMN H ¹	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton
TiO ₂	Óxido de Titânio
Uv-Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES.....	vi
APRESENTAÇÃO.....	1
 CAPÍTULO 1	
1- INTRODUÇÃO.....	4
2- POLÍMEROS CONJUGADOS.....	7
2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS COM APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES.....	8
2.1.1 Propriedades dos polímeros conjugados.....	10
2.1.2 Condução dos polímeros conjugados.....	13
2.1.3 Grupos substituintes de anéis aromáticos.....	14
3- CÉLULAS SOLARES E DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	15
3.1 EXEMPLOS DE <i>DYE CELLS</i>	20
3.1.1 Dispositivo contendo um corante fotossensível apresentado um conjunto ordenado e conjugado de Etilenodioxítiofeno e Dietilenosilol.....	21
3.1.2 O estudo das propriedades óticas e eletrônicas de filmes finos baseados em poli [2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno] dopado com o corante Alaranjado de Acridina ou Acridine Orange.....	22
3.1.3 Dispositivo fotovoltaico orgânico de derivado de PPV contendo CN e corante na cadeia polimérica.....	24
4- SÍNTESE DO PPV E DE COPOLÍMEROS.....	26
4.1 SÍNTESE QUÍMICA DO PPV.....	26
4.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO PPV.....	28
4.3 SÍNTESE DE COPOLÍMEROS.....	30
5- CORANTES ORGÂNICOS.....	31
5.1 JUNÇÃO ENTRE POLÍMEROS CONJUGADOS E CORANTES ORGÂNICOS.....	36
6- REAÇÕES ORGÂNICAS.....	37
6.1 EFEITO DOS SUBSTITUINTES SOBRE A REATIVIDADE E ORIENTAÇÃO.....	38
6.2 HALOGENAÇÃO DA CADEIA LATERAL.....	40

7- MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO.....	43
7.1 RECRISTALIZAÇÃO.....	43
7.2 EXTRAÇÃO COM SOLVENTES QUIMICAMENTE ATIVOS.....	44
7.3 AGENTES SECANTES.....	45

8- ANÁLISE DO PRODUTO.....	45
-----------------------------------	-----------

CAPÍTULO 2

1- INTRODUÇÃO.....	47
2- PARTE EXPERIMENTAL.....	50
2.1 REAÇÕES REFERENTES À PRIMEIRA ETAPA.....	50
2.1.1 Obtenção do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	50
2.1.2 Obtenção do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	51
2.1.3 Obtenção do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.....	52
2.1.4 Obtenção da 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	54
2.2 REAÇÕES REFERENTES À SEGUNDA ETAPA.....	55
2.2.1 Síntese da Metil éster Fluoresceína.....	55
2.2.2 Síntese do Cloreto de Fluoresceína.....	57
2.2.3 Síntese do Cloreto de rodamina.....	58
2.2.4 Reação do cloreto de rodamina B com a 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	59
2.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	59
3- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
3.1 REAÇÕES REFERENTES À PRIMEIRA ETAPA.....	60
3.1.1 Caracterização do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	60
3.1.2 Caracterização do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	64
3.1.3 Caracterização da 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.....	68
3.1.4 Caracterização da 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila...	72
3.2 REAÇÕES REFERENTES À SEGUNDA ETAPA.....	77
3.2.1 Caracterização da Metil éster Fluoresceína.....	77
3.2.2 Caracterização do Cloreto de Metil éster Fluoresceína.....	85
3.2.3 Caracterização do Cloreto de Rodamina.....	87
3.2.4 Caracterização do produto obtido pela reação do cloreto de rodamina B com a 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	90
3.3 REAÇÕES REFERENTES A TERCEIRA E QUARTA ETAPAS.....	93

CAPÍTULO 3

1- INTRODUÇÃO.....	96
2- PARTE EXPERIMENTAL.....	98
2.1 COPOLÍMERO MB-PPV/DCN-PPV.....	98
2.2 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS.....	100
2.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	101

3-	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	101
	3.1 COPOLÍMERO MB-PPV/DCN-PPV.....	102
	3.1.1 Preparação do Copolímero em Poço de Mercúrio (Hg).....	102
	3.1.2 Caracterização dos Polímeros Obtidos por Espectroscopia no Infravermelho.....	105
	3.1.3 Caracterização dos Polímeros Obtidos por Voltametria Cíclica...	108
	3.1.4 Caracterização dos Polímeros Obtidos por Espectroscopia de UV-Visível e de Fluorescência.....	110
 CAPÍTULO 4		
	CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	115
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho tem por objetivo descrever métodos de preparação de diferentes compostos orgânicos cuja estrutura apresenta características condutoras para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Além da capacidade de condução, estes compostos necessitam também de ser solúveis, apresentar eficiência quântica e serem capazes de formar filmes finos.

Para melhor descrever as sínteses de tais compostos orgânicos, este trabalho foi dividido em quatro capítulos.

O primeiro capítulo é uma introdução teórica sobre polímeros condutores, suas características e suas diferentes formas de síntese, sobre dispositivos fotovoltaicos, e também sobre os procedimentos utilizados tanto nas sínteses orgânicas dos monômeros e dos polímeros, quanto nas suas caracterizações.

O segundo capítulo do trabalho diz respeito ao desenvolvimento da rota sintética de um polímero derivado do PPV contendo grupos CN e corante orgânico em sua cadeia polimérica. Para descrever tal rota, esta seção do trabalho contém uma parte experimental na qual se encontra descrita toda a trajetória para a síntese do monômero. Nos resultados e discussões são apresentados os espectros de FTIR e RMN de ^1H dos produtos obtidos em cada etapa do trabalho.

No terceiro capítulo descreve-se a polimerização de um copolímero de MB-PPV e de DCN-PPV, sendo que ambos os monômeros já haviam sido obtidos anteriormente. O copolímero MB-PPV/DCN-PPV foi produzido pela rota eletroquímica, utilizando uma poça de mercúrio como eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica do tipo copo. Filmes em substrato de FTO do copolímero em

questão também foram preparados. O copolímero foi obtido nas formas solúvel e insolúvel, e foram caracterizados por FTIR, RMN H^1 , UV-Vis e Fluorescência.

O quarto, e último, capítulo é composto pelas conclusões das diferentes seções do trabalho e pelas perspectivas futuras com relação à continuação das mesmas.

Capítulo 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 – INTRODUÇÃO

Recentes discussões sobre a preservação do meio ambiente e desenvolvimento sustentável tem se tornado frequentes e cada vez mais comuns entre as pessoas. A necessidade de se desenvolver fontes de energia renovável, seja para automóveis ou para aparelhos de uso domésticos, são temas discutidos desde o ensino fundamental da educação das novas gerações.¹

Reuniões internacionais que discutem as mudanças climáticas do planeta como a 15ª Conferência sobre o Clima da ONU realizada em dezembro de 2009 na cidade de Copenhague, Dinamarca, ressaltam a importância da preocupação mundial quanto ao aquecimento global.

Com estas preocupações em foco, pesquisas dos mais variados tipos têm por objetivo desenvolver o fornecimento de energia a partir de fontes naturais capazes de se regenerar (energia renovável). Na Tabela 1 encontram-se exemplos de fontes renováveis de energia e o tipo de energia produzida.

Tabela 1: Exemplos de fontes renováveis de energia e o tipo de energia produzida.

Fonte renovável	Tipo de energia produzida
Sol	Energia Solar
Vento	Energia Eólica
Rios e correntes de água doce	Energia Hidráulica
Mares e oceanos	Energia Maremotriz
Matéria Orgânica	Biomassa e Biocombustível
Vapor d`água	Energia por produção do Hidrogênio

A produção de energia renovável a partir de matéria orgânica para produção de biocombustível é bastante pesquisada no Brasil, já que é um país de clima tropical, o que possibilita o plantio de espécies capazes de produzir tal energia. As pesquisas que utilizam o sol e o vento como fontes de energia renováveis têm mais enfoque no exterior.¹

Neste trabalho, pretende-se sintetizar polímeros com propriedades condutoras para serem aplicados em dispositivos fotovoltaicos, ou seja, dispositivos capazes de converter a luz solar em energia elétrica.

Pesquisas com polímeros *condutores*, como é chamada a classe de polímeros com características semicondutoras, são bastante comuns na França, Japão e principalmente nos Estados Unidos. Grande parte dessas pesquisas é voltada para aplicações em células solares e OLED's. Na Tabela 2, são citados alguns tipos de dispositivos e suas aplicações que utilizam polímeros condutores.^{1,2}

Tabela 2: Tipos de dispositivos, propriedades exploradas e usos de polímeros condutores.²

Dispositivo	Propriedade Explorada	Aplicação
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos eletrônicos	Variação de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
OLED's	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas
Fotovoltaico "Células solares"	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia

Nos grandes centros de pesquisas, a tecnologia aplicada aos OLED's, "organic light-emitting diode", já esta bem avançada, presente não apenas em telas de telefones celulares ou aparelhos musicais, como também presente em telas de televisão. Em 2007 a Sony apresentou a primeira televisão de OLED comercial do mundo. Esse tipo de aparelho é mais fino que os aparelhos LCD por não necessitarem de luz de fundo, pois os materiais OLED emitem luz própria quando a corrente elétrica é aplicada.³



Figura 1: Televisor OLED marca Sony, modelo XEL-1. ³

A Figura 1 mostra o televisor OLED da marca Sony modelo XEL-1 com uma tela de 11 polegadas que tem apenas 3 milímetros de espessura. A Sony diz que a XEL-1 tem 30 mil horas de vida, o que significa que o consumidor poderá assistir oito horas de TV ao dia, por 10 anos. A TV começou a ser vendida em dezembro de 2008, no Japão, pelo equivalente a 1.740,00 dólares.³

As pesquisas com polímeros condutores, cuja aplicação está direcionada a células solares, ainda necessitam de um maior avanço, principalmente no que se refere ao aumento da eficiência e durabilidade das células.

Neste capítulo, serão discutidas alternativas estudadas recentemente por pesquisadores de se aumentar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos de outros polímeros e também do PPV.

2 – POLÍMEROS CONJUGADOS

A partir da década de 70, uma nova classe de polímeros foi apresentada à sociedade. Com a descoberta, pelos cientistas Shirakawa e Ikeda, de que o *poliacetileno* apresentaria a propriedade de conduzir corrente elétrica de maneira similar a dos metais, alguns polímeros deixaram de ser vistos apenas como materiais isolantes e passaram a ser classificados como *polímeros condutores*.⁴

Até a década de 60, acreditava-se que os polímeros fossem materiais apenas isolantes, divididos em três classes: termoplásticos (plásticos), termorrígidos (termofixos) e elastômeros (borrachas).

Em 1963, os pesquisadores Helfrich e Schneider descobriram certa luminescência em cristais de antraceno, sendo um dos primeiros relatos de eletroluminescência em material orgânico. Porém, por características físicas das moléculas (infusíveis e insolúveis), os primeiros polímeros conjugados, ou condutores, estudados, não desenvolveram um valor tecnológico significativo.⁵

Quando o poliacetileno passou a ser produzido diretamente a partir do acetileno, através de filmes diretamente auto-suportados, o interesse nessa nova classe de polímeros começou a aumentar. Em 1977, Shirakawa, juntamente com Heeger e MacDiarmid, realizou uma dopagem no poliacetileno com I_2 , Cl_2 e Br_2 , produzindo filmes dourados e com taxas de elevadas em até doze graus de

magnitude quando comparado ao poliacetileno não dopado. Com esta experiência, os três cientistas receberam o Prêmio Nobel em Química do ano 2000.⁴

2.1– POLÍMEROS CONJUGADOS COM APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

O estudo envolvendo células solares orgânicas ou OSC's (*organic solar cells*) tem crescido rapidamente nos últimos 20 anos, desde que, em 1985, C. W. Tang desenvolveu um dispositivo fotovoltaico orgânico de duas fases.⁶

Em seu dispositivo, Tang utilizou como eletrodos um substrato de vidro contendo ITO como ânodo e prata (Ag) como cátodo. O material orgânico do interior do dispositivo foi uma camada de ftalocianeto de cobre (CuPc) e uma camada de derivado tetracarboxílico de Perileno (PV).⁶

Após todos os estudos voltamétricos, Tang concluiu ter construído um dispositivo de PCE, que é o valor indicativo do poder de conversão da energia recebida da luz solar em eletricidade, de 0,95%. O valor do PCE atingido em seu dispositivo foi um dos maiores relatados para células solares orgânicas até então.⁶

A partir daí, pesquisas utilizando material orgânico para a construção de células solares passaram a ser mais frequentes. O que torna os materiais orgânicos tão atrativos para a utilização em tais dispositivos são as vantagens que apresentam, como a disponibilidade de matéria-prima barata acompanhada de um processo de síntese relativamente fácil, possibilidade de baixas tensões de operação, capacidade de “moldar” o dispositivo em diferentes formas e tamanhos (flexibilidade e processabilidade), e a possibilidade de absorver luz em todo o espectro visível.^{7,8}

Apesar de todas as vantagens citadas, os OSC`s ainda têm sua aplicação limitada devido a problemas relacionados com baixa eficiência e estabilidade. Por esta razão, a procura de materiais que contornem tal problema ainda é alvo de pesquisas.^{7,8}

Um dos polímeros de grande interesse em aplicação tanto como dispositivos emissores de luz como em dispositivos fotovoltaicos é o **PPV** (cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 2) ou poli(*p*-fenilenovinileno) e seus derivados.

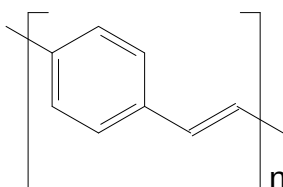


Figura 2: Estrutura do poli(*p*-fenilenovinileno) ou PPV

Os estudos com PPV iniciaram-se em 1989 na Universidade de Cambridge, com a observação da emissão de uma luz amarelo – esverdeado quando depositado entre um par de eletrodos. Este foi o primeiro relato da utilização de um polímero orgânico como OLED.⁹

Desde sua utilização como OLED, o PPV tem sido alvo de pesquisas não apenas como material emissor de luz, mas também como material absorvedor de luz, devido ao seu grande potencial condutor.

Por apresentarem bons valores de condutividade elétrica e boas propriedades eletroluminescentes os polímeros da classe do PPV estão entre os polímeros mais estudados, formando uma área de pesquisa interdisciplinar que envolve o conhecimento de três grandes ciências: matemática, química e física.^{8,10}

Apesar de suas muitas vantagens, o PPV, assim como outros polímeros utilizados para o mesmo fim, ainda apresenta problemas de baixa eficiência e estabilidade.⁸

Por isso um dos objetivos do trabalho é sintetizar um polímero da classe do PPV que contenha em sua cadeia grupos ligados de maneira que contornem os problemas citados, como o grupo CN que já foi estudado por J. R. Garcia, em sua tese de Doutorado, USP – São Carlos.⁸

2.1.1 – Propriedades dos polímeros conjugados

Os polímeros denominados como condutores, ou conjugados, são materiais que diferem dos polímeros isolantes por possuírem em sua estrutura molecular um tipo de ligação que lhes proporcionam a capacidade de condução elétrica.

A característica que todos os polímeros conjugados possuem em comum é o fato de a sua estrutura ser constituída de um longo sistema π conjugado. Este sistema pode ser definido como ligações químicas, entre os átomos de carbono, alternadas entre simples (ligações σ) e duplas (ligações σ e π) ao longo de toda a cadeia polimérica.^{8,11,12}

Para ilustrar o sistema π conjugado mencionado, observa-se a Figura 3 que corresponde à estrutura do poliacetileno, a estrutura mais simples de um polímero conjugado.

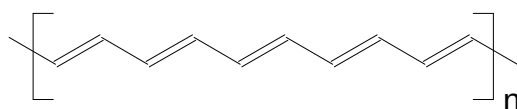


Figura 3: Estrutura do poliacetileno.

Na estrutura do poliacetileno, pode-se observar a alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica. Este tipo de ligações entre os carbonos faz com que o poliacetileno, e os outros polímeros conjugados, apresentem ressonância, onde o par de elétrons pode transitar entre as ligações dos carbonos.

A presença de ligações múltiplas em uma molécula resulta na redução física do espaço da mesma, aumentando a interação entre os átomos presentes. Essa interação gerada pela maior proximidade entre os átomos permite a formação de uma nuvem eletrônica ao seu redor, o que confere à molécula em questão uma certa condutividade.^{13,14}

Devido à cadeia polimérica normalmente ser longa, é formada uma interação entre os orbitais π ligantes (orbitais ocupados por elétrons) e π^* anti-ligantes (orbitais desocupados) dando origem a *Bandas de energia*, sendo elas a Banda de Valência e a Banda de Condução.⁸

A Banda de Valência é originada dos orbitais π ligantes que contém todos os estados eletrônicos ocupados. A Banda de Condução é conhecida como a banda originada dos orbitais π antiligantes, sendo a primeira banda desocupada.⁸

Assim, uma lacuna de energia conhecida por *band gap* (E_g) é formada no espaço entre as bandas de energia. Para melhor ilustrar os níveis de energia da distribuição eletrônica dos semicondutores e comparar com condutores, observa-se o diagrama da Figura 4.

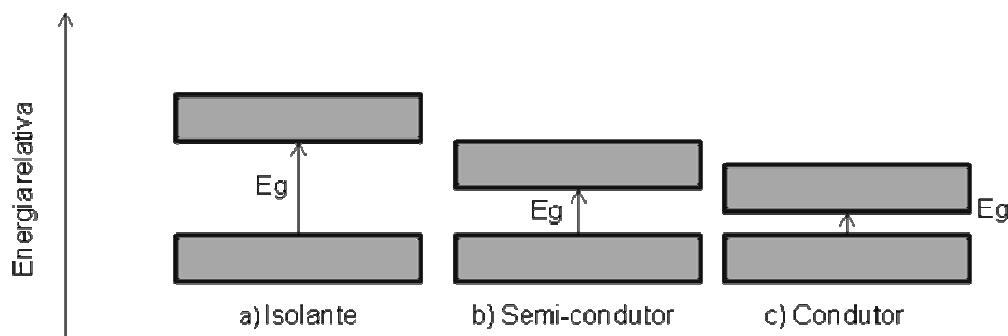


Figura 4: Diagrama dos níveis de Energia da distribuição eletrônica em: a)isolantes; b)semi-condutores; c)condutores.

Os valores que diferenciam os materiais isolantes dos semicondutores, e estes dos condutores, é o valor da lacuna de energia (eV) entre as bandas. Quando o valor da lacuna é superior a 4 eV, o material é considerado um isolante. Quando o valor for inferior a 4 eV o material pode ser considerado um semicondutor. Quando este valor for infinitamente baixo, ou quando não se consegue distinguir a banda de valência da banda de condução (as bandas se encontram sobrepostas), o material é um condutor.^{14,15}

Percebe-se, portanto, que quanto menor a diferença de energia entre as bandas, melhor condutor é o material. Para os polímeros condutores, os valores da energia do gap normalmente se encontram na faixa de 1,4 a 3,3 eV, ou seja, são considerados materiais semicondutores. Estes valores, que correspondem aos comprimentos de luz de 890 a 370 nm, estão dentro da faixa de luz visível. Isto quer dizer que, ao se controlar a energia do gap do polímero, podem-se construir polímeros de cores distintas.¹⁶

2.1.2 – Condução dos polímeros conjugados

Os polímeros conjugados, por possuírem uma distribuição eletrônica como a apresentada, têm uma propriedade muito importante, que é absorver fótons com energia na região do UV-Vis. Quando uma luz incide no polímero com energia maior que E_g , os elétrons presentes na banda de valência são excitados e então migram para a banda de condução.

Normalmente, o elétron excitado que se encontra na banda de condução pode retornar à banda de valência (quando houver espaço disponível) emitindo um fóton de luz, que corresponde à energia da lacuna entre as bandas, ou seja, E_g .⁸

Em polímeros conjugados, entretanto, a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução gera uma redistribuição eletrônica do polímero, causando uma relaxação da cadeia polimérica. Por esta razão, a energia do fóton emitido no retorno do elétron tem energia menor que E_g . Como consequência, a radiação é emitida em maiores valores de comprimento de onda em comparação a radiação absorvida.⁸

Como foi visto anteriormente, pode-se controlar a energia do fóton emitida pela excitação de um polímero podendo este emitir luz em diferentes cores. Isto é possível ao se controlar dois parâmetros, que são as posições dos limites das bandas. O limite de mais alta energia da banda de valência ocupada é conhecido como **HOMO** (do inglês “*higher occupied molecular orbital*”), e o de mais baixa energia da banda de condução desocupada é conhecida como **LUMO** (do inglês “*lower unoccupied molecular orbital*”).⁸

Tais limites diminuem a lacuna entre as bandas, diminuindo o valor de E_g , possibilitando a obtenção de materiais que possam emitir em maiores comprimentos de onda, cuja radiação pode cobrir todo o espectro visível visando à aplicação em dispositivos emissores de luz.

Quando se tem como meta a aplicação desses materiais em dispositivos fotovoltaicos que absorvem luz, o objetivo é aumentar a capacidade de absorção de radiação. Desta maneira, uma menor energia do *gap* também é desejada pelos polímeros utilizados.

Os níveis de energia HOMO e LUMO, que conferem as propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados, podem ser moduladas de muitas maneiras. A adição de substituintes laterais, doadores e/ou receptores de elétrons, à cadeia polimérica é a mais comum delas.⁸

2.1.3 – Grupos substituintes em anéis aromáticos

Como foi visto anteriormente, compostos cujos átomos de carbono estão ligados entre si com alternâncias de ligações simples e duplas, podem possuir certa capacidade de condução, os semicondutores.

Assim como o PPV, a maior parte dos polímeros conjugados estudados para absorver luz são compostos aromáticos, já que poucos compostos alifáticos são fluorescentes. Maiores valores de rendimento quântico são também encontrados em compostos aromáticos.

Polímeros da classe do PPV já foram muito estudados por diversos pesquisadores que concluíram que dispositivos contendo apenas o polímero na

forma do PPV não apresentam a eficiência esperada, além de ter sua síntese mais dificultada.

A adição de grupos laterais π -doadores ou π -aceptores à cadeia polimérica do PPV e de outros polímeros tem a capacidade de estabilizar os níveis de energia HOMO e LUMO. Estes substituintes laterais funcionam injetando ou retirando elétrons de maneira controlada à cadeia. No caso do PPV os grupos que melhor estabilizam os níveis de energia HOMO e LUMO são π -aceptores de elétrons, como o grupo ciano (CN).⁸

A adição de átomos pesados também pode influenciar na fluorescência, tanto no aumento como na diminuição da mesma, dependendo do composto aromático na qual o átomo é adicionado.¹⁷

Nos dois capítulos que se seguem neste trabalho, os diferentes polímeros estudados contêm o grupo CN em sua estrutura, estando sempre ligado ao anel aromático. O capítulo 2 reporta a metodologia utilizada para sua adição ao anel e o capítulo 3 utiliza o monômero derivado do PPV já com os grupos CN conectados.

3 – CÉLULAS SOLARES E DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Dispositivos baseados em corantes foto-excitáveis, mais conhecidos por *dye-cells*, capazes de injetar elétrons na banda de condução de semicondutores, tem atraído grande interesse devido ao seu potencial em converter luz solar em energia elétrica a baixos custos.¹⁸



Figura 5: Calendário eletrônico funcionando a partir da energia gerada por uma célula solar.¹⁸

A Figura 5 representa um aparelho eletrônico funcionando a partir da energia gerada por uma célula solar.¹⁸

A Energia Solar Fotovoltaica é a energia obtida através da conversão direta da luz em eletricidade (Efeito Fotovoltaico). O efeito fotovoltaico foi relatado por Edmond Becquerel, em 1839 quando este produziu uma corrente elétrica ao expor à luz dois eletrodos de prata num eletrólito. É definido como o aparecimento de uma diferença de potencial nos extremos de uma estrutura de material semicondutor, produzida pela absorção da luz. A célula fotovoltaica é a unidade fundamental do processo de conversão e é composta basicamente por dois semicondutores, sendo um deles do tipo N (material dopado de modo que sobreem elétrons na estrutura) e outro do tipo P (material dopado de modo que falem elétrons na estrutura – “buracos”). A união desses dois tipos de materiais resulta em um elemento que pode ser chamado de Junção PN. Neste novo elemento, quando é irradiado com luz cujos fótons tenham energias que excedam a energia do intervalo entre as bandas de valência e condução (E_g), haverá uma movimentação de elétrons, que por sua vez, deve proporcionar a formação de lacunas positivas, sendo os elétrons promovidos da banda de valência para a banda de condução. Os

elétrons adicionais na banda de condução deixam a região N (mais negativa), recombinando-se com as lacunas positivas na região P.^{19,20}

Se as duas regiões forem conectadas através de um circuito externo, um fluxo de elétrons poderá fluir da região do tipo N para o tipo P gerando, então, a corrente elétrica. Tal dispositivo funciona como uma bateria, gerando eletricidade a partir da luz solar. O esquema de funcionamento de uma célula solar pode ser visto na Figura 6, que mostra um exemplo de célula fotovoltaica de silício:

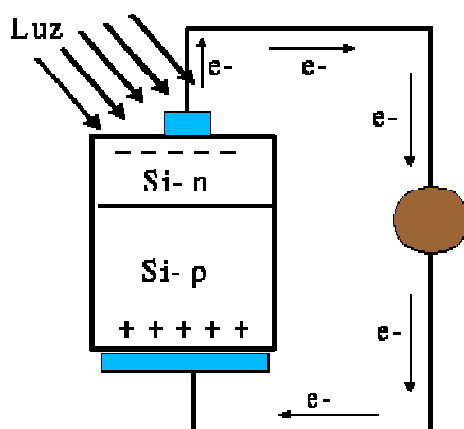


Figura 6: Esquema básico de uma célula fotovoltaica em funcionamento.

O esquema apresentado ajuda a entender o funcionamento de um dispositivo que trabalha como uma célula solar inorgânica. Porém, o dispositivo de interesse para este trabalho, a partir de material orgânico, difere em alguns aspectos.

Um exemplo é o dispositivo mostrado esquematicamente na Figura 7. Este dispositivo foi preparado por Wang *et al*, e trata-se de um filme nanocristalino de TiO_2 (esferas de cor cinza) ligado a um corante de rutênio fotossensível (moléculas vermelhas) com eletrólito em gel contendo o polímero dopado com $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$ (linhas de cor marrom) que se encontram penetrados nos poros do filme.²¹

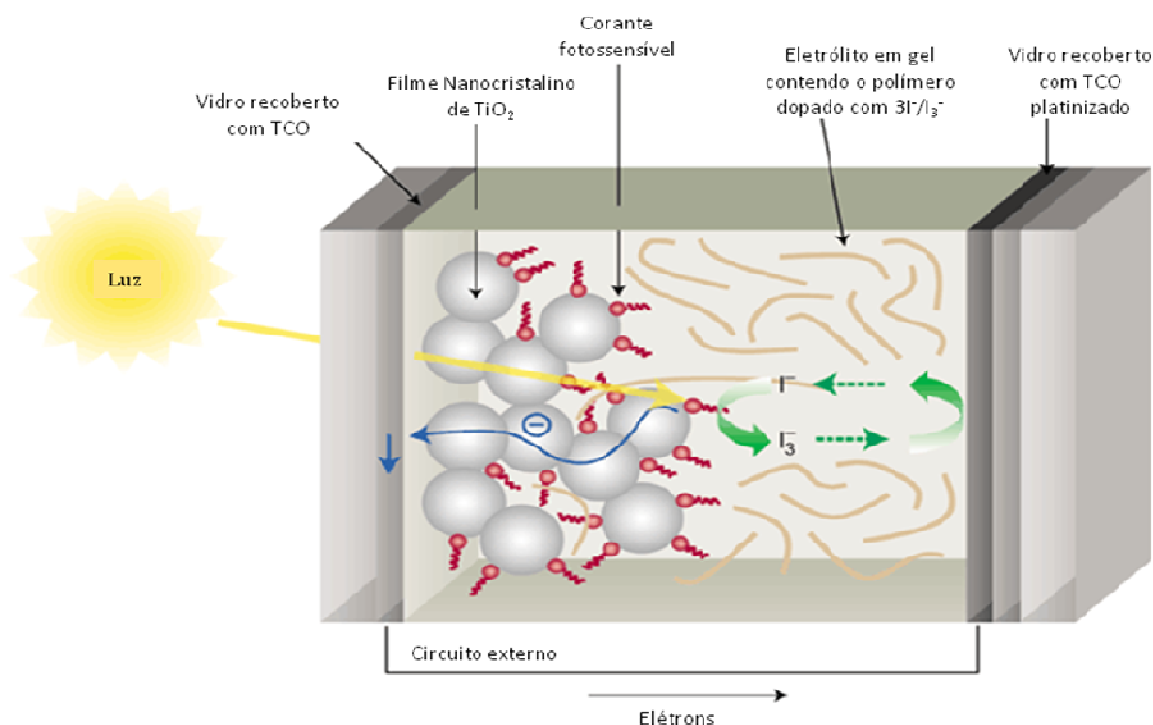


Figura 7: Exemplo do funcionamento de um dispositivo *dye-cell*.²¹

O sistema é montado entre dois eletrodos do tipo óxido condutor transparente de titânio (TCO). O princípio do funcionamento dessas células solares se baseia na excitação e separação das cargas da interface TiO_2 /corante/eletrolito pela incidência de fótons de luz. O corante fotossensível absorve o fóton incidido, se excitado e transferindo o elétron excitado para a superfície condutora formada pelo filme nanocristalino de TiO_2 . O elétron passa para o eletrodo de TCO e flui para o eletrodo de TCO platinizado através de um circuito externo, criando assim a corrente elétrica. Ao encontrar o eletrólito o elétron é absorvido pelo I_3^- que se transforma em I^- . O corante oxidado é subsequentemente regenerado pelos átomos de Iodo negativamente carregados, completando assim o ciclo. A diferença de potencial criada entre os dois eletrodos ligados através de um circuito externo gera a corrente elétrica que pode ser aproveitada para acionar aparelhos elétricos.^{21,22}

O dispositivo montado por Wang obteve um PCE de 6% e uma boa estabilidade a altas temperaturas (80°C).

O termo PCE (*power conversion efficiency*) é usado para indicar a eficiência com que o dispositivo converte luz em energia elétrica. Ou seja, o comprimento de luz incidido no polímero é medido e a partir deste valor, sabe-se a quantidade de corrente elétrica a ser produzida. Mede-se então a quantidade de corrente que foi realmente produzida e calcula-se a eficiência da célula.

A Figura 8 mostra um esquema simples exemplificando os processos de transferência de elétrons que acontece no funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos.

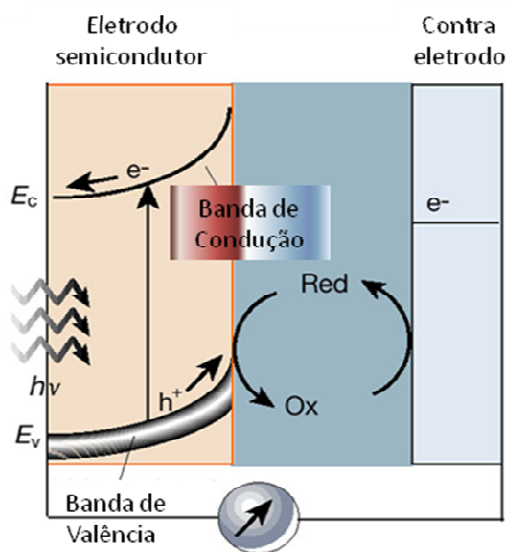


Figura 8: Ilustração da transferência de elétrons no dispositivo fotovoltaico.²²

De forma resumida, o que acontece em um dispositivo fotovoltaico, como se observa na Figura 8, é a excitação do elétron do eletrodo semicondutor ao absorver o fóton de luz incidido ($h\nu$), passando da Banda de valência para a Banda de condução do eletrodo. Através de um circuito externo, o elétron excitado é levado

ao contra-eletródo no qual é utilizado, pela camada ativa do dispositivo, em uma reação REDOX que “regenera” o semicondutor que foi anteriormente excitado.

A energia elétrica que o dispositivo produz é captada pelo circuito externo que carrega o elétron. Assim, se o semicondutor está continuamente absorvendo fótons, o dispositivo está produzindo energia elétrica. Porém sua durabilidade ainda é um desafio a ser superado.

A fabricação de dispositivos do tipo *dye-cell*'s apresenta inúmeras dificuldades o que limita largamente o seu uso para produção de eletricidade em escala industrial. O grande desafio tecnológico deste tipo de dispositivo é não somente fabricá-los a baixos custos, mas que possam exibir um alto poder de conversão de luz, ou PCE e estabilidade para operar por um longo período de tempo.²²

As células orgânicas não metálicas produzidas mais recentemente possuem PCE em média de 7%, um valor ainda considerado baixo para esta tecnologia alcançar uma escala maior de produção que a escala laboratorial.²³

3.1 – EXEMPLOS DE *DYE CELLS*

Para demonstrar exemplos de dye cells estudados recentemente, dois artigos foram reportados, como também o dispositivo que se pretende montar neste trabalho. O primeiro artigo é referente à construção de células solares utilizando um novo corante e o segundo se refere à ligação de um corante ao polímero MEH-PPV, também para a utilização em dispositivos fotovoltaicos.

3.1.1 – Dispositivo contendo um corante fotossensível apresentando um conjunto ordenado e conjugado de Etilenodioxítiofeno e Dietilenosilol

No trabalho desenvolvido por W. Zeng *et. al.*, um novo corante foi sintetizado a fim de substituir o corante de rutênio, chamado de Z907, que o grupo produzia anteriormente. Este novo corante, denominado C219, tem sua estrutura, como a estrutura do corante Z907, representada na Figura 9:²⁴

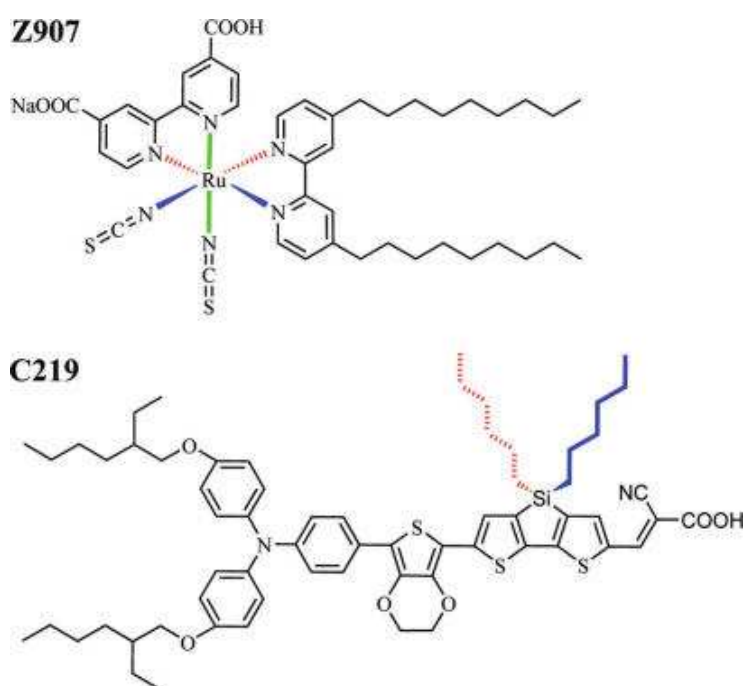


Figura 9: Estruturas moleculares dos corantes Z907 e C219.²⁴

Uma característica que distingue este cromóforo anfifílico é a presença de um espaço contendo um grupo p-conjugado à parte, separando o grupo lipofílico trifenilamino alcóxi-substituído (doador de elétrons) do grupo hidrofílico ácido cianoacrílico (aceptor de elétrons). Uma unidade de 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT) é conectada ao grupo doador de elétrons para aumentar a energia do nível HOMO, enquanto que uma unidade dietilenosilol dihexil-substituído (DTS), é conectada ao grupo acceptor a fim de diminuir a energia do nível LUMO.²⁴

Para a completa síntese da molécula C219, uma serie de reações químicas foram necessárias. Todas elas são encontradas em detalhes, assim como os resultados obtidos pelas reações e as propriedades do dispositivo montado , no artigo de W. Zeng.²⁴

O dispositivo montado pelo grupo de Zeng consiste de um eletrodo de partículas de titânio na forma de filme sobre um substrato de FTO como ânodo. O eletrodo é então submerso em uma solução contendo o corante C219 sintetizado. Após secar, ao eletrodo contendo o corante foi unido um eletrodo de FTO platinizado termicamente como cátodo. A parte interna do eletrodo foi preenchida com um eletrólito líquido usando vácuo.²⁴

Este dispositivo apresentou ao final da pesquisa, um PCE de 10 – 10,3%, enquanto que o dispositivo que era antes montado com o corante Z907, contendo rutênio, alcançava um PCE de até 9,3%.²⁴

3.1.2 – O estudo das propriedades óticas e eletrônicas de filmes finos baseados em poli [2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-*p*-fenilenovinileno] dopado com o corante Alaranjado de Acridina.

Este trabalho, realizado por S. Kazim *et. al.*, diz respeito à adição do corante Alaranjado de Acridina (AO) ao polímero MEH-PPV. Suas estruturas são observadas na Figura 10.²⁵

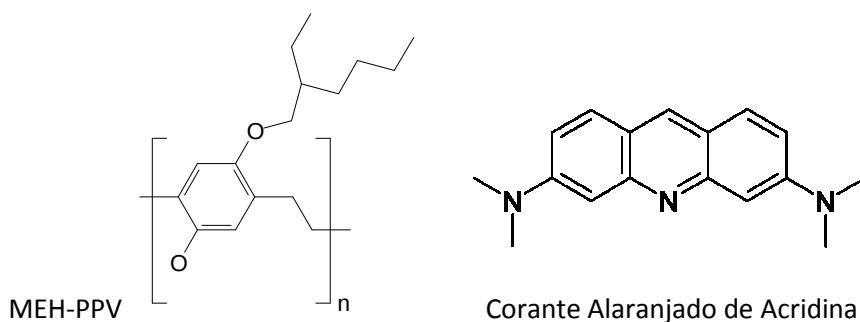


Figura 10: Estruturas das moléculas MEH_PPV e Alaranjado de acridina.

O grupo de estudo escolheu a utilização do derivado de PPV devido à sua boa solubilidade, estabilidade no meio ambiente, estabilidade térmica a temperaturas acima de 400° C, facilidade no controle da condutividade e produção de alta quantia do polímero a baixos custos.²⁵

O MEH-PPV possui um band gap de 2,1 eV e é conhecido pela alta energia de seu nível HOMO (5,3 eV) e pela baixa energia de seu nível LUMO (3,2 eV). Para alcançar uma boa separação das cargas normalmente se adicionam, através da dopagem, grupos orgânicos aceptores de elétrons.²⁵

Os polímeros foram dopados através de dissolução em metanol e acetato de n-butila, utilizando diferentes razões de MEH-PPV e AO, preparando assim polímeros dopados com diferentes concentrações. Obtiveram então o MPV-AO com corante nas concentrações $0,66 \times 10^{-6}$, $1,32 \times 10^{-6}$, $1,98 \times 10^{-6}$ e $2,65 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹.²⁵

Os filmes foram fabricados pelo método spin-coating de um substrato de vidro contendo ITO em soluções contendo os diferentes MPV-AO preparados.²⁵

De acordo com as análises realizadas pelo grupo, a adição do corante ao MEH-PPV aumentou em duas vezes a sua magnitude quando comparado ao

MEH-PPV sem dopantes. O aumento da condutividade foi proporcional ao aumento da quantidade de corante adicionado ao polímero.²⁵

A construção do polímero MPV-AO, como foi concluído no trabalho, pode ser utilizado não apenas como dispositivos fotovoltaicos, mas principalmente como diodos emissores de luz (LED's).²⁵

3.1.3 – Dispositivo fotovoltaico orgânico de derivado de PPV contendo CN e corante na cadeia polimérica.

O material que se pretende preparar com a realização deste trabalho visa à preparação de um dispositivo como o esquematizado na Figura 11. Este dispositivo tem a princípio, a mesma estrutura da construção de LED's, ou seja, um metal com alto valor de função trabalho, como o **ITO** (*indium-tin oxide* – óxido de estanho e índio), que serve como o ânodo, depositado sobre um substrato de vidro. Sobre o ITO, deposita-se a camada ativa de polímero, de aproximadamente 100nm de espessura, sobre o qual se evapora sob vácuo um metal de baixo valor de função trabalho, geralmente alumínio (**Al**), que serve como cátodo. Este dispositivo tem o formato *Eletrodo/Polímero/Eletrodo*.²⁶

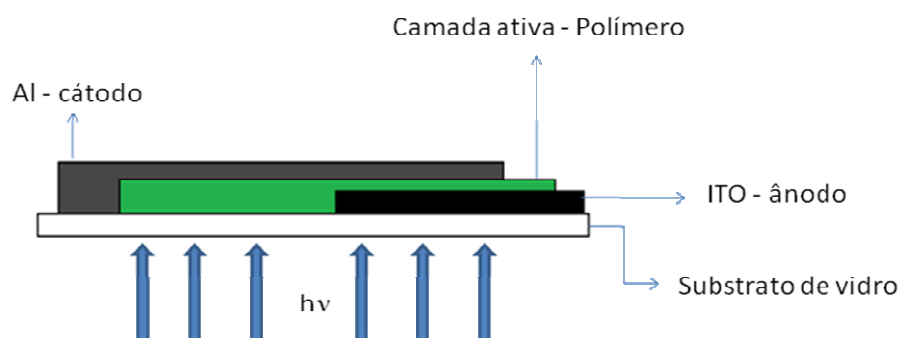


Figura 11: Esquema do dispositivo fotovoltaico a ser montado.^{8,26}

Em muitos trabalhos observa-se mais de uma camada transportadora, o que facilita a injeção de cargas positivas e negativas.

Nos dispositivos em que são usados polímeros como camada ativa, o funcionamento é basicamente o mesmo dos dispositivos de TiO_2 , porém alguns pontos são diferenciados. Quando a luz incide-se no dispositivo e é absorvida pelo corante (que é parte do polímero) ocorre uma redistribuição da densidade eletrônica da camada ativa onde os elétrons passam para a banda de condução do polímero enquanto que na banda de valência encontram-se os buracos. Acontece então a reação de redução e oxidação entre a camada ativa do dispositivo (polímero) e o cátodo, que recebe os elétrons. Ao ser conectado um circuito externo entre o cátodo e o ânodo, os elétrons atravessam-no gerando uma corrente elétrica.

A Figura 12 ilustra o caminho a ser percorrido pelo elétron para a geração da corrente elétrica. O fluxo do elétron através do dispositivo acontece como um ciclo, gerando energia continuamente. A estrutura molecular ilustrada na Figura 12 é o polímero que se pretende sintetizar, como discutido no capítulo 2 deste trabalho.

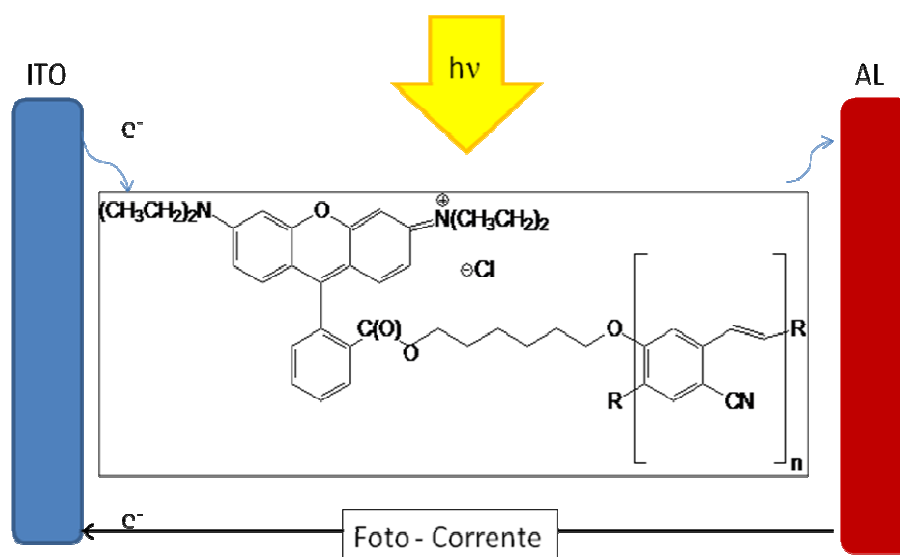


Figura 12: Ilustração do caminho a ser percorrido pelo elétron no dispositivo fotovoltaico a ser montado em funcionamento.

Quando se trata de dispositivos fotovoltaicos poliméricos, a baixa eficiência na conversão de luz em energia e a baixa estabilidade dos polímeros ainda são problemas a serem contornados. Por isso, no capítulo 2, discute-se a junção de um polímero, com excelentes propriedades condutoras como o PPV, com um corante a fim de que seja obtido um dispositivo orgânico de boa eficiência.

4 – SÍNTESE DO PPV E DE COPOLÍMEROS

O PPV é um polímero muito estudado por cientistas quando se trata de polímeros luminescentes. Sua versatilidade, que permite maior facilidade na sua manipulação, e sua boa condutividade, permite sua aplicação em dispositivos eletrônicos, opto-eletrônicos, entre outros. É um composto insolúvel que se degrada à temperaturas a partir de 200° C em atmosfera ambiente e 400° C em atmosfera inerte.²⁷

A síntese do PPV tem um grande histórico, que se iniciou pela síntese química na forma de pó e atualmente pode ser sintetizado através da aplicação de um potencial (síntese eletroquímica). Este histórico está brevemente descrito nos itens 4.1 e 4.2.

4.1 – SÍNTESE QUÍMICA DO PPV

Há pouco tempo atrás, o PPV era sintetizado pela condensação de Wittig, ou reação de dehidroalogenação cujo polímero era obtido na forma de pó. Porém, o grau de polimerização do método era baixo, assim como sua condutividade, resultando em cadeias de 10 unidades monoméricas.²⁷

Polímeros na forma de filme foram obtidos com peso molecular mais alto e com uma manipulação mais facilitada através da rota do sal sulfônio. O processo desenvolvido por H. Horhold *et al.*, F. E. Karasz *et al.* e I. Murase *et al.*, é feito em duas etapas. Na primeira delas é obtido um polieletrólito solúvel em água ou metanol, permitindo sua deposição em um substrato e a segunda etapa que é transformação do polieletrólito em PPV via pirólise.²⁷

A temperatura da pirólise realizada na segunda etapa foi estudada por diversos cientistas, sendo um deles D. D. C. Bradley, que citou que a pirólise deve ser feita a uma temperatura de 300° C por 3 dias, sob atmosfera de gás inerte ou vácuo. Já R. Mertens, e seus colaboradores fizeram a pirólise à temperatura de 230° C durante 3 horas sob atmosfera de nitrogênio e obtiveram um filme que apresentou alto grau de conversão do monômero em PPV.²⁷

Os métodos descritos acima para a síntese do PPV resultam no polímero e seus derivados em grande parte insolúveis, infusíveis e instáveis a altas temperaturas. Ao utilizá-los em dispositivos opto-eletrônicos, estas características inviabilizam seu uso devido à impossibilidade de se obter filmes. Para contornar este problema, uma das formas é preparar um precursor solúvel.^{8,12}

A rota de Wessling, uma das formas de se sintetizar o PPV bastante utilizado pela comunidade científica, forma um intermediário solúvel durante a polimerização. Este intermediário pode ser depositado sobre superfícies sob a forma de uma solução, formando um filme após a secagem. Este é transformado *in situ* numa camada de PPV emissivo após um processo térmico ~200-250 °C, conforme ilustra o esquema da Figura 13.

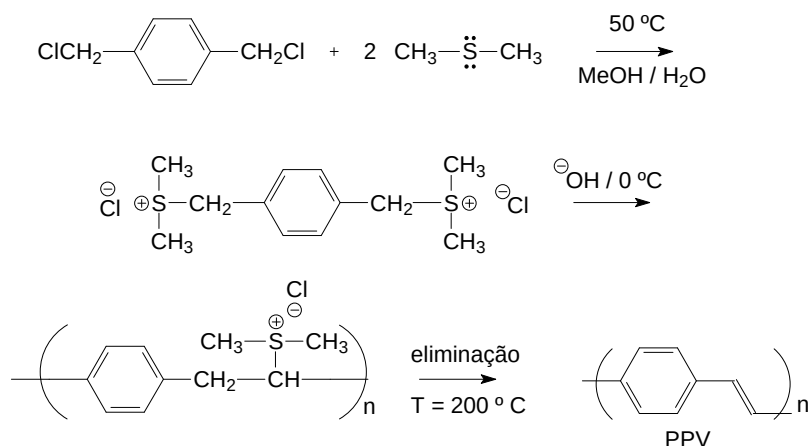


Figura 13 - Esquema do método de Wessling para a síntese do PPV.²⁸

Existem outros métodos de preparação de filmes de PPV e derivados, como, por exemplo, a deposição por vapor químico (CVD), que produz filmes altamente puros e com boa qualidade. Outro método é a eletropolimerização, pela qual se pode produzir filmes sobre diversos substratos e sem a necessidade de conversão térmica.⁸

4.2 – SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO PPV

Um método de síntese alternativa do PPV e seus derivados é a síntese eletroquímica. Embora seja esperado que polímeros insolúveis e oligômeros tenham baixo rendimento em peso molecular por síntese eletroquímica, é interessante investigar a qualidade geral dos filmes poliméricos obtidos, já que a síntese eletroquímica contorna o passo da alta temperatura de conversão pela rota de Wessling, especialmente quando o polímero é insolúvel.⁸

As sínteses eletroquímicas do polímero tipo PPV foram descritas primeiramente por Nishihara *et al.* Depois o método foi mais desenvolvido por Utley, *et al.* Sínteses eletroquímicas são particularmente apropriadas para polímeros com grupos laterais frágeis os quais não podem resistir a altas temperaturas ou soluções

fortemente alcalinas ou ácidas. Porém os polímeros solúveis obtidos por estes métodos apresentaram baixo peso molecular ou ampla dispersão de seus tamanhos.⁸

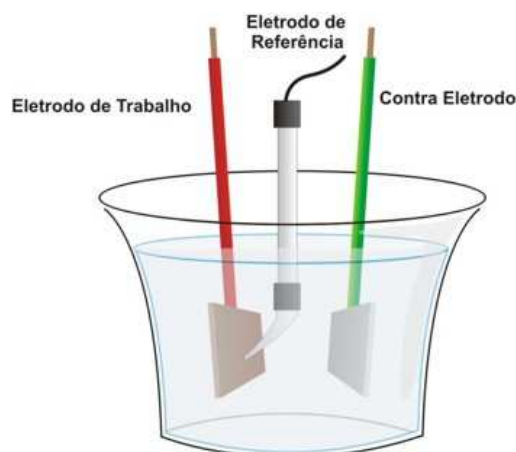


Figura 14: Esquema de uma célula eletroquímica.

Como se pode observar na Figura 14, uma célula eletroquímica consiste basicamente de um recipiente contendo a solução em questão e três eletrodos, o de trabalho, o contra e o de referência. Algumas células são construídas de modo a entrar nitrogênio no sistema mantendo a atmosfera inerte.

A obtenção de filmes de polímeros da classe do PPV, como foi estudada por J. R. Garcia, pode ser obtido pela redução catódica do monômero sobre substratos metálicos.⁸

Uma delas consiste em obter filmes sobre uma poça de mercúrio (Hg) e manter sob agitação. Para o *p*-PPV, o resultado é um polímero na forma de pó e uma pequena quantidade de polímero solúvel, de cadeias curtas.⁸

As rotas eletroquímicas têm algumas vantagens sobre rotas químicas, como a praticidade e a possibilidade de obtenção de filmes que não podem ser obtidos por outras rotas. No entanto, um problema relacionado ao baixo grau de

pureza dos filmes obtidos são desvantagens quando o objetivo é aplicá-los em dispositivos emissores de luz.⁸

A rota eletroquímica foi utilizada neste trabalho para sintetizar o copolímero MB-PPV/DCN-PPV e o polímero MB-PPV, sobre eletrodo de mercúrio em uma célula eletroquímica do tipo copo, como descrito no Capítulo 3.

4.3 – SÍNTESE DE COPOLÍMEROS

Diferentemente dos homopolímeros, que são polímeros formados a partir de somente um monômero, os copolímeros são definidos como polímeros gerados a partir de dois ou mais monômeros. As unidades que formam o copolímero podem ser distribuídas randomicamente, em uma maneira alternada ou em blocos.

Na Figura 15 tem-se exemplificado as diferentes formas de um copolímero ser formado, sendo que a estrutura molecular de cada polímero é demonstrada, esquematicamente, com as unidades de repetição de cada polímero. Tais combinações permitem aos químicos criar polímeros com diferentes propriedades, baseados nas estruturas obtidas.²⁹

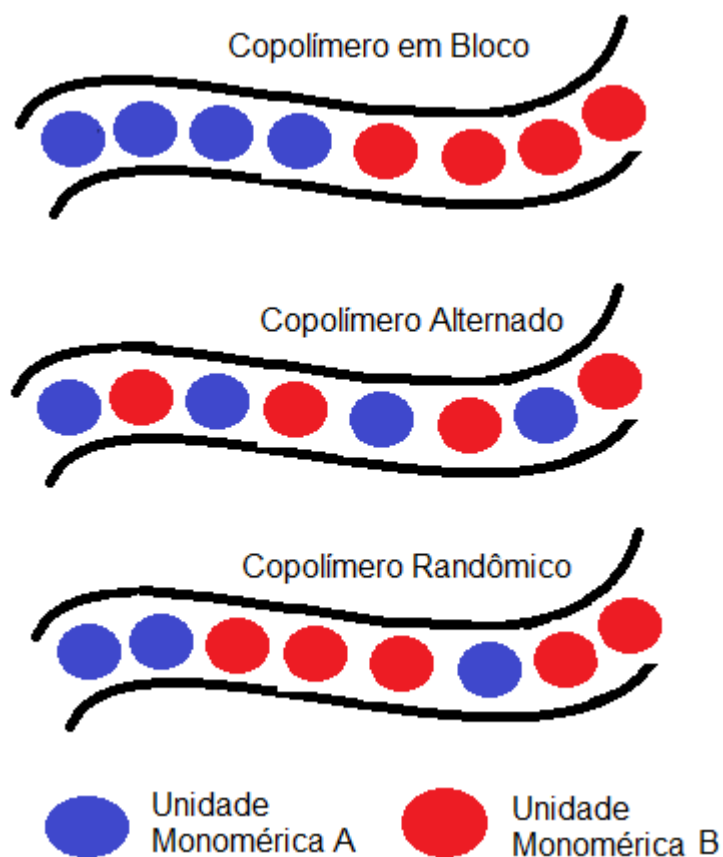


Figura 15: Diferentes formas da estrutura de formação de copolímeros: em bloco, alternado, e randômico.

Um método comumente usado para a síntese de copolímeros é a partir da rota de Wessilng, como discutida anteriormente, na qual são utilizados dois ou mais monômeros em quantidades controladas a fim de formar um copolímero.

No capítulo 3 deste trabalho foi descrita a síntese de um copolímero solúvel a partir de uma mistura de MB-PPV com DCN-PPV pela rota eletroquímica.

5 – CORANTES ORGÂNICOS

A visualização das cores é possível devido à absorção de radiação eletromagnética na faixa da luz visível pelos compostos, estando, cada cor, relacionada à absorção de um valor de comprimento de onda específico. A visualização da cor azul, por exemplo, corresponde à absorção de radiação na faixa

entre 480 a 530 nm, e a visualização do vermelho, de 600 a 700 nm. E é a partir dessa absorção de radiação que se valem as técnicas de análise de infravermelho e espectroscopia de ultravioleta.^{30,31}

Entretanto, somente compostos com várias ligações simples-duplas conjugadas na sua estrutura química é que são capazes de absorver radiação na faixa da luz visível. O que define a cor do composto é a maneira como ocorre e a frequência da absorção: a cor observada é a cor complementar à absorvida; assim, os corantes pretos absorvem radiação em toda a faixa visível, enquanto que os brancos refletem toda a luz visível, sendo que quanto mais estreita for à faixa de absorção, mais intensa e brilhante será a cor apresentada. Estruturalmente, um dos únicos aspectos comuns a praticamente todos os corantes é a presença de várias insaturações conjugadas.^{30,31}

Um exemplo desses corantes é a *fluoresceína* (Figura 16) que foi sintetizada inicialmente pelo químico alemão Adolph von Baeyer que descobriu (em torno de 1900) que o aquecimento do anidrido ftálico com resorcinol (1,3-diidroxibenzeno) em solução aquosa produzia um novo composto capaz de tornar a solução muito fluorescente quando exposta em meio básico.³⁰

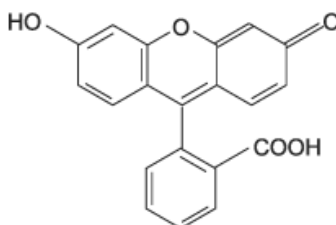


Figura 16: Estrutura da fluoresceína.

Outra característica da fluoresceína é o elevado rendimento quântico, ou seja, a fluoresceína tem uma capacidade grande de emitir luz (fluorescência) a

partir da luz absorvida por ela. Isso significa que a razão entre emissão de luz e a absorção de luz é próxima a 1, e este rendimento quântico de alto valor é devido à fluoresceína ter uma estrutura de certa forma “travada”. Ou seja, a conjugação entre os anéis aromáticos deixa a estrutura rígida sem possibilidade de deformação ou estiramento de alguma ligação, o que impossibilita a absorção de energia para um rearranjo molecular ou a emissão de energia de uma forma não fluorescente.³¹

Outro grande fator que fez com que a fluoresceína fosse escolhida para o desenvolvimento desse trabalho foi à presença da função ácida na estrutura dessa molécula, permitindo reações com a molécula.

A fluoresceína, quando em solução, pode ocorrer nas formas catiônica, neutra, aniônica e dianiônica, sendo uma molécula fortemente dependente do pH da solução, como observado na Figura 17.³²

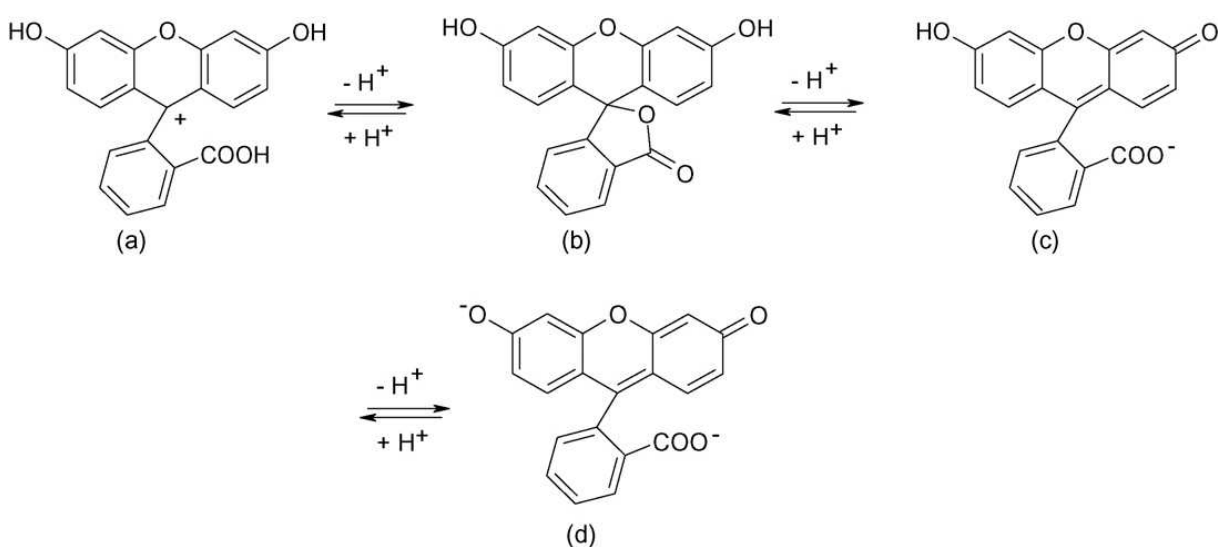


Figura 17: Equilíbrio da fluoresceína com a variação do pH: a) pH < 1 catión univalente; b) pH 3 neutra na forma de lactona; c) pH 5-6 ânion univalente; d) pH > 8 forma bivalente.³³

Comercialmente a fluoresceína é vendida como um sal sódico, cuja estrutura do ânion está representada na Figura 17 (estrututa d). Para neutralizar o

sal, os ânions presentes na estruturas encontram-se ionicamente ligados a íons sódio.

A fluoresceína absorve a luz em 492 nm com a produção de 0,92 quantum de energia a pH 8. Porém, a sensibilidade da fluoresceína é muito grande, sendo que quando o pH da solução cai de 9 para 5,4, por exemplo, a forma catalítica muda de diânion para monoânion e a fluorescência decresce de 0,93 para 0,37.^{34,35}

A grande instabilidade da estrutura da fluoresceína foi um fator que implicou na preferência por outro corante, um corante mais estável quanto à mudança de pH.

Ao longo do desenvolvimento do trabalho, algumas dificuldades surgiram também com relação às reações orgânicas que envolvem a fluoresceína. Como este corante possui em sua estrutura um grupo fenol, este teve que ser protegido para não afetar as reações que envolvem o grupo ácido carboxílico presente na molécula. Com isto decidiu-se por trocar a fluoresceína pelo corante Rodamina B.

A Rodamina B é um corante bastante utilizado na indústria têxtil, pois possui uma coloração rosa bastante intensa. A vantagem que este corante tem sobre a fluoresceína é a ausência do grupo fenol, o que interfere nas reações com o grupo ácido carboxílico presente em ambos os corantes, como se observa na Figura 18.

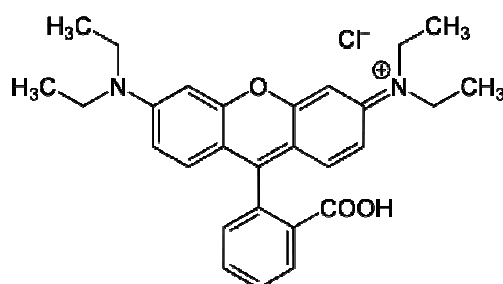


Figura 18: Estrutura da Rodamina B.

O corante Rodamina faz parte do grupo dos xantenos, assim como a fluoresceína, possuindo também a capacidade de luminescência cuja cor liberada varia de vermelho a violeta, dependendo da estrutura em que se encontra. Devido à presença de fluorescência, este corante tem sido muito estudado como sensor de mercúrio.³⁶

Além da Rodamina B (ou 610), a Rodamina pode apresentar-se na forma de diferentes derivados, como a 6G (ou 590) e a 101 utilizadas como corante laser, e a 123 conhecida por inibir a função das mitocôndrias. As estruturas dos derivados da Rodamina 6G e 101 encontram-se na Figura 19.³⁷

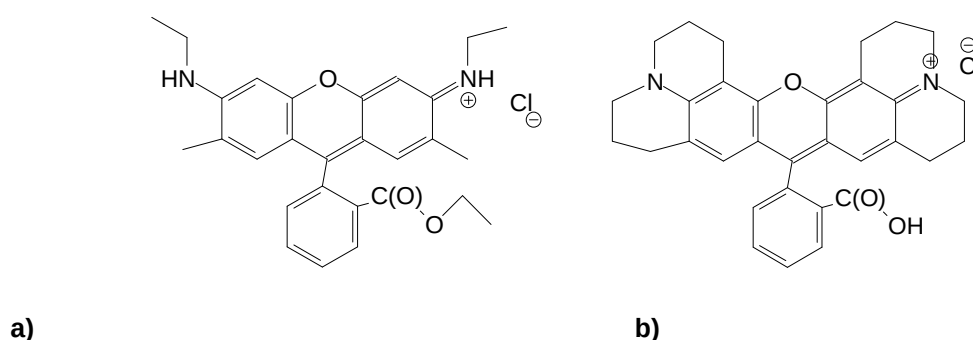


Figura 19: Estruturas dos derivados da Rodamina: a) 6G e b) 101.³⁷

A Rodamina B absorve a luz em 610 nm com a produção de 0,41 a 0,97 quantum de energia.³⁷

5.1 – JUNÇÃO ENTRE POLÍMEROS CONJUGADOS E CORANTES ORGÂNICOS

A união entre um polímero condutor e um corante tem por principal objetivo unir as melhores características de ambas as espécies químicas, sendo elas a excelente capacidade de absorção de luz e rendimento quântico dos corantes e a boa condutividade dos polímeros conjugados, para obter dispositivos fotovoltaicos de maior eficiência.

Para a junção entre o polímero e o corante orgânico existem duas metodologias. A primeira é a ligação em blocos, ou seja, forma-se um copolímero do corante que entra diretamente na cadeia polimérica. Isso gera a formação de domínios diferentes dentro do polímero devido às diferentes propriedades entre o polímero e o corante. Deve-se ressaltar também que o posicionamento do corante entre as unidades do polímero gera defeitos na estrutura, sendo dessa forma energeticamente favorável para a condução do sistema. Essa técnica de junção entre polímero e corante produz resultados excelentes, que elevam a eficiência dos dispositivos, porém é um método de difícil execução, uma vez que a organização do sistema deve ser muito alta, e a dificuldade em ordenar essas substâncias dentro de um único polímero se torna o principal desafio em questão.³⁸

O ancoramento do corante é a segunda maneira de junção entre o polímero condutor e o corante orgânico. Essa técnica consiste em ligar o corante junto à estrutura do monômero antes da polimerização, onde dessa forma o corante se torna parte do monômero. Por não haver tantos problemas relacionados com a organização no polímero, essa técnica é mais utilizada quando na estrutura do monômero e na estrutura do corante existam peculiaridades estruturais que favoreçam a união dos mesmos através de uma reação química.³⁸

O segundo método foi escolhido para o trabalho por ser um método mais simples quanto à exigência de materiais, já que partem de materiais comuns, como o 2,5-dimetilfenol e o corante escolhido. A formação de um monômero derivado de PPV contendo corantes está descrita no segundo capítulo deste trabalho.

Para a realização da adição do corante ao derivado de PPV optou-se por uma esterificação unindo o grupo ácido carboxílico do corante ao grupo fenólico do 2,5-dimetilfenol.

Existem várias maneiras de se realizar uma esterificação como a reação a partir de um ácido orgânico com um álcool qualquer ou com anidridos de ácidos carboxílicos cuja eficiência é maior que a reação com álcool. Porém, o método de maior rendimento é de longe a esterificação a partir de cloretos de acila com álcoois.³⁹

Os cloretos de acila são muito mais reativos que os ácidos carboxílicos na reação de substituição. A reação entre um cloreto de acila e um álcool ocorre de maneira rápida e ao contrário dos demais métodos, não ocorre a necessidade de adição de um catalisador ácido.³⁹

6 – REAÇÕES ORGÂNICAS

No desenvolvimento deste projeto, uma grande quantidade de reações orgânicas foi utilizada. Para entender melhor a discussão do trabalho que envolve tais reações, é necessário conhecer a teoria nelas envolvida, como descrito a seguir.

6.1 – EFEITO DOS SUBSTITUINTES SOBRE A REATIVIDADE E ORIENTAÇÃO

Quando benzenos substituídos sofrem ataque eletrofílico, os grupos substituintes já presentes no anel afetam tanto na velocidade da reação quanto no

sítio de ataque. Pode-se dizer, portanto, que grupos substituintes afetam tanto na reatividade como na orientação das substituições eletrofílicas aromáticas.

Os grupos substituintes podem ser divididos em duas classes de acordo com sua influência sobre a reatividade do anel. Aqueles que tornam o anel mais reativo do que o benzeno, são os grupos ativadores. Aqueles que tornam o anel menos reativo do que o benzeno são chamados de grupos desativadores.⁴⁰

Os grupos ativadores do anel aromático influenciam nas reações eletrofílicas de maneira a orientar o ataque dos eltrófilos em posição *orto* ou *para* ao substituinte do anel, podendo ser chamados também de orientadores *orto*, *para*. A outra classe de substituintes, os desativadores, tendem a orientar a substituição eletrofílica na posição *meta*. Chamamos então os grupos dessa classe de orientadores *meta*.⁴⁰

No caso do monômero a ser preparado neste trabalho, o reagente de partida 2,5-dimetilfenol possui um grupo hidroxila. Esse grupo orienta todas as reações desenvolvidas no projeto nas posições *orto* e *para*, por ser um grupo ativador, ou seja, ele torna o anel aromático mais reativo devido ao aumento de cargas parciais negativas nas posições *orto* e *para*.

Dois efeitos são os responsáveis pelas orientações das substituições eletrofílicas aromáticas: efeito indutivo e o efeito de ressonância, estando este último ilustrado na Figura 20.

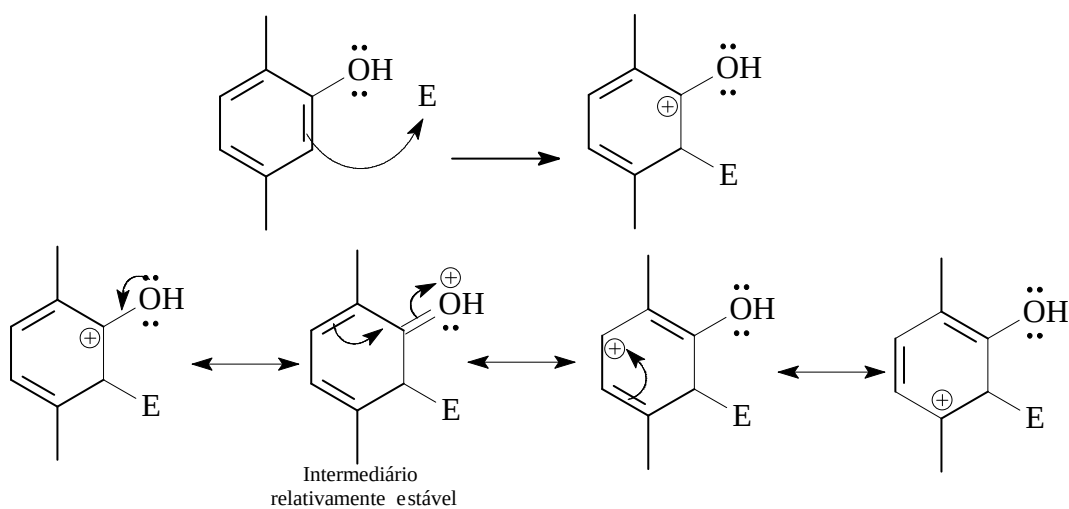
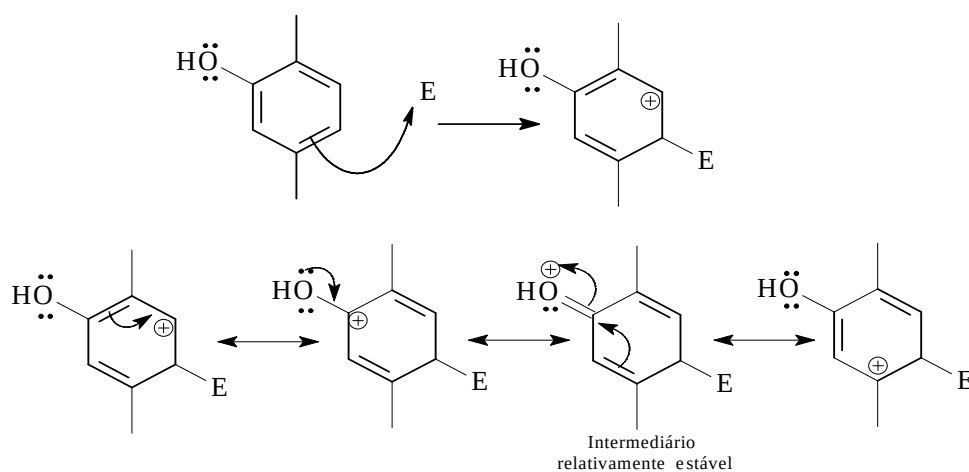
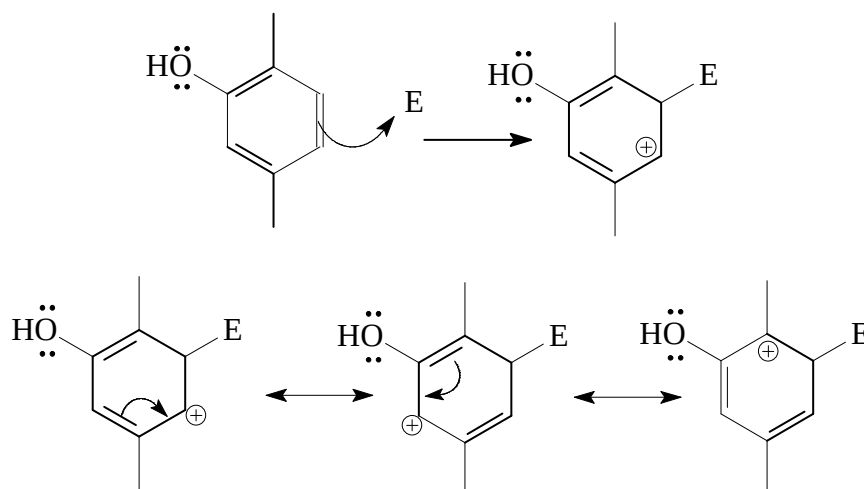
Ataque orto:**Ataque para:****Ataque meta:**

Figura 20: Estruturas de ressonância de ataques *orto*, *meta* e *para* em substituições eletrofílicas com grupo ativador, onde "E" é um eletrófilo qualquer.

O efeito de ressonância, que é o efeito realizado pela hidroxila presente no 2,5-dimetilfenol, é encontrado por substituintes que possuem um ou mais pares de elétrons não ligantes e se refere à possibilidade de se aumentar ou diminuir a estabilização por ressonância do íon arênio intermediário. O substituinte pode, por exemplo, causar uma contribuição mais significativa ao híbrido de ressonância do íon arênio. No caso dos grupos ativadores, eles são os que aumentam a estabilidade do anel pela injeção de elétrons dentro do anel aromático.

Observa-se, com a Figura 20, que o ataque em posição *meta* gera um número menor de estruturas de ressonância quando comparado aos ataques em posições *orto* e *para*. Por este motivo, os eletrófilos que ligam-se ao 2,5-dimetilfenol encontram-se em posições *orto* ou *para* à hidroxila.

Já o intermediário mais estável da ressonância do ataque em *para* é mais estável que o mesmo intermediário do ataque em *orto*. Isto se deve à existência de um maior número de camadas de valência completas no intermediário da posição *para*.

6.2 – HALOGENAÇÃO DA CADEIA LATERAL

A halogenação da cadeia lateral, ou benzílica, ocorre quando a reação é realizada na ausência de ácidos de Lewis e sob condições que favorecem a formação de radicais. Um exemplo típico dessas reações são as reações com NBS.

Em 1942, Karl Ziegler, observou que os alcenos reagem com NBS (N-bromosuccinimida) em presença de luz para formar produtos que resultam da substituição de átomos de hidrogênios por átomos de bromo na posição adjacente à dupla ligação (a posição alílica).⁴¹

Por exemplo, o cicloexeno se converte em 3-bromocicloexeno, como observa-se na Figura 21, com 85% de rendimento:

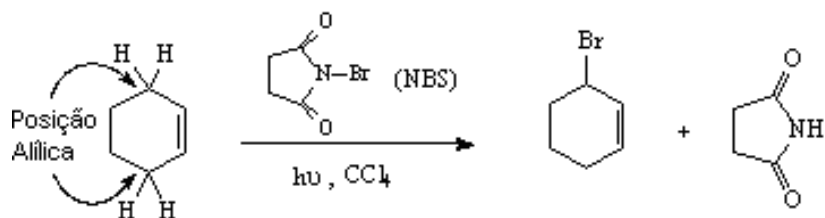


Figura 21: Esquema básico de uma reação de alcenos com NBS.

A bromação alílica com NBS é muito parecida com a reação de halogenação de alcanos. Em ambos os casos, rompe-se uma ligação C-H de um carbono saturado e o átomo de hidrogênio é substituído por um halogênio. A analogia é adequada, pois foi demonstrado que as bromações com NBS efetivamente ocorrem através de um mecanismo radicalar.⁴¹

Porém, o mecanismo exato da reação é complexo, onde o passo crucial que determina o produto implica na retirada de um átomo de hidrogênio alílico e a formação do radical correspondente. O radical reage ligeiramente com radical Br e um outro radical bromo retorna para a reação para continuar a cadeia. O Br₂ necessário para a reação com o radical alílico é produzido por uma reação concorrente de HBr com o NBS (Figura 22).⁴¹

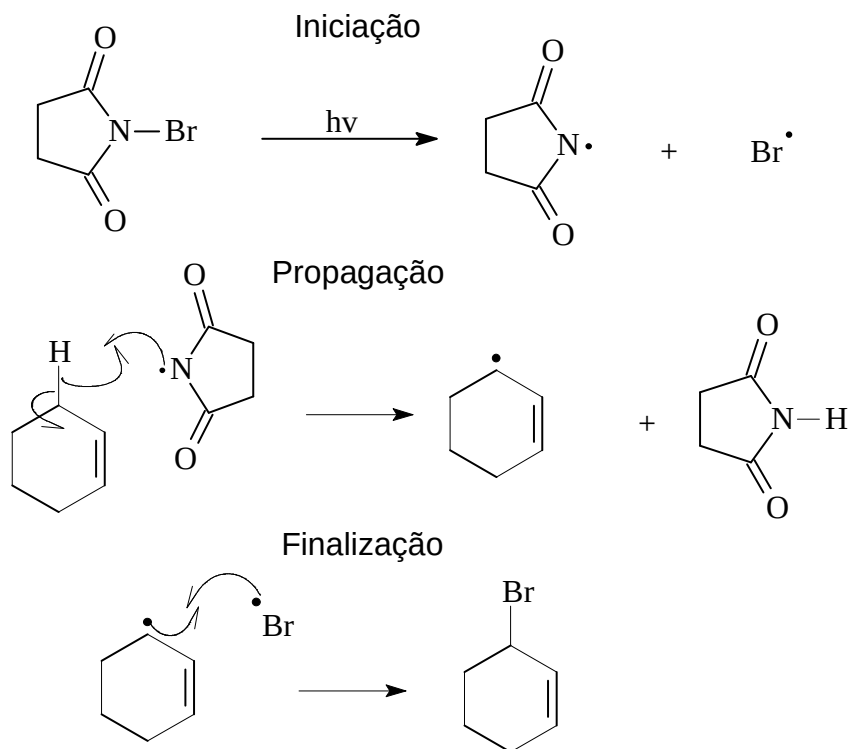


Figura 22: Mecanismo de uma reação de alcenos com NBS.

A bromação ocorre exclusivamente na posição próxima à dupla ligação e não em quaisquer das outras posições, pois examinando as energias de dissociação da ligação C-H observa-se que essa posição é favorecida termodinamicamente, pois a retirada desse hidrogênio gera a formação de um radical alílico que é estabilizado pela ressonância com a dupla ligação.⁴¹

A Figura 23 mostra as energias das ligações C-H em um alceno.

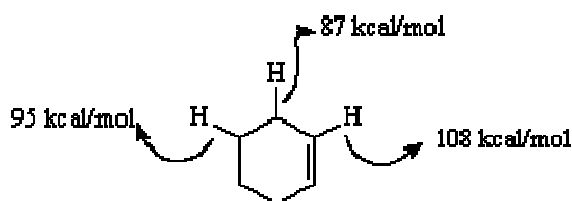


Figura 23: Energias de dissociação das ligações C-H em alcenos.

Os produtos das reações com NBS são particularmente úteis para sua conversão em dienos por desidroalogenação em meio básico (Figura 24), uma vez

que a ligação C–Br é uma ligação muito fraca e fácil de ser rompida comparada às ligações C–Cl e C–F que são mais intensas devido a maior diferença de eletronegatividade.⁴¹

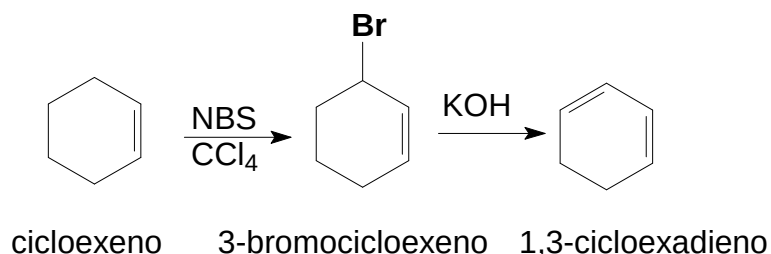


Figura 24: Conversão do cicloexeno em dienos por deidroalogenação em meio básico.

7 – MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO

Conhecendo então a teoria envolvida nas reações desenvolvidas durante o projeto, pode-se falar então sobre os processos de purificação dos produtos obtidos no decorrer da pesquisa.

7.1 – RECRISTALIZAÇÃO

A recristalização é um método de purificação de compostos orgânicos que são sólidos a temperatura ambiente. O princípio deste método consiste em dissolver o sólido em um solvente quente e esfriá-lo lentamente. Em baixa temperatura, o material dissolvido tem menor solubilidade, ocorrendo o crescimento de cristais. Se o processo for lento ao ocorrer a formação de cristais então chamamos de cristalização, se for rápida chamamos de precipitação.⁴²

O crescimento lento dos cristais, camada por camada, produz um produto mais purificado, ficando parte das impurezas na solução. Quando o

esfriamento é rápido as impurezas são arrastadas junto com o precipitado, produzindo um produto impuro. O fator crítico na recristalização é a escolha do solvente. O solvente ideal é aquele que não consegue dissolver o produto a frio, mas em temperaturas próximas ao ponto de ebulição, e que tenha uma boa solubilização do produto, as impurezas por sua vez são insolúveis mesmo a quente.⁴²

Outro agente de grande utilidade na recristalização é o carvão ativado, que adsorve impurezas coloridas ou resinosas presentes no produto a ser purificado.

7.2 – EXTRAÇÃO COM SOLVENTES QUIMICAMENTE ATIVOS

Este tipo de extração depende do uso de um reagente que reaja quimicamente com o composto a ser extraído, e geralmente é empregado para remover pequenas quantidades de impurezas de um composto orgânico ou para separar componentes de uma mistura.⁴²

Dentro dos reagentes utilizados nesse tipo de extração os mais comuns são soluções diluídas a 5% ou 10% de hidróxido de sódio ou de potássio, soluções saturadas de bicarbonato de sódio ou carbonato de sódio e também se utilizam soluções diluídas de ácido clorídrico ou sulfúrico.

Pode-se então empregar uma solução de bicarbonato ou carbonato para remover um ácido orgânico de uma mistura, baseando-se no fato de que o extrator básico em questão transforma o ácido orgânico em um sal que por sua vez tem sua solubilidade maior em solução aquosa. Dessa forma, extraído do solvente orgânico, substâncias menos ácidas como os fenóis podem ser extraídos com a utilização de soluções mais básicas como as soluções diluídas de hidróxido de sódio ou potássio.

O ácido clorídrico ou sulfúrico diluído encontram aplicação na extração de substâncias básicas de misturas, baseando-se no fato de que esses ácidos transformam os grupos aminas em sais que por sua vez são mais solúveis em solução aquosa podendo assim ser extraído da mistura em questão.

7.3 – AGENTES SECANTES

Agentes secantes são sais inorgânicos que estão em suas formas anidras e por isso possuem a propriedade de retirar água do ambiente em que se situam a partir de vários processos como adsorção (formação de águas de cristalização) ou reagindo quimicamente com a água retirando-a dessa forma do ambiente onde se encontram.⁴²

8 – ANÁLISE DO PRODUTO

Os produtos obtidos no segundo capítulo deste trabalho foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e por ressonância magnética nuclear do próton (RMN de H^1). Estas formas de análise indicam, respectivamente, as ligações presentes na estrutura analisada e as posições em que estas ligações se encontram. Estes métodos de análise são considerados os mais importantes para confirmar a estrutura de um composto.

Os compostos obtidos no Capítulo 3 também foram submetidos à análise por FTIR. Para uma análise mais aprofundada dos polímeros, foram realizadas também a voltametria cíclica, a fim de obter seus perfis voltamétricos, e as espectroscopias de UV-Vis e fluorescências de excitação e emissão.

Capítulo 2

OBTENÇÃO DE DERIVADO DE PPV CONTENDO CORANTE NA CADEIA POLIMÉRICA

1 – INTRODUÇÃO

Este capítulo tem como objetivo apresentar as metodologias de síntese de um polímero derivado do PPV contendo grupos CN e corante em sua cadeia polimérica.

Partiu-se inicialmente da rota de síntese descrita por J. R. Garcia em seu trabalho de Doutorado (USP-SP) para a obtenção dos compostos precursores do polímero diciano-*p*-poli-fenilenovinileno (DNC-PPV). Nesta rota, ao 1,4-dimetilbenzeno (ou *p*-xileno), eram adicionados dois átomos de iodo que posteriormente eram trocadas pelos grupos CN. As metilas eram bromadas através de reação via radicalar com NBS e o monômero formado era polimerizado através da rota eletroquímica.⁸

O composto de partida utilizado neste trabalho foi o 2,5-dimetilfenol, onde o grupo fenol serve como sítio de reações orgânicas. Porém o método que utiliza uma mistura de ácidos e iodo molecular não adicionou átomo de iodo ao composto de partida. Por isso, um novo método de síntese foi utilizado, no qual o 2,5-dimetilfenol reage com iodeto de sódio e hipoclorito de sódio a baixas temperaturas, obtendo-se o composto iodado.

A reação subsequente, de troca de iodo pelo grupo CN teve como base o método reacional descrito por J. R. Garcia, no qual o produto iodado é levado a reagir com CuCN em DMF. Algumas adaptações, no entanto, foram realizadas a fim de aumentar o rendimento da reação.⁸

As próximas etapas, de acordo com J. R. Garcia, eram realizar a síntese de bromação do composto contendo o grupo CN, e posteriormente a reação de inserção do corante ao átomo de oxigênio fenólico. Porém, ao realizar a reação

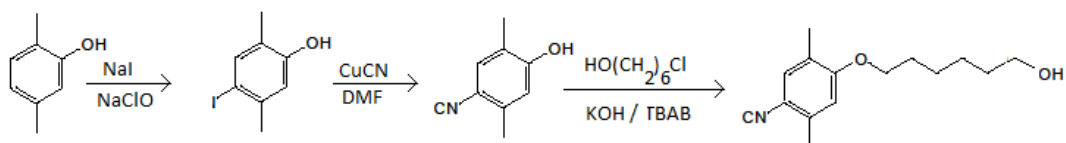
de bromação verificou-se que não se obteve o composto bromado esperado, conseqüentemente não podendo ser realizado o procedimento seguinte de adição do corante.

Quanto ao corante, algumas mudanças ao longo do projeto também foram necessárias. Primeiramente partiu-se do corante fluoresceína, um corante de cor laranja que foi escolhido não apenas por ser um bom absorvedor de luz e possuir alto rendimento quântico, mas também por possuir um ácido carboxílico em sua estrutura, alvo de reações. Porém, outra função presente na estrutura da fluoresceína é o fenol, e tal função reage muito facilmente atrapalhando as reações desejadas.

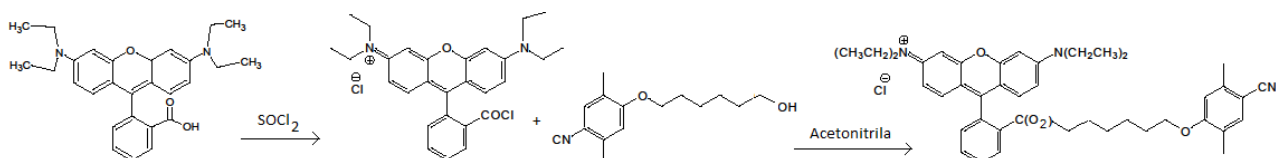
Um corante que possui uma estrutura semelhante com a da fluoresceína, possuindo também o grupo ácido carboxílico, é a Rodamina B. Este corante não possui o grupo fenol, mas sim, dois grupos amina, que acredita-se não influenciar nas reações de esterificação do grupo ácido.

Devido a essas razões que foram apresentadas, diversas rotas sintéticas já foram criadas desde o início do projeto, sendo que a última rota está representada na Figura 25, onde partiu-se do 2,5-dimetilfenol e utiliza-se a Rodamina B como corante. Esta rota sintética elaborada foi dividida em 4 etapas para um melhor entendimento dos procedimentos do trabalho, como pode ser observado na Figura 25.

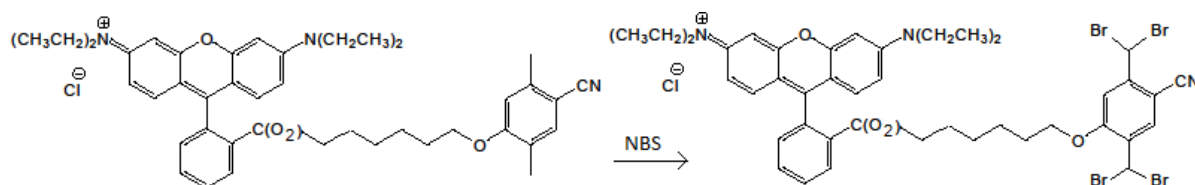
Etapa 1)



Etapa 2)



Etapa 3)



Etapa 4)

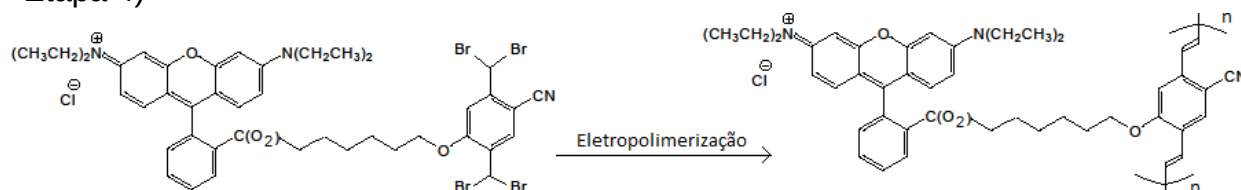


Figura 25: Esquema da rota sintética elaborada.

Todas as reações realizadas estão detalhadas neste capítulo na **Parte Experimental**, assim como seus resultados, em **Resultados e Discussões**. Os compostos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), alguns por ressonância magnética nuclear do átomo de hidrogênio (RMN H^1).

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – REAÇÕES REFERENTES À PRIMEIRA ETAPA

2.1.1 – Obtenção do 2,5-dimetil-4-iodofenol

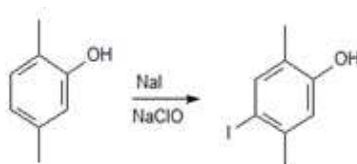


Figura 26: Esquema da síntese do 2,5-dimetil-4-iodofenol.

Para a síntese do 2,5-dimetil-4-iodofenol (Figura 26), foram utilizados 0,02 mol (3,4 g) de 2,5-dimetilfenol e quantidades equivalentes de iodeto de sódio e hidróxido de sódio que foram dissolvidos em 50 mL de metanol presentes em um balão de três bocas. Resfriou-se a solução em um banho de gelo, álcool e solução de cloreto de sódio até que a temperatura atingisse 0°C. Para o controle da temperatura acoplou-se um termômetro em uma das bocas do balão. em outra boca adaptou-se um funil de adição contendo 37,5 mL uma solução de hipoclorito de sódio a 4%. Esta solução foi vagarosamente gotejada na solução contida no balão de forma que a temperatura não ultrapassasse 4°C. A mistura foi agitada com auxílio de agitação magnética. Após a adição de toda a solução contida no funil, deixou-se a mistura sob agitação por mais uma hora mantendo a temperatura entre 0 e 2°C.^{43,44}

Para a purificação do produto, tratou-se a solução obtida com 20 mL de uma solução aquosa de tiosulfato de sódio a 10% e em seguida o pH foi ajustado

para 7,0 usando uma solução de ácido clorídrico 10%. Em muitos casos o produto se cristaliza nesse ponto podendo assim ser filtrado.^{43,44}

Algumas vezes, por não ter ocorrido a cristalização adicionou-se 75 mL de éter e as fases foram separadas por um funil de separação. Adicionou-se na fase orgânica carbonato de cálcio anidro (agente secante) e a solução foi então filtrada e seu solvente extraído com evaporador rotatório.^{43,44}

O produto obtido, o 2,5-dimetil-4-iodofenol, teve um rendimento de 75% e o ponto de fusão dos cristais foi de 90 °C.

2.1.2 – Obtenção do 2,5-dimetil-4-cianofenol

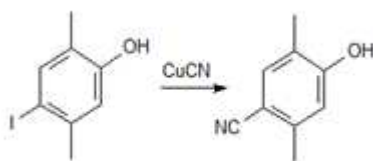


Figura 27: Esquema da síntese do 2,5-dimetil-4-cianofenol.

Para a síntese do 2,5-dimetil-4-cianofenol (Figura 27), foram dissolvidos 0,02 mols (4,84 g) de 2,5-dimetil-4-iodofenol obtido anteriormente em 20 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) e a mistura levada a um funil de adição. Uma quantidade equivalente em mols acrescida de 10% de cianeto de cobre é também dissolvido em 20 mL de DMF e adicionado a um balão de três vias.⁴⁵

Montou-se o sistema no qual uma das vias do balão recebe o funil de adição, a outra é conectada a um condensador e a terceira via é fechada.

Com auxílio de um agitador e aquecedor magnético, iniciou-se o aquecimento. Com o início do refluxo goteja-se lentamente toda a solução contida

no funil de adição. Após a adição completa da solução prolonga-se o refluxo por mais 6 horas.

Passado o tempo em refluxo, deixou-se a mistura reacional atingir temperatura ambiente e adicionou-se 40 mL de uma solução saturada de etilenodiaminotetracético (EDTA), a agitação foi mantida por 24 horas. Decorrido este tempo resfriou-se a mistura para a obtenção dos cristais, os quais foram filtrados.

Para a purificação do produto obtido realizou-se uma extração com solventes quimicamente ativos. Extraíu-se primeiramente com clorofórmio e transferiu-se todo o conteúdo a um funil de separação, o qual sofreu lavagens (5 x 20 mL) com uma solução de hidróxido de sódio 5%, obtendo-se um extrato aquoso. Ajustou-se o pH da solução aquosa resultante a 7,0 com solução de ácido clorídrico 10% até obter um precipitado que é filtrado e seco em dessecador a vácuo.⁴⁵

O produto foi obtido, com um rendimento de 34%, e seu ponto de fusão foi de 121° C.

2.1.3 – Obtenção do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila

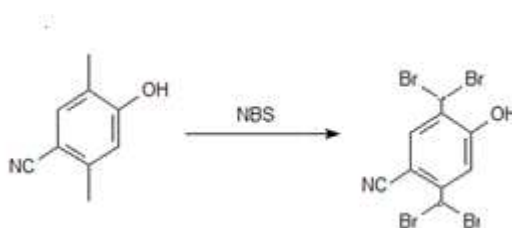


Figura 28: Esquema da síntese do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.

Esta reação (Figura 28) é uma etapa que não se encontra presente na rota sintética da Figura 25, pois o resultado de RMN de H¹ obtido (melhor discutido em **Resultados e Discussões**) não indicou a formação do produto. Como

alternativa, optou-se por adicionar o corante ao composto antes de se realizar a bromação.

Esta reação acontece por um mecanismo radicalar, não podendo ser realizada em presença de umidade. Portanto inicialmente foi destilado um volume de 200 mL de tetracloreto de carbono, sendo retirado do balão apenas instantes antes da utilização na reação.

O NBS (*N*-bromosuccinamida), reagente de coloração amarela que inicia o mecanismo radicalar da reação devido à ação da luz, foi antes recrystalizado utilizando-se água até obter a coloração branca. O produto foi então filtrado e seco em dessecador.

Uma quantidade de 0,02 mol de 2,5-dimetil-4cianofenol e o equivalente a 0,08 mol de NBS acrescido de 10% em massa foram adicionados em um balão de fundo redondo juntamente com 40 mL de tetracloreto destilado. Ao balão foi adaptado um condensador de refluxo e aqueceu-se o sistema sob agitação e iluminação de uma lâmpada de 500 W por aproximadamente 6 horas. O ponto final desta reação pode ser observado quando os cristais formados encontram-se na parte superior do balão.⁴⁶

Deixou-se resfriar a solução à temperatura ambiente e filtraram-se os cristais lavando-os com porções de 20 mL de clorofórmio e posteriormente lavadas com porções de uma solução concentrada de cloreto de sódio. Para tirar a umidade da fase orgânica adicionou-se o agente secante sulfato de magnésio e após algumas horas filtrou-o.

Para a obtenção do produto final o solvente orgânico foi rota-evaporado e os cristais foram recrystalizados com uma mistura de diclorometano e clorofórmio (1:1), obtendo-se cristais amarelados.⁴⁶

2.1.4 – Obtenção da 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

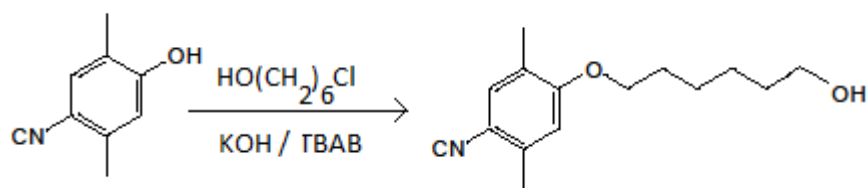


Figura 29: Esquema da reação para a síntese da 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

Para a síntese representada pela Figura 29, seguiu-se a metodologia descrita por Hung-Te Chang e colaboradores. Onde o composto foi preparado pela alquilação do 2,5-dimetil-4-cianofenol com o 6-cloroexanol.²⁸

Uma solução de 0,01 mol de 2,5-dimetil-4-cianofenol, 0,015 mol de hidróxido de potássio e 0,00105 mol de brometo de tetrabutilamônio em 20 mL de água destilada foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 15 minutos. Posteriormente adicionou-se 0,01 mol de 6-cloroexanol. A reação procedeu-se com agitação e refluxo por 22 horas. Após completar a reação o produto foi extraído com 30 mL de dietil éter. Esta fase orgânica foi lavada com uma solução de hidróxido de sódio a 10% (2x50mL), e água destila (2x100mL) sucessivamente. Secou-se esta fase orgânica resultante com sulfato de magnésio anidro por 24 horas, filtrou-se e evaporou-se o solvente para obter a 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, um óleo marrom claro.²⁸

A partir da massa e o volume obtidos foi calculado o valor aproximado da densidade do composto, de 1,33g.mL⁻¹, e alcançou-se um rendimento de 30% nesta reação.

2.2 – REAÇÕES REFERENTES À SEGUNDA ETAPA

Paralelamente às reações descritas anteriormente, foram realizadas as reações envolvendo a fluoresceína e posteriormente a rodamina B. A reação dos corantes com o cloreto de tionila serve para formar um intermediário de reação, o qual reage com mais facilidade com o 2,5-dimetil-4-cianofenol, já preparado, sendo esta uma reação de esterificação.

2.2.1 – Síntese da Acetil Fluoresceína

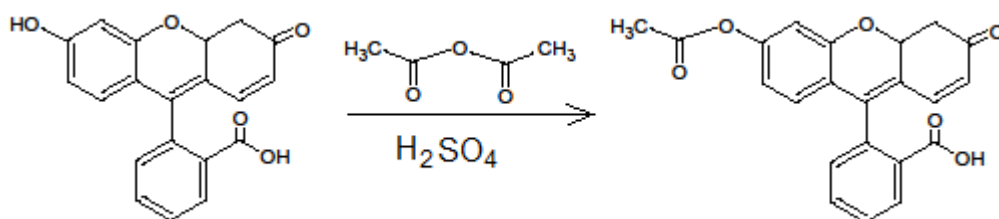


Figura 30: Esquema da adição de um grupo acila à fluoresceína.

Com a finalidade de proteger o grupo fenol das reações que envolvem o ácido carboxílico, e, ao mesmo tempo não prejudicar a estrutura da fluoresceína que confere a ela a fluorescência, decidiu-se por adicionar um grupo éster ao fenol, como representa a Figura 30.

Utilizou-se a reação de síntese do ácido acetilsalicílico (Figura 31) como base para a obtenção deste produto, já que se trata de uma reação em que um fenol é substituído pelo grupo éster e o ácido carboxílico permanece sem reagir.

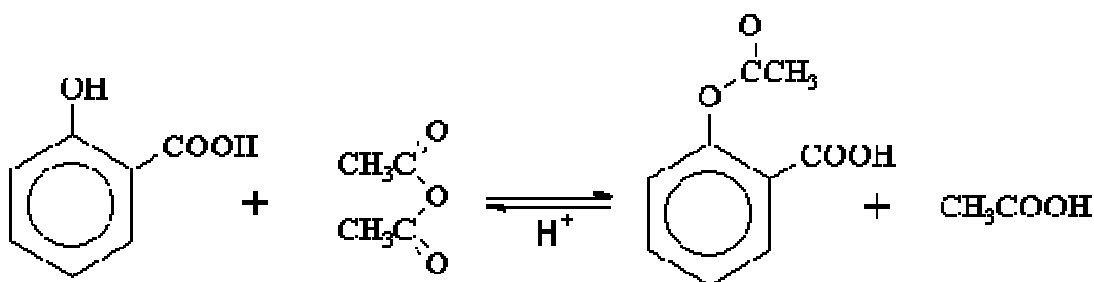


Figura 31: Esquema da síntese do ácido acetilsalicílico.

Dois métodos de síntese foram utilizados, sendo produzidas duas Acetil fluoresceínas, a 1 e a 2.

Para a produção da Acetil fluoresceína 1, utilizou-se a reação da síntese do ácido acetilsalicílico como referência. Em um Erlenmeyer adicionou-se 0,015 mol de fluoresceína, 5mL (0,05 mol) de anidrido acético e 5 gotas de ácido sulfúrico. Agitou-se a mistura em banho Maria a 40° C por 20 minutos. Após a agitação a 40° C, resfriou-se a mistura e adicionou-se água destilada gelada com 8g de bicarbonato de sódio. Agitou-se a mistura e filtrou-se lavando com água. A suspensão vermelha obtida foi lavada com uma solução de ácido acético 1% e posteriormente lavada com água.⁴⁷

Na síntese da Acetil fluoresceína 2, foi feita uma adaptação da reação anterior com o trabalho de M. Adamczyk, em que ele deixa a solução sob refluxo por 14 horas. Em um balão foi adicionado 0,05 mol de fluoresceína, 0,015 mol de anidrido acético e 5 gotas de ácido sulfúrico. Deixou-se a mistura do balão em refluxo por 3 horas. Após o tempo em refluxo, colocou-se o balão em um banho de gelo e adicionou-se 10 mL de uma solução saturada de bicarbonato de sódio e filtrou-se o sólido obtido.⁴⁸

2.2.2 – Síntese do Cloreto de Acetil Fluoresceína

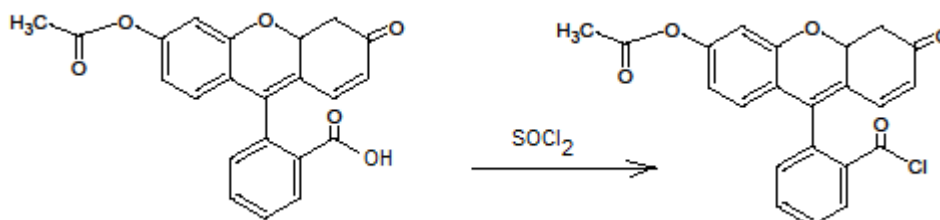


Figura 32: Esquema da síntese do cloreto de acetil fluoresceína.

Antes do início da reação indicada na Figura 32, o cloreto de tionila foi previamente tratado com enxofre, seguido de destilação fracionada a pressão reduzida.

Em um balão de três bocas adicionou-se 3,63 g (0,01 mol) de acetil fluoresceína preparado anteriormente. A uma das entradas do balão acoplou-se um condensador de bolas com um tubo secante de cloreto de cálcio em seu topo. Na outra entrada do balão, encaixou-se um funil de adição fechado contendo 5 mL de cloreto de tionila previamente tratado, enquanto que a terceira entrada do balão foi fechada.

A mistura permaneceu sob agitação e refluxo por 6 horas. Após o refluxo, o excesso de SOCl_2 da reação foi retirado do balão por destilação fracionada a pressão reduzida. O produto foi retirado do balão sem posterior purificação.

2.2.3 – Síntese do Cloreto de rodamina B

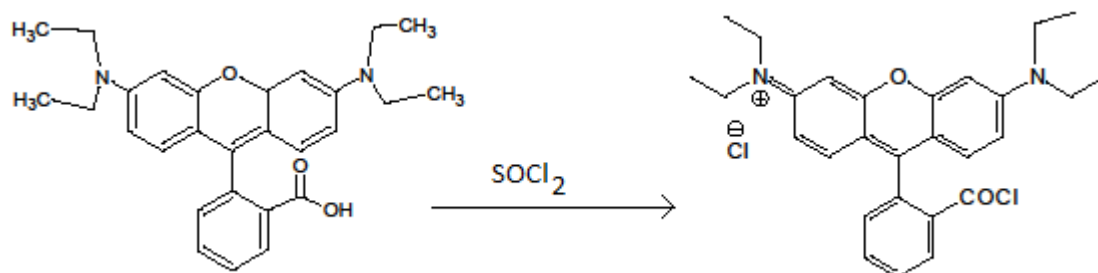


Figura 33: Esquema da reação da Rodamina B com Cloreto de tionila.

Para a síntese representada na Figura 33, a um balão de 50 mL foi adicionado 1g (0,002 mol) de rodamina B e 6 mL de cloreto de tionila previamente destilado através de destilação fracionada a pressão reduzida com enxofre. A reação permaneceu sob refluxo por 24 horas. Após o refluxo, acoplou-se ao balão a aparelhagem de destilação fracionada e destilou-se o excesso de cloreto de tionila presente sob pressão reduzida. Após verificar-se que todo o solvente foi evaporado, esperou-se atingir a temperatura ambiente.

O cloreto formado é um produto bastante reativo que ao menor sinal de umidade retorna a ácido carboxílico, por esta razão, a realização da próxima etapa foi realizada assim que a sua síntese cessa.

2.2.4 – Reação do cloreto de rodamina B com a 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

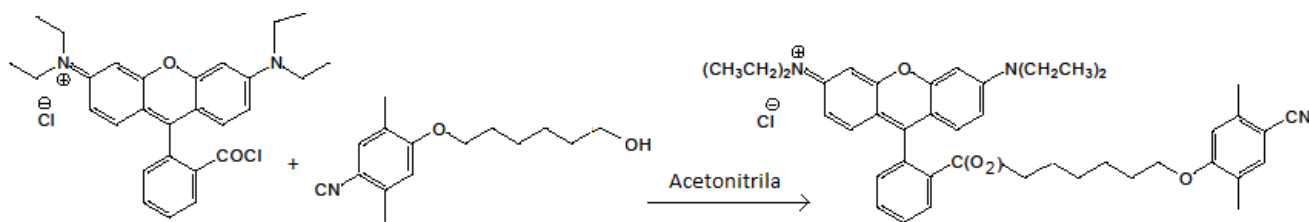


Figura 34: Esquema da reação do cloreto de Rodamina B com a 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.

A reação que se apresenta na Figura 34 procedeu-se assim que o cloreto de tionila em excesso foi retirado do balão em que ocorreu a formação do cloreto de rodamina B. Adicionou-se ao balão a quantidade equivalente à de rodamina B utilizada na reação anterior (0,002 mol) de 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila dissolvida em 15 mL de acetonitrila. Deixou-se a mistura sob agitação constante durante 24 horas à temperatura ambiente.³⁶

Após o término da reação, adicionou-se água à mistura, a fim de dissolver o cloreto de tionila que eventualmente não foi eliminado anteriormente. Extraiu-se o produto da reação com diclorometano, lavou-se a parte orgânica novamente com água e adicionou-se sulfato de magnésio como agente secante. Deixou-se o solvente no MgSO_4 de um dia para o outro e filtrou-o. Obteve-se o produto pela evaporação do solvente.³⁶

O produto obtido foi um líquido viscoso de coloração roxa.

2.3 – CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

As medidas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN de H^1) foram realizadas no IQSC – USP de São Carlos, utilizando-se

um espectrômetro Bruker, modelo AC 200, com frequência ressonante de 200,13 MHz e soluções utilizando CDCl_3 como solvente.

Os espectros de infravermelho de transmitância foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} , através de pastilhas preparadas com a amostra e KBr utilizando-se os espectrômetros SHIMADZU FTIR-8400, do Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG, e Bomem, modelo MB-102, do IQSC – USP de São Carlos.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – REAÇÕES REFERENTES À PRIMEIRA ETAPA

3.1.1 – Caracterização do 2,5-dimetil-4-iodofenol

Na reação descrita no item 2.1.1 deste capítulo, percebe-se que é necessário um meio básico para a reação acontecer (NaOH). A presença da base tem como função retirar o próton da hidroxila presente no 2,5-dimetilfenol, formando um grupo ativador *orto-para* mais forte que o próprio fenol, o que torna a entrada do iodo em posição *para* em relação à hidroxila muito favorável.

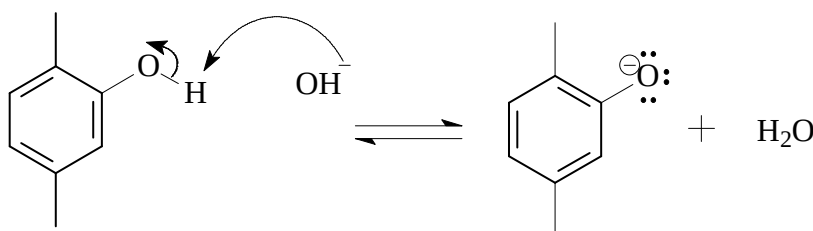


Figura 35: Formação de um grupo com carga negativa (ativador *orto-para* mais forte que o fenol).

Quanto ao eletrófilo atacar o composto, nota-se que ele é gerado *in situ* no meio reacional pela reação do iodeto de sódio com o hipoclorito de sódio que faz com que o complexo $3I^-/I_3^-$ permaneça na sua forma oxidada I_3^- .⁴⁹

Observa-se que o controle de temperatura da reação é muito grande, não podendo ultrapassar 4°C. Isto se fez necessário para impedir a formação do composto *orto*-substituído.

Para que os cristais precipitassem, ajustou-se o pH a 7 pois assim o produto perde a característica de sal orgânico ao diminuir sua solubilidade em água.

Realizou-se a medição do ponto de fusão, de 90° C, sendo que o ponto de fusão teórico deste composto é de 94-95° C. Comparando-se com o ponto de fusão do 2,5-dimetilfenol, de 75°C, percebe-se que o aumento da temperatura medido é coerente, uma vez que a adição de um átomo de iodo, de alto peso molecular, aumenta o peso molecular do composto aumentando assim seu ponto de fusão. A Figura 36 mostra o espectro de infravermelho do composto sintetizado.

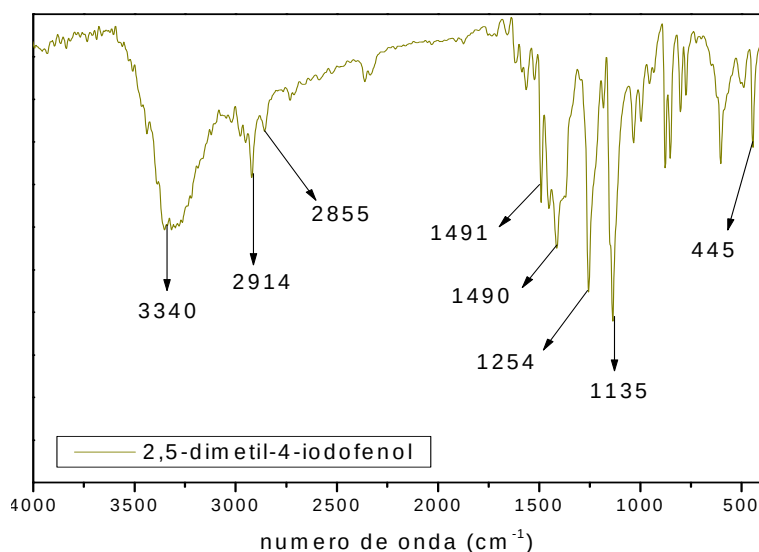


Figura 36: Espectro de FTIR do 2,5-dimetil-4-iodofenol realizada em partilha de KBr.

Na Tabela 3 são mostradas as bandas principais encontradas no espectro de infravermelho obtido em pastilha de KBr.

Tabela 3: Bandas encontradas no espectro de FTIR do 2,5-dimetil-4-iodofenol⁵⁰

Banda (cm ⁻¹)	Tipo de estiramento	Ligação química
3340	Deformação axial	O – H
2914 e 2855	Deformação axial	C – H de Csp ³ (metilas)
1491, 1408 e 1254	Deformação axial	C = C (anel aromático)
1135	Deformação axial	C – O
445	Deformação axial	C – I

A caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton teve por principal motivo averiguar que a ligação formada com o iodo foi em posição *para* ao fenol.

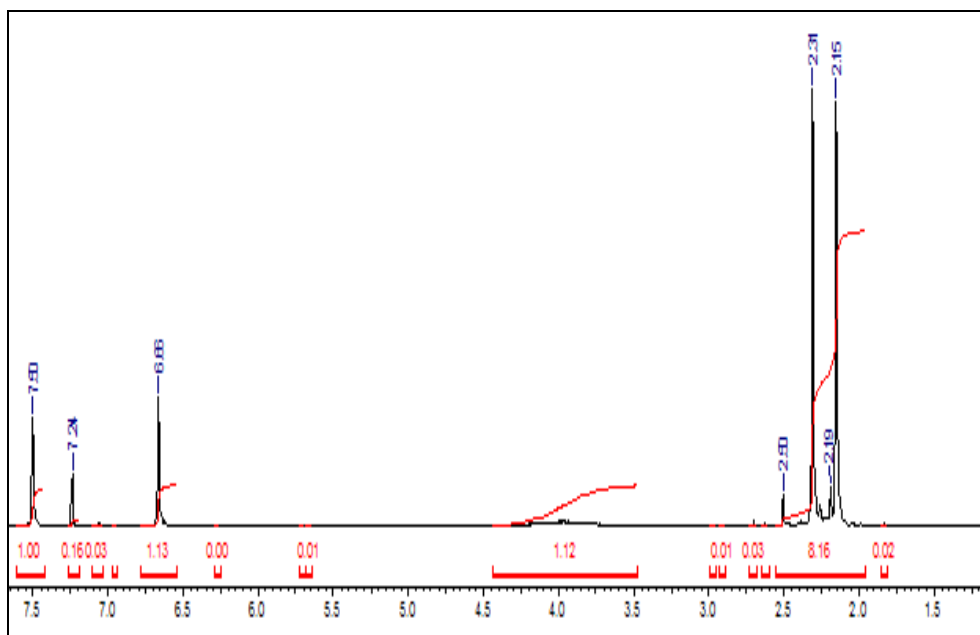
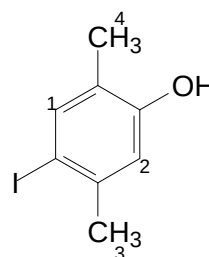


Figura 37: Espectro de RMN de H¹ do 2,5-dimetil-4-iodofenol em CDCl₃.

O espectro de RMN de H^1 na Figura 37 apresentou os picos indicados na Tabela 4.

Tabela 4: Picos encontrados no espectro de RMN H^1 referentes ao 2,5-dimetil-4-iodofenol.⁵⁰

Pico (ppm)	Integral	Átomos de Hidrogênio
7,50	1	1
6,66	1	2
2,31	3	3
2,15	3	4



Observa-se que os picos referentes aos hidrogênios aromáticos encontra-se com uma grande diferença nos deslocamentos químicos, estando o hidrogênio 1, mais próximo do átomo de iodo, em uma região mais desblindada do que o hidrogênio 2. Se o átomo de iodo estivesse ligado no anel em posição *orto* à hidroxila, os hidrogênios aromáticos estariam ambos próximos às matilas, e seus deslocamentos químicos seriam bastante próximos, ou iguais. Tal fato confirma a entrada do iodo no anel aromático em posição *para* à hidroxila.

Com os resultados apresentados pode-se concluir que o produto obtido realmente foi o 2,5-dimetil-4-iodofenol. O rendimento desta síntese foi de 70%, um valor baixo comparado com a literatura (97%). Para aumentar o rendimento desta reação, uma alternativa é gotejar o hipoclorito de sódio à mistura reacional mais vagarosamente, ou controlar a temperatura para que não ultrapasse 2° C.⁴⁴

3.1.2 – Caracterização do 2,5-dimetil-4-cianofenol

Como discutido no capítulo 1 deste trabalho, a inclusão de cianeto (grupo π -aceptor de elétrons) no polímero derivado do PPV estabilizam os níveis de energia HOMO e LUMO alterando a distribuição eletrônica do polímero.

Porém o grupo ciano não entra facilmente ao anel aromático como os halogênios. Por isso fez-se necessária a reação de substituição de um bom grupo de saída do anel para entrada do grupo cianeto. Por esta razão, adicionou-se um átomo de iodo ao 2,5-dimetilfenol, pois além de ser um bom grupo de saída a sua entrada no anel aromático é relativamente fácil.

A reação de substituição do iodo pelo cianeto gerando o 2,5-dimetil-4-cianofenol foi realizada através da metodologia descrita no item 2.1.2.

A reação que era realizada anteriormente juntava o cianeto de cobre, o 2,5-dimetil-4-iodofenol e o DMF em um balão que era deixado sob refluxo por seis horas sob agitação. O rendimento da reação não ultrapassava 20%.

A metodologia por fim utilizada consiste em adicionar o precursor do monômero aos poucos sobre o CuCN. Como o mecanismo da reação é radicalar, observada na Figura 38, a adição lenta diminui a possibilidade de reações paralelas e aumenta, assim, o rendimento da reação para aproximadamente 50%.

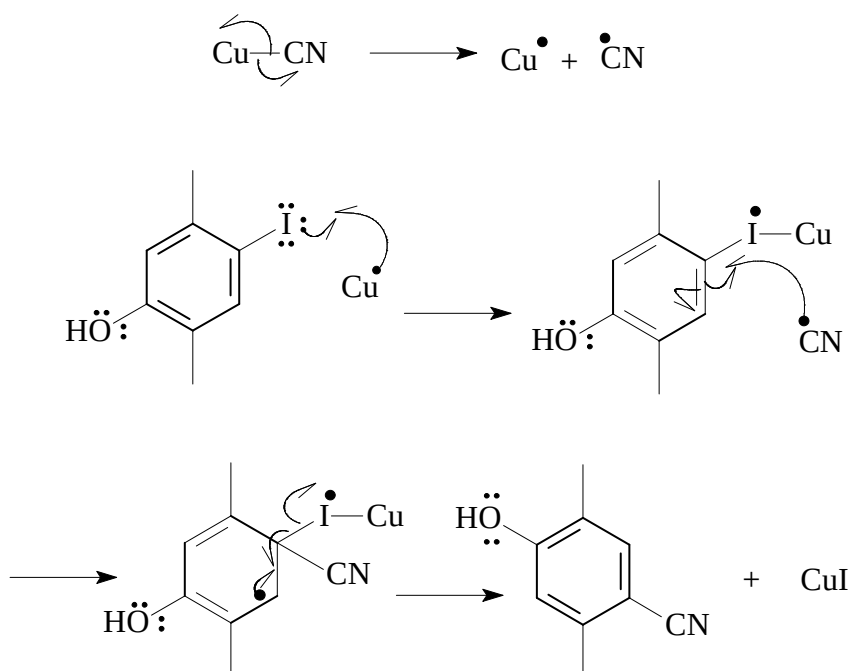


Figura 38: Mecanismo da reação de obtenção do 2,5-dimetil-4-cianofenol.

A purificação do composto iniciou-se pela adição de uma solução de EDTA com o objetivo de complexar os átomos de cobre existentes na solução. Para separar o produto do solvente contendo impurezas lavou-se a solução com clorofórmio. A parte orgânica foi então lavada com a solução de NaOH onde transformou-se o grupo hidroxila do fenol em um sal orgânico solúvel em água para separar o produto de impurezas que possam também ter sido dissolvidas em clorofórmio. Por fim, para obter o produto purificado na forma orgânica corrigiu-se o pH a 7 com HCl e filtrou-o.

Para verificar a formação da ligação $\text{NC}-\text{C}$ foi realizada a espectroscopia de infravermelho do 2,5-dimetil-4-cianofenol em pastilha de KBr, obtendo-se o seguinte espectro da Figura 39.

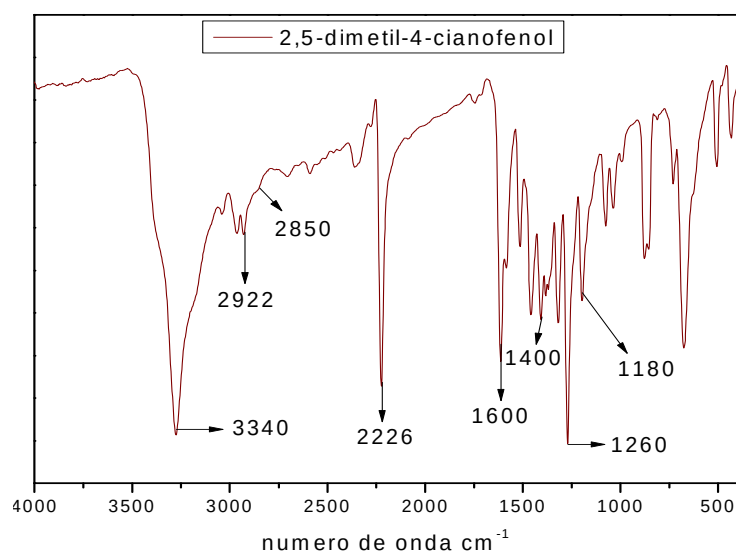


Figura 39: Espectro de FTIR do 2,5-dimetil-4-cianofenol realizada em partilha de KBr.

Na Tabela 5 estão apresentadas as principais bandas do espectro, entre elas a banda em 2226 cm^{-1} que se refere à deformação axial do grupo CN. Pode-se observar também o desaparecimento da banda em 445 cm^{-1} , observada no espectro de FTIR do 2,5-dimetil-4-iodofenol, atribuída ao estiramento da ligação C-I.

Tabela 5: Bandas encontradas no espectro de FTIR do 2,5-dimetil-4-cianofenol.⁵⁰

Banda (cm^{-1})	Tipo de estiramento	Ligação química
3340	Deformação axial	O – H
2922 e 2850	Deformação axial	C – H de Csp^3 (metilas)
2226	Deformação axial	CN
1600, 1400 e 1260	Deformação axial	C = C (anel aromático)
1180	Deformação axial	C – O

A espectroscopia de RMN H^1 do produto está representada na Figura

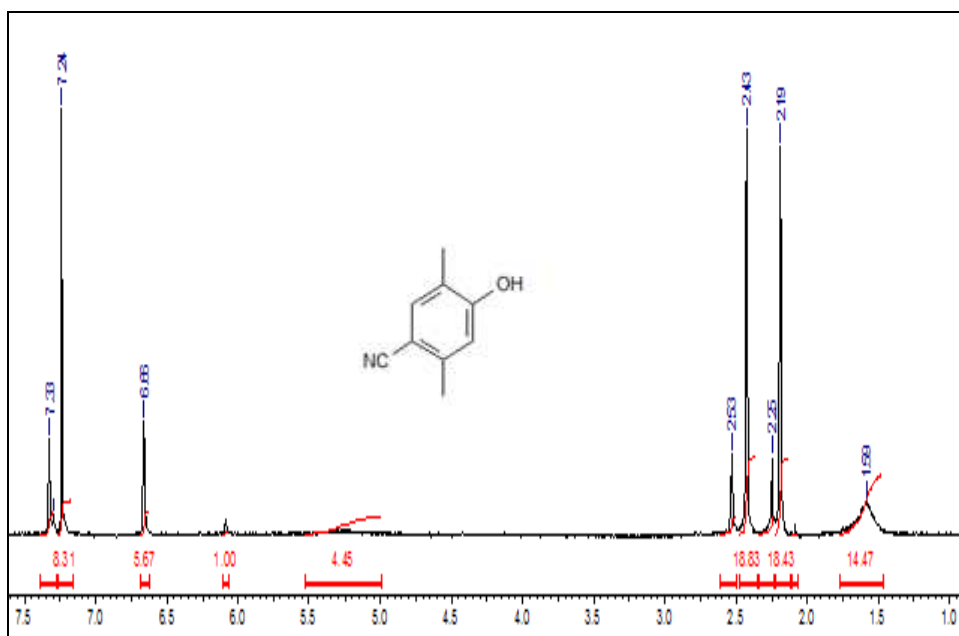
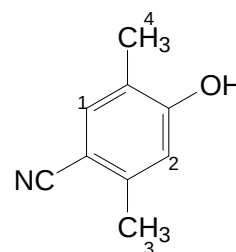


Figura 40: Espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-cianofenol em CDCl_3 .

Tabela 6: Picos encontrados no espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-cianofenol.⁵⁰

Pico (ppm)	Integral	Átomos de Hidrogênio
7,30	1	1
6,66	1	2
2,43	3	3
2,19	3	4



Os picos encontrados no espectro de RMN de H^1 (Tabela 6) apresentaram os deslocamentos químicos esperados para os hidrogênios presentes na molécula. Observou-se que o deslocamento químico dos hidrogênios aromáticos encontram-se a uma distância considerável devido à maior blindagem do hidrogênio próximo ao grupo OH (hidrogênio 2), e menor blindagem do hidrogênio próximo ao grupo CN (hidrogênio 1). Este fato foi observado também no espectro de RMN de H^1 do 2,5-dimetil-4iodofenol.

Com os resultados positivos obtidos pelas caracterizações, confirmou-se a formação do produto esperado.

3.1.3 – Caracterização da 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila

O objetivo de adicionar átomos de bromo ao precursor do polímero é de criar sítios onde são interligados, eletroquimicamente, os monômeros que dão origem ao polímero derivado do PPV.

A reação de bromação é uma reação radicalar, portanto tomou-se muito cuidado para não haver água ou nenhuma umidade nos recipientes. O solvente utilizado (CCl_4) foi primeiramente destilado e apenas retirado do sistema de destilação no momento da preparação da reação. O reagente fornecedor de bromo *N*-bromosuccinimida (NBS) foi previamente recristalizado em água e totalmente seco mantido em dessecador.

O NBS é um composto que libera bromo molecular, fato evidenciado pela formação de vapores alaranjados no balão. O bromo molecular, por sua vez, libera bromo radicalar em presença de luz e calor. O bromo radicalar liberado é resultado da primeira etapa do mecanismo. A segunda etapa é a propagação, na qual o átomo de bromo é ligado à uma das metilas do precursor. O mesmo acontece na última etapa, a finalização.

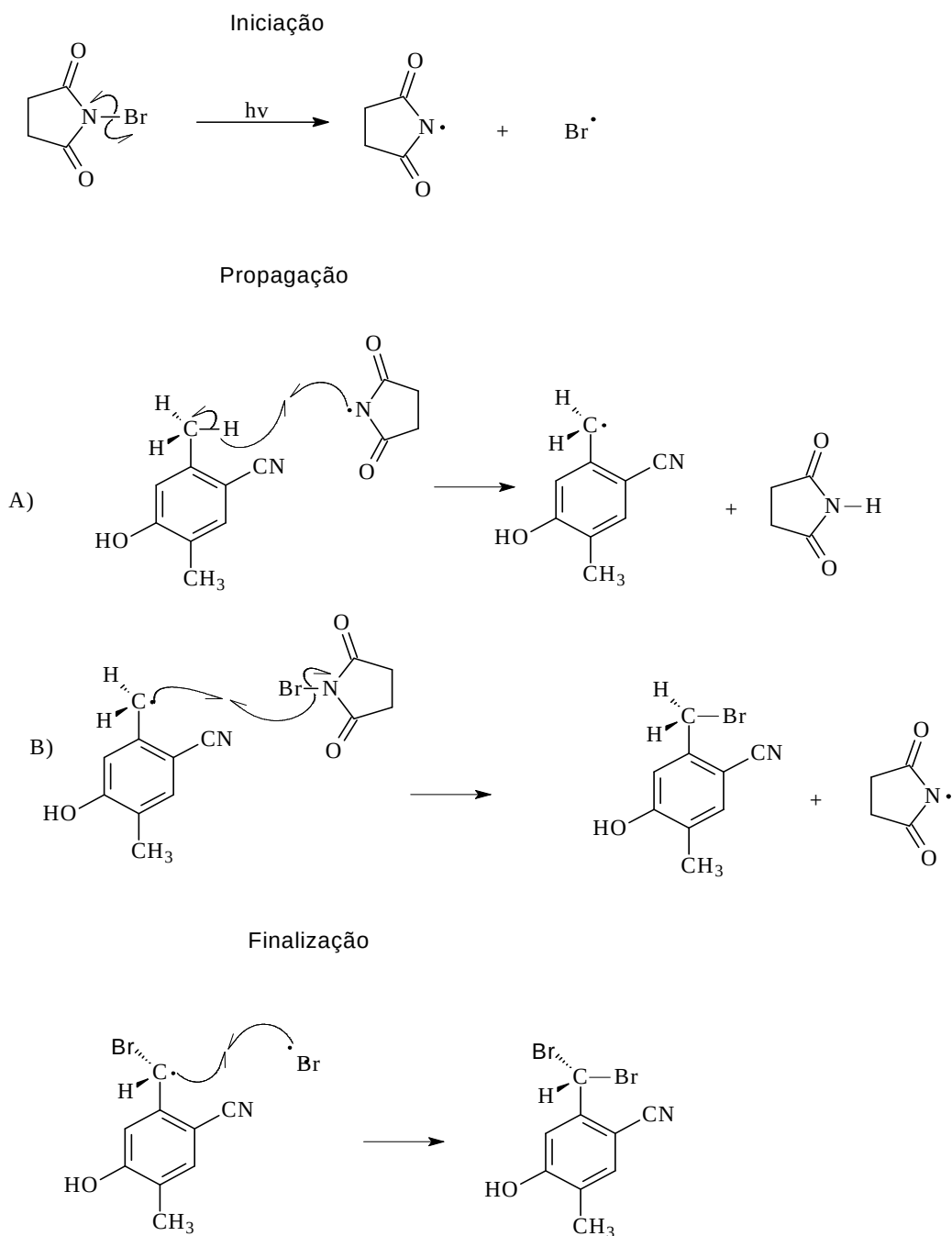


Figura 41: Mecanismo da reação de formação da 2,5-bis(dibromometil)-4-hidroxibenzonitrila.

Como o mecanismo demonstrado na Figura 41 é radicalar, reações paralelas podem acontecer como a formação do radical do 2,5-dimetil-4-cianofenol pela perda do hidrogênio radicalar da hidroxila. Ao ser formado, o radical do precursor pode ligar-se a outro radical formando uma cadeia de reações e produtos paralelos que diminuem o rendimento da reação e aumentam o grau de impureza.

O composto obtido foi submetido a análise pela espectroscopia no infravermelho, que demonstrou a existência de bandas características como o estiramento da ligação C – Br em 593 cm^{-1} , porém com intensidade menor que esperado. O espectro encontra-se na Figura 42.

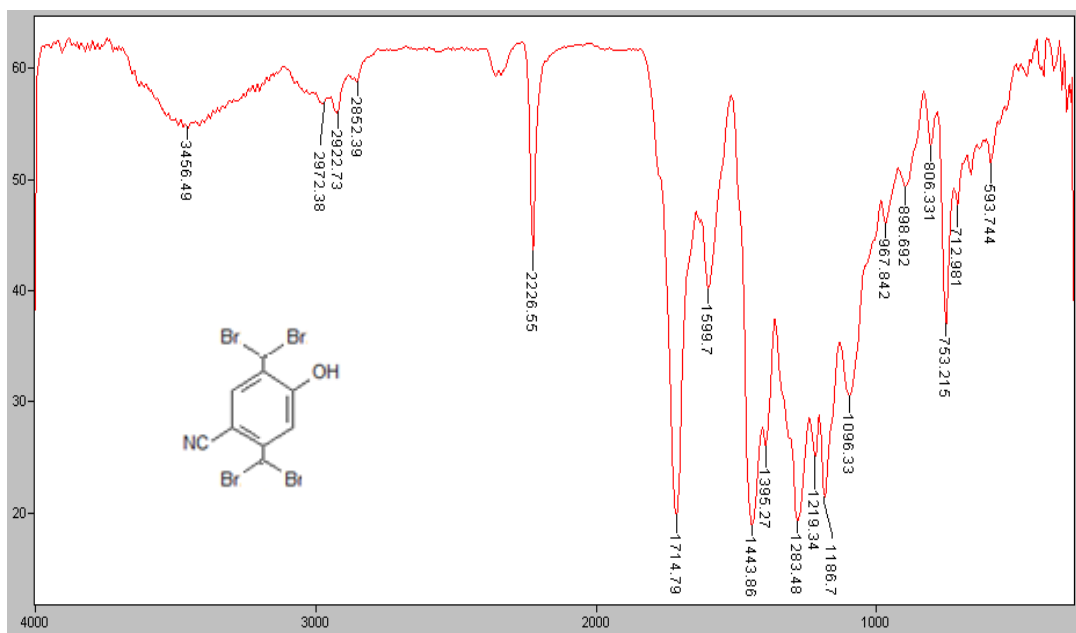


Figura 42: Espectro de FTIR da 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila em pastilha de KBr.

As bandas observadas no espectro foram atribuídas às ligações da molécula como se observam na Tabela 7.

Tabela 7: Bandas encontradas no espectro de FTIR da 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.⁵⁰

Banda (cm^{-1})	Tipo de estiramento	Ligação química
3456	Deformação axial	O – H
2922 e 2972	Deformação axial	C – H de C sp^3 (metilas)
2226	Deformação axial	CN
1597 e 1443	Deformação axial	C = C (anel aromático)
593	Deformação axial	C – Br
445	Deformação angular fora do plano	C = C (anel aromático)

A banda encontrada no espectro em 1714 cm^{-1} pode ser atribuída à impureza por presença da carbonila do composto de partida succinimida.

De acordo com o espectro de infravermelho, poder-se-ia concluir que o composto foi formado, mas o que se pode apenas concluir, é que o composto analisado contém um átomo de bromo ligado a um carbono.

Para analisar a estrutura do produto formado foi realizada a espectroscopia de RMN de H^1 (Figura 43). O espectro deveria apresentar 4 picos de mesma integral (1) sendo dois referentes aos hidrogênios do anel aromático (em deslocamentos químicos em torno de 6,6 – 7,5 ppm), e os outros dois referentes aos hidrogênios das metilas (em deslocamentos químicos em torno de 2,0 – 2,5 ppm).

Porém, o que se obteve foi um espectro com vários pequenos picos, mostrando a existência de átomos de hidrogênio em vários ambientes químicos, diferentes cada um com seu respectivo deslocamento químico, que por sua vez não poderiam caracterizar a formação da 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.

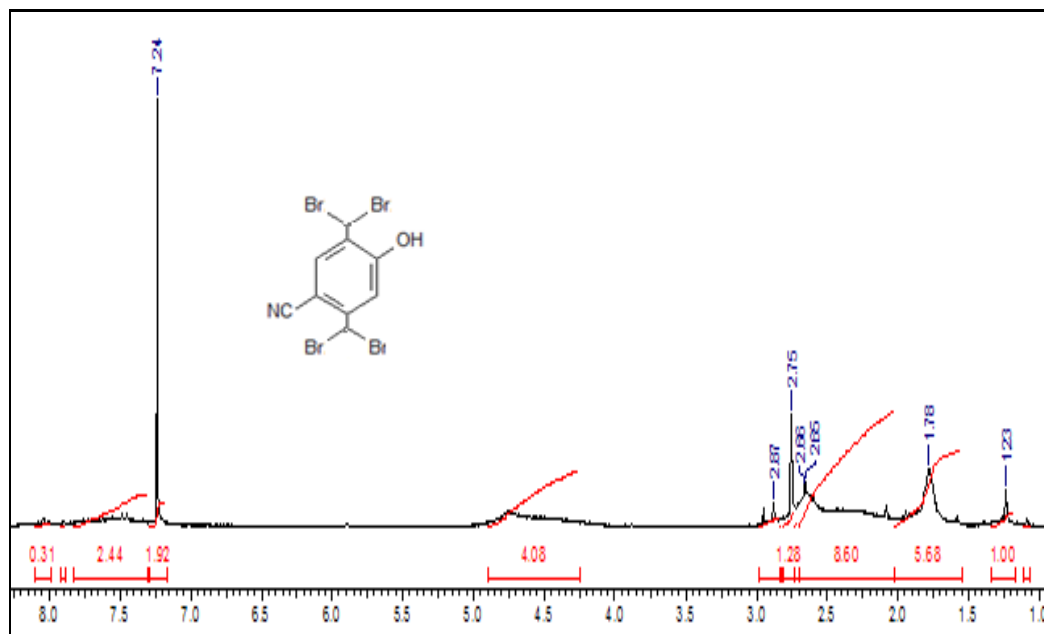


Figura 43: Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila em CDCl_3 .

Devido a não confirmação da formação exclusiva do composto esperado, sugeriu-se uma segunda rota sintética na qual antes da bromação é realizada uma acetilação com a finalidade de “proteger” o grupo fenol presente na estrutura do 2,5-dimetil-4-cianofenol.

3.1.4 – Caracterização da 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

Esta reação tem por objetivo formar um composto contendo OH, como sítio ativo da reação com o corante, na ponta de uma cadeia longa, a fim de diminuir o impedimento estérico causado pelo anel aromático.

Na nova estrutura, uma cadeia alifática de 6 carbonos entre o anel aromático e a estrutura do corante, sem conjugação, se faz presente. Entretanto, as propriedades de condução do polímero não se comprometem, pois ainda há a interação entre as camadas do filme a ser produzido.

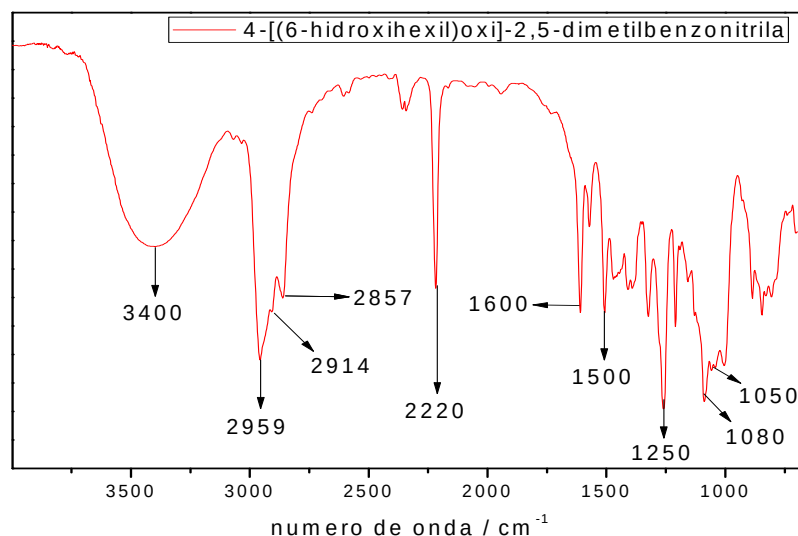


Figura 44: Espectro de FTIR da 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila em pastilha de KBr.

De acordo com o espectro de FTIR obtido para este composto (Figura 44), as bandas encontradas correspondem à 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila. Confirmou-se no espectro a existência do grupo CN, das metilas ligadas ao anel aromático, dos metilenos presentes na cadeia lateral do composto, além da presença do OH alcoólico e do éter ligado ao anel aromático. Os valores das bandas de cada ligação são observados na Tabela 8.

Tabela 8: Bandas encontradas no espectro de FTIR da 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.⁵⁰

Banda (cm ⁻¹)	Tipo de estiramento	Ligação química
3400	Deformação axial	O – H
2955	Deformação axial	C – H de Csp ³ (CH ₃ –)
2914 e 2857	Deformação axial Assimétrica e Simétrica	C – H de Csp ³ (–CH ₂ –)
2220	Deformação axial	CN
1500, 1600	Deformação axial	C = C (anel aromático)
1250 e 1050	Deformação axial Assimétrica e Simétrica	C – O (alquil-aril-éter)
1080	Deformação axial	C – O (álcool)

Para a confirmação da obtenção do composto, foram realizadas análises de RMN de H^1 . Dois espectros de RMN de H^1 foram obtidos a fim de comparar a formação do produto pela existência de um grupo CN ligado ao anel aromático. O primeiro consiste no espectro do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, e o segundo do composto no 1-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzeno. Este segundo composto possui sua estrutura semelhante à do primeiro, com a diferença de não possuir o grupo CN na posição 4 do anel benzênico.

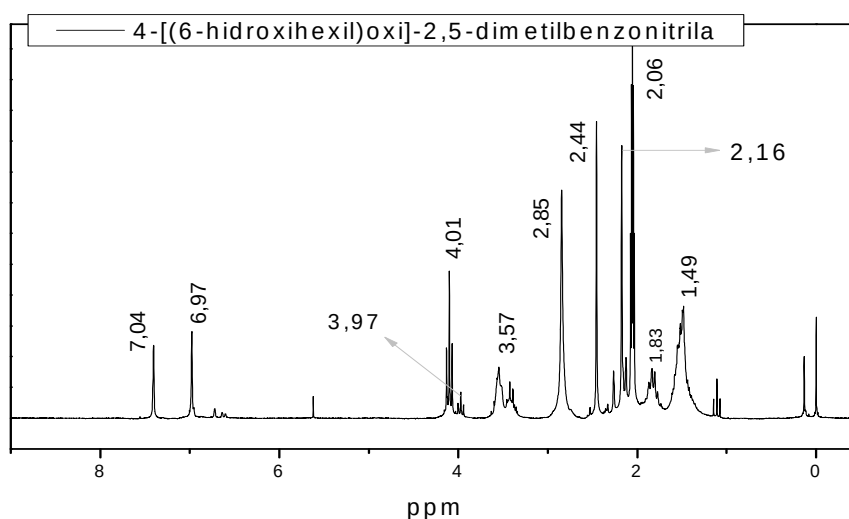


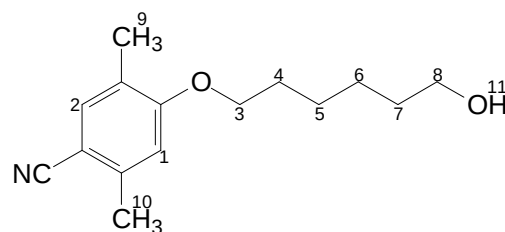
Figura 45: Espectro de RMN H^1 da 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.

O espectro da Figura 45 mostra dois picos na região de deslocamento químico de hidrogênios ligados ao anel aromático, dois singletos referentes aos hidrogênios 1 e 2. Estes picos na forma de singletos indicam que apenas dois carbonos do anel aromático não estão substituídos, e os hidrogênios não estão próximos um do outro. Pode-se dizer então, que no anel aromático encontram-se ligados não apenas as metilas nas posições 2 e 5, como também o grupo ciano e a cadeia lateral.

Os valores dos picos presentes no espectro da Figura 45 foram atribuídos aos hidrogênios representados na Tabela 9.

Tabela 9: Picos encontrados no espectro de RMN H^1 da 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.⁵⁰

Pico (ppm)	Integral	Átomos de Hidrogênios
7,04	1	2
6,97	1	1
4,10	2	3
3,57	2	8
1,83	4	4 e 7
1,49	4	5 e 6
2,44	3	9
2,16	3	10



No espectro do composto 1-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzeno, presente na Figura 46 – a, são observados três picos na região de hidrogênios aromáticos, indicando que três carbonos no anel não se encontram substituídos. Isto indica que este composto não possui o grupo CN, possuindo como substituintes do anel apenas as metilas, nas posições 2 e 5 e a cadeia lateral.

A confirmação da presença da cadeia lateral em ambos os compostos se dá pela presença dos picos na região de 1,83 a 1,47 ppm, referentes aos hidrogênios 4, 5, 6 e 7 do primeiro composto e aos hidrogênios 5, 6, 7, e 8 do segundo composto.

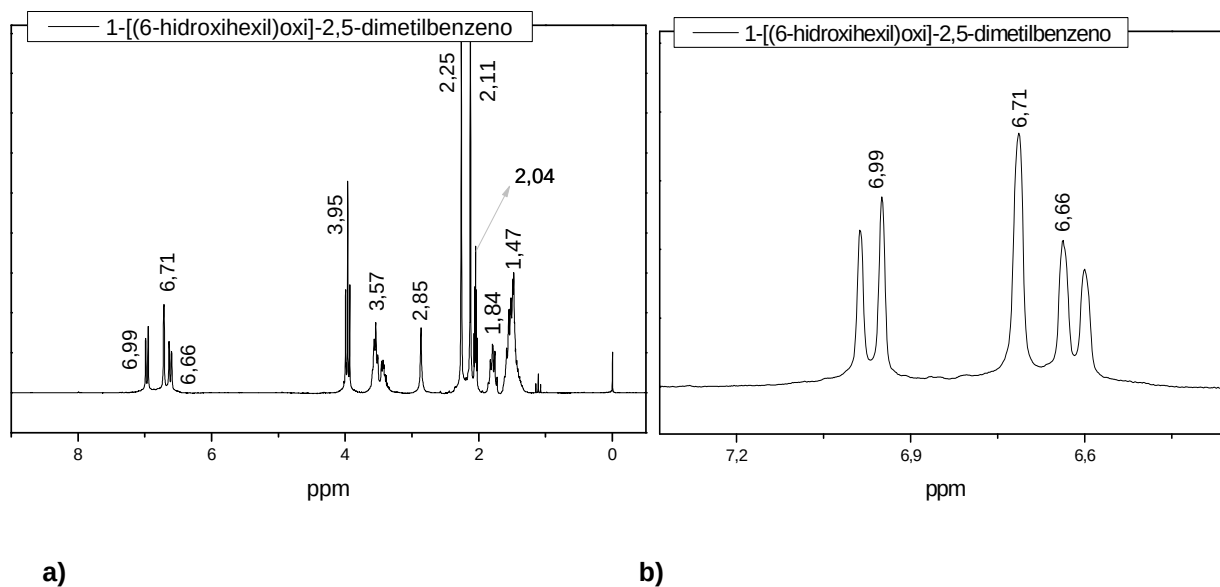
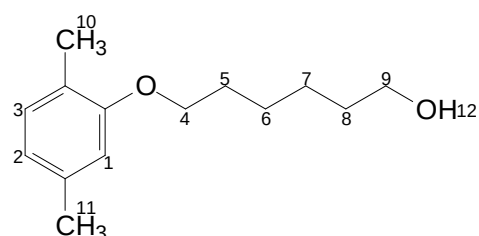


Figura 46: Espectro de RMN H^1 a) do 1-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzeno e b) ampliado na região do deslocamento químico de hidrogênios aromáticos.

Os valores dos picos presentes no espectro da Figura 46-a foram atribuídos aos hidrogênios representados na Tabela 10.

Tabela 10: Picos encontrados no espectro de RMN H^1 do 1-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzeno.⁵⁰

Pico (ppm)	Integral	Átomos de Hidrogênio
6,99	1	2
6,71	1	1
6,66	1	3
3,95	2	4
3,57	2	9
1,84	2	5
1,47	6	6, 7 e 8
2,25	3	10
2,11	3	11



A Figura 46 – b mostra a região de deslocamento químico referente aos hidrogênios aromáticos ampliada. Observa-se na figura que os picos em 6,99 e 6,66 ppm são, na verdade, dois dubletos, que indicam o acoplamento que acontece entre os hidrogênios 2 e 3 que se encontram a três ligações de distância um do outro. A presença destes dubletos confirma a ausência do grupo CN no composto analisado.

Comparando-se os espectros de RMN de H^1 dos dois compostos e analisando-se o espectro de FTIR, concluiu-se que a síntese da 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila foi concretizada.

3.2 – REAÇÕES REFERENTES À SEGUNDA ETAPA

3.2.1 – Caracterização da Acetil Fluoresceína

A Figura 47 compara os espectros de infravermelho obtidos para a fluoresceína, e para as acetil fluoresceínas 1 e 2 sintetizadas pelas metodologias apresentadas no item 2.2.1.

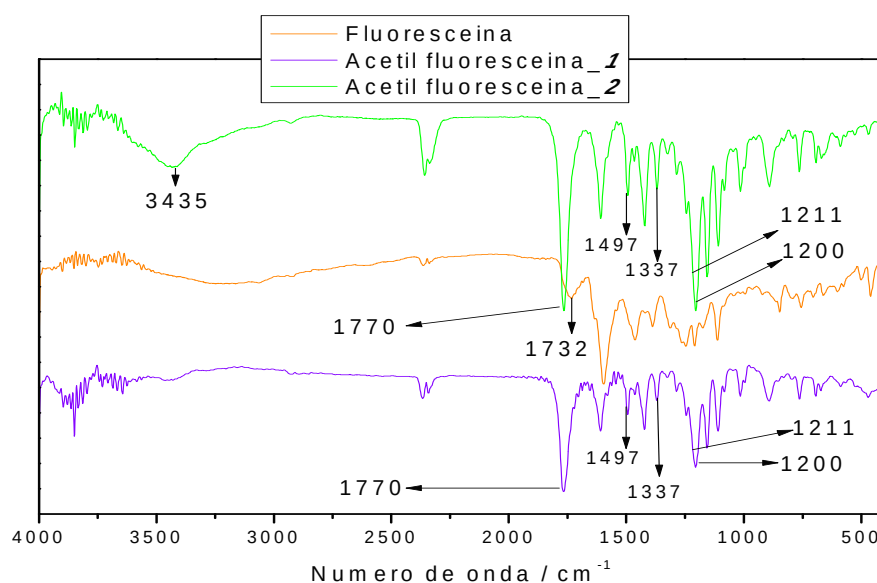


Figura 47: Espectros de FTIR da Fluoresceína em acetona e das acetil fluoresceínas 1 e 2 em KBr.

Observa-se que os espectros das acetil fluoresceínas, da Figura 47, possuem as mesmas bandas, que se encontram na Tabela 11.

Tabela 11: Valores das bandas encontradas para as acetil fluoresceína 1 e 2.⁵⁰

Banda teórica (cm ⁻¹)	Banda experimental (cm ⁻¹)	Tipo de Estiramento	Ligação química
1770	1770	Deformação axial	C=O (éster)
1493	1497	Deformação angular assimétrica	C–H Csp ³ metila
1378	1377	Deformação angular simétrica	C–H Csp ³ metila
1223	1211	Deformação axial	C(=O)–O (éster)
1200	1200	Deformação axial	O–C–C

Observa-se na Figura 47 que o que difere os espectros das acetil fluoresceínas 1 e 2 é a presença de uma banda larga de OH a 3435 cm⁻¹ na acetil fluoresceína 2. As bandas de OH de ácidos carboxílicos aparecem em frequências de 3300 a 2500 cm⁻¹, e as bandas de OH de fenóis aparecem em frequências mais altas, de 3700 a 3580 cm⁻¹, estando a identificação da banda por espectroscopia na região do infravermelho dificultada.⁵⁰

Outra observação que pode ser feita a partir da Figura 47 é com relação ao espectro da fluoresceína. O espectro do corante apresenta uma pequena banda a 1732cm⁻¹, sendo esta banda característica para o grupo carbonila (C=O) da molécula de fluoresceína neutra na forma de lactona. Uma banda de número de onda igual é observada no espectro de fluoresceína neutra, também na forma

lactona, da Figura 48, sendo este espectro presente no trabalho de Ji-Young Jin et.al.³³

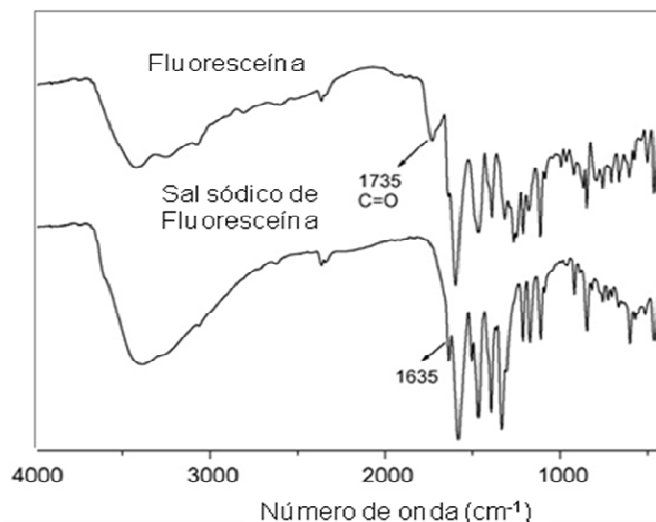


Figura 48: Espectro de FTIR da fluoresceína e do sal sódico de fluoresceína.³³

A existência de tal banda indica que a fluoresceína utilizada na reação encontra-se na forma de uma lactona, cuja estrutura pode ser observada pela Figura 17 (estrutura b). Esta estrutura não apresenta a função ácido carboxílico, necessária para a reação com o cloreto de tionila com a consequente formação do cloreto do corante. Outro problema com relação a esta estrutura é a falta de fluorescência que ela apresenta.³³

Para facilitar a formação do cloreto de fluoresceína, é necessário que e sua estrutura encontre-se na forma que contém o ácido carboxílico.

Os espectros de RMN de H^1 da fluoresceína e das acetil fluoresceínas 1 e 2 estão presentes nas Figuras 49 e 51 (a e b) respectivamente.

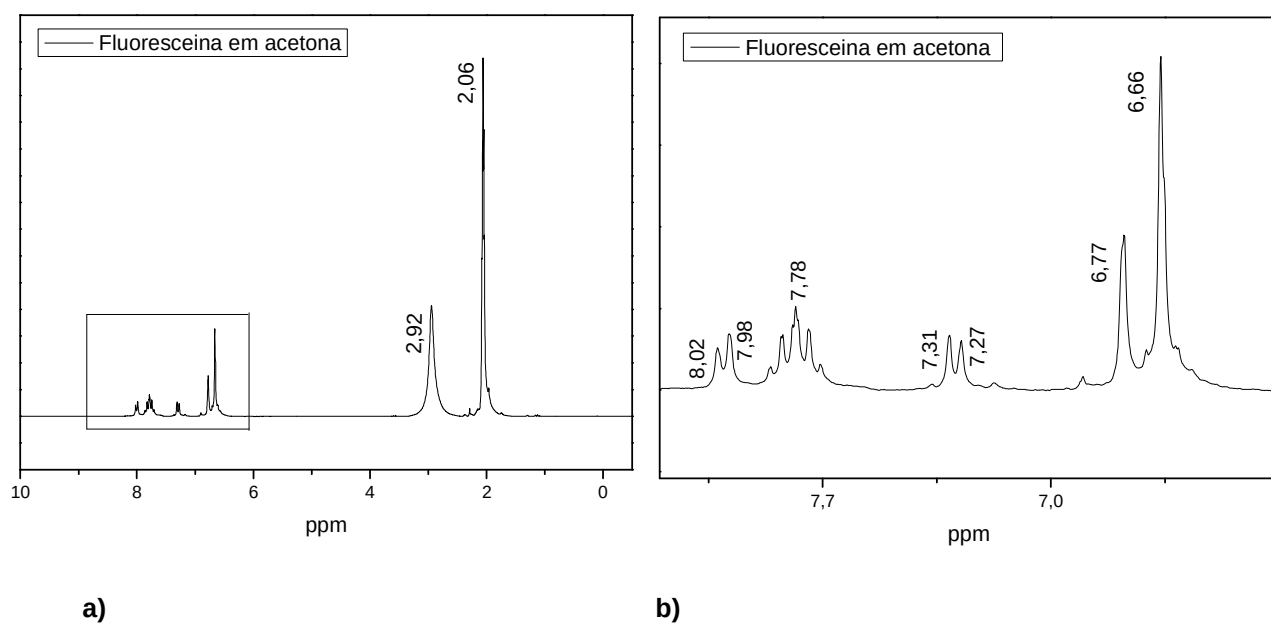
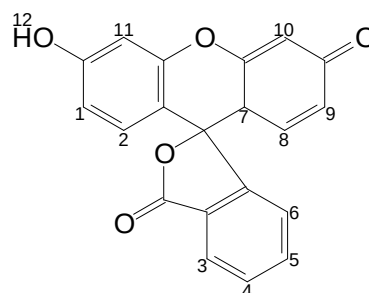


Figura 49: Espectros de RMN H^1 : a) da fluoresceína em $CDCl_3$; b) ampliado 6 a 8 ppm.

A ressonância magnética nuclear do próton da fluoresceína foi realizada em acetona, o que gera um pico característico a 2,06 ppm, como observado pela figura 49 (a). A tabela 12 mostra os picos atribuídos aos respectivos hidrogênios de acordo com a estrutura indicada.

Tabela 12: Picos encontrados no espectro de RMN H^1 da Fluoresceína.⁵⁰

Pico (ppm)	Integral	Átomos de Hidrogênio
8,02 e 7,98	1	3
7,78	3	4, 5 e 6
7,31 e 7,27	1	2
6,77	2	1 e 11
6,66	4	7, 8, 9 e 10



Observa-se no espectro a presença de um dubleto referente ao hidrogênio 3, estando este átomo próximo ao grupo lactona da estrutura, por isso seu deslocamento químico (8,02 e 7,98) é pouco maior que o deslocamento dos hidrogênios 4, 5 e 6. Estes hidrogênios, por estarem em um ambiente químico semelhante e um pouco mais distante dos átomos de oxigênio do grupo lactona, são encontrados no espectro na forma de um multiplete no mesmo valor de deslocamento químico (7,78).

O hidrogênio 2 encontra-se com um deslocamento dentro da faixa de deslocamento de aromáticos (7,31 e 7,27) estando na forma de um dubleto, já que está posicionada a três ligações de distância do hidrogênio 1, o que pode gerar uma certa interação entre eles. Os hidrogênios 1 e 11 encontram-se ambos à mesma distância da hidroxila, a 6,77 ppm.

Os hidrogênios 7, 8, 9 e 10, que se encontram em ambiente químicos semelhantes, apresentam seu deslocamento químico a 6,66 ppm. A ligação dupla do carbono com o oxigênio, do anel contendo os hidrogênios 7 a 10, está representada na forma de carbonila, suas formas de ressonância na estrutura estão representadas na Figura 17. Porém, a carbonila não está presente na estrutura, como pode ser observado mais adiante, mas sim, uma ligação simples entre o carbono e o oxigênio da forma representada na Figura 50.

O hidrogênio da hidroxila (11) não aparece no espectro. Seu pico normalmente é de baixa intensidade e dependendo da concentração em que a amostra se encontra, ele pode não ser detectado. Porém, como as últimas observações evidenciaram que a fluoresceína encontra-se em uma forma diferente

de ressonância, o hidrogênio pode não estar presente na estrutura, tratando-se do sal sódico da fluoresceína.

A Figura 50 apresenta a estrutura do sal sódico da fluoresceína, que indica a não existência de uma carbonila e também de uma hidroxila.

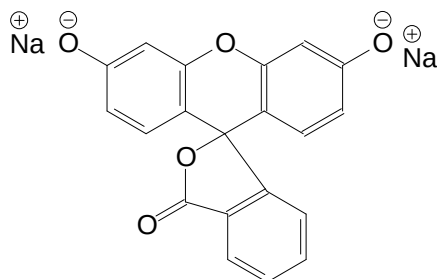


Figura 50: Fluoresceína em seu formato de sal sódico.

Devido às características anteriormente descritas sobre a fluoresceína, sobre haver diversas estruturas de ressonância e por ela facilmente fechar um anel formando uma lactona, decidiu-se por tratá-la previamente com ácido clorídrico 5%, seguido por neutralização com hidróxido de sódio 5%.

Os espectros de RMN de H^1 das acetil fluoresceínas *1* e *2* estão representadas nas Figuras 51 *a* e *b* respectivamente.

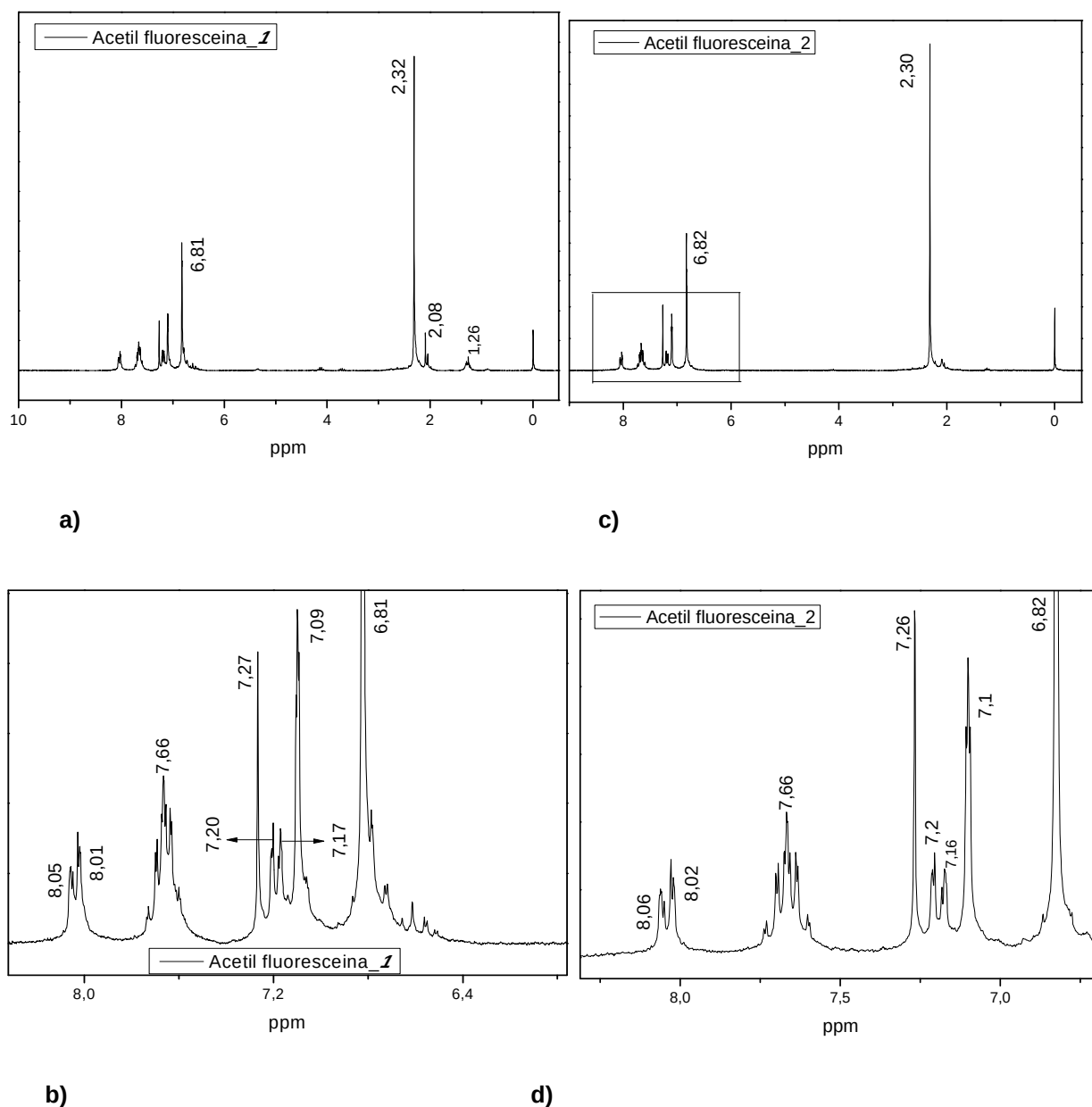


Figura 51: Espectros de RMN de H^1 realizados em $CDCl_3$: a) acetil fluoresceína 1; b) acetil fluoresceína 1 ampliado de 8,4 a 6,0 ppm; c) acetil fluoresceína 2 e d) acetil fluoresceína 2 ampliado de 6,3 a 8,3 ppm.

Os picos encontrados foram atribuídos aos hidrogênios de acordo com a estrutura que se encontra ao lado da Tabela 13.

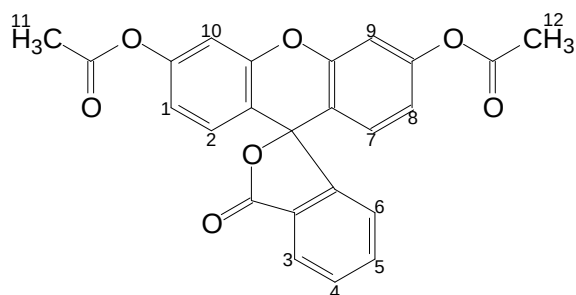
Tabela 13: Picos encontrados no espectro de RMN de H^1 : a) da acetil fluoresceína 1 e b) da acetil fluoresceína 2.⁵⁰

a)

Pico (ppm)	Integral	Átomos de Hidrogênio
8,01 e 8,05	1	3
7,66	3	4, 5 e 6
7,20 e 7,17	1	2
7,09	2	1 e 10
6,81	3	7,8 e 9
2,32	6	11 e 12

b)

Pico (ppm)	Integral	Átomos de Hidrogênio
8,02 e 8,06	1	3
7,66	3	4, 5 e 6
7,20 e 7,16	1	2
7,10	2	1 e 10
6,82	4	7, 8, 9
2,30	6	11 e 12



Observa-se ao comparar os valores das Tabelas 12 e 13, que os valores dos picos encontrados nos espectros das acetil fluoresceínas 1 e 2 foram bastante semelhantes às encontradas para a fluoresceína. O que difere e caracteriza a formação do grupo acetila nestes compostos é a presença de um pico a 2,32 e 2,30 ppm para as estruturas das fluoresceínas acetiladas 1 e 2 respectivamente, referentes às metilas.

Como observado anteriormente, a fluoresceína utilizada na acetilação encontra-se na forma de seu sal sódico. Para reforçar a confirmação, são

observados, nos picos referentes aos hidrogênios 11 e 12 das Tabelas 12 e 13, que suas integrais tem valor igual a 6. Ou seja, duas metilas iguais, uma à outra, foram adicionadas à molécula ligando-se aos oxigênios da mesma.

A partir dos resultados obtidos de FTIR e RMN de H^1 , pode-se dizer então, que as estruturas de fluoresceína contendo o grupo acetila foram sintetizadas com sucesso. Pode-se dizer também que, tanto a fluoresceína quanto as fluoresceínas acetiladas, encontram-se na forma de lactona, com o anel de 5 membros contendo o grupo $(C=O)-O$ fechado, dificultando a formação do cloreto de fluoresceína.

3.2.2 – Caracterização do Cloreto de acetil fluoresceína

O cloreto de acetil fluoresceína é um produto instável o qual retorna a ser um ácido carboxílico ao qualquer sinal de umidade. Por isso, cuidados como manter o produto em dessecador foram tomados. A Figura 52 apresenta o espectro de FTIR do produto.

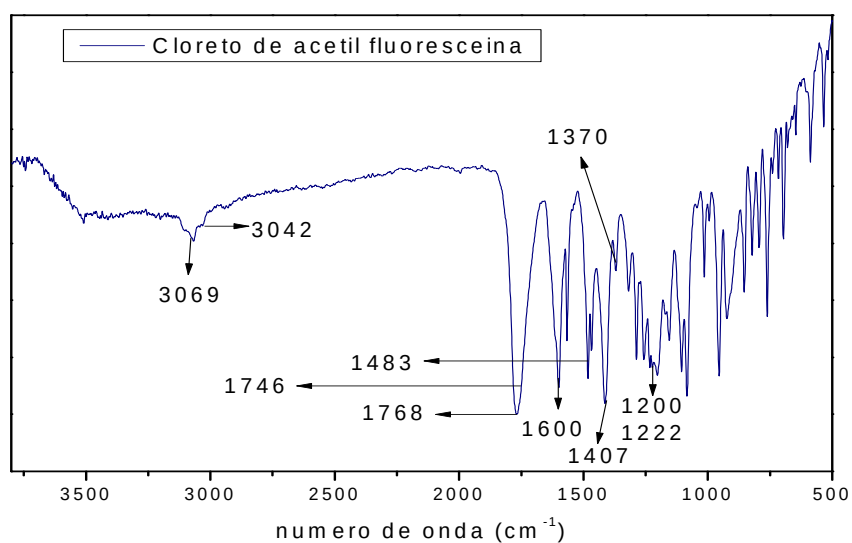


Figura 52: Espectro de FTIR do cloreto de acetil fluoresceína em pastilha de KBr.

O espectro de um cloreto de ácido ligado ao anel aromático apresenta como bandas características a da carbonila, em uma frequência que pode variar de 1800 a 1770 cm^{-1} , juntamente com uma pequena banda na forma de um “ombro” a 1748 cm^{-1} e uma banda referente à ressonância de Fermi em uma frequência variando de 884 a 875 cm^{-1} .⁵⁰

No espectro obtido, um “ombro” em 1746 cm^{-1} juntamente com a banda de carbonila foi observado, porém, a banda referente à ressonância de Fermi, que caracteriza cloretos de ácido carboxílico, não foi encontrada. A ausência desta banda a baixa frequência pode indicar que o cloreto de acetil fluoresceína não foi sintetizado.

A banda que aparece em 1768 cm^{-1} , neste caso, pode corresponder tanto à carbonila de um éster, do grupo acetila ou da lactona presente na estrutura da acetil fluoresceína, como pode corresponder à carbonila do cloreto de ácido. Como os valores das carbonilas em ambas as funções (éster e cloreto de ácido carboxílico) são próximos (1771 e 1800 – 1770 cm^{-1} respectivamente), a banda em 1768 cm^{-1} foi atribuída à carbonila do éster, pois sua existência na estrutura da acetil fluoresceína já foi confirmada anteriormente.

Os valores das bandas encontradas indicadas no espectro estão especificadas na Tabela 14.

Tabela 14: Valores das bandas encontradas no espectro de FTIR do cloreto de acetil fluoresceína.⁵⁰

Banda Teórica (cm ⁻¹)	Banda experimental (cm ⁻¹)	Tipo de estiramento	Tipo de ligação
~3075 e 3052	3069 e 3042	Def. axiais assimétrica e simétrica	C–H aromático
1771	1768	Deformação axial	C=O éster fenílico
1600 – 1585 1500 – 1400	1601 e 1407	Deformação axial	C–C aromático
~1493 e 1378	1483 e 1370	Def. angulares assimétrica e simétrica	Csp ³ (metilas)
1220	1222	Deformação axial	C–(C=O)–C lactona em anel de 5 membros
1202	1200	Deformação axial	O–C–C éster

De acordo com as bandas atribuídas ao espectro de FTIR do cloreto de metil éster fluoresceína, não houve a confirmação da formação de um cloreto de ácido, não podendo assim confirmar a formação do produto.

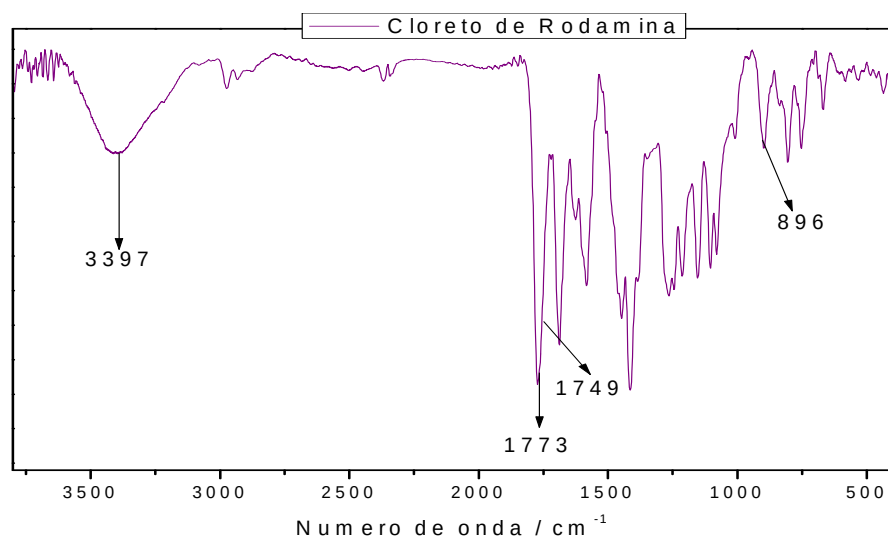
3.2.3 – Caracterização do Cloreto de Rodamina B

O corante rodamina B, que não contém o grupo fenólico em sua estrutura, substituiu a fluoresceína na forma de ser o corante a ser ancorado no PPV. Uma das vantagens da troca realizada é a diminuição de uma reação nesta etapa, que consistia em proteger o fenol presente na fluoresceína.

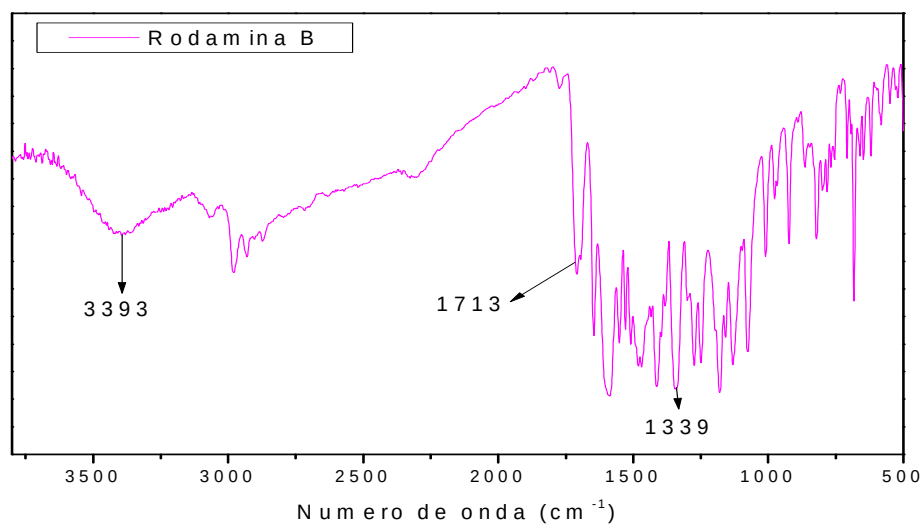
O produto da reação da rodamina B com o cloreto de tionila que foi descrita no item 2.2.3, é muito instável, sendo que qualquer umidade o faz retornar

de um cloreto de ácido para ácido carboxílico. Devido a esta grande instabilidade, a reação seguinte (2.2.4) foi realizada logo ao término da presente reação.

A Figura 53 compara o espectro de FTIR do cloreto de rodamina B com o da rodamina B.



a)



b)

Figura 53: Espectros de FTIR em pastilha de KBr: a) do cloreto de Rodamina B; b) da Rodamina B.

O espectro de infravermelho do cloreto de rodamina B (Figura 53 - a) apresenta a banda característica de OH em 3397 cm^{-1} . A princípio pode-se dizer que a reação não ocorreu e que o cloreto de ácido não foi formado. Porém, a banda de deformação axial de C=O tem uma frequência de 1773 cm^{-1} , enquanto que na literatura os valores de C=O para cloretos de ácido e para ácido carboxílico situam-se em frequências de 1800 a 1770 e 1717 a 1680 cm^{-1} respectivamente.

Sabe-se que em cloretos de ácido, uma banda em uma frequência de aproximadamente 1748 cm^{-1} aparece juntamente (na forma de um “ombro”) com a banda da deformação axial da carbonila que corresponde à ressonância de Fermi. No espectro obtido do cloreto de rodamina, este ombro é observado a 1749 cm^{-1} .⁵⁰

Uma banda de intensidade média que também é característica deste tipo de compostos deve ser observada a uma frequência de aproximadamente 875 cm^{-1} . No espectro é observada uma banda a 896 cm^{-1} . Se for considerado o fato de que a ressonância da molécula desloca a absorção devido à deslocalização dos elétrons π , pode-se dizer que o cloreto de rodamina B foi formado, porém, está impuro.

Ao comparar o espectro de infravermelho do cloreto de rodamina B com a Rodamina B (Figura 53 - b) percebe-se que a banda correspondente à deformação axial da ligação C=O deste último apresenta um valor de 1713 cm^{-1} . Este valor encontra-se dentro da faixa para carbonilas de ácidos carboxílicos. Pode-se dizer então que o valor da banda da carbonila deslocou-se para valores maiores após a reação com o cloreto de tionila. Para confirmar a estrutura da Rodamina B, o espectro apresentou também uma banda característica de ligação C–N de amina terciária ligada ao anel aromático, cujo valor teórico está entre 1342 e 1266 cm^{-1} .⁵⁰

Com os resultados apresentados, a estrutura do cloreto de rodamina pode ser confirmada, confirmando-se o resultado da síntese apresentada para este composto.

3.2.4 – Caracterização do produto obtido pela reação do Cloreto de Rodamina B com a 4-[(6-hidroxiexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

Mesmo antes da confirmação da formação do cloreto de rodamina, a reação seguinte, de adicionar o produto obtido no item 2.1.4 (4-[(6-hidroxiexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila) ao corante foi realizada utilizando o método descrito no item 2.2.3. A estrutura do composto resultante da reação está representada na figura 54.

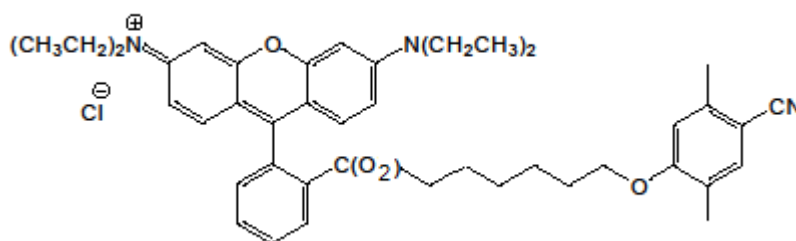


Figura 54: Estrutura da Rodamina B ligada à 4-[(6-hidroxiexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.

O espectro de infravermelho obtido está representado na Figura 55 e tem suas bandas indicadas na Tabela 15.

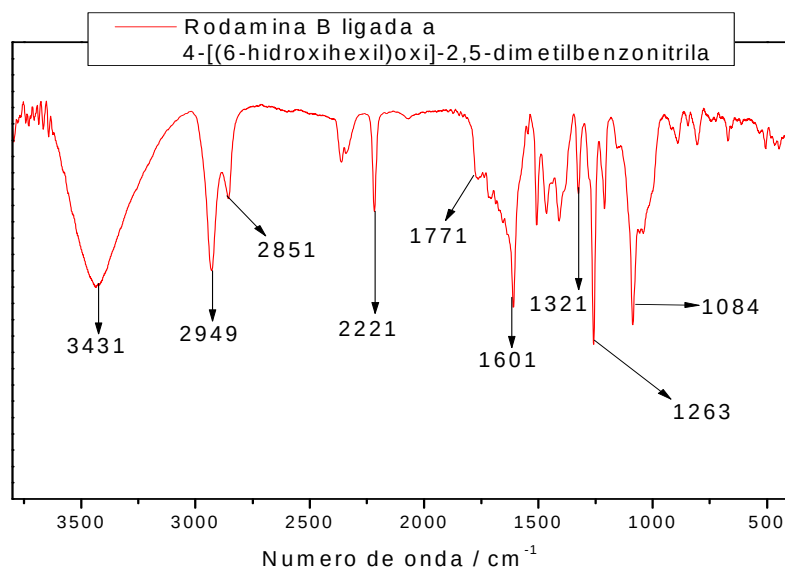


Figura 55: Espectro de FTIR da Rodamina ligada a 4-[(6-hidroxiexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.

Tabela 15: Valores das bandas encontradas no espectro de FTIR do produto da reação do cloreto de Rodamina com o 4-[(6-hidroxiexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.⁵⁰

Banda Teórica (cm^{-1})	Banda experimental (cm^{-1})	Tipo de estiramento	Tipo de ligação
3700-3200	3431	Deformação axial	O–H
2930, 2853	2949, 2851	Def. axiais assimétrica e simétrica	C–H Csp3 (CH ₂ –)
2221	2221	Deformação axial	CN
1771	1771	Deformação axial	C=O éster fenílico
1601	1601	Deformação axial	C–C aromático
1310-1250	1263	Deformação axial	C–(C=O)–C éster ligado a anel aromático
1075-1020	1084	Deformação axial	C–O–C éter
1342-1266	1321	Deformação axial	C–N amina terciária aromática

A banda referente ao estiramento da ligação C=O de grupo éster normalmente é intensa, e a encontrada no espectro da Figura 55 a 1771 cm^{-1} é de baixa intensidade. Ao comparar a intensidade desta banda com a intensidade da banda de carbonila da Rodamina B (Figura 53 - b), a uma frequência de 1713 cm^{-1} , percebe-se que esta banda também possui uma baixa intensidade.

Essa baixa intensidade pode ser atribuída ao alto impedimento estérico nesta região da molécula. Observa-se na Figura 56 que a carbonila, tanto no corante Fluoresceína como no corante Rodamina B, possui uma ligeira interação (dependendo do estado rotacional que se encontra o ácido carboxílico) com o anel aromático da própria molécula. Esta interação diminui o caráter de carbonila da ligação C=O, diminuindo a absorção da luz na região da carbonila, o que consequentemente diminui sua intensidade.⁵⁰

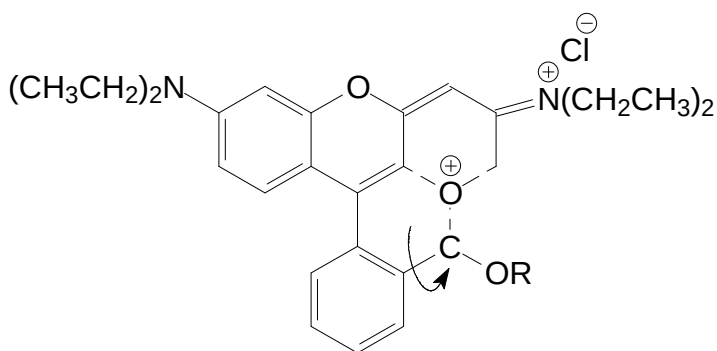


Figura 56: Estrutura da Rodamina B mostrando a existência do impedimento estérico dependendo da rotação do ácido carboxílico.

As bandas que correspondem ao estiramento da ligação C–N das aminas terciárias, em 1321 cm^{-1} , ajudam a confirmar a presença de rodamina B na amostra analisada. A banda de estiramento da ligação C–(C=O)–C de éster ligado a anel aromático a 1263 cm^{-1} confirma que à carbonila do corante foi ligado um átomo de oxigênio e um radical. Porém, a banda que confirma a existência da molécula

4-[(6-hidroxiexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila na amostra analisada é a banda em 2221 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento do grupo CN.⁵⁰

As outras bandas que foram atribuídas ao espectro de FTIR da molécula representada pela Figura 55, conferem com as ligações presentes na molécula, podendo-se dizer que o composto desejado foi formado.

3.3 – REAÇÕES REFERENTES A TERCEIRA E QUARTA ETAPAS

A reação referente à terceira etapa da rota sintética proposta na Figura 25 é a bromação do composto obtido pela reação do cloreto de rodamina com 4-[(6-hidroxiexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, obtendo-se por fim o monômero de derivado do PPV tetrabromado com o corante. Porém, sua síntese não foi realizada até o momento.

A reação de bromação, a princípio, pode ser realizada utilizando-se NBS como fonte de átomos de bromo, em CCl_4 como solvente e sob luz e aquecimento, sendo esta uma reação radicalar.

Uma alternativa válida para a realização deste trabalho, consiste na bromação do 4-[(6-hidroxiexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, onde a adição do corante pode ser realizada na etapa seguinte. Esta alternativa pode servir como garantia no impedimento do ataque dos átomos de bromo em outro sítio da molécula que não as metilas presentes no composto. Com o corante, o número de sítios para a adição do bromo aumenta, podendo ligar-se a outros carbonos que não apenas as metilas da benzonitrila.

A quarta etapa da rota sintética proposta é a polimerização do monômero através da rota eletroquímica, porém, também não foi concretizada. Ao

obter-se o monômero com os 4 átomos de bromo nos carbonos desejados (resultante da etapa 3), este pode ser eletropolimerizado utilizando-se a célula eletroquímica de poça de Hg. Este método de polimerização, que utiliza mercúrio como eletrodo de trabalho, está descrita no capítulo 3.

Capítulo 3

OBTENÇÃO DE COPOLÍMEROS ATRAVÉS DA ROTA ELETROQUÍMICA

1- INTRODUÇÃO

Como descrito no Capítulo 1 deste trabalho, o grande interesse no estudo de polímeros baseados na estrutura do PPV está ligado às possíveis aplicações tecnológicas que este tipo de material apresenta, tais como em transistores, diodos, circuitos integrados diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs), dispositivos fotovoltaicos, entre outros.

A eficiência dos dispositivos eletroluminescentes depende de vários aspectos relacionados à arquitetura de produção do dispositivo eletrônico, à morfologia dos materiais utilizados e, principalmente, à estrutura química do polímero aplicado. Os polímeros conjugados baseados em estruturas modificadas de PPV caracterizam-se por boas propriedades de transporte do elétron caracterizando, portanto, boa condução de eletricidade.⁵¹

Na montagem deste tipo de dispositivos eletrônicos, entretanto, não apenas a energia e a eficiência de emissão de luz são aspectos importantes, mas também deve ser levada em conta a posição dos limites das bandas de condução e de valência, com respeito à função do trabalho dos eletrodos utilizados na confecção do dispositivo. Desta forma, mesmo materiais que não sejam bons emissores de luz podem exercer um papel importante como camadas intermediárias nos dispositivos, a fim de facilitar a injeção de elétrons ou de buracos. Esta é uma das razões para o estudo de polímeros da classe do PPV contendo por distintos grupos laterais, já que a inclusão de diferentes substituintes pode influenciar as propriedades eletrônicas destes polímeros devido aos efeitos indutivos e ressonantes.²⁸

Os halogênios, de forma geral, são substituintes que causam certa diminuição na emissão de fluorescência das moléculas devido o chamado Efeito do

átomo pesado. Por outro lado, ao se adicionar halogênios nos polímeros conjugados, o efeito que observa-se é um aumento na condutividade do polímero.²⁸

A intensidade do aumento da condutividade do polímero acontece de acordo com a diminuição do valor de eletronegatividade do átomo de halogênio a ser adicionado. Assim, átomos de cloro e bromo aumentam a condutividade dos polímeros de forma mais intensa quando comparado com o átomo de flúor.²⁸

Na dissertação de mestrado de F. S. dos Santos, foi sintetizado um polímero derivado de PPV contendo um grupo metóxi e um átomo de bromo, ambos ligados ao anel aromático. O poli(2-metoxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno), ou MB-PPV, foi sintetizado eletroquimicamente, resultando em polímero solúvel.

Neste trabalho, um copolímero de MB-PPV com DCN-PPV foi sintetizado. O que diferencia neste trabalho, é a forma de síntese do copolímero. Normalmente, copolímeros são sintetizados através da rota química, como, por exemplo, a rota de Wessling. Neste trabalho optou-se por estudar a formação de copolímero através da rota eletroquímica. Foi então estudada a síntese eletroquímica de um copolímero solúvel.

O copolímero solúvel foi preparado pela mistura do poli(2-metoxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno) (MB-PPV) juntamente com o poli(2,5-diciano-*p*-fenilenovinileno) (DCN-PPV). As estruturas dos polímeros estão representadas na Figura 57.

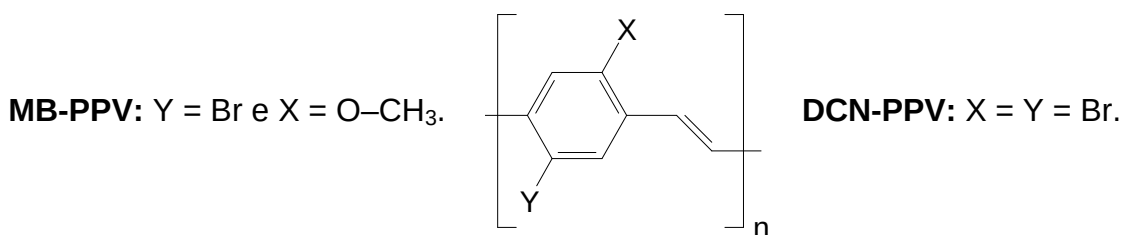


Figura 57: Estruturas moleculares do MB-PPV e do DCN-PPV.

O objetivo desta parte do trabalho é juntar polímeros que apresentam grupos substituintes que, em princípio, conferem a eles boas propriedades mecânicas e eletrônicas, e através da rota eletroquímica sintetizar um copolímero solúvel.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – COPOLÍMERO MB-PPV/DCN-PPV

Um copolímero de MB-PPV, poli(2-metoxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno), e de DCN-PPV, poli(2,5-diciano-*p*-fenilenovinileno), foi preparado por síntese eletroquímica. Utilizou-se a proporção de 7:3 em massa de MB-PPV e DCN-PPV, sendo 0,42g de MB-PPV ($7,92 \times 10^{-4}$ mol) e 0,18g de DCN-PPV ($3,39 \times 10^{-4}$ mol) partindo-se de um total de 0,6g ($1,13 \times 10^{-3}$ mol) de monômero. A fim de comparação com o copolímero formado, sintetizou-se também o MB-PPV, utilizando-se 0,6g ($1,13 \times 10^{-3}$ mol) do monômero.

As massas previamente pesadas foram dissolvidas em 50 mL de uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 (perclorato de lítio) em DMF destilado.

O sistema eletroquímico utilizado foi formado por uma célula eletroquímica do tipo copo (Figura 58), na qual um poço de Hg foi utilizado como eletrodo de trabalho. Utilizou-se um cilindro de grafite como contra-eletrodo, sendo que este eletrodo foi acondicionado em um compartimento separado do restante da célula por uma placa de vidro poroso. Todos os potenciais foram medidos contra um eletrodo de quasi-referência de Ag/Ag^+ . Durante a síntese utilizou-se um agitador magnético para retirar o filme isolante que se forma na superfície do eletrodo.



Figura 58: Célula eletroquímica utilizada na preparação do copolímero MB-PPV/DCN-PPV.

Antes do início deste procedimento borbulhou-se N_2 a solução durante 30 min, sendo que durante a realização da eletrólise manteve-se o fluxo de N_2 no compartimento catódico da célula eletroquímica.

Para evitar a presença de água durante os estudos eletroquímicos o solvente (DMF) foi previamente seco com $CuSO_4$ anidro sob agitação durante 36 h, sendo destilado em seguida a pressão reduzida com uma coluna de Vigreux de cerca de 30 cm, coletando-se o líquido destilado e armazenando-o em um frasco contendo peneira molecular. O eletrólito utilizado, $LiClO_4$, foi deixado em dessecador, contendo pentóxido de fósforo como secante, por 24 h antes de ser utilizado.

A síntese eletroquímica foi realizada por cronoamperometria a potencial controlado utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato OMNI 101, sendo

que o final da reação foi determinado após a passagem de $4,4 \text{ F mol}^{-1}$ de carga. Sabendo-se que o total de mols dos monômeros é $1,13 \times 10^{-3} \text{ mol}$, foram necessárias 5 horas de passagem de carga para a síntese do copolímero.

O copolímero formado através do método descrito acima foi obtido na forma de pó e de uma fração solúvel a qual permanece dissolvida no meio reacional utilizado. Ao final do processo de eletropolimerização, adicionou-se água à mistura a fim de precipitar todo o polímero obtido. O polímero foi então filtrado e a fração solúvel foi extraída utilizando-se CHCl_3 como solvente através da extração por Soxlet.

As porções solúveis do polímero MB-PPV e do copolímero MB-PPV/DCN-PPV sintetizados, foram solubilizados em clorofórmio e medidas de UV-Vis foram realizadas.

Como uma segunda etapa do trabalho, foram formados filmes dos polímeros através do gotejamento da solução em um substrato de vidro contendo FTO (óxido de estanho dopado com fluoreno) esperando-se o solvente evaporar a cada gota adicionada. Os filmes também foram submetidos a análises de UV-Vis.

2.2 – PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

As voltametrias cíclicas da formação dos filmes foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato PalmSens[®] (Palm Instrument BV).

A cronoamperometria utilizada na formação do copolímero foi realizada em um Potenciostato/Galvanostato OMNI 101.

2.3 – CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

Os espectros de infravermelho de transmitância foram obtidos através de pastilhas preparadas com a amostra em KBr utilizando-se um espectrômetro SHIMADZU FTIR-8400, modelo MB-102.

Os espectros de UV-visível foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro HITACHI, modelo U-321.

Os espectros de fluorescência foram obtidos utilizando-se um Fluorímetro Ocean Optics, modelo HR-4000.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com a Parte Experimental, a preparação dos polímeros descritos nesse capítulo seguiu a seguinte seqüência: **a)** aplicação de um valor de potencial constante suficiente para a completa formação do polímero sobre o eletrodo de Hg. Separação, purificação e caracterização do polímero formado; **b)** obtenção de medidas de voltametria cíclica de um eletrodo de FTO com cerca de 1 cm², no meio reacional contendo o composto de partida para a obtenção dos polímeros, a fim de caracterizar os processos de transferência de carga que ocorrem durante a eletropolimerização. Entretanto, nesta segunda etapa, devido à alta solubilidade do MB-PPV e do copolímero de MB-PPV e DCN-PPV, o processo de transferência de carga foi realizado por meio da preparação de copolímeros formados por duas diferentes proporções entre produtos de partida do MB-PPV e do DCN-PPV.

Desta forma, a seguir descrevem-se os aspectos investigados em cada uma das etapas.

3.1 COPOLÍMERO MB-PPV/DCN-PPV

3.1.1 Preparação do Copolímero em Poço de Mercúrio (Hg)

Como descrito acima, o copolímero de interesse foi obtido a partir de uma solução contendo os compostos de partida do MB-PPV e do DCN-PPV na proporção de 7:3 em massa.

As condições de obtenção do copolímero foram determinadas a partir do trabalho realizado por F. S. dos Santos. Neste trabalho foi realizada a comparação entre o processo de eletropolimerização dos polímeros PPV, DCN-PPV e MB-PPV, sendo demonstrado que a formação do DCN-PPV ocorre em valores de potenciais menos negativos em relação aos outros 2 polímeros estudados. Já o MB-PPV tem a sua formação iniciada em valores de potenciais intermediários, entretanto não tão negativos em relação à formação do PPV. Baseando-se nestas informações, a preparação do copolímero *cop-MB-PPV/DCN-PPV* foi realizada por meio da aplicação de um potencial de -2,0 V (vs. Ag/Ag^+) ao poço de Hg. Este valor de potencial foi escolhido a fim de aumentar a velocidade de formação de MB-PPV evitando-se assim, que a formação de DCN-PPV fosse predominante em potenciais menos negativos. Já a preparação do MB-PPV foi realizada como descrito por F. S. dos Santos, no qual se aplicou um potencial de -1,8 V (VS. Ag/Ag^+) sobre o MB-PPV.²⁸

A formação dos polímeros foi acompanhada por meio de medidas de cronoamperometria, e o perfil de corrente em função do tempo para obtenção dos dois polímeros obtidos são mostradas abaixo na Figura 59.

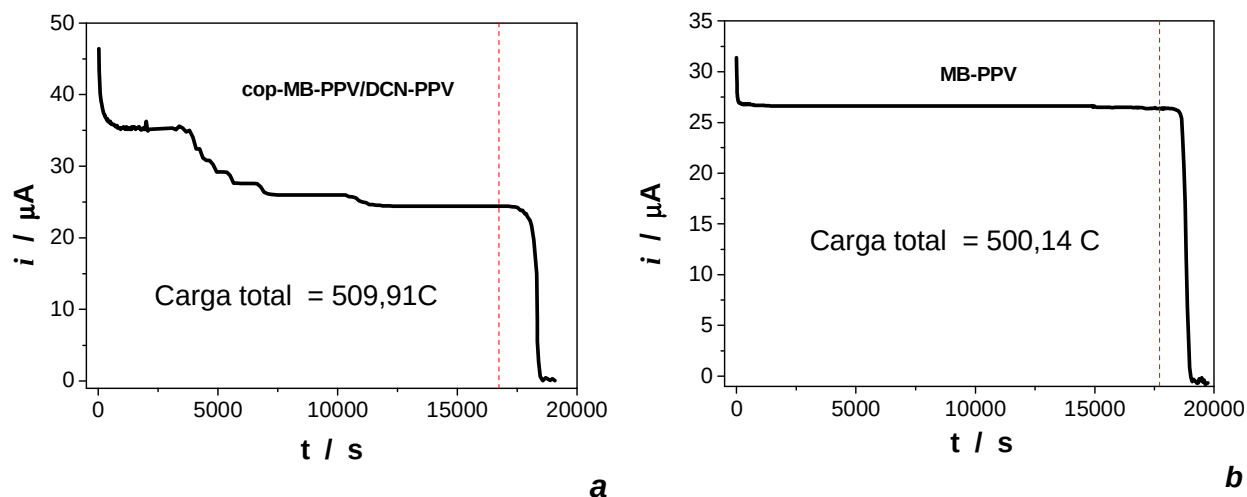


Figura 59: Perfil de corrente em função do tempo para a obtenção de a) copolímero MB-PPV/DCN-PPV com proporção de 7:3 em massa de composto de partida em solução e b) MB-PPV, em poço de mercúrio.

Conforme descrito acima, o final do processo de polimerização deveria ter sido considerado como sendo o momento em que se completasse a passagem de cerca de 4,4 F de carga, que corresponderia a um valor de cerca de 472,6 C (para uma quantidade de produto de partida de $11,31 \times 10^{-4}$ mol). Entretanto, mesmo após se atingir este valor de carga (limitado pelo tracejado vermelho nas Figuras 59 a e b) observou-se que o valor de corrente de redução manteve-se constante. Deste modo prosseguiu-se com o processo de eletrólise por mais tempo, podendo-se verificar o ponto exato no qual todo composto de partida é consumido representado pela queda brusca no valor de corrente.

Determinando-se o valor total de carga aplicada na preparação dos polímeros encontra-se 509,91 C para o *cop-MB-DCN-PPV* e 500,14 C para o *MB-PPV*. Este excesso de aproximadamente 30 C pode estar relacionado ao fato de que

parte da carga é usada em processos tais como redução de água presente no meio, eletrólito suporte e solvente. Em princípio estes processos já haviam sido levados em consideração quando foi estipulado um excesso de 10% no valor total de carga a ser aplicado ao sistema (4,4 F) para determinar o final da eletropolimerização, entretanto aproximadamente mais 7% de excesso foram necessários.

O comportamento da corrente medida com o tempo de preparação dos polímeros estudados (Figura 59 **a** e **b**) pode indicar informações interessantes a respeito do processo de eletropolimerização. Por exemplo, no caso da obtenção do MB-PPV o valor de corrente se mantém praticamente constante durante o tempo em que o composto de partida do polímero está presente no meio reacional. Este perfil indica que a velocidade de formação do polímero manteve-se a mesma enquanto o processo de transferência de carga era possível. Esta homogeneidade na cinética de eletropolimerização é possível devido a agitação mecânica da solução durante o processo, eliminando o controle por transporte de massa.

Já no caso da preparação do *cop-MB-DCN-PPV* o perfil de corrente em função do tempo mostra que o valor de corrente é maior no início do processo e diminui com o aumento do tempo. Observa-se que o perfil de corrente forma três patamares com valores de ca. 35, 28 e 25 mA, respectivamente. Este comportamento indica que a velocidade de polimerização é maior no começo e diminui a medida que o polímero é formado. Isto é um indício de que a formação do copolímero ocorre, no princípio pela formação preferencial de blocos de DCN-PPV, já que este polímero apresenta um valor de sobrepotencial de formação menor do que o MB-PPV (observado na dissertação de F. S. dos Santos). Desta forma como o consumo do composto de partida do DCN-PPV é maior no início, sua concentração diminui favorecendo o início da redução do composto de partida do MB-PPV

diminuindo a velocidade de transferência de carga devido a um aumento no valor do sobrepotencial de reação.²⁸

3.1.2 Caracterização dos Polímeros Obtidos por Espectroscopia no Infravermelho

O copolímero cop-MB-PPV/DCN-PPV obtido por meio da eletrólise exaustiva sobre eletrodo de Hg foi purificado e caracterizado utilizando-se espectroscopia no infravermelho.

Para efeito de comparação, também se obteve o espectro no infravermelho do MB-PPV preparado. A Figura 60 mostra os espectros obtidos a partir da fração solúvel do MB-PPV e das frações solúvel e insolúvel do cop-MB-PPV/DCN-PPV, preparadas a partir de pastilhas de KBr.

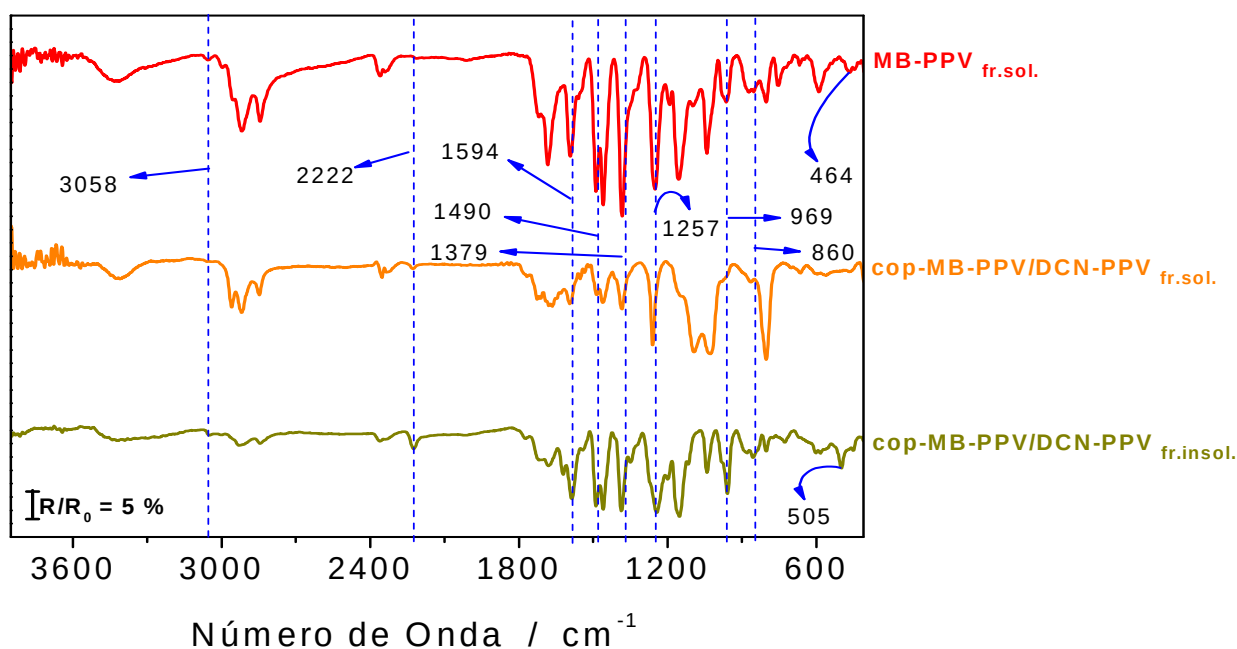


Figura 60: Espectros de Infravermelho obtidos para a fração solúvel do MB-PPV (obtida a -1,8 V vs. Ag/Ag⁺) e para as frações solúvel e insolúvel do cop-MB-PPV/DCN-PPV (obtidas a -2,0 V vs. Ag/Ag⁺).

Observa-se, nesta figura, que os três espectros são semelhantes, apenas com algumas pequenas diferenças. Pode-se notar que o espectro da fração

solúvel do MB-PPV apresenta as mesmas bandas observadas por F. S. dos Santos, sendo que a atribuição destas bandas é mostrada na Tabela 16. Já os espectros das frações solúvel e insolúvel do *cop-MB-PPV/DCN-PPV*, além das bandas atribuídas na Tabela 16, apresentam uma banda em ca. 2222 cm^{-1} indicando a presença do grupo CN, fato que confirma a formação do copolímero. Embora a banda em ca. 2222 cm^{-1} possa ser observada tanto no espectro da fração solúvel quanto no espectro da fração insolúvel do *cop-MB-PPV/DCN-PPV*, nota-se que a razão entre a intensidade desta banda em relação as demais bandas características do polímero (por exemplo em ca. 1594 , 1490 e 1379 cm^{-1}) é menor para o espectro da fração solúvel do que para o espectro da fração insolúvel. Além disto, observa-se que o espectro da fração insolúvel do *cop-MB-PPV/DCN-PPV* apresenta uma banda em ca. 505 cm^{-1} . Esta banda, segundo J. R. Garcia e colaboradores é característica da formação do DCN-PPV. Estas duas observações podem ser um indicativo de que a fração insolúvel do *cop-MB-PPV/DCN-PPV* é mais rica em unidades de DCN-PPV do que a fração solúvel, fato esperado já que o DCN-PPV é altamente insolúvel.¹²

Além disto, a existência da banda em ca. 505 cm^{-1} no espectro da fração insolúvel indica que o *cop-MB-PPV/DCN-PPV*, na condição de preparação utilizada neste trabalho, forma-se por meio do crescimento de blocos de DCN-PPV ligados por blocos de MB-PPV e que, na porção insolúvel os blocos de DCN-PPV devem conter maior número de unidades de DCN-PPV. A atribuição completa das bandas observadas na Figura 60 é mostrada a seguir na Tabela 16.^{12,28}

Tabela 16: Atribuições para as Principais Bandas Observadas no Espectro de Infravermelho do MB-PPV e do copolímero cop-MB-PPV/DCN-PPV.

Bandas do MB-PPV / (cm⁻¹)	Bandas do cop-MB-PPV/DCN-PPV / (cm⁻¹)	Atribuições
3058	3058	Estiramento C-H Aromático
-	2222	Estiramento do Grupo C≡N
1594	1594	Estiramento C-C Aromático
1490	1490	Estiramento C-C Aromático
1379	1379	Estiramento C-C Aromático
1257	1257	Estiramento Assimétrico C-O-C
969	969	Deformação Angular fora do plano C-H do Grupo <i>Trans</i> -vinileno
860	860	Deformação Angular fora do plano C-C Aromático
-	505	Aromático 1,4-dissubstituído
464	464	Deformação Angular fora do plano C-Br

As observações apresentadas acima corroboram com as discussões realizadas a cerca do perfil de variação da corrente durante o processo de eletropolimerização do *cop-MB-PPV/DCN-PPV* onde se atribuiu o valor maior de corrente no início da reação a uma formação preferencial de blocos de DCN-PPV.

Além das bandas atribuídas aos polímeros, observam-se outras bandas nos espectros mostrados na Figura 60. Estas bandas podem ser atribuídas a presença de DMF utilizado como solvente no processo de polimerização.

3.1.3 Caracterização dos Polímeros Obtidos por Voltametria Cíclica

Informações a respeito da estrutura eletrônica dos polímeros obtidos foram inspecionadas por meio de medidas de voltametria cíclica. Foram preparados filmes a partir das frações solúveis por meio do gotejamento da solução dos polímeros em clorofórmio sobre substratos de FTO. Obtiveram-se dois filmes para cada um dos polímeros. Um deles foi utilizado para realização de medidas de voltametria cíclica a partir de 0,0 V (vs. Ag/Ag^+) varrendo-se o potencial no sentido catódico e o outro foi utilizado para medidas de voltametria cíclica a partir de 0,0 V (vs. Ag/Ag^+) varrendo-se o potencial no sentido anódico.

Este método baseia-se na relação existente entre os parâmetros ópticos e eletroquímicos considerando a teoria de bandas rígida. Deste modo a caracterização eletroquímica permite que os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica sejam estimados após relacionar os potenciais eletroquímicos, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como referência, com o nível do vácuo.⁵²

Os dados eletroquímicos são obtidos através da varredura do potencial a uma velocidade lenta. No caso do processo de oxidação, nenhuma carga é removida do polímero até que o potencial aplicado atinja o valor correspondente ao maior estado ocupado na banda de valência, neste ponto mais e mais elétrons serão retirados com o aumento da voltagem. O oposto também é válido para o processo de redução. Neste caso o valor do potencial corresponde ao menor estado desocupado da banda de condução, que será preenchida por elétrons conforme o potencial for diminuindo. Se ambos os processos puderem ser realizados no mesmo sistema eletroquímico, ou seja, mesmo eletrólito suporte e mesmo eletrodo de referência, então a diferença entre esses dois valores de potencial devera

corresponder ao valor de E_g , podendo ser comparado diretamente com os valores obtidos por espectroscopia óptica. A necessidade de se trabalhar no quase equilíbrio deve-se ao fato de ser necessário eliminar a influência de processos de fluxos de íons para compensação de carga.^{53,54}

Os voltamogramas cíclicos obtidos são mostrados na Figura 61. Observa-se que a varredura anódica realizada não produziu nenhum processo de oxidação em ambos os filmes estudados. Este fato foi atribuído a uma limitação do potenciostato utilizado, o qual apresenta um valor limite de potencial de “compliance” (potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar) baixo, impedindo que a medida pudesse ser realizada em valores de potenciais mais positivos.

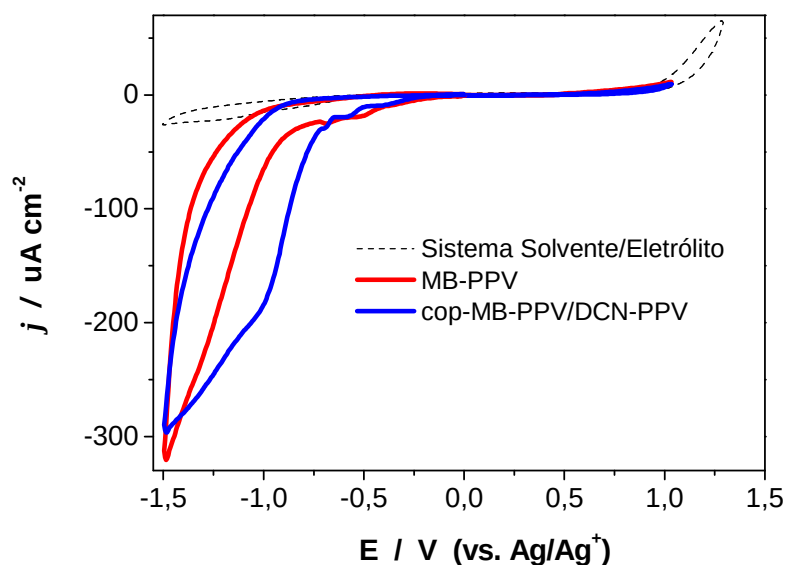


Figura 61: Voltamogramas cíclicos dos filmes dos polímeros, obtidos a partir da fração solúvel do *MB-PPV* (preparado a -1,8 V vs. Ag/Ag^+) e da fração solúvel do *cop-MB-PPV/DCN-PPV* (preparado a -2,0 V vs. Ag/Ag^+).

Já para os voltamogramas obtidos durante a varredura catódica observa-se um processo de redução para cada um dos polímeros. Entretanto, o uso

dos dados eletroquímicos para estimar parâmetros da estrutura eletrônica destes materiais, como descrito acima, requer que o processo de transferência de carga seja reversível, o que não é verdade para os processos observados acima. No entanto pode-se observar que a corrente de redução para o *cop-MB-PPV/DCN-PPV* começa a fluir pelo sistema em potenciais menos negativos que para o *MB-PPV*, isto indica que o copolímero apresenta uma banda de condução mais estabilizada do que o *MB-PPV*, o que é condizente com a presença de blocos de DCN-PPV na cadeia do copolímero.

3.1.4 Caracterização dos Polímeros Obtidos por Espectroscopia de UV-Visível e de Fluorescência

Informações adicionais a respeito da estrutura eletrônica e da solubilidade dos polímeros obtidos podem ser obtidas por meio da análise de resultados de espectroscopia de absorção na região do UV-visível e de emissão de luminescência.

A Figura 62 mostra os espectros de absorção no UV-visível obtidos a partir da fração solúvel do *cop-MB-PPV/DCN-PPV* e do *MB-PP* dissolvidas em clorofórmio. Observa-se nesta figura que os espectros de ambos os polímeros apresentam uma banda larga com máximo em ca. 320 nm e um ombro em ca. 395 nm. Segundo J.L. Bredas estas duas transições podem ser atribuídas para: a de menor energia a transição eletrônica entre os níveis π e π^* , possuindo um caráter fortemente deslocalizado. A de maior energia corresponde à transição entre estados localizados e deslocalizados do tipo $I \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow I^*$ (onde I representa níveis localizados e π níveis deslocalizados), possuindo um caráter fortemente localizado.⁵⁵

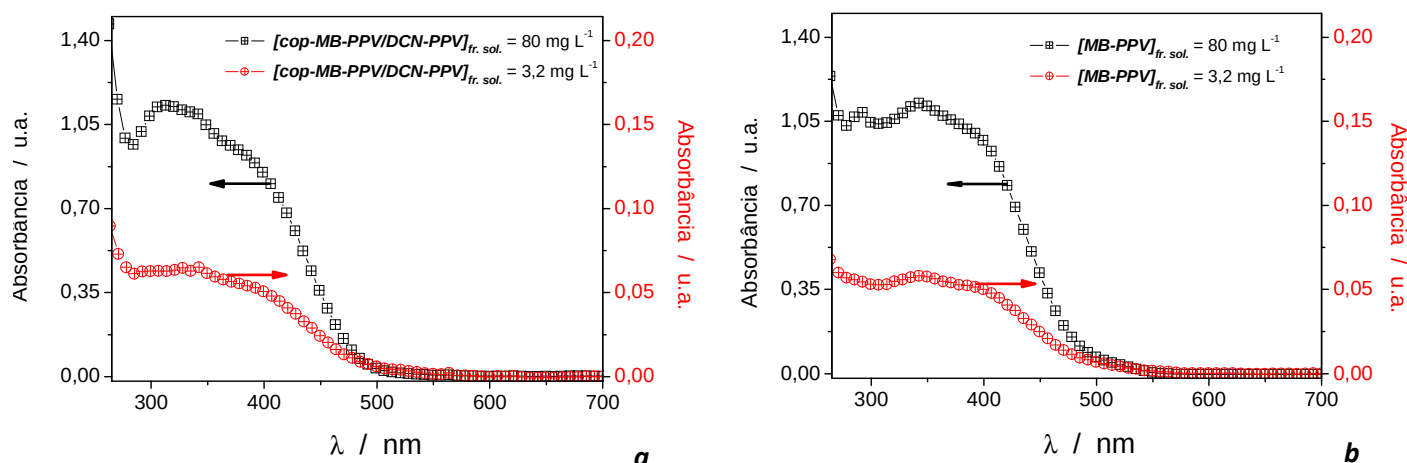


Figura 62: Espectros de Absorção no UV-visível obtidos a partir das frações solúveis do a) *cop-MB-PPV/DCN-PPV* preparado a -2.0 V (vs. Ag/Ag^+), com concentração de 80 e de $3,2 \text{ mg L}^{-1}$ e do b) *MB-PPV* preparado a $-1,8$ V (vs. Ag/Ag^+), com concentração de 80 e de $3,2 \text{ mg L}^{-1}$; dissolvidos em clorofórmio.

A predominância de transições não delocalizadas é um indício de que os polímeros formados apresentam, em média, comprimento de cadeia curto. De fato o método de eletropolimerização em poço de Hg produz o polímero conjugado em apenas uma etapa e, por este motivo, as maiores cadeias formadas permanecem na forma insolúvel. Entretanto a adição do grupo O-CH_3 confere maior solubilidade, como pode ser observado quando se compara os polímeros *p-PPV* e *DCN-PPV*, com os polímeros obtidos neste trabalho²⁸.

Além das medidas de absorção na região do UV-visível, medidas de emissão de fluorescência são importantes para obter informações a respeito da estrutura eletrônica dos polímeros obtidos bem como informações a respeito do processo de emissão de radiação. Desta forma foram realizadas medidas de fluorescência das frações solúveis do *cop-MB-PPV/DCN-PPV* e do *MB-PPV* dissolvidas em clorofórmio. As soluções utilizadas para realizar as medidas de emissão de fluorescência foram preparadas a partir da diluição das soluções

utilizadas para a caracterização por UV-Visível, as quais possuíam uma concentração de 80 mg L^{-1} (como indicado na Figura 61). Estas soluções foram diluídas 25 vezes, gerando soluções com cerca de $3,2 \text{ mg L}^{-1}$ e o espectro de absorção para estas soluções são mostrados, também na Figura 62. Esta diluição é necessária para que influencias nas medidas de fluorescência referentes a efeitos de agregação por concentração e filtro (absorção da radiação emitida) sejam minimizadas.

A Figura 63 mostra os espectros de emissão obtidos a partir da fração solúvel do *cop-MB-PPV/DCN-PPV* e do *MB-PP* dissolvidas em clorofórmio. Esta figura mostra os espectros de emissão obtidos em quatro diferentes comprimentos de onda de excitação para a amostra diluída ($3,2 \text{ mg L}^{-1}$).

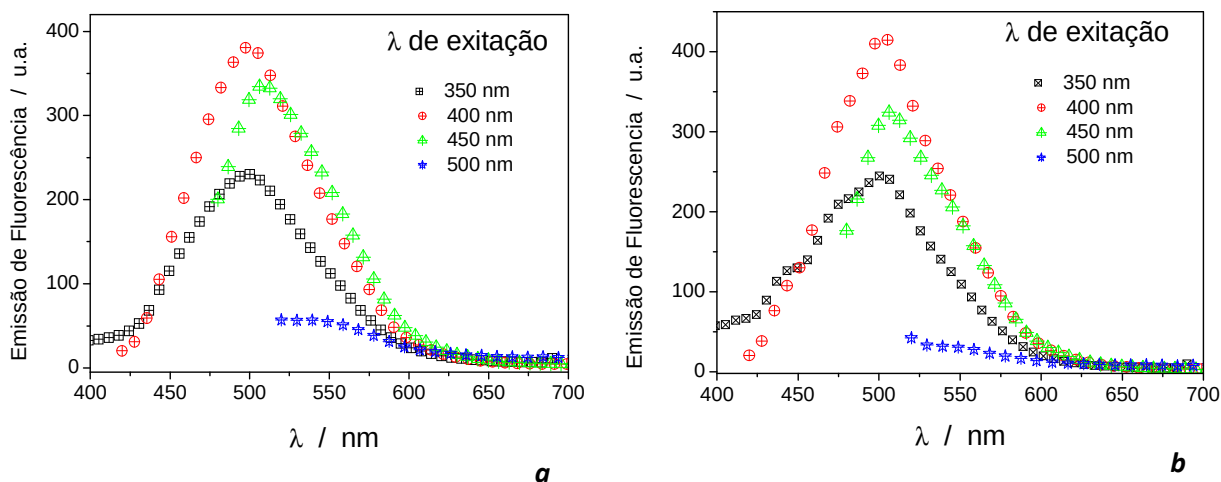


Figura 63: Espectros de emissão de fluorescência obtidos a partir das frações solúveis do a) *cop-MB-PPV/DCN-PPV* preparado a -2.0 V (vs. Ag/Ag^+), com concentração de $3,2 \text{ mg L}^{-1}$ e do b) *MB-PPV* preparado a $-1,8 \text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+), com concentração de $3,2 \text{ mg L}^{-1}$; em diferentes comprimentos de onda de excitação, dissolvidos em clorofórmio.

Pode-se notar na Figura 63 que os espectros de emissão para os três primeiros comprimentos de onda de excitação apresentam-se com formato semelhantes, com um pequeno deslocamento do máximo de emissão para a região

do vermelho, conforme o comprimento de excitação também é deslocado para o vermelho. Este comportamento é um forte indício de que deve o processo de emissão ocorrer a partir de agregados que se formam por meio de fortes interações entre as moléculas dos polímeros. Estes agregados têm a tendência a emitir em comprimentos de ondas maiores que as moléculas isoladas.

Para tentar melhor caracterizar o comportamento observado para os espectros de emissão, obtiveram-se os espectros de excitação das soluções estudadas mantendo a leitura da emissão em diferentes valores de comprimento de onda. A Figura 64 mostra os espectros de excitação obtidos, primeiramente observa-se nesta figura que o máximo de excitação não coincide com o máximo de absorção do espectro de UV-Vísivel.

Estas características são típicas de emissões provenientes de formas de éxcitons formados entre cadeias como é o caso de excímeros e de agregados. Excímeros são grupos de 2 ou mais segmentos de moléculas com um arranjo coplanar, possuindo uma interação repulsiva no estado fundamental, mas que se torna atrativa quando uma destas moléculas é excitada. Agregados são arranjos de moléculas que formam entidades através de interações atrativas tanto no estado fundamental, quanto no estado excitado.⁵⁶

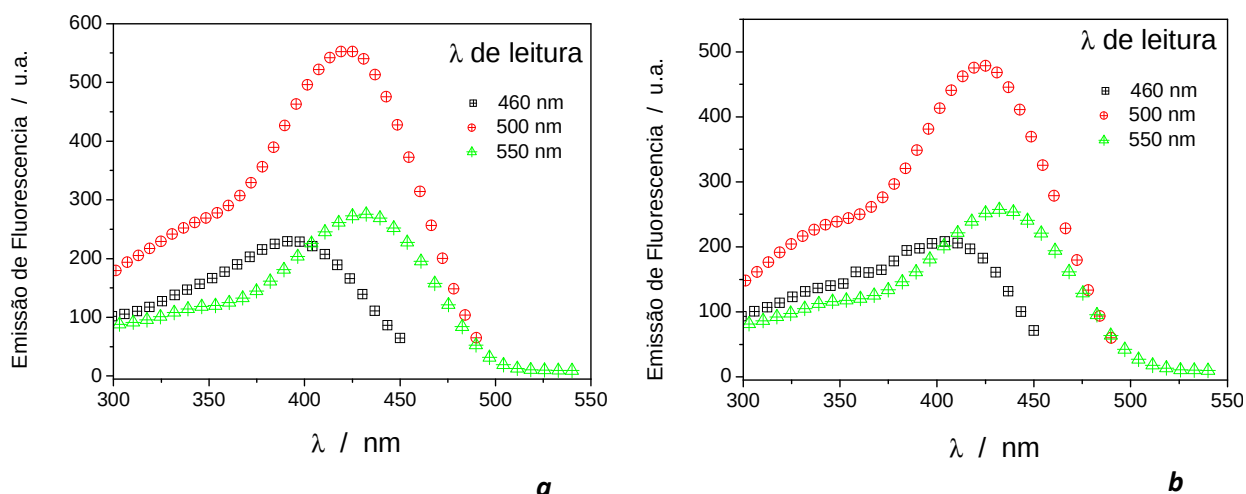


Figura 64: Espectros de emissão de fluorescência obtidos a partir das frações solúveis do a) *cop-MB-PPV/DCN-PPV* preparado a -2.0 V (vs. Ag/Ag⁺), com concentração de 3,2 mg L⁻¹ e do b) *MB-PPV* preparado a -1,8 V (vs. Ag/Ag⁺), com concentração de 3,2 mg L⁻¹; em diferentes comprimentos de onda de excitação, dissolvidos em clorofórmio.

A formação de excímeros ou de agregados, requer, basicamente as mesmas condições. No caso dos excímeros a distancia entre as duas unidades paralelas deve estar entre 3 a 4 Å para possibilitar uma sobreposição dos orbitais π . Já para a formação de agregados a distância entre as unidades formadoras deve ser menor que no caso do excímero, a fim de propiciar uma interação suficientemente grande para a formação de um estado fundamental estável. Desta forma pode-se inferir que o processo de emissão observado deve-se a formação de agregados, conforme verificado pela análise dos espectros de emissão.

Capítulo 4

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Com a idéia de preparar uma célula solar utilizando um polímero conjugado da classe do PPV contendo corante em sua cadeia polimérica, este trabalho tem por objetivo propor uma rota sintética para sintetizar o monômero do polímero descrito.

A primeira rota sintética que foi proposta consiste em preparar um composto a partir do 2,5-dimetilfenol, no qual é adicionado um grupo ciano ao anel aromático, átomos de bromo às metilas, e por fim ancorar o corante Fluoresceína.

A primeira rota se mostrou falha no momento onde ocorre a bromação das metilas do composto 2,5-dimetil-4-cianofenol. Esse fato ocorre devido ao mecanismo da reação ser radicalar, o que gera mais sítios de adição de bromo que não apenas as metilas, sendo a hidroxila presente na molécula o principal sítio de reações secundárias.

Para contornar o problema encontrado, elaborou-se uma nova rota sintética no qual o corante é adicionado à hidroxila do 2,5-dimetil-4-cianofenol para enfim ser bromado.

Quanto aos produtos derivados do 2,5-dimetilfenol obtidos: o 2,5-dimetil-4-iodofenol, o 2,5-dimetil-4-cianofenol, e a 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila pode-se dizer que suas reações foram bem sucedidas já que os espectros de FTIR e RMN de H^1 demonstraram as formações das ligações esperadas e os pontos de fusão medidos também foram resultados compatíveis com os esperados.

Quanto ao corante, inicialmente utilizou-se a fluoresceína, porém, devido a sua estrutura necessitar de um grupo protetor e possuir muitos derivados com a diferença do pH, que dificultou a reação com o cloreto de tionila, decidiu-se por substituí-lo. O novo corante, a Rodamina B, foi levado a reagir com cloreto de

tionila, para a formação do cloreto de rodamina. Este último composto, um cloreto de ácido, reagiu com o 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila formando o último intermediário antes de se obter o monômero. O monômero, estrutura com 4 átomos de bromo que se reduzem na polimerização, não chegou a ser sintetizado.

Com relação a preparação do copolímero solúvel da classe do PPV, contendo unidades com grupos CN ligados ao anel aromático pode-se verificar que o método eletroquímico foi eficaz na preparação deste material. A análise das medidas eletroquímicas e de espectroscopia de infravermelho indicou que o copolímero foi obtido por meio da formação de blocos contendo unidades de DCN-PPV ligados por blocos contendo unidades de MB-PPV. A caracterização da estrutura eletrônica do polímero obtido, realizada por meio de medidas de voltametria cíclica e de espectroscopia de UV-Visível e de Fluorescência possibilitou verificar que a banda de condução mais estabilizada do que o *MB-PPV*, o que é condizente com a presença de blocos de DCN-PPV na cadeia do copolímero. Além disso as medidas de emissão e de excitação de fluorescência indicaram que o processo de emissão de luz no caso de soluções diluídas do copolímero preparado em clorofórmio ocorre por meio de espécies agregadas

Por se tratar de um polímero inédito e por apresentar propriedades eletrônicas promissoras, a preparação deste copolímero abre possibilidades no que se refere ao desenvolvimento de trabalhos futuros. Neste sentido já está sendo preparado um novo projeto onde se pretende otimizar a preparação de copolímeros com maior tamanho de cadeia, visando a utilização em dispositivos eletroluminescentes e ou fotovoltaicos.

Também se pretende, neste projeto, realizar estudos de estabilidade térmica do polímero, já que esta propriedade é muito importante para se entender o

desempenho do polímero em dispositivos eletrônicos. Além disso, pretende-se realizar medidas elétricas utilizando diferentes metais como eletrodos de injeção de elétrons e de buracos com o objetivo de analisar as características dos portadores de carga deste polímero.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <www.energiarenovavel.org>. Acesso em 29 de outubro de 2009.
2. MAIA, Daltamir J.; DE PAOLI, Marco A.; ALVES, Oswaldo L.; ZARBIN, Aldo J. G.; NEVES, Silmara; **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras**; Química Nova, 23(2), 2000; p. 204–215.
3. <<http://www.sonymstyle.com/webapp/wcs/stores/servlet/ProductDisplay?catalogId=10551&storeId=10151&productId=8198552921665327724>>. Acesso em 5 de novembro de 2009.
4. HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; MACDIARMID, A.G.; *et al*; Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
5. HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. G. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. **Physical Review Letters**, 1965. 14(7): p. 229-231.
6. TANG, C. W.; **Two-layer organic photovoltaic cell**, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 183.
7. HWANG, Do-Hoon *et al*; **Synthesis and properties of silyl-substituted PPV derivative through two different precursor polymers**; Polymer Bulletin 41, 1998; p. 275–282.
8. GARCIA, J.R. **Preparação e Caracterização do poli(2,5-diciano-*p*-fenilenovinileno) ou DCNPPV**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, área de concentração Físico Química, São Carlos, 2002
9. BORROUGHERS, J.H.; BRADLEY, D.D.C.; BROWN, A.R.; MARKS, R.N.; MACKAY, K.; FRIEND, R.H.; BURN, P.L. and HOLMES, A.B. **Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers**. Nature 1990, v. 347, p. 539-541.
10. MAIA, Daltamir J.; DE PAOLI, Marco A.; ALVES, Oswaldo L.; ZARBIN, Aldo J. G.; NEVES, Silmara; **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras**; Química Nova, 23(2), 2000; p. 204–215.
11. DURRANT, James R.; HAQUE, Saif A.; **Solar cells: A solid compromise**; Nature Materials 2, 2003; p. 362–363.
12. GARCIA, J. R. *et al*, **Journal of Solid State Electrochem**, v. 8, p 122-126, 2004.

13. GUILLET, J. **Polymer Photophysics and Photochemistry – An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules**. Cambridge University Press, 1985, London UK.
14. ASSAKA, A. M. **Síntese e Caracterização de Copolímeros Conjugados Contendo Fluoreno para Aplicações em Dispositivos Eletro-Ópticos**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
15. LEGER, J.M. **Electrochemical Doping and the Optical Properties of Light-Emitting Polymer Materials and Devices**. PhD Dissertation, Santa Cruz, Physics Dpt. – UCLA, 2005.
16. GLOGAUER, A. **Síntese e Caracterização Fotofísica de Dois Copolímeros Eletroluminescentes: Um Completamente Conjugado e Outro Multibloco Tendo Como Unidade Cromofórica o Fluoreno-Vinileno-Fenileno**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
17. CAREY, F. A., **Organic Chemistry**, 4^a ed., MacGraw-Hill, 2001.
18. JAIN, Vibhor *et al*; **Photovoltaic effect in single-layer organic solar cell devices fabricated with two new imidazolin-5-one molecules**; *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 92; 2008; p. 1043–1046.
19. LEE, J. D.; **Química inorgânica não tão concisa**, tradução da 5^a edição, Edgar Blücher, Rio de Janeiro, 1999, p. 35.
20. <<http://solar.fc.ul.pt/p7.pdf>>, acesso em 22 de novembro de 2009, às 16:30.
21. WANG, P. *et al*; **Nature Mater.** 2, 402–407 (2003).
22. DURRANT, James R.; HAQUE, Saif A.; **Solar cells: A solid compromise**; *Nature Materials* 2, 2003; p. 362–363.
23. DEHONG, C. *et al*.; **Advanced. Materials.** 2009, 21, 2206–2210
24. ZENG, W. *et al*.; **Chemistry of materials**, v, 30 (20), 40; 2009.

25. KAZIM, S. et al.; **Solar Energy Materials and Solar Cells** Volume 91, Issues 15-16, 2007, 1462-1466.
26. NIERENGARTEN, J. F.; HADZIOANNOU, G.; ARMAROLI, N.; **Molecular Photovoltaic Devices**; Materials Today; vol.4, 2001.
27. FERNANDES, M. R.; **Estudo Espectroscópico do Poli(p-fenilenovinileno) PPV**; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo; São Carlos, 1995.
28. SANTOS, F. S.; **Preparação de compostos orgânicos aplicados a síntese eletroquímica de Polímeros Eletroluminescentes**; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa; Ponta Grossa, 2009.
29. <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/exemplar29.html>>. Acesso em 12 de janeiro de 2010.
30. GONÇALVES, Daniel; **Química Orgânica Experimental**; 6ª edição, E. McGraw-Hill, p.240.
31. <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>>. Acesso em 8 de janeiro de 2010.
32. SJOBACK, R.; NYGREN, Jan; KUBISTA, Mikael; **Absorption and fluorescence properties of fluorescein**; Spectrochimica Acta, Part A 51 (1995) L7-L21.
33. JIN, Ji-Young; et al.; **White light emission from a blue LED, combined with a sodium salt of fluorescein dye**; Synthetic Metals 157 (2007) 138–141.
34. SUN, W. C., et al.; **Synthesis of Fluorinated Fluoresceins**; J. Org. Chem. 1997, 62, 6469-6475.
35. WANG, L., et al.; **Raman and FTIR spectroscopies of fluorescein in solutions**; Spectrochimica Acta Part A 57 (2001) 1781–1791.
36. Shiraishi, Y., et al.; **A Rhodamine-Cyclen Conjugate as a Highly Sensitive and Selective Fluorescent Chemosensor for Hg(II)**; J. Org. Chem. 2008, 73, 8571–8574.

37. KARSTENS, T.; KOBBS, K.; **Rhodamine B and rhodamine 101 as reference substances for fluorescence quantum yield measurements**; *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84 (14), pp 1871–1872.
38. KREBS, F.C. *et al*, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v 83 p 211-228, 2004.
39. SOLOMONS, G.; **Química Orgânica**, v.2, 7ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2002, p 100-110.
40. SOLOMONS, G.; **Química Orgânica**, v.1, 7ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2002, p 577-588.
41. SUTERL, A. S. **J. Am. Chem. Soc.**, v 81, p 161, 1939.
42. GONÇALVES, Daniel; **Química Orgânica Experimental**; 6ª edição, E. McGraw-Hill, p.27-28; 71-79.
43. EDGAR, K. J.; FALLING, S.N.; **Journal of Organic Chemistry**, v55, p 5287-5291, 1990.
44. KOMETANI, T.; WATT, D. S.; **Journal of Organic Chemistry**, v50, p 5384-5387, 1985
45. FRIEDMAN, Shechter H.; **Journal of Organic Chemistry**, v 26, p 2522, 1960.
46. UTLEY, J.H.P.; GAO, Y.; GRUBER, J.; ZHANG, Y.; MUÑOZ-ESCALONA, A.; **J. Matter. Chem.**; V. 5, p. 1837, 1995.
47. PAVIA, D. L.; LAPMAN, G. M.; KRIZ, G. Z.; **Introduction to Organic Laboratory: Techniques a contemporary approach**; 2ª. ed.; Saunders College Publ. 1982.
48. ADAMCZYK, M., GROTE, J., MOORE, J.; **Chemoenzymatic Synthesis of 3'-O-(Carboxyalkyl)fluorescein Labels**; *Bioconjugate Chem.*, Vol. 10, No. 3, 1999.
49. ORAZI, O. O *et al*, **Journal of Organic Chemistry**, v 29, p 1101, 1965.

50. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5^a Edição, John Wiley & Sons, Singapura, 1991.
51. KARASZ, F.E, et al.; **Light Emitting Properties of Fluorine-Substituted Poly(1,4-phenylene vinylenes)**, *Macromolecules*, v. 30, p. 8286-8292, 1997.
52. BRÉDAS, J.L., et al.; **J. Am Chem. Soc.**, v.105, p. 6555, 1983.
53. ECKHARDT, H., et al.; **J. Chem. Phys.**, v.91, p. 1303, 1989.
54. JANIETZ, S., et al.; **Appl. Phys. Letters**, v. 73, p. 2453, 1998.
55. BRÉDAS, J.L., et al.; **Handbook of Conducting Polymers**, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, p.1-25, 1998.
56. BROUWER, H.J.; **Semiconducting Polymers for Light-Emitting Diodes and Lasers**, Tese de Doutorado, University of Groningen, 1998.