

**DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

CASSIANA BATISTA DA ROCHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMERO CONJUGADO DO
TIPO DOADOR-ACEITADOR CONTENDO BENZOTIADIAZOL PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2016**

CASSIANA BATISTA DA ROCHA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMERO CONJUGADO DO TIPO DOADOR-ACEITADOR CONTENDO BENZOTIADIAZOL PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Bacharelado em Química Tecnológica, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel.

Orientadora: Prof. Dr^a. Paula Cristina Rodrigues

CURITIBA
2016

CASSIANA BATISTA DA ROCHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMERO CONJUGADO
DO TIPO DOADOR-ACEITADOR CONTENDO BENZOTIADIAZOL
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. CRISTIANE PILISSÃO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro 2 – PROF. DR. LUIZ MARCOS DE LIRA FARIA
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientador – PROF^a. DR^a. PAULA CRISTINA RODRIGUES
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. DANIELLE CAROLINE SCNITZLER

Curitiba, 28 de junho de 2016.

Aos meus queridos irmãos: Alana e Matheus.

AGRADECIMENTOS

Após cinco anos no curso de química, estudando o universo e tudo mais, vou embora com uma mala pesada devido às incontáveis recordações dos dias ensolarados e chuvosos que vivi. Fato que para muitos leigos, esses anos foram baseados no preparo e contemplação de soluções coloridas em diferentes vidrarias. Ou mesmo, dias com emoções e atividades fundamentadas em um roteiro dos episódios da Série Americana *Breaking Bad*. Que estereótipo...

Na verdade, esses anos foram preenchidos com trabalho duro dentro e fora do laboratório, com o também nos finais de semana na minha casa. Sendo que nos dias de tempestades, sempre existiu a esperança dos dias ensolarados e com céu azul. E para enfrentar isso, tive o apoio de pessoas incríveis e maravilhosas ao meu lado, que sempre me ofereceram um guarda - chuva. A essas pessoas serei eternamente grata por tudo que fizeram.

Por fim, gostaria de registrar algumas palavras de gratidão para algumas pessoas que recentemente contribuíram para o meu crescimento pessoal, como também na minha formação acadêmica.

Primeiramente, agradeço aos meus irmãos Alana Batista e Matheus Batista, pelo apoio e amor incondicional. Pessoas que sempre me incentivaram a continuar enfrentando os desafios quase impossíveis no meu cotidiano com mais tranquilidade e divertidamente a medida do possível. E aos meus pais, Tereza e Roberto, por terem me fornecido subsídios para cursar e concluir um curso superior, oportunidade que outros entes da minha família não tiveram.

A professora Paula, pela oportunidade que me ofereceu para realizar um projeto de iniciação científica e orientação desse trabalho de conclusão de curso. Em especial, agradeço pela orientação, aprendizado, confiança e paciência durante esses anos de convivência.

A Professora Cristiane Pilissao e o Professor Luiz Marcos De Lira Faria, que aceitaram compor a banca de avaliação do presente trabalho, contribuindo com seus questionamentos e ensinamentos pertinentes.

Agradeço com muito carinho aos amigos que fiz durante a minha trajetória acadêmica na UTFPR: Luanne Monteiro, Pamella Kunzendorff, Luiz Schroeder, Rhaisa Carneiro, Jessika Perancetta, Priscilla Lopes, Ana Roberta Soares, Jaqueline Volpe, Michael Brandon. Literalmente, são amigos para toda vida e

preenchem um espaço especial nessa mala de diferentes modos, como por meio das risadas, conversas, abraços, as frases de impactos e apelidos. Tenho certeza que em um futuro próximo iremos nos reencontrar, para lembrar e recontar as aventuras que vivemos.

E também as minhas amigas: Teika Carlson, Mirelle Giri e Rosa Waters. Pelos momentos divertidos e enriquecimento cultural adquirido nos últimos meses.

Ao fechar essa mala, tenho a real percepção das transformações (químicas, físicas, e psicológicas) que ocorreram comigo durante esses 5 anos, como também da responsabilidade em minha profissão e os desafios a serem enfrentados nesses dias difíceis. É certo que terei ainda muitas dúvidas e que tempos de grandes tempestades virão, mas seguirei confiante para atingir os meus objetivos ao viver cada dia intensamente.

É um fato importante, e conhecido por todos, que as coisas nem sempre são o que parecem ser. Por exemplo, no planeta Terra os homens sempre se consideravam mais inteligentes que os golfinhos, porque haviam criado tanta coisa – a roda, Nova York, as guerras, etc. -, enquanto os golfinhos só sabiam nadar e se divertir. Porém, os golfinhos, por sua vez, sempre se acharam muito mais inteligentes que os homens – exatamente pelos mesmos motivos.
(Douglas Adams - O guia do mochileiro das galáxias)

RESUMO

ROCHA, Cassiana B. da; Síntese e caracterização de copolímero conjugado do tipo doador-aceitador contendo benzotiadiazol para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. 2016. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Química, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

A pesquisa e desenvolvimento de novos materiais é impulsionada pela busca por novas tecnologias aplicadas em diferentes áreas, como na eletrônica orgânica, onde a síntese de diferentes estruturas poliméricas conjugadas são desejadas para a confecção de dispositivos optoeletrônicos. Dentro dos polímeros conjugados, os copolímeros do tipo doador-aceitador apresentam vantagens quanto à correlação direta entre a propriedade desejada (como emissão de luz em um determinado comprimento de onda, posição dos níveis HOMO-LUMO, entre outras) com a sua estrutura química. A arquitetura molecular deste tipo de copolímero é baseada no encadeamento de unidades repetitivas doadoras (D) e aceitadoras (A) de elétrons. Nesse trabalho, o copolímero poli[9,9- bis(3'-(tert-butilpropanoato))fluoreno-co-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)] – (PFeBT) foi sintetizado através da rota de Suzuki e caracterizados por diferentes técnicas para avaliação das características estruturais e fotofísicas, como a espectroscopia de infravermelho (IR), ressonância magnética nuclear (RMN ^1H), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e espectroscopia de emissão. As propriedades estruturais permitiram a elucidação da estrutura química do copolímero e intermediários sintetizados e o estudo das propriedades fotofísicas possibilitou a avaliação de processos de transferência interna de carga entre as unidades repetitivas (D-A) do copolímero. Pela análise de GPC foi determinada elevado de M_n de $3,578.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ e PI de 9,825 que é justificável em relação a formação de filmes autossustentáveis do material polimérico. E o espectro de absorção do copolímero em solução de clorofórmio apresentou duas bandas características, relacionadas à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos estados $S_0 \rightarrow S_4$ ($\lambda_{\text{abs}} = 321 \text{ nm}$) e à transição $S_0 \rightarrow S_1$ ($\lambda_{\text{abs}} = 450 \text{ nm}$), relacionada com o processo de transferência interna de carga (ICT) entre o doador e aceitador. Quando se analisa as propriedades emissivas do material observa-se somente uma emissão, localizada em 532 nm, independentemente se o material é excitado no comprimento de onda relativo às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e/ou ICT.

Palavras-chaves: Copolímero Doador-Aceitador. Polifluoreno. Benzotiadiazol.

ABSTRACT

ROCHA, Cassiana B. da; Synthesis and characterization of conjugated polymer donor-acceptor type containing benzothiadiazole for use in optoelectronic devices. 2016. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Química, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

The research and development of new materials is advanced by the search for new technologies applied in different areas, such as organic electronics, where the syntheses of different conjugated polymer structures are desired for making optoelectronic devices. Within the conjugated polymers, copolymers of donor-acceptor type have advantages such as the direct correlation between the desired properties (such as light emission at a particular wavelength position of the HOMO-LUMO levels, etc.) due to their chemical structure. The molecular architecture of this type of copolymer is based on chaining of donor repeating units (D) and acceptor (A) of electrons. In this work, poly[9,9-bis(3'-(tert-butyl propanoate))fluorene-co-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole) - (PFeBT) was synthesized by the Suzuki route and characterized by different techniques to assess the structural and photophysical characteristics such as infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectroscopy, absorption in the ultraviolet - visible region, and emission spectroscopy. The structural properties enabled the elucidation of the chemical structure of the polymer and the intermediates synthesized. The photophysical properties facilitated the evaluation of the internal transfer process load among the repeating units (D - A) polymer. The study results demonstrate the application of the concept of molecular engineering for the purpose of obtaining a material with properties synthetically designed and defined by their chemical composition. The copolymer of the absorption spectrum in chloroform solution showed two bands characteristics, related to the transition $\pi \rightarrow \pi^*$ states $S_0 \rightarrow S_4$ ($\lambda_{\text{abs}} = 321 \text{ nm}$) and the transition $S_0 \rightarrow S_1$ ($\lambda_{\text{abs}} = 450 \text{ nm}$), related to the process charge of internal transfer (ICT) between the donor and acceptor. When analyzing the emissive material properties is observed only an emission located at 532 nm, regardless of whether the material is excited at a wavelength on the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions and / or ICT.

Keywords: Copolymer Donor-Acceptor. Polyfluorene. Benzothiadiazole.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura química do copolímero sintetizado e caracterizado no trabalho.	14
Figura 2 - Representação das estruturas moleculares de alguns polímeros semicondutores de diferentes gerações.	17
Figura 3 - Diagrama dos orbitais moleculares do poliacetileno.	18
Figura 4 - Formação das bandas de valência e condução do politiofeno a partir dos níveis discretos de energia dos oligômeros.	19
Figura 5 - Copolímeros doador-aceitador: a) Representação esquemática da estrutura de um copolímero doador-aceitador perfeitamente alternado; b) Interação dos orbitais moleculares da unidade doadora e aceitadora do copolímero D-A; c) Exemplos de unidades doadoras e aceitadoras.	20
Figura 6 - Correlação entre a propriedade óptica e a estrutura do polímero.	21
Figura 7 - Efeito do π -stacking.	22
Figura 8 - Diagrama de Jablonsky.	23
Figura 9 - Reação de acoplamento de carbono pela reação de Suzuki. a) Ciclo catalítico da reação de Suzuki; b) Reação geral do acoplamento de Suzuki para a síntese de copolímeros derivados do fluoreno.	25
Figura 10 - Rota sintética utilizada para sintetizar o copolímero PFeBT.	29
Figura 11 - Representação esquemática do mecanismo de alquilação do dibromo-fluoreno.	33
Figura 12 - Espectro de RMN de ^1H do composto M01.	34
Figura 13 - Representação esquemática do mecanismo do ciclo catalítico de Suzuki modificado para a síntese do M02.	36
Figura 14 - Espectro de RMN de ^1H do composto M02.	37
Figura 15 - Representação esquemática do ciclo de Suzuki do inicial de polimerização do PFeBT: Ln são os ligantes PPh_3 do catalisador.	38
Figura 16 - Representação da estrutura química perfeitamente alternada do copolímero PFeBT.	39
Figura 17 - Espectro de RMN de ^1H do polímero PFeBT.	40
Figura 18 - Espectro de IR do polímero PFeBT em pastilha de KBr.	41
Figura 19 - a) Espectro da absorção e fluorescência do polímero PFeBT e b) Diagrama de Jablonsky simplificado para o PFeBT.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Deslocamentos químicos e integração dos sinais do RMN ^1H do composto M01.	34
Tabela 2 - Deslocamentos químicos e integração de sinais do RMN ^1H do composto M02.	37
Tabela 3 - Deslocamentos químicos e integração de sinais do RMN ^1H do copolímero PFeBT.	41
Tabela 4 - Atribuição das bandas de infravermelho identificadas para o polímero PFeBT.	42

LISTA DE SIGLAS

BC	Banda de condução
BT	Benzotiadiazol
BV	Banda de valência
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CDCl ₃	Clorofórmio Deuterado
D-A	Doador-aceitador
DMF	Dimetilformamida
DQ	Departamento de Química
GPC	Gel Permeation Chromatography – Cromatografia de Permeação em Gel
HOMO	High Occupied Molecular Orbital – Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
IC	Internal Conversion – Conversão Interna
ICT	Internal Charge Transfer – Transferência Interna de Carga
IFSC/SP	Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo
ISC	Intersystem Crossing – Conversão Intersistemas
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital – Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
K ₂ CO ₃	Carbonato de potássio
KOAc	Acetato de potássio
M01	2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butil propanoato))fluoreno
M02	2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil propanoato)) fluoreno
MEH-PPV	Poli[2-metóxi-5-(2-etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno]
M _n	Massa molar numérica média
M _w	Massa molar ponderal média
NaOH	Hidróxido de sódio
OLEDs	Organic light-emitting diodes – Diodo Orgânico Emissor de Luz
PFO	Poli(9,9-dioctilfluoreno)
PF8BT	Poli(9,9-di-n-octil-fluoreno-alt-benzotiadiazol)
F8T2	Poli(9,9-dioctilfluoreno-bitiofeno)
Pd(dppf)Cl ₂	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II)
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)
PFeBT	Poli[9,9-bis(3'-(tert-butil propanoato))fluoreno-co-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)]
PPP	Poli(p-fenileno)
PPV	Poli(p-fenileno vinileno)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
THF	Tetraidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Espectroscopia de Ultravioleta/Visível
UFPR	Universidade Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	JUSTIFICATIVA	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1	POLÍMEROS CONJUGADOS.....	16
3.1.1	Copolímeros doador-aceitador	19
3.2	PROCESSOS FOTOFÍSICOS	22
3.3	SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS (D-A).....	24
3.3.1	Rota de Suzuki	24
4	OBJETIVOS	27
4.1	OBJETIVO GERAL	27
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
5	METODOLOGIA	28
5.1	REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	28
5.2	ROTA SINTÉTICA DO COPOLÍMERO PFEFT	29
5.2.1	Síntese do 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butilpropanoato))fluoreno (M01)	30
5.2.2	Síntese do 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil propanoato)) fluoreno (M02)	30
5.2.3	Síntese do copolímero PFeBT	31
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
6.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO M01	32
6.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO M02	35
6.3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO PFEFT	37
6.3.1	Síntese e caracterização estrutural	37
6.3.2	Caracterização fotofísica	42
7	CONCLUSÃO	45
8	REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros aplicados em dispositivos optoeletrônicos são o resultado obtido ao longo de anos de investimentos em áreas de pesquisa e tecnologia, por parte de universidades e indústrias, para desenvolvimento de novos materiais. Nesse contexto, a área de eletrônica orgânica contribui com a elaboração de novos materiais poliméricos conjugados que exibem potencial para serem aplicados na confecção de sistemas fotovoltaicos e dispositivos emissores de luz^{1,2}. Logo, a versatilidade de aplicações e relevância dessas tecnologias propicia grande interesse da academia e da indústria nessa área para a geração de produtos tecnologicamente avançados².

Dentre os materiais desenvolvidos na área de eletrônica orgânica, estão os polímeros conjugados do tipo doador-aceitador (D-A). Tais materiais são planejados e sintetizados para que suas cadeias poliméricas sejam constituídas de segmentos alternados doadores (D) e aceptadores (A) de elétrons, que permitem a modulação e o controle das propriedades físico-químicas do material a ser sintetizado³. Um dos parâmetros que permite a modulação dessas propriedades é o controle da diferença dos níveis de energia (HOMO e LUMO) do material polimérico, regulado de acordo com a arquitetura molecular (estrutura química) e encadeamento das unidades (D) e (A)^{4,5}.

Assim, os estudos envolvendo a arquitetura, síntese e caracterização de polímeros D-A são relevantes para a obtenção de propriedades estruturais e fotofísicas, como absorção e emissão de luz na região do visível, tais estudos permitiram a análise crítica dos resultados baseados no desempenho da propriedade do material para a aplicação desejada^{3,6}. Baseado nessas considerações, este trabalho teve como propósito a síntese de um copolímero poli[9,9-bis(3'-(tert-butilpropanoato))fluoreno-co-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)] – (PFeBT), derivado do fluoreno do tipo doador-aceitador contendo benzotiadiazol e a caracterização das propriedades estruturais e fotofísicas do material polimérico sintetizado, cuja representação da estrutura química está apresentada na Figura 1.

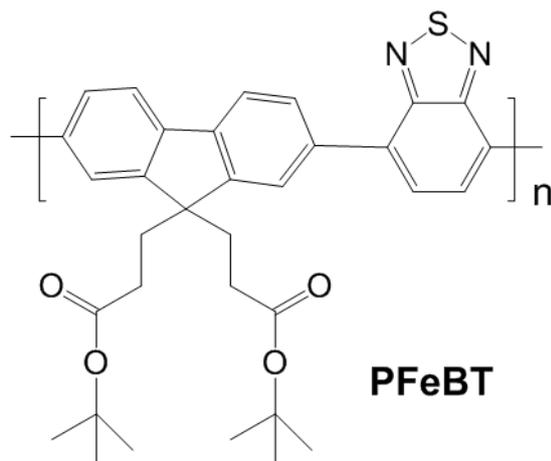


Figura 1 - Representação da estrutura química do copolímero sintetizado e caracterizado no trabalho.

2 JUSTIFICATIVA

Os polifluorenos pertencem a uma classe de polímeros emergentes com aplicações em dispositivos optoeletrônicos, que exibem propriedades ópticas de interesse para essa aplicação, como a luminescência. Essa classe é composta por polímeros conjugados constituídos por uma bifenila unida por um carbono sp^3 , como unidade repetitiva. Uma das estruturas poliméricas mais simples dessa classe é a do homopolímero poli(9,9-dioctilfluoreno) (PFO) que apresenta, como unidade repetitiva, uma bifenila dialquilada na posição C-9⁵, que exhibe propriedades eletroluminescentes, como emissão de luz no comprimento de onda do azul⁷, e resultados na literatura que indicam a aplicabilidade do material como camada emissora de luz em LEDs^{5,7}.

Contudo, a aplicação do conceito da arquitetura de copolímero doador-aceitador, utilizando o fluoreno como unidade doadora em elétrons, permite a elaboração de polímeros com propriedades controladas, como a emissão de luz, que poderá depender das características químicas da unidade aceitadora de elétrons escolhida. Essa vantagem de correlacionar à propriedade de interesse com a estrutura proporcionou a criação de diferentes arquiteturas dos derivados dos polifluorenos que emitem uma diversidade de cores, além do azul emitido pelo PFO^{7,8}. Nesse contexto, o copolímero poli(9,9-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol) (PF8BT)^{7,9} e seus derivados apresentam estruturas poliméricas emergentes com grande potencial para aplicação em dispositivos optoeletrônicos e com trabalhos consolidados na literatura¹⁰⁻¹².

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

Polímeros são macromoléculas formadas de unidades repetitivas, denominadas de meros, os quais são obtidos de matérias-primas de origem natural ou sintética, como a borracha natural que é originada do látex da seringueira e o polietileno, o qual é resultante de uma síntese química a partir de derivados do petróleo. Esses materiais são caracterizados pela baixa condutividade elétrica e térmica e por isso são classificados como isolantes. A aplicação dos materiais poliméricos é diversificada, como por exemplo, na composição de embalagens de alimentos, componentes de carros, fibras para roupas, etc¹³.

Contudo, Shirakawa, Heeger e MacDiarmid compartilharam com a comunidade científica, na década 70, a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno dopado, o qual apresentava condutividade elétrica semelhante com a dos metais. Essa intrigante propriedade elétrica obtida para o polímero foi devidamente estudada e comprovada pelos cientistas, que devido a relevância do trabalho foram agraciados com o prêmio Nobel de Química em 2000¹⁴. Esses materiais poliméricos foram denominados de polímeros semicondutores ou polímeros conjugados, pois possuem uma estrutura química formada de ligações simples e duplas alternadas entre os átomos de carbono ao longo da cadeia polimérica¹.

A possibilidade de obter um material com as propriedades de um metal foi um marco na química que proporcionou o surgimento de um novo rumo na ciência dos materiais poliméricos, apresentando uma enorme importância para a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais. A partir de então foram desenvolvidos e sintetizados diversos polímeros conjugados com arquiteturas químicas e propriedades diferenciadas, os quais foram classificados por gerações¹⁴. O poliacetileno é um clássico exemplo de polímero de primeira geração, apresentando uma estrutura linear e propriedades condutoras quando dopado. Na segunda geração são incluídos os polímeros com grupos aromáticos contendo heteroátomos e segmentos derivados do acetileno na estrutura polimérica, como os poli(p-fenileno)

(PPP), e o MEH-PPV (Poli[2-metóxi-5-(2-etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno]). Tendo como base essas estruturas é possível obter derivados com a adição de cadeias laterais ou também através da fusão de anéis aromáticos, como por exemplo, através da união de suas fenilas do PPP através de uma ligação sp^3 , obtendo a unidade dos polifluorenos (PFO)¹⁴, como apresentado na Figura 2. Por fim, os polímeros de terceira geração, os quais apresentam segmentos doadores e aceptadores de elétrons, denominados desta forma de copolímero doador-aceitador (seção 3.1.1), como o F8T2.

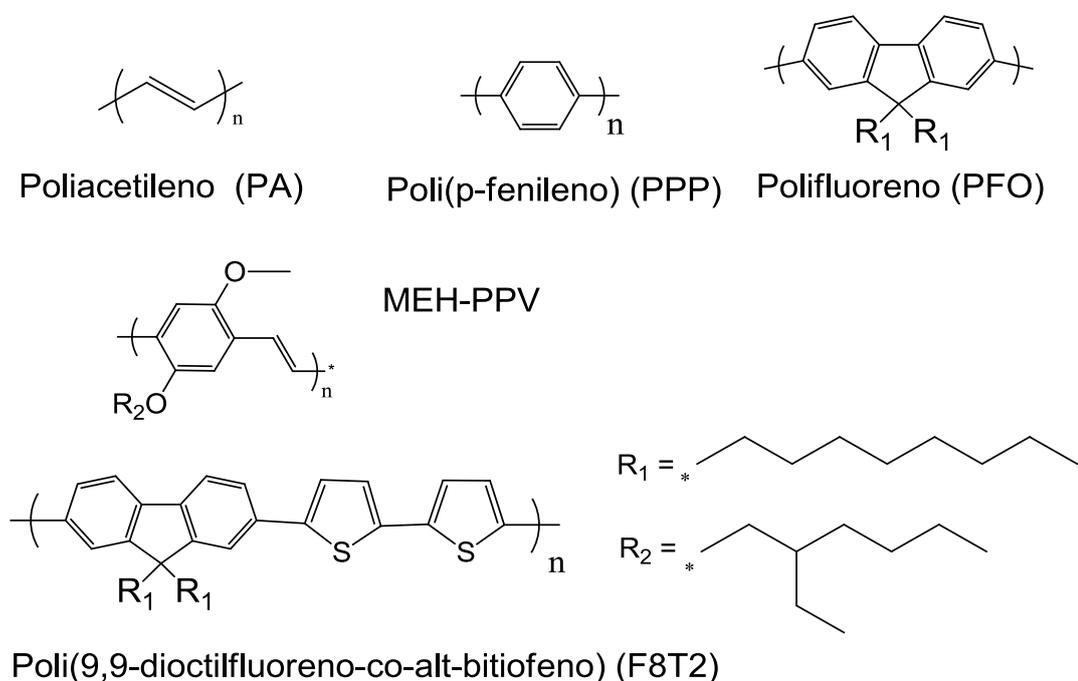


Figura 2 - Representação das estruturas moleculares de alguns polímeros semicondutores de diferentes gerações.

Fonte: Adaptado¹⁴.

Com respeito à estrutura química dos polímeros conjugados observa-se como elemento majoritário o átomo de carbono, que pode apresentar hibridizações do tipo sp^3 e sp^2 , tendo a hibridização sp^2 como predominante. Com a hibridização sp^2 , os átomos de carbono formam ligações sigma (σ) e pi (π) ao longo da cadeia polimérica. A ligação π é resultado da sobreposição lateral dos orbitais híbridos p, perpendiculares ao plano da ligação σ , formando orbitais π (ligante) e π^* (antiligante)¹⁵, que pode ser exemplificada pelo diagrama dos orbitais moleculares

da unidade repetitiva do poliacetileno¹⁴, conforme apresentada na Figura 3. O mero do poliacetileno apresenta os átomos de carbonos (C_1 e C_2) com hibridização sp^2 , a possibilita explicar a formação de três ligações químicas para cada um dos átomos, uma ligação σ e duas ligações π .

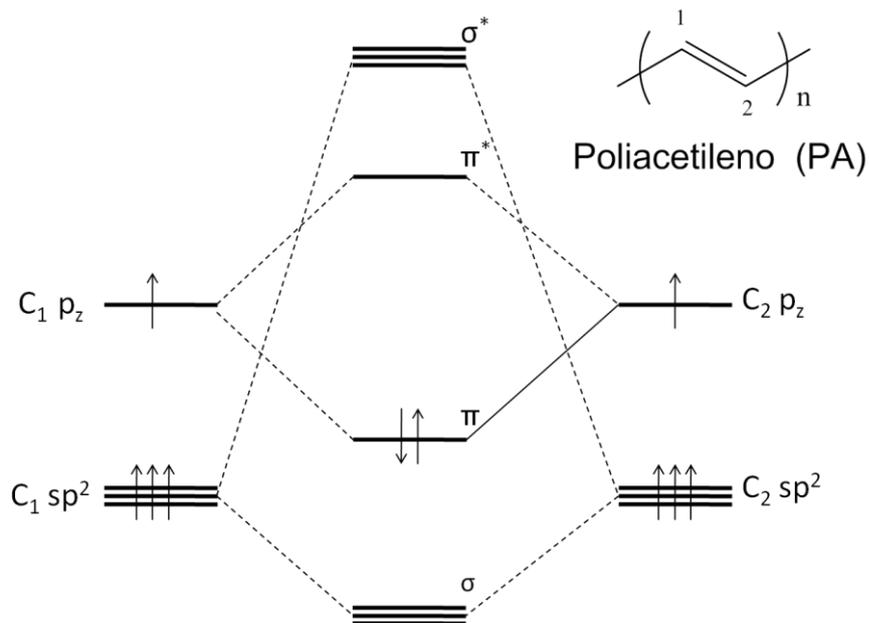


Figura 3 - Diagrama dos orbitais moleculares do poliacetileno.
Fonte: Adaptado¹⁵.

Em um polímero conjugado, quanto maior o número de unidades repetitivas, maior a interação dos orbitais π e π^* , que proporciona a formação de níveis discretos de energia denominados banda. Isso ocorre devido a sobreposição dos orbitais moleculares das unidades repetitivas, as quais a sobreposição dos orbitais π leva a formação da banda de valência (BV) e a sobreposição dos orbitais π^* leva a formação da banda de condução (BC). Sendo que a diferença de energia entre a BV e a BC é denominada banda proibida, ou “gap” (E_g)^{3,14}. Este comportamento pode ser observado na Figura 4, na qual o aumento das unidades repetitivas na cadeia polimérica do politiofeno leva a formação de bandas de energia³. E o valor do “gap” é controlado pela estrutura química das unidades repetitivas do polímero (como por exemplo, benzeno, pirrol, fluoreno) e pelo comprimento de conjugação efetiva. Além disso, quanto maior o comprimento de conjugação do longo da cadeia polimérica menor será a diferença energética entre o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*, em uma tradução livre “orbital molecular ocupado de maior energia”) e o

LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, em uma tradução livre “orbital molecular ocupado de menor energia”)^{3,6}. Entretanto, a partir de certo número de unidades repetitivas o valor do “gap” permanece constante, pois mesmo com o aumento da cadeia polimérica o valor do “gap” permanece inalterado (Figura 4). Assim é denominado de comprimento de conjugação efetiva o número de unidades repetitivas apresentadas por um polímero para que o valor do gap do polímero permaneça constante³.

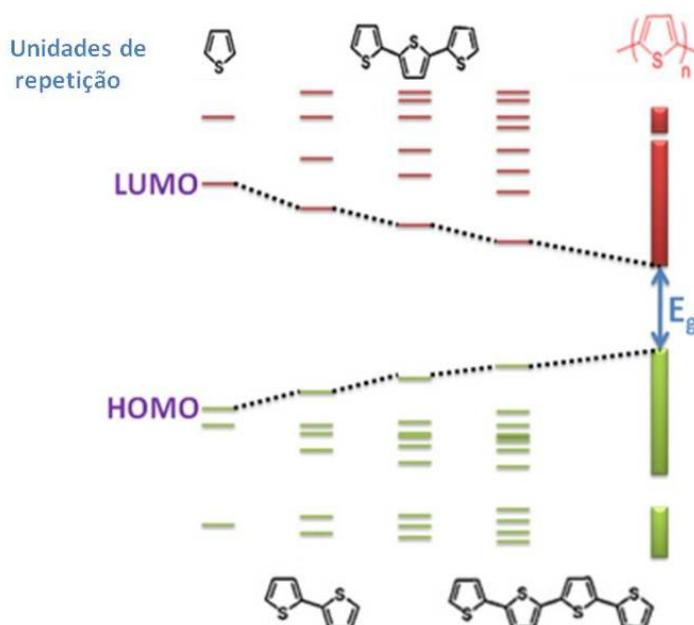


Figura 4 - Formação das bandas de valência e condução do politiofeno a partir dos níveis discretos de energia dos oligômeros.
Fonte: Adaptado³.

3.1.1 Copolímeros doador-aceitador

Em 1993, foi desenvolvida uma proposta para configuração e síntese de estruturas poliméricas que apresentam segmentos (unidades) doadores, ricos em elétrons, e aceptores, deficientes em elétrons. Tais estruturas foram denominadas de polímeros doadores - aceptores (D-A)¹⁶, conforme exemplo da configuração estrutural do copolímero apresentada na Figura 5a. Esse artifício propiciou um

melhor controle dos níveis energéticos do material e modulação das propriedades de interesse.

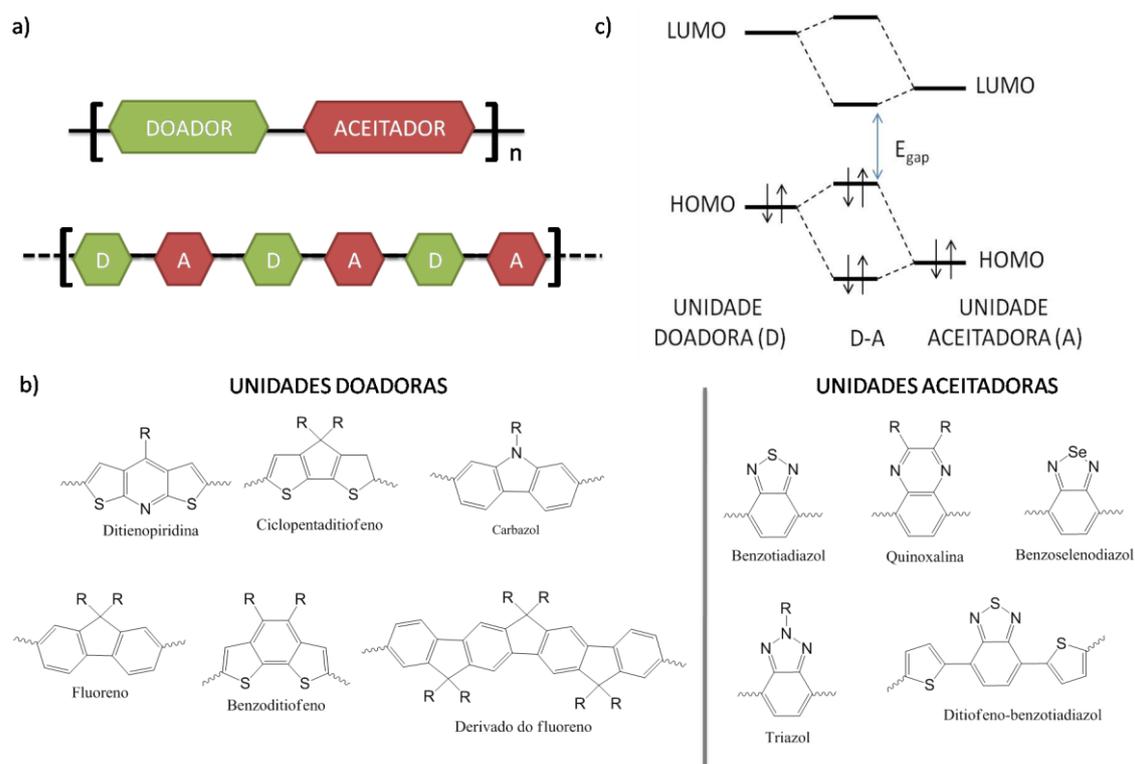


Figura 5 - Copolímeros doador-aceitador: a) Representação esquemática da estrutura de um copolímero doador-aceitador perfeitamente alternado; b) Interação dos orbitais moleculares da unidade doadora e aceitadora do copolímero D-A; c) Exemplos de unidades doadoras e aceitadoras.

Fonte: Adaptado b)³; c)^{4,17}.

As moléculas correspondentes das unidades doadoras e aceitadoras apresentam diferenças de eletroafinidade (Figura 5b), devido a diferença de carga parcial entre elas. O segmento doador apresenta carga parcial positiva devido a estrutura química conjugada que formar um sistema rico de elétrons⁴. E as unidades aceitadoras são estruturas com carga parcial negativa, devido serem compostas predominantemente por átomos eletronegativos com pares de elétrons livres⁴. E quando esses segmentos são encadeados de forma alternada no polímero (Figura 6a) ocorre à redução da diferença energética entre o HOMO e do LUMO dessas unidades, que é evidenciada quando é comparado o gap do polímero com o gap das unidades individualmente. Essa redução energética é proporcionado pelo efeito da conjugação efetiva, conforme a Figura 5c. Esta diminuição de energia ocorre por

meio do processo de transferência interna de carga (ICT), que na arquitetura de um polímero ideal resulta da combinação de unidades doadoras fracas com aceptores fortes alternadas ao longo da estrutura química do material⁶. Assim o polímero obtido apresenta características advindas de ambas às unidades, sendo o HOMO do polímero semelhante ao HOMO da unidade doadora e o LUMO do polímero semelhante ao LUMO da unidade aceitadora³, conforme a Figura 5c.

A fotoluminescência e a eletroluminescência são propriedades moduláveis para esses copolímeros, pois de acordo com a arquitetura da estrutura polimérica será obtida a emissão de luz em um determinado comprimento de onda. Por exemplo, na classe dos polifluorenos, onde o homopolímero apresenta emissão no azul, é possível variar o comprimento de onda de emissão através da ligação de uma unidade deficiente em elétrons ao fluoreno, conforme apresentado na Figura 6. As unidades de benzotiadiazol (BT) e benzoselenofeno (Se) proporcionam a diversidade de comprimentos de onda de emissão para a classe dos fluorenos⁶.

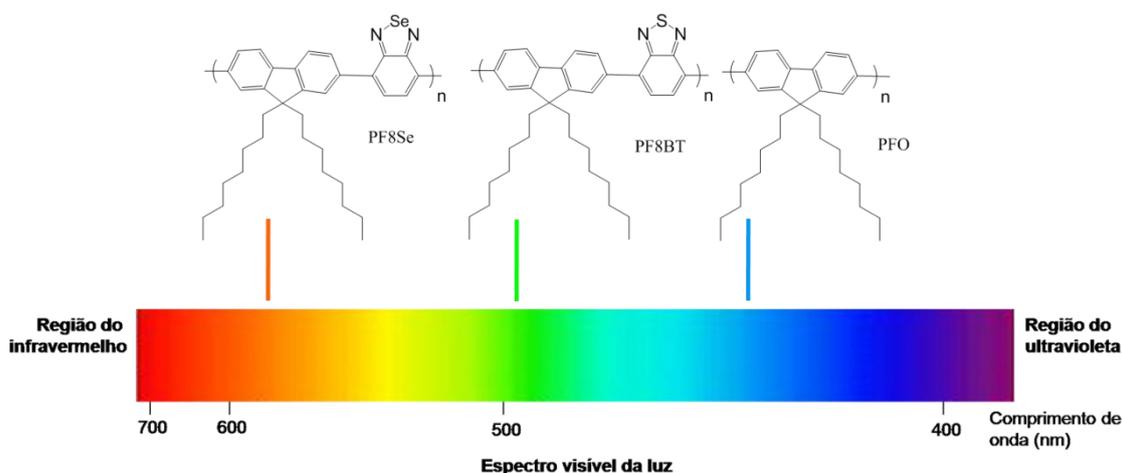


Figura 6 - Correlação entre a propriedade óptica e a estrutura do polímero.
 Fonte: Adaptado¹⁸⁻²⁰.

Os processos de transferência interna de carga (ICT) permitem ao polímero absorver fótons em comprimentos de onda na região do visível, pois a densidade de carga do polímero permanece deslocalizada ao longo de toda a cadeia polimérica e no estado excitado, a densidade de carga permanece localizada na unidade aceitadora de elétrons. Assim, a configuração das unidades, doadoras e

aceitadoras, influencia diretamente nos espectros de absorção / emissão e no “gap”, como também em um coeficiente de absorção elevado²¹. Contudo alguns fatores podem interferir na ICT, como a planaridade, o fenômeno de “ π -stacking” (Figura 7) e os impedimentos estéricos. A planaridade facilita a interação dos orbitais moleculares das unidades doadoras e aceitadoras, favorecendo a ICT. Também, o transporte de carga através da cadeia polimérica (transporte intracadeia) é facilitado pelo aumento da planaridade entre anéis adjacentes, enquanto que o transporte entre diferentes cadeias (transporte intercadeia) é facilitado pelo empilhamento π . Em contrapartida, os impedimentos estéricos propiciam o afastamento das estruturas poliméricas e conseqüentemente dificultam na mobilidade de carga que seria favorecida pelo π -stacking³.

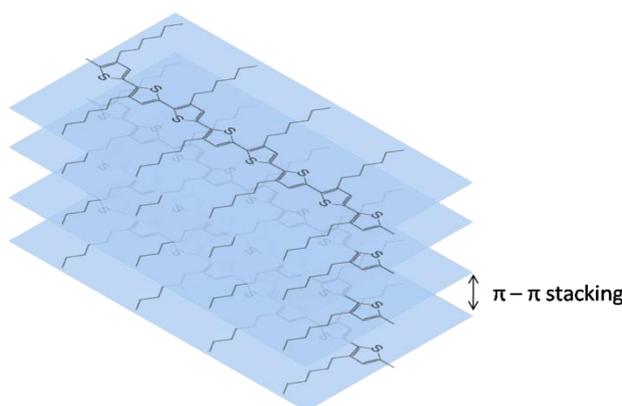


Figura 7 - Efeito do π -stacking.
Fonte: Adaptado³.

3.2 PROCESSOS FOTOFÍSICOS

Quando uma molécula orgânica interage com a energia eletromagnética, a mesma pode dissipá-la por meio de diferentes processos fotofísicos, que dentre eles pode-se citar: os processos radiativos e não radiativos e a transferência de carga. O Diagrama de Jablonsky, apresentado na Figura 8, representa as formas como ocorrem os processos fotofísicos após a molécula ser excitada devido a absorção de uma quantidade de energia²².

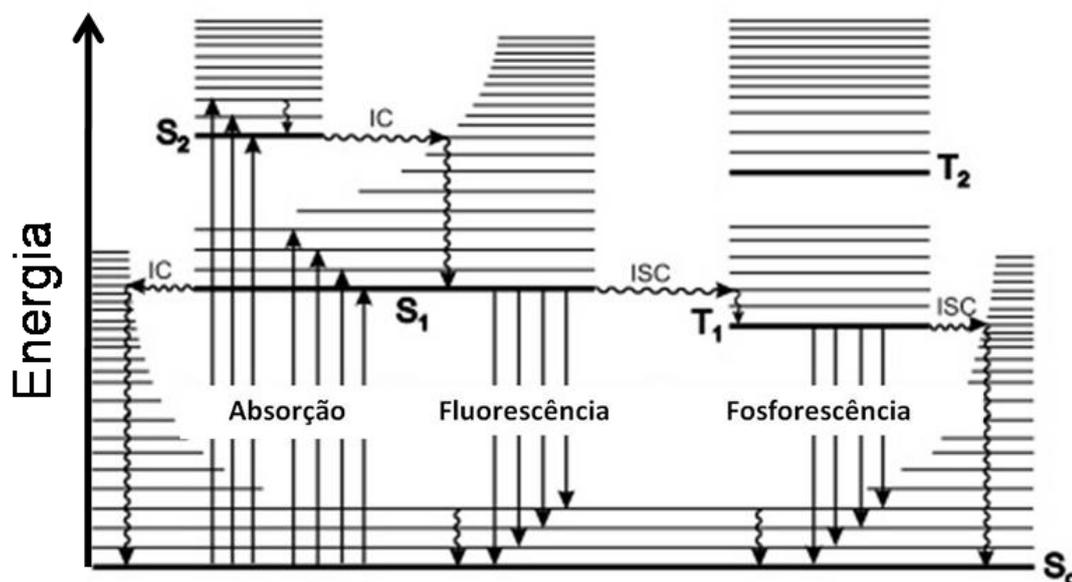


Figura 8 - Diagrama de Jablonsky.
Fonte: Adaptado²².

Os processos radiativos ocorrem quando a molécula excitada eletronicamente dissipa energia pela emissão de radiação, sendo esse fenômeno denominado de luminescência. Os dois processos de luminescência são: fluorescência e fosforescência^{22,23}, que são diferenciados quanto ao tempo e multiplicidade dos estados envolvidos na transição eletrônica.

Dentre esses dois processos de luminescência, a fluorescência é o processo fotofísico mais rápido na ordem de 10^{-9} s e a transição eletrônica ocorre em estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. Assim, os elétrons do estado fundamental são excitados para o primeiro estado excitado, mas quando ocorre o decaimento desses elétrons é emitida luz devido a transição eletrônica ocorre do estado singlete excitado para o estado singlete fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$). E fosforescência é um processo fotofísico, cujo decaimento do elétron ocorre na ordem de aproximadamente 1 s, que é mais lento quando comparado com a fluorescência. Nesse processo o decaimento dos elétrons ocorre entre estados de diferente multiplicidade de spin, ou seja, a transição ocorre do estado tripleto para o estado singlete fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$)^{22,23}.

Os processos não radiativos ocorrem entre diferentes estados eletrônicos e são influenciados pela vibração molecular, como os processos de conversão interna

(IC) e conversão intersistemas (ISC). A conversão interna ocorre devido ao processo de relaxação vibracional que permite o decaimento dos elétrons em estados de maior energia para um estado eletrônico de menor energia sem a emissão de fóton. Essa transição ocorre entre estados de mesma multiplicidade, como $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ e $T_3 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$. Para os polímeros, a IC é observada em casos no qual o polímero apresenta duas bandas de absorção e uma banda de emissão, onde pode-se concluir que uma das transições de absorção apresentou um decaimento energético, sendo a energia dissipada de forma não radiativa. Já a conversão intersistemas ocorre por causa do decaimento do elétron do estado singleto excitado para o estado tripleto de menor energia ($S_1 \rightarrow T_1$), sucedendo a perda de energia por vibração^{22,23}.

3.3 SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS (D-A)

3.3.1 Rota de Suzuki

As reações envolvendo as reações carbono-carbono possibilitaram o desenvolvimento de diversas áreas, como a farmacêutica e a eletrônica. Algumas reações que envolvem o acoplamento carbono-carbono são a reação de Stille, Suzuki, Heck. Os pesquisadores responsáveis pelos estudos dessas reações foram agraciados pelo Prêmio Nobel de Química de 2000²⁴ devido à importância científica e tecnológica que a aplicação dessa reação proporcionou para o desenvolvimento da ciência.

As rotas sintéticas aplicadas para a síntese de polímeros conjugados doador-aceitador são baseadas na formação de ligações do tipo carbono-carbono (C-C) durante a reação de polimerização. Dentre as rotas sintéticas mais empregadas na polimerização desses polímeros, o acoplamento de Suzuki, cuja reação é um acoplamento cruzado entre um grupo aromático (R) dibromado com outro grupo aromático (R') diborônico^{21,24,25}, conforme esquematizado na Figura 9a é a mais utilizada.

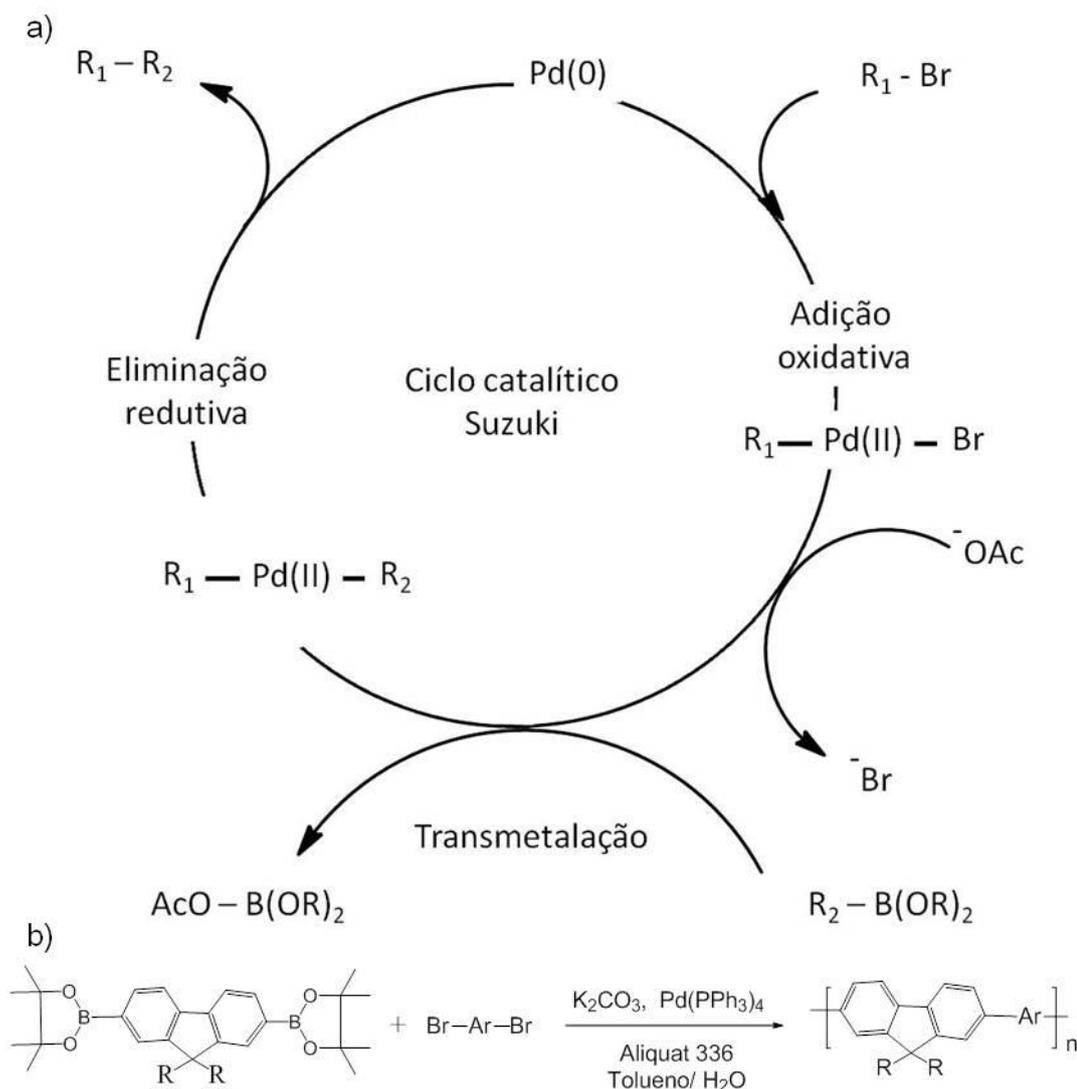


Figura 9 - Reação de acoplamento de carbono pela reação de Suzuki. a) Ciclo catalítico da reação de Suzuki; b) Reação geral do acoplamento de Suzuki para a síntese de copolímeros derivados do fluoreno.
 Fonte: Adaptado a)²⁵; b)²¹.

Na síntese dos copolímeros derivados do fluoreno perfeitamente alternado com uma unidade aceitadora de elétrons, a polimerização ocorre por meio do acoplamento de Suzuki entre monômeros de arilas dibromadas e diboronadas, conforme apresentado na Figura 9b. O catalisador típico da reação é um organometálico como o $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, onde durante a reação o número de oxidação do Pd varia entre 0 e 2+. Essas sínteses são realizadas sobre atmosfera inerte, pois o catalisador e os reagentes são sensíveis quanto a presença de oxigênio. O meio reacional é composto por uma mistura de tolueno e água (meio bifásico) e por isso necessita de um agente de transferência de fase, aliquat 336, que permite o

processo de transmetalção, onde a base (OAc^-) é transferida da fase polar para a apolar, na qual o crescimento da cadeia polimérica²¹.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese de um copolímero conjugado derivado do fluoreno quanto ao comportamento fotofísico que viabilizam aplicação do material em dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os intermediários da rota sintética do copolímero, o 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butil propanoato))fluoreno e o 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil propanoato)) fluoreno;
- Purificar os intermediários por meio de coluna cromatográfica;
- Caracterizar a estrutura molecular dos intermediários por espectroscopia de ressonância magnética;
- Sintetizar o copolímero doador-aceitador;
- Caracterizar a estrutura do copolímero por meio de espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^1H e de infravermelho;
- Determinar a distribuição de massa molar do copolímero pela cromatografia de permeação em gel;
- Caracterizar o copolímero quanto o comportamento fotofísico em solução por espectroscopia de absorção e fluorescência.

5 METODOLOGIA

5.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes utilizados para a síntese foram: 2,7-dibromofluoreno, brometo de tetrabutilamônio, acrilato de t-butila, 2,7-dibromo benzotiadiazol, diborobis(pinacolato) e os catalisadores de paládio, Pd(dppf)₂Cl₂ e Pd(Ph₃P)₄, adquiridos da Aldrich®. Os solventes, como o DMF e o tolueno foram adquiridos pela VETEC®. O DMF foi purificado de acordo com o procedimento descrito por Armarego e Perrin²⁶. Os compostos foram purificados coluna cromatográfica utilizando sílica Merck 230-400 mesh (Aldrich®), com a determinação da fase móvel por cromatografia em camada delgada utilizando placas cromatográficas de 2 x 6 cm de sílica gel 60 Aldrich®.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos em um espectrômetro Bruker Advance II com ¹H medido a 200 MHz, utilizando como solvente clorofórmio deuterado (CDCl₃) com o padrão TMS (Aldrich®). Essa análise foi realizada pelo Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (DQ/UFPR). Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrômetro UV-Visível da marca Varian, modelo Cary 50 conc (DAQBI/UTFPR). Os espectros de emissão foram obtidos em um espectrômetro de fluorescência da marca Varian, modelo Cary Eclipse (DAQBI/UTFPR). Para os espectros de absorção e emissão foram preparadas soluções do polímero em clorofórmio grau cromatográfico adquirido pela Aldrich®. Os espectros de infravermelho foram obtidos no espectrômetro de infravermelho Nicolet Magna-TR 560. E a cromatografia de permeação em gel (GPC) do polímero foi realizada no cromatógrafo Aligente modelo 1100, utilizando o THF como eluente e poliestireno como padrão (IFSC/USP).

5.2 ROTA SINTÉTICA DO COPOLÍMERO PFeBT

A metodologia utilizada para a síntese do copolímero está representada na Figura 10, seguindo rota sintética descrita na literatura^{12,27}.

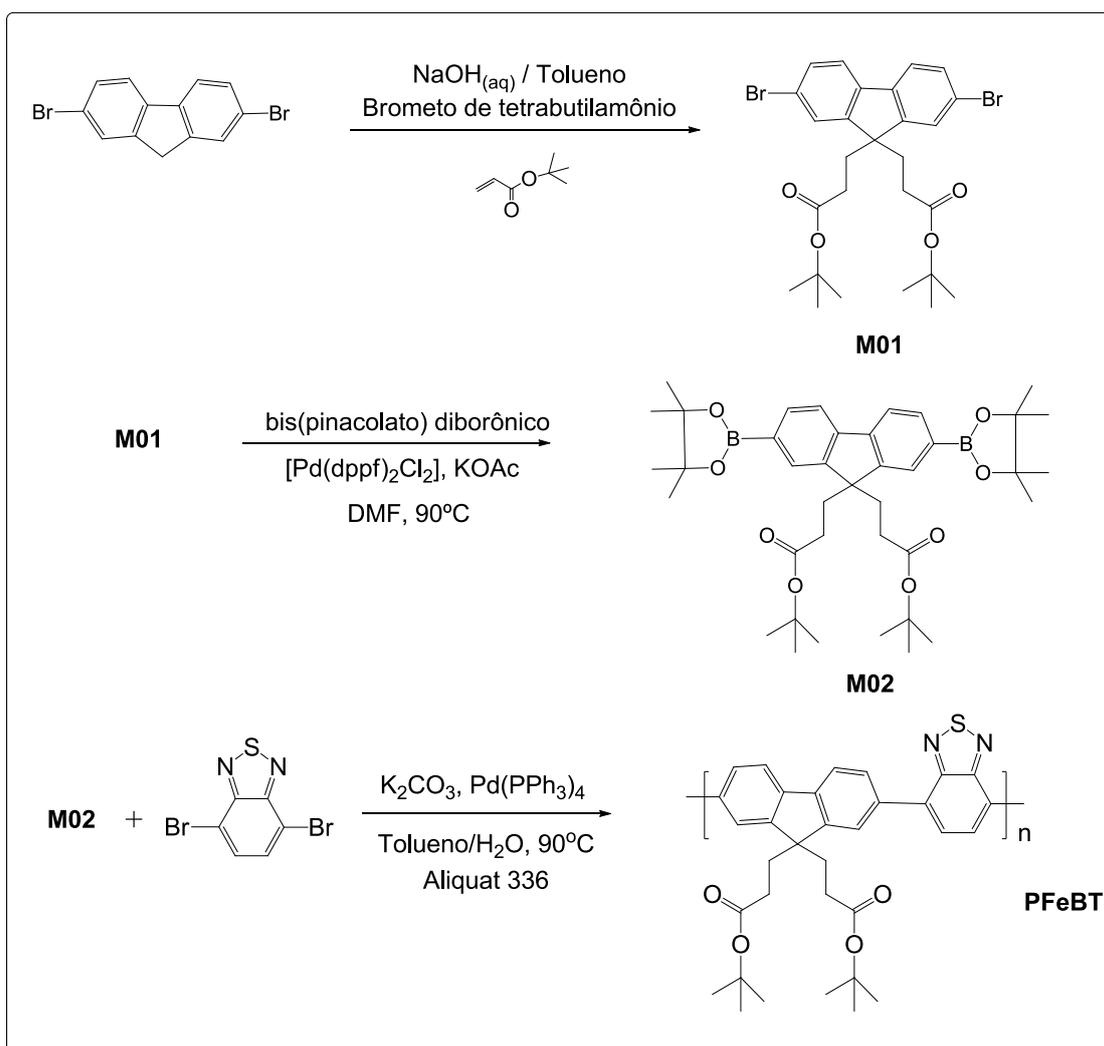


Figura 10 - Rota sintética utilizada para sintetizar o copolímero PFeBT.

A seguir as etapas desenvolvidas para a síntese dos intermediários e do copolímero serão apresentadas.

5.2.1 Síntese do 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butilpropanoato))fluoreno (M01)

Em um balão de fundo redondo foi adicionado o 2,7-dibromofluoreno (4,00 g, 12,34 mmol), o brometo de tetrabutilamônio (138,6 mg, 0,43 mmol) e 26,4 mL de tolueno. Em seguida foi adicionado 6,6 mL de uma solução aquosa de NaOH 50% sob atmosfera de argônio. A solução foi mantida em agitação durante 20 minutos a temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado 8,66 g (67,56 mmol) de acrilato de t-butila. Após a homogeneização da mistura, a solução permaneceu em agitação durante 18 horas. Ao término da reação, o composto foi extraído com diclorometano e lavado com água. A fase orgânica foi seca com cloreto de cálcio anidro e rotaevaporada para a remoção do solvente. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica utilizando hexano:acetato de etila como fase móvel. A proporção de hexano: acetato de etila (3:1) foi utilizado como eluente para purificação. As frações coletadas da coluna cromatográfica contendo o M01 foram rotaevaporadas, obtendo-se um sólido branco com rendimento de 53,36%. A estrutura química do M01 foi confirmada por RMN ^1H .

5.2.2 Síntese do 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil propanoato)) fluoreno (M02)

Em um balão de fundo redondo contendo 3,28 g (5,65 mmol) de M01, 2,70 g (27,5 mmol) de KOAc e 4,21 g (16,58 mmol) de diborobis(pinacolato) foi adicionado 40 mL de DMF seco. Após agitação por 20 minutos, sob atmosfera de argônio, 151 mg de $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ foi adicionado rapidamente. A mistura permaneceu em agitação durante 24 horas, a temperatura de 90°C. Após o período, o composto foi extraído com diclorometano, o qual em seguida foi seco com CaCl_2 anidro. Após a remoção do solvente, o resíduo foi purificado por coluna cromatográfica utilizando como fase móvel um mistura hexano:acetato de etila (8:1). As frações coletadas da coluna cromatográfica contendo o M02 foram rotaevaporadas. Por fim, um sólido branco com rendimento de 64,37% foi obtido. A estrutura química do M02 foi confirmada por RMN ^1H .

5.2.3 Síntese do copolímero PFeBT

A síntese do copolímero foi baseada na reação do acoplamento de Suzuki^{12,28}. Em um balão foram adicionados 300 mg (0,445 mmol) de M02, 131 mg (0,445 mol) de 4,7-dibromobenzotiadiazol, 735,7 mg (5,3 mmol) K_2CO_3 e aliquat 336. Em seguida foi adicionado à mistura 3 mL de água destilada e 9 mL de tolueno sobre atmosfera de argônio. Após homogeneização da mistura foi adicionado 11,4 mg $Pd(Ph_3P)_4$. O meio reacional foi mantido com agitação intensa sob atmosfera de argônio à 90°C por 48 horas. Ao término e resfriamento da reação, o meio reacional foi vertido, gota-a-gota, em metanol sob agitação constante. O precipitado foi purificado em Soxhlet, utilizando n-hexano P.A. como solvente extrator, e obteve um material fibroso de coloração amarelada. Realizando a formação de um filme do material polimérico, para isso o copolímero foi solubilizado em clorofórmio P.A. com a obtenção uma solução que foi gotejada em uma placa de teflon e aguardada a evaporação o solvente com a formação de uma película do material polimérico destacável sobre o teflon. Por fim, a elucidação da estrutura química do copolímero foi confirmada por RMN 1H e IR, e com posterior caracterização GPC e espectroscopias de absorção e emissão.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO M01

A síntese do PFeBT utiliza dois monômeros funcionalizados, o fluoreno e o benzotriazol, polimerizados por meio da rota de Suzuki. Para a obtenção do 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butilpropanoato))fluoreno foram necessárias duas sínteses: alquilação na posição C-9 e boronação nas posições C-3 e C-8 do fluoreno.

A alquilação do fluoreno consiste em uma adição de Michael^{21,29}, conforme a Figura 11. A alquilação do fluoreno consiste na abstração do próton ácido do C-9 e formação de um carbânion, estabilizado pelo sistema π -conjugado. Esses prótons (localizados no C-9) apresentam caráter ácido devido ao efeito retirador de elétrons proporcionado pelo sistema π -conjugado do fluoreno e pelo grupo brometo. Na sequência ocorre o ataque nucleófilo do carbânion no carbono- β no acrilato e a formação de um intermediário aniônico. Esse intermediário abstrai um próton do meio reacional, regenerando a base³⁰ para iniciar a dialquilação.

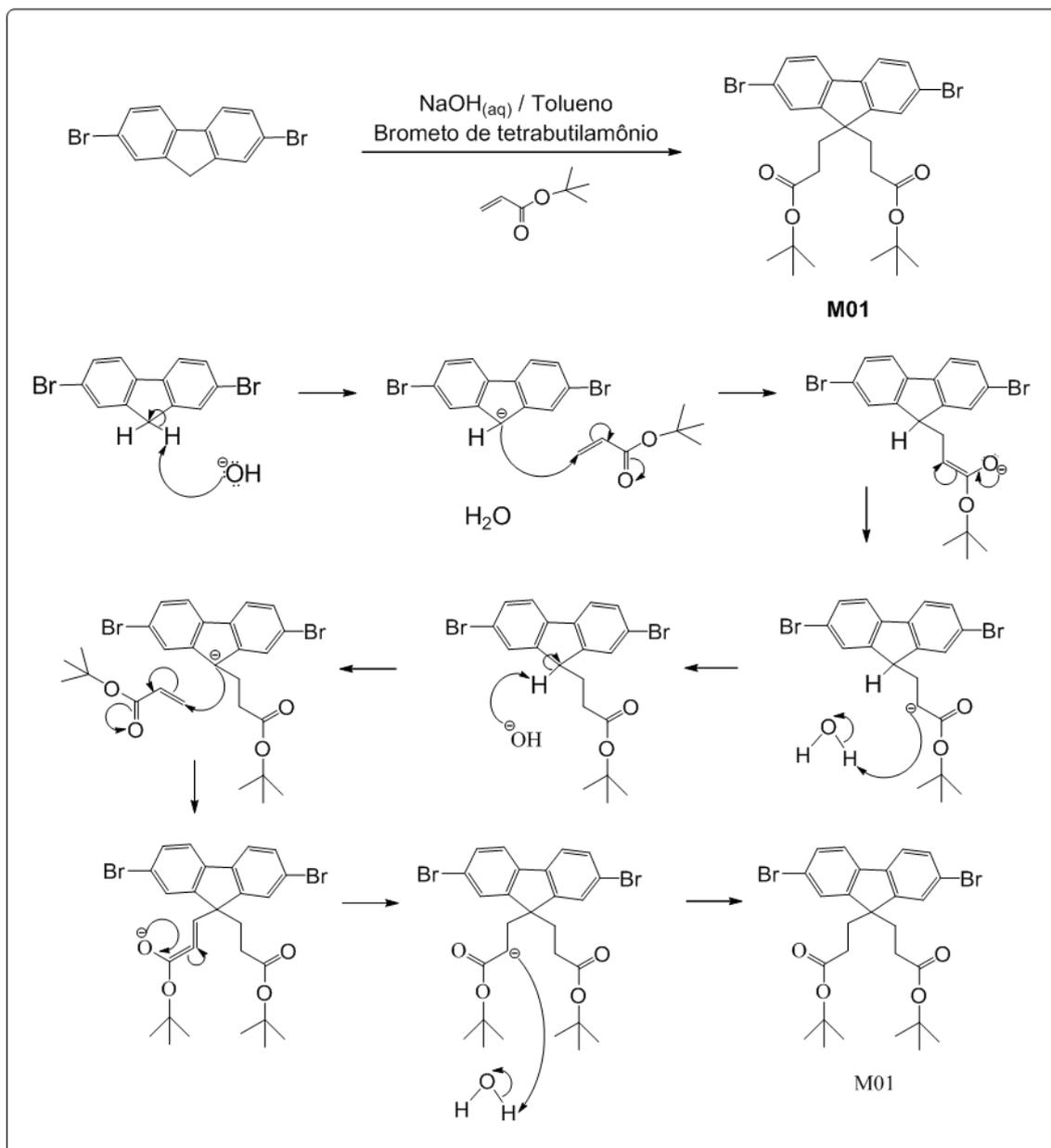


Figura 11 - Representação esquemática do mecanismo de alquilação do dibromo-fluoreno. Fonte: Adaptado³⁰.

A caracterização estrutural do M01 foi realizada através de RMN ^1H , conforme apresentado na Figura 16. Foram identificados 6 sinais no espectro que confirmam a estrutura química do M01, como apresentado na Tabela 1. Os sinais relevantes que confirmam a alquilação na posição C-9 do fluoreno são em 1,33, 1,47 e 2,30 ppm (CDCl_3 , δ). Esses prótons correspondem às posições (1), (2) e (3), respectivamente (Figura 12).

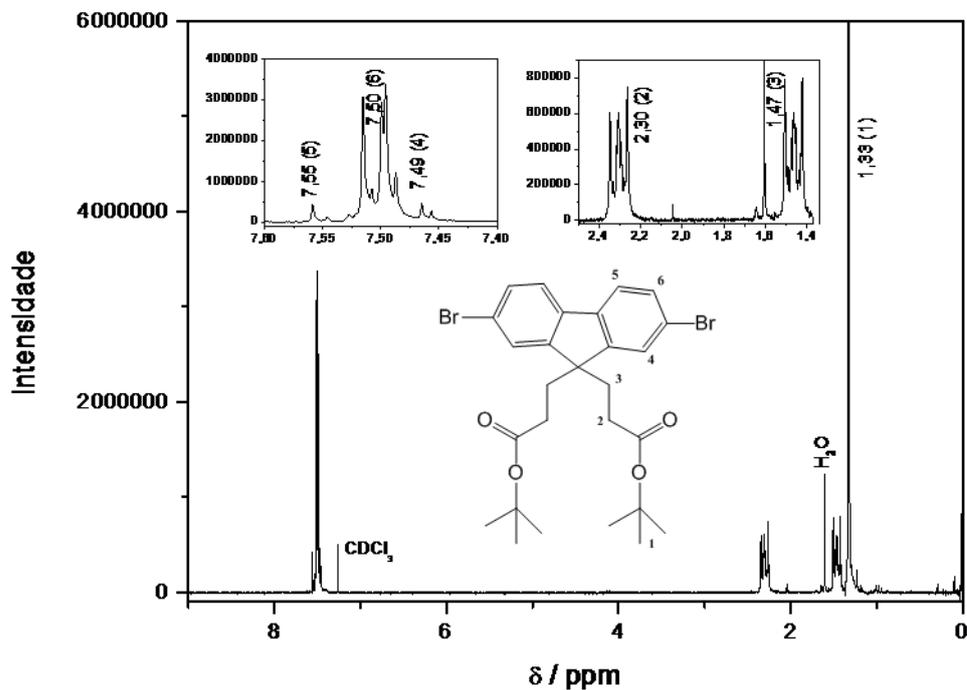


Figura 12 - Espectro de RMN de ^1H do composto M01.

Tabela 1 - Deslocamentos químicos e integração dos sinais do RMN ^1H do composto M01.

Carbono	Tipo de sinal e δ / ppm	Integração
1	1,33	s, 18,30
2	2,30	t, 4,00
3	1,47	t, 4,64
4		
5	7,49 – 7,55	m, 6,20
6		

Notas:

¹ Tipo de sinal: s – Singleto; t – Tripleto; m – Multiplato

O singleto (CDCl_3 , δ) em 1,62 ppm foi atribuído aos hidrogênios da água residual³¹. Com exceção da água residual detectada no espectro de RMN ^1H , não foram detectados sinais relacionados à presença de substâncias indesejadas, como fluoreno-monoalquilado e a fluorenona. Para evitar a presença de fluoreno-monoalquilado e de fluorenona, utilizou-se um excesso de base e acrilato para beneficiar a dialquilação e o emprego de atmosfera inerte que inviabiliza a formação da fluorenona³².

6.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO M02

A síntese do monômero fluoreno ocorre por meio da rota de Suzuki^{24,25}, na qual ocorre a reação do bis (pinacolato) diborônico com um brometo de arila (M01), produzindo um éster borônico de arila (M02), de acordo com a Figura 17. Ishiyama et al.²⁵ propõem a utilização dos acoplamentos catalisados por paládio para os protocolos de síntese de ésteres de arilas borônicas em substituição de métodos que utilizavam reações com boratos trialkil Grignard ou reagentes de lítio. Segundo este trabalho as melhores condições para condução da reação são em temperaturas próximas de 80°C e a utilização de solvente polar para favorecer a reação quando se utiliza o bromo-benzeno como molécula precursora. O catalisador empregado, o Pd(dppf)₂Cl₂, apresenta os melhores resultados com haletos de arilas com grupo retirador ou doador de elétrons²⁵.

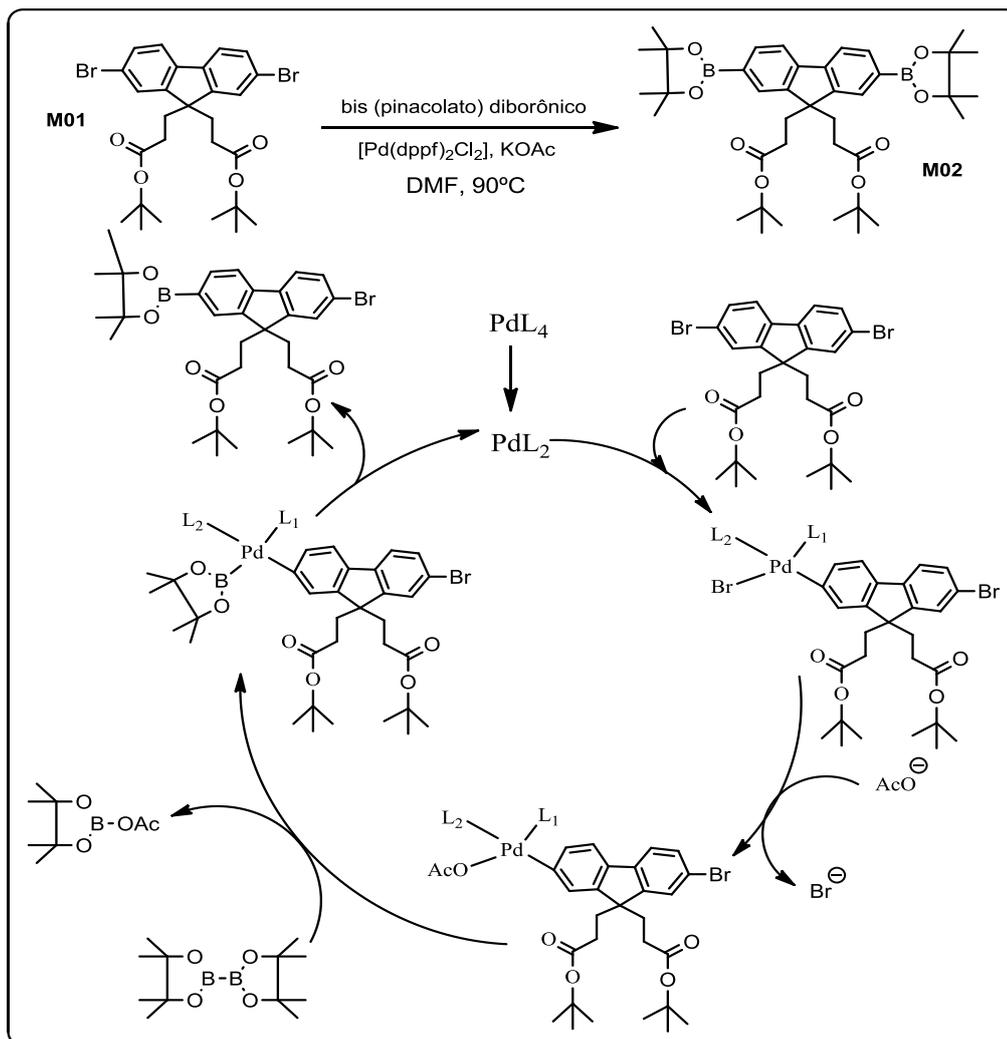


Figura 13 - Representação esquemática do mecanismo do ciclo catalítico de Suzuki modificado para a síntese do M2.
 Fonte: Adaptado^{22,25}.

A estrutura química do M2 foi confirmada por RMN ¹H de acordo com a Figura 14 com a identificação dos deslocamentos químicos para o composto, conforme apresentada na Tabela 2. Todos os sinais do espectro foram devidamente correlacionados com os prótons do M2 e também comparados com RMN ¹H do M01. Tal comparação permitiu concluir que não foram detectados picos relacionados com os reagentes, como os prótons da molécula precursora M01 em 7,55 a 7,49 ppm.

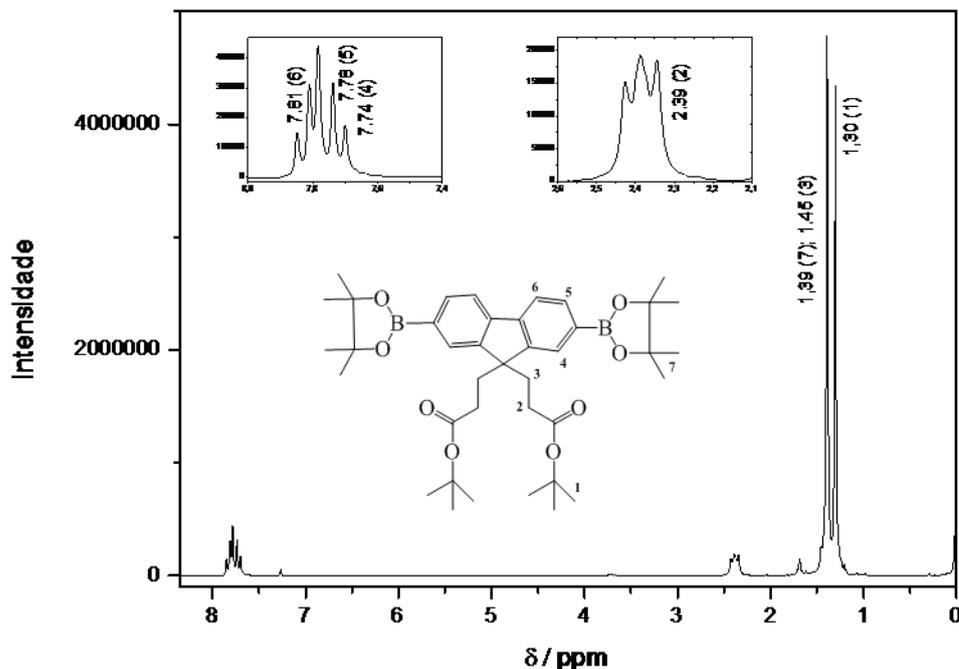


Figura 14 - Espectro de RMN de ^1H do composto M02.

Tabela 2 - Deslocamentos químicos e integração de sinais do RMN ^1H do composto M02.

Carbono	Tipo de sinal* e δ / ppm	Integração
1	s, 1,30	18,44
2	t, 2,39	4,00
3	t, 1,45	27,66
7	s, 1,39	
4		
5	m, 7,74 – 7,81	6,20
6		

Notas:

* Tipo de sinal: s – Singleto; t – Tripleto; m – Multipleteo

6.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO PFEFT

6.3.1 Síntese e caracterização estrutural

A reação de polimerização do PFEFT ocorre por meio da rota de Suzuki, com a formação de uma ligação carbono-carbono, a qual é obtida através de um

organometálico de paládio. Para isso, os monômeros são constituídos de um ácido borônico de arila (M02) e um haleto de arila (dibromo-benzotiadiazol), sendo que tais grupos funcionais são necessários para o encadeamento perfeitamente alternado das unidades de repetição da cadeia polimérica durante o ciclo catalítico, conforme apresentado nas Figuras 15 e 16.

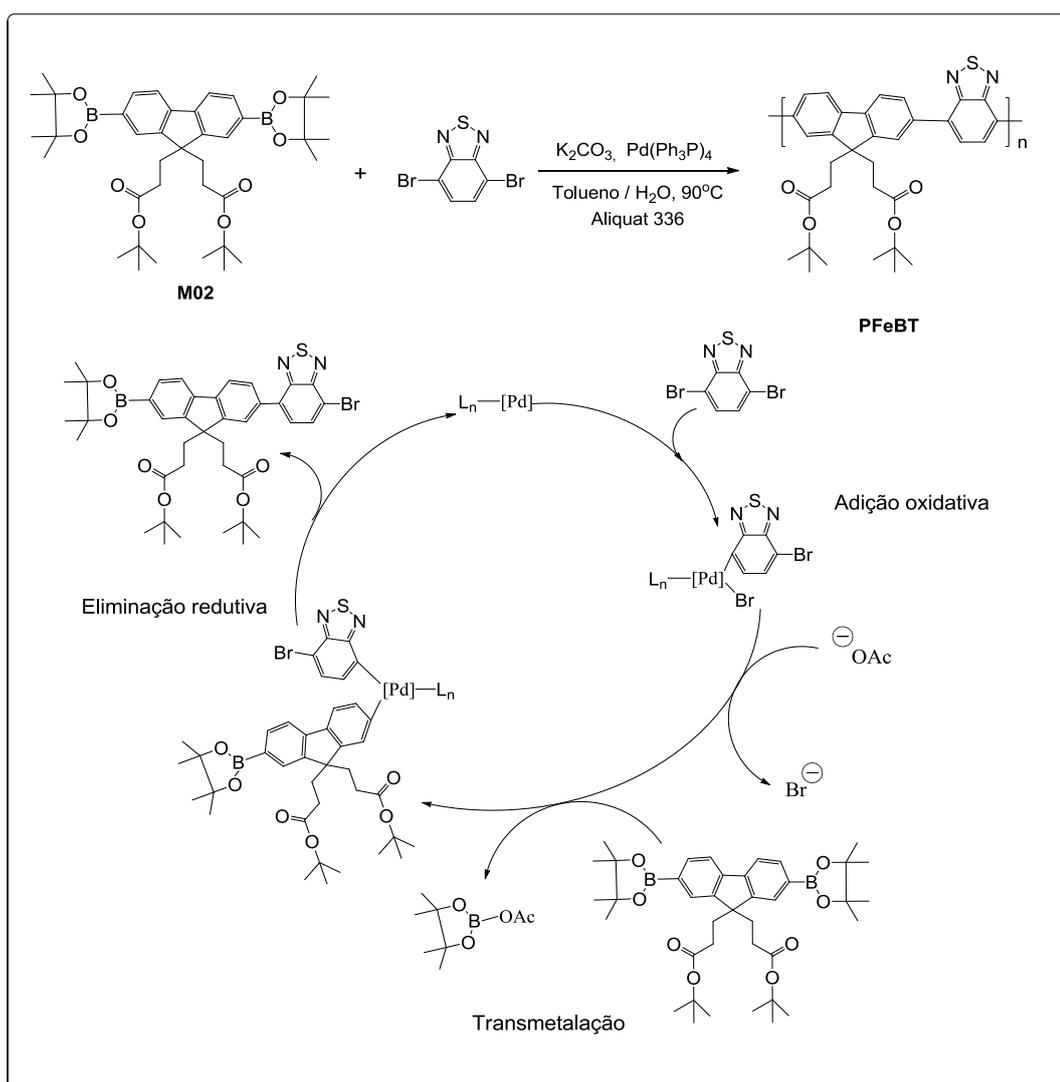


Figura 15 - Representação esquemático do ciclo de Suzuki do inicial de polimerização do PFeBT: L_n são os ligantes PPh_3 do catalisador.

Fonte: Adaptado^{22,25}.

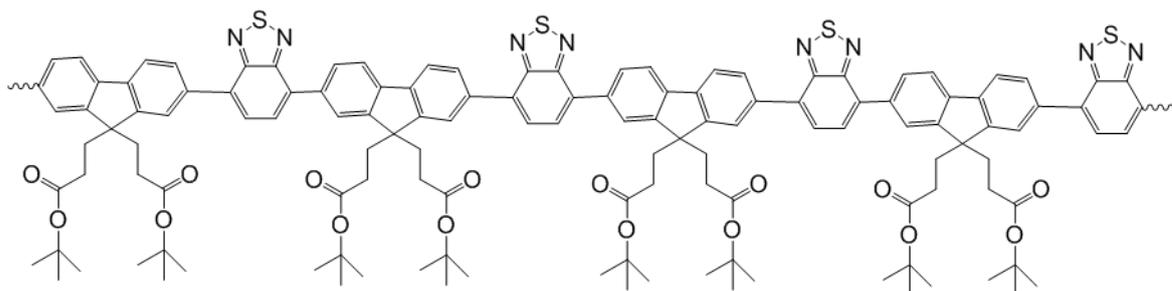


Figura 16 - Representação da estrutura química perfeitamente alternada do copolímero PFeBT.

O mecanismo da reação de polimerização do PFeBT é representado esquematicamente na Figura 17. A reação possui três etapas principais: adição oxidativa, transmetalção e eliminação redutiva. A adição oxidativa consiste na formação de um intermediário organo-paládio, devido à inserção do dibromobenzotiadiazol no centro metálico de paládio. O andamento do ciclo ocorre na presença de uma base (K_2CO_3) que favorece a adição do ácido borônico de arila (M02) no ciclo catalítico, pois aumenta o caráter nucleofílico do M02. A inserção do organoborato ocorre na etapa de transmetalção que proporciona a formação de um intermediário de paládio tetravalente. Finalmente, a eliminação redutiva permite a formação da ligação carbono-carbono e regeneração do catalisador de paládio (II) para paládio (0)^{22,25}. A continuação da polimerização permite a formação de uma cadeia polimérica com as unidades aceitadoras e doadoras perfeitamente alternadas, conforme apresentado na Figura 18.

Pela análise do espectro de RMN 1H do copolímero foi possível a elucidação de sua estrutura, conforme a Figura 17. Na Tabela 3 apresenta-se a identificação dos picos, na qual não apresenta sinais dos prótons das moléculas precursoras, como a ausência do sinal δ 1,39 ppm correspondente ao grupo borolan do M02 (Tabela 2) e singleto ($CDCl_3$, δ) em 1,55 ppm³¹ atribuídos a água residual no material polimérico ou do solvente ($CDCl_3$) utilizado na análise. Todos os picos foram corretamente correlacionados com os dados presentes na literatura para a molécula¹², cuja integração dos sinais obteve o total de 38,78 prótons, que apresenta um acréscimo de 5 prótons do total de 34 previstos para a molécula. Esse acréscimo pode estar relacionado com a sobreposição dos sinais relacionados com o singleto das metilas (1) do copolímero (Figura 19) com o multiplete $-CH_2$ do n-hexano residual no material polimérico, resultando do processo de purificação do

copolímero, que apresenta deslocamento químico em 1,26 ppm³¹. Assim, uma alternativa para melhorar a resolução do espectro de RMN do copolímero seria a utilização de um equipamento com frequência superior a 200 MHz proporcionaria melhor separação dos sinais dos prótons. E em relação aos sinais obtidos, o multipletto em 7,63 – 7,98 ppm apresentou a integração esperada dos 8 prótons aromáticos correspondente ao anel aromático do fluoreno e do benzotiadiazol, pois apresentam maior deslocamento químico em relação aos demais prótons da molécula devido ao efeito de desblindagem dos prótons proporcionado pelos anéis aromáticos. E o sinal em 2,55 ppm é atribuído aos prótons que estão localizados mais próximos ao carbonila do éster, pois sofrem maior efeito de desblindagem do que os prótons com sinal em 1,80 ppm. E o sinal com menor deslocamento químico é atribuído ao singletto das metilas dos ésteres da cadeia lateral do fluoreno, são os prótons com maior blindagem²⁹.

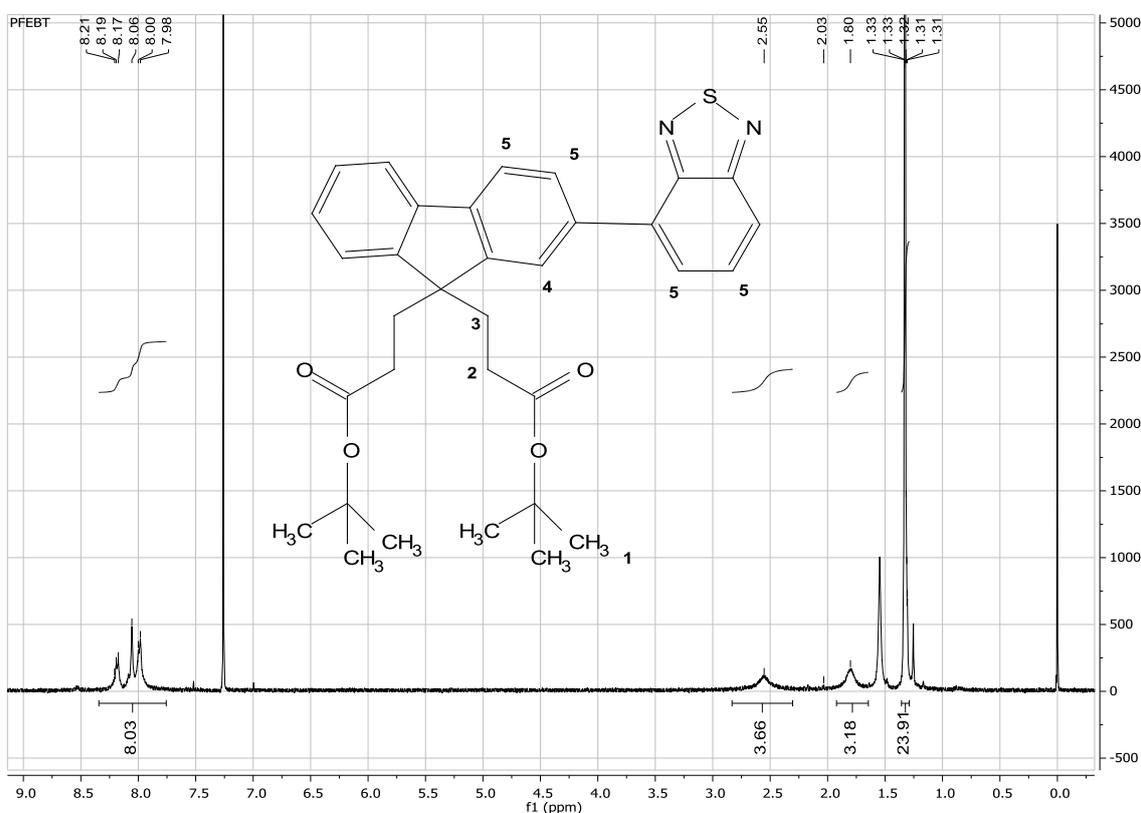


Figura 17 - Espectro de RMN de ¹H do polímero PFeBT.

Tabela 3 - Deslocamentos químicos e integração de sinais do RMN ^1H do copolímero PFeBT.

Carbono	Tipo de sinal ¹ e δ / ppm	Integração
1	s, 1,33	23,91
2	t, 2,55	3,66
3	t, 1,80	3,18
4 e 5	m, 8,19 – 7,97	m, 8,08

Notas:

¹ Tipo de sinal: s – Singleto; t – Tripleto; m – Multipleteo.

Pela espectroscopia na região do infravermelho foi possível realizar a confirmação da estrutura do PFeBT devido aos estiramentos característicos do polímero, conforme observado na Figura 18. A atribuição das bandas é apresentada na Tabela 4. E as bandas relacionadas com os estiramentos do grupo carbonila (1717 cm^{-1}) e o $\text{Csp}^3\text{-H}$ são os mais evidentes no espectro, as quais confirmam a estrutura ramificada na posição C-9 da unidade de fluoreno.

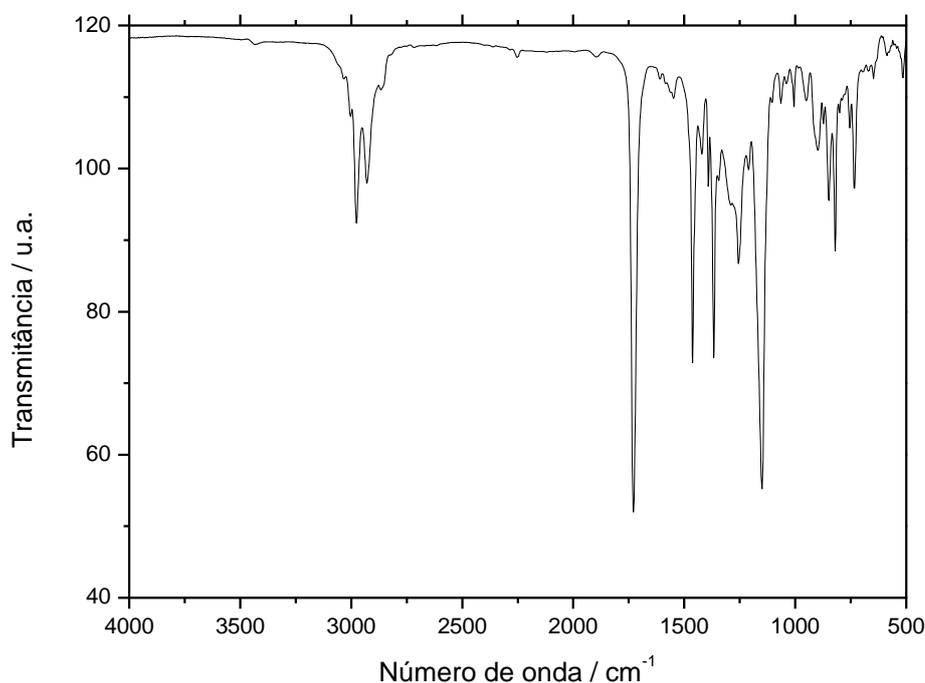


Figura 18 - Espectro de IR do polímero PFeBT em pastilha de KBr.

Tabela 4 - Atribuição das bandas de infravermelho identificadas para o polímero PFeBT.

Banda experimental / cm^{-1}	Literatura ³⁴ / cm^{-1}	Atribuição*
3000 – 2840	3000 – 2840	v, Csp^3 - H (éster)
1728	1750 – 1670	v, C=O (éster)
1609 – 1545	1600, 1580, 1500, 1450	v, C = C (aromático)
1456	1450	δ_{ass} , CH_3
1360	1375	δ_{sim} , CH_3
1131	1150 – 1080	v, C – O
1246	1280 – 1180	v, C – N
818, 723	880 – 800; 770 – 735	δ C – H (aromático)

Nota:

* Estiramento (v); deformação (δ) assimétrico (ass); simétrico (ass)

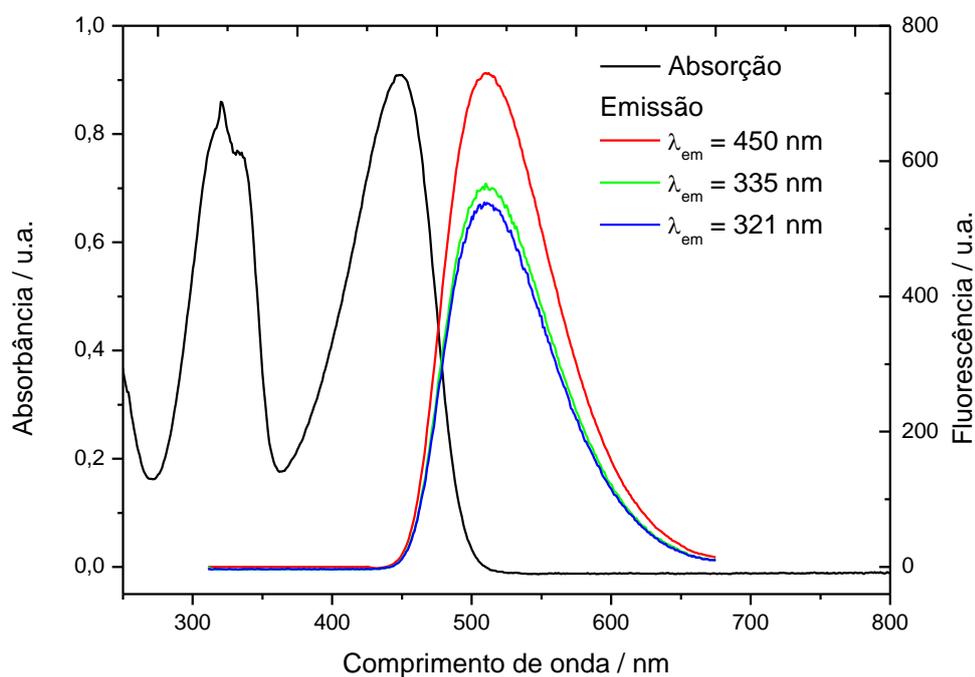
O polímero PFeBT após a purificação em refluxo no Soxhlet apresentou o aspecto de material fibroso com capacidade de formar um filme autossustentável, após o fácil destaque da película do material polimérico formada pela evaporação de uma solução do polímero em clorofórmio sobre uma placa de teflon. A formação do filme autossustentável é devido a elevada massa molar do copolímero sintetizado, que foi confirmada pela análise por GPC, que obteve a massa molar numérica média (M_n) de $3,643 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ e a massa molar ponderal média (M_w) de $3,578 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ com índice de polidispersão (PI) de 9,824. O valor obtido para PI é elevado ao esperado na literatura¹², PI de 1,40 para M_w de 32000 g.mol^{-1} , para o PFeBT.

6.3.2 Caracterização fotofísica

As características fotofísicas do copolímero foram avaliadas pelos espectros de absorção e emissão, conforme a Figura 19a. Para o espectro de absorção foram identificadas duas bandas de absorção, 321 nm (3,70 eV) e 450 nm (2,76 eV), e um ombro em 335 nm (3,87 eV). A banda de maior energia ($\lambda = 321 \text{ nm}$) foi atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_4$), sendo essa transição típica de sistemas conjugados devido ao efeito de ressonância das ligações π ao longo da cadeia polimérica conjugada⁸. A banda de menor energia ($\lambda = 450 \text{ nm}$) corresponde à transferência interna de carga entre as unidades doadoras e aceitadoras de elétrons ($S_0 \rightarrow S_1$), na qual o estado singleto fundamental a densidade eletrônica está deslocalizada ao longo de da estrutura conjugada do copolímero e no primeiro estado singleto

excitado, a densidade de carga está localizada na unidade aceitadora de elétrons, benzotiadizol^{7,8,12,34}. A identificação de duas bandas de absorção (*dual-band*) é uma característica intrínseca dos polímeros D-A, cuja formação é derivada da minimização de energia dos orbitais moleculares do polímero, procedente do encadeamento das unidades doadoras e aceitadoras durante a polimerização^{7,35,36}.

a)



b)

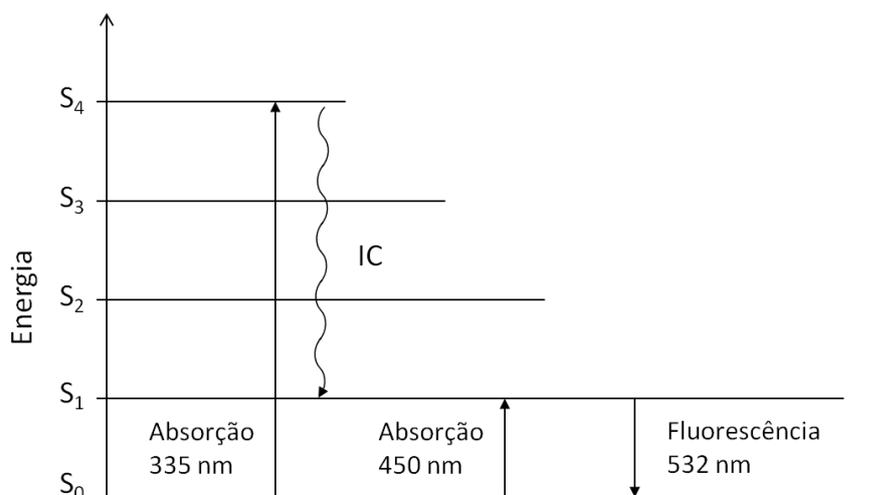


Figura 19 - a) Espectro da absorção e fluorescência do polímero PFeBT e b) Diagrama de Jablonsky simplificado para o PFeBT.

Fonte: Adaptado²².

O espectro de emissão apresenta uma única banda, em 532 nm (2,33 eV), independente do comprimento de onda de excitação utilizado^{8,12}, conforme apresentado no Diagrama de Jablonski simplificado para o PFeBT na Figura 19b. Esse fenômeno é observado, pois elétrons excitados da transição $S_0 \rightarrow S_4$ decaem de forma não radiativa por conversão interna para o estado singleto S_1 , que apresenta o mesmo nível de energia da transição ICT. Assim os elétrons de ambas as transições eletrônicas decaem radiativamente no mesmo comprimento de onda. As intensidades de emissão para os comprimentos de onda são diferentes, devido ao fato de que na transição $S_0 \rightarrow S_4$, há um processo de relaxação vibracional¹².

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho o Poli[9,9- bis(3'-(tert-butil propanoato))fluoreno-co-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)] foi sintetizado utilizando-se a rota de Suzuki e caracterizado através de Ressonância Magnética Nuclear ^1H , Espectroscopia de Absorção e Emissão de Luz e Cromatografia de Permeação em Gel. O material obtido possui um aspecto fibroso e é solúvel em clorofórmio, produzindo filmes autossustentáveis, devido a sua elevada massa molar. A formação do filme autossustentável é um aspecto positivo para esse material, pois a utilização destes materiais depende da formação de um filme sobre um substrato. Através da caracterização fotofísica observou-se que o polímero possui uma emissão em 532 nm, relativo à emissão de luz amarela-esverdeada. Tal emissão de luz permite que esse polímero seja aplicado como camada ativa em OLEDs, considerando a necessidade de construção desse dispositivo para comprovar a aplicabilidade desse material.

8 REFERÊNCIAS

- 1 FACCHETTI, A. π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications, **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 733–758, 2011.
- 2 MA, H.; YIP, H.-L.; HUANG, F.; JEN, A. K.-Y. Interface Engineering for Organic Electronics, **Advanced Functional Materials**, v. 20, p. 1371–1388, 2010.
- 3 CHOCHOS, C.L.; CHOULIS, S. A. How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance, **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1326–1414, 2011.
- 4 ZHANG, Z.-G.; WANG, J. Structures and properties of conjugated Donor-Acceptor copolymers for solar cell applications, **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 4178–4187, 2012.
- 5 CHENG, Y.-J.; YANG, S.-H.; HSU, C.-S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications, **Chemical Reviews**, v. 109, p. 5868–5923, 2009.
- 6 ZHOU, H.; YANG, L.; YOU, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, **Macromolecules**, v. 45, p. 607–632, 2012.
- 7 STEVENS, M.; SILVA, C.; RUSSELL, D.; FRIEND, R. Exciton dissociation mechanisms in the polymeric semiconductors poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), **Physical Review B**, v. 63, p. 1–18, 2001.
- 8 JESPERSEN, K.G.; BEENKEN, W.J.D.; ZAUSHITSYN, Y.; YARTSEV, A.; ANDERSSON, M.; PULLERITS, T.; et al., The electronic states of polyfluorene copolymers with alternating donor-acceptor units, **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, p. 12613–12617, 2004.
- 9 HEEGER, A.J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p. 2591–2611, 2001.
- 10 KABRA, D.; LU, L.P.; SONG, M.H.; SNAITH, H.J.; FRIEND, R.H. Efficient Single-Layer Polymer Light-Emitting Diodes, **Advanced Materials**, v. 22, p. 3194–3198, 2010.
- 11 LOI, M. A.; TOFFANIN, S.; MUCCINI, M.; FORSTER, M.; SCHERF, U.; SCHARBER, M. Charge Transfer Excitons in Bulk Heterojunctions of a Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative, **Advanced Materials**, v. 17, p. 2111–2116, 2007.

- 12 RODRIGUES, P.C.; BERLIM, L.S.; AZEVEDO, D.; SAAVEDRA, N.C.; PRASAD, P.N.; SCHREINER, W.H.; et al., Electronic structure and optical properties of an alternated fluorene-benzothiadiazole copolymer: Interplay between experimental and theoretical data, **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, p. 3681–3690, 2012.
- 13 AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**, Manole, Baruari, SP, 2007.
- 14 HEEGER, A.J. Semiconducting polymers: the Third Generation, **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 2354–71, 2010.
- 15 SMITH, M.B.; MARCH, J. **March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure**, 6 ed., John Wiley & Sons, New York, 2007.
- 16 HAVINGA, E.E.; TEN HOEVE, W.; WYNBERG, H. Alternate donor-acceptor small-band-gap semiconducting polymers; Polysquaraines and polycroconaines, **Synthetic Metals**, v. 55, p. 299–306, 1993.
- 17 ZHOU, H.; YANG, L.; YOU, W. Rational Design of High Performance Conjugated, **Macromolecules**, v. 45 (2), p. 607–632, 2012.
- 18 BAEG, K.-J.; BINDA, M.; NATALI, D.; CAIRONI, M.; NOH, Y.-Y. Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors, **Advanced Materials**, v. 25, p. 4267–4295, 2013.
- 19 HALLS, J.J.M.; ARIAS, A.C.; MACKENZIE, J.D.; WU, W.; INBASEKARAN, M.; WOO, E.P.; et al., Photodiodes based on polyfluorene composites: influence of morphology, **Advanced Materials**, v. 12, p. 498–502, 2000.
- 20 PANDEY, L.; RISKO, C.; NORTON, J.E.; BRÉDAS, J.-L. Donor – Acceptor Copolymers of Relevance for Organic Photovoltaics: A Theoretical Investigation of the Impact of Chemical Structure Modifications on the Electronic and Optical Properties, **Macromolecules**, v. 45, p. 6405–6414, 2012.
- 21 CHENG, Y.-J.; YANG, S.-H.; HSU, C.-S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, **Chemical Reviews**, v. 109, p. 5868–5923, 2009.
- 22 VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**, John Wiley and Sons, 2002 .
- 23 LAKOWICZ, J.R. **Principles of fluorescence spectroscopy**, 3^a ed., Springer, 2006.
- 24 SUZUKI, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 576, p. 147–168, 1999.
- 25 ISHIYAMA, T.; MURATA, M.; MIYAURA, N. Palladium (0)-catalyzed cross-

- coupling reaction of alkoxydiboron with haloarenes: a direct procedure for arylboronic esters, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 60, p. 7508–7510, 1995.
- 26 ARMAREGO, W.L.F.; PERRIN, D.D. **Purification of Laboratory Chemicals**, Butterworth Heinemann, 1997.
- 27 LIU, X.; ZHU, R.; ZHANG, Y.; LIU, B.; RAMAKRISHNA, S. Anionic benzothiadiazole containing polyfluorene and oligofluorene as organic sensitizers for dye-sensitized solar cells., **Chemical Communications**, p. 3789–91, 2008.
- 28 HERGUTH, P.; JIANG, X.; LIU, M.S.; JEN, A.K.Y. Highly efficient fluorene- and benzothiadiazole-based conjugated copolymers for polymer light-emitting diodes, **Macromolecules**, v. 35, p. 6094–6100, 2002.
- 29 SMITH, M.B.; MARCH, J. **March's advanced organic chemistry**, 6^a ed., John Wiley & Sons, New York, 2000.
- 30 MATHER, B.D.; VISWANATHAN, K.; MILLER, K.M.; LONG, T.E. Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies, **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 487–531, 2006.
- 31 Gottlieb, H.E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, **The Journal of Organic Chemistry**, v. 3263, p. 7512–7515, 1997.
- 32 LECLERC, M.; MORIN, J.-F. **Design and Synthesis of Conjugated Polymers**, John Wiley & Sons, 2010.
- 33 LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho, **Química Nova**, v. 27, p. 670–673, 2004.
- 34 CORNIL, J.; GUELI, I.; DKHISSI, A.; HENNEBICQ, E.; CALBERT, J.P.; LEMAUR, V.; et al., Electronic and optical properties of polyfluorene and fluorene-based copolymers: A quantum-chemical characterization, **The Journal of Chemical Physics**, v. 118 (14), p. 6615-6623, 2003.
- 35 Gilson, G.L.; McCormich, T.M.; Seferos, D.S. Atomistic Band Gap Engineering in Donor-Acceptor Polymers, **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 539–547, 2012.
- 36 BEAUJUGE, P.M.; AMB, C.M.; REYNOLDS, J.R. Spectral engineering in π -conjugated polymers with intramolecular donor-acceptor interactions, **Accounts of Chemical Research**, v. 43, p. 1396–1407, 2010.