

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

FÁBIO SANTANA DOS SANTOS

**PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS APLICADOS A SÍNTESE
ELETROQUÍMICA DE POLÍMEROS ELETROLUMINESCENTES**

PONTA GROSSA
2009

FÁBIO SANTANA DOS SANTOS

**PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS APLICADOS A SÍNTESE
ELETROQUÍMICA DE POLÍMEROS ELETROLUMINESCENTES**

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

PONTA GROSSA
2009

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

S237p Santos, Fábio Santana dos
Preparação de compostos orgânicos aplicados a síntese eletroquímica de polímeros eletroluminescentes. / Fábio Santana dos Santos. Ponta Grossa, 2009.
126f.
Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração : Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

1. MB-PPV. 2. Eletropolimerização. 3. Decilóxi.
4. Dispositivo eletroluminescente. I. Garcia, Jarem Raul. II.T.

CDD:541.37

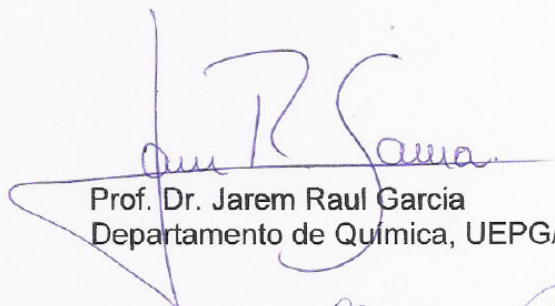
TERMO DE APROVAÇÃO

FÁBIO SANTANA DOS SANTOS

“PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS APLICADOS A SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE POLÍMEROS ELETROLUMINESCENTES”

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.

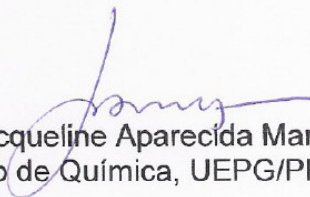
Orientador:



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



Profª. Drª. Laura Oliveira Peres Philadelphia
Departamento de Ciências Exatas e da Terra, UNIFESP/SP



Profª. Drª. Jacqueline Aparecida Marques
Departamento de Química, UEPG/PR

Ponta Grossa, 20 de fevereiro de 2009.

*À minha família, em especial
a minha mãe, Tânia
Pelo apoio e oportunidades concedidas.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Jarem Raul Garcia, pela oportunidade, orientação, amizade, confiança e pelo exemplo de profissionalismo.
- À Patrícia pelo seu carinho e apoio durante todo tempo.
- Ao Valdecir pela ajuda sempre que foi preciso.
- À Poliana Macedo (UFSCar) e Dra. Sylvana C. M. Agostinho (IQSC/USP) pelas análises de RMN.
- Aos Amigos do Laboratório e da Pós-Graduação, por tornarem agradável nosso ambiente de trabalho.
- À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- A todos que indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. E aqueles que por falta minha deixei de mencionar.
- À CAPES pela bolsa concedida.

Muito Obrigado!

*O sucesso nasce do querer, da determinação
e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo,
quem busca e vence obstáculos,
no mínimo fará coisas admiráveis.*

(José de Alencar)

RESUMO

As discussões apresentadas nesta dissertação de mestrado são resultado de um estudo sobre o desenvolvimento de rotas de síntese para a obtenção dos compostos 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila e 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxi-benzonitrila. O interesse em se obter tais compostos está relacionado à preparação, por *via* eletroquímica, de polímeros da classe do poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) nos quais os grupos decilóxi e/ou pentilóxi atuem conferindo solubilidade a cadeia polimérica e o grupo ciano atue alterando a estrutura eletrônica do material de forma a produzir um polímero eletroluminescente com propriedades otimizadas para a aplicação em dispositivos emissores de luz. Desta maneira descreve-se a preparação e a caracterização de uma série de compostos orgânicos. Os compostos de interesse foram preparados após a realização de várias etapas de síntese até se obter as estruturas desejadas. A caracterização destes compostos foi realizada por meio de medidas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN H^1).

Além da preparação e da caracterização dos compostos de partida visando à produção de polímeros eletroluminescentes, este texto descreve a preparação e a caracterização do poli(2-metóxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno) (MB-PPV), um polímero o qual se espera apresente propriedades semelhantes às aquelas pretendidas ao polímero formado a partir dos compostos preparados na primeira etapa do trabalho. Este polímero foi sintetizado 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. Durante a síntese obteve-se uma fração insolúvel, na forma de pó, e uma fração solúvel em clorofórmio e outra

em metanol. Para efeito de comparação descreve-se a preparação eletroquímica do poli(2,5-diciano-*p*-fenilenovinileno) (DCN-PPV) e do PPV. Estes polímeros foram caracterizados por medidas de FTIR, de espectroscopia de absorção no UV-Visível e por medidas de emissão e excitação de fluorescência.

Palavras-chave: MB-PPV, Eletropolimerização, Decilóxi, Dispositivo Eletroluminescente.

ABSTRACT

The discussion presented in this master's degree dissertation resulted in a study about the development of synthesis routes for obtaining the following organic compounds: 4-(decyloxy)-2,5-bis(dibromomethyl)benzonitrile and 2,5-bis(dibromomethyl)-4-(pentyloxy)benzonitrile. The interest in produced such compounds is related to the preparation, by electrochemical route, of poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) like polymers in which the decyloxy and/or pentyloxy groups act conferring solubility to the polymeric chain and the group cyano acts altering the electronic structure of the polymeric material intendy to produce a electroluminescente polymer with optimized characteristics for the application in light emitting devices. In that way this text describes the preparation and the characterization of a series of organic compounds. The compounds of interest were prepared after realization of a series of synthetic routes until to be obtained the desired structures. The characterization of these compounds was performed by means of infrared spectroscopic (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopic measurements (RMN H¹).

Beside the preparation and the characterization of the organic compounds aiming to the obtation of electroluminescents polymers, this text describes the preparation and the characterization of the poly(2-methoxy-5-bromo-*p*-phenylenevinylene) (MB-PPV), a polymer which could present similar properties to those intended to the formed, prepared from the compounds described in the first phase of this work. This polymer was electrochemically prepared, and the electron transfer process that occurs during its formation was studied by means cyclic voltammetry and chronoamperometry measurements. During this synthesis it was obtained an insoluble fraction, in the form of powder, and a soluble fraction dissolved

in chloroform and another one in methanol. For effect of comparison it was described the electrochemical preparation of the poly(2,5-dicyano-*p*-phenylenevinylene) (DCN-PPV) and the PPV. These polymers were characterized by FTIR and UV-VISIBLE absorption spectroscopy and by measurements of fluorescence.

Keywords: MB-PPV, Electropolymerization, Decyloxy, Electroluminescent Devices

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Televisor Sony modelo XEL-1.....	24
Figura 2	Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares σ e σ^* , a partir da interação dos dois orbitais atômicos $1s$	26
Figura 3	Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares σ e σ^* , a partir da interação dos dois orbitais atômicos $2p_x$	27
Figura 4	Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares π e π^* , a partir da interação de dois orbitais atômicos $2p_y$	27
Figura 5	Representação esquemática da natureza elétrica dos sólidos em função do tamanho do <i>gap</i> energético. a) isolante; b) semicondutor; c) condutor.....	28
Figura 6	Estrutura do poli(acetileno). a) estrutura <i>trans</i> ; b) estrutura de ressonância.....	30
Figura 7	Série de aromáticos policondensados com emissão de fluorescência no ultravioleta e no visível.....	32
Figura 8	Exemplo de arquitetura de um OLED com a presença de camada transportadora...	35
Figura 9	Representação esquemática da injeção de elétrons e buracos na camada polimérica.....	36
Figura 10	Esquema do método de Wessling para a síntese do PPV.....	39
Figura 11	Polimerização <i>via</i> acoplamento Suzuki: homopolímeros e copolímeros alternados ou estatísticos.....	40
Figura 12	Polimerização <i>via</i> acoplamento Yamamoto: homopolímeros ou copolímeros estatísticos.....	40
Figura 13	Polimerização <i>via</i> Wittig: homopolímeros e copolímeros alternados ou estatísticos.....	41
Figura 14	Polimerização <i>via</i> reação de Gilch: homopolímeros ou copolímeros estatísticos.....	41
Figura 15	Polimerização <i>via</i> reação de Knoevenagel: homopolímeros e copolímeros alternados ou estatísticos.....	41
Figura 16	Representação esquemática de célula eletroquímica.....	42
Figura 17	Estruturas químicas dos compostos. [1] 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila, [2] 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxi-benzonitrila, [3] 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter, [4] 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxi-benzeno.....	48
Figura 18	Esquema de síntese do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	53
Figura 19	Esquema de síntese do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	54
Figura 20	Esquema de síntese para o 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxi-benzonitrila.....	55
Figura 21	Esquema de síntese do 1-bromodecano.....	57
Figura 22	Esquema de síntese do 1-bromopentano.....	58
Figura 23	Esquema de síntese do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno.....	58
Figura 24	Esquema de síntese do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno.....	59
Figura 25	Esquema de síntese do 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno.....	60
Figura 26	Esquema de síntese do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxi-benzeno.....	61
Figura 27	Esquema de síntese do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.....	62
Figura 28	Esquema de síntese do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.....	63
Figura 29	Esquema de síntese do [1] 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter, [2] 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila, [3] 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxi-benzeno, [4] 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxi-benzonitrila.....	63
Figura 30	Espectro FTIR do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	68
Figura 31	Espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	68
Figura 32	Espectro FTIR do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	69
Figura 33	Espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	70
Figura 34	Espectro FTIR do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxi-benzonitrila.....	72
Figura 35	Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxi-benzonitrila.....	72
Figura 36	Espectro FTIR do 1-decanol comparado ao 1-bromodecano.....	73
Figura 37	Espectro de RMN H^1 do 1-decanol.....	74
Figura 38	Espectro de RMN H^1 do 1-bromodecano.....	75
Figura 39	Espectro FTIR do 1-pentanol comparado ao 1-bromopentano.....	76
Figura 40	Espectro de RMN H^1 do 1-pentanol.....	77
Figura 41	Espectro de RMN H^1 do 1-bromopentano.....	78
Figura 42	Espectro FTIR do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno comparado ao 2,5-dimetilfenol.....	79
Figura 43	Espectro de RMN H^1 do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno.....	80

Figura 44	Espectro FTIR do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno comparado ao 2,5-dimetilfenol.....	81
Figura 45	Espectro de RMN H^1 do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno.....	82
Figura 46	Espectro FTIR do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno comparado ao 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno.....	83
Figura 47	Espectro de RMN H^1 do 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno.....	84
Figura 48	Espectro de RMN H^1 do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxi-benzeno.....	85
Figura 49	Espectro de RMN H^1 do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.....	86
Figura 50	A) Espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila, B) Espectro de RMN H^1 ampliado do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.....	87
Figura 51	Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter.....	89
Figura 52	Estruturas químicas dos compostos intermediários mono-bromados.....	90
Figura 53	Espectro de RMN H^1 do 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxi-benzeno.....	91
Figura 54	A) Espectro de RMN H^1 do 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila, B) Espectro de RMN H^1 ampliado do 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila.....	92
Figura 55	Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxi-benzonitrila.....	94
Figura 56	Representação Esquemática do Processo de Eletropolimerização para: [1] - <i>MB-PPV</i> ; [2] - <i>DCN-PPV</i> e [3] - <i>PPV</i>	99
Figura 57	Voltamogramas Cíclicos de um eletrodo de Au com cerca de 1 cm^2 na presença dos compostos de partida para a formação dos polímeros <i>MB-PPV</i> , <i>DCN-PPV</i> e <i>PPV</i> e na ausência de compostos de partida – velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	103
Figura 58	Voltamogramas Cíclicos de um eletrodo de FTO com cerca de 1 cm^2 na presença dos compostos de partida para a formação dos polímeros <i>MB-PPV</i> , <i>DCN-PPV</i> e <i>PPV</i> – velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	104
Figura 59	Voltamogramas Cíclicos de um eletrodo de FTO com cerca de 1 cm^2 na presença dos compostos de partida para A) formação do <i>DCN-PPV</i> e B) formação do <i>MB-PPV</i> – velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	105
Figura 60	Curvas amperométricas para a formação do <i>MB-PPV</i> sobre um eletrodo de Au com cerca de 1 cm^2 , em diferentes valores de potencial aplicado.....	105
Figura 61	Espectros de Infravermelho obtidos para as frações insolúveis do <i>MB-PPV</i> obtido a $-1,7\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+) e do <i>PPV</i> obtido a $-2,1\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+).....	107
Figura 62	Espectros de Infravermelho obtidos para as frações insolúveis do <i>MB-PPV</i> obtido a $-1,7\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+) e do <i>PPV</i> obtido a $-2,1\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+), após o processo de lavagem em Soxhlet.....	107
Figura 63	Espectros de Absorção no UV-Visível obtidos a partir das frações solúveis do <i>MB-PPV</i> obtido a $-1,7\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+) e do <i>PPV</i> obtido a $-2,1\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+) dissolvidos em A) clorofórmio e B) metanol.....	109
Figura 64	Espectros de Absorção no UV-Visível obtidos a partir de filmes de <i>MB-PPV</i> formados a potencial controlado (potencial aplicado por cerca de 6 min) e por voltametria cíclica (cinco ciclos) sobre substratos de FTO depositados sobre quartzo.....	110
Figura 65	Espectros de emissão de fluorescência obtidos a partir das frações solúveis do <i>PPV</i> obtido a $-2,1\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+), em diferentes comprimentos de onda de excitação, dissolvidos em clorofórmio: A) solução diluída e B) solução concentrada.....	112
Figura 66	Espectros de emissão de fluorescência obtidos a partir das frações solúveis do <i>PPV</i> obtido a $-2,1\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+), em diferentes comprimentos de onda de excitação, dissolvidos em clorofórmio: A) solução diluída e B) solução concentrada.....	113
Figura 67	Espectros de excitação de luminescência obtidos a partir das frações solúveis do <i>PPV</i> obtido a $-2,1\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+), em diferentes comprimentos de onda de emissão, dissolvidos em clorofórmio: A) solução diluída e B) solução concentrada..	114
Figura 68	Espectros de emissão de fluorescência obtidos a partir das frações solúveis do <i>MB-PPV</i> obtido a $-1,7\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+), em diferentes comprimentos de onda de excitação, dissolvidos em clorofórmio: A) solução diluída e B) solução concentrada.....	116
Figura 69	Espectros de emissão de fluorescência de excitação de luminescência, e em diferentes comprimentos de onda de excitação e de emissão, respectivamente, obtidos a partir das frações insolúveis do: A) <i>PPV</i> obtido a $-2,1\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+), B) do <i>MB-PPV</i> obtido a $-1,7\text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+).....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 1-decanol.....	74
Tabela 2	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-bromodecano	75
Tabela 3	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-pentanol.....	76
Tabela 4	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-bromopentano.....	77
Tabela 5	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno.....	80
Tabela 6	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno.....	81
Tabela 7	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno.....	83
Tabela 8	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxi-benzeno.....	84
Tabela 9	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.....	86
Tabela 10	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.....	87
Tabela 11	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter.....	88
Tabela 12	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxi-benzeno.....	90
Tabela 13	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila.....	92
Tabela 14	Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxi-benzonitrila.....	93
Tabela 15	Atribuições para as Principais Bandas Observadas no Espectro de Infravermelho do MB-PPV e do PPV.....	108

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

π, σ	Orbital Molecular Ligante
π^*, σ^*	Orbital Molecular Antiligante
$\pi-\pi^*$	Transição entre Orbitais Moleculares
$\sigma-\sigma^*$	Transição entre Orbitais Moleculares
$n-\sigma, n-\pi$	Transições entre Orbitais Moleculares
$n-p$	Bipolar Transição positivo-negativo
μs	Microsegundos
Br_2	Bromo molecular
CCl_4	Tetracloroeto de Carbono
$CHCl_3$	Clorofórmio
CH_2Cl_2	Diclorometano
Cl_2	Cloro Molecular
CN	Grupo Cianeto
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-Acético
ELs	Eletroluminescentes
ETL	Camada Transportadora de Elétrons (“electron transport layer”)
EtOH	Etanol
eV	Elétron Volt
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (“Fourier Transform Infrared Spectroscopy”)
<i>Gap</i>	Banda de Energia Proibida
HOMO	Orbital Molecular de Maior Energia Ocupado (“High Occupied Molecular Orbital”)
HTL	Camada Transportadora de Buracos (“hole transport layer”)
I_2	Iodo Molecular
IR	Radiação Infravermelho
ITO	Óxido de Estanho e Índio (“Indium Tin Oxide”)
LB	Filmes Langmuir-Blodgett
LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos (“Linear Combination of Atomic Orbitals”)
LCD	Monitor de Cristal Líquido (“liquid crystal display”)
LEDs	Diodo Emissores de Luz
LUMO	Orbital Molecular de menor Energia Ocupado (“Low Unoccupied Molecular Orbital”)
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
PDA	Assistente Digital Pessoal ("Personal Digital Assistant")
PET	Politereftalato de etila
PLEDs	Diodo Polimérico Emissor de Luz ("Polymer Light Emitting Diode")
PPV	Poli- <i>p</i> -fenilenovinileno ("poly- <i>p</i> -phenylenevinylene")
p_x	Orbital Atômico do Carbono
p_y	Orbital Atômico do Carbono
RMN H^1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton
s	Orbital Atômico do Carbono
S_0 - S_1	Conversão Intersistemas
Uv-Vis	Ultravioleta-Visível
W	Watts

SUMÁRIO

	Resumo.....	v
	Abstract.....	vii
	Lista de Ilustrações.....	ix
	Lista de Tabelas.....	xi
	Lista de Abreviações, Siglas e Símbolos	xii
	Apresentação.....	16
1	Cápítulo 1- Revisão Bibliográfica.....	19
1.1	Introdução.....	20
1.2	Histórico.....	23
1.3	Ligações Químicas e Os Orbitais Moleculares.....	25
1.4	Polímeros Conjugados.....	30
1.5	Hidrocarbonetos Aromáticos e Substituídos.....	31
1.5.1	Presença de Átomos Pesados e Substituintes Doadores de Elétrons..	33
1.5.2	Substituintes Elétron Retiradores.....	34
1.6	Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs).....	34
1.7	Síntese de Polímeros Eletroluminescentes.....	38
1.8	Métodos de Purificação.....	42
1.8.1	Recristalização.....	42
1.8.2	Extração com Solventes Quimicamente Ativos.....	43
1.9	Métodos de Caracterização.....	44
1.9.1	Espectroscopia de Infravermelho.....	44
1.9.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	46
1.10	Objetivos.....	48
2	Cápítulo 2 – <i>Preparação e Caracterização dos Compostos da Classe do p-Xileno, Substituídos com Grupos Ciano (CN) e Pentilóxi ou Decilóxi</i>.....	50
2.1	Introdução.....	51
2.2	Metodologias Experimentais Utilizadas.....	53
2.3	Preparação dos compostos partindo do 2,5-dimetil-fenol.....	53
2.3.1	Preparação do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	53
2.3.2	Preparação do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	54
2.3.3	Preparação do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.....	55
2.4	Preparação dos Compostos Partindo do Composto Alquilado.....	57
2.4.1	Preparação do 1-bromodecano.....	57
2.4.2	Preparação do 1-bromopentano.....	58
2.4.3	Preparação do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno.....	58
2.4.4	Preparação do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno.....	59
2.4.5	Preparação do 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno.....	60
2.4.6	Preparação do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxi-benzeno.....	61
2.4.7	Preparação do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.....	62
2.4.8	Preparação do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.....	63
2.4.9	Preparação dos Compostos Alquilados e bromados.....	63
2.5	Caracterização Espectroscópica.....	65
2.6	Resultados e Discussão.....	66

2.7	Caracterização dos Compostos Partindo do 2,5-dimetilfenol.....	67
2.7.1	Caracterização do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	67
2.7.2	Caracterização do 2,5-dimetil-4-cianofenol.....	69
2.7.3	Caracterização do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.....	70
2.8	Caracterização dos Compostos Partindo do Produto Alquilado.....	73
2.8.1	Caracterização do 1-bromodecano.....	73
2.8.2	Caracterização do 1-bromopentano.....	75
2.8.3	Caracterização do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno.....	78
2.8.4	Caracterização do 1,4-dimetil-2-pentilóxi benzeno.....	80
2.8.5	Caracterização do 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno.....	82
2.8.6	Caracterização do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxi benzeno.....	84
2.8.7	Caracterização do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.....	85
2.8.8	Caracterização do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.....	86
2.8.9	Caracterização do 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter.....	88
2.8.10	Caracterização do 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxi benzeno.....	90
2.8.11	Caracterização do 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila.....	91
2.8.12	Caracterização do 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxi benzonitrila.....	93
3	Cápitulo 4 – Síntese Eletroquímica do Polímero poli(2-metoxi-5-bromo-<i>p</i>-fenilenovinileno) (MB-PPV).....	95
3.1	Introdução.....	96
3.2	Metodologias Experimentais Utilizadas.....	99
3.2.1	Processo de Eletropolimerização.....	99
3.2.2	Caracterização Espectroscópica.....	101
3.3	Resultados e Discussão.....	102
3.3.1	Estudo Voltamétrico do Processo de Transferência de Carga Durante a Eletropolimerização.....	102
3.3.2	Caracterização por Espectroscopia de infravermelho.....	106
3.3.3	Caracterização por Espectroscopia de Absorção e de Emissão.....	108
4	Conclusões.....	118
5	Referências Bibliográficas.....	121

APRESENTAÇÃO

Este trabalho tem por objetivo apresentar uma metodologia de preparação de compostos orgânicos com estruturas especiais para serem aplicados na síntese eletroquímica de polímeros eletroluminescentes com características desejáveis tais como, melhor eficiência quântica, boa solubilidade, eletroluminescência e capacidade de formar filmes finos.

Ao início desta dissertação buscou-se fazer uma introdução de como os polímeros eletroluminescentes tem sido aplicados em dispositivos emissores de luz, quais as tendências tecnológicas a que este campo de trabalho tem sido direcionado e quais os obstáculos encontrados neste caminho.

Realizou-se a busca de um breve histórico sobre o desenvolvimento de polímeros condutores eletroluminescentes, e de suas aplicações tecnológicas.

Para um melhor embasamento levantaram-se conceitos teóricos sobre como há a formação de ligações químicas em moléculas orgânicas e como elas podem alterar as características condutoras destes polímeros conjugados através da formação das bandas de energia.

Deve-se salientar que a grande maioria dos polímeros condutores é oriunda de hidrocarbonetos aromáticos, e que a inserção de grupos substituintes doadores e aceptores de elétrons ao anel aromático podem alterar características condutoras dos polímeros e melhorar sua eficiência quântica. Concomitantemente a inserção de grupos substituintes alcóxi de cadeia longa pode alterar as características como solubilidade e capacidade de formação de filmes finos.

A revisão sobre dispositivos emissores de luz, os diodos, foi realizada com o intuito de conhecer os mecanismos que governam o funcionamento destes, uma vez que primariamente são governadas pela estrutura química dos polímeros.

Posteriormente realizou-se uma breve revisão sobre a síntese de polímeros eletroluminescentes, conceitos fundamentais e rotas químicas usuais de polimerização. Entretanto, algumas destas rotas utilizam condições de síntese muitas vezes inviáveis para certos polímeros. Desta forma a rota eletroquímica de polimerização é abordada como uma alternativa para contornar o uso de condições não compatíveis à adição de certos grupos substituintes.

Na busca por aperfeiçoar os polímeros a serem produzidos, abordaram-se conceitos teóricos de métodos de purificação e caracterização dos compostos de partida utilizados na preparação desses polímeros.

No capítulo 2 deste texto abordam-se as metodologias desenvolvidas para a preparação dos compostos de partida para os polímeros de interesse. Descrevem-se as rotas utilizadas, as técnicas envolvidas, as dificuldades encontradas e a caracterização dos produtos obtidos. De uma forma geral verificou-se que a maioria destas preparações foi realizada com sucesso, entretanto o último passo da rota, a bromação do grupo metila ainda necessita ser aperfeiçoado já que os compostos obtidos nesta etapa apresentaram impurezas na sua caracterização.

Já no capítulo 3 descreve-se a preparação por polimerização eletroquímica do polímero poli(2-metoxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno) (*MB-PPV*), similar àquele que poderá se obter com os compostos de partida produzidos nas etapas descritas acima. Este polímero foi produzido a partir do 1-bromo-2,5-bis(dibromometil)-4-metóxi-benzeno como composto de partida, composto este produzido e caracterizado pela Profa. Dra. Laura O. P. Philadelphi do Departamento de Química da UNIFESP.

A preparação do *MB-PPV* foi realizada aplicando-se um potencial fixo, entretanto o processo de transferência de carga foi caracterizado por meio de medidas de voltametria cíclica. Neste capítulo, também se descreve a preparação e a caracterização do poli(*p*-fenilenovinileno) (*PPV*) e do poli(2,5-diciano-*p*-fenilenovinileno) (*DCN-PPV*), os quais são utilizados como parâmetro de comparação para o *MB-PPV*, já que os dois últimos são polímeros já descritos na literatura. Os polímeros obtidos foram caracterizados por medidas de espectroscopia de UV-Visível, espectroscopia de infravermelho e por medidas de emissão de fluorescência.

Em relação às perspectivas futuras espera-se que a realização deste trabalho, por meio da busca de novas metodologias para a síntese de diferentes compostos de partida para a rota eletroquímica, contribua para possibilitar o aumento na gama de polímeros eletroluminescentes disponíveis para utilização em dispositivos orgânicos emissores de luz.

CÁPITULO 1

Revisão Bibliográfica

1.1 INTRODUÇÃO

Dispositivos orgânicos emissores de luz, *OLEDs* (“*Organic Light-Emitting Diodes*”) ou *PLEDs* (“*Polymer Light Emitting Diode*”), baseados em polímeros como o poli-*p*-fenilenovinileno, ou *PPV* (do inglês *poly-p-phenylenevinylene*) têm se tornado uma importante área de pesquisa em ciência e tecnologia. Os resultados indicam para o surgimento de um novo paradigma tecnológico e mostram que filmes ultrafinos de moléculas orgânicas conjugadas (polímero e oligômero) podem realmente ser uma alternativa viável para aplicação em sistemas óticos e eletrônicos.

A produção dos *OLEDs* apresenta diversas vantagens em relação à fabricação, quando comparados a diodos emissores de luz comuns (*LEDs* inorgânicos): o material ativo não necessita ser cristalino, assim são mais fáceis de serem produzidos; o material ativo é aplicado em camadas finas, desta forma podem reduzir custos de produção, bem como diferentes materiais podem ser utilizados a fim de produzir cores diferentes; as camadas de material ativo podem ser modeladas sobre substratos simples e baratos tais com vidro, plástico flexível ou mesmo placas de metal, o que possibilita a construção de dispositivos com formato e tamanhos variados.

As publicações mais recentes fornecem uma visão do revolucionário impacto desta nova tecnologia no mundo contemporâneo após um completo desenvolvimento destes sistemas baseados em polímeros orgânicos com propriedades eletrônicas.

Especialmente na área de emissão de luz, as perspectivas são de que estes dispositivos *OLEDs* sejam utilizados em vários tipos de aplicações e com vantagem

em relação aos sistemas convencionais como, por exemplo, em telas planas com maior resolução de imagem devido a maior taxa de contraste quando comparado às telas de *LCD*. Estas telas orgânicas mostram vantagens em relação aos sistemas convencionais, pois podem ser flexíveis, leves, eficientes, de baixo custo, podendo ser expostas em paredes e dobráveis para serem de bolso. São fatores importantes para sistemas portáteis como *notebooks*, *PDAs* e celulares, etc. No entanto, apesar das numerosas vantagens, *OLEDs* ainda apresentam problemas a serem resolvidos. O maior desafio, atualmente, consiste na necessidade de melhorar o desempenho e durabilidade destes dispositivos orgânicos.

Algumas estratégias vêm ganhando espaço na literatura, no sentido de se resolver tais problemas apresentados, principalmente no que diz respeito ao aumento da eficiência. Uma das estratégias mais utilizadas envolve a adição de grupos substituintes a cadeia polimérica, a fim de se estudar a alteração da distribuição eletrônica do polímero obtido. O estudo das propriedades optoeletrônicas destes polímeros pode fornecer informações importantes para o entendimento de como a presença de substituintes receptores e aceptores de elétrons influencia a mudança da distribuição eletrônica da cadeia polimérica.

Uma forma atrativa de conferir alta eficiência eletroluminescente em *OLEDs* é desenvolver novos polímeros conjugados com injeção intrinsecamente equilibrada de elétrons e buracos a partir de eletrodos estáveis. Para se ter êxito, é necessária a descoberta de um método eficaz de síntese, para ajustar o orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO) e o orbital molecular de mais baixa energia desocupado (LUMO) dos polímeros conjugados. Um esforço tem sido dedicado a esta abordagem *via* a síntese do bipolar ou *p-n* materiais conjugados. Uma nova abordagem referente às sínteses pode ser capaz de sintonizar o procedimento de

redução, e deste modo capaz de equilibrar a injeção entre elétrons e buracos, por incorporação de unidades altamente eletronegativas na cadeia principal dos polímeros ELs (Eletroluminescentes) convencionais. Para tal fato podem ser utilizados grupos cianos substituídos em poli(*p*-fenilenosvinilenos) (*CN-PPVs*), pois exibem altas afinidades eletrônicas e excelentes propriedades de injeção de elétrons.

Entretanto, os polímeros eletroluminescentes apresentam um problema muito comum que é a baixa solubilidade, decorrente do tipo de estrutura química, o que cria dificuldades para preparação dos filmes finos poliméricos e de espessura uniforme, por quaisquer das técnicas usualmente empregadas (deposição por espalhamento centrífugo de soluções, deposição por jato de tinta, formação de filmes por Langmuir-Blodgett (LB) e por automontagem). Para aumentar a solubilidade dos polímeros conjugados, a estratégia normalmente utilizada é a introdução de substituintes ligados à cadeia principal durante a síntese, sem prejudicar a conjugação da mesma. Estes substituintes podem ser em muitos casos, grupamentos flexíveis ou volumosos e, além de alterar a solubilidade, alteram também as propriedades físicas, mecânicas e de processamento dos materiais.

Desta forma a utilização de polímeros emissores de luz na produção de dispositivos *OLEDs* oferece oportunidades quase ilimitadas para que a engenharia de dispositivos e a síntese molecular, melhorem a eficiência de emissão, a vida útil e custo de produção destes produtos.

1.2 HISTÓRICO

Pesquisas sistemáticas de propriedades eletrônicas e ópticas de interesse científico e tecnológico, tais como; eletroluminescência, fotoluminescência, condutividade elétrica e fotocondutividade em materiais poliméricos têm sido muito difundidas nas últimas décadas.

O primeiro relato de eletroluminescência em moléculas orgânicas data de 1963 com a descoberta da eletroluminescência em cristais de antraceno (HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. G., 1965). Entretanto o desenvolvimento inicial foi inibido pelo fato de que as cadeias rígidas, em uma estrutura conjugada, também produzem uma intratabilidade extrema, tal que a maioria dos primeiros exemplos de polímeros condutores eram infusíveis, insolúveis e, portanto, de pouco valor tecnológico.

No começo dos anos 70 Shirakawa e Ikeda (HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., MACDIARMID, A. G., 1977 apud SHIRAKAWA, H., IKEDA, S., 1971) demonstraram a possibilidade de preparar filmes auto-suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno. O polímero produzido apresentou propriedades semicondutoras que atraiu pouco interesse até 1977, quando Shirakawa juntamente com A.J. Heeger e A.G. Macdiarmid (HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., MACDIARMID, A. G., 1977) observaram que o tratamento (dopagem) do poliacetileno com I_2 , Cl_2 e/ou Br_2 produziam filmes dourados com valores de condutividade elevados a uma taxa de até onze ordens de magnitude, quando comparado ao material não dopado. Por essa incrível descoberta e seu crescente estudo, os três pesquisadores, Alan J. Heeger, Alan G. Macdiarmid e Hideki Shirakawa, foram laureados no ano 2000 com o Prêmio Nobel de Química.

A utilização de polímeros conjugados na fabricação de dispositivos emissores de luz ou OLEDs (“Organic Light Emitting Diodes”), foi iniciada em 1989 no Laboratório Cavendish, na Universidade de Cambridge, com a observação da emissão amarelo-esverdeada do poli(*p*-fenilenovinileno) (*PPV*), quando este foi depositado entre um par de eletrodos (BORROUGHES, J.H., *et al*, 1990).

Desde então, o desenvolvimento da tecnologia para obtenção de polímeros com atividades eletro-ópticas, conhecidos como polímeros eletroluminescentes, visando à fabricação de diodos poliméricos emissores de luz tem sido objeto de investimento em pesquisa a nível mundial, devido ao seu grande potencial em aplicações eletrônicas.

Atualmente esta tecnologia já ilumina as telas de certos modelos de telefones celulares e aparelhos de música, mas a Sony® foi a primeira companhia a oferecê-la em uma tela de televisão. É o televisor XEL-1, de 11 polegadas, painel de 3 milímetros e taxa de contraste de 1.000.000:1, que está disponível em lojas SonyStyle por cerca de U\$ 2500 dólares.(SonyStyle, 2008)



Figura 1 - Televisor Sony modelo XEL-1 (SonyStyle, 2008).

1.3 LIGAÇÕES QUÍMICAS E OS ORBITAIS MOLECULARES

A Teoria do Orbital Molecular (TOM) tem por finalidade encontrar a melhor representação da densidade eletrônica ao redor dos núcleos atômicos presentes nas moléculas e, para isso, são utilizadas aproximações, que tornam essa representação mais próxima da estrutura real. A razão pela qual se utilizam soluções aproximadas, em lugar das soluções exatas derivadas da equação de Schrödinger, se deve à dificuldade envolvida na solução analítica dessa equação para sistemas complexos, pois, quanto maior o número de núcleos e elétrons presentes em uma dada molécula, mais interações precisam ser consideradas na formação dos seus orbitais moleculares e dos seus estados de energia (BISHOP, M., 2001 apud ASSAKA, A. M., 2006).

A estrutura eletrônica de uma molécula pode ser estudada através da utilização do modelo de combinação linear de orbitais atômicos ("Linear Combination of Atomic Orbitals" – LCAO), o qual parte do princípio que os orbitais eletrônicos de uma dada molécula são combinações lineares dos orbitais atômicos que circundam cada um dos núcleos da molécula e, além disso, que esses orbitais devem possuir quantidades de energia próximas para que possam interagir de maneira significativa (BISHOP, M., 2001 apud ASSAKA, A. M., 2006).

Por exemplo, assume-se um modelo no qual dois orbitais atômicos $1s$ sobrepõe-se de duas maneiras extremas para formar dois orbitais moleculares. Uma das maneiras pela qual os orbitais atômicos interagem é em fase, construtiva e resultante da soma das energias desses orbitais. No local em que há sobreposição dos orbitais, ocorre o aumento de intensidade da carga negativa, aumentando também a atração entre os elétrons e os núcleos dos átomos envolvidos na ligação,

resultando na diminuição da energia potencial nesse local. Dessa forma, os elétrons dos orbitais moleculares, envolvidos na formação da ligação química, estão em uma região de energia potencial menor que aquela dos orbitais atômicos originais, sendo necessário acrescentar energia para fazê-los retornar aos orbitais $1s$ dos átomos separados. Esse fenômeno é responsável por manter os átomos unidos e, por isso, esses orbitais são chamados orbitais ligantes. Nesse exemplo, o orbital molecular formado é simétrico ao eixo da ligação e recebe a denominação *sigma*, σ , e o símbolo σ_{1s} , é usado para descrever o orbital ligante formado nesse caso particular, conforme ilustrado na Figura 2 (ROOP, R.C., 1991 apud ASSAKA, A. M., 2006).

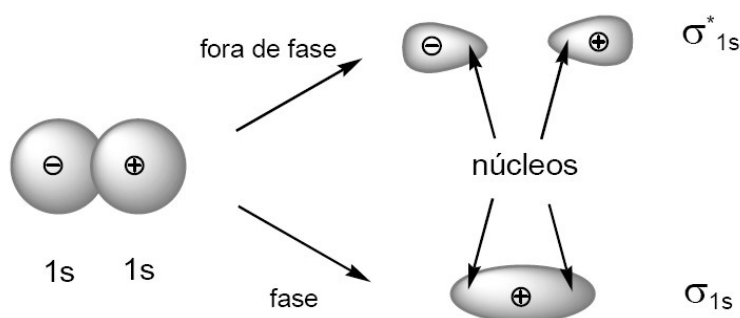


Figura 2 - Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares σ e σ^* , a partir da interação dos dois orbitais atômicos $1s$ (ASSAKA, A. M., 2006).

A segunda maneira pela qual dois orbitais interagem é fora de fase, a qual leva à uma diminuição da intensidade da carga negativa, diminuindo, também, a atração entre os núcleos atômicos e os elétrons envolvidos na ligação química, aumentando a energia potencial local. Como os elétrons são mais estáveis nos orbitais atômicos $1s$ dos átomos separados, sua presença, nesse tipo de orbital, desestabiliza a ligação entre os átomos, sendo, por isso, chamado de orbital anti-

ligante. Como o orbital formado é igualmente simétrico ao eixo da ligação, sua denominação é σ^*_{1s} , onde o * simboliza o orbital anti-ligante.

Os orbitais atômicos p de dois átomos podem interagir paralelamente entre si ou pela sua sobreposição linear e cada uma delas forma um tipo de orbital molecular diferente. A sobreposição linear de dois orbitais atômicos $2p_x$ gera um orbital molecular do tipo *sigma*, simétrico ao eixo da ligação, conforme ilustrado na Figura 3 (ROOP, R.C., 1991 apud ASSAKA, A. M., 2006).

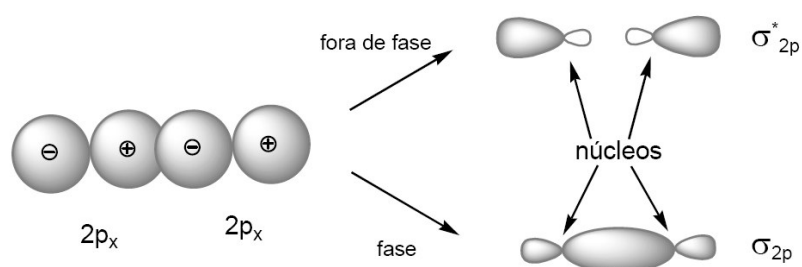


Figura 3 - Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares σ e σ^* , a partir da interação dos dois orbitais atômicos $2p_x$ (ASSAKA, A. M., 2006).

Os dois orbitais atômicos $2p_y$ sobrepõe-se paralelamente, formando dois orbitais moleculares, π ligante e π^* anti-ligante, antissimétricos em relação ao eixo da ligação, conforme ilustrado na Figura 4.

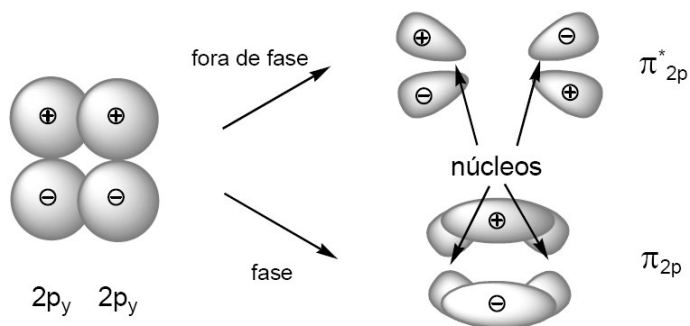


Figura 4 - Diagrama ilustrativo da formação dos orbitais moleculares π e π^* , a partir da interação de dois orbitais atômicos $2p_y$ (ASSAKA, A. M., 2006).

A sobreposição $2p_z-2p_z$ gera outro par de orbitais moleculares π_{2p} e π^*_{2p} , de energia potencial e forma similares àqueles formados pela sobreposição $2p_y-2p_y$.

Além dos elétrons presentes na ligação, há elétrons não ligantes, isto é, que não participam da ligação química e, que também ocorrem nas estruturas dos polímeros π -conjugados (GLOGAUER, A., 2004). Tais elétrons são encontrados em átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, por exemplo, ocupando um orbital definido como orbital n , possuindo energias intermediárias às dos orbitais ligante e anti-ligante.

Os orbitais de um sólido estão fortemente sob influência uns dos outros e também das moléculas adjacentes, de forma que os níveis de energia não são observados para cada um, isoladamente, mas sim, sob a forma conjunta de bandas de energia. Tais bandas são distintas e dependem das distâncias entre os átomos envolvidos e da sua natureza química. Consequentemente, a banda constituída dos níveis mais baixos de energia é denominada banda de valência, enquanto que aquela contendo os níveis mais altos de energia é a banda de condução (MCKELLAR, J. F., ALLEN, N. S., 1979 apud ASSAKA, A. M., 2006).

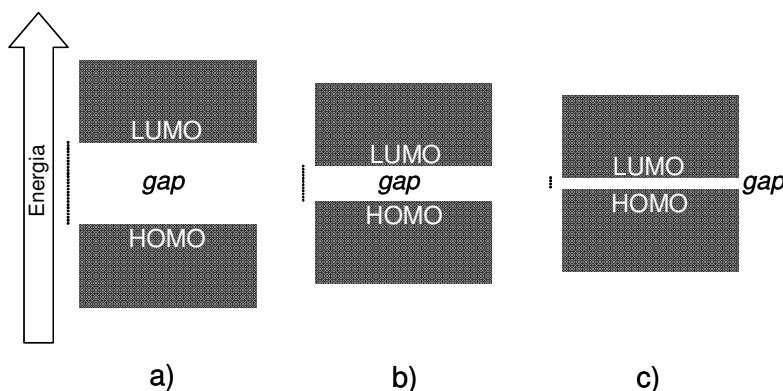


Figura 5 - Representação esquemática da natureza elétrica dos sólidos em função do tamanho do gap energético. a) isolante; b) semicondutor; c) condutor.

Na banda de valência, o nível eletrônico mais energético ocupado é chamado de HOMO (*“Highest Occupied Molecular Orbital”*) e, na banda de condução, o nível eletrônico menos energético desocupado é chamado de LUMO (*“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”*). O valor energético que existe entre esses níveis, chamado “*gap*” ou lacuna, define a banda proibida e indica a natureza elétrica do sólido (Figura 5).

Quando o tamanho da lacuna é superior a 4 eV, o sólido é considerado um isolante, menor que 4 eV é considerado semicondutor e, quando existe a sobreposição das duas bandas, isto é, não havendo clara distinção entre a banda de valência e a banda de condução, tem-se um sólido condutor (LEGER, J. M., 2005 apud ASSAKA, A. M., 2006).

Para semicondutores poliméricos a faixa de energia do gap é de 1,4 a 3,3 eV, que corresponde aos comprimentos de onda da luz emitida entre 890 e 370 nm. Assim, a cor da luz emitida por estruturas moleculares emissoras de luz visível, é controlada pela energia do *gap*, a qual é característica da estrutura química do polímero utilizado (GLOGAUER, A., 2004).

1.4 POLÍMEROS CONJUGADOS

Quando átomos de carbono estão ligados entre si com alternância entre ligações σ e π e há energia, simetria e orientação espacial favorável, a estrutura gerada é denominada conjugada, e pode ser representada por uma seqüência alternada de ligações simples e duplas. A estrutura polimérica conjugada mais simples conhecida é o poli(acetileno), $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$. A forma estrutural *trans* é a mais estável. Sua estrutura química e de ressonância estão ilustradas na Figura 6.



Figura 6 - Estrutura do poli(acetileno). a) estrutura *trans*; b) estrutura de ressonância.

A formação de múltiplas ligações resulta na redução física do espaço entre os átomos de carbono envolvidos, isto é, uma ligação tripla é mais curta que uma dupla, a qual é mais curta que uma ligação simples. Outra consequência é o fato dos elétrons das ligações π serem menos estáveis do que aqueles das ligações σ , sendo assim, compostos insaturados são menos estáveis que os saturados, pois as múltiplas ligações estão mais sujeitas à ataques químicos (GUILLET, J., 1985). No entanto, a proximidade dos átomos permite a formação de nuvens eletrônicas ao seu redor, conferindo a esses compostos um comportamento eletrônico de caráter semicondutor ou até mesmo metálico (ASSAKA, A. M., 2006).

Em princípio, poderia esperar-se que ligações π em compostos conjugados, como o poli(acetileno), por exemplo, poderiam produzir ligações de comprimentos iguais, com o orbital p_z de cada carbono se sobrepondo igualmente com aqueles de

ambos os vizinhos ao longo da cadeia. Tal sobreposição uniforme de orbital poderia formar uma função de onda π eletrônica estendida sobre uma cadeia polimérica conjugada, deixando os elétrons deslocalizados e livres para se moverem em toda a sua extensão. Nesse caso idealizado, o polímero seria descrito como um metal unidimensional com metade da sua banda de condução preenchida. Entretanto, a localização dos elétrons nas duplas ou triplas ligações, as quais caracterizam os polímeros conjugados, abaixam a energia geral contida no sistema eletrônico conferindo a ele uma característica semicondutora (GUILLET, J., 1985).

É possível excitar elétrons π para fora dessas ligações π -localizadas pela absorção de fótons com energia na faixa do UV-Vis, gerando condução elétrica, nesse caso fotocondutividade. Em polímeros saturados, os elétrons de ligações σ , necessitam fótons de ultra-violeta de vácuo muito mais energéticos para se conseguir esse mesmo resultado (GUILLET, J., 1985). A interação de polímeros conjugados com grupamentos químicos doadores ou receptores de elétrons também pode influenciar na adição ou remoção de elétrons da estrutura polimérica, podendo gerar cargas livres necessárias para atribuir ao polímero um caráter metálico. A observação desse fenômeno no poli(acetileno), no final da década de 70, foi responsável pelo crescente estudo em polímeros conjugados realizado até os dias atuais.

1.5 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS E SUBSTITUÍDOS

A maioria dos compostos fluorescentes são aromáticos. Poucos alifáticos insaturados são fluorescentes. Generalizando, um aumento na extensão da conjugação desloca o espectro de absorção e de emissão para comprimentos de

onda maiores (deslocamento batocrômico) além de aumentar o rendimento quântico de fluorescência. Essa simples regra pode ser ilustrada por uma série linear de poliaromáticos condensados: naftaleno, antraceno, naftaceno e pentaceno emitem fluorescência no ultravioleta, azul, verde e vermelho, respectivamente (Figura 7). Este deslocamento batocrômico ocorre pela diminuição do “*gap*” ocasionado pelo alargamento das bandas de energia devido a maior quantidade de estados energéticos permitidos.

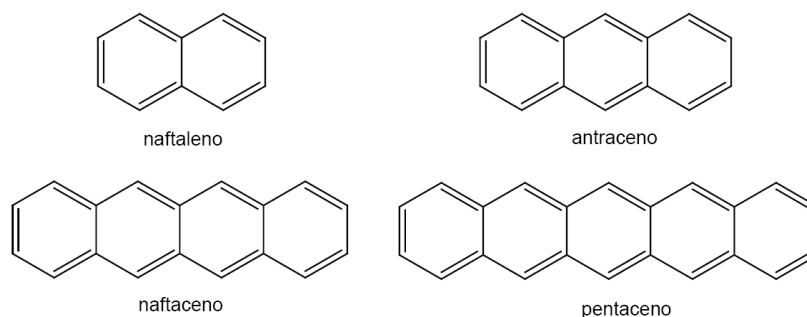


Figura 7 - Série de aromáticos policondensados com emissão de fluorescência no ultravioleta e no visível.

A conjugação também tem sua extensão aumentada devido à presença de heteroátomos diretamente envolvidos com o sistema π conjugado. As mais baixas transições, do ponto de vista energético, em hidrocarbonetos aromáticos são as do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, as quais são caracterizadas por altos coeficientes de absorção molar e altos rendimentos quânticos de fluorescência. Quando um heteroátomo está envolvido em um sistema π conjugado, a transição $n \rightarrow \pi^*$ talvez seja a transição de menor energia. Essas transições caracterizam-se por possuir coeficientes de absorção molar que são aproximadamente 100 vezes menores do que aqueles das transições $\pi \rightarrow \pi^*$. O tempo de vida radiativo é 100 vezes mais longo do que o da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, por volta de 10 μ s. Isto explica o baixo rendimento quântico de

fluorescência de muitas moléculas que possuem a transição eletrônica de menor energia como sendo a transição $n \rightarrow \pi^*$ (CAREY, F. A., 2001).

O efeito de substituintes sobre as características de fluorescência dos hidrocarbonetos aromáticos é complexo e as generalizações devem ser feitas com cuidado. Ambos, natureza e posição de um substituinte, podem afetar estas características.

1.5.1 PRESENÇA DE ÁTOMOS PESADOS E SUBSTITUINTES DOADORES DE ELÉTRONS

Em geral, a presença de átomos pesados, halogênios de maior peso molecular, como substituintes de moléculas aromáticas (ex. Br, I) resulta em uma extinção da fluorescência devido ao aumento na probabilidade do cruzamento intersistema. Todavia, átomos pesados podem afetar menos alguns compostos aromáticos se: (i) o rendimento quântico de fluorescência é alto de forma que o decaimento por fluorescência domina todos os outros tipos de decaimento; (ii) o rendimento quântico de fluorescência é muito baixo e, neste caso, o aumento na eficiência de cruzamentos intersistemas será relativamente maior e (iii) não há estado tripleto energeticamente próximo ao estado singleto (CAREY, F. A., 2001).

No caso dos substituintes que doam elétrons para o sistema, geralmente induzem um aumento do coeficiente de absorção molar e um deslocamento, nos espectros de absorção e fluorescência para regiões de menor energia, os espectros tendem a ficarem mais largos e menos estruturados (CAREY, F. A., 2001).

1.5.2 SUBSTITUINTES ELÉTRON RETIRADORES

As propriedades fluorescentes de compostos aromáticos carbonílicos são complexas e difíceis de prever. Muitos aldeídos e cetonas aromáticos possuem baixas energias associadas às transições $n \rightarrow \pi^*$ (transições preferenciais) e por isso exibem um baixo rendimento quântico de fluorescência - o decaimento desses elétrons é mais lento e acaba ocorrendo cruzamentos intersistema, trajetória dominante de decaimento nesses sistemas.

Em geral, a fluorescência de aromáticos possuidores de substituinte nitro (NO_2) não é detectável. Devido provavelmente à existência de transições $n \rightarrow \pi^*$ que provocam um eficiente processo de cruzamento intersistema e também a grande velocidade dos processos de conversão interna $S_0 \rightarrow S_1$ (CAREY, F. A., 2001).

1.6 DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs)

A arquitetura mais comum de um diodo polimérico emissor de luz ("Polymer Light Emitting Diode" - PLED) consiste de um filme polimérico emissor, um ânodo transparente e um cátodo metálico. Geralmente o ânodo utilizado é o óxido de estanho e índio (ITO – "Indium Tin Oxide") recobrindo um material transparente podendo ser vidro ou poli(tereftalato de etileno), PET. O cátodo é tipicamente um metal como Ca, Mg ou Al. O polímero é depositado sobre o ITO na forma de um filme de aproximadamente 100 nm de espessura. O cátodo de metal é evaporado sobre o filme polimérico sob vácuo. Esta é a arquitetura básica, porém existem arquiteturas mais elaboradas e eficientes às quais utilizam um maior número de

camadas transportadoras, para facilitar a injeção de cargas positivas e negativas (Figura 8) (AKCELRUD, L., 2003).

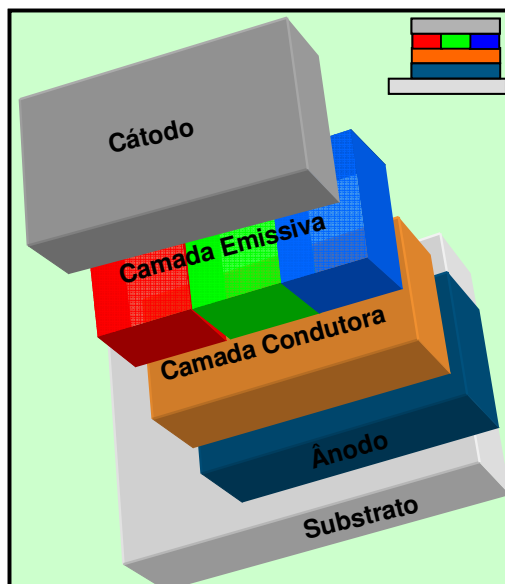


Figura 8 - Exemplo de arquitetura de um OLED com a presença de camada transportadora.

Os dispositivos emissores de luz orgânicos podem ser formados por moléculas de baixa massa molar ou por moléculas de alta massa molar, como é o caso dos polímeros eletroluminescentes. Os primeiros apresentam a vantagem de possuírem estrutura química muito bem definida, podendo ser obtidos em níveis elevados de pureza além de poderem formar estruturas cristalinas. Os polímeros de alta massa molar são favorecidos pela capacidade de formação de filme com o uso de técnicas convencionais de deposição como vazamento (“casting”) ou por deposição rotacional (“spin coating”) e não formam estados cristalinos como freqüentemente ocorre com as moléculas pequenas, fato que prejudica o contato eletrodo/polímero. Não raro, ambos materiais podem ser usados em conjunto em um OLED (AKCELRUD, L., 2003; AGUIAR, M. *et al.*, 2001).

O processo de operação de um PLED é descrito por três etapas: injeção, transporte e recombinação de cargas. O mecanismo de emissão de luz pode ser visualizado na Figura 9.

O dispositivo funciona mediante a aplicação de um campo elétrico ou uma diferença de potencial. O cátodo injeta elétrons na banda de condução do polímero (orbitais π^*), correspondente ao LUMO e, o ânodo, por sua vez, tem a função de injetar buracos (ou vacâncias) na banda de valência (orbitais π), que corresponde ao HOMO do polímero.

As cargas injetadas trafegam de um eletrodo ao outro na camada polimérica e, quando elétrons e buracos se encontram, ocorre a formação de uma espécie neutra denominada éxciton. O éxciton pode estar no estado singlete ou tripleto. Como somente o singlete pode decair radiativamente, emitindo fluorescência, e considerando que, estatisticamente, existem três estados tripletos para cada singlete, o rendimento quântico máximo, isto é, a relação entre o número de fótons emitidos pelo número de elétrons injetados, dos polímeros fluorescentes é, teoricamente, 25%.

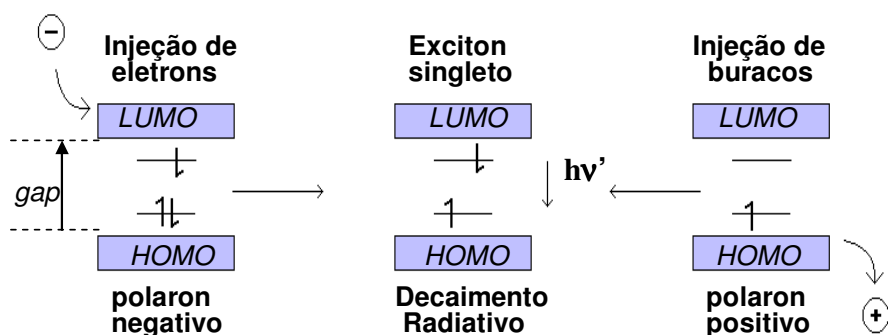


Figura 9 - Representação esquemática da injeção de elétrons e buracos na camada polimérica.

A maioria dos polímeros eletroluminescentes facilita o transporte de buracos, enquanto que o processo de transporte de elétrons é raro e mais difícil. Em termos

de estrutura química da camada emissora, grupamentos de alta eletroafinidade aumentam a capacidade de transporte de elétrons pela matriz polimérica, enquanto que grupamentos ricos em elétrons (bases de Lewis) aumentam a capacidade de transporte de buracos (AKCELRUD, L., 2003).

Uma vez que a condutividade para cada tipo de carga não é a mesma, e depende da natureza do material, são utilizadas cada vez mais camadas transportadoras que promovam um equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas que trafegam no polímero. A eficiência da etapa de transporte pode ser aumentada através da inclusão de camadas transportadoras de cargas, constituídas por filmes de materiais orgânicos (polímeros ou moléculas de baixa massa molar dispersas em substrato polimérico) depositados entre o filme emissor e os eletrodos. Um condutor de elétrons/bloqueador de buracos, denominado ETL (“electron transport layer”), pode ser utilizado como camada transportadora. Para isso, sua banda de valência deverá ter menor energia e maior afinidade eletrônica que a camada emissora confinando buracos, formando um campo elétrico na interface de maneira a promover o balanço das cargas ETL/emissor. Analogamente, pode ser utilizado um condutor de buracos/bloqueador de elétrons ou HTL (“hole transport layer”) (KIM, D.Y., *et al*, 2000).

As propriedades eletro-ópticas de um polímero conjugado são primariamente governadas por sua estrutura química. Através da inserção de grupamentos com propriedades elétron-receptoras ou doadoras na cadeia principal ou como ramificação monomérica, é possível ajustar a quantidade de energia existente entre o HOMO e o LUMO e variar as propriedades eletrônicas, afetando diretamente as características de transporte de carga destes materiais. Além disso, a planaridade da cadeia polimérica e o tamanho da conjugação efetiva também afetam o *gap*

eletrônico e, portanto, a cor da luz emitida. Uma estratégia bastante utilizada para a redução da barreira de injeção de elétrons consiste na introdução de grupos elétron retiradores na cadeia polimérica (ASSAKA, A. M., 2006).

1.7 SÍNTESE DE POLÍMEROS ELETROLUMINESCENTES

A síntese dos polímeros eletroluminescentes baseia-se principalmente na química dos aromáticos e do bromo. Os compostos aromáticos não-substituídos não sofrem reações de adição, o que lhes garante excelente estabilidade química, de forma que, para promover a funcionalização dessas moléculas, recorre-se às reações de substituição eletrofílica aromática. Em geral, utilizam-se reações de bromação ou bromometilação das estruturas aromáticas uma vez que o bromo tem-se mostrado bom grupo de saída, além do fato das reações de bromação ou bromometilação de aromáticos apresentarem excelentes rendimentos. O composto aromático bromado ou bromometilado pode ser prontamente passível de reações de polimerização (policondensações) ou reações de substituição nucleofílica (AGUIAR, M. *et al*, 2001; KIM, D.Y., *et al*, 2000).

A síntese dos polímeros eletroluminescentes teve seu início em 1990 com a descoberta das propriedades eletroluminescentes do PPV e teve rápido desenvolvimento uma vez que a química dos compostos aromáticos já era bem conhecida, devido, em parte, à vasta utilização destes compostos pelas indústrias de corantes. Os aromáticos eram, em princípio e na maior parte, obtidos pela destilação destrutiva do carvão (“cracking”). Nos anos mais recentes, tem sido obtida substancial produção de aromáticos – em especial benzeno, tolueno, xileno, naftaleno e metilnaftaleno – pelo processamento de materiais petroquímicos.

Todavia, é do alcatrão do carvão que a indústria de polímeros eletroluminescentes adquire aromáticos especiais como o fluoreno, o carbazol, o antraceno, o fenantreno, a piridina etc.

O método amplamente utilizado para a síntese do PPV, o método de Wessling, baseia-se na preparação de um intermediário solúvel, o qual 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 $\sim 200\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme ilustra o esquema da Figura 10.

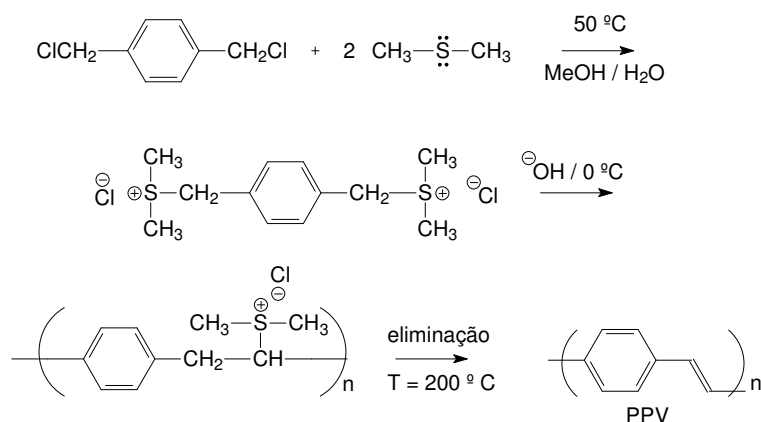


Figura 10 - Esquema do método de Wessling para a síntese do PPV.

Estruturas modificadas do PPV foram elaboradas a fim de contornar o problema da sua falta de solubilidade. Em geral, introduzem-se longas ramificações do tipo alcóxi ou alquil nas unidades do PPV. Isto permite a síntese de polímeros em solução através de diversas técnicas de reações de policondensação. Estes polímeros, em solução, podem ser depositados sobre a superfície do eletrodo (ânodo de ITO, em geral) através de técnicas de deposição, como vazamento (“casting”) ou deposição rotacional (“spin coating”).

As reações de policondensação que levam à síntese desses polímeros são inúmeras, mas algumas dessas reações têm-se destacado. Fazendo uma análise dos polímeros eletroluminescentes disponíveis comercialmente no mercado observa-se, por meio das diversas referências encontradas na literatura à respeito desses polímeros, que um grupo seleto de reações de polimerização é responsável pela grande maioria das sínteses reportadas.

As reações de polimerização utilizadas na síntese de polímeros eletroluminescentes, solúveis em solventes orgânicos comuns, podem ser agrupadas segundo o tipo de acoplamento gerado. Assim, têm-se dois grandes grupos: o das polimerizações que acoplam os aromáticos mediante ligações simples (σ) entre os carbonos aromáticos (Suzuki e Yamamoto) e o das polimerizações que originam uma unidade vinileno entre os carbonos aromáticos (Wittig, Horner, Gilch e Knoevenagel) (AKCELRUD, L., 2003; KIM, D.Y., 2000).

A seguir são mostrados esquemas de métodos de síntese química de polimerização, bem como suas condições.

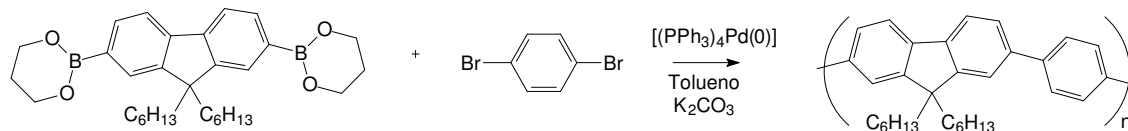


Figura 11 - Polimerização *via* acoplamento Suzuki: homopolímeros e copolímeros alternados ou estatísticos.

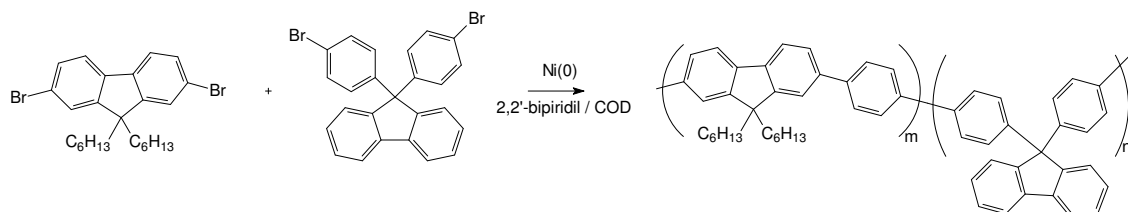


Figura 12 - Polimerização *via* acoplamento Yamamoto: homopolímeros ou copolímeros estatísticos.

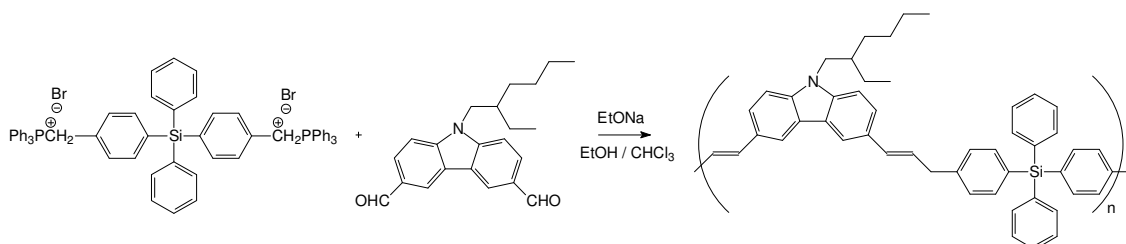


Figura 13 - Polimerização *via* Wittig: homopolímeros e copolímeros alternados ou estatísticos.

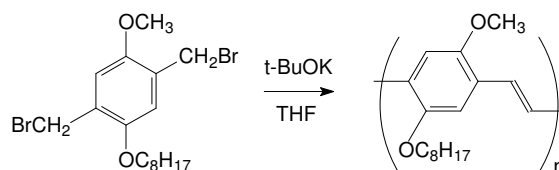


Figura 14 - Polimerização *via* reação de Gilch: homopolímeros ou copolímeros estatísticos.

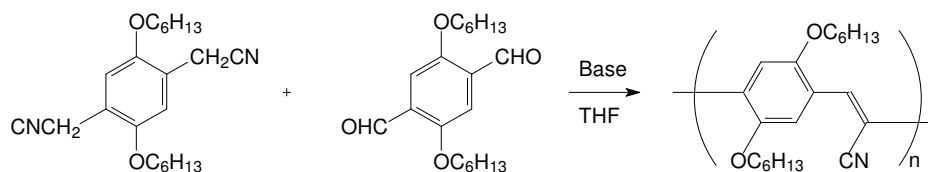


Figura 15 - Polimerização *via* reação de Knoevenagel: homopolímeros e copolímeros alternados ou estatísticos.

Um método de síntese alternativa, que pode evitar a eliminação de tetrahidrotiofeno, 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 (GARCIA, J.R. *et al.*, 2002).

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 (GARCIA, J.R. *et al.*, 2002).

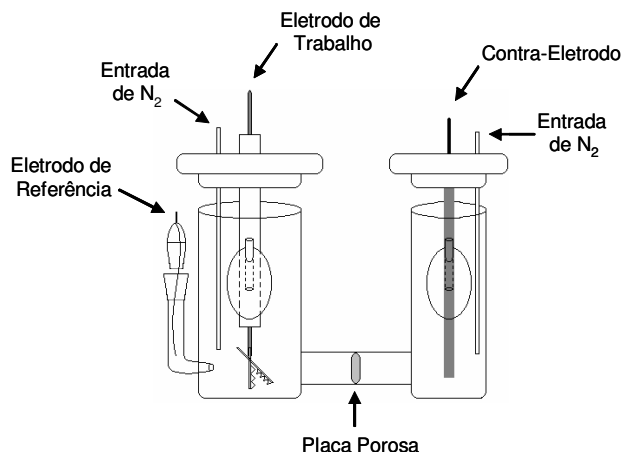


Figura 16 – Representação esquemática de célula eletroquímica.

1.8 METODOS DE PURIFICAÇÃO

1.8.1 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 logo esfriar lentamente. Na baixa temperatura, o material dissolvido tem menor solubilidade, ocorrendo o crescimento de cristais. Se o processo for lento ocorre a formação de cristais então chamamos de cristalização, se for rápida chamamos de precipitação. O crescimento lento dos cristais, camada por camada, produz um produto puro, assim as impurezas ficam 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 tem uma boa solubilização do produto, as impurezas por sua vez tendem a ser insolúveis mesmo nestas condições.

Outro agente de grande utilidade na recristalização é a adição de carvão ativado que adsorve impurezas coloridas ou resinosas presentes no produto a ser purificada (VOGEL, A I, 1995).

1.8.2 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. 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, também se utiliza soluções diluídas de ácido clorídrico ou sulfúrico.

Pode-se então empregar uma solução saturada de bicarbonato 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.

Os ácidos clorídricos ou sulfúricos diluídos encontram aplicação na extração de substâncias orgânicas básicas de misturas, baseando-se no fato que esses ácidos transformam os grupos aminas em sais que por sua vez são mais solúveis em solução aquosa e assim é extraído da mistura em questão (VOGEL, A I, 1995).

1.9 METODOS DE CARACTERIZAÇÃO

1.9.1 Espectroscopia de Infravermelho

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível a das microondas. A porção de maior utilidade para a análise química orgânicas está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Frequências menores que 100 cm^{-1} quando absorvidas por uma molécula orgânica converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, como consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas.

A radiação infravermelha na faixa aproximadamente de 10.000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} , quando absorvido, converte-se em energia de vibração molecular. O processo também é quantizado, porém o espectro de linhas costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energias rotacional, dessa forma as linhas se sobrepõem dando origem assim as bandas de absorção observadas no espectro de infravermelho.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico

ao longo do eixo de ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformações angulares correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo.

Somente as vibrações que resultem em uma alteração rítmica no momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional.

Nesta técnica as amostras líquidas podem ser prensadas entre duas placas de um sal de alta pureza como o cloreto de sódio. Essas placas têm de ser transparente à luz infravermelha e, dessa forma, não introduzirem nenhuma linha no espectro da amostra. Essas placas obviamente são bem solúveis em água, então a amostra, os reagentes de lavagem e o meio precisam ser anidros.

As amostras sólidas normalmente são preparadas misturando-se uma certa quantidade da amostra com um sal altamente purificado (geralmente brometo de potássio). Essa mistura é triturada e prensada a altas pressões a fim de garantir de que ela seja translúcida a fim de se formar uma pastilha pela qual a luz pode passar, mas isso não pode ser alcançado sem um equipamento apropriado (como uma prensa hidráulica). O brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais a aparecer virão do analito. A radiação de infravermelho quando absorvida por uma molécula orgânica converte-se em energia de rotação molecular. O processo é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste de uma série de linhas. Porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis energia rotacional. As linhas se sobrepõe dando origem às bandas observadas. São

estas bandas de vibração-rotação que utilizaremos para caracterização das moléculas orgânicas ou analitos (SILVERSTEIN, R. M., et al, 1991).

1.9.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Ressonância Magnética (RMN) é uma técnica que permite determinar propriedades de uma substância através do correlacionamento da energia absorvida contra a frequência, na faixa de megahertz (MHz) do espectro eletromagnético, caracterizando-se como sendo uma espectroscopia. Usa as transições entre níveis de energia rotacionais dos núcleos componentes das espécies (átomos ou íons) contidas na amostra. Isso se dá necessariamente sob a influência de um campo magnético e sob a concomitante irradiação de ondas de rádio.

O núcleo atômico produz um sinal de ressonância magnética da seguinte forma. Quando elementos com um peso atômico ímpar, como o hidrogênio (H^1) e o carbono (C^{13}) são expostos a um campo magnético estático, forte e homogêneo, os núcleos dos átomos se comportam como magnetos e seus spins se alinham na direção do campo aplicado. O alinhamento dos spins dos núcleos pode ser perturbado por um pulso curto de ondas de rádio frequência que serve para tirar os spins do núcleo de sua orientação paralela ao campo magnético e para fornecer a energia necessária para movimentos do tipo giroscópio dos spins dos núcleos, denominados de precessão. Quando o pulso rádio frequência é apagado, o núcleo tende a voltar para sua situação original e, assim fazendo, libera energia em forma de ondas de rádio. A frequência dessas ondas de rádio é distinta para diferentes espécies de átomos, assim como para um dado átomo em diferentes meios químicos ou físicos. Portanto, os núcleos ressonantes tornam-se transmissores de

ondas de rádio com frequências características e revelam seu ambiente químico podendo ser assim utilizado na determinação de estruturas químicas das moléculas orgânicas analisadas (SILVERSTEIN, R. M., et al, 1991).

1.10 OBJETIVOS

Neste trabalho são estudadas rotas de sínteses de compostos orgânicos precursores de polímeros eletroluminescentes da classe do PPV. Sendo que, os objetivos específicos são preparar compostos da classe do 1,4-dimetilbenzeno, substituídos com grupos ciano (CN) e pentilóxi ou decilóxi para a utilização na síntese eletroquímica de polímeros eletroluminescentes de características desejáveis.

Espera-se que os polímeros obtidos a partir dos compostos de partida preparados durante a realização deste trabalho apresentem características desejáveis, tais como: melhor eficiência quântica, boa solubilidade, eletroluminescência e capacidade de formar filmes finos.

Caracterizar estruturalmente todos os compostos intermediários sintetizados, bem como os respectivos polímeros, usando técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de próton (RMN H^1).

Na Figura 17 estão ilustradas as estruturas químicas dos precursores obtidos neste trabalho.

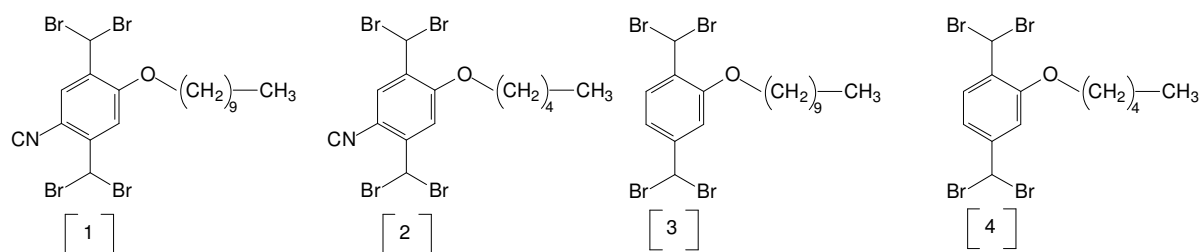


Figura 17 - Estruturas químicas dos compostos. [1] 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila, [2] 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxibenzonitrila, [3] 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter, [4] 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxibenzeno.

Além da obtenção e caracterização dos compostos precursores, este trabalho teve como objetivo preparar, por eletropolimerização, e caracterizar o polímero poli(2-metoxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno) (MB-PPV) (Capítulo 3), que apresenta estrutura química similar àquele que poderá se obter com os compostos de partida apresentados na Figura 17.

CÁPITULO 2

Preparação e Caracterização dos Compostos da Classe do 1,4-dimetilbenzeno, Substituídos com Grupos Ciano (CN) e Pentilóxi ou Decilóxi

2.1 INTRODUÇÃO

Ao longo do detalhamento da parte experimental foram abordados rotas de síntese para a obtenção de compostos precursores de polímeros eletroluminescentes. Como descrito nos objetivos, a principal meta deste trabalho visa à obtenção de compostos com grupos laterais de cadeia carbônica longa e também com o grupo ciano (CN) no mesmo anel. A idéia inicial foi então partir do 2,5-dimetil-fenol, seguir e adaptar a rota de síntese descrita por GARCIA J. R. para a obtenção dos compostos precursores do polímero diciano-*p*-poli-fenilenovinileno (DCN-PPV).

Logo no primeiro método a ser aplicado se observou que não foi possível adicionar o átomo de iodo ao anel do 2,5-dimetil-fenol, através da rota com ácido nítrico, ácido sulfúrico e iodo molecular em meio de ácido acético. O procedimento foi alterado para a rota de síntese em meio de hipoclorito de sódio e iodeto de sódio a 0 °C (EDGAR, K. J. and FALLING, S.N., 1990; SUTERL, A. S., 1939; KOMETANI, T and WATT, D.S., 1985; ORAZI, O. O., *et al*, 1965)., como descrito no item 2.3.1. Através desta rota conseguiu-se adicionar o átomo de iodo ao anel do 2,5-dimetil-fenol.

Na sequência foi realizada a síntese de substituição do átomo de iodo pelo grupo CN, nesta rota foi necessário apenas uma pequena adaptação com relação ao método descrito por GARCIA J. R., onde foi adicionada gota a gota uma solução de 2,5-dimetil4-iodofenol em DMF (dimetilformamida) sob uma solução de cianeto cuproso também em DMF e refluxo. Este método mostrou-se eficiente.

Depois de realizados tais métodos o objetivo seria realizar a síntese de bromação, e posteriormente a reação de inserção da cadeia hidrocarbônica longa

ligada ao átomo de oxigênio fenólico. 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 da cadeia carbônica.

Partindo do princípio de que o grupo fenólico estava influenciando fortemente o comportamento das sínteses, tínhamos duas opções: (1) Utilizar um grupo protetor para a hidroxila em cada síntese realizada ou, (2) Adicionar inicialmente a cadeia hidrocarbônica. Optou-se pela segunda opção e então se seguiu com o método proposto por GARCIA J. R., o qual nos forneceu os resultados esperados.

Portanto, ao início da descrição detalhada dos métodos empregados, o procedimento inicial refere-se aquele que não gerou os resultados satisfatórios para este trabalho. Já na segunda parte da descrição dos métodos empregados foram destinadas as rotas de síntese que geraram os resultados que tínhamos por objetivo.

2.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS

2.3 Preparação dos compostos partindo do 2,5-dimetil-fenol

2.3.1 Preparação do 2,5-dimetil-4-iodofenol

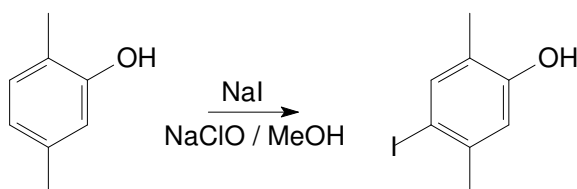


Figura 18 - Esquema de síntese do 2,5-dimetil-4-iodofenol.

Foram pesados 3,4g (0,02 mol) de 2,5-dimetil-fenol **PA** e quantidades equivalentes de iodeto de sódio **PA** e hidróxido de sódio **PA** foram dissolvidos em 50 mL de metanol. A solução formada foi adicionada em um balão de três vias, que por sua vez foi resfriada até 0 °C, dessa forma então iniciou-se a adição de 37,3 mL de uma solução a 4% de hipoclorito de sódio controlando a adição para que a temperatura não ultrapassa-se os 4 °C, a adição e toda a reação ocorreu sempre com agitação magnética constante. Após toda a adição do hipoclorito de sódio a reação foi mantida por mais uma hora a uma temperatura entre 0 °C a 2 °C.

Iniciou-se a etapa de purificação, tratando-se a solução obtida com 20 mL de uma solução aquosa de tiosulfato de sódio 10%. Em seguida o pH foi ajustado para 7,0 usando-se uma solução de ácido clorídrico 10% em muitos casos o produto cristaliza-se nesse ponto, podendo assim ser filtrado.

Quando não ocorreu a cristalização, adicionou-se 75 mL de éter e as fases foram separadas por um funil de separação, adicionou-se então sulfato de magnésio

anidro (MgSO_4) como agente secante a fase orgânica. A solução então foi filtrada e rotoevaporada, rendimento foi de 70% e o ponto de fusão dos cristais foi 90°C .

2.3.2 Preparação do 2,5-dimetil-4-cianofenol

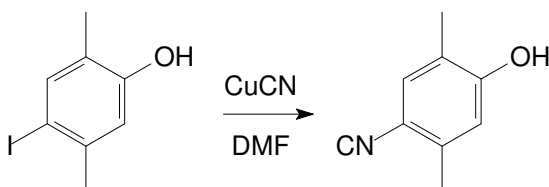


Figura 19 - Esquema de síntese do 2,5-dimetil-4-cianofenol.

Pesou-se uma quantidade equivalente a 0,02 mols de 2,5-dimetil-4-iodofenol, esse composto foi então dissolvido em 20 mL de DMF. Essa solução então foi levada à um funil de adição. Uma quantidade equivalente em mol acrescida de 10% de cianeto cuproso (CuCN) foi dissolvida também em DMF e adicionada à um balão de três vias juntamente com mais 20 mL de DMF, dessa forma foi montado o sistema onde uma das vias recebe o funil de adição, à outra via conecta-se ao condensador para refluxo e a via restante é fechada.

A reação ocorreu em refluxo e quando se atingiu essa fase iniciou-se a adição do produto contido no funil de adição muito lentamente, a adição levou aproximadamente três horas. Após a adição completar a reação prolongou-se em refluxo por mais seis horas, após o término com a solução em temperatura ambiente adicionou-se aproximadamente 40 mL de uma solução saturada de EDTA, onde deixou-se então sob agitação por 24 horas.

A solução foi filtrada e extraiu-se com clorofórmio (CHCl_3 , 3x40mL). Essa solução foi adicionada em um funil de separação, lavada com 5 porções de 20 mL

de hidróxido de sódio 5%, obtendo-se assim o extrato aquoso. Ajusta-se o pH para 7,0 com a adição de ácido clorídrico 10%, nesse ponto ocorre a precipitação do produto que foi então filtrado e seco em dessecador sob vácuo, o rendimento foi de 20% e o ponto de fusão dos cristais foi de 121 °C.

2.3.3 Preparação do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila

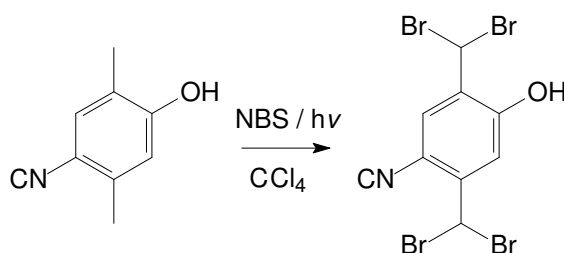


Figura 20 - Esquema de síntese para o 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.

Para essa síntese foi inicialmente necessário a secagem do tetracloreto de carbono (CCl_4), que foi realizada adicionando-se o solvente em um balão de fundo redondo juntamente com uma pequena quantidade de pérolas de ebulição, peneira molecular e pentóxido de fósforo. A esse balão foi conectado um funil de adição equalizado e dentro dele adicionou-se uma quantidade de peneira molecular que preencheu 50% de seu volume, a esse funil de adição equalizado foi conectado um condensador de bolas. Aqueceu-se o sistema e manteve-se o refluxo por quatro horas. O solvente só foi retirado do funil de adição equalizado instantes antes de se iniciar-se a reação.

A reação também necessitou que o NBS utilizado fosse recristalizado, realizou-se esse procedimento adicionando-se o NBS em água, que por sua vez foi aquecido até a solubilização, nesse ponto desligou-se o aquecimento e o produto

inicialmente amarelo cristalizou-se na cor branca e assim foi filtrado, realizou-se esse procedimento na capela devido à liberação de gás bromo que é altamente irritante e tóxico, o produto dessa recristalização foi seco em dessecador sob vácuo por 24 horas para sua utilização na reação.

Com o NBS recristalizado e o tetracloreto de carbono destilado iniciou-se a reação pesando-se uma quantidade equivalente a 0,02 mols de 4-ciano-2,5-dimetilfenol e o equivalente a 0,08 mols de NBS acrescido de 10% em massa, adicionou-se as massa pesadas juntamente com 40 mL do CCl_4 tratado em um balão de fundo redondo. Acoplou-se um condensador de refluxo ao balão e aqueceu-se a mistura sob agitação e sob iluminação de uma lâmpada incandescente de 500 W por aproximadamente 6 h, sendo que o ponto final da reação foi confirmado ao notar-se que toda a succinimida formada fique na parte superior da mistura reacional.

Deixou-se resfriar a temperatura ambiente, filtrou-se utilizando papel de filtro e lavou-se o resíduo sólido com duas porções de 20 mL de CHCl_3 . Misturou-se as duas fases líquidas, lavou-se com três porções de uma solução saturada de NaCl, acrescentou-se MgSO_4 e deixou-se secar por aproximadamente 2 h.

Após este tempo filtrou-se utilizando papel de filtro, evaporou-se o solvente até a secura e recristalizou-se o produto utilizando uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (1:1), obtendo-se cristais amarelados (GARCIA, J.R., 2002).

2.4 Preparação dos compostos partindo do composto alquilado

2.4.1 Preparação do 1-bromodecano

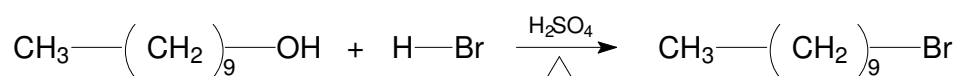


Figura 21 - Esquema de síntese do 1-bromodecano.

Para esta síntese adaptou-se o método do ácido bromídrico descrito por SOARES B. G. *et al* (SOARES, *et al*, 1988), onde é aplicado o procedimento para a preparação do 1-bromobutano à partir do 1-butanol.

Neste nosso método utilizou-se o 1-decanol para a síntese do 1-bromodecano. Trabalhando sempre na capela, seguiu-se o seguinte procedimento: em um balão de 250 mL dissolveu-se lentamente 7,2 mL de ácido sulfúrico concentrado em 11,3 mL (0,1 mol) de ácido bromídrico 48% com agitação e resfriamento externo. Adicionou-se 19,1 mL (0,1 mol) de 1-decanol, em seguida em pequenas porções adicionou-se mais 5,6 mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixou-se o sistema sob refluxo por 2 horas. Durante o aquecimento formaram-se duas fases.

Transferiu-se a mistura reacional resfriada para um funil de separação, separou-se a fase orgânica, lavando-a com 50 mL água destilada, 30 mL ácido clorídrico concentrado, 50 mL de água destilada, 50 mL de uma solução aquosa de bicarbonato de sódio a 5%, e por fim novamente lavou-se com 50 mL de água destilada. Secou-se a fase orgânica extraída com sulfato de magnésio anidro pelo tempo de 24 horas. Filtrou-se o produto seco diretamente para um balão de 125 mL.

e realizou-se uma destilação fracionada a pressão reduzida. O rendimento reacional foi de 85%.

2.4.2 Preparação do 1-bromopentano

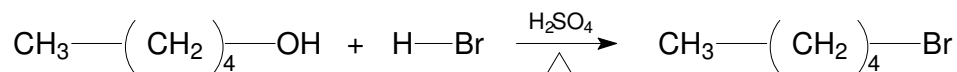


Figura 22 - Esquema de síntese do 1-bromopentano.

Para a síntese do 1-bromopentano seguiu-se o mesmo método de síntese e purificação descrita para o item 2.4.1, alterando-se apenas o reagente de partida. Este método utilizou-se de uma mistura reacional de 0,1 mol de 1-pentanol para 0,1 mol de ácido bromídrico. O rendimento obtido foi de 80%, e o ponto de ebulição de 130 °C.

2.4.3 Preparação do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno

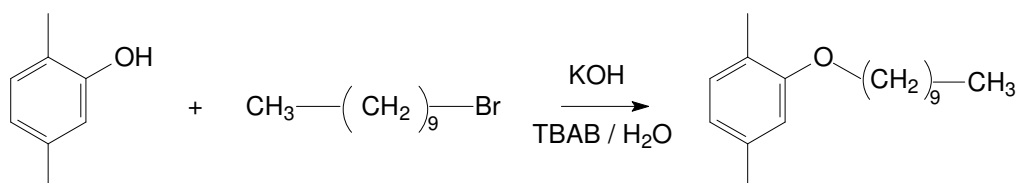


Figura 23 - Esquema de síntese do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno.

Nesta síntese seguiu-se a metodologia descrita por Hung-Te Chang e colaboradores (CHANG H., *et al*, 2006). Onde o composto foi preparado pela alquilação do 2,5-dimetilfenol com o 1-bromodecano.

Uma solução de 0,1 mol de 2,5-dimetilfenol, 0,15 mol de hidróxido de potássio e 0,0105 mol de brometo de tetrabutilamônio em 50 mL de água destilada foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 15 minutos. Posteriormente adicionou-se 0,1 mol de 1-bromodecano. 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 rotoevaporou-se para obter o 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno um óleo marrom claro. O rendimento reacional foi de 80%.

2.4.4 Preparação do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno

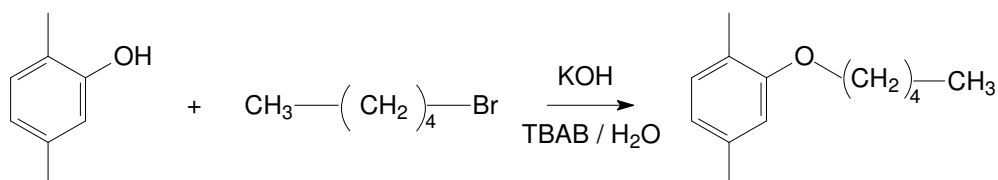


Figura 24 - Esquema de síntese do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno.

Para a síntese do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno seguiu-se o mesmo método de síntese e purificação descrita para o item 2.4.3, alterando-se apenas o haleto de partida. O rendimento reacional foi de 80% e ponto de ebulição foi de 204 °C.

2.4.5 Preparação do 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno

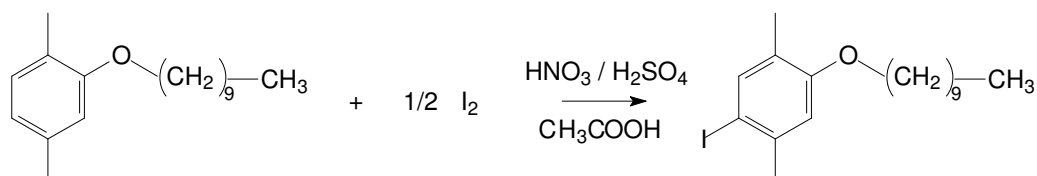


Figura 25 - Esquema de síntese do 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno.

Este método foi adaptado daquele descrito por GARCIA J.R. Inicialmente seguiu-se a rota de síntese, porém a etapa que descreve a separação do composto do meio reacional e cristalização foi proposta exclusivamente para este trabalho.

Em um balão de 3 bocas, com capacidade para 250 mL acrescentou-se, 0,04 mols de iodo ressublimado com 99% de pureza, finamente pulverizado, 0,04 mols de 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno, 27 mL de ácido acético glacial PA e 3 mL de tetracloreto de carbono PA. A este balão, adaptou-se um condensador de refluxo e aqueceu-se a mistura, sob agitação magnética, até 110 °C com o auxílio de um banho de óleo.

Após a mistura reacional atingir a temperatura de 110 °C, utilizando-se um funil de adição equalizado, adicionou-se, gota a gota, uma solução contendo 2,4 mL de HNO₃ PA, 4,8 mL de H₂SO₄ PA e 54 mL de ácido acético glacial PA. Após esta adição deixou-se a mistura em refluxo por 6 horas mantendo-se a temperatura do banho de 110 °C.

Ao final das 6 horas deixou-se a mistura atingir a temperatura ambiente e transferiu-se o todo conteúdo reacional para um funil de separação. Dobrou-se seu volume utilizando uma solução de tiosulfato de sódio a 10%. Iniciou-se a extração do composto com CHCl₃ (3x30mL), água destilada (2x50mL), então à fase orgânica

foi lavada com uma solução de hidróxido de sódio 10% (3x30mL). Finalmente utilizou-se mais 50 mL de água destilada para a lavagem final. Separou-se a fase orgânica e adicionou-se o agente secante MgSO_4 anidro. Após 24 horas filtrou-se a solução diretamente para um balão e rotoevaporou-se o solvente obtendo-se um óleo, este foi recristalizado com uma solução de etanol/clorofórmio ($\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$) em uma proporção de 10:1.

Obteve-se cristais brancos na forma de agulhas muito finas, o rendimento da reação foi de 60% e o ponto de fusão foi de 43 °C.

2.4.6 Preparação do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxibenzeno

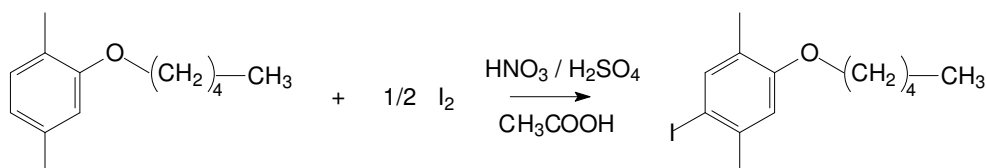


Figura 26 - Esquema de síntese do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxibenzeno.

Para a síntese do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxibenzeno seguiu-se o mesmo método de síntese e purificação descrita para o item 2.4.5, alterando-se apenas o composto de partida, este possui uma cadeia hidrocarbônica lateral menor que o composto anterior.

Os cristais obtidos são muito semelhantes, e o rendimento também foi de 65% e o ponto de fusão foi de 56 °C.

2.4.7 Preparação do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila

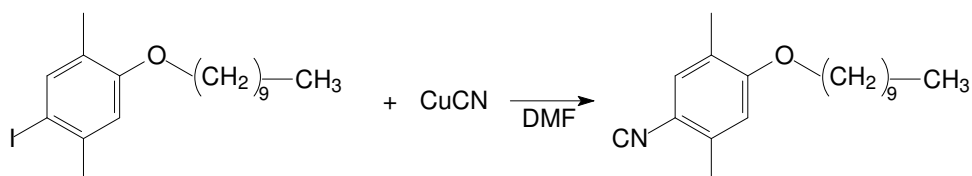


Figura 27 - Esquema de síntese do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.

Em um balão de uma via, com capacidade de 125 mL adicionou-se 0,02 mols de 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno, 0,02 mols de CuCN PA e 8 mL de DMF PA. A este balão adaptou-se um condensador de refluxo, aqueceu-se, e a solução reacional permaneceu sob refluxo e agitação vigorosa por 6 horas.

Após estas 6 horas resfriou-se a solução reacional a temperatura ambiente e dobrou-se seu volume com água destilada. Filtrou-se o precipitado obtido e lavou-se com clorofórmio (3x20mL), separando a fase orgânica da aquosa a cada adição de clorofórmio. Acrescentou-se sulfato de magnésio anidro a fase orgânica e filtrou-se esta solução utilizando papel de filtro. Extraíu-se o solvente e recristalizou-se o sólido obtido utilizando etanol PA a 96%. Obtiveram-se cristais transparentes em forma de agulha. O rendimento reacional foi de 53% e o ponto de fusão de 49 °C.

2.4.8 Preparação do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila

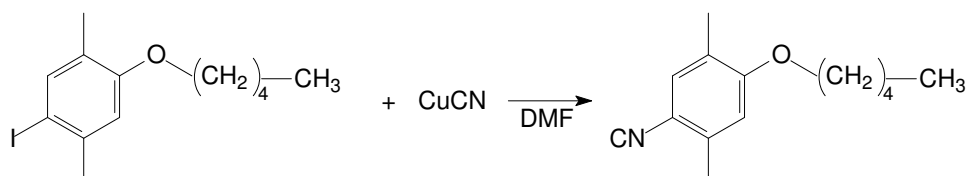
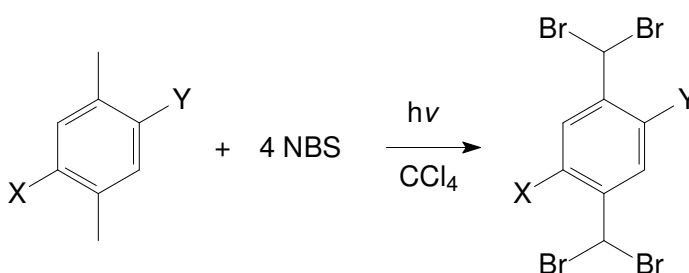


Figura 28 - Esquema de síntese do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.

Para a síntese do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila seguiu-se o mesmo método de síntese e purificação descrita no item 2.4.7.

Entretanto após a etapa de purificação, o composto não cristalizou. Procedendo-se novamente a rotoevaporação, para isolar o composto na forma de óleo.

2.4.9 Preparação dos Compostos Alquilados e Bromados



[1] X = H ; Y = O(CH₂)₉CH₃

[3] X = H ; Y = O(CH₂)₄CH₃

[2] X = CN ; Y = O(CH₂)₉CH₃

[4] X = CN ; Y = O(CH₂)₄CH₃

Figura 29 – Esquema de síntese do [1] 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter, [2] 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila, [3] 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxi-benzeno, [4] 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxi-benzonitrila.

Nesta etapa é muito importante salientar que esta reação requer que toda a umidade seja eliminada do meio reacional e por este motivo os reagentes recebem um pré-tratamento.

O CCl_4 é misturado com pentóxido de fósforo em um balão de uma boca. Esta solução permanece sob refluxo por aproximadamente 12 horas e sendo destilado logo em seguida. A NBS é recristalizada dissolvendo-se com água quente e em seguida resfria-se em geladeira. O sólido obtido é filtrado em papel de filtro e seco em dessecador por pelo menos 12 horas antes de ser utilizado. O peróxido de benzoíla e os compostos a serem bromados, 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila, 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila, 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno, 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno, também são secos em dessecador por pelo menos 12 horas.

Após o pré-tratamento dos reagentes realizou-se a síntese de cada monômero em processos separados, seguindo-se a seguinte rota.

Adicionou-se, em um balão de uma boca com capacidade de 125 mL, uma quantidade equivalente em mols dos compostos a serem bromados, mais 40 mL de CCl_4 PA, em seguida adicionou-se uma quantidade quatro vezes maior em mols de NBS, mais 10% de excesso. Por último adicionou-se aproximadamente 2 mg de peróxido de benzoíla à solução reacional. Acoplou-se um condensador de refluxo ao balão e aqueceu-se a solução sob agitação e iluminação de uma lâmpada incandescente de 500 W por aproximadamente 6 horas, sendo que o ponto final da reação pode ser confirmado ao notar que todo o sólido presente esteja na parte superior da solução reacional.

Resfriou-se a solução a temperatura ambiente, filtrou-se utilizando papel de filtro e lavou-se o resíduo com duas porções de 20 mL de CHCl_3 . Misturaram-se as

duas fases líquidas, lavou-se com três porções de uma solução concentrada de NaCl, acrescentando-se MgSO_4 e deixou-se secar por aproximadamente 2 horas.

Transcorrido este tempo filtrou-se a solução utilizando-se papel de filtro, evaporou-se o solvente até secar e recristalizou-se o produto obtido utilizando-se uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (1:1), (GARCIA, J.R., 2002).

2.5 Caracterização Espectroscópica

A caracterização espectroscópica dos compostos de partida obtidos foi realizada como descrito a seguir:

As medidas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton ($\text{RMN } ^1\text{H}$) foram realizadas 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 um espectrômetro SHIMATZU FTIR-8400, modelo MB-102.

2.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, a análise dos resultados refere-se ao método que tinha por objetivo sintetizar o composto 2,5-dimetilfenol substituído com o grupo ciano, este seria bromado e posteriormente adicionar-se-ia a cadeia carbônica lateral, substituindo o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila (OH).

Entretanto depois de realizada a síntese de bromação, verificou-se que o composto não estava sendo formado. Suspeitou-se de que a reatividade do grupo OH estava atrapalhando a reação de bromação. Consequentemente, como a etapa seguinte seria a de inserir a cadeia carbônica a estrutura do monômero substituindo o átomo de hidrogênio do OH, buscou-se realizar como primeira síntese a de adição da cadeia hidrocarbônica à estrutura do composto e, desta maneira, desativar esta reatividade e seguir para as outras sínteses com o composto já contendo a cadeia carbônica e assim realizar como última síntese a de bromação.

Portanto, os resultados estão dispostos em uma etapa inicial, que relata as sínteses que partiram da metodologia que utilizava como composto de partida o 2,5-dimetilfenol e uma segunda etapa que relata as sínteses que utilizaram o método que partiu dos compostos alquilados, contendo a cadeia hidrocarbônica lateral o 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno e o 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno.

Os compostos sintetizados foram caracterizados por meio de espectroscopia de infravermelho IV (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio RMN H^1 . As posições das bandas no espectro de infravermelho foram baseadas em número de onda (cm^{-1}) e as regiões dos deslocamentos químicos de RMN H^1 (ppm) segundo a referência utilizada. (SILVERSTEIN,1991)

2.7 Caracterização dos Compostos Partindo do 2,5-dimetilfenol

2.7.1 Caracterização do 2,5-dimetil-4-iodofenol

Inicialmente tentou-se realizar a síntese do 2,5-dimetil-4-iodofenol pela metodologia que emprega ácido nítrico e ácido sulfúrico em meio de ácido acético. O iodo utilizado é ressublimado, e a síntese ocorre sob refluxo. Este método utiliza padrões de síntese muito energéticos. Como o composto contém o grupo OH que também confere uma reatividade considerável ao anel aromático. O composto não estava sendo formado.

Realizou-se então um método menos energético que se processa em meio de básico e metanol a 0 °C, e o iodo empregado provem do iodeto de sódio.

Pode-se verificar que o espectro de FTIR da Figura 30 apresenta bandas características do 2,5-dimetil-4-iodofenol, como: 3340 cm^{-1} referentes às deformação axial da ligação **O-H** da hidroxila; 2918 e 2853 cm^{-1} referentes às deformações axiais da ligação **C-H** das metilas; 1608, 1564 cm^{-1} referentes a deformações axiais da ligação **C=C** do anel aromático, 1408, 1254 cm^{-1} referente à deformação axial de **C-O**; 602 cm^{-1} referente à vibração axial da ligação **C-I**, 774 cm^{-1} referente à deformação angular fora do plano da ligação **=C-H** e 445 cm^{-1} referente à deformação angular fora do plano da ligação **C=C** do anel aromático.

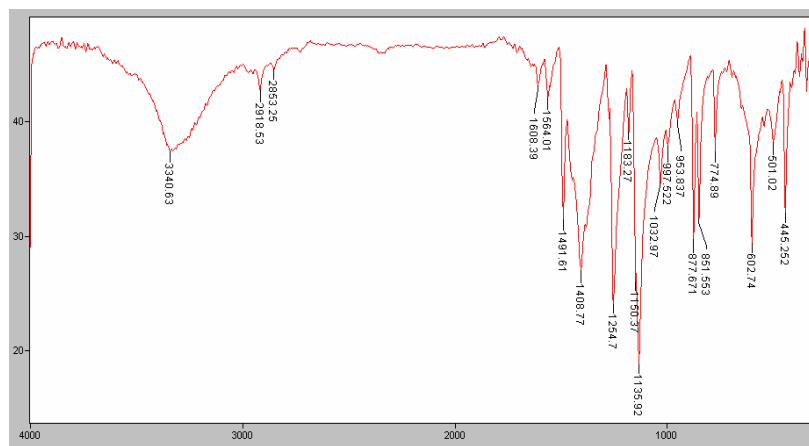


Figura 30 - Espectro FTIR do 2,5-dimetil-4-iodofenol.

O espectro de RMN H^1 , Figura 31 apresentou um pico singlete em 2,31 referente aos 3 H da metila mais próxima ao iodo e um pico singlete em 2,15 ppm referente aos 3 H da metila que se encontra mais próxima a hidroxila, outro pico singlete em 7,50 ppm referente a 1 H ligado ao anel aromático mais próximo ao átomo de iodo, um pico singlete em 6,66 ppm referente ao H ligado ao anel aromático mais próximo à hidroxila e por fim um sinal em 4,00 do H da hidroxila, confirmando a obtenção do produto desejado

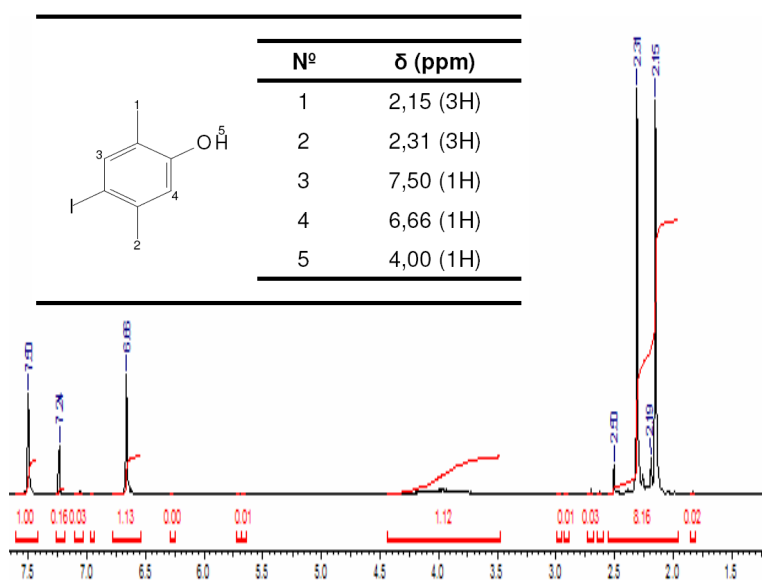


Figura 31 - Espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-iodofenol.

2.7.2 Caracterização do 2,5-dimetil-4-cianofenol

Nas primeiras sínteses realizadas neste método todos os reagentes se encontram no meio reacional. Logo no início da reação observou-se a formação de uma quantidade muito grande de impurezas fazendo com que o rendimento obtido após a purificação do produto não fosse superior a 20%.

Então foi utilizada uma alternativa para o melhoramento do rendimento da síntese a mudança no procedimento consistiu em adicionar aos poucos o 2,5-dimetil-4-iodofenol através de uma solução de DMF, diminuindo assim a possibilidade de reações paralelas.

A atribuição das bandas observadas neste espectro pode seguir a mesma sistemática usada na atribuição das bandas do espectro do 2,5-dimetil-4-iodofenol. Entretanto devem-se considerar o desaparecimento da banda em 602 cm^{-1} referente à vibração axial da ligação **C-I** e o surgimento da banda em 2226 cm^{-1} que pode ser atribuída à presença do grupo **CN**.

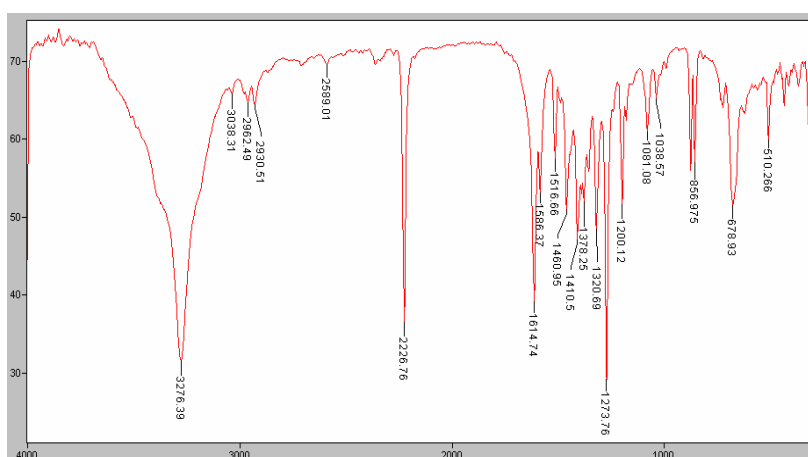


Figura 32 - Espectro FTIR do 2,5-dimetil-4-cianofenol.

O espectro de RMN H^1 , apresentou um pico singlete em 2,43 referente aos 3 H da metila mais próxima ao grupo ciano e um pico singlete em 2,19 ppm referente aos 3 H da metila que se encontra mais próxima a hidroxila, outro pico singlete em 7,30 ppm referente ao H ligado ao anel aromático mais próximo ao grupo ciano e por fim mais um pico singlete em 6,66 ppm referente ao H ligado ao anel aromático mais próximo à hidroxila, confirmando a obtenção do produto desejado.

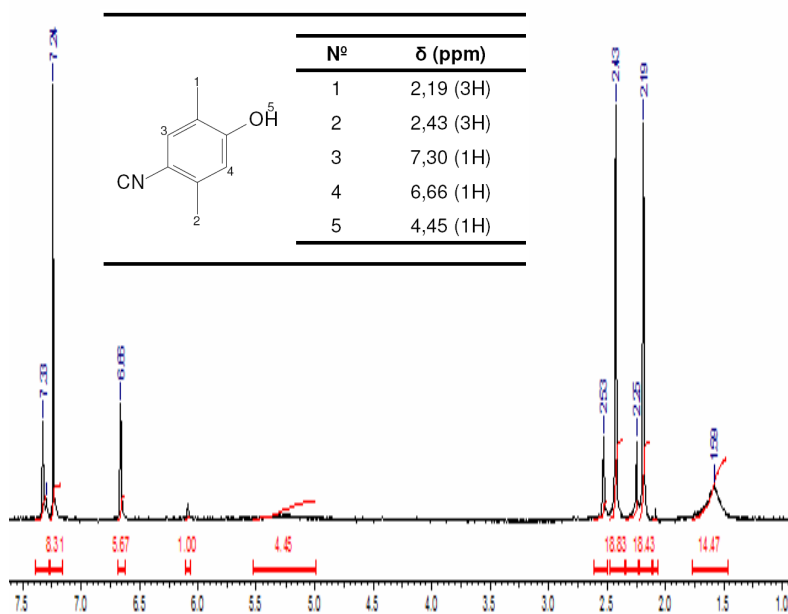


Figura 33 - Espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-cianofenol.

2.7.3 Caracterização do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila

Esta etapa foi a que impediu o prosseguimento deste trabalho através deste método partindo do 2,5-dimetilfenol. Análise dos dados de FTIR e RMN H^1 não caracterizou o composto que se tinha por objetivo sintetizar.

Como esta reação é baseada em uma reação radicalar, onde na etapa inicial ocorre a formação de bromo molecular, esta é evidenciada na reação pela presença

de vapores alaranjados e também da coloração laranja na solução, que por sua vez com a ação da luz ocorre a formação do bromo radicalar .

O bromo radicalar na reação retira então um próton de metila formando um radical benzílico que tem uma estabilidade mais acentuada, formando o HBr e após isso então um bromo radicalar forma uma ligação com o carbono de onde se retirou o hidrogênio.

Uma reação radicalar pode ocorrer de várias formas como, por exemplo, o nitrogênio radicalar formado na succinamida possa retirar o hidrogênio da hidroxila, e este oxigênio ligado ao anel possa atacar um átomo de carbono de uma das metilas de outro anel, impossibilitando a síntese do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila que era o objetivo.

O espectro de FTIR, Figura 34, apresenta bandas características do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila, como: 3340 cm^{-1} referentes às deformação axial da ligação **O-H** da hidroxila, 2922 e 2852 cm^{-1} referentes às deformações axiais da ligação **C-H** das metilas, 2226 cm^{-1} referentes às deformação axila de **CN**, 593 cm^{-1} referente à vibração axial da ligação **C-Br** porém com menor intensidade do que esperado e 445 cm^{-1} referente à deformação angular fora do plano da ligação **C=C** do anel aromático. Estas bandas indicam que o produto obtido poderia ser o do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.

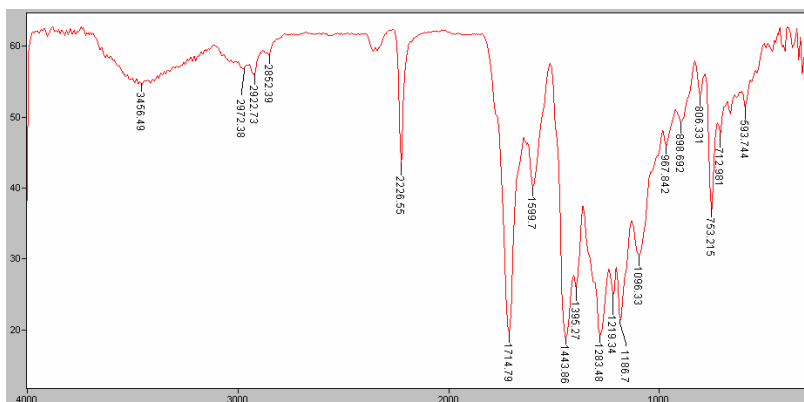


Figura 34 - Espectro FTIR do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.

A confirmação da estrutura química do composto então viria pela análise do espectro de RMN H^1 , porém o que se obteve foi um espectro com várias pequenas integrais, mostrando que existiam átomos de hidrogênio em vários ambientes químicos, diferentes cada um com seu respectivo deslocamento químico, que por sua vez não poderiam caracterizar a formação do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.

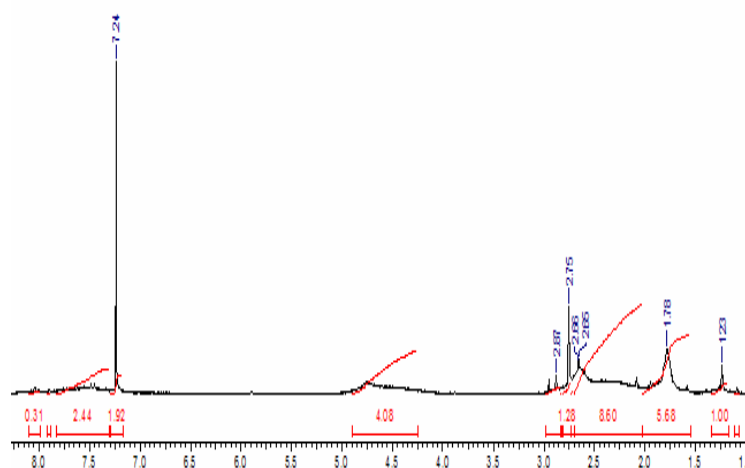


Figura 35 - Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-hidróxibenzonitrila.

2.8 Caracterização dos Compostos Partindo do Produto Alquilado

2.8.1 Caracterização do 1-bromodecano

O espectro de FTIR Figura 36 compara o composto de partida 1-decanol e o 1-bromodecano produto da reação de substituição nucleofílica. Como podemos observar através da análise do espectro de FTIR a banda referente à deformação da ligação O-H (3335 cm^{-1}) presente no 1-decanol, não esta presente no espectro do 1-bromodecano, bem como a banda referente à deformação da ligação C-O (1053 cm^{-1}). A banda referente à deformação da ligação C-Br (637 cm^{-1}) aparece discretamente no espectro. Este é um indício fundamental de que a síntese foi efetiva.

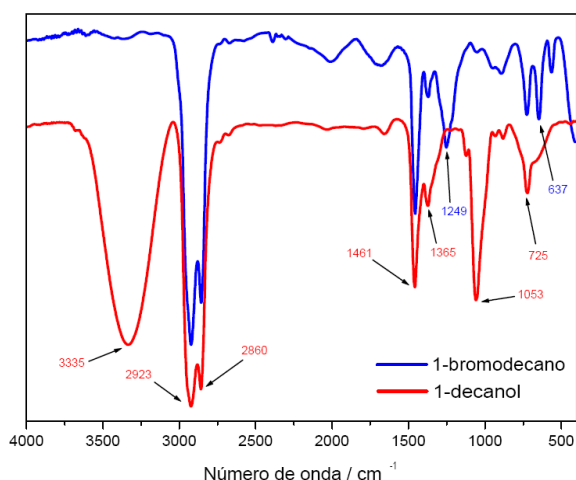
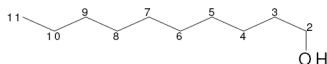


Figura 36 - Espectro FTIR do 1-decanol comparado ao 1-bromodecano.

A análise do 1-bromodecano por RMN H^1 Figura 37 foi feita à partir de uma solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3). Os deslocamentos químicos foram associados aos hidrogênios da estrutura do 1-decanol e listados na Tabela 1. A

análise destes resultados nos serviu de base para a caracterização do 1-bromodecano.

Tabela 1 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 1-decanol.

	Nº		δ (ppm)
	1		3,99 (1H)
	2		3,56 (2H)
	3		1,54 (2H)
	4 ao 10		1,30 (14H)
	11		0,88 (3H)

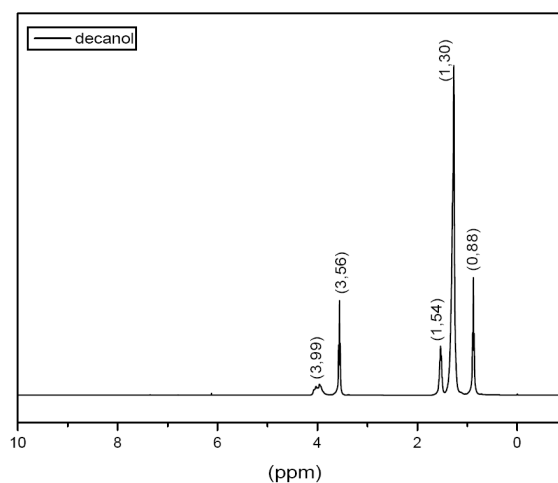
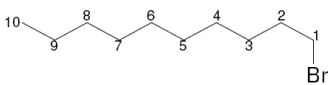
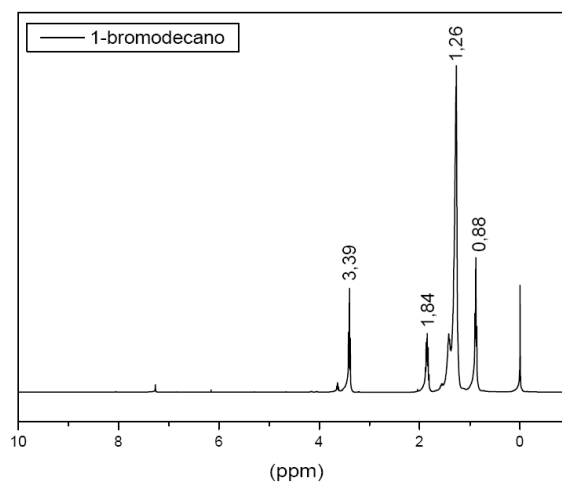


Figura 37 - Espectro de RMN H^1 do 1-decanol.

O espectro de RMN H^1 do 1-bromodecano, Figura 38 não apresenta o pico do hidrogênio atribuído à hidroxila da estrutura do 1-decanol, o pico alargado de baixa intensidade aproximadamente em 3,99 ppm, como era desejado. Os demais deslocamentos químicos dos hidrogênios da estrutura do 1-bromodecano estão listados na Tabela 2. Estes fatores juntamente com os dados do espectro de FTIR confirmam a estrutura do produto sintetizado.

Tabela 2 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-bromodecano.

	Nº	δ (ppm)
	1	3,39 (2H)
	2	1,84 (2H)
	3 ao 9	1,26 (14H)
	10	0,88 (3H)

Figura 38 - Espectro de RMN H^1 do 1-bromodecano.

2.8.2 Caracterização do 1-bromopentano

A caracterização do 1-bromopentano é muito semelhante a do 1-bromodecano, uma vez que há uma grande similaridade das estruturas. O espectro de FTIR da Figura 39 mostra que houve a substituição do grupo OH, do 1-pentanol, pelo grupo Br, devido à ausência das bandas de deformação das ligações O-H (3335 cm^{-1}) e C-O (1050 cm^{-1}) e o aparecimento de uma banda fraca referente à deformação da ligação C-Br (645 cm^{-1}), no espectro do 1-bromopentano.

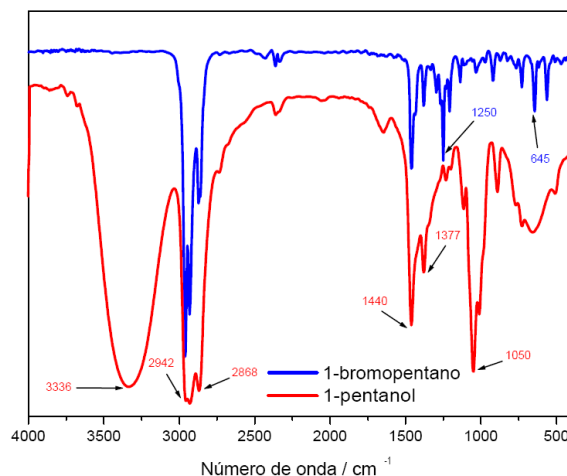


Figura 39 - Espectro FTIR do 1-pentanol comparado ao 1-bromopentano.

A análise do espectro de RMN H^1 da Figura 40 mostra os picos de hidrogênio do 1-pentanol. Os deslocamentos químicos associados a estes hidrogênios foram listados na Tabela 3, sendo que o pico mais importante para nossa análise corresponde ao hidrogênio do grupo OH, um pico alargado de baixa intensidade. Estes dados referentes ao álcool primário, que foi o composto de partida, nos serviram de base para a análise do produto da reação. Este que de acordo com os dados de FTIR deve ser o 1-bromopentano.

Tabela 3 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-pentanol.

Nº	δ (ppm)
1	3,62 (1H)
2	3,79 (2H)
3	2,58 (2H)
4	1,64 (2H)
5	1,41 (2H)
6	0,95 (3H)

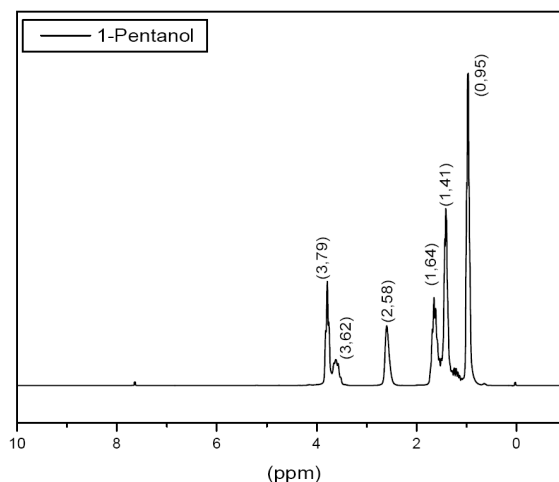
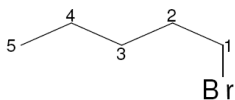


Figura 40 - Espectro de RMN H^1 do 1-pentanol.

O espectro de RMN H^1 atribuído ao 1-bromopentano, Figura 41, conforme esperado, mostra que há ausência do pico do hidrogênio do grupo O-H, cujo deslocamento químico é próximo a 3,62 ppm. O restante dos deslocamentos químicos foi atribuído ao hidrogênios da estrutura e estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-bromopentano.

	Nº	δ (ppm)
	1	3,59 (2H)
	2	1,92 (2H)
	3 e 4	1,48 (4H)
	5	1,00 (3H)

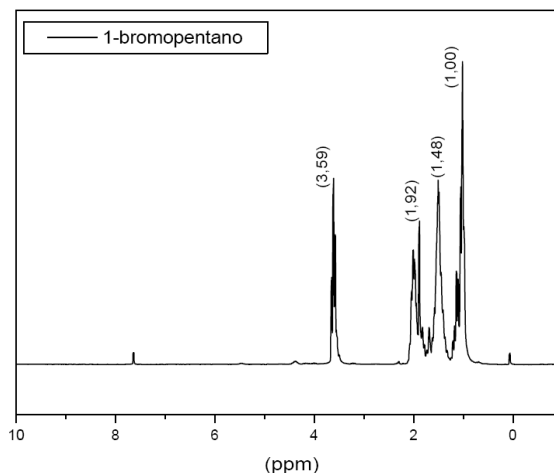


Figura 41 - Espectro de RMN H^1 do 1-bromopentano.

2.8.3 Caracterização do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno

A reação de alquilação proposta por CHANG (CHANG H., *et al*, 2006) foi aplicada para a reação entre o 1-bromodecano e 2,5-dimetilfenol, bem como para a reação entre o 1-bromopentano e o 2,5-dimetilfenol. Desta forma podemos, através dos dados de FTIR e RMN H^1 verificar se houve a inserção da cadeia hidrocarbônica lateral no anel aromático através da substituição do hidrogênio do grupo OH.

O espectro de FTIR da Figura 42 compara as bandas de absorção de infravermelho do 2,5-dimetilfenol e produto da reação de alquilação o 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno. Nota-se que no espectro do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno a banda de deformação da ligação O-H (3353 cm^{-1}) desapareceu, o conjunto de bandas referente às ligações C-H de alcano da cadeia carbônica tem sua intensidade aumentada consideravelmente (A; 3026 cm^{-1} a 2855 cm^{-1}), a deformação axial da ligação =C-O permaneceu (1259 cm^{-1}), a vibração correspondente a ligação C-O-C (1037 cm^{-1}) apareceu e a região de impressão digital do espectro não teve seu padrão alterado de forma significativa as deformações axiais C=C do anel (B; 1627

cm^{-1} a 1462 cm^{-1}) bem como as deformações $=\text{C}-\text{H}$ (C; 854 cm^{-1} a 724 cm^{-1}). O conjunto de dados citados é um forte indício para a caracterização deste produto.

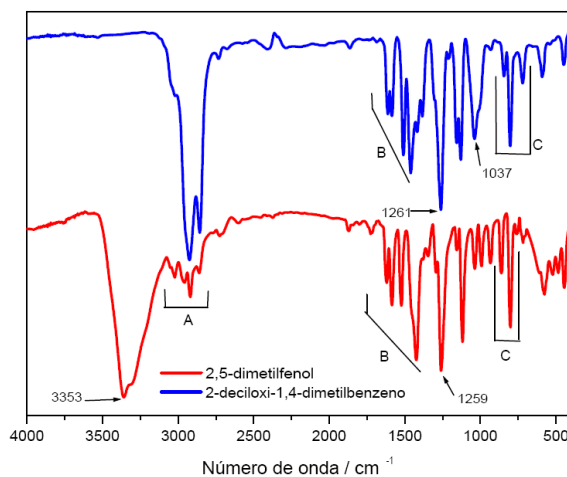


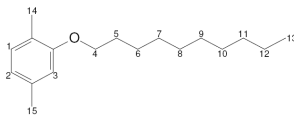
Figura 42 - Espectro FTIR do 2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno comparado ao 2,5-dimetilfenol.

Os dados da espectroscopia de RMN H^1 Figura 43, referente os picos de hidrogênio da estrutura do 2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno foram atribuídos e listados na Tabela 5.

Pode-se observar que os deslocamentos atribuídos aos átomos de hidrogênio encaixam-se perfeitamente aos ambientes químicos da estrutura do composto.

O soma do conjunto dos dados de FTIR e RMN H^1 não deixa dúvidas quanto à caracterização do composto.

Tabela 5 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno.

	Nº	δ (ppm)
	1 e 2	6,97 (2H)
	3	6,59 (1H)
	4	3,89 (2H)
	5	1,75 (2H)
	6 ao 12	1,28 (14H)
	13	0,88 (3H)
	14	2,27 (3H)
	15	2,16 (3H)

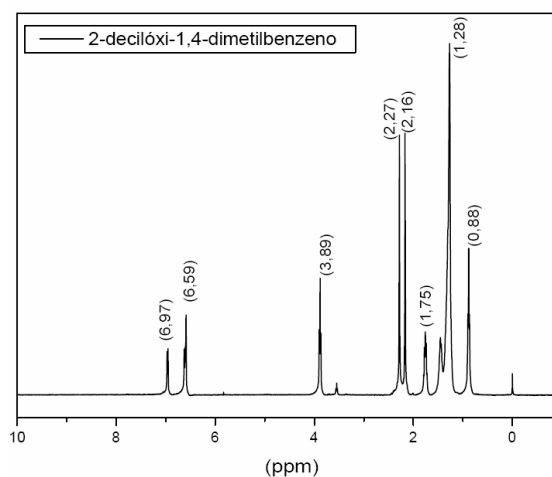


Figura 43 - Espectro de RMN H^1 do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno.

2.8.4 Caracterização do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno

No espectro de FTIR da Figura 44 que compara o 2,5-dimetilfenol e o 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno, podemos analisar os mesmos parâmetros aplicados a caracterização do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno. Novamente a ligação O-H (3356 cm^{-1}) desapareceu, o conjunto de bandas referente às ligações C-H de alcano da cadeia carbônica tem sua intensidade aumentada consideravelmente (A; 3026 cm^{-1} a 2855 cm^{-1}), a deformação da ligação =C-O permaneceu (1259 cm^{-1}), a ligação C-O-C (1037 cm^{-1}) apareceu e a região de impressão digital do espectro não teve seu

padrão alterado de forma significativa deformações C=C do anel (B; 1627 cm^{-1} a 1462 cm^{-1}) bem como as deformações =C-H (C; 854 cm^{-1} a 724 cm^{-1}).

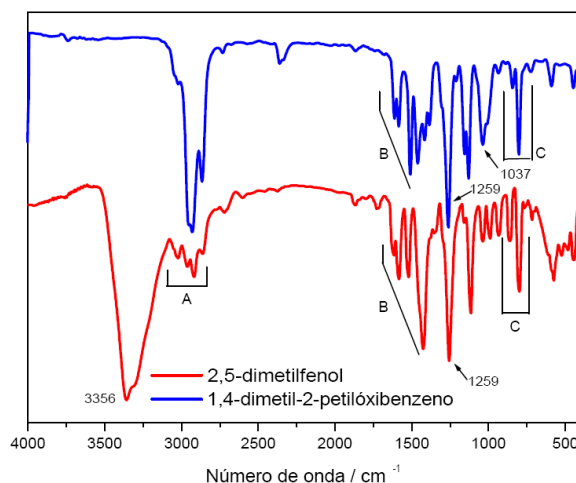
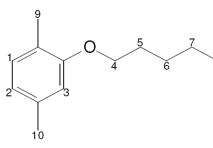


Figura 44 - Espectro FTIR do 1,4-dimetil-2-pentilóxibenzeno comparado ao 2,5-dimetilfenol.

Os dados da espectroscopia de RMN ^1H Figura 45, referente os picos de hidrogênio da estrutura do 1,4-dimetil-2-pentilóxibenzeno foram atribuídos e listados na Tabela 6. Estes dados em conjunto com a análise de FTIR permitem caracterizar a estrutura proposta para o composto 1,4-dimetil-2-pentilóxibenzeno.

Tabela 6 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN ^1H do 1,4-dimetil-2-pentilóxibenzeno.

	Nº	δ (ppm)
	1 e 2	7,43 (2H)
	3	7,05 (1H)
	4	4,24 (2H)
	5	2,00 (2H)
	6 e 7	1,62 (4H)
	8	1,10 (3H)
	9	2,55 (3H)
	10	2,42 (3H)

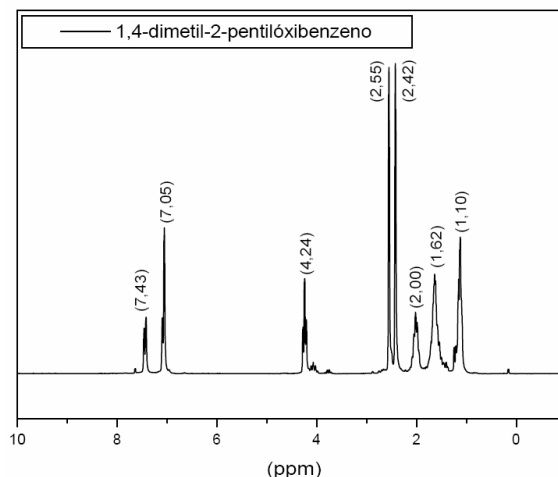


Figura 45 - Espectro de RMN H^1 do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno.

2.8.5 Caracterização do 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno

O espectro de FTIR da Figura 46 pode-se comparar as bandas de absorção de infravermelho do 2,5-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno e produto da reação da iodação o 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno. Nota-se a presença do conjunto de bandas de deformação referente às ligações C-H de alcano da cadeia carbônica (A; 2988 cm^{-1} a 2826 cm^{-1}), a deformação axial da ligação =C-O permaneceu (1259 cm^{-1}), a vibração correspondente a ligação C-O-C (1037 cm^{-1}) apareceu e a região de impressão digital do espectro não teve seu padrão alterado de forma significativa as deformações axiais C=C do anel (B; 1627 cm^{-1} a 1462 cm^{-1}) porém as deformações =C-H (C; 854 cm^{-1} a 724 cm^{-1}) sofreram alteração indicando uma nova forma de substituição no anel aromático. Verifica-se também surgimento da banda de deformação referente a ligação C-I em 637 cm^{-1} . Esta banda em conjunto com as outras alterações caracteriza a formação do produto desejado.

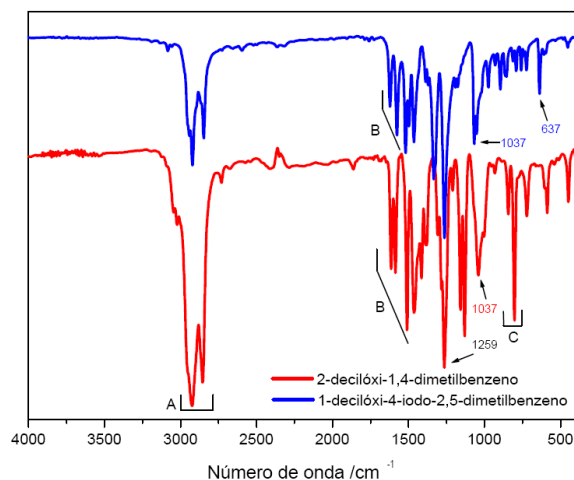
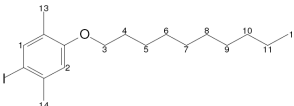


Figura 46 - Espectro FTIR do 2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno comparado ao 1-deciloxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno.

Apesar dos dados de FTIR não serem conclusivos, os dados referentes à espectroscopia de RMN H^1 nos permitem atribuir os deslocamentos químicos dos hidrogênios da estrutura do 1-deciloxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno e desta forma caracterizar este composto. Os dados estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-deciloxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno.

	Nº	δ (ppm)
	1	7,92 (1H)
	2	6,63 (1H)
	3	4,00 (2H)
	4	1,82 (2H)
	5 ao 11	1,32 (14H)
	12	0,88 (3H)
	13	2,61 (3H)
	14	2,20(3H)

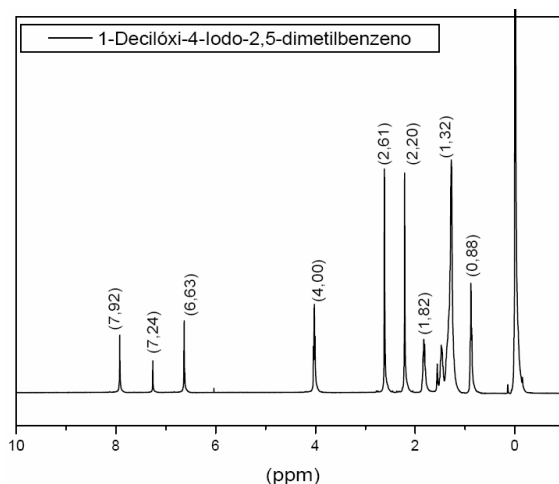
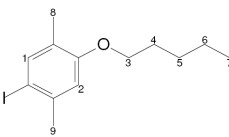


Figura 47 - Espectro de RMN H^1 do 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno.

2.8.6 Caracterização do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxi benzeno

A caracterização do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxi benzeno foi fundamentada na interpretação do espectro de RMN H^1 da Figura 48. Observa-se que há o mesmo padrão de deslocamento químico que o apresentado para os hidrogênios da estrutura respectiva do 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno. Os valores foram atribuídos e listados na Tabela 8.

Tabela 8 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxi benzeno.

	Nº	δ (ppm)
	1	8,31 (1H)
	2	6,98 (1H)
	3	4,26 (2H)
	4	1,97 (2H)
	5 e 6	1,62 (4H)
	7	1,06 (3H)
	8	2,79 (3H)
	9	2,36 (3H)

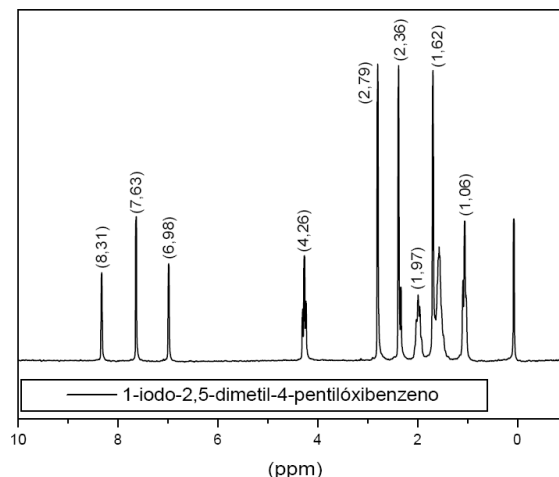


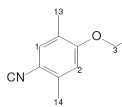
Figura 48 - Espectro de RMN H^1 do 1-iodo-2,5-dimetil-4-pentilóxi-benzeno.

2.8.7 Caracterização do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila

O espectro de RMN H^1 , Figura 49 mostra que os padrões dos deslocamentos químicos para os hidrogênios da estrutura do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila, são extremamente semelhantes aos apresentados pelo 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno, uma vez que a única alteração foi a substituição do átomo de iodo na posição 4 pelo grupo ciano, permanecendo inalterado as posições dos átomos de hidrogênio na estrutura, ambos os compostos sintetizados encontravam-se na forma de cristais brancos, na forma de agulha muito finos, porém o 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila apresentava brilho metálico.

Porém um importante fato que é observado através dos dados listados na Tabela 9 (4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila) e comparado aos dados da Tabela 7 (1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno), é de que apesar da semelhança entre os padrões dos picos de hidrogênios apresentados nos espectros (Figuras 48 e 49), os deslocamentos químicos do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila são alterados para campo mais alto devido à substituição ocorrida no anel aromático.

Tabela 9 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.

	Nº	δ (ppm)
	1	8,32 (1H)
	2	6,98 (1H)
	3	4,26 (2H)
	4	1,97 (2H)
	5 ao 11	1,53 (14H)
	12	0,98 (3H)
	13	2,79 (3H)
	14	2,36 (3H)

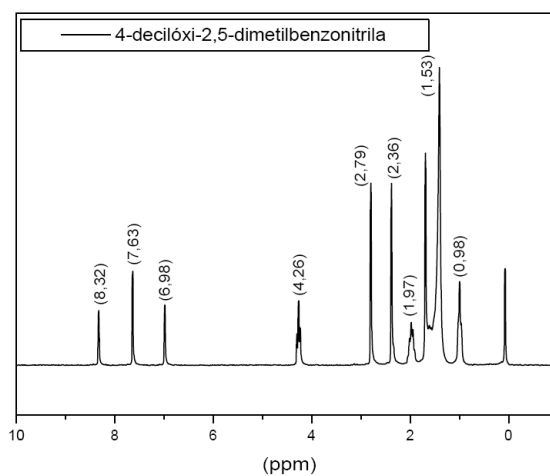


Figura 49 - Espectro de RMN H^1 do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.

2.8.8 Caracterização do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila

Antes de iniciar o processo de caracterização do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila, deve-se salientar que após a síntese, o composto isolado estava na forma líquida, de acordo com os resultados obtidos para os compostos semelhantes esperava-se que este fosse sólido, ou seja, não foi possível realizar a cristalização do mesmo através do método aplicado ao 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.

Tabela 10 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.

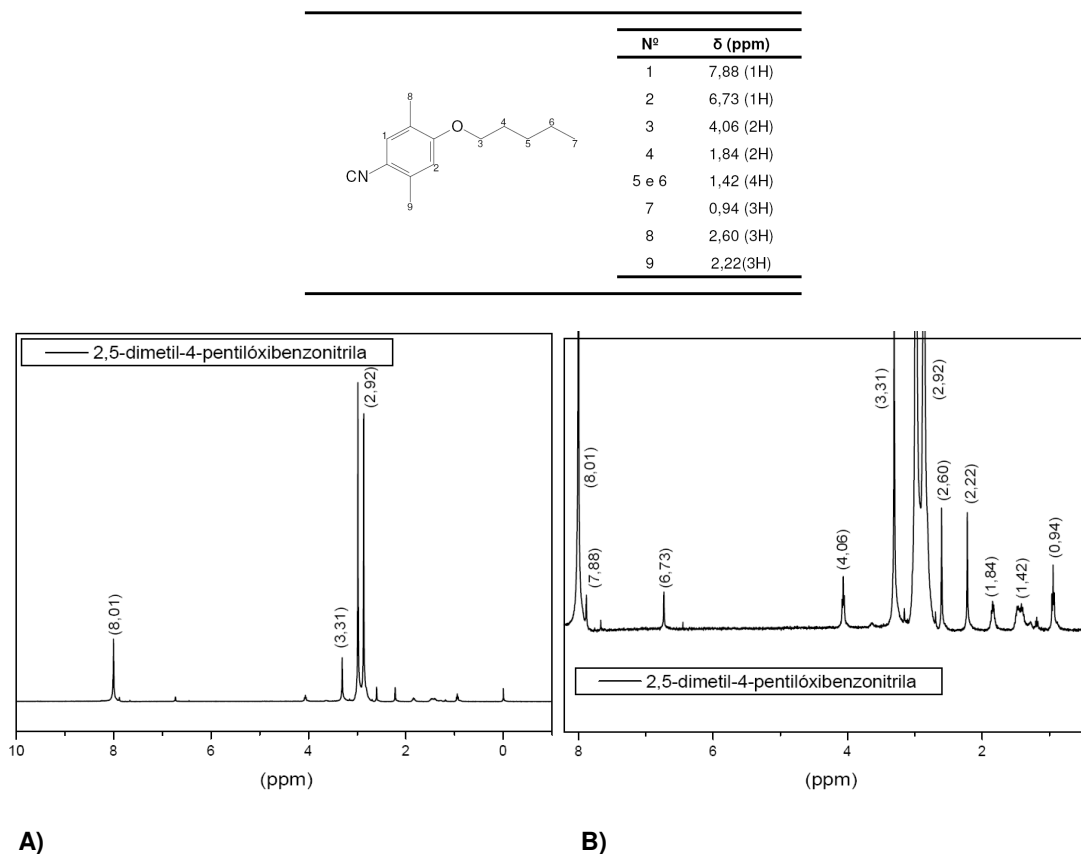


Figura 50 - A) Espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila, B) Espectro de RMN H^1 ampliado do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.

Ao analisar o espectro de RMN H^1 Figura 50(A) deparou-se com um padrão totalmente diferenciado em relação às análises realizadas para os itens anteriores. Procedeu-se então a ampliação do espectro Figura 50(B). Através desta ilustração pode-se perceber que os deslocamentos químicos referentes aos átomos de hidrogênio da estrutura do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila estão presente no espectro, porém há uma quantidade de impureza também, que pode ser relativo ao DMF. Esta impureza já estava sob suspeita quando a cristalização do composto não pode ser efetuada, permanecendo este na fase líquida.

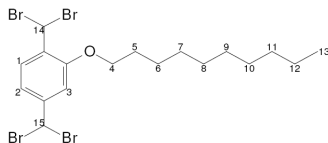
Os deslocamentos químicos em 3,30 ppm e 2,91 ppm, que não foram atribuídos aos hidrogênios da estrutura do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila, podem ser atribuídos aos átomos de hidrogênios presentes na estrutura do DMF.

2.8.9 Caracterização do 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter

A partir deste item, todos os compostos analisados a seguir foram sintetizados pelo método descrito no item 2.4.9, o qual é baseada na bromação de compostos por *via* radicalar. A *N*-bromosuccinimida (NBS) libera quantidades moderadas de bromo radicalar na reação e é justamente esse bromo radicalar que é responsável pela bromação das metilas ligadas ao anel aromático

A caracterização do 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter baseada no espectro de RMN H^1 ilustrado na Figura 51 mostra os picos de hidrogênio. Os deslocamentos químicos foram associados aos hidrogênios da estrutura do composto e listados na Tabela 11.

Tabela 11 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter.

		
	Nº	δ (ppm)
1 e 2	8,46 (2H)	
3	7,93 (1H)	
4	4,50 (2H)	
5	2,21 (2H)	
6 ao 12	1,65 (14H)	
13	1,23 (3H)	
14 e 15	7,41 (2H)	

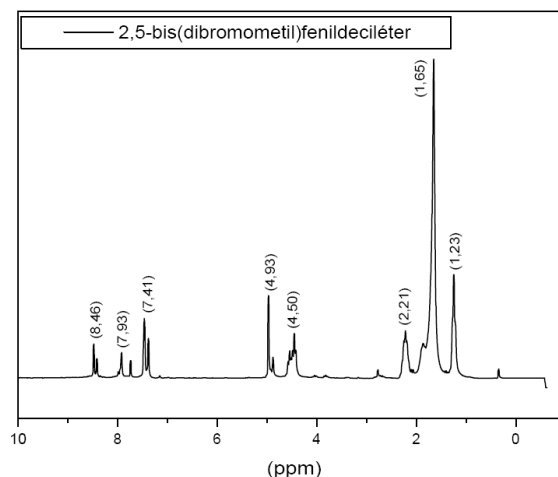


Figura 51 - Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter.

Nos deslocamentos químicos foi observada uma alteração na posição de 4,93 ppm no espectro este não foi listado na Tabela 11, por não poder ser atribuído a nenhum dos hidrogênios da estrutura do 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter.

Este deslocamento químico em 4,93 ppm é uma evidência de impureza presente na amostra, a qual pode ser devido a uma falha na reação de bromação, pois apesar de o bromo formar um radical muito seletivo, capaz de discriminar diferentes tipos de átomos de hidrogênio, os radicais livres têm vida curta e são espécies altamente reativas. No início a reação ocorre vigorosamente, pois o 2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno a ser bromado está em alta concentração. Contudo à medida que a reação progride a sua concentração diminui, os radicais bromo levam mais tempo para encontrar o 2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno e seus intermediários disponíveis para reação, e muitas vezes não conseguem encontrá-lo no decorrer existência.

Este último fato citado pode gerar alguns compostos intermediários mono-bromados parcialmente, como relatado por Chang (CHANG H., et al, 2006) e

ilustrados na Figura 52. Algumas destas estruturas, ou uma mistura delas pode ser responsável pelo deslocamento químico em 4,93 ppm.

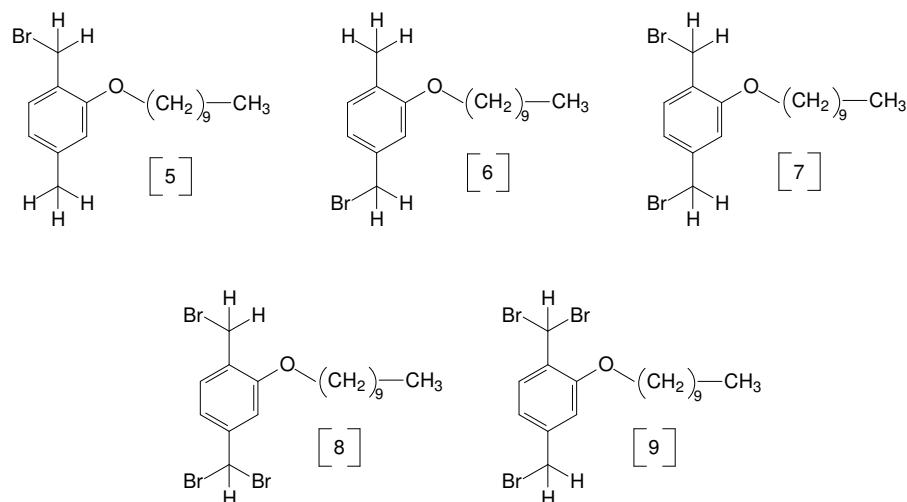
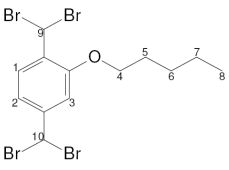


Figura 52 - Estruturas químicas dos compostos intermediários mono-bromados.

2.8.10 Caracterização do 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxibenzeno

A caracterização do 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxibenzeno, foi fundamentada nos mesmos princípios utilizados no item anterior, ou seja nos deslocamentos químicos apresentados no espectro de RMN ^1H ilustrado na Figura 53 e listados na Tabela 12, e na reatividade do radical bromo.

Tabela 12 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN ^1H do 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxibenzeno.

	Nº	δ (ppm)
	1 e 2	7,97 (2H)
	3	7,44 (1H)
	4	4,05 (2H)
	5	1,85 (2H)
	6 e 7	1,44 (4H)
	8	0,97 (3H)
	9 e 10	6,95 (2H)

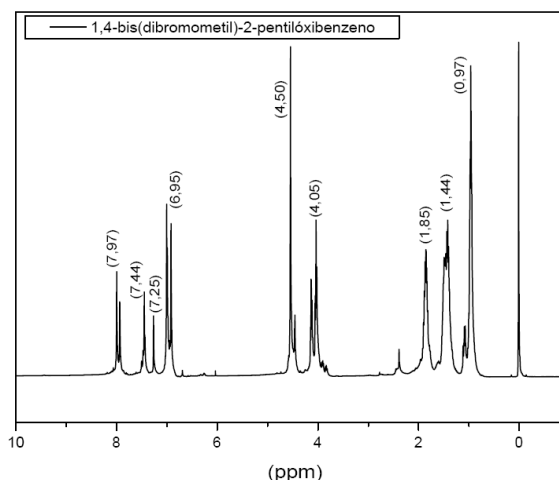


Figura 53 - Espectro de RMN H^1 do 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxi-benzeno.

Podemos perceber que o padrão de como os picos de átomos hidrogênio é apresentado foram mantidos, apesar destes picos estarem deslocados para campo mais baixo e terem sua intensidade elevada, devido a influência da cadeia carbônica menor.

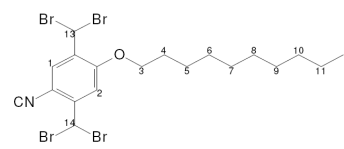
O deslocamento químico que se deve destacar é o em 4,50 ppm, este não pode ser relacionado a nenhum átomo de hidrogênio da estrutura do 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxi-benzeno. Da mesma forma como foi relatado para o item anterior, este deslocamento químico pode estar relacionado a impurezas, como os compostos mono-bromados.

2.8.11 Caracterização do 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila

Para uma melhor investigação do espectro de RMN H^1 do 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila a Figura 54(a) foi ampliada para que os picos de hidrogênio H^1 tivessem melhor visualização na Figura 54(b). Os deslocamentos

químicos foram associados aos átomos de hidrogênio da estrutura do composto, e listados na Tabela 13.

Tabela13 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila.

	Nº	δ (ppm)
	1	7,94 (1H)
	2	7,63 (1H)
	3	4,38 (2H)
	4	1,95 (2H)
	5 ao 11	1,33 (14H)
	12	0,92 (3H)
	13 e 14	7,29 (2H)

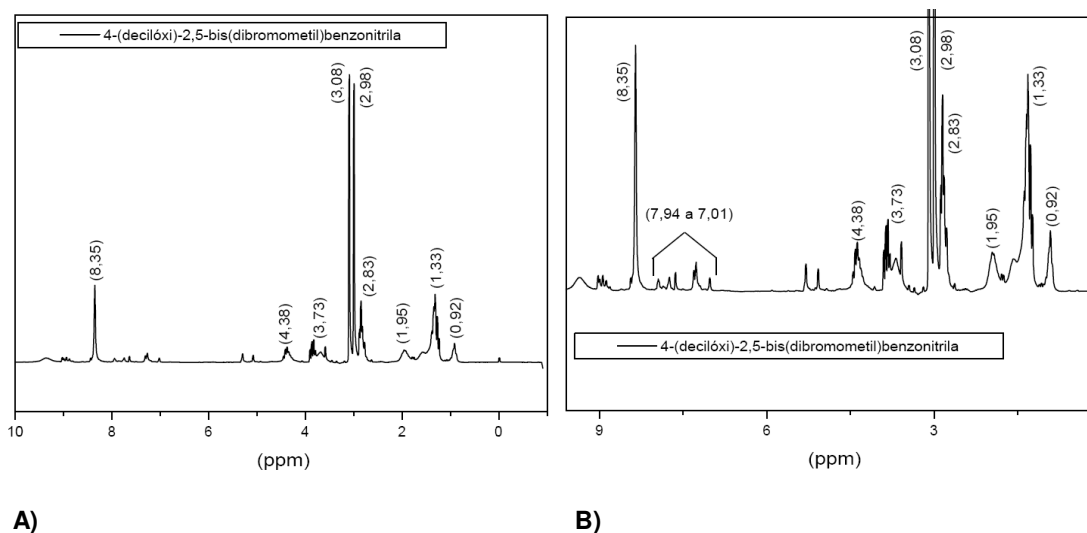


Figura 54 - A) Espectro de RMN H^1 do 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila, B) Espectro de RMN H^1 ampliado do 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila.

Podemos verificar que os deslocamentos químicos tabelados correspondem à estrutura do composto analisado, porém há sinais que não foram associados, o que indica que o composto contém impurezas.

Os deslocamentos químicos localizados em 3,08 ppm e 2,98 ppm podem corresponder ao dubleto de metilas do DMF, e os deslocamentos químicos situados

em 2,83 e 8,35 ppm, provavelmente correspondem a succinimida. Contudo ainda há sinais que podem corresponder a compostos mono-bromados semelhantes aos apresentados na Figura 52, como o apresentado em 5,18 ppm.

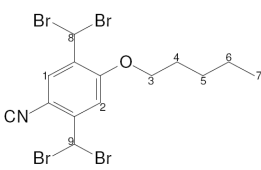
Outro aspecto fundamental é o fato de o composto isolado após a síntese encontrar-se no estado líquido, como um óleo viscoso, este não cristalizou quando submetido a este processo de purificação. Contudo podemos afirmar que o 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila está presente no óleo isolado, porém há muitas impurezas miscíveis com este composto.

2.8.12 Caracterização do 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxibenzonitrila

Os mesmos fatos relatados no item anterior são observados na caracterização do 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxibenzonitrila, devido a semelhança estrutural química, e a metodologia de síntese aplicada ser a mesma. Este composto também foi isolado na forma de óleo viscoso e não foi possível recrystalizá-lo.

Os padrões de como os deslocamentos químicos aparecem no espectro da Figura 55, estes foram associados aos átomos de hidrogênio da estrutura do composto e listados na Tabela 14.

Tabela 14 - Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxibenzonitrila.

	Nº	δ (ppm)
	1	8,59 (1H)
	2	8,05 (1H)
	3	4,19 (2H)
	4	1,88 (2H)
	5 e 6	1,41 (4H)
	7	0,93 (3H)
	8 e 9	6,98 (2H)

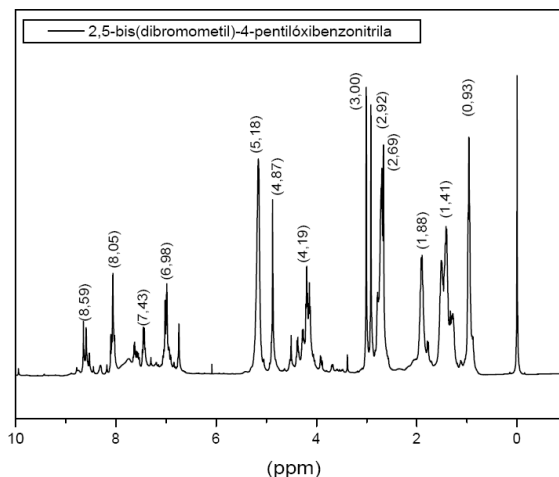


Figura 55 - Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxibenzonitrila.

Após as associações dos deslocamentos químicos aos átomos de hidrogênio do composto, podemos observar que igualmente ao composto do item anterior este também apresenta como impureza o DMF (3,00 e 2,92 ppm) a succinimida (8,59 e 2,69 ppm) e os compostos mono-bromados (5,18 e 4,87 ppm).

Podemos afirmar após a análise destes dados de espectroscopia de RMN H^1 que o 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxibenzonitrila foi sintetizado, porém necessita de um aperfeiçoamento do método de purificação.

CÁPITULO 3

***Síntese Eletroquímica do Polímero poli(2-metoxi-5-bromo-*p*-
fenilenovinileno) (MB-PPV)***

3.1 INTRODUÇÃO

Como descrito no Capítulo 1 deste texto 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), *lasers* eletricamente pulsados (AGUIAR, M. *et al*, 2001) e sensores (GRUBER, J., *et al* 2004).

A eficiência de um PLEDs depende de vários aspectos relacionados a arquitetura de produção do dispositivo eletrônico, a morfologia dos materiais utilizados e principalmente a estrutura química do polímero aplicado. Os polímeros conjugados baseados em estruturas modificadas de PPV caracterizam-se por boas propriedades de transporte do elétron e, relativamente altos valores de emissões na região de maiores comprimento de onda do espectro visível (F.E. Karasz F.E., *et al*, 1997).

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.

Os halogênios, de uma forma geral, causam uma diminuição forte na emissão de fluorescência de moléculas devido ao efeito chamado de efeito do átomo pesado. Entretanto, devido ao seu alto valor de eletronegatividade, halogênios agem removendo densidade eletrônica do anel aromático, fato que pode causar um efeito de dopagem intrínseca de polímeros semicondutores.

O efeito da inclusão de um átomo de halogênio na cadeia principal de polímeros condutores e semicondutores têm sido extensivamente investigados por diferentes autores (F.E. Karasz F.E., *et al*, 1997; KANG, I.N. *et al*, 1995, KANG, I.N., *et al*, 1997).

Basicamente, a inclusão de um ou dois átomos de flúor no anel aromático causa um deslocamento para vermelho no espectro de emissão do PPV, sendo que este deslocamento é mais pronunciado para o polímero com dois átomos de flúor. Adicionalmente, a eficiência na eletro-emissão (EL) do poli(flúor-*p*-fenilenovinileno) (F-PPV) é 10 vezes maior do que o PPV, entretanto, praticamente nenhum deslocamento foi observado para o espectro de absorção (Péres, L.O., *et al*, 2006). Um outro efeito observado para a adição de átomos de halogênio é um aumento na condutividade do polímero conjugado. Tanto o deslocamento da emissão para o vermelho, quanto o aumento na condutividade do polímero ocorre de forma mais intensa conforme o valor de eletronegatividade do átomo de halogênio decresce, sendo que o aumento na condutividade tem sido atribuído a um acréscimo na energia do potencial de oxidação do polímero (KANG, I.N. *et al*, 1995; GÖKA, A. *et al*, 2004).

Além da adição de substituintes que possa alterar a estrutura eletrônica dos polímeros, grupos laterais que possibilitem a obtenção de materiais com boas características de processabilidade também têm sido estudados a fim de facilitar o

processo de construção dos dispositivos eletrônicos. Entre estes grupo radicais formados por cadeias alifáticas tem proporcionado a preparação de polímeros com propriedades mecânicas adequadas a formação de filmes finos (Zheng M., *et al*, 2000).

Considerando as informações descritas acima, neste capítulo descreve-se a preparação eletroquímica do polímero poli(2-metoxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno) (MB-PPV), já que este polímero apresenta grupos substituintes que, em princípio, devem conferir a ele propriedades mecânicas e eletrônicas, semelhantes às aquelas esperadas para os polímeros preparados a partir dos compostos de partida descritos no capítulo anterior, a menos da alta eficiência de emissão, já que o átomo de bromo deve agir como um supressor de emissão.

Também se descreve a preparação eletroquímica do poli(2,5-diciano-*p*-fenilenovinileno) (DCN-PPV) e do poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) para efeito de comparação, já que as características eletrônicas destes dois últimos polímeros já estão descritas na literatura (FERNANDES, M.R.; *et al*, 2005; GARCIA, J. R., *et al*, 2008).

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

Os polímeros preparados nesta etapa do trabalho foram obtidos por meio da utilização de compostos de partida que já haviam sido preparados e caracterizados. Destes compostos apenas o composto de partida para o MB-PPV ainda não havia sido descrito na literatura. A Figura 56 mostra um esquema representando o processo de eletropolimerização dos polímeros descritos neste capítulo.

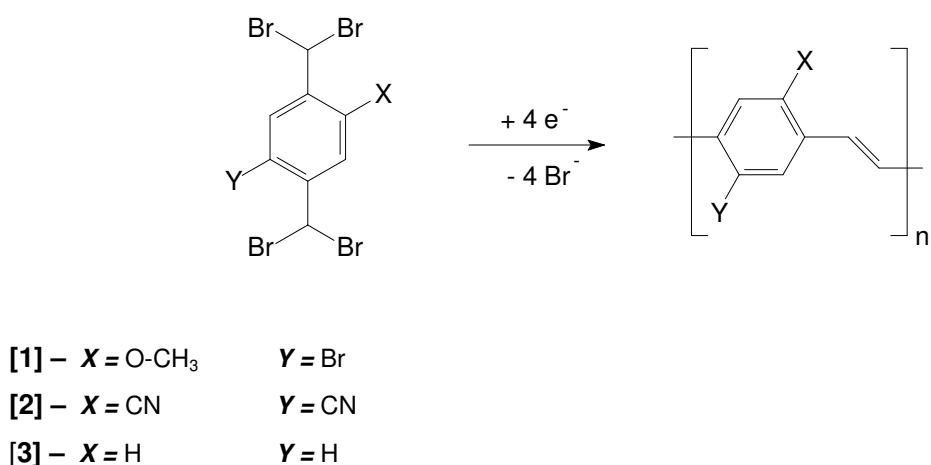


Figura 56 - Representação Esquemática do Processo de Eletropolimerização para: [1] - MB-PPV; [2] - DCN-PPV e [3] - PPV.

3.2.1 Processo de Eletropolimerização

A síntese eletroquímica do poli(2-metoxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno) (MB-PPV), do poli(2,5-diciano-*p*-fenilenovinileno) (DCN-PPV) e do poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) foi realizada a potencial controlado utilizou-se um Potenciostato/Galvanostato OMNI 101, sendo que o final da reação foi determinado após a passagem de 4 F

mol⁻¹ de carga. Já as medidas de voltametria cíclica e de cronoamperometria foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato PalmSens[®] (Palm Instrument BV).

Estes estudos eletroquímicos foram realizados utilizando 0,4 g do composto de partida de cada um dos polímeros estudados, resultando em uma quantidade em mols do composto de partida de 0,75 mmol para o MB-PPV, 0,85 mmol para o DCN-PPV e 0,95 mmol para o PPV dissolvidos em 50 mL de uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de TBAP em DMF.

O sistema eletroquímico utilizado era formado por uma célula eletroquímica do tipo copo, 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. Antes do início deste procedimento borbulhou-se N₂ a solução durante 30 min, sendo que durante a realização da eletrólise manteve-se o fluxo de N₂ no compartimento catódico da célula eletroquímica.

Para evitar a presença de água durante os estudos eletroquímicos o solvente (DMF) foi seco com CuSO₄ 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 armazenado em um frasco contendo peneira molecular. O TBAP foi deixado em dessecador, contendo pentóxido de fósforo como secante, por 24 h antes de ser utilizado.

Os polímeros formados através do método descrito acima são obtidos na forma de pó é de uma fração solúvel a qual permanece dissolvida no meio reacional

utilizado. Ao final do processo de eletropolimerização, adicionou-se água a mistura a fim de precipitar todo o polímero obtido. O polímero foi então separado e a fração solúvel foi novamente solubilizada utilizando-se CHCl_3 e metanol como solvente. Para o MB-PPV também foram preparados filmes formados sobre placas FTO depositado sobre quartzo para a realização de medidas de UV-visível. Desta forma foram obtidos filmes de MB-PPV voltametricamente e potenciostaticamente

3.2.2 Caracterização Espectroscópica

De uma maneira geral a caracterização espectroscópica dos polímeros obtidos foi realizada como descrito a seguir:

Os espectros de infravermelho de transmitância foram obtidos na faixa de 4000 a 300 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} , através de pastilhas preparadas com a amostra e KBr utilizando-se um espectrômetro SHIMATZU 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 HITACHI, modelo F-4500.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A preparação dos polímeros descritos nesse capítulo seguiu a seguinte seqüência: a) Obtenção de medidas de voltametria cíclica de um eletrodo de ouro com cerca de 1 cm^2 , do meio reacional contendo o composto de partida de cada polímero a fim de caracterizar os processos de transferência de carga que ocorrem durante a eletropolimerização; b) 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. Desta forma, a seguir descreve-se os aspectos investigados em cada uma das etapas.

3.3.1 Estudo Voltamétrico do Processo de Transferência de Carga Durante a Eletropolimerização.

Os voltamogramas cíclicos obtidos durante o processo de eletropolimerização dos polímeros estudados são mostrados na Figura 57. Nesta figura pode-se observar que o processo de formação do DCN-PPV se inicia em potenciais menos negativos como indica o imediato aumento da corrente catódica logo no início da varredura. Para o PPV observa-se o comportamento característico da formação deste polímero que se caracteriza pela existência de dois processos de redução bem distintos (quando comparados ao DCN-PPV e MB-PPV). Entretanto o pico catódico mais negativo parece ocorrer com uma densidade de carga maior que, o primeiro provavelmente devido à existência de uma pequena quantidade de água no sistema como pode ser observado pelo voltamograma cíclico do ouro, obtido na presença apenas do solvente e do eletrólito suporte.

A formação do MB-PPV também ocorre em potenciais menos negativos em relação à formação do PPV (cerca de $-0,2\text{ V vs. Ag/Ag}^+$), entretanto mais negativo em relação à formação do DCN-PPV. Este comportamento provavelmente está relacionado à presença do átomo de bromo ligado ao anel aromático da cadeia polimérica.

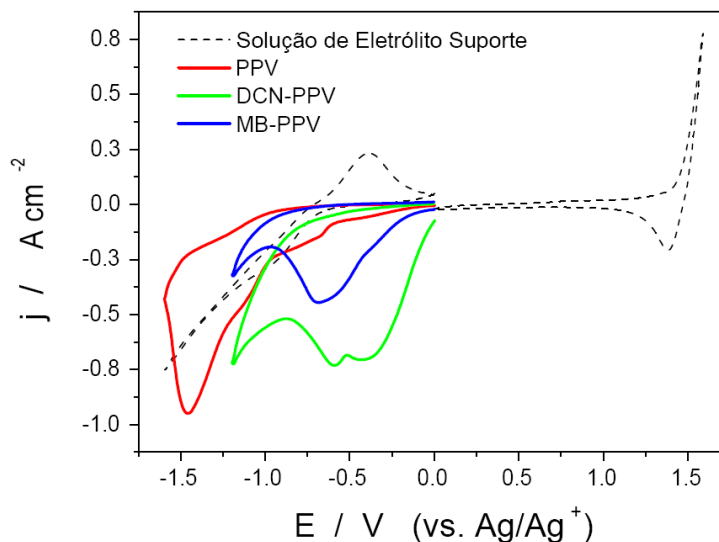


Figura 57 - Voltamogramas Cíclicos de um eletrodo de Au com cerca de 1 cm^2 na presença dos compostos de partida para a formação dos polímeros MB-PPV, DCN-PPV e PPV e na ausência de compostos de partida – velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

O comportamento observado acima fica evidente também quando se obtém o voltamograma cíclico de eletrodos de FTO no meio reacional da formação dos polímeros. Estes voltamogramas indicam a mesma tendência verificada para o caso do voltamogramas de Au, embora os potenciais nos quais a corrente de redução inicia-se em potenciais mais negativos para os três polímeros. A Figura 58 mostra os voltamogramas cíclicos para eletrodos de FTO no meio reacional da formação dos polímeros. Entretanto os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO mostram uma informação mais interessante quando se compara a seqüência de

voltamogramas obtidos para a formação do MB-PPV em relação a sequência de voltamogramas para a formação do DCN-PPV e do PPV.

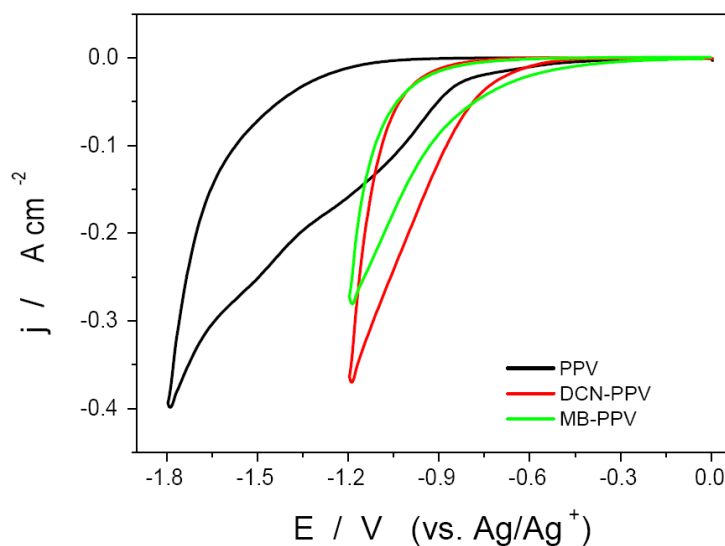


Figura 58 - Voltamogramas Cíclicos de um eletrodo de FTO com cerca de 1 cm² na presença dos compostos de partida para a formação dos polímeros MB-PPV, DCN-PPV e PPV – velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

A Figura 59 mostra uma comparação das seqüências de ciclos obtidas para a formação do MB-PPV e do DCN-PPV sobre FTO. Observa-se nesta figura que a formação do DCN-PPV (como para o PPV – resultado não mostrado) ocorre com uma grande diminuição da corrente de redução conforme o aumento de ciclos realizados, Já no caso do MB-PPV observa-se uma pequena diminuição na corrente catódica do primeiro para o segundo ciclo, sendo que do segundo para o terceiro ciclo a corrente permanece praticamente a mesma. Esta observação pode ser compreendida se considerarmos que a presença do grupo O-CH₃ ligado à cadeia principal confere um certo grau de solubilidade ao polímero. Este é um indicativo de que a fração solúvel do polímero obtido deve apresentar uma dispersão de valores

de massa molar deslocada para valores maiores quando comparado ao DCN-PPV e ao PPV.

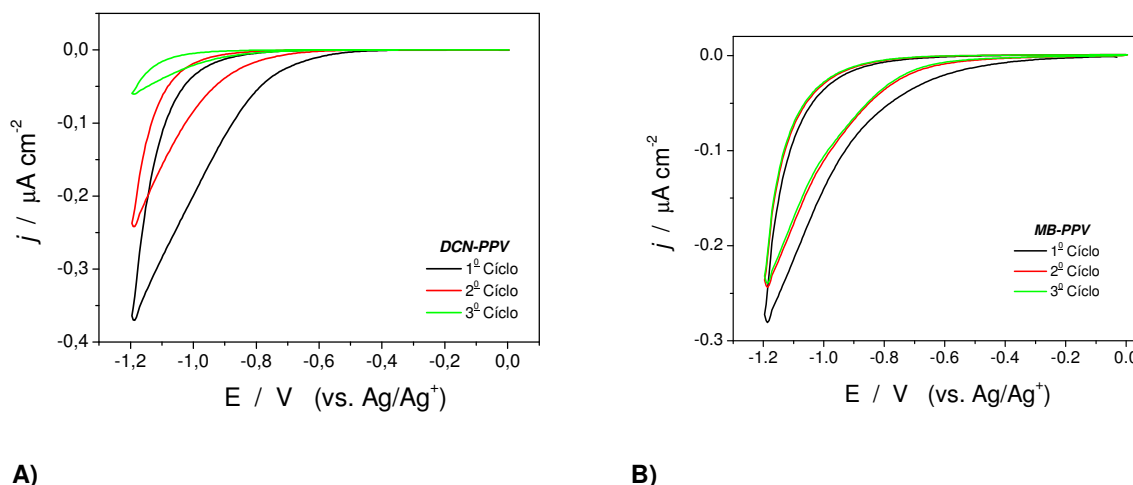


Figura 59 - Voltamogramas Cíclicos de um eletrodo de FTO com cerca de 1 cm^2 na presença dos compostos de partida para A) formação do DCN-PPV e B) formação do MB-PPV – velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Além da caracterização voltamétrica, para o caso do MB-PPV realizaram-se medidas cronoamperométricas para o processo de eletropolimerização em diferentes valores de potencial aplicado. A Figura 60 mostra as curvas amperométricas obtidas para o crescimento do MB-PPV em três valores de potencial aplicado.

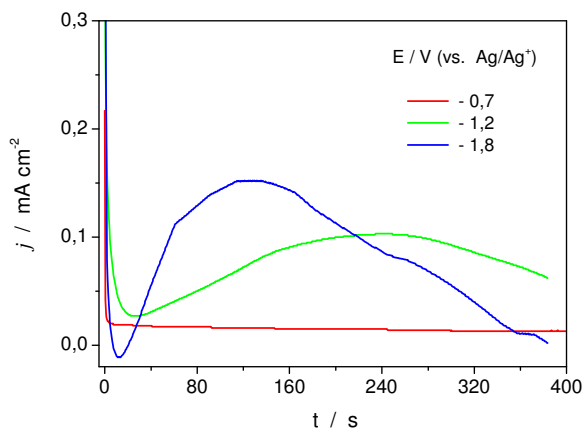


Figura 60 - Curvas amperométricas para a formação do MB-PPV sobre um eletrodo de Au com cerca de 1 cm^2 , em diferentes valores de potencial aplicado.

Observa-se na Figura 60 que a velocidade de formação do MB-PPV aumenta após certo tempo de aplicação do potencial e que esta velocidade decresce de forma mais intensa conforme o potencial aplicado torna-se mais negativo. Este comportamento é típico de um mecanismo de polimerização de nucleação seguida de crescimento.

3.3.2 Caracterização por Espectroscopia de infravermelho

Após a caracterização dos processos de transferência de carga durante o processo de eletropolimerização do MB-PPV, do DCN-PPV e do PPV realizou-se a preparação desses polímeros por meio da eletrólise exaustiva sobre eletrodo de Hg. Foram escolhidos os valores de potencial de -1,7 V, -1,2 V e -2,1 V (vs. Ag/Ag⁺) para a obtenção do MB-PPV, do DCN-PPV e do PPV, respectivamente.

Para efeito de comparação foram caracterizados o MB-PPV e o PPV por meio de medidas de infravermelho. A Figura 61 mostra os espectros obtidos a partir da fração insolúvel, recém separada, destes polímeros dissolvidas em pastilhas de KBr.

Observam-se as mesmas bandas nos dois espectros, fato que foi atribuído a presença de uma grande quantidade de eletrólito suporte disperso no pó dos polímeros. Por este motivo estas fases insolúveis foram tratadas em Soxhlet com metanol durante 24 h. Após este tratamento foram obtidos novos espectros nas mesmas condições, sendo o resultado obtido mostrado na Figura 62. Observa-se nesta figura que a maior parte do eletrólito suporte foi eliminada no processo de lavagem em Soxhlet, embora ainda pode-se identificar a presença deste composto, principalmente pela visualização das bandas em c.a. 2968 e 2874 cm⁻¹.

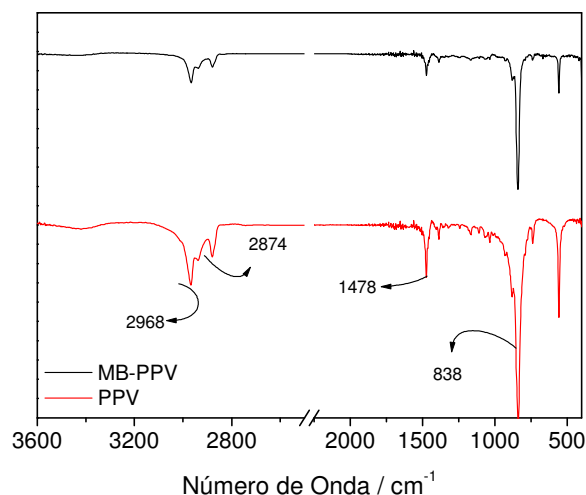


Figura 61 - Espectros de Infravermelho obtidos para as frações insolúveis do MB-PPV obtido a -1,7 V (vs. Ag/Ag^+) e do PPV obtido a -2,1 V (vs. Ag/Ag^+).

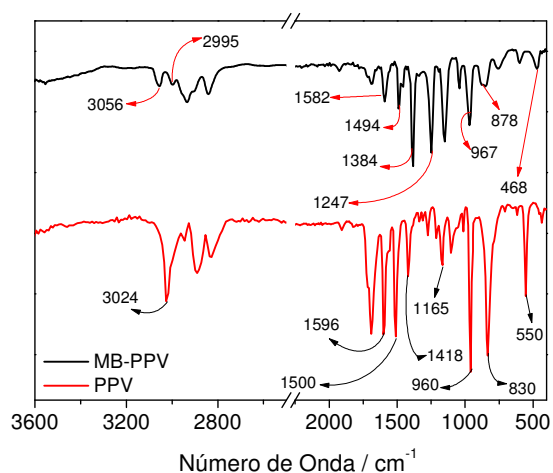


Figura 62 - Espectros de Infravermelho obtidos para as frações insolúveis do MB-PPV obtido a -1,7 V (vs. Ag/Ag^+) e do PPV obtido a -2,1 V (vs. Ag/Ag^+), após o processo de lavagem em Soxhlet.

Além das bandas do eletrólito suporte, após o processo de lavagem pode-se observar bandas referentes aos polímeros obtidos as quais podem ser atribuídas a grupos característicos a estrutura geral do PPV e aos grupos substituintes ligados a

cadeia principal. A atribuição completa das bandas observadas na Figura 62 é mostrada a seguir na Tabela 15.

Tabela 15 - Atribuições para as Principais Bandas Observadas no Espectro de Infravermelho do MB-PPV e do PPV

<i>Bandas do MB-PPV / (cm⁻¹)</i>	<i>Bandas do PPV / (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuições</i>
3056	3024	Estiramento C-H Aromático
2995	-	Estiramento C-H do Grupo <i>CH</i> ₃
1582	1596	Estiramento C-C Aromático
1494	1500	Estiramento C-C Aromático
1382	1418	Estiramento C=C Vinileno
1247	-	Estiramento Assimétrico C-O-C
967	960	Deformação Angular fora do plano C-H do Grupo <i>Trans</i> -vinileno
838	830	Deformação Angular fora do plano =C-H Aromático 1,4-dissubstituído
468	-	Deformação Angular fora do plano C-Br

3.3.3 Caracterização por Espectroscopia de Absorção e de Emissão

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 63 mostra os espectros de absorção no UV-visível obtidos a partir da fração solúvel dos polímeros MB-PPV e PPV dissolvidas em clorofórmio e em metanol. Observa-se que o espectro do MB-PPV em clorofórmio apresenta um pico intenso de absorção em c.a. 260 nm e que nesta região o espectro de absorção do PPV apresenta uma absorbância pouco intensa. Já para os espectros obtidos em metanol os valores de absorbância são equivalentes em toda a região observada.

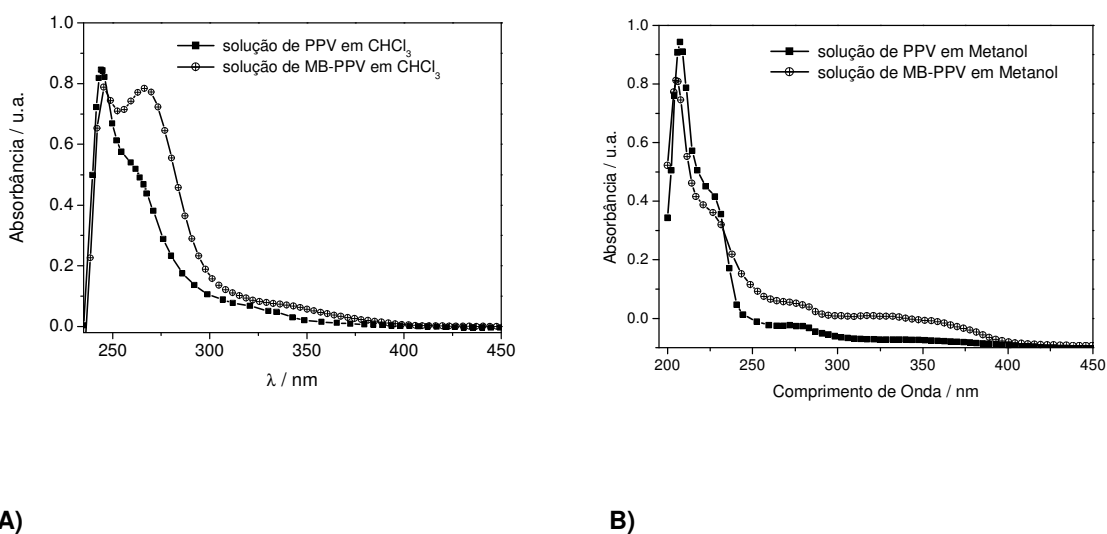


Figura 63 - Espectros de Absorção no UV-visível obtidos a partir das frações solúveis do MB-PPV obtido a -1,7 V (vs. Ag/Ag⁺) e do PPV obtido a -2,1 V (vs. Ag/Ag⁺) dissolvidos em A) clorofórmio e B) metanol.

A maior intensidade de absorção em c.a. 260 nm para o MB-PPV pode ser provocada pela alteração na estrutura eletrônica do polímero, causada pela presença do Br ou pela presença de cadeias com peso molecular elevado nesta fração em comparação ao PPV. Entretanto, como os espectros desses polímeros são idênticos em metanol e como a literatura indica que a adição de bromo pouco influência o espectro de absorção de polímeros conjugados (vide item 3.1) atribuiu-se esta observação a maior solubilidade do MB-PPV, conferida pelo grupo O-CH₃,

fazendo que a fração solúvel deste polímero apresente cadeias poliméricas de maior massa molar.

Para caracterizar a fração insolúvel do MB-PPV formada, preparou-se filmes deste polímeros sobre substratos de FTO depositados sobre quartzo. A Figura 64 mostra os espectros de absorção no UV-visível para filmes de MB-PPV depositados a diferentes valores de potencial por cerca de 6 min e por meio da realização de voltametria cíclica.

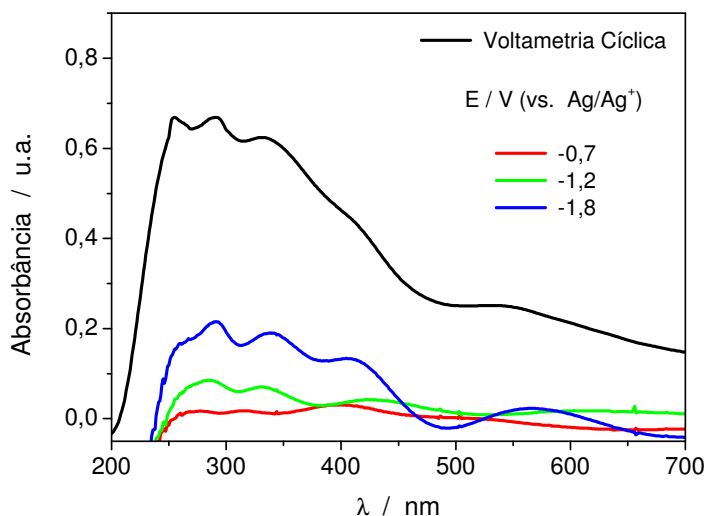


Figura 64 - Espectros de Absorção no UV-Visível obtidos a partir de filmes de MB-PPV formados a potencial controlado (potencial aplicado por cerca de 6 min) e por voltametria cíclica (cinco ciclos) sobre substratos de FTO depositados sobre quartzo.

Observa-se na Figura 64 que a aplicação de potenciais cada vez mais negativos provoca um aumento na quantidade de filme depositado, provavelmente devido ao aumento na velocidade de formação do polímero. Observa-se também que o filme obtido por voltametria cíclica é mais espesso que os obtidos potenciostaticamente, este comportamento também está relacionado ao aumento a velocidade de formação do polímero já que a realização do ciclo faz com que o eletrodo atinja valores de potencial mais negativos que -1,8 V. Pode-se observar

também que os filmes apresentam absorção em regiões de maiores comprimento de onda quando comparados aos espectros de absorção da fração solúvel. Este fato deve-se a existência de cadeias poliméricas mais longas no filme que em solução, uma vez que no método de formação da fração solúvel as cadeias maiores são obtidas na forma de pó.

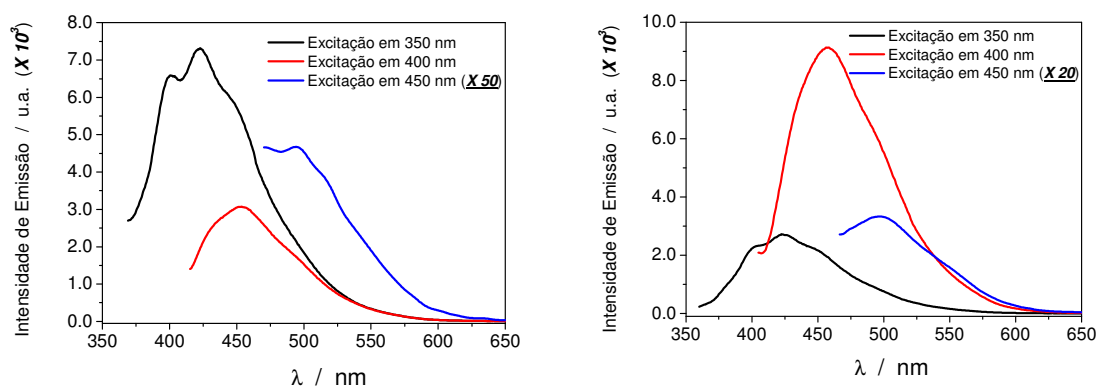
Nota-se, principalmente no espectro do filme obtido em potencial mais negativo (-1,8 V) e no filme obtido por voltametria cíclica uma banda larga na região entre *c.a.* 500 e 650 nm. Esta banda pode ser atribuída a um estado de transição criado dentro da região de *Band Gap* (região de energia proibida entre os orbitais HOMO e LUMO) devido a um maior estado de dopagem dos filmes poliméricos obtidos nestas condições. Esta dopagem é provocada pela redução eletroquímica do polímero formado, introduzindo cargas negativas na cadeia polimérica, as quais têm mobilidade dentro da estrutura conjugada aumentando assim a condutividade do material obtido.

Embora as condições que aplicam potenciais mais negativos na formação dos polímeros possibilitem a formação de uma maior quantidade de material, em um determinado tempo de síntese, o material produzido neste caso não é adequado para ser aplicado na produção de dispositivos eletroluminescentes, pois devido ao aumento na condutividade o caminho para o transporte de cargas muda sua natureza, diminuindo a mobilidade dos portadores de cargas responsáveis pelo processo de emissão de radiação.

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 MB-PPV e do PPV dissolvidas em clorofórmio e das frações insolúveis obtidas na forma de pó.

A Figura 65 mostra os espectros de emissão para a fração solúvel do PPV, obtido em -2,1 V, dissolvida em clorofórmio, obtidos em três diferentes comprimentos de onda de excitação para uma amostra concentrada e outra amostra diluída. As soluções utilizadas nas medidas foram preparadas diretamente das soluções obtidas durante a extração do polímero após a síntese. Como não se tem informações a respeito da quantidade de polímero presente nestas soluções originais, manteve-se um controle da quantidade de polímero presentes nas amostras utilizadas por meio da realização de medidas de absorção de UV-Visível, sendo que a amostra chamada de concentrada tem um valor de absorbância de cerca de 2 vezes maior que a amostra chamada de diluída, como pode ser observado na Figura 66.



A)

B)

Figura 65 - Espectros de emissão de fluorescência obtidos a partir das frações solúveis do PPV obtido a -2,1 V (vs. Ag/Ag⁺), em diferentes comprimentos de onda de excitação, dissolvidos em clorofórmio: A) solução diluída e B) solução concentrada.

Pode-se notar na Figura 65 que os espectros de emissão para os três comprimentos de onda de excitação apresentam formas diferentes e um

deslocamento para o vermelho, quanto maior o comprimento de onda de excitação. Entretanto para o mesmo valor de excitação a emissão apresenta mesma forma nas diferentes concentrações estudadas, mas a intensidade de emissão é diferente nas duas concentrações estudadas. Observa-se que o espectro de emissão obtido com excitação em 350 nm é mais estruturado que os demais e apresenta a maior intensidade para soluções diluídas e uma emissão intermediária para soluções concentradas. Já a emissão obtida pela excitação em 450 nm é menos intensa das três. O espectro de emissão obtido com excitação em 400 nm é mais largo, menos estruturado e apresenta uma tendência, com relação à intensidade de emissão, inversa a observada para o espectro obtido a 350 nm. Este comportamento é um forte indício de que deve ocorrer uma forte interação entre as moléculas do PPV fazendo com que haja a formação de agregados, os quais têm a tendência a emitir em comprimentos de ondas maiores que as moléculas isoladas.

A Figura 66 mostra uma comparação dos espectros de emissão obtidos em 350 e 400 nm, na amostra diluída e concentrada da fração solúvel do PPV para uma melhor visualização da discussão anterior.

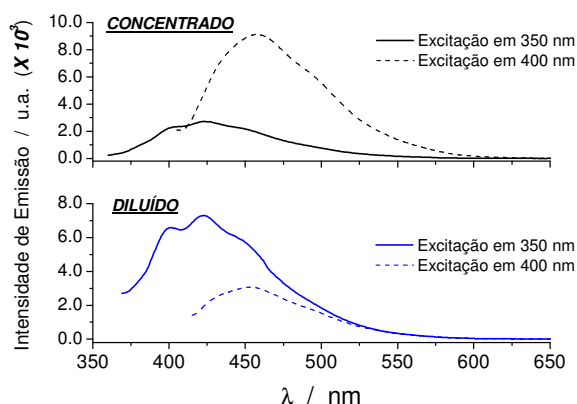


Figura 66 - Espectros de emissão de fluorescência obtidos a partir das frações solúveis do PPV obtido a -2,1 V (vs. Ag/Ag⁺), em diferentes comprimentos de onda de excitação, dissolvidos em clorofórmio: A) solução diluída e B) solução concentrada.

Para tentar melhor caracterizar o comportamento observado para os espectros de emissão, obteve-se espectros de excitação das soluções estudadas em diferentes mantendo a leitura da emissão em diferentes valores de comprimento de onda. A Figura 67 mostra os espectros de excitação obtidos e uma comparação com o espectro de absorção no UV-Visível. Observa-se que, para a solução diluída há duas formas responsáveis pelo espectro de emissão. Uma que responde em comprimento de onda menor (coincidente ao espectro de absorção) que pode ser atribuída as moléculas não associadas e a segunda, que responde em comprimento de onda maior, atribuída à formação de agregados que se formam após a excitação e por este motivo não são identificados nos espectros de absorção.

Quando as mesmas medidas são realizadas na solução mais concentradas observa-se que não há nenhuma participação da espécie isolada no espectro de emissão, seno todo ele devida à presença da espécie agregada. Fato este que indica uma grande tendência de agregação das moléculas do PPV em solução.

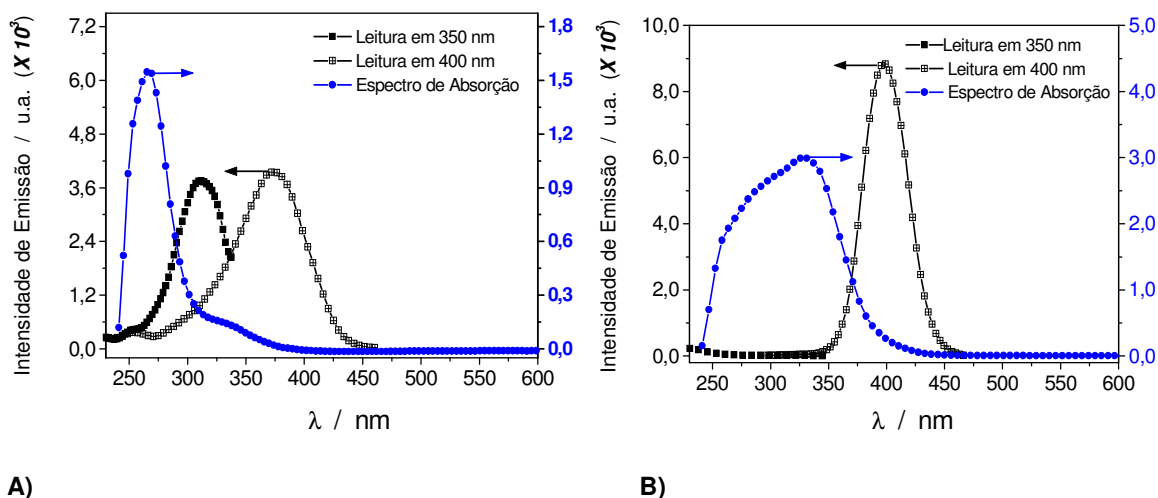
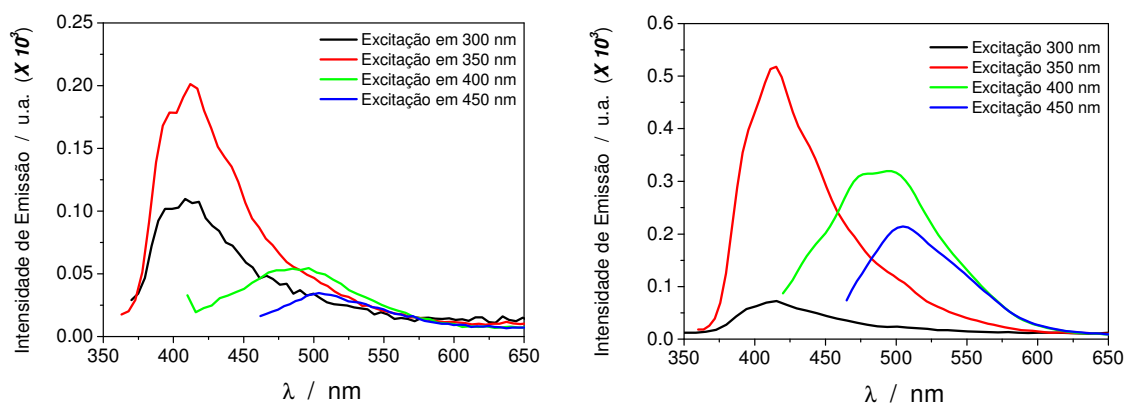


Figura 67 - Espectros de excitação de luminescência obtidos a partir das frações solúveis do PPV obtido a -2,1 V (vs. Ag/Ag⁺), em diferentes comprimentos de onda de emissão, dissolvidos em clorofórmio: A) solução diluída e B) solução concentrada.

Quando estas mesmas medidas são realizadas nas soluções de MB-PPV, nas mesmas condições, podem-se observar duas diferenças marcantes. Os espectros obtidos neste caso são mostrados na Figura 68. Pode-se observar, em primeiro lugar, que a intensidade de emissão é muito menor para o MB-PPV do que para o PPV. Este comportamento era de se esperar devido à presença do átomo de bromo ligado a cadeia polimérica, o qual atua como um forte supressor de fluorescência. Em segundo lugar observa-se que os máximos de emissão para os espectros obtidos com excitação em menores comprimentos de onda estão deslocados para o azul quando comparados com a emissão obtida para o PPV. Devido ao caráter eletronegativo do átomo de bromo ligado ao polímero esperava-se que fosse observado o contrário (emissão do MB-PPV mais deslocada para o vermelho). Entretanto deve-se considerar a grande tendência apresentada pelas moléculas de PPV de se agregarem o que por si só provoca um deslocamento da emissão para o vermelho. Já as moléculas de MB-PPV aparentemente não apresentam uma tendência tão elevada em formarem agregados já que o aumento da concentração do polímero não provocou uma alteração significativa das intensidades de emissão. Esta menor tendência de se agregar pode ser explicada pela presença dos grupos substituintes os quais proporcionam um impedimento estérico à interação entre as moléculas além de fazer com que a cadeia polimérica do MB-PPV seja menos planar.



A)

B)

Figura 68 - Espectros de emissão de fluorescência obtidos a partir das frações solúveis do MB-PPV obtido a -1,7 V (vs. Ag/Ag⁺), em diferentes comprimentos de onda de excitação, dissolvidos em clorofórmio: A) solução diluída e B) solução concentrada.

Realizou-se também as medidas de emissão e excitação de fluorescência para os polímeros MB-PPV e PPV no estado sólido produzindo uma pastilha de KBr das frações insolúveis destes polímeros. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 69. Observa-se nesta figura que o máximo de emissão do MB-PPV no estado sólido ocorre em comprimento de onda cerca de 40 a 50 nm maiores que para o PPV, corroborando com as discussões a cerca dos estados de agregação das moléculas dos polímeros em solução e de acordo com a modificação na estrutura eletrônica que deveria ser proporcionada pela inclusão do átomo de bromo na cadeia polimérica. Isto por que no estado sólido espera-se que o grau de agregação dos dois polímeros seja bastante próximo.

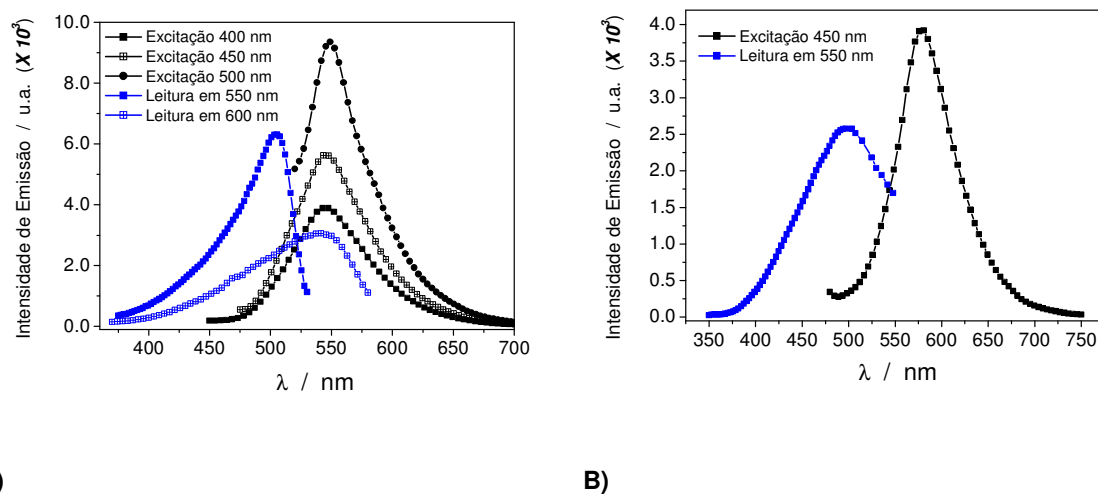


Figura 69 - Espectros de emissão de fluorescência de excitação de luminescência, e em diferentes comprimentos de onda de excitação e de emissão, respectivamente, obtidos a partir das frações insolúveis do: A) PPV obtido a -2,1 V (vs. Ag/Ag⁺), B) do MB-PPV obtido a -1,7 V (vs. Ag/Ag⁺).

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentadas rotas de síntese de compostos que são precursores de polímeros eletroluminescentes. Estes compostos foram desenvolvidos com a finalidade de melhorar as propriedades destes polímeros tais como eficiência quântica e solubilidade.

Inicialmente na primeira rota de síntese escolhida partiu-se do 2,5-dimetilfenol, no qual se tentou primeiro inserir o grupo CN na estrutura deste composto, seguindo-se com uma bromação e como ultima etapa a inserção da cadeia carbônica longa. Porém esta metodologia falhou na etapa de bromação, pois a reatividade do grupo OH do fenol impossibilitava a formação do composto desejado. Todos os compostos sintetizados anteriormente a etapa de bromação foram caracterizados com sucesso, sendo apenas o produto da reação de bromação não pode ser identificado.

Optou-se então para a rota de síntese que tinha como compostos iniciais o 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno e o 1,4-dimetil-2-pentilóxibenzeno. Dentro desta nova estratégia, alguns compostos foram obtidos sendo identificados com sucesso e com pureza considerável, são eles:

- 1-bromodecano;
- 1-bromopentano;
- 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno;
- 1,4-dimetil-2-pentilóxibenzeno;
- 1-decilóxi-4-iodo-2,5-dimetilbenzeno;
- 1-iodo-2,5dimetil-4-pentilóxibenzeno;
- 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.

Entretanto, outros compostos apresentaram impurezas, sendo que a principal dificuldade encontrada ainda se encontra na rota de inclusão dos átomos de bromo nos grupos CH_3 ligados ao anel. Desta forma, os seguintes compostos foram identificados, mas ainda contém impurezas na forma final obtida, são eles:

- 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila;
- 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter;
- 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxi-benzeno;
- 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila;
- 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxi-benzonitrila.

O 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila de acordo com os dados de RMN H^1 acusou a presença de DMF. Os compostos 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter e 1,4-bis(dibromometil)-2-pentilóxi-benzeno com base nos dados de RMN H^1 apresentaram como impureza compostos mono-bromados, que são produtos secundários da reação de bromação. Os compostos 4-(decilóxi)-2,5-bis(dibromometil)benzonitrila e o 2,5-bis(dibromometil)-4-pentilóxi-benzonitrila apresentaram uma maior quantidade em número de impurezas, estes tiveram sinais de RMN H^1 referentes a compostos mono-bromados, DMF e succinimida. Alguns problemas encontrados na etapa de purificação podem estar ligados ao fato dos compostos apresentarem maior solubilidade dificultando assim seu isolamento.

Desta forma é necessário um aprimoramento na etapa de bromação, seja no que se refere aos parâmetros de síntese ou às condições de purificação.

Com relação à preparação do poli(2-metóxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno) (MB-PPV), verificou-se que o processo de redução do composto de partida para a formação do polímero começa a ocorrer em potenciais menos negativos que para o

PPV e mais negativos que para o DCN-PPV, provavelmente devido ao alto valor de eletronegatividade do átomo de bromo ligado ao anel (como o que ocorre com o grupo CN), entretanto como a ação de retirar densidade eletrônica do grupo ciano é mais efetiva e este deslocamento para potenciais menos negativos é mais pronunciado no último caso. Observou-se também, por meio das medidas de cronoamperometria que a formação de filmes do MB-PPV dá indícios de ocorrer por meio de um processo de nucleação e crescimento.

A caracterização espectroscópica indicou que, em comparação aos polímeros de referência, o MB-PPV possui uma solubilidade mais elevada, principalmente em clorofórmio. As medidas de FTIR identificaram o produto final obtido após a eletrólise exaustiva do composto de partida para o MB-PPV como o polímero desejado. Já as medidas de fluorescência da fração solúvel do MB-PPV, não indicaram uma alteração da emissão para valores de comprimento de onda maiores, entretanto esta característica foi atribuída ao fato de que as moléculas de PPV em solução têm uma grande facilidade em interagirem entre si formando agregados que emitem em comprimento de onda menores em relação à molécula isolada. Esta tendência deve-se ao fato de o PPV formar cadeias rígidas e planares. Já nas soluções de MB-PPV, devido à presença de grupos laterais volumosos como o Br e o e o metóxi, existe uma maior dificuldade em haver interações molécula-molécula. Esta interpretação é confirmada pelo espectro de emissão dos polímeros no estado sólido onde a emissão do MB-PPV ocorre em comprimentos de onda cerca de 40 a 50 nm maiores que para o PPV. Isto ocorre já que no estado sólido espera-se que os estados de agregação das moléculas não sejam muito diferentes para os dois polímeros.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M., FUGIHARA, M.C., HÜMMELGEN, I.A., PERES, L.O., GARCIA, J.R., GRUBER, J. and AKCELRUD, L.; Interchain luminescence in poly(acetoxy-*p*-phenylene vinylene). **Journal of luminescence**, 2001(96): p. 219-225.

AOUADA, F. A. **Síntese e Caracterização Óptica, Morfológica e Mecânica de Hidrogéis de Poliacrilamida com Material Eletro-Óptico Confinado: Polímero Condutor e Cristais Líquidos**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

AKCELRUD, L. Electroluminescent Polymers. **Progress in Polymer Science**, 2003. 28(6): p. 865-972.

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.

BISHOP, M., **An Introduction to Chemistry**. 1st edition. Benjamin Cummings, San Francisco-CA USA, 2001.

BORROUGHES, 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.

CAREY, F. A., **Organic Chemistry**, 4^a ed., MacGraw-Hill, 2001.

CHANG H.; LEE, H.; YEH, M.; **Synthesis and characterization of the soluble luminescent poly[2-decyloxy-5-(4'-ethoxyphenyl)-1,4-phenylenevinylene]** Polymer Bulletin, 2006, p. 921-932.

EDGAR, K. J. and FALLING, S.N. **Journal of Organic Chemistry**, v. 55, p. 5287-5291, 1990.

FERNANDES, M.R.; GARCIA, J.R.; SCHULTZ, M.; NART, F.C.; Polaron and Bipolaron Transitions in Doped Poly(-phenylene vinylene) Films. **Thin Solid Films**, v. 474, p. 279-284, 2005.

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.

GARCIA, J.R. *et al.* One-Step Electrochemical synthesis of pure poly(2,5-diciano-*p*-phenylenevinylene) films, **Journal of Solid State Electrochem**, v. 8, p. 122-126, 2004.

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.

GÖKA, A., SARI, B., TALU, M., Synthesis and characterization of conducting substituted polyanilines **Synthetic Metals**, v. 142, p. 41-48, 2004.

GRUBER, J., YOSHIKAWA, E.K.C., BAO, Y., GEISE, H.J., Synthesis of a novel poly(*p*-phenylene-vinylene) derivative and its application in chemiresistive sensors for electronic noses with an unusual response to organic vapours, **E-Polymers**, n. 14, 2004.

GUILLET, J. Polymer Photophysics and Photochemistry – An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules. **Cambridge University Press**, 1985, London UK.

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.

HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. G. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. **Physical Review Letters**, 1965. 14(7): p. 229-231.

KARASZ, F.E, GURGE, R.M., SARKER, A.N., LAHTI, P.M., HU, B., Light Emitting Properties of Fluorine-Substituted Poly(1,4-phenylene vinylenes), **Macromolecules**, v. 30, p. 8286-8292, 1997.

KANG, I.N., HWANG, D.H, SHIM, H.K., Synthesis and electrical properties of halogen substituted PPV derivatives, **Synthetic Metals**, v. 69, p. 547-548, 1995.

KANG, I.N., SHIM, H.K., Electroluminescence of polymer blend composed of carbazole group contained PMA and MEH-PPV, **Chemical Materials**, v. 91, p. 289-291, 1997.

KIM, D.Y.; CHO, H.N. and KIM, C.Y. Blue light emitting polymers. **Progress in Polymer Science** 2000, v. 25, p. 1089-1113.

KOMETANI, T and WATT, D.S. An improved procedure for the iodination of phenols using sodium iodide and tert-butyl hypochlorite, **Journal of Organic Chemistry**, v. 50, p. 5384-5387, 1985.

LEGER, J.M. **Electrochemical Doping and the Optical Properties of Light-Emitting Polymer Materials and Devices**. PhD Dissertation, Santa Cruz, Physics Dpt. – UCLA, 2005.

LOJAS **SONYSTYLE**, Disponível em
<<http://www.sonystyle.com/webapp/wcs/stores/servlet/ProductDisplay?catalogId=10551&storeId=10151&productId=8198552921665327724>>. Acesso em 5.12.2008

MAIA, D. J., PAOLI, M. A., ALVES, O. L., ZARBIN, A. J. G., NEVES, S. **SÍNTESE DE POLÍMEROS CONDUTORES EM MATRIZES SÓLIDAS HOSPEDEIRAS**, Química Nova, 2000. 23(2): p. 204-215.

MC KELLAR, J. F.; ALLEN, N. S., **Photochemistry of Man-made Polymers**. Applied Science Publishers Ltd., London UK, 1979.

ORAZI, O. O *et al*, N-Iodohydantoins. II Iodinations with 1,3-Diiodo-5,5-dimethylhydantoin , **Journal of Organic Chemistry**, v. 29, p. 1101, 1965

PERES, L.O., FERNANDES, M.R., GARCIA, J.R., WANG, S.H, NART, F.C., Synthesis and characterization of chloro and bromo substituted *p*-phenylene vinylene homopolymers and alternating copolymers, **Synthetic Metals**, v. 156, p. 529-536, 2006.

ROOP, R. C., **Studies in Inorganic Chemistry: Luminescence and the solid state**. Elsevier Publishing Company, New York USA, 1991.

SILVERSTEIN, R. M., G.C. Bassler e T.C. Morrill, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5^a Edição, John Wiley & Sons, Singapura, 1991.

SIMAS, E.R. **Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Fotofísicas de um Copolímero Derivado de Quinolina**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia – UFPR, Curitiba, 2005.

SOARES, B. G., SOUZA, N. A., PIRES, D. X., **Química Orgânica - Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos**, 1^a Edição, Editora Guanabara S.A., Rio de Janeiro, 1988, p. 134 - 147.

SUNDAR, N. S., Vibration Spectra of Substituted Toluenes-4-Amino-3-Bromotoluene and 5-amino-2-bromotoluene , **Canadian Journal of Chemistry**, v. 62, p. 2238-2244, 1984.

SUTERL, A. S. **J . Am. Chem. Soc.**, v. 81, p. 161, 1939.

VOGEL, A I, **Química Orgânica, Análise Orgânica Qualitativa**, Vol. 1 LTC 6ª edição – Rio de Janeiro, 1995 p. 77-115.

ZHENG, M, SARKER, A.M., GÜREL, E.E, LAHTI, P.M., KARASZ, F.E., Structure–Property Relationships in Light-Emitting Polymers: Optical, Electrochemical, and Thermal Studies, **Macromolecules**, v. 33, p. 7246 - 7430 (2000).