

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
Programa de Pós-Graduação em Química

CAMILA DOS SANTOS GONÇALVES

**Síntese, caracterização e aplicação de  
polímeros conjugados derivados de  
ferroceno e de bisfenol-A**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

10/01/2008

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CAMILA DOS SANTOS GONÇALVES

**Síntese, caracterização e aplicação de  
polímeros conjugados derivados de  
ferroceno e de bisfenol-A**

*Tese apresentada ao Instituto de Química  
da Universidade de São Paulo para  
obtenção do Título de Doutor em Química  
(Química Orgânica).*

*Orientador: Prof. Dr. Jonas Gruber*

São Paulo  
2008

Camila dos Santos Gonçalves

“Síntese, caracterização e aplicação de polímeros conjugados derivados de ferroceno e de bisfenol-A”

*Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Química Orgânica).*

Aprovado em: \_\_\_\_\_

**Banca Examinadora**

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

Aos meus pais Arlete e Luiz Alberto

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Jonas Gruber por sua orientação e seus ensinamentos que me ajudaram muito e me fizeram amadurecer, além de sua amizade sempre presente, mesmo quando longe (ou muito tarde à noite), e seu apoio em todos os momentos;

À Dra. Rosamaria Wu Chia Li por sua amizade, paciência e auxílio dentro e fora do laboratório, além de ter trazido a Elina, que também sempre alegrou o ambiente durante todo o meu doutoramento;

À minha família por toda a força, amizade, ajuda e compreensão;

Ao Samir A. P. Quintiliano por ser uma pessoa maravilhosa e companheira estando sempre disposto a me auxiliar, sendo paciente, amigo e compreensivo;

Aos amigos Francini P. Quintiliano, Helena C. Junqueira, Ana Paula F. dos Santos, Elaine D. F. Pessanha, João Paulo Gobbo, Giovana C. Barassoni, Marcelo A. Ventura e Prof. Dr. Paulo T. A. Sumodjo por sempre me apoiarem;

Aos amigos Elaine Y. Yamauchi, Ricardo Szulc, Raquel M. F. de Sousa, Jilian N. Freitas, Daiane C. Barbosa, Adriano R. V. Benvenho, Samuel A. Gadia, Pedro Marani, Yue Wu, Yan Liang Shao Ming, Zhihua Xu com quem aprendi, me diverti e dividi laboratórios em diferentes etapas do doutorado;

À Jaime M. Sullivan por toda sua hospitalidade, amizade e auxílio durante o estágio nos Estados Unidos;

Aos Profs. Drs. Lúcio Angnes (IQ - USP), Yoshio Kawano (IQ - USP), Ivo A. Hümmelgen (DF-UFPR), Bin Hu (University of Tennessee) e Luiz H. Catalani (IQ - USP), bem como ao José P. M. Serbena (DF-UFPR), à Dra. Michelle S. Meruvia (DF-UFPR) e à Vânia B. Bueno (IQ-USP) pela colaboração em diferentes projetos apresentados nesta tese;

À Profa. Dra. Vera L. Pardini e ao Prof. Dr. Hans Viertler pelo apoio e amizade em todos os momentos;

À Nilza G. Xavier pela eficiência do seu trabalho como técnica, além de sua amizade;

Aos colegas da central analítica, em especial ao Márcio N. Wandermuren e ao Fernando M. de Oliveira;

Aos novos amigos da Voith Siemens, que me receberam muito bem e que fazem do ambiente de trabalho um local muito agradável para desafios e realizações nesta nova etapa de minha vida;

À Paula C. Junqueira pela revisão desta tese.

À FAPESP pelo auxílio financeiro concedido, processo 2004/10608-7.

"A diferença entre o possível e o impossível  
está na vontade humana."

Louis Pasteur

## Resumo

Gonçalves, C.S. **Síntese, caracterização e aplicação de polímeros conjugados derivados de ferroceno e de bisfenol-A**. 2008. 225p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Observando o atual interesse em polímeros organometálicos para diversas aplicações, foi feita a síntese de uma série de polímeros conjugados contendo ferroceno na cadeia principal visando à investigação de suas propriedades, em especial fenômenos magnetorresistivos, magneto-ópticos e de óxido-redução. Os polímeros preparados pelo método de McMurry foram os seguintes: PFV: poli(1,1'-ferrocenilenovinileno) e PFV-DOPPV-M: poli[1,1'-ferrocenilenovinileno-*alt*-(2,5-di-*n*-octilóxi)-1,4-fenilenovinileno]. Outros dois polímeros foram preparados utilizando o método de polimerização de Wittig, o PFV-DOPPV-W: poli[1,1'-ferrocenilenovinileno-*alt*-(2,5-di-*n*-octilóxi)-1,4-fenilenovinileno] e o PFV-DMPPV: poli[1,1'-ferrocenilenovinileno-*alt*-(2,5-dimetóxi)-1,4-fenilenovinileno].

A síntese de polímeros contendo segmentos  $\pi$ -conjugados pequenos e bem definidos separados por segmentos não-conjugados é uma das melhores estratégias para a obtenção de polímeros emissores de luz azul. Com base nesse argumento foi feita a síntese de uma série de polímeros contendo um derivado metoxilado de bisfenol-A (BPA) na cadeia principal, alternando-se com unidades de PPV ou PFV que apresentam segmentos conjugados bem definidos. Os polímeros preparados foram os seguintes: BPA-DOPPV: poli[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-*alt*-2,5-(di-*n*-octilóxi)-1,4-divinilbenzeno]; BPA-PPV: poli[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-*alt*-1,4-divinilbenzeno]; BPA-DMPPV: poli[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-*alt*-2,5-dimetóxi-1,4-divinilbenzeno]; BPA-DBPPV: poli[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-*alt*-2,5-dibromo-1,4-divinilbenzeno] e BPA-PFV: poli[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-*alt*-1,1'-divinilferroceno].

Todos os polímeros obtidos foram caracterizados por métodos espectroscópicos (UV-VIS, IR, RMN), análises térmicas, SEC, entre outras.

Algumas aplicações foram estudadas para esses polímeros, tais como a construção de um eletrodo de ORP modificado, a produção de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e a determinação da resposta "olfativa" de sensores de gases.

**Palavras-chave:** Polímeros condutores, ferroceno, bisfenol-A, diodo emissor de luz, sensor de gases, magnetorresistência.



## Abstract

Gonçalves, C.S. **Synthesis, characterization and application of conjugated polymers derived from ferrocene and bisphenol-A.** 2008. 225p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Owing to the current interest in organometallic polymers and their applications, a group of conducting polymers containing ferrocene in the main chain was synthesized aiming the study of their magnetoresistive, magneto-optic and redox properties. The following polymers were prepared *via* McMurry method: poly(1,1'-ferrocenylenevinylene) (PFV) and poly[1,1'-ferrocenylenevinylene-*alt*-(2,5-di-*n*-octiloxo)-1,4-phenylenevinylene] (PFV-DOPPV-M). Two other polymers were synthesized *via* Wittig method: poly[1,1'-ferrocenylenevinylene-*alt*-(2,5-di-*n*-octiloxo)-1,4-phenylenevinylene] (PFV-DOPPV-W) and poly[1,1'-ferrocenylene-vinylene-*alt*-(2,5-dimethoxy)-1,4-phenylenevinylene] (PFV-DMPPV).

The synthesis of polymers with well-defined small  $\pi$ -conjugated segments separated by non-conjugated segments is one of the best strategies to obtain blue light emitting polymers. Based on this statement the synthesis of several polymers formed by methoxylated bisphenol-A (BPA) alternated with PPV or PFV units was performed. The prepared polymers were the following: poly[2,2-bis(4-methoxyphenyl)-propane-*alt*-2,5-(di-*n*-octiloxo)-1,4-divinylbenzene] (BPA-DOPPV), poly [2,2-bis(4-methoxyphenyl)-propane-*alt*-1,4-divinylbenzene] (BPA-PPV), poly[2,2-bis(4-methoxyphenyl)-propane-*alt*-2,5-dimethoxy-1,4-divinylbenzene] (BPA-DMPPV), poly[2,2-bis(4-methoxyphenyl)-propane-*alt*-2,5-dibromo-1,4-divinylbenzene] (BPA-DBPPV) and poly[2,2-bis(4-methoxyphenyl)-propane-*alt*-1,1'-divinylferrocene] (BPA-PFV).

All the synthesized polymers were characterized by spectroscopic methods (UV/VIS, IR, NMR), thermal analysis, SEC, among others.

Some applications to these polymers were studied: a modified ORP electrode, organic light emitting devices (OLEDs) and gas sensors.

**Keywords:** Conducting polymers, ferrocene, bisphenol-A, light emitting diode, gas sensor, magnetoresistance.

## SUMÁRIO

<b>I. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
I.1. Ferroceno em polímeros condutores.....	1
I.1.1. Polimerizações por abertura de anel e metátese de olefinas... 9	
I.1.2. Polimerizações catalisadas por paládio ou níquel.....	19
I.1.3. Polimerizações via reações de condensação .....	29
I.1.4. Polimerizações envolvendo complexação.....	33
I.1.5. Outros métodos de polimerização utilizados.....	36
I.1.6. Principais aplicações.....	38
<b>II. REAÇÕES, TÉCNICAS E CONCEITOS ENVOLVIDOS.....</b>	<b>45</b>
II.1. Métodos de polimerização de McMurry e Wittig.....	46
II.2. Estimativa dos níveis de energia de polímeros condutores.....	46
II.2.1. Estimativa do potencial limiar de oxidação via voltametria cíclica.....	49
II.2.2. Estimativa da energia de <i>band-gap</i> por espectroscopia no UV-VIS.....	52
II.2.3. Estimativa dos níveis de energia.....	53
II.3. Eletroluminescência de dispositivos contendo polímeros.....	54
II.4. Magnetorresistência em polímeros condutores.....	58
II.5. Detecção de gases com sensores poliméricos.....	60
II.6. Medidas de ORP.....	62
<b>III. OBJETIVOS.....</b>	<b>64</b>
III.1. Polímeros contendo ferroceno.....	65
III.2. Polímeros derivados de bisfenol-A.....	66
III.3. Caracterização.....	67
III.4. Aplicações.....	68
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO – Sínteses e Caracterizações.....</b>	<b>69</b>
IV.1. Polímero com ferroceno do tipo PFV.....	70
IV.2. Copolímeros PFV-PPV.....	72

IV.2.1. PFV-DOPPV preparado via reação de McMurry (PFV-DOPPV-M).....	83
IV.2.2. PFV-DOPPV preparado via reação de Wittig (PFV-DOPPV-W).....	87
IV.2.3. Estimativa dos níveis de energia de PFV-DOPPV-W e PFV-DMPPV.....	90
IV.3. Polímeros derivados de bisfenol-A (BPA).....	92
IV.4. Polímero derivado de BPA e Ferroceno.....	103
IV.5. Eficiência quântica absoluta da PL de polímeros em solução.....	106
IV.6. Estudos do efeito de solventes em filmes poliméricos.....	109
<b>V. RESULTADOS E DISCUSSÃO – Aplicações.....</b>	<b>116</b>
V.1. Eletrodo de ORP feito com filme de PFV-DMPPV.....	117
V.2. Sensores de gases.....	124
V.3. Dispositivo emissor de luz e magnetorresistivo preparado com BPA-PPV.....	126
<b>VI. CONCLUSÕES.....</b>	<b>131</b>
<b>VII. PARTE EXPERIMENTAL – Sínteses e Caracterizações.....</b>	<b>136</b>
VII.1. Instrumentos e condições utilizados.....	137
VII.1.1. Espectroscopia de RMN .....	137
VII.1.2. Espectroscopia no IR.....	137
VII.1.3. Pontos de fusão.....	137
VII.1.4. Espectroscopia no UV/VIS.....	137
VII.1.5. Fotoluminescência.....	138
VII.1.6. Análises elementares.....	138
VII.1.7. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	138
VII.1.8. Análises térmicas.....	139
VII.1.9. Cromatografias em coluna.....	139
VII.1.10. Deposição de materiais para construção de dispositivos... ..	139
VII.1.11. Aparelho para medidas elétricas de dispositivos.....	139
VII.1.12. Voltametrias cíclicas.....	140
VII.1.13. Microscopias.....	140
VII.2. Tratamento dos reagentes e solventes utilizados.....	140
VII.2.1. Bromo (Br <sub>2</sub> ).....	140
VII.2.2. Tetracloreto de carbono (CCl <sub>4</sub> ).....	140
VII.2.3. <i>N,N</i> -Dimetilformamida (DMF).....	141
VII.2.4. <i>N</i> -Bromossuccinimida (NBS).....	141

VII.2.5. Peróxido de benzoíla.....	141
VII.2.6. Tetrahidrofurano (THF).....	141
VII.2.7. Éter etílico.....	141
VII.2.8. Acetona anidra.....	142
VII.2.9. Acetonitrila.....	142
VII.2.10. Etanol anidro.....	142
VII.3. Procedimentos gerais.....	142
VII.3.1. Procedimento de preparação de éteres metílicos.....	142
VII.3.2. Procedimento de clorometilação.....	143
VII.3.3. Preparação de sal de fosfônio.....	143
VII.3.4. Polimerização via Wittig.....	144
VII.3.5. Bromação com NBS.....	145
VII.3.6. Preparação de dialdeídos a partir de compostos tetra- halogenados.....	146
VII.4. Preparação de PFV.....	146
VII.4.1. Tentativas de halometilação de ferroceno (1).....	146
VII.4.2. Tentativa de bromação de 1,1'-dimetilferroceno (2) a 1,1'- bis(dibromometil) ferroceno (3) .....	149
VII.4.3. Preparação do 1,1'-ferrocenodialdeído (7).....	149
VII.4.4. Tentativa de preparação de 1,1'-bis(dibromometil) ferroceno (3).....	150
VII.4.5. Preparação de 1,1'-bis(hidroximetil)ferroceno (8).....	151
VII.4.6. Tentativa de preparação de 1,1'-bis(clorometil)-ferroceno (6).....	152
VII.4.7. Preparação do (PFV).....	153
VII.5. Preparação de poli-[1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-2,5-bis( <i>n</i> - octilóxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno] via McMurry PFV-DOPPV-M.....	154
VII.5.1. Preparação de 1,4-bis( <i>n</i> -octilóxi)-benzeno (11).....	154
VII.5.2. Preparação de 2,5-bis(clorometil)-1,4-bis( <i>n</i> -octilóxi)- benzeno (12).....	155
VII.5.3. Preparação de 2,5-bis(bromoclorometil)-1,4-bis( <i>n</i> - octilóxi)- benzeno (13).....	155
VII.5.4. Preparação de 2,5-bis( <i>n</i> -octilóxi)benzeno-1,4-dialdeído (9)	156
VII.5.5. Preparação de PFV-DOPPV-M.....	156
VII.6. Preparação de poli-[1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-2,5-bis( <i>n</i> - octilóxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno] via Wittig PFV-DOPPV-W.....	158
VII.6.1. Preparação de dicloreto de 1,4-di(trifenilfosfinio-metil)- 2,5-bis( <i>n</i> -octilóxi)benzeno (14).....	158
VII.6.2. Preparação de PFV-DOPPV-W.....	159

VII.7. Preparação de poli-(1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-2,5-dimetóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno) PFV-DMPPV.....	160
VII.7.1. Preparação de 1,4-dimetoxibenzeno.....	160
VII.7.2. Preparação de 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxi-benzeno....	160
VII.7.3. Preparação de dicloreto de 1,4-di(trifenilfosfinio-metil)-2,5-dimetoxibenzeno (15).....	161
VII.7.4. Preparação de PFV-DMPPV.....	162
VII.8. Preparação de dicloreto de 2,2-bis(4-metóxi-3-(trifenilfosfiniometil)fenil) propano (16).....	163
VII.8.1. Preparação de 2,2-bis(4-metoxifenil)propano.....	163
VII.8.2. Preparação de 2,2-bis(3-clorometil-4-metoxifenil)-propano	163
VII.8.3. Preparação de Dicloreto de 2,2-bis(4-metóxi-3-(trifenilfosfiniometil)fenil)propano (16).....	164
VII.9. Preparação de poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-[1,4-divinil-2,5-bis( <i>n</i> -octilóxi)]-benzeno] (BPA-DOPPV).....	165
VII.10. Preparação de poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-1,4-divinilbenzeno] (BPA-PPV).....	166
VII.11. Preparação de poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-[1,4-divinil-2,5-(dimetóxi)]-benzeno] (BPA-DMPPV).....	167
VII.11.1. Preparação de 1,4-bis(bromoclorometil)-2,5-dimetoxibenzeno.....	167
VII.11.2. Preparação de 2,5-dimetoxibenzeno-1,4-dialdeído.....	167
VII.11.3. Preparação de BPA-DMPPV.....	168
VII.12. Preparação de poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-[1,4-divinil-2,5-(dibromo)]-benzeno] (BPA-DBPPV).....	169
VII.12.1. Preparação de 1,4-dibromo-2,5-dimetilbenzeno.....	169
VII.12.2. Preparação de 1,4-dibromo-2,5-bis(dibromometil)-benzeno.....	170
VII.12.3. Preparação de 2,5-dibromobenzeno-1,4-dialdeído.....	171
VII.12.4. Preparação de BPA-DBPPV.....	171
VII.13. Preparação de poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-1,1'-divinilferroceno] (BPA-PFV).....	172
VII.14. Experimentos de voltametria cíclica com os polímeros.....	173

VII.15. Medidas elétricas PFV-DOPPV-M .....	174
VII.15.1. Medidas de corrente X potencial com PFV-DOPPV-M.....	174
VII.15.2. Medidas de corrente X tempo com PFV-DOPPV-M.....	175
VII.16. Amostras para microscopia óptica de PFV-DOPPV-M e PFV-DOPPV- W.....	176
<b>VIII. PARTE EXPERIMENTAL – Aplicações.....</b>	<b>177</b>
VIII.1. Instrumentos e condições utilizados.....	178
VIII.1.1. Deposição de materiais para construção de dispositivos....	178
VIII.1.2. Aparelho para medidas elétricas, magnéticas e obtenção de espectros de eletroluminescência com a variação do campo magnético.....	178
VIII.1.3. Potenciometrias.....	178
VIII.2. Eletrodo de ORP.....	179
VIII.2.1. Preparação do eletrodo.....	179
VIII.2.2. Testes do eletrodo de ORP em soluções padrão e medidas de ORP em águas contendo cloro livre.....	179
VIII.3. Sensores de gases.....	180
VIII.3.1. Preparação do sensor .....	180
VIII.3.2. Aquisição dos dados.....	181
VIII.3.3. Análise de diferentes tipos de queijos.....	181
VIII.4. Dispositivo emissor de luz e magnetorresistivo preparado com BPA-PPV.....	183
VIII.4.1. Preparação de lâminas com ITO.....	183
VIII.4.2. Preparação de dispositivos sanduíche ITO / BPA-PPV / Al..	184
VIII.4.3. Testes do dispositivo.....	184
<b>APÊNDICE I – REFERÊNCIAS.....</b>	<b>186</b>
<b>APÊNDICE II – ÍNDICE DE FÓRMULAS MOLECULARES.....</b>	<b>207</b>
<b>APÊNDICE III – SÚMULA CURRICULAR.....</b>	<b>210</b>

## CAPÍTULO I

---

# INTRODUÇÃO

## 1. Ferroceno em polímeros condutores.

Atualmente, o interesse em polímeros organometálicos tem aumentado consideravelmente devido ao seu potencial de combinar características de metais de transição com propriedades mecânicas e de processamento de materiais poliméricos<sup>1</sup>. O estímulo à pesquisa nessa área vem especialmente dos desafios no desenvolvimento de metodologias sintéticas e da perspectiva de obtenção de materiais com propriedades especiais<sup>2</sup>.

Os metalo-polímeros podem apresentar uma variedade de propriedades, tais como características elétricas, ópticas, magnéticas e catalíticas potencialmente úteis que não podem ser facilmente obtidas por meio de polímeros orgânicos usuais. Isso ocorre, pois a estrutura eletrônica que envolve os orbitais d do metal de transição provê a esses materiais propriedades peculiares como, por exemplo, o alinhamento das moléculas em um campo magnético ou elétrico<sup>3</sup> e o efeito de não linearidade óptica de terceira ordem (interessante para aplicações em fibras ópticas)<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> (a) Manners, I.; Putting Metals into Polymers. *Science* **2001**, *294*, 1664 – 1666. (b) Abd-El-Aziz, A. S.; Organometallic Polymers of the Transition Metals. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 995 – 1031.

<sup>2</sup> Hudson, R. D. A.; Ferrocene polymers: current architectures, syntheses and utility. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637–639*, 47–69

<sup>3</sup> Takabashi, S.; Takai, Y.; Morimoto, H.; Sonogashira, K.; Liquid crystals formed by transition metal-poly(yne) polymers: a relation between magnetic anisotropy and polymer structure. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 3 – 5.

<sup>4</sup> Frazier, C.C.; Guha, S.; Chen, W.P.; Cockerham, M.P.; Porter, P.L.; Chauchard, E.A.; Lee, C. H.; Third-order optical non-linearity in metal-containing organic polymers. *Polymer* **1987**, *28*, 553 – 555.



## INTRODUÇÃO

---

A literatura mostra que a incorporação de metallocenos a polímeros conjugados altera expressivamente a estrutura eletrônica desses<sup>5</sup>, além da possível amplificação das propriedades dessas estruturas por meio do mecanismo de rotação cooperativa<sup>6</sup> ao longo da cadeia polimérica.

As aplicações existentes para estes materiais organometálicos são diversas, como, por exemplo, dispositivos fotocondutivos<sup>7</sup>, dispositivos fotovoltaicos<sup>7</sup>, diodos emissores de luz<sup>8</sup>, ímãs moleculares<sup>9</sup>, sensores de gases<sup>10</sup>, entre outras.

Existem classes diferentes de estruturas organometálicas que podem compor cadeias poliméricas. Dentro de cada classe há uma grande variedade de estruturas que possibilitam a criação de diversas arquiteturas poliméricas.

Os metallocenos são derivados bis-ciclopentadienílicos de metais de transição. Neles há sobreposição dos orbitais do metal com orbitais moleculares de simetria apropriada de cada anel ciclopentadienílico. Os complexos resultantes normalmente possuem dois anéis paralelos com o metal no meio (estrutura sanduíche). Essas importantes estruturas organometálicas servem

---

<sup>5</sup> Matsuura, Y.; Matsukawa, K.; Electronic structures of ferrocene-containing polymers. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 321 – 325.

<sup>6</sup> Pertsev, N. A.; Zembilgotov, A. G.; Cooperative Chain Rotations as a Mechanism of the  $\alpha$ - $\delta$ -Phase Transition in Poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules* **1994**, *27*, 6936 – 6941.

<sup>7</sup> Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Sargent, E. H., Manners, I.; Photoconductivity in Donor-Acceptor Polyferrocenylsilane-Fullerene Composite Films. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5770 – 5773.

<sup>8</sup> (a) Koga, Y.; Ueno, K.; Matsubara, K.; New Preparative Procedure for Photoluminescent Metallopolymers Having a Biphenyl-2,20-diyl Iridium(III) Unit Bound to a Phosphine Copolymer Ligand. *J. Polym. Sci. A* **2006**, *44*, 4204 – 4213. (b) Dennany, L.; Hogan, C. F.; Keyes, T. E.; Forster, R. J.; Effect of Surface Immobilization on the Electrochemiluminescence of Ruthenium-Containing Metallopolymers. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 1412 – 1417.

<sup>9</sup> Clendenning, S. B.; Fournier-Bidoz, S.; Pietrangelo, A.; Yang, G.; Han, S.; Brodersen, P. M.; Yip, C. M.; Lu, Z.-H.; Ozin, G. A.; Manners, I.; Ordered 2D arrays of ferromagnetic Fe/Co nanoparticle rings from a highly metallized metallopolymer precursor. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1686 – 1690.

<sup>10</sup> (a) Penza, M.; Cassano, G.; Sergi, A.; Lo Sterzo, C. & Russo, M. V.; SAW chemical sensing using poly-yenes and organometallic polymer films. *Sens. Act. B* **2001**, *B81*, 88 – 98. (b) Caliendo, C.; Verona, E.; D'Amico, A.; Furlani, A.; Infante, G. & Russo, M. V.; Organometallic polymer membrane for gas detection applied to a surface acoustic wave sensor. *Sens. Act. B* **1995**, *24 – 25*, 670 – 672.

## INTRODUÇÃO

---

de objeto para inúmeros estudos correntes, tanto experimentais<sup>11,12</sup> como teóricos<sup>12</sup>. Os compostos metalocênicos são comumente formados a partir de metais como ferro, rutênio, cobalto, ósmio, tungstênio, vanádio, tálio, crômio, zircônio, entre outros.

O primeiro metaloceno obtido foi o ferroceno (Fc – Figura I – 1)<sup>13</sup>. Sua descoberta e caracterização estrutural<sup>14</sup> iniciaram o renascimento da química dos organometálicos, rendendo a E. O. Fischer e G. Wilkinson o prêmio Nobel de química em 1973<sup>15</sup>. Hoje, mais de cinquenta anos após essa descoberta, novos usos ainda são encontrados para esta importante estrutura organometálica.

Com 18 elétrons na camada de valência, o ferroceno é o membro mais estável da série dos metalocenos<sup>13</sup>. Embora não sofra modificações imediatas por exposição à umidade ou ao ar, pode ser oxidado, reversivelmente, por via eletroquímica ou por oxidantes fracos.

---

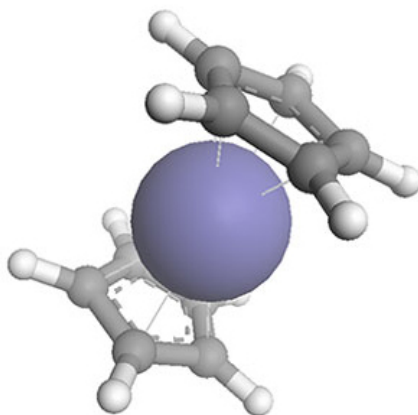
<sup>11</sup> (a) Federman Neto, A.; Borges, A. D. L.; Miller, J.; Darin, V. A.; Improvements in the Preparation of Cyclopentadienyl Thallium and Methylcyclopentadienylthallium and in Their Use in Organometallic Chemistry. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1997**, *27*, 1299 – 1314. (b) Guillaneaux, D.; Kagan, H. B.; High Yield Synthesis of Monosubstituted Ferrocenes. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502 – 2505. (c) Goto, M.; Yamazaki, Y.; Honda, K.; Masaki, A.; Identification of the Absolute Configuration of 1-[4-(Nitrophenylthio)ethyl]ferrocene, -ruthenocene, and -osmocene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1305 – 1308. (d) Schumann, H.; Sühring, K.; Weimann, R.; Hochsubstituierte decabenzylmetallocene: Synthese und strukturaufklärung von deca(4-acetylbenzyl)ferrocen  $\text{Fe}[\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_5]_2$ . *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, C5 – C8.

<sup>12</sup> Hisatome, M.; Watanabe, J.; Yamakawa, K.; Kozawa, K.; Uchida, T.; Synthesis and Molecular Structure of [4][3<sub>4</sub>](1,2,3,4,5)Ferrocenophane. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 635 – 644.

<sup>13</sup> (a) Kealy, T. J.; Pauson, P. L.; A new type of organo-iron compound. *Nature* **1951**, *168*, 1039 – 1040. (b) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B.; The structure of iron biscyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125 – 2126. (c) Woodward, R. B.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; A new aromatic system. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458 – 3459.

<sup>14</sup> (a) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; The heat of formation of ferrocene. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5764 – 5767. (b) Eiland, P. F.; Pepinsky, R.; X-ray examination of iron biscyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4971 – 4972. (c) Kaplan, L.; Kester, W. L.; Katz, J. J.; Some properties of iron biscyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5531 – 5532. (d) Lippincott, E. R.; Nelson, R. D.; The vibrational spectra and structure of ferrocene and ruthenocene. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1307 – 1308.

<sup>15</sup> Pauson, P. L.; Nobel prizes. Recognition for organometallic chemistry. *Nature* **1973**, *246*, 3.



**Figura I - 1. Estrutura do ferroceno.**

O ferroceno pode ser considerado um areno rico em elétrons. Em reações de Friedel-Crafts, por exemplo, sua reatividade pode alcançar 106 vezes a do benzeno<sup>16</sup>, mostrando que o ferroceno possui reatividade mais acentuada do que o benzeno. São inúmeros os derivados que podem ser preparados a partir do ferroceno.

No Esquema I - 1 há alguns exemplos de preparação de seus derivados<sup>17,18,19,20,21</sup>.

---

<sup>16</sup> Bochmann, M. - "Organometallics 2: Complexes with transition metal - carbon  $\pi$ -bonds (Oxford Chemistry Primers 13)", Oxford University Press, Oxford (1996).

<sup>17</sup> (a) Fröhlich, R. F. G.; Zabelinskaja-Mackova, A. A.; Fechter, M. H.; Griengl, H.; Novel access to chiral 1,1'-disubstituted ferrocene derivatives via double stereoselective cyanohydrin synthesis exploiting the hydroxynitrile lyase from *Hevea brasiliensis*. *Tetrahedron: Asymm*, **2003**, *14*, 355 - 362. (b) Carroll, M. A.; Widdowson, D. A.; Williams, D. J.; A Short Efficient Route to CSymmetric 1,1',2,2'-Tetrasubstituted Ferrocenes. *SYNLETT*, **1994**, 1025 - 1026.

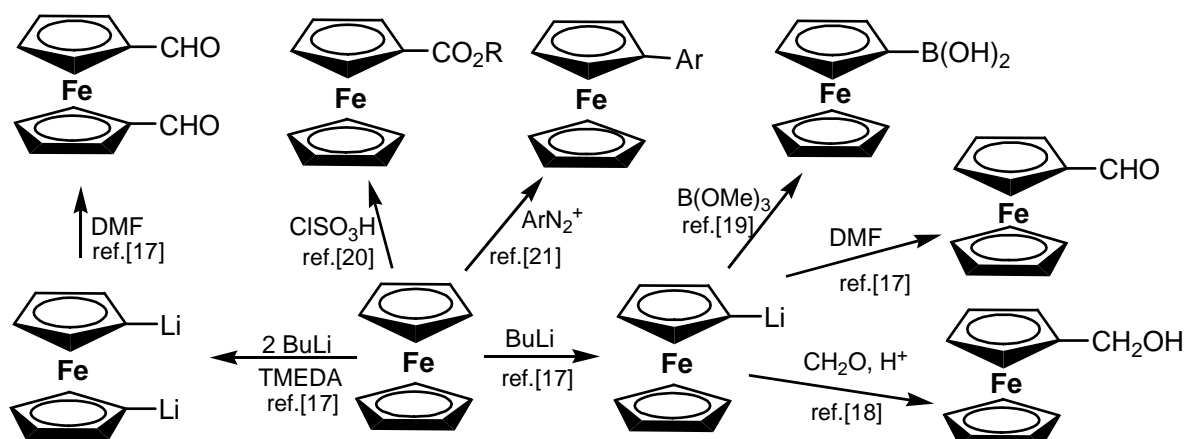
<sup>18</sup> Knapp, R.; Rehahn, M.; Palladium-catalyzed arylation of ferrocene derivatives: a convenient high yield route to 1,1'-bis(halophenyl)ferrocenes. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 235 - 240.

<sup>19</sup> Carlström, A.; Frejd, T.; Synthesis of 1,1'-bis(2-amino-2-carboxyethyl)ferrocene [1,1'-ferrocenyl bis(alanine)]. *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 4175 - 4180.

<sup>20</sup> Reeves, P. C.; Carboxylation of aromatic compounds: ferrocenecarboxylic acid. *Org. Synth.* **1997**, *57*, 28.

<sup>21</sup> Rosenblum, M.; Howells, W.G.; Banerjee, A. K.; Bennett, C.; The Structure and Chemistry of Ferrocene. VI. Mechanism of the Arylation Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2726 - 2732.

## INTRODUÇÃO



Esquema I - 1. Alguns exemplos de reações envolvendo ferroceno.

A importância da unidade ferrocênica na área de polímeros organometálicos é evidente, pois a classe dos metallocenos é a mais estudada entre os polímeros organometálicos e o ferroceno é a principal unidade dessa classe<sup>1,22</sup>.

A inclusão da unidade de ferroceno em cadeias poliméricas atrai muita atenção devido a fatores como: a habilidade de doar elétrons<sup>23</sup>, a reversibilidade redox<sup>24</sup>, propriedades estéricas<sup>25</sup> e a possível funcionalização dessa estrutura. Atualmente, esse interesse tem crescido devido à possibilidade de obtenção de materiais nanoestruturados e nanoorganizados com sítios redox

<sup>22</sup> Gates, D. P.; Inorganic and organometallic polymers. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2005**, *101*, 452-471.

<sup>23</sup> Jaffe, H. H. The electronic structure of ferrocene. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 156 - 157.

<sup>24</sup> Kratochvil, B.; Quirk, P. F.; Ferrocene as a primary standard for óxidation-reduction titrations in acetonitrile. *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 492-5.

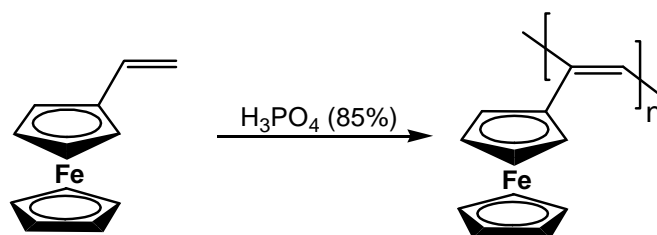
<sup>25</sup> Bradley, C. A.; Flores-Torres, S.; Lobkovsky, E.; Abrun, H. D.; Chirik, P. J.; Synthesis and Characterization of Zirconium and Iron Complexes Containing Substituted Indenyl Ligands: Evaluation of Steric and Electronic Parameters. *Organometallics* **2004**, *23*, 5332 - 5346.

## INTRODUÇÃO

---

ativos e propriedades interessantes para aplicações em dispositivos ópticos, fotônicos e magnéticos<sup>26</sup>.

O potencial de aplicação do ferroceno em estruturas poliméricas conjugadas foi reconhecido pouco tempo depois de sua descoberta (1951). Em 1955 o primeiro polímero contendo ferroceno na cadeia lateral foi obtido por meio da polimerização do vinilferroceno<sup>27</sup> (Esquema I – 2).



**Esquema I – 2. Preparação do poli(vinilferroceno).**

Nos anos seguintes, outros polímeros conjugados contendo ferroceno foram preparados como o poli(ferrocenilnitrila)<sup>28</sup>, o poli(ferrocenilenoamida)<sup>29</sup>, porém sem as devidas análises dos produtos, sem a confirmação do grau de polimerização, entre outros dados. Tentativas de incorporação de ferroceno à cadeia principal foram também ineficientes<sup>30</sup>.

---

<sup>26</sup> (a) Chen, T.; Wang, L.; Jiang, G.; Wang, J.; Wang, X.; Zhou, J.; Wang, W.; Self-assembly of poly(ferrocenyldimethylsilane)- poly(benzyl ether) linear-dendritic organometallic polymer. *Eur. Pol. J.* **2006**, *42*, 687–693. (b) Wang, X. Arsenault, A.; Ozin, G. A.; Winnik, M. A.; Manners, I.; Shell Cross-Linked Cylinders of Polyisoprene- b-ferrocenyldimethylsilane: Formation of Magnetic Ceramic Replicas and Microfluidic Channel Alignment and Patterning. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12686 – 12687.

<sup>27</sup> Arimoto, F. S.; Haven, A. C.. Derivatives of dicyclopentadienyliron. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295 – 6297.

<sup>28</sup> Vishnyakova, T. P.; Golubeva, I. A.; Paushkin, Ya. M.; Synthesis and study of poly(ferrocenyl nitrile). *Vysokomolekulyarnye Soedineniya* **1965**, *7*, 713 – 716 (CA 63:46660).

<sup>29</sup> Paushkin, Ya. M.; Vishnyakova, T. P.; Machus, F. F.; Sokolinskaya, F. A.; Golubeva, I. A.; Synthesis of new ferrocene-containing polymers. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1969**, *16*, 4297 – 4310 (CA 71:22390).

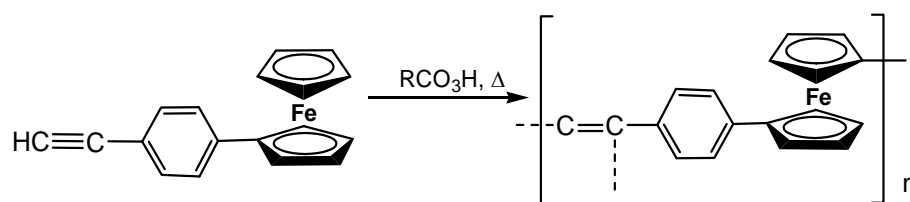
<sup>30</sup> (a) Korshak, V. V.; Sosin, S. L.; Alekseeva, V. P.; Preparation of new types of linear polymers by poly-recombination reaction. *Proc. Acad. Sci. USSR* **1960**, *132*, 360 – 363 (CA 54:110312). (b) Mesmeyanov, A.N.; Korshak, V.V.; Voevodskii, V. V.; Kochetkova, N. S.; Sosin, S. L.; Materikova, R. B.; Bolnikova, T. N.; Chibrikov, V. M.; Bazhin, N. M.; Synthesis and some opticomagnetic properties of polyferrocenes. *Proc. Acad. Sci. USSR* **1961**, *132*, 1370 – 1373 (CA 55:112054).

## INTRODUÇÃO

---

Somente em meados da década de 1970 que unidades poliméricas bem definidas, contendo ferroceno, foram finalmente relatadas na literatura<sup>31,32,33</sup>.

Simionescu et al.<sup>31</sup> prepararam, inicialmente, o poli(ferrocenilacetileno) no qual os anéis de ferroceno eram substituintes da cadeia polimérica. Mais tarde, buscando obter polímeros com ferroceno na cadeia principal, os mesmos autores prepararam poli(*p*-ferrocenilfenilacetileno) a partir de *p*-ferrocenilfenilacetileno, empregando iniciadores como peróxido de benzoíla e peróxido de laurila<sup>32</sup> (Esquema I – 3).



**Esquema I – 3. Preparação do poli(*p*-ferrocenilfenilacetileno).**

Um dos melhores resultados, em relação à preparação de poliferrocenilenos, considerando rendimento, pureza, linearidade e massa molecular foi conseguido por Neuse e Bednarik<sup>33</sup> em 1979. Para isso, eles usaram o acoplamento entre 1,1'-dilitioferroceno e 1,1'-dialoferroceno na presença de TMEDA. Um polímero amorfo, diamagnético e com propriedades

---

<sup>31</sup> (a) Simionescu, C.; Lixandru, T.; Tataru, L.; Mazilu, I.; Cocirla, I.; Ferrocene polymers. Synthesis and thermal polymerization of  $\alpha$ -chloro- $\beta$ -formyl-*p*-ferrocenylstyrene. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 219 – 226. (b) Simionescu, C.; Lixandru, T.; Tataru, L.; Mazilu, I.; Ferrocene polymers The polycondensation of *p*-ferrocenylacetophenone. *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *73*, 375 – 382.

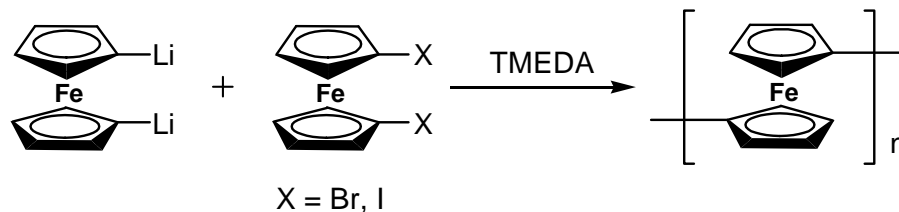
<sup>32</sup> (a) Simionescu, C.; Lixandru, T.; Tataru, L.; Mazilu, I.; Ferrocene polymers. Synthesis and polymerization of *p*-ferrocenylphenylacetylene. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 23 – 28. (b) Omori, M.; Kurono, M.; Yajima, S.; Syntheses and properties of crosslinked ferrocene polymers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 1291 – 1295.

<sup>33</sup> Neuse, E. W.; Bednarik L.; The Organolithium Organohalide Coupling Reaction as a Synthetic Route to Poly(1,1-ferrocenylenes). *Macromolecules* **1979**, *12*, 187 – 195.

## INTRODUÇÃO

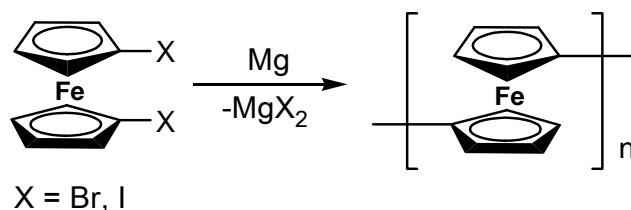
---

espectroscópicas bem definidas foi obtido com um rendimento de 85% (Esquema I - 4).



**Esquema I - 4. Rota A para a preparação de poli(1,1'-ferrocenileno).**

Mais tarde, esse mesmo polímero foi preparado por meio da desalogenação de dialoferrocenos usando magnésio com rendimentos entre 45 e 77% (Esquema I - 5)<sup>34</sup>. Com esse polímero foram feitos alguns estudos de condutividade e estrutura eletrônica. Os resultados sugerem que a condutividade moderada desse polímero é conseqüência da limitada mobilidade de buracos. Assim, o sistema passou a ser descrito como de delocalização limitada, estando entre sistemas altamente delocalizados como o do poliacetileno (polímero  $\pi$ -conjugado) e sistemas bem localizados como o de polímeros vinílicos<sup>35</sup>.



**Esquema I - 5. Rota B para a preparação do poli(1,1'-ferrocenileno).**

---

<sup>34</sup> Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A.; Katada, M.; Motoyama, I.; Sano, H.; Preparation, characterization and electric conductivity of CT adducts of crystalline poly(1,1'-ferrocenylene) with electron acceptors. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *73*, 75 - 82.

<sup>35</sup> Seki, K.; Tanaka, H.; Ohta, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, T.; UV photoelectron spectroscopy of poly(1,1'-ferrocenediyl). *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *178*, 311- 316.





## INTRODUÇÃO

---

A partir daquele ano, uma grande variedade de [1]ferrocenofanos foi preparada incorporando elementos dos grupos 13 (boro)<sup>39</sup>, 14 (silício, germânio e estanho)<sup>40</sup>, 15 (fósforo e arsênio)<sup>41</sup> e 16 (enxofre e selênio)<sup>42</sup>. Esses [1]ferrocenofanos foram submetidos à ROP gerando com sucesso polímeros de alta massa molar ( $\overline{Mn} > 10^5$ )<sup>43</sup>.

Na última década, foram propostas aplicações interessantes para os polímeros preparados por ROP como, por exemplo, o preparo de cerâmicas de ferro, silício e carbono por meio da pirólise desses polímeros. Esses polímeros são leves, possuem alta estabilidade térmica, além de terem propriedades magnéticas interessantes<sup>44</sup>. Mais recentemente, também foram feitas pesquisas

---

<sup>39</sup> Berenbaum, A.; Braunschweig, H.; Dirk, R.; Englert, U.; Green, J.C.; Jäkle, F.; Lough, A.J.; Manners, I.; Synthesis, Electronic Structure, and Novel Reactivity of Strained, Boron-Bridged [1]Ferrocenophanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765 – 5774.

<sup>40</sup> (a) Pudelski, J.K.; Foucher, D.A.; Honeyman, C.H.; Macdonald, P.M.; Manners, I.; Barlow, S.; O'Hare, D.; Synthesis, Characterization, and Properties of High Molecular Weight Poly(methylated ferrocenylsilanes) and Their Charge Transfer Polymer Salts with Tetracyanoethylene. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1894 – 1903. (b) Kapoor, R. N.; Crawford, G. M.; Mahmoud, J.; Dementiev, V. V.; Nguyen, M. T.; Diaz, A. F.; Pannell, K. H.; Ferrocenylengermane Polymers and Copolymers. *Organometallics* **1995**, *14*, 4944 – 4947. (c) Sharma, H. K.; Cervantes-Lee, F.; Mahmoud, J. S.; Pannell, K. H.; (Bis{2,4,6-triisopropylphenyl}stannylene) ferrocenophane and Related Ring-Opened Products. *Organometallics* **1999**, *18*, 399 – 403. (d) Papkov, V. S.; Gerasimov, M. V.; Dubovik, I. I.; Sharma, S.; Dementiev, V. V.; Pannell, K. H.; Crystalline Structure of Some Poly(ferrocenylendialkylsilylenes). *Macromolecules* **2000**, *33*, 7107 – 7115.

<sup>41</sup>(a) Mizuta, T.; Onishi, M.; Miyoshi, K.; Photolytic Ring-Opening Polymerization of Phosphorus-Bridged [1]Ferrocenophane Coordinating to an Organometallic Fragment. *Organometallics* **2000**, *19*, 5005 – 5009. (b) Butler, R.; Cullen, W. R.; Einstein, F. W. B.; Rettig, S. J.; Willis, A. J.; Synthesis of some ring-substituted [1]ferrocenophanes and the structure of four representative examples. *Organometallics* **1983**, *2*, 128 – 135.

<sup>42</sup> Rulkens, R.; Gates, D. P.; Balaishis, D.; Pudelski, J. K.; McIntosh, D. F.; Lough, A. J.; Manners, I.; Highly Strained, Ring-Tilted [1]Ferrocenophanes Containing Group 16 Elements in the Bridge: Synthesis, Structures, and Ring-Opening Oligomerization and Polymerization of [1]Thia- and [1]Selenoferrocenophanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976 – 10986.

<sup>43</sup> Nguyen, P.; Gómez-Elipé, P.; Manners, I.; Organometallic Polymers with Transition Metals in the Main Chain. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515 – 1548.

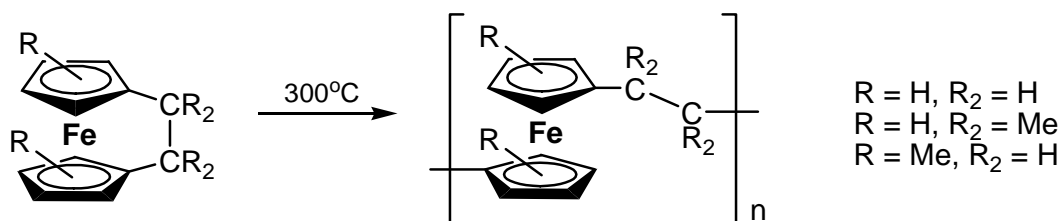
<sup>44</sup> (a) Houser, E. J.; Keller, T. M.; Linear Ferrocenylene-Siloxy-Diacetylene Polymers and Their Conversion to Ceramics with High Thermal and Oxidative Stabilities. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4038 – 4040. (b) MacLachlan, M. J.; Manners, I.; Ozin, G. A.; New (Inter)Faces: Polymers and Inorganic Materials. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 675 – 681.

## INTRODUÇÃO

---

sobre a modificação de sílica mesoporosa utilizando ferrocenofanos funcionalizados<sup>45</sup>.

Além dos polímeros contendo diversos elementos espaçadores entre as unidades ferrocênicas, surgiu o interesse na preparação de polímeros com espaçadores carbônicos. Assim, poli(ferroceniletileno) foi obtido por meio de ROP (Esquema I - 7)<sup>46</sup>. O interesse em preparar uma diversidade maior de polímeros com vários grupos funcionais tornava necessário um método de abertura de anel mais brando que não tivesse que ocorrer em altas temperaturas, evitando assim a degradação de algumas dessas estruturas. Dessa forma, foi desenvolvido o método de ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*)<sup>47</sup>, iniciado a partir de estudos sobre métodos de metátese em compostos orgânicos. A nova técnica levou seus criadores Robert H. Grubbs, Richard R. Schrock e Yves Chauvin a ganhar o Prêmio Nobel de Química em 2005<sup>48</sup>.



**Esquema I - 7. Preparação por ROP de poli(ferroceniletileno)s.**

---

<sup>45</sup> Miller, C. J.; O'Hare, D.; A new phosphine-functionalised [1]ferrocenophane and its use in the functionalisation of mesoporous silicas. *J. Mat. Chem.* **2005**, *15*, 5070 – 5080.

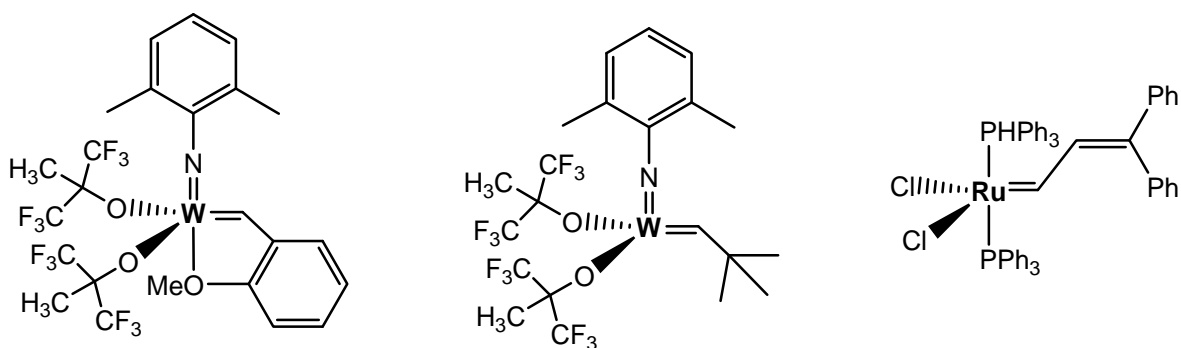
<sup>46</sup> Nelson, J. M.; Rengel, H.; Manners, I.; Ring-Opening Polymerization of [2]Ferrocenophanes with a Hydrocarbon Bridge: Synthesis of Poly(ferrocenylethylenes). *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035 – 7036.

<sup>47</sup> Grubbs, R. H.; Tumas, W.; Polymer synthesis and organotransition metal chemistry. *Science* **1989**, *243*, 907 – 915.

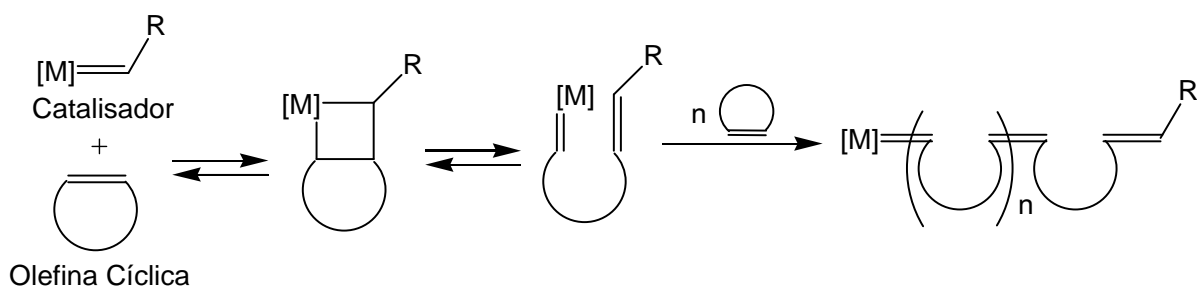
<sup>48</sup> Ahlberg P.; Development of the metathesis method in organic synthesis - Advanced information on the Nobel Prize in Chemistry 2005. - 30 November **2005**.

## INTRODUÇÃO

O método de polimerização por metátese de abertura de anel tem auxiliado muito na preparação de novos polímeros conjugados com ferroceno. Esse processo consiste na polimerização utilizando um carbeno de metal de transição (usualmente tungstênio ou rutênio) como catalisador (Esquema I - 8) que possibilita a clivagem de olefinas cíclicas e subsequente polimerização (Esquema I - 9)<sup>49</sup>.



Esquema I - 8. Alguns catalisadores utilizados para ROMP.



Esquema I - 9. Mecanismo simplificado de ROMP.

<sup>49</sup> Stanton, C. E.; Lee, T. R.; Grubbs, R. H.; Lewis, N. S.; Pudelski, J. K.; Callstrom, M. R.; Erickson, M. S.; McLaughlin, M. L.; Routes to Conjugated Polymers with Ferrocenes in Their Backbones: Synthesis and Characterization of Poly(ferrocenylenedivinylene) and Poly(ferrocenylenebutenylene). *Macromolecules* **1995**, *28*, 8713 - 8721.

## INTRODUÇÃO

---

ROMP é uma rota promissora e ideal para a obtenção de polímeros organometálicos conjugados, já que o número de ligações duplas existentes no monômero é conservado no polímero. Além disso, a faixa de distribuição da massa molecular do polímero produzido é notavelmente estreita (baixa polidispersividade)<sup>50</sup> e a massa molar média é facilmente controlada<sup>51</sup>. Outro ponto interessante a ser ressaltado em relação a este método é que os catalisadores utilizados são capazes de tolerar e não danificar diversos tipos de grupos funcionais, além de suportar adversas condições reacionais<sup>52</sup>, tornando possível fazer o ajuste fino das propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados assim produzidos.

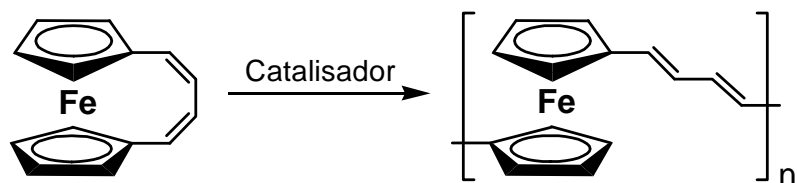
Inicialmente, foi descrita a síntese de poli(ferrocenilenodivinileno), Esquema I - 10, e, posteriormente, de poli(ferrocenilenobutenileno), via ROMP<sup>47,49</sup>, Esquema I - 11. As condutividades elétricas dessas macromoléculas foram medidas e comparadas. A condutividade apresentada pelo poli(ferrocenilenodivinileno) foi de  $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  e pelo poli(ferrocenilenobutenileno) foi de  $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , ambos dopados com iodo. A diferença entre os valores foi considerada baixa, levando em conta que um dos polímeros é conjugado e outro não. Esse fato foi justificado pelas baixas massas molares apresentadas por esses polímeros. Observou-se, também, que o mecanismo dominante de transporte de carga nas amostras dopadas é o tunelamento intercadeias (*interchain hopping*).

---

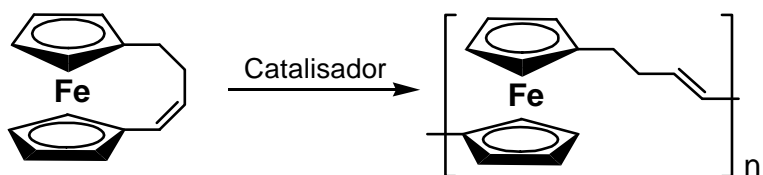
<sup>50</sup> Murdzek, J. S.; Schrock, R. R.; Low Polydispersity Homopolymers and Block Copolymers by Ring Opening of 5,6-Dicarbomethoxynorbornene. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2640 - 2642.

<sup>51</sup>(a) Novak, B. N.; Grubbs, R. H.; Catalytic Organometallic Chemistry in Water: The Aqueous Ring-Opening Metathesis Polymerization of 7-Oxanorbornene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7542 - 7543. (b) Heo, R. W.; Somoza, F. B.; Lee T. R.; Soluble Conjugated Polymers That Contain Ferrocenylene Units in the Backbone. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1621 - 1622.

<sup>52</sup> (a) Novak, B. N.; Grubbs, R. H.; The Ring Opening Metathesis Polymerization of 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene Derivatives: A New Acyclic Polymeric Ionophore. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960 - 961. (b) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of Norbornene by a Group VIII Carbene Complex in Protic Media. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974 - 3975.



Esquema I – 10. Preparação por ROMP de poli(ferrocenilenodivinileno).



Esquema I – 11. Preparação por ROMP de poli (ferrocenilenobutenileno).

Os autores<sup>49</sup> afirmaram que a diferença entre os valores de condutividade elétrica seria maior caso fossem obtidos polímeros com cadeias mais longas, propondo que a solubilidade dos materiais, durante sua preparação, fosse um fator primordial para as propriedades do polímero final. Assim, sugeriram tornar os polímeros mais solúveis no meio reacional, por meio da adição de substituintes ao monômero. Que permitiria a obtenção de cadeias maiores a partir da reação de abertura de anel de ferrocenofanos substituídos.

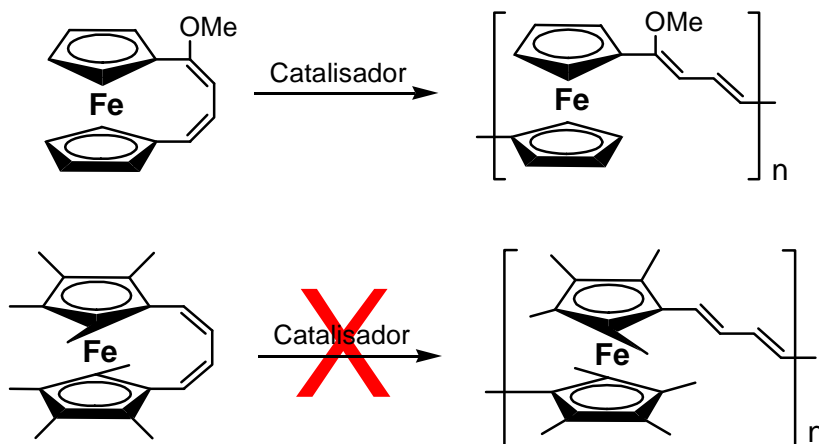
Esses estudos foram iniciados pela polimerização do 1,4-(1,1'-ferrocenediil)-1-metóxi-1,3-butadieno (Esquema I – 12<sup>53</sup>) que sob aquecimento a 40°C, em presença de catalisador, por 24 horas gerou um polímero solúvel (em benzeno), como esperado. Ao contrário do observado com o monômero metóxilado, o octametil-1,4-(1,1'-ferrocenediil)-1,3-butadieno (Esquema I –

<sup>53</sup> Pudelski, J. K.; Callstrom, M. R.; A Highly Efficient Route to Ferrocene Derivatives Containing Four-Carbon Heteroannular Bridges via a Novel Cyclization Reaction. *Organometallics* **1992**, *11*, 2757 – 2759.

## INTRODUÇÃO

---

12)<sup>54</sup> foi submetido à polimerização por ROMP em diversas condições e a reação não ocorreu, o que seria um forte indício de que o processo de polimerização por ROMP seja inibido pelo impedimento estérico causado pelos grupos metila do monômero.



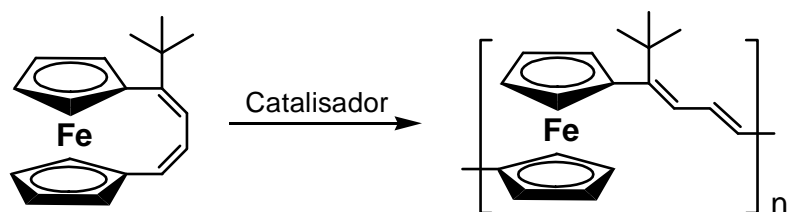
**Esquema I – 12. Reações de ROMP de 1,4-(1,1'-ferrocenediil)-1-metóxi-1,3-butadieno e de octametil-1,4-(1,1'-ferrocenediil)-1,3-butadieno.**

Alguns anos mais tarde, Lee e col.<sup>55</sup> apresentaram a síntese de um novo ferrocenofano, o 1,1'-(1-*tert*-butil-1,3-butadienileno)ferroceno (Esquema I – 13). Sua polimerização *via* ROMP gerou um polímero condutor estável ao ar, solúvel em solventes orgânicos comuns (como diclorometano, hexano, benzeno e THF), com alta massa molar média ( $M_w = 240000 \text{ g mol}^{-1}$ ), alta estabilidade térmica (acima de  $300^\circ\text{C}$ ) e polidispersividade entre 1,6 e 2,3. Resultado que se une aos anteriores provando que a solubilidade gerada pelo substituinte realmente leva à obtenção de polímeros maiores.

---

<sup>54</sup> Pudelski, J. K.; Callstrom, M. R.; Structure, Reactivity, and Electronic Properties of [4]Ferrocenophanes and [4]Ruthenocenophanes Prepared via a Novel Heteroannular Cyclization Reaction. *Organometallics* **1994**, *13*, 3095 – 3109.

<sup>55</sup> Heo, R. W.; Somoza, F. B.; Lee, T. R.; Soluble Conjugated Polymers That Contain Ferrocenylene Units in the Backbone. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1621-1622.



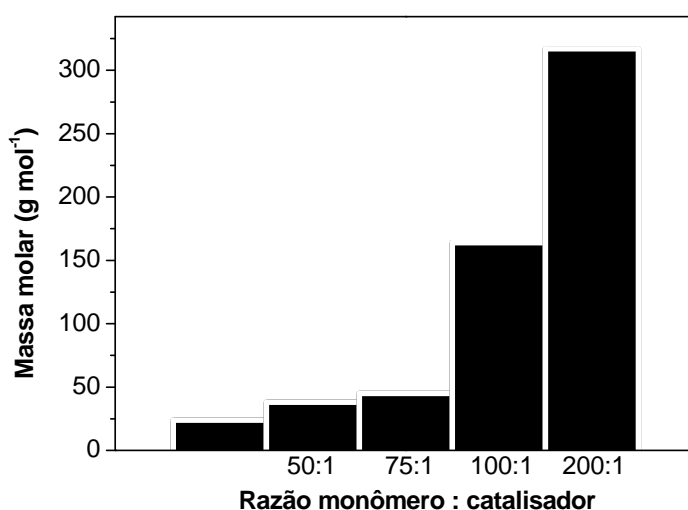
**Esquema I – 13. Síntese de poli (ferrocenilenodivinileno) via ROMP.**

Analises por espectroscopia no UV-VIS feitas nesse polímero revelaram deslocamento batocrômico, indicando a existência de conjugação estendida que é necessária para facilitar a condução eletrônica através da cadeia  $\pi$ -conjugada<sup>56</sup>. Dados eletroquímicos também sugerem a delocalização eletrônica através da cadeia polimérica. Sendo observadas nesses experimentos duas ondas de oxidação reversíveis. Normalmente, a obtenção de múltiplas ondas redox indica a comunicação eletrônica entre os núcleos de ferroceno.

A partir da dopagem com vapor de iodo, o polímero apresentou propriedades semicondutoras ( $\sigma = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ). A similaridade dos resultados de condutividade com os dados obtidos para o poli(ferrocenilenobutadieno)<sup>49</sup> sugere que esse polímero apresenta o mesmo mecanismo de transporte dominante, tunelamento intercadeias e, diferentemente do proposto anteriormente, não houve o aumento da condutividade com o aumento da cadeia. Deve-se considerar que o impedimento estérico causado pelo substituinte pode colaborar para a diminuição da condutividade elétrica por meio de vários mecanismos, no entanto, cálculos sugerem que a estrutura ferrocênica seja a principal responsável pela baixa da condutividade desses polímeros, pois a sua presença aumenta a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução<sup>56</sup> ( $E_{\text{gap}}$ ).

<sup>56</sup> Heo, R. W.; Park, J-S.; Goodson, J. T.; Claudio, G. C.; Takenaga, M.; Albright, T. A.; Lee, T. R.; ROMP of t-butyl-substituted ferrocenophanes affords soluble conjugated polymers that contain ferrocene moieties in the backbone. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7225–7235.

Novos testes foram feitos nesse trabalho<sup>56</sup> permitindo o controle da massa molar do polímero, além de sua variação sistemática mediante ao ajuste da razão de monômero e do catalisador presentes no meio reacional (Figura I – 2).



**Figura I – 2. Gráfico da variação da massa molar do polímero vs. a razão monômero: catalisador.**

Com o objetivo de estudar polímeros conjugados ferrocenilênicos, contendo outros substituintes, Lee e col.<sup>57</sup> prepararam os ferrocenofanos insaturados aril-substituídos 1,1'-(1-fenilbuta-1,3-dieno-1,4-diil)ferroceno e 1,1'-(1-mesitilbuta-1,3-dieno-1,4-diil)ferroceno e via ROMP obtiveram novos polímeros conjugados com alta massa molar e solúveis em solventes orgânicos (Esquema I – 14). Estudos espectroscópicos de UV-VIS e análises eletroquímicas indicaram que os grupos arila aumentaram a conjugação em comparação aos dados obtidos anteriormente com polímeros contendo ferroceno. Porém, as medidas de condutividade dos polímeros dopados

---

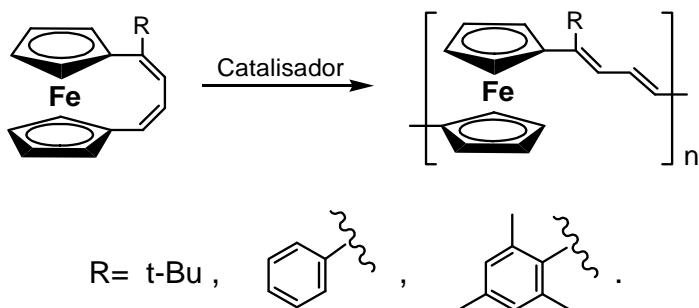
<sup>57</sup> Heo, R. W.; Park, J-S.; Lee, T. R.; Synthesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization of Aryl-Substituted 1,1'-(1,3-Butadienylene)ferrocenes. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2564 – 2573.



## INTRODUÇÃO

---

continuaram a apresentar-se na faixa de um semicondutor ( $\sigma = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ). Os dados obtidos são mais um indício de que o ferroceno diminui a condutividade devido ao aumento do  $E_{\text{gap}}$ , conforme mencionado anteriormente.

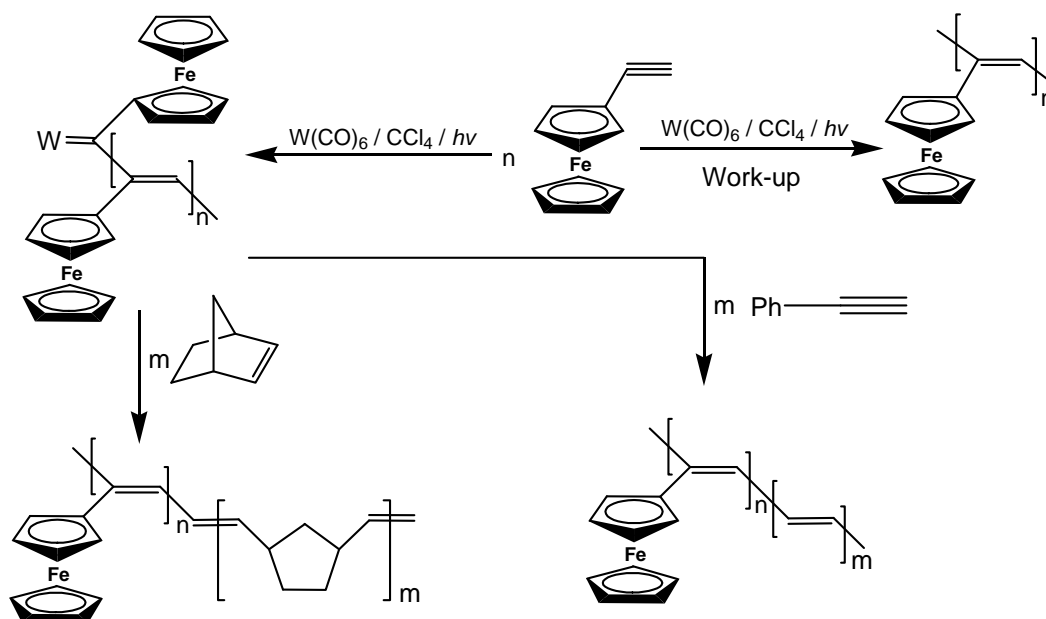


### Esquema I – 14. Preparação por ROMP de poli (ferrocenilenodivinileno)s.

Poli(vinilferroceno) e outros dois polímeros em bloco, contendo ferroceno em suas cadeias laterais (Esquema I – 15), foram sintetizados a partir do ferrocenilacetileno, usando como catalizador o  $\text{W}(\text{CO})_6$ , em uma clássica polimerização por metátese sob foto-irradiação. Os polímeros foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e por técnicas eletroquímicas. Através das técnicas eletroquímicas foi possível verificar que a comunicação entre os centros de ferro depende diretamente da distância entre os mesmos<sup>58</sup>.

---

<sup>58</sup> Dhanalakshmi, K.; Sundararajan, G.; Synthesis of conjugated polymers with ferrocene units as pendants or as end-groups. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 645, 27 – 32.



Esquema I – 15. Preparação do poli(vinilferroceno) e polímeros em bloco derivados.

## 1.2. Polimerizações catalisadas por paládio ou níquel.

Além dos métodos de polimerização por abertura de anel (ROP e ROMP), existem hoje inúmeros métodos para obtenção de polímeros contendo ferroceno, como, por exemplo, a polimerização por meio da catálise por paládio, incluindo as reações de Heck<sup>59</sup>, Sonogashira<sup>60</sup>, Suzuki<sup>61</sup>,

<sup>59</sup> Bochmann, M.; Lu, J.; Cannon, R. D.; Synthesis of ferrocene-based redox-active polymers via palladium-catalysed coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 97 – 103.

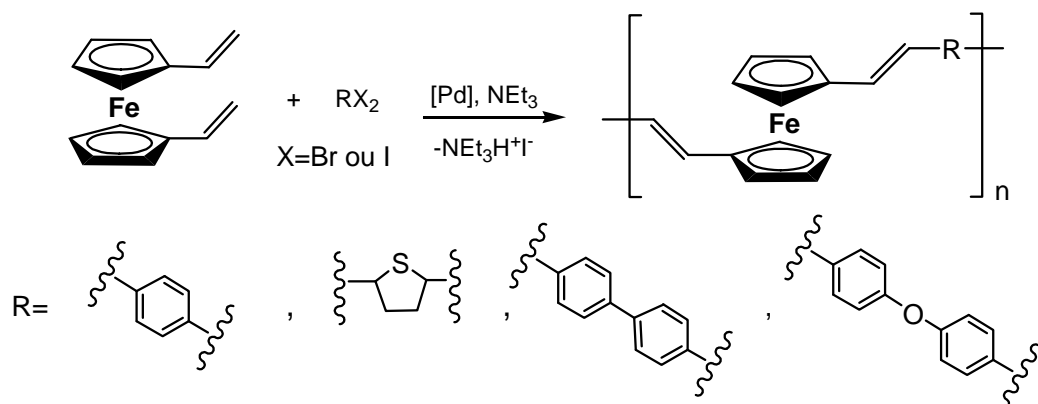
<sup>60</sup> (a) Yamamoto, T.; Morikita, T.; Maruyama, T.; Kubota, K.; Katada, M.; Poly(aryleneethynylene) Type Polymers Containing a Ferrocene Unit in the  $\delta$ -Conjugated Main Chain. Preparation, Optical Properties, Redox Behavior, and Mössbauer Spectroscopic Analysis. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5390 – 5396. (b) Morikita, T.; Maruyama, T.; Yamamoto, T.; Kubota, K.; Katada, M.; New type of polymer containing 1,1'-ferrocenediyl unit in  $\pi$ -conjugated main chain. Preparation and redox behavior. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 310 – 312.

<sup>61</sup> Knapp, R.; Velten, U.; Rehahn, M.; Synthesis and material properties of soluble poly(1,19-ferrocenylene-alt-*p*-oligophenylenes). *Polymer* **1998**, *39*, 5827 – 5838.

## INTRODUÇÃO

Negishi<sup>62</sup> e Stille<sup>63</sup>, ou da catálise por níquel, como é o caso da reação de Yamamoto<sup>64</sup>.

Por meio da arilação de Heck, Bochmann et al.<sup>59</sup> acoplaram 1,1'-divinilferrocenos e diiodoarenos gerando produtos oligoméricos conjugados (Esquema I - 16). Em experimentos de voltametria cíclica feitos com as macromoléculas preparadas, os polímeros com espaçadores maiores entre os grupos ferrocênicos apresentaram potenciais redox mais próximos ao do ferroceno. Esse fato reforça a hipótese de que os espaçadores maiores causam a diminuição da interação entre os átomos de ferro contidos na molécula<sup>56</sup>.



Esquema I – 16. Polimerização por arilação de Heck.

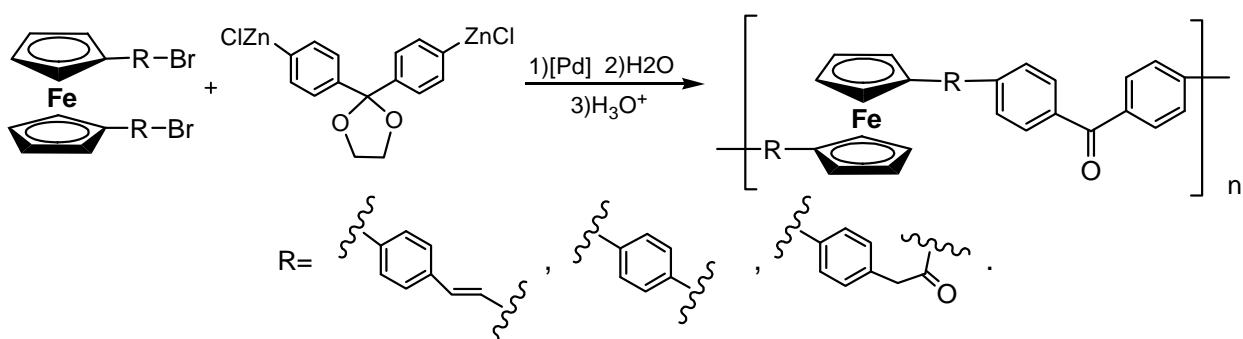
<sup>62</sup> Arnold, R.; Matchett, A.; Rosenblum, M.; Preparation and Properties of Stacked Oligomeric and Polymeric Metallocenes. *Organometallics* **1988**, *7*, 2261 – 2266.

<sup>63</sup> (a) Nishihara, H.; Murata, M.; Kojima, K.; Fijita, T.; Kubo, K.; Kurihara, M.; Synthesis of Ferrocene-quinone Conjugated Oligomers and Polymers and Their Protonation-induced Intramolecular Electron-transfer Reaction. *PMSE Preprints* **2002**, 86. (b) Kojima, K.; Zhang, W.; Kondo, M.; Uchikawa, M.; Namiki, K.; Fujita, T.; Murata, M.; Kobayashi, Y.; Nishihara, H.; Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Ferrocene-Anthraquinone Alternating Polymers and their Protonation Reactions. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.* **2007**, *17*, 135 – 141. (c) Nishihara, H.; Murata, M.; Electron Transfer in Ferrocene-containing  $\pi$ -conjugated Polymers. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.* **2005**, *15*, 147 – 156.

<sup>64</sup> Hwang, J. I.; Yang, N. C.; Choi, T.; Suh, D. H.; The synthesis and redox-induced off-on PL properties of poly(3,4-bisphenyl-N-methylferrocene-pyrrole-2,5-dione). *Polymer*, **2002**, *43*, 5257 – 5261.

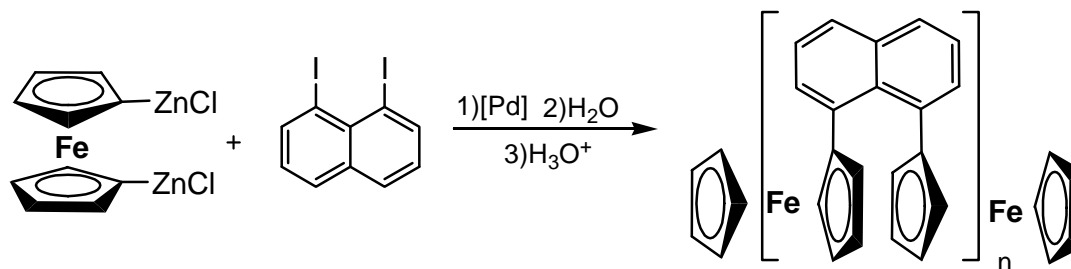
## INTRODUÇÃO

Nesse mesmo artigo, Bochmann e col.<sup>59</sup> descreveram a geração de alguns poliferrocenos por meio do acoplamento cruzado de Negishi de ferrocenos 1,1'-difuncionalizados com o organozinco do 2,2-diaril-1,3-dioxolano (Esquema I – 17).



**Esquema I – 17. Polimerização por acoplamento cruzado de Negishi de dihaletos contendo ferroceno e diarildioxolano.**

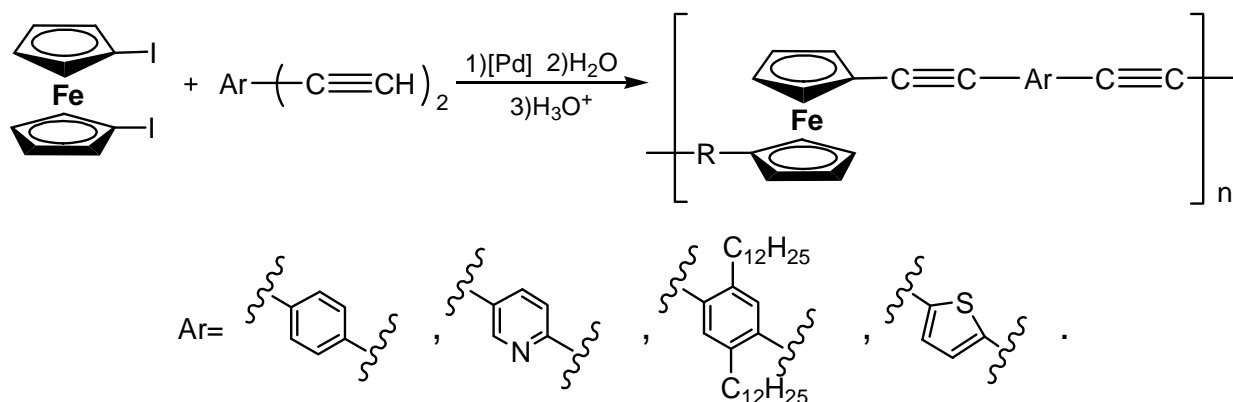
Também, por meio do acoplamento de Negishi, Rosenblum e col.<sup>62</sup> prepararam novos oligômeros com anéis emparelhados a partir de um derivado organozinco do ferroceno e 1,8-diiodonaftaleno (Esquema I – 18).



**Esquema I – 18. Polimerização pelo método de Negishi de ferroceno organozinco e 1,8-diiodonaftaleno.**

## INTRODUÇÃO

Através do acoplamento catalisado por paládio entre compostos acetilênicos e haletos orgânicos (reação de Sonogashira) foi preparado um novo grupo de polímeros contendo ferroceno: os poli(arilenoetilenileno ferrocenilenoetilenileno) (PAEFE) (Esquema I – 19)<sup>60</sup>. Além da descrição da preparação desses materiais, os trabalhos apresentam diversos dados sobre a caracterização dos mesmos, especialmente por meio de espectroscopia de Mössbauer, a qual mostrou que a dopagem do polímero pode ser influenciada pelo substituinte Ar, sendo possível a observação de Fe<sup>3+</sup> em algumas situações ou verificada a resistência à oxidação do ferroceno, como no caso de Ar=piridina. Nesse último caso, a dopagem foi ineficiente, provavelmente, devido a piridina auxiliar no aumento da eletronegatividade do ferroceno que diminuiu a possibilidade de sua oxidação.



**Esquema I – 19. Preparação de poli(arilenoetilenileno ferrocenilenoetilenileno) via método de Sonogashira.**

Os coeficientes de difusão (D) desses polímeros foram determinados por meio do pico de oxidação observado por voltametria cíclica em uma mistura de 1:1 de diclorometano e acetonitrila<sup>65</sup>. Os valores obtidos para os coeficientes (D entre  $1 \times 10^{-12}$  e  $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) foram consideravelmente menores do que os usualmente obtidos para o ferroceno ( $D = 470 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) ou para o 1,1'-bis

<sup>65</sup> Morikita, T.; Yamamoto, T.; Electrochemical determination of diffusion coefficient of  $\pi$ -conjugated polymers containing ferrocene unit. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 809–812.

## INTRODUÇÃO

---

(feniletilil)ferroceno ( $D = 68 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), um derivado com estrutura mais parecida com a dos polímeros. Esse fato demonstra que o coeficiente de difusão diminui com o aumento da massa molecular do composto ou o tamanho da molécula.

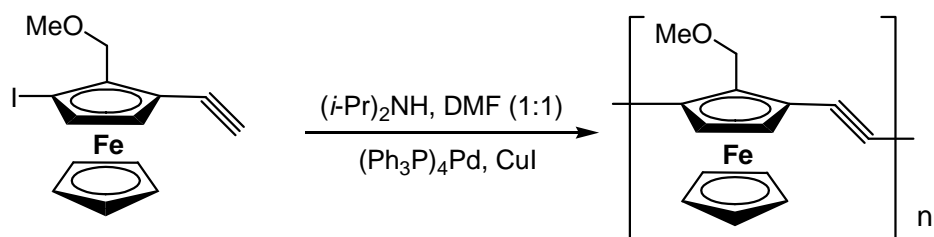
Por meio do mesmo método de síntese, foi possível preparar um polímero opticamente ativo contendo ferroceno na cadeia principal (Esquema I – 20)<sup>66</sup>. O processo de síntese foi iniciado com um precursor contendo ferroceno planar e quiral, enantiomericamente puro ( $ee > 98\%$ ), resultando no poli(1,3-(2-metóxi)-ferrocenilacetileno) que apresentou atividade óptica com  $[\alpha]_D^{20} = -198,0$ .

Evidências da conjugação eletrônica estendida foram providas por um deslocamento batocrômico de 35 nm da banda da transição d-d no sentido do vermelho, tomando como base os valores observados no espectro de UV/VIS do monômero.

Com o objetivo de investigar melhor as propriedades desse polímero foram preparados oligômeros com até quatro unidades de repetição e por meio de estudos espectroscópicos verificou-se que o valor de  $\lambda_{\text{max}}$  da transição eletrônica d-d do ferroceno, ligado à cadeia conjugada, está linearmente relacionado com  $1/n$  (sendo  $n =$  o número de unidades ferrocênicas contidas na cadeia conjugada). Com essas estruturas foi possível obter novos indícios da comunicação eletrônica estendida por meio de medidas dos potenciais redox do polímero e dos oligômeros com o uso de voltametria cíclica de onda quadrada.

---

<sup>66</sup> Plenio, H.; Hermann, J.; Sehring A.; Optically and Redox-Active Ferroceneacetylene Polymers and Oligomers. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1820 – 1829.



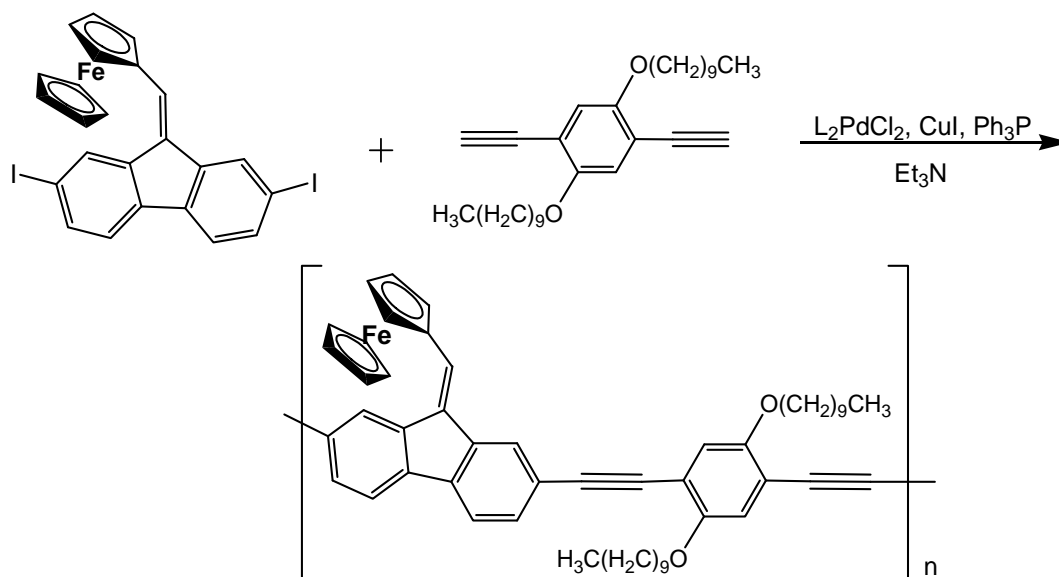
Esquema I – 20. Preparação de poli(1,3-(2-metóxi)-ferrocenilacetileno) *via* Sonogashira.

Wright e Cochram<sup>67</sup>, em 1993, fizeram o acoplamento de Sonogashira cruzado entre o 2,7-diiodofluorenil derivado de ferroceno e 2,5-dietinil-1,4-bis (decilóxi)benzeno que resultou em um polímero conjugado contendo a unidade ferrocênica na cadeia lateral polimérica (Esquema I – 21). Esse polímero apresentou alta massa molecular ( $M_n = 65000$ ), baixa polidispersividade ( $PD = 3,8$ ), boa estabilidade térmica, além de solubilidade em solventes orgânicos que facilitam sua processabilidade e a preparação de filmes que se apresentaram bastante estáveis.

A introdução de unidades de [2.2]paraciclofano e ferroceno na cadeia principal polimérica foi possível graças ao método de Sonogashira. A policondensação de 1,1'-diiodoferroceno e 4,16-bis[(2,5-didodecilóxi-4-etinilfenil)etinil]-[2.2]paraciclofano foi feita como apresentado no Esquema I – 22<sup>68</sup>. O produto polimérico apresentou solubilidade em solventes orgânicos comuns. Sua estrutura foi confirmada por RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  e FTIR, além de ser observada a alta estabilidade térmica e a formação de bons filmes com esse composto.

<sup>67</sup> Wright, M. E.; Cochran, B. B.; Synthesis, Characterization, and Polymerization of New Ferrocene-Fluorene Complexes. A Novel High-Molecular-Weight Conjugated Polymer with Pendant Ferrocene Groups. *Organometallics* **1993**, *12*, 3873 – 3878.

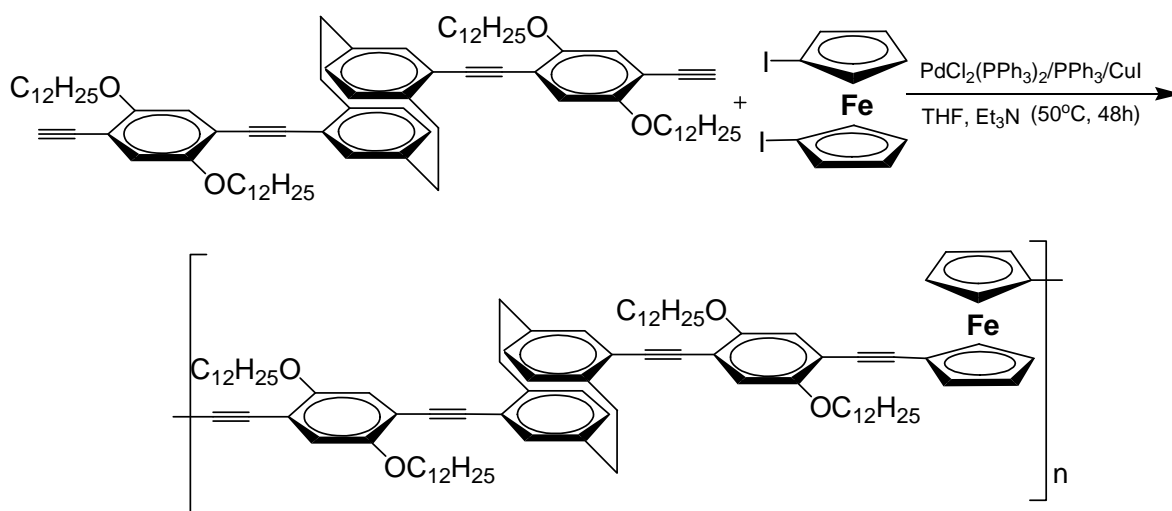
<sup>68</sup> Morisaki, Y; Chujo; Y.; Synthesis and properties of a novel through-space conjugated polymer with [2.2]paracyclophane and ferrocene in the main chain. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9319 – 9324.



**Esquema I – 21. Acoplamento entre 2,7-diiodofluorenil derivado de ferroceno e 2,5-dietinil-1,4-bis(decilóxi)benzeno via reação de Sonogashira.**

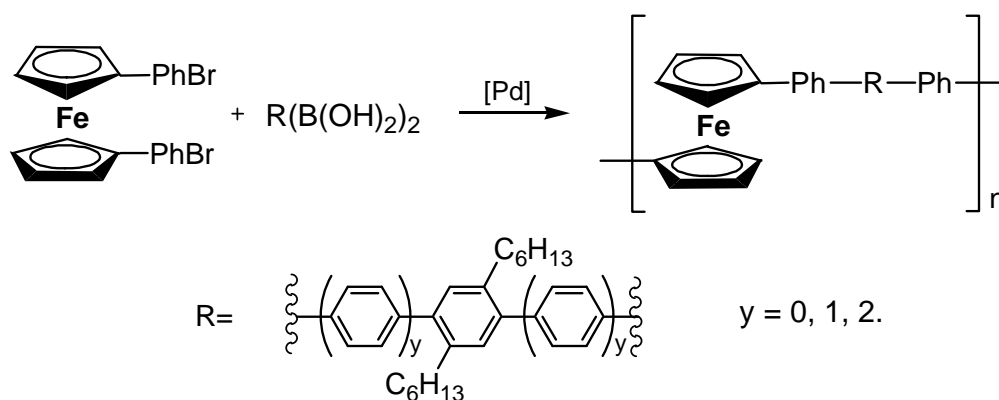
Esse polímero apresentou uma maior delocalização eletrônica em comparação aos outros polímeros contendo ferroceno. De acordo com estudos de UV-VIS, as unidades de [2.2]paraciclofano contribuíram para uma maior conjugação. Estudos eletroquímicos de voltametria cíclica evidenciaram a existência de um pico de oxidação reversível que foi atribuído ao sistema  $Fe(II)/Fe(III)$ . O coeficiente de difusão do polímero foi determinado ( $D = 5,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e após a dopagem com iodo foi medida a sua condutividade ( $1,6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ). Com essas propriedades, os autores propuseram que futuros estudos fossem feitos visando à aplicação desses polímeros em dispositivos eletrônicos.





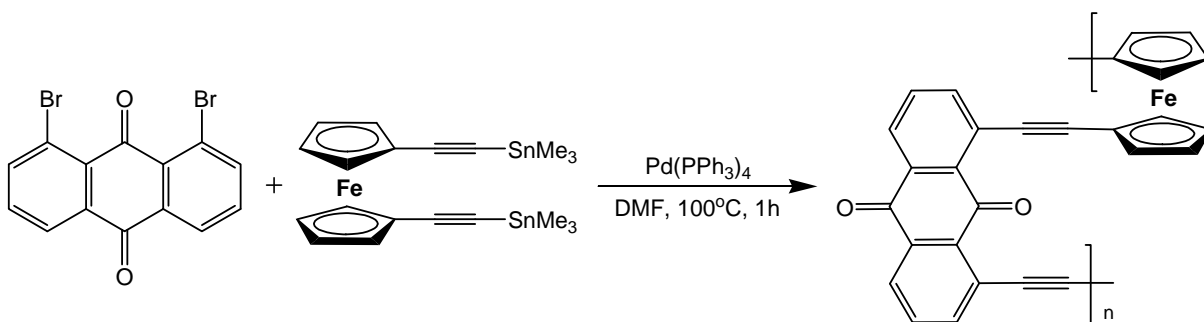
**Esquema I – 22. Preparação via reação de Sonogashira de polímero contendo ferroceno e [2.2]paraciclofano na cadeia principal.**

O acoplamento de Suzuki foi utilizado para a preparação de uma nova série de polímeros solúveis constitucionalmente homogêneos e com alta massa molar, contendo unidades de ferroceno na cadeia principal: os poli(1,1'-ferrocenileno-*alt-p*-oligofenileno)s. Essa síntese foi feita a partir de 1,1'-bis(*p*-bromofenil)ferroceno e de derivados de ácidos diborônicos de oligofenilenos (Esquema I – 23)<sup>61</sup>. A solubilidade desse polímero é justificada pela presença de pequenas estruturas oligofenilênicas e pela livre rotação da estrutura ferrocênica. Em comparação ao análogo poli[2,9-(*o*-fenantrolina)-*alt-p*-oligofenileno], o polímero com ferroceno é bem menos rígido e com propriedades físicas modificadas devido à sua maior flexibilidade.



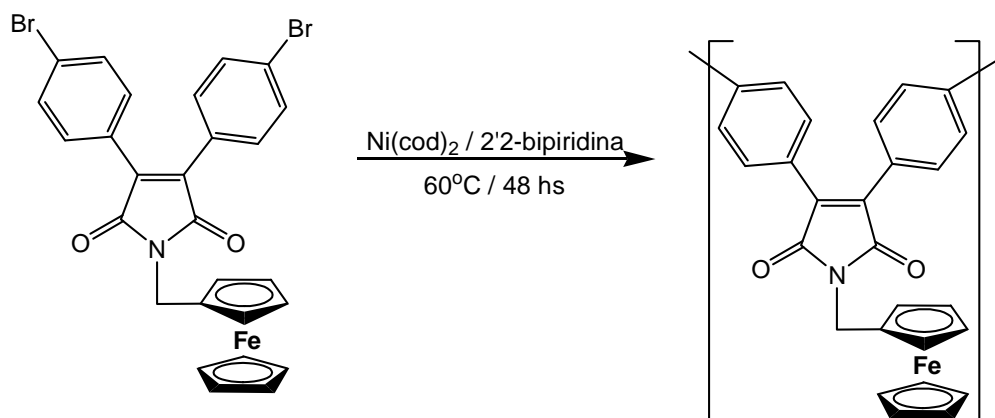
**Esquema I – 23. Preparação pelo método de Suzuki de poli(1,1'-ferrocenileno-alt-*p*-oligofenileno).**

As aplicações de sistemas contendo tanto doadores quanto aceptores eletrônicos (passíveis de modificações eletroquímicas a partir de estímulos externos), têm atraído muito interesse<sup>63</sup>. Assim, o método de Stille foi utilizado para a preparação de um polímero contendo unidades de ferroceno (empregado como doador) e antraquinona (empregada como acceptora) ligadas através de unidades de etinilenos<sup>63a,b</sup>. A reação foi feita entre 1,10-bis(trimetilestaniletinil) ferroceno com 1,8-dibromoantraquinona em presença de Pd (0), Esquema I – 24, gerando um polímero sólido e insolúvel que foi devidamente caracterizado. A partir da adição de CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ao polímero, notou-se que ele se tornou solúvel em solventes orgânicos e foram observadas claramente modificações estruturais, indicando que polímero foi modificado para sua forma protonada com tautômeros de valência.



**Esquema I – 24. Acoplamento via método de Stille entre 1,8-dibromoantraquinona e 1,10-bis(trimetilestaniletinil)ferroceno.**

Por meio da reação de Yamamoto, que consiste na desalogenação e policondensação com complexos de níquel (0), foi proposto o *design* de um novo polímero partindo de 3,4-bis(4-bromofenil)-*N*-metilferroceno-pirrol-2,5-diona (Esquema I – 25)<sup>64</sup>. O polímero teve sua estrutura confirmada por diversas técnicas e sua solubilidade em solventes orgânicos comuns foi verificada. A partir daí, foram preparados filmes observando sua homogeneidade. A fluorescência obtida para esse polímero foi muito baixa devido ao grupo ferroceno, cuja transferência eletrônica intramolecular causa supressão da fotoluminescência. A recuperação da fluorescência do polímero, que apresentou emissão na faixa do verde, pode ser justificada pela oxidação dos grupos ferrocênicos, tanto quimicamente quanto eletroquimicamente. Com essas interessantes observações é esperado que esse polímero possa ter aplicação como uma chave fotoluminescente redox.



**Esquema I – 25. Acoplamento *via* reação de Yamamoto de 3,4-bis(4-bromofenil)-*N*-metilferroceno-pirrol-2,5-diona.**

### 1.3. Polimerizações *via* reações de condensação.

Métodos de condensação como os de Knoevenagel<sup>69</sup>, McMurry<sup>70</sup>, Wittig<sup>71</sup>, Horner-Emmons<sup>72</sup> e reações entre bisfulvenos litiados e haletos ferrosos<sup>73</sup> também contribuíram muito para a preparação de polímeros com ferroceno de estruturas diversificadas.

A policondensação de Knoevenagel possibilitou a preparação de uma série de polímeros com unidades conjugadas espaçadas por silício. Esses compostos foram feitos a partir de bisferrocenil-dimetilsilício e de bis(cianoacetato) (Esquema

<sup>69</sup> Wright, M. E.; Sigman, M. S.; Organometallic Nonlinear Optical Polymers. 3. Copolymerization of Bridged Bis(ferrocenyl) and Bis(cyanoacetate) Monomers via the Knoevenagel Condensation. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6055 – 6058.

<sup>70</sup> (a) Bayer, R.; Poehlmann, T.; Nuyken, O.; Synthesis of soluble poly(ferrocenylene-dimethylvinylene) via poly-reductive coupling of 1,1'-diacetylferrocene. *Makromol. Rapid Comm.* **1993**, *14*, 359 – 364. (b) Itoh, T.; Saitoh, H.; Iwatsuki, S.; Synthesis and property of soluble poly(1,1'-dialkyl-3,3'-ferrocenylenevinylenes) via titanium-induced dicarbonyl-coupling reaction of 1,1'-dialkylferrocene-3,3'-dicarbaldehydes. *J. Polym. Sci.A* **1995**, *33*, 1589 – 1596.

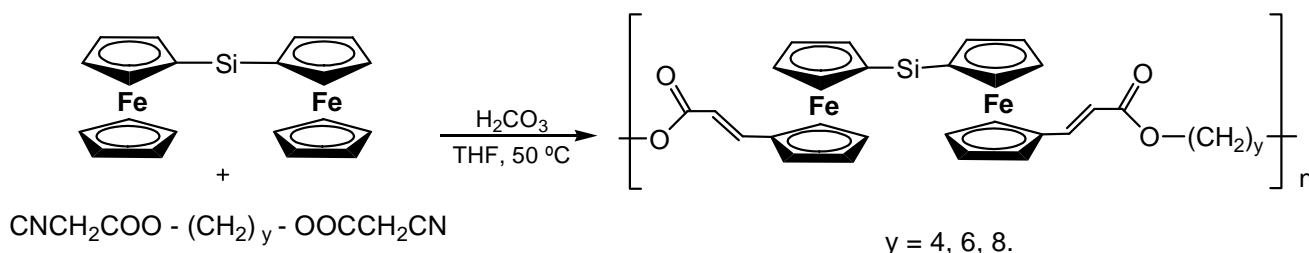
<sup>71</sup> Gooding, R.; Lillya, C. P.; Chien, C. W.; Poly(ferrocenylenevinylene)phenylenevinylene). A photoactive semiconductor. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, *4*, 151 – 153.

<sup>72</sup> Lee, J-K; Cho, S; Simple synthetic method of preparing conjugated polymer containing ferrocene. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 759 – 760.

<sup>73</sup> Hirao, T.; Kurashina, M.; Aramaki, K.; Nishihara, H.; Synthesis, electrochemistry and photoconductivity of oligo- and poly-(1,1'-dihexylferrocenylenes). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *14*, 2929 – 2933.

## INTRODUÇÃO

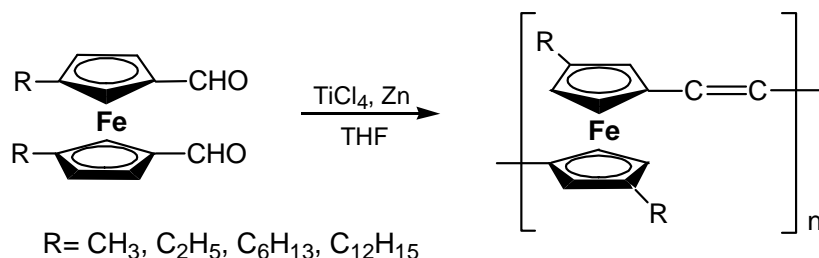
I - 26). As propriedades ópticas não lineares desses polímeros são úteis para geração de segunda harmônica, processo que promove a interação entre fótons e material não linear gerando novos fótons com o dobro de energia do fóton inicial<sup>69</sup>.



**Esquema I – 26. Condensação de Knoevenagel de bis(ferrocenil)-dimetilsilício e bis(cianoacetato).**

Por meio da reação de McMurry, que consiste no acoplamento entre aldeídos induzida por compostos de titânio de baixa valência, a série dos poli(1,1'-dialquil-3,3'-ferrocenilenevinileno)s foi sintetizada (Esquema I – 27).

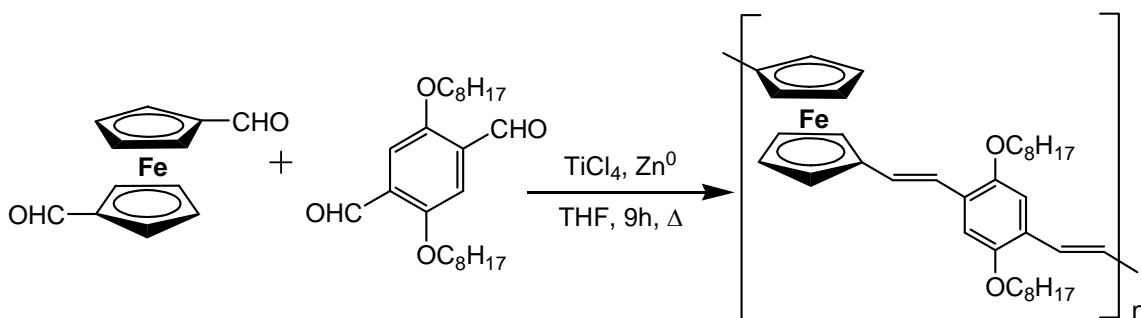
Inicialmente, o poli(1,1'-metil-3,3'-ferrocenilenevinileno) foi preparado por Bayer et al.<sup>70a</sup>, sendo verificada a solubilidade desse polímero em solventes orgânicos e sua baixa massa molar média. Com o objetivo de obter polímeros com maior massa molar média Itoh et al.<sup>70b</sup> introduziram grupos alquila maiores (etil, hexil e dodecil). Assim, foram obtidos polímeros maiores dos quais foram estudadas algumas propriedades, sendo verificada a susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem.



**Esquema I – 27. Preparação pelo método de McMurry de poli(1,1'-dialquil-3,3'-ferrocenilenevinileno)s.**

## INTRODUÇÃO

Recentemente, Gonçalves et al.<sup>74</sup> relataram a preparação do poli[(1,10-ferrocenilenovinileno-alt-(2,5-bis(*n*-octilóxi)-*p*-fenilenovinileno)] por meio do acoplamento de McMurry entre 1,1'-ferrocenodialdeído e 2,5-bis(*n*-octilóxi)-benzeno-1,4-dialdeído (Esquema I – 28). Esse polímero foi devidamente caracterizado, sendo reportada baixa massa molar e elevada solubilidade em solventes orgânicos usuais. Parâmetros como o potencial de ionização, energia da lacuna proibida ( $E_{\text{gap}}$ ), afinidade eletrônica e níveis de energia de HOMO e LUMO foram estimados por meio de espectroscopia no UV-VIS e voltametria cíclica. Esses dados confirmam as previsões de que polímeros com ferroceno devam apresentar um  $E_{\text{gap}}$  maior do que o usual<sup>56</sup>. De fato, o  $E_{\text{gap}}$  de poli-*p*-fenilenovinileno (PPV) é em torno de 2,0 eV<sup>75</sup> e o do polímero obtido é 2,8 eV.



**Esquema I – 28. Preparação de poli-[1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-(2,5-*n*-octilóxi)-*p*-fenilenovinileno] pelo método de McMurry.**

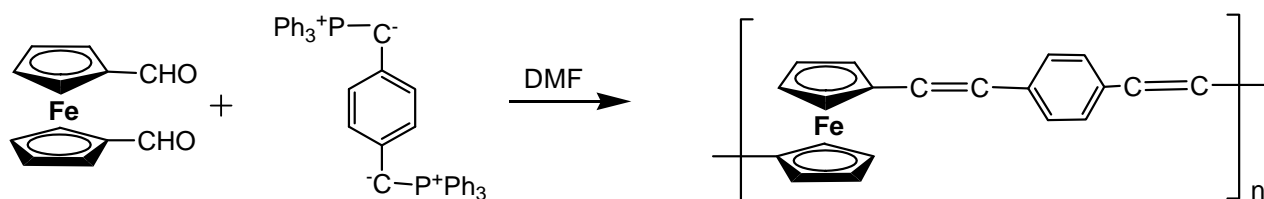
Poli(1,1'-ferrocenilenovinileno)-co-(1,4-fenilenovinileno) (PFVPV), um polímero semicondutor fotoativo, foi preparado por Gooding et al.<sup>71</sup> via policondensação de Wittig de ferroceno-1,1'-dicarbóialdeído com *p*-( $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> em DMF (Esquema I – 29). Esse polímero apresentou características altamente isolantes e a partir da dopagem com iodo apresentou propriedades

<sup>74</sup> Gonçalves, C. S.; Serbena, J. P.; Hümmelgen, I. H.; Gruber, J.; A Novel Ferrocene-DOPPV Conjugated Copolymer. *Macromol. Symp.* **2006**, 245 – 246, 22 – 26.

<sup>75</sup> Bredas, J. L.; Heeger, A. J.; Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly(paraphenylene vinylene) and poly(paraphenylene). *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 507 – 512.

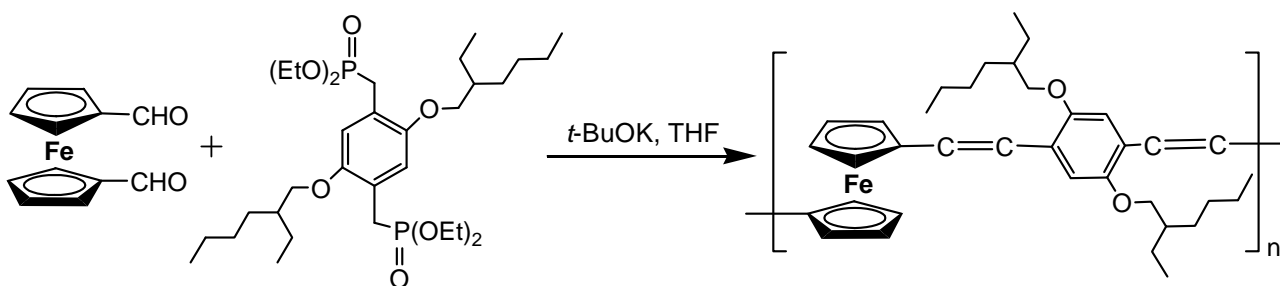
## INTRODUÇÃO

semicondutoras, além de propriedades fotoelétricas interessantes para aplicações ainda em desenvolvimento.



**Esquema I – 29. Preparação de poli(1,1'-ferrocenilenevinileno)-co-(1,4-fenilenovinileno) via Wittig.**

Um polímero análogo ao PFVPPV, porém com o anel benzênico substituído por um grupo alcóxi, foi recentemente preparado pelo método de Horner-Emmons (Esquema I – 30)<sup>72</sup>, que consiste no acoplamento de aldeídos e fosfonatos em meio básico. Esse composto apresentou resultados muito promissores em experimentos nos quais suas propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem foram examinadas, além de formarem filmes homogêneos e estáveis por meio de *spin-coating*.

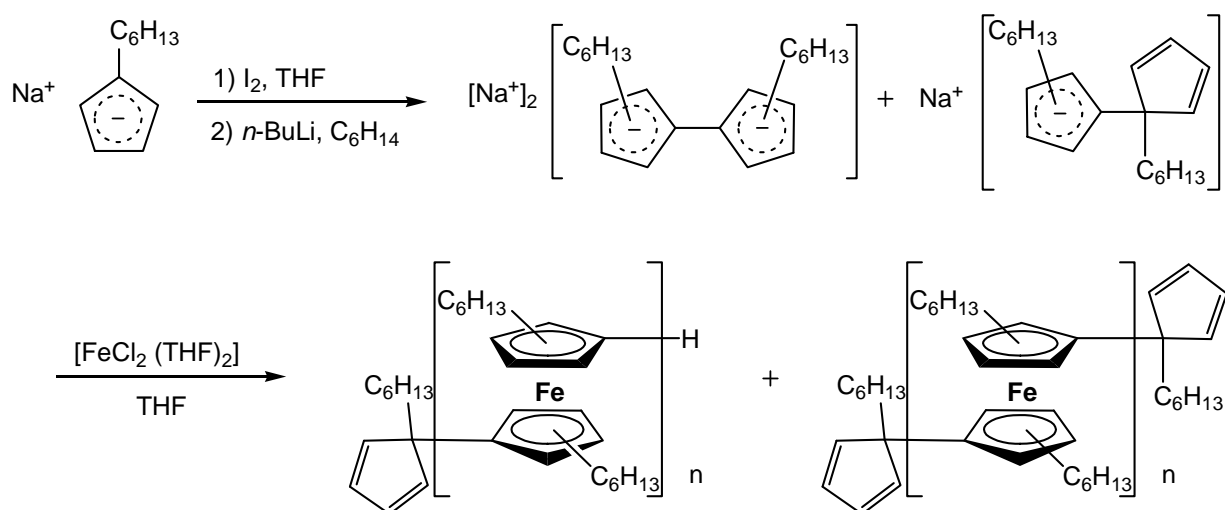


**Esquema I – 30. Preparação de poli(1,1'-ferrocenilenevinileno)-co-(1,4-fenilenovinileno) via Horner-Emmons.**

Nishihara e col.<sup>73</sup> prepararam poli(1,1'-diexilferrocenileno) por meio do acoplamento do diânion de diexilfulvaleno, gerado *in situ*, com  $[\text{FeCl}_2(\text{THF})_2]$

## INTRODUÇÃO

(Esquema I - 31). Testes eletroquímicos com esse polímero indicaram a comunicação entre os centros redox do polímero. Complexos de transferência de carga do PHF com tetracianoetileno e 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano exibiram bons resultados de fotocondutividade.



Esquema I – 31. Preparação de poli(1,1'-dixilferrocenileno).

### 1.4. Polimerizações envolvendo complexação.

O acoplamento entre anéis ciclopentadienílicos promovido por complexação assistida por base, gerando anéis metallocênicos, é um método interessante para a obtenção de polímeros com essas estruturas na cadeia principal. Rosenblum et al.<sup>76</sup> prepararam um polímero com anéis emparelhados, anteriormente já obtido via método de Negishi<sup>62</sup> (Esquema I - 18), utilizando a complexação de anéis ciclopentadienílicos. Pelo mesmo método, obtiveram uma

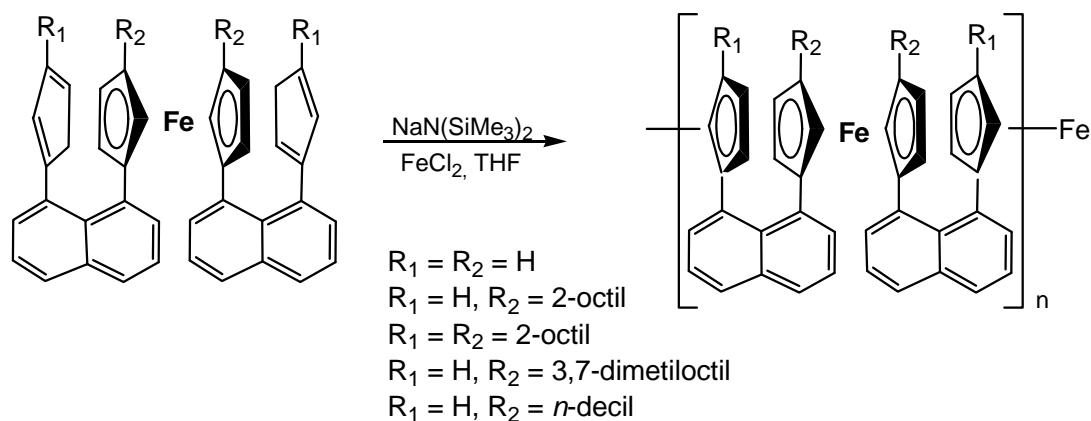
<sup>76</sup> Rosenblum, M.; Nugent, H. M.; Jang, K. -S.; Labes, M. M.; Cahalne, W.; Klemarczyk, P.; Reiff, W. M.; The Synthesis and Properties of Face-to-Face Metallocene Polymers. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6330 - 6342.



## INTRODUÇÃO

série de polímeros com anéis ciclopentadienílicos substituídos (Esquema I – 32).

A condutividade elétrica desses polímeros é menor que  $10^{-12}$  S  $\text{cm}^{-1}$  para suas formas não óxidadas. Porém, ocorre uma grande variação nesse valor a partir da dopagem com iodo, atingindo um máximo de  $6,7 \times 10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$  com 37% de oxidação do polímero 3,7-dimetiloctil substituído. Esses dados de condutividade são explicados por meio do mecanismo de tunelamento eletrônico assistido por fônons (*phonon-assisted electron-hopping*) entre os centros de Fe(II) e Fe(III).



**Esquema I – 32. Preparação por complexação de uma série de polímeros com os anéis emparelhados.**

Aplicando complexação entre dilítio bis(álquilciclopentadienil)arenos e haleto de ferro, Curtis e col.<sup>77</sup> prepararam a série de poli(3,3'-diálxil-4,4'-dimetil-1,1'-ferrocenilenoarileno)s em THF (Esquema I – 33). Com esses polímeros foi verificada a formação de filmes finos homogêneos e amorfos. Por meio de voltametria cíclica foi observada a interação entre os centros redox. Os polímeros puderam ser totalmente óxidados com iodo, porém não houve

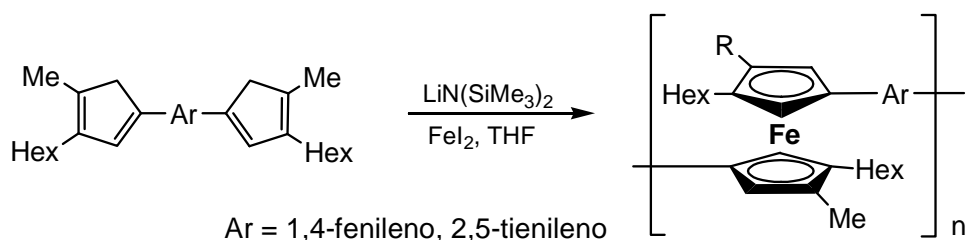
<sup>77</sup> (a) Southard, G. E.; Curtis, M. D.; Poly(3,3'-dihexyl-4,4'-dimethyl-1,1'-ferrocenylene-1,4-phenylene) and Poly(3,3'-dihexyl-4,4'-dimethyl-1,1'-ferrocenylene-2,5-thienylene). *Organometallics* 1997, 16, 5618 – 5620. (b) Southard, G. E.; Curtis, M. D.; Synthesis and Characterization of Soluble Poly(ferrocenylenearylene)s from Condensation of Dilithio Bis(alkylcyclopentadienyl)arenes with Iron(II) Halides: A General Route to Conjugated Poly(metallocene)s. *Organometallics* 2001, 20, 508 – 522.

## INTRODUÇÃO

---

controle sobre essa reação para obtê-los parcialmente óxidados. Assim, os polímeros com valência mista foram obtidos a partir de uma mistura entre os respectivos polímeros óxidados e neutros. Estudos de espectroscopia no IR, NIR e Mössbauer conduzidos em polímeros com valência mista revelaram baixa transferência eletrônica entre os centros metálicos. A condutividade elétrica verificada nesses polímeros foi baixa, entre  $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  S  $\text{cm}^{-1}$ .

Para alguns dos polímeros com valência mista foi observado um comportamento magnético não usual com momentos magnéticos dependentes da temperatura. Já outros apresentaram o comportamento esperado (Curie-Weiss). Essas propriedades não usuais são atribuídas a efeitos de degenerescência do estado fundamental dos ions ferrocênicos e não devido a qualquer organização magnética de longo alcance, como proposto anteriormente<sup>78</sup>.



**Esquema I – 33. Preparação de poli(3,3'-diexil-4,4'- dimetil-1,1'-ferrocenileno-arileno)s.**

---

<sup>78</sup> Manriquez, J. M.; Ward, M. D.; Reiff, W. M.; Calabrese, J. C.; Jones, N. L.; Carroll, P. J.; Bunel, E. E.; Miller, J. S.; Structural and Physical Properties of Delocalized Mixed-Valent  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{pentalene})\text{M}'\text{Cp}^*]^{n+}$  and  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{indacene})\text{M}'\text{Cp}^*]^{n+}$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; n = 0, 1, 2$ ) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6182 – 6193.

### 1.5. Outros métodos de polimerização utilizados.

Métodos como a polimerização por oxidação eletroquímica<sup>79</sup>, oxidação química<sup>80</sup>, cicloadição<sup>81</sup> e polimerização radicalar (*living polymerization*)<sup>82</sup> também foram explorados para a preparação de polímeros conjugados, contribuindo com alguns polímeros de arquiteturas diferenciadas.

A eletro-oxidação foi aplicada como uma forma de preparar um polímero alternando unidades ferrocênicas e difenilbenzidínicas na cadeia principal<sup>79</sup> (Esquema I – 34). Por meio de espectroscopia no IR e NIR observou-se que as cadeias poliméricas apresentaram interações  $\pi$  entre as unidades de benzidina, indicando o empilhamento entre as unidades. Os coeficientes de difusão para transferência de carga são parecidos com os obtidos para outros polímeros com propriedades redox. A morfologia de filmes finos formados por essa macromolécula é homogênea, sendo tais filmes eletroativos. A reversibilidade eletroquímica apresentada por esse polímero foi demonstrada incorporando o mesmo em um novo dispositivo eletrocromático e observando as mudanças de cores.

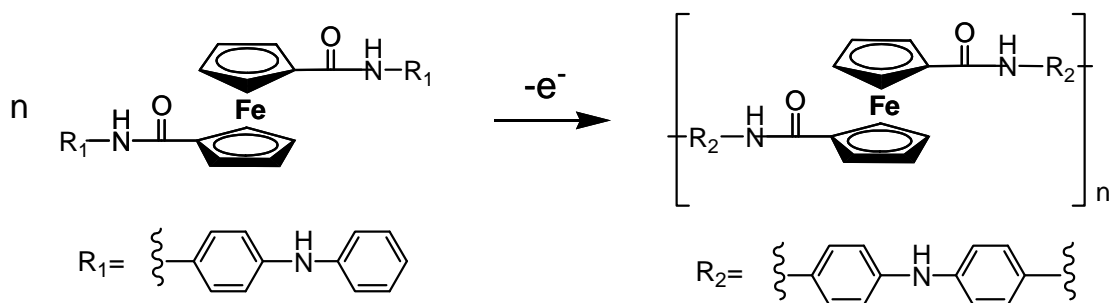
---

<sup>79</sup> Wang, L.; Wang, Q. Q.; Cammarata, V.; Electro-oxidative Polymerization and Spectroscopic Characterization of Novel Amide Polymers Using Diphenylamine Coupling. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2648 – 2654.

<sup>80</sup> Chao, D.; Lu, X.; Chen, J.; Liu, X.; Zhang, W.; Wei, Y.; Synthesis and characterization of electroactive polyamide with amine-capped aniline pentamer and ferrocene in the main chain by oxidative coupling polymerization. *Polymer* **2006**, *47*, 2643 – 2648.

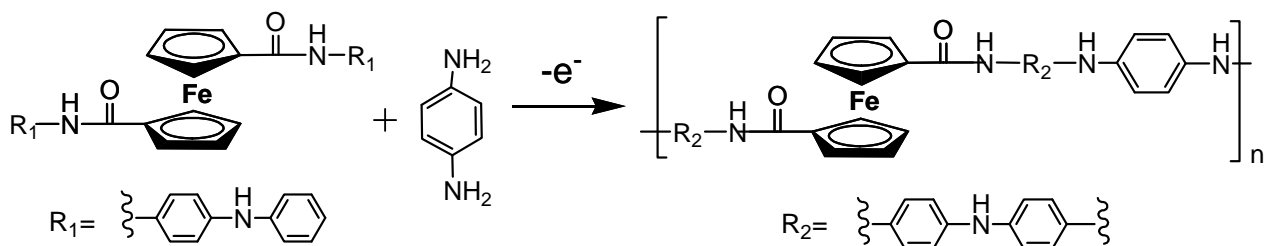
<sup>81</sup> Naka, K.; Uemura, T.; Chujo, Y.; A Polymer with Two Different Redox Centers in the  $\pi$ -Conjugated Main Chain: Alternate Combinations of Ferrocene and Dithiafulvene. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6965 – 6969.

<sup>82</sup> Schottenberger, H.; Buchmeiser M. R.; Herber, R.H.; <sup>57</sup>Fe-Mössbauer spectroscopic study of monomeric and polymeric ferrocenyl- and octamethylferrocenyl-substituted ethynes. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 1–8.



**Esquema I – 34. Eletropolimerização via oxidação de 1,1'-{[*p*-fenilamino(fenil)]amido}ferroceno.**

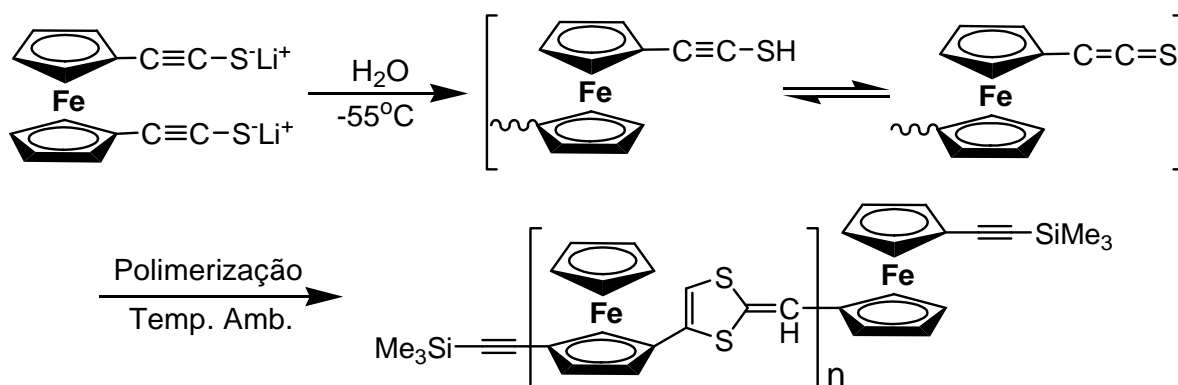
Um polímero análogo ao produzido via método eletroquímico foi preparado por via química, utilizando o método de acoplamento oxidativo<sup>80</sup> (Esquema I – 35). A estrutura polimérica foi caracterizada por diversas técnicas. Por meio de voltametria cíclica, observou-se a reversibilidade redox apresentando quatro estados de oxidação distintos, diferentemente do observado para a polianilina. Sua condutividade elétrica após dopagem é de  $7,6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ . Essa estrutura polimérica bem definida é muito interessante como modelo para o estudo do mecanismo de condução em polímeros condutores, além de possibilitar a exploração de algumas relações entre estrutura e propriedades.



**Esquema I – 35. Acoplamento oxidativo entre *p*-fenilenodiamina e 1,1'-{[*p*-fenilamino(fenil)]amido}ferroceno.**

## INTRODUÇÃO

Um novo copolímero conjugado contendo grupos ferroceno e ditiafulveno foi preparado por meio da cicloadição de aldotiocetenos<sup>81</sup> (Esquema I – 36). O produto obtido apresentou solubilidade em solventes orgânicos, teve sua estrutura confirmada por uma série de técnicas e foi comparado a compostos modelo. O voltamograma cíclico desse polímero apresentou um único e largo pico de oxidação e sua condutividade elétrica foi de  $3,6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , após dopagem com iodo. Uma observação interessante foi a formação de complexos de transferência de carga por meio da união entre esse polímero e TCQN (7,7,8,8,-tetraciano-*p*-quinodimetano) em DMF.



Esquema I – 36. Copolímero de ditiafulveno e ferroceno preparado por cicloadição.

### 1.6. Principais aplicações.

Na área de bioquímica, as aplicações mais interessantes desses polímeros são em biosensores<sup>83</sup> e em sistemas de transporte de íons biologicamente ativos<sup>84</sup>.

<sup>83</sup> Mulchandani, A.; Pan, S.; Ferrocene-Conjugated *m*-Phenylenediamine Conducting Polymer-Incorporated Peroxidase Biosensors. *Anal. Biochem.* **1999**, *267*, 141 – 147.

<sup>84</sup> M. Pyol and J. K. Keynolds Poly(pyrrole adenosine S-triphosphate) (PP-ATP) and conducting polymer bilayers for transport of biologically active ions. *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2233 – 2236.

No estudo de biosensores<sup>83</sup>, com polímeros modificados com ferroceno, foi possível o desenvolvimento de biosensores amperométricos que não requerem a utilização de reagentes. Por exemplo, após a deposição eletroquímica de poli(*m*-aminoanilinometilferroceno) sobre um eletrodo de carbono vítreo foi feita a incorporação de uma peróxidase à camada polimérica do eletrodo, como, por exemplo, a peróxidase de raiz-forte (horseradish), tornando desnecessário o uso desse reagente a cada medida. O eletrodo de carbono vítreo foi testado por meio de medidas de peróxido de hidrogênio e de outros peróxidos orgânicos, tanto em meio aquoso quanto orgânico, pela redução a baixo potencial sem a interferência de oxigênio molecular. Quando modificado com outras enzimas, como a glicose oxidase, esse tipo de eletrodo apresentou alta seletividade e sensibilidade à glicose. A versatilidade deste biosensor, que pode ser utilizado para diversos fins em função da óxidoreductase nele presente, faz dele um grande aliado no monitoramento de diversas atividades metabólicas *in-vivo* e *on-line* por meio de microeletrodos.

A liberação de adenosina-5'-trifosfato (ATP) a partir do estímulo eletroquímico de poli(pirrol-adenosina-5'-trifosfatase) (PP-ATP) demonstrou ser lenta e espontânea em circuito aberto, mas pouco controlável. Aplicando o conceito de bicamadas eletroquimicamente controláveis<sup>84</sup>, tendo o PP-ATP como camada interna e o poli(vinilferroceno) como camada externa, foi possível o controle da taxa de liberação de ATP através de estímulos eletroquímicos. Antes esse processo não era possível, pois utilizava-se somente o PP-ATP. Esses resultados sugerem que dispositivos de liberação de ATP com superfície modificada podem ser construídos e a quantidade de ATP finamente controlada usando o conceito de bicamadas, gerando um sistema de transporte de íons biologicamente ativos.

Diversas aplicações do poli(vinilferroceno) foram patenteadas na área eletrônica como, por exemplo, elementos para cristais líquidos e preparação de

## INTRODUÇÃO

---

displays<sup>85</sup>, displays eletrocromicos<sup>86</sup>, diversos dispositivos para memória<sup>87,88</sup>, operação e fabricação de memórias<sup>89,90</sup>, além de métodos para apagar e programar tais memórias<sup>91</sup>.

Outros polímeros contendo ferroceno também têm sido explorados com o objetivo de se preparar dispositivos de memória<sup>92</sup>, fotocélulas<sup>93</sup>, conversores fotoelétricos<sup>94</sup>, baterias<sup>95</sup> e até tintas<sup>96</sup> e tonners magnéticos<sup>97,98</sup>.

Para se obter um novo dispositivo de memória orgânica foi preparado um polímero, contendo unidades de ferroceno e fluoreno na cadeia principal, para ser usado como material ativo<sup>92</sup> (Figura I – 3, Esquema I – 37). Como resultado, obteve-se um dispositivo com operação a baixas voltagens e com alta razão

---

<sup>85</sup> Yanagisawa, Y.; Matsuda, H.; Kawagishi, H.; Eguichi, T.; Liquid crystal element, display method and display device. JP Patent 04-211225, August 3, 1992.

<sup>86</sup> Shirota, Y.; Mikawa, R.; Nishida, Y.; Electrochromic display device. JP Patent 60-026935, February 9, 1985.

<sup>87</sup> Buynoski, M. S.; Pangrle, S. K.; Okoroanyanwu, U.; Tripsas, N. H.; Self assembly of conducting polymer for formation of polymer memory cell. U.S. Patent 6,852,586, February 8, 2005.

<sup>88</sup> Subramanian, R.; Lyons, C. F.; Buynoski, M. S.; Cheung, P. K.; Hui, A. T.; Khathuria, A. M.; Lopatin, S. D.; Ngo, M. V.; Oglesby, J. V.; Tong, T. C.; Xie, J. J.; Silicon containing material for patterning polymeric memory element. U.S. Patent 6,803,267, July 7, 2003.

<sup>89</sup> Tripsas, N. H.; Okoroanyanwu, U.; Pangrle, S. K.; VanBuskirk, M. A.; Stacked organic memory devices and methods of operating and fabricating. U.S. Patent App. 20040084670, May 6, 2004.

<sup>90</sup> Sokolik, I.; Kingsborough, R. P.; Mandell, A.; Semiconductor memory device comprising one or more injecting bilayer electrodes. U.S. Patent App. 20070058426, March 15, 2007.

<sup>91</sup> Lan, Z.; Bill, C.; VanBuskirk, M. A.; Erasing and programming an organic memory device and methods of operating and fabricating. U.S. Patent App. 20040227136, November 18, 2004.

<sup>92</sup> JACS Synthesis and Nonvolatile Memory Behavior of Redox-Active Conjugated Polymer-Containing Ferrocene ASAP

<sup>93</sup> Tan, L.; Curtis, M. D.; Francis, A. H.; Charge Transfer in Ferrocene-Bearing Poly(thiophene)s and Application in Organic Bilayer Photocells. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4628 – 4635.

<sup>94</sup> Miyashita, T.; Photoelectroc Conversion element. JP Patent App. 2003-332601, November 21, 2002.

<sup>95</sup> Kida, Y.; Kinoshita, A.; Yanagida, K.; Yanai, A.; Funabashi, A.; Noma, T.; Yonezu, I.; Non-aqueous electrolyte battery. JP Patent App. 2002-175800, June 21, 2002.

<sup>96</sup> Yanai, M.; Organic magnetic material manufacture of magnetic tonner containing this material as magnetic ink. JP Patent 05-267042, October 15, 1993.

<sup>97</sup> Yanai, M.; Magnetic toner and magnetic ink. JP Patent 05-134451, May 28, 1993.

<sup>98</sup> Tosaka, H.; Yamaguchi, K.; Ishikawa, F.; Magnetic Toner for static electricity charge image development. JP Patent 04-174445, June 22, 1992.

## INTRODUÇÃO

*on/off*. Apesar do tempo de retenção, entre outras propriedades, ainda estarem longe do ideal, quando comparado à atual tecnologia com silício, a performance desse dispositivo, entre outros de memória orgânica, tende a aumentar com a melhora do processo de fabricação.

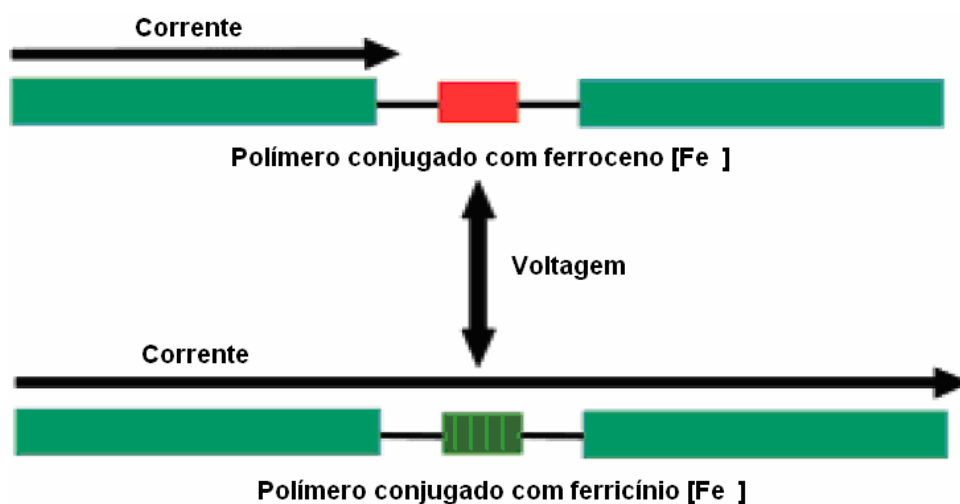
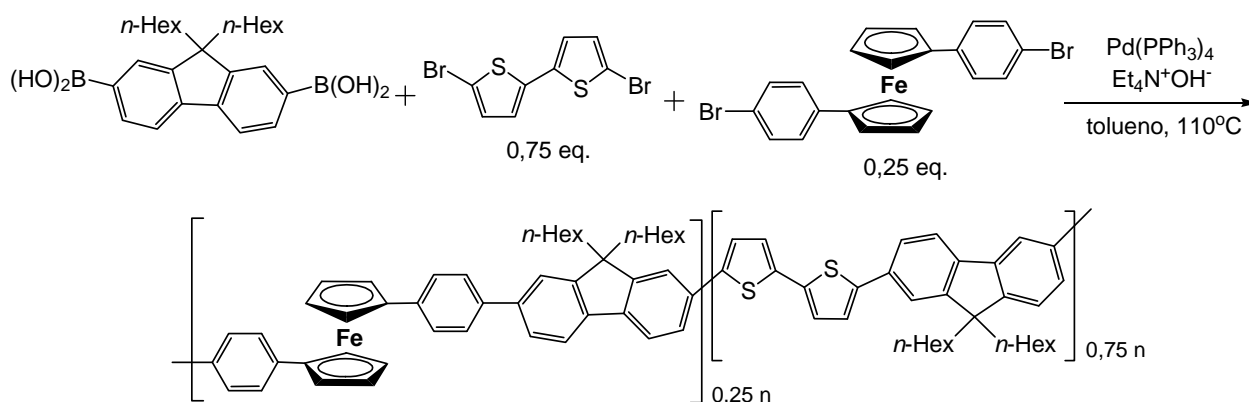


Figura I - 3. Reprodução<sup>92</sup> do mecanismo postulado para o funcionamento da nova memória orgânica.



Esquema I - 37. Polímero aplicado em dispositivos de memória orgânica preparado via reação de Suzuki.

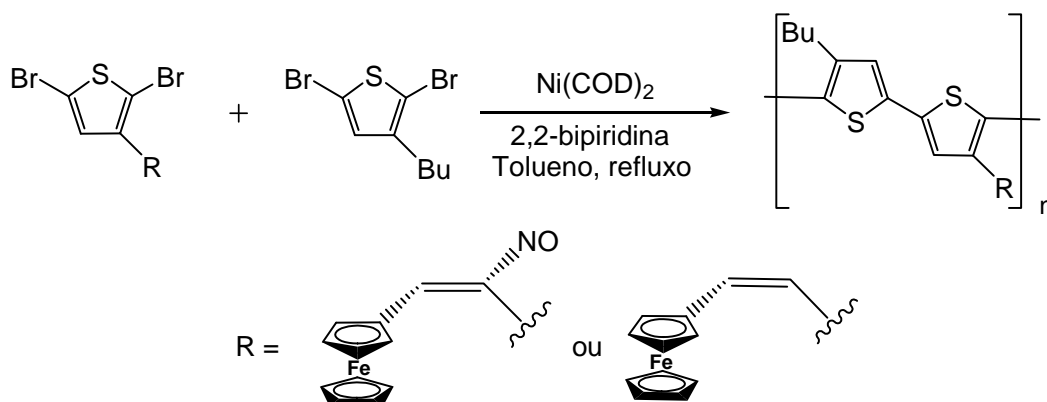


## INTRODUÇÃO

---

Politiofenos contendo unidades de ferroceno na cadeia lateral foram preparados pelo método de Yamamoto<sup>93</sup> (Esquema I – 38). Com os politiofenos foi possível mostrar que há transferência de carga entre as unidades de poli(3-butiltiofeno) na cadeia principal e a unidade ferrocênica da cadeia lateral, evidenciada pela fotoluminescência praticamente nula e por espectroeletrouímica.

Usando esses polímeros foi possível fabricar fotocélulas orgânicas que apresentaram foto-resposta sobre toda a janela do espectro visível. Isso aumentou drasticamente a densidade de corrente de curto-circuito (70%) na presença das unidades de ferroceno em comparação a um dispositivo similar ao polímero análogo sem essa unidade, isto é, o poli(3-butiltiofeno).



**Esquema I – 38. Polímero aplicado em fotocélulas orgânicas preparado via reação de Yamamoto.**

Visando a aplicação em um elemento de conversão fotoelétrica, o copolímero poli(*N*-dodecil-acrilamida-ferrocenil-metil-acrilato) foi preparado<sup>94</sup>. Um filme de estrutura altamente ordenada e passível de controle da orientação molecular foi obtido, isento de defeitos e com superfície altamente homogênea. Dessa forma, esse polímero apresentou as propriedades necessárias para a aplicação desejada, sendo o dispositivo construído com sucesso.

A Sanyo Electric Ltd. Investigou polímeros para fabricar uma bateria com eletrólito não aquoso que utiliza como eletrodo positivo um polímero contendo ferroceno<sup>95</sup>. Esse polímero propiciou uma maior condutividade ao eletrodo positivo, fato que conseqüentemente aumentou a eficiência da bateria.

A Ricoh Ltd. demonstra ter interesse em polímeros contendo ferroceno há vários anos, objetivando aplicações bem diferenciadas. Essa empresa, desde o início dos anos 90, vem trabalhando com a preparação de tintas e *toners* magnéticos para copiadoras. Muito progresso foi feito nessa área, evidenciado pelo grande número de patentes depositadas.

Inicialmente, a empresa Ricoh Ltd. realizou testes com diversos polímeros com ferroceno na cadeia principal, verificando seu desempenho em tintas magnéticas e *toners* desenvolvidos<sup>98</sup>. Alguns anos mais tarde, duas classes de polímeros conjugados foram selecionadas como as mais interessantes para o uso em tintas magnéticas: os poli(ferrocenilenometileno)s, com os grupos metilenos mono-substituídos por alguns grupos alquila e arila<sup>97</sup>, e os poli(ferrocenilenovinilenofenilenovinileno)s, podendo ter os grupos vinilênicos substituídos por cadeias alquílicas<sup>96</sup>. Com esses materiais foram obtidos ótimos resultados nos testes magnéticos, além da ótima reprodutibilidade de todos os resultados nos demais testes.

Por meio dos diversos exemplos apresentados é possível notar que nas duas últimas décadas houve um crescente interesse em polímeros contendo ferroceno, o que estimulou o desenvolvimento de uma variedade de novas rotas sintéticas, além da aplicação de rotas clássicas para sua obtenção. Quanto às aplicações, já existem várias descritas, mas o potencial ainda é muito grande e novas aplicações deverão ser desenvolvidas no futuro próximo.

O estímulo para esta tese de doutorado se originou a partir dos trabalhos aqui apresentados. A combinação da eletroafinidade dos metais de transição com as propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados é uma estratégia atrativa para gerar polímeros híbridos, combinando propriedades físicas, eletrônicas e magnéticas propícias para diversas aplicações. A delocalização

## INTRODUÇÃO

---

eletrônica ao longo da cadeia polimérica pode, como apresentado em alguns exemplos acima<sup>73,77</sup>, aumentar a comunicação entre os centros metálicos permitindo um ajuste fino das propriedades magnéticas e espectroscópicas para aplicações específicas.

## CAPÍTULO II

---

# REAÇÕES, TÉCNICAS E CONCEITOS ENVOLVIDOS

## 1. Métodos de polimerização de McMurry e Wittig

A reação de McMurry<sup>1</sup> ocorre entre aldeídos que se acoplam na presença de um cloreto de titânio ( $\text{TiCl}_3$  ou  $\text{TiCl}_4$ ) e de um agente redutor (Zn) gerando alcenos.

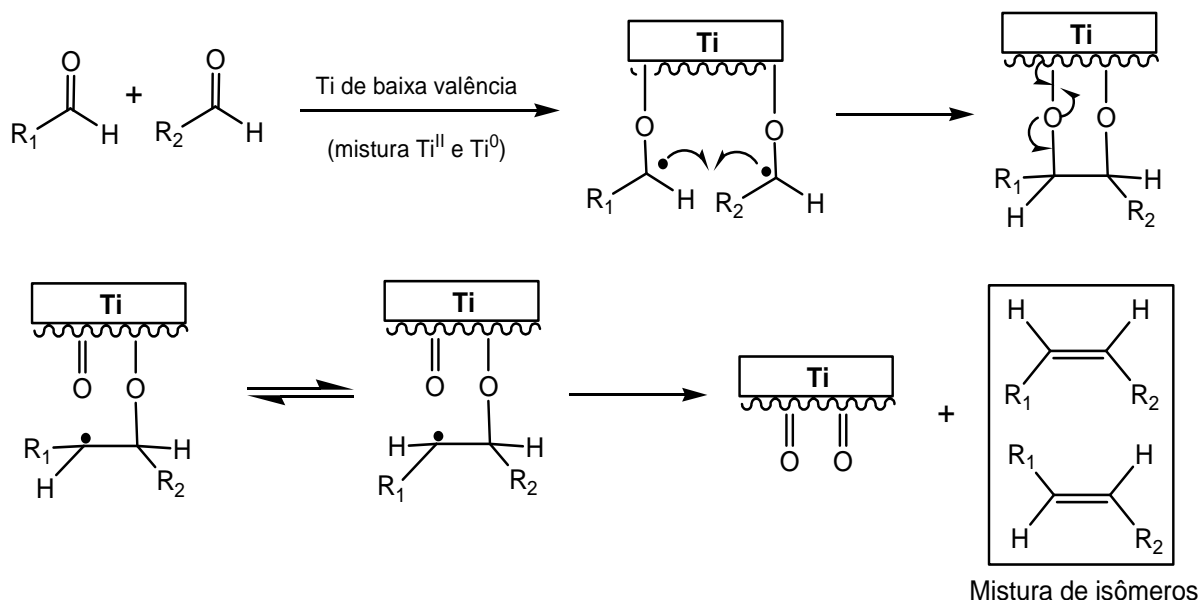
O mecanismo do acoplamento de McMurry não está completamente elucidado, mas acredita-se que seja composto por dois passos distintos que juntos conduzem ao alceno<sup>2</sup> (Esquema II - 1): a formação de pinacol e a desoxigenação.

Pesquisas mostraram que durante esse processo há formação de titânio de baixa-valência (low-valent titanium), o qual consiste em uma mistura de  $\text{Ti}^{\text{II}}$  e  $\text{Ti}^0$ . A razão entre essas espécies depende das condições utilizadas na síntese (solvente, temperatura, agente redutor, etc.).

A reação de McMurry em dialdeídos forma polímeros insaturados. No caso de copolimerização de dois dialdeídos diferentes, esse método gera copolímeros randômicos, pois não há como tornar o acoplamento seletivo e alternado.

<sup>1</sup> (a) McMurry, J. E.; Fleming, M. P.; New method for the reductive coupling of carbonyls to olefins. Synthesis of  $\beta$ -carotene. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708 – 4709. (b) Furstner, A.; Bogdanovic, B.; New developments in the chemistry of low-valent titanium. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2442 – 2469.

<sup>2</sup> Kurti, L; Cazko, B.; Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis, Academic Press, 1995, 276.

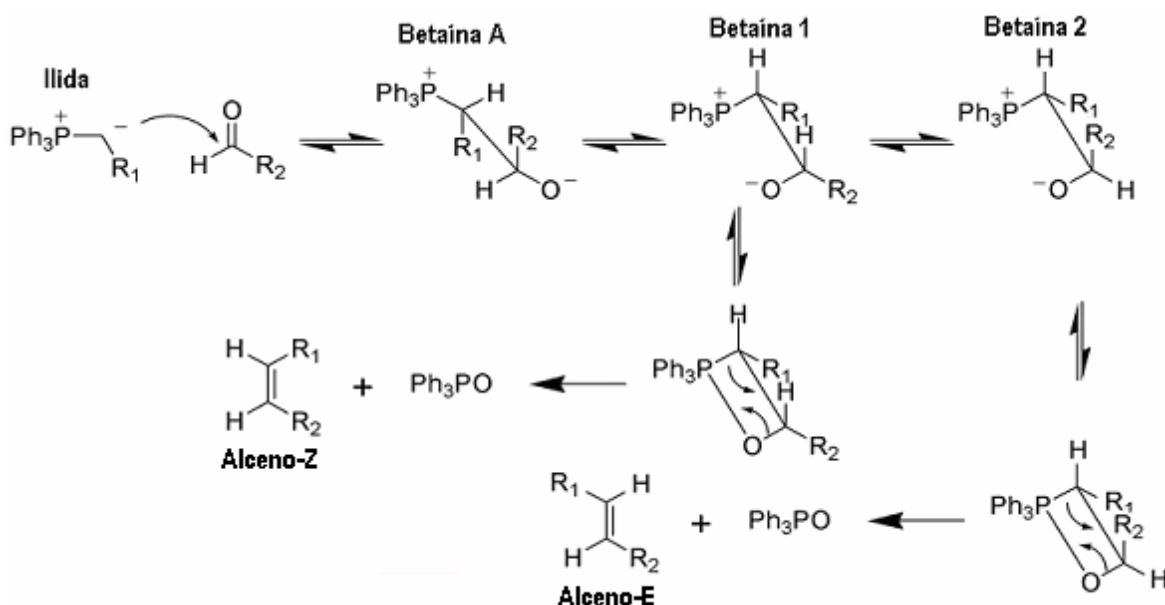


Esquema II – 1. Mecanismo da reação de McMurry.

Para a obtenção de copolímeros alternados, a síntese deve ser feita por um método que permita a intercalação seletiva entre os monômeros. Isso ocorre, por exemplo, no método de Wittig<sup>3</sup>.

A polimerização de Wittig ocorre entre um dialdeído e uma diilida de fósforo, chamada também de reagente de Wittig, resultando em um polímero com duplas ligações e em fosfinóxido. A intercalação monomérica ocorre, pois existem monômeros de duas espécies diferentes (aldeído e ilida de fósforo). Como o aldeído só é capaz de se ligar à ilida, torna-se garantida a alternância entre os monômeros. O mecanismo do acoplamento de Wittig, exemplificado para a produção de alcenos, está apresentado a seguir<sup>3</sup> (Esquema II – 2).

<sup>3</sup> (a) Wittig, G.; Schöllkopf, U.; Triphenylphosphinemethylene as an olefin-forming reagent. I. *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318 – 1330. (b) Wittig, G.; Haag, W.; Triphenylphosphinemethylenes as olefin-forming reagents. II. *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1654 – 1666.



Esquema II – 2. Mecanismo da reação de Wittig.

O impedimento estérico na ílida influencia o resultado estereoquímico da adição nucleofílica do primeiro passo, gerando predominantemente a betaina A. A rotação da ligação carbono-carbono leva preferencialmente à betaina 1 que gera a respectiva oxafosfatana. Finalmente, o rearranjo da oxafosfatana da betaina 1 resulta no alceno-Z e no óxido de trifenilfosfina.

A formação da betaina 1 é preferencial devido ao impedimento estérico existente na betaina 2, entre os grupos  $\text{R}_2$  e  $\text{P}^+\text{Ph}_3$ . Isso não ocorre na betaina 1, pois na posição do  $\text{R}_2$  encontra-se um átomo de hidrogênio pouco volumoso. Porém, dependendo das propriedades dos substituintes das betainas, a proporção formada entre alceno-Z e alceno-E pode variar consideravelmente.

## 2. Estimativa dos níveis de energia de polímeros condutores

---

### 2.1. Estimativa do potencial limiar de oxidação via voltametria cíclica

Por meio de experimentos de voltametria cíclica (VC), conduzidos em filmes depositados sobre um eletrodo de trabalho, é possível investigar o comportamento eletroquímico dos polímeros e, assim, estimar o nível do potencial de ionização (PI) desses materiais.

A oxidação do polímero (dopagem tipo p) gera, inicialmente, um cátion radical que corresponde ao pólaron, na terminologia da física do estado sólido. Os cátions radicais são espécies pouco estáveis. Estudos teóricos<sup>4,5</sup> explicam que dois pólarons próximos combinam-se formando um bipólaron. Isso ocorre porque esta espécie é mais estável do que pólarons isolados. Essa combinação se dá mesmo com a repulsão coulômbica existente entre os dois cátions e mesmo sem existir mais elétrons desemparelhados nessa estrutura (radicais). O mecanismo de condutividade de um polímero conjugado é baseado na existência de defeitos carregados e no movimento dessas cargas através da cadeia<sup>6</sup>.

Os processos observados na voltametria cíclica correspondem à formação de pólarons e de bipólarons<sup>7</sup>. O primeiro ciclo do voltamograma é utilizado para análise, pois VC é um processo em estado estacionário e os resultados dos demais ciclos sofrem grande influência da diminuição da concentração da

---

<sup>4</sup> Chung, T. C.; Kaufman, J. H.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; Charge storage in doped poly (thiophene): Optical and electrochemical studies. *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 702 – 710.

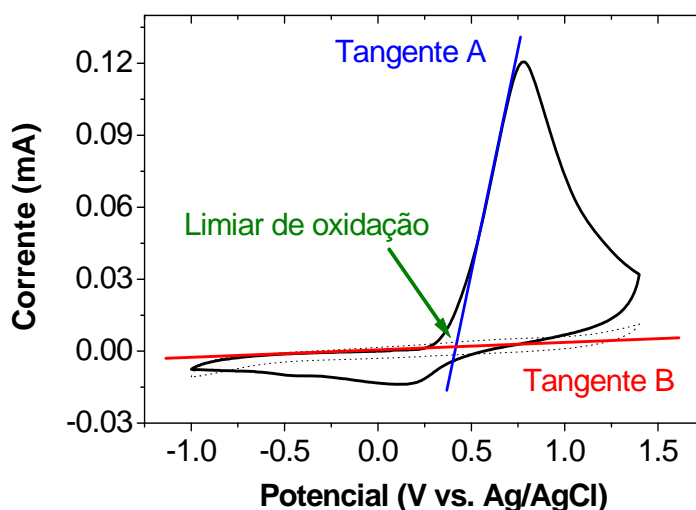
<sup>5</sup> Brédas, J.; Chance, R.; Silbey, R.; Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 5843 – 5854.

<sup>6</sup> Heinze, J.; Electronically Conducting Polymers. In *Topics in Current Chemistry*, V. 152; Springer-Verlag: Berlin, 1990.

<sup>7</sup> Pickup, P. G.; Electrochemistry of Electronically Conducting Polymer Films. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, V. 33, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.



espécie ativa junto à superfície do eletrodo, o que modifica a resposta voltamétrica obtida. Dessa forma, o registro da primeira onda anódica (oxidação) permite estimar o potencial de ionização do polímero verificando o limiar de oxidação<sup>8, 9, 10, 11</sup>. Esse potencial é estimado a partir da intersecção de duas tangentes: uma projetada a partir da curva de oxidação ascendente (Tangente A - Figura II - 1) e outra a partir da corrente de fundo do voltamograma (Tangente B - Figura II - 1)<sup>11</sup>. Na Figura II - 1 é apresentado um voltamograma cíclico exemplificando a estimativa do potencial limiar de oxidação.



**Figura II – 1. Representação de um voltamograma cíclico e do potencial limiar de oxidação.**

<sup>8</sup> Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). *App. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453 – 2455.

<sup>9</sup> Eckhardt, H.; Shacklette, L. W.; Jen, K. Y.; Elsenbaumer, R. L.; The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes): An experimental and theoretical study. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1303 – 1315.

<sup>10</sup> Richter, M. M.; Fan, F.-R. F.; Klavetter, F.; Heeger, A. J.; Bard, A. J.; Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of films of the conjugated polymer 4-methoxy-(2-ethylhexoxyl)-2,5-polyphenylenevinylene. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 115 – 120.

<sup>11</sup> Micaroni, L.; Nart, F. C.; Hümmelgen, I. A.; Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *7*, 55 – 59.

Para a obtenção do PI utiliza-se do valor do potencial do eletrodo padrão de hidrogênio ( $E_{SHE}$ ) em relação ao nível de vácuo<sup>12</sup> que é de aproximadamente 4,6 eV<sup>13</sup>. A partir disso, é possível escrever a seguinte equação:

$$E_{SHE} \approx E_{vac} + 4,6 \text{ eV}$$

em que  $E_{SHE}$  é o potencial padrão do eletrodo de hidrogênio e  $E_{vac}$  é o potencial do vácuo. Levando em conta a correção devido ao uso do eletrodo de referência (p. ex. Ag/AgCl), o potencial real deve ser expresso da seguinte forma<sup>11</sup>:

$$E_{Ag/AgCl} \approx E_{SHE} - 0,2 \text{ eV} \approx E_{vac} + 4,6 \text{ eV} - 0,2 \text{ eV}$$

Assim, com o potencial de início da oxidação verificado no voltamograma ( $E'_{ox}$ ) relativo a Ag/AgCl é possível fazer o cálculo do PI:

$$PI = E'_{ox} + E_{Ag/Ag+} \approx E'_{ox} + E_{vac} + 4,4 \text{ eV}$$

Assumindo  $E_{vac} \equiv 0$ , além do cálculo do potencial de ionização (PI), é possível localizar o nível de energia do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) no diagrama de energia:

$$PI \approx E'_{ox} + 4,4 \text{ eV}$$

$$E_{HOMO} \approx E_{vac} - PI = - PI$$

---

<sup>12</sup> Trasatti, S.; The absolute electrode potential : an explanatory note. *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955 – 966.

<sup>13</sup> Bockris, J. O'M.; Khan, S. U. M.; Surface electrochemistry – a molecular level approach. Plenum Press, New York, 1983, p.78.

É importante destacar que o valor de PI é uma estimativa, pois o limiar de oxidação depende da distribuição dos níveis LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Normalmente, assume-se que essa distribuição dos níveis na escala de energia e, portanto, de potenciais é gaussiana. A consequência disso é que o limiar de oxidação é menos definido quanto mais larga for a distribuição gaussiana na escala de energia. Isso faz com que o método para um polímero real seja intrinsecamente aproximado e os valores obtidos por esse método sejam somente estimativas.

### 2.2. Estimativa da energia de *band-gap* por espectroscopia no UV-VIS.

O valor da energia da lacuna proibida  $E_{\text{gap}}$  (*band-gap*), ou seja, a diferença de energia entre as bandas do HOMO e do LUMO<sup>8,11</sup> é obtido a partir do espectro no UV-VIS na intersecção ( $\lambda_{\text{inters.}}$ ) da tangente à curva ascendente de menor energia com o eixo X (quando a intensidade de absorção é nula, i.é.  $Y = 0$ )<sup>14</sup>, Figura II - 2, e aplicando a equação a seguir, sendo  $E_{\text{gap}}$  em eV,  $\lambda_{\text{inters.}}$  em nm,  $h$  a constante de Planck e  $c$  a velocidade da luz.

$$E_{\text{gap}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{inters.}}} = \frac{1239,6}{\lambda_{\text{inters.}}}$$

---

<sup>14</sup> Bradley, D. D. C.; Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterization and control of electronic properties. *J. Phys. D* **1987**, *20*, 1389 - 1410.

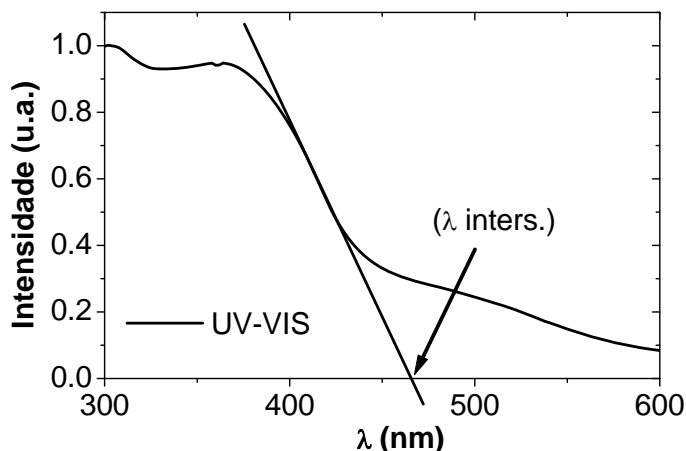


Figura II – 2. Exemplo da estimativa do  $\lambda_{\text{inters}}$  para obtenção do  $E_{\text{gap}}$ .

### 2.3. Estimativa dos níveis de energia.

É importante destacar que os valores determinados para o diagrama de energia são apenas uma estimativa. E essa estimativa só se torna possível com base no teorema de Koopmans<sup>15</sup>, pois esse teorema propõe que o potencial de ionização (PI) de um átomo ou molécula é igual ao módulo da energia do orbital do qual o elétron é retirado (HOMO). Dessa forma, é possível, a partir da obtenção do  $E_{\text{gap}}$ ,  $E_{\text{HOMO}}$  e PI, estimar os demais parâmetros do diagrama de níveis de energia.

Inicialmente, é feito o cálculo da afinidade eletrônica (AE) por meio da diferença entre o valor do PI e do  $E_{\text{gap}}$ . Com o valor de AE estabelecido, calcula-se o nível de energia do LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ) por meio da diferença entre a  $E_{\text{vac}}$  e a AE.

<sup>15</sup> (a) Koopmans, T.; Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atom (The distribution of wave function and characteristic value among the individual electrons of an atom). *Physica* **1934**, *1*, 104 – 113. (b) Phillips, J. C.; Generalized Koopmans' Theorem. *Phys. Rev.* **1961**, *123*, 420 – 424.

$$AE \approx PI - E_{\text{gap}}$$
$$E_{\text{LUMO}} \approx E_{\text{vac}} - AE = -AE$$

Dessa forma, todos os parâmetros necessários para a descrição do diagrama de energia do polímero são estimados, isto é: PI, AE,  $E_{\text{gap}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  e  $E_{\text{HOMO}}$ .

### 3. Eletroluminescência de dispositivos contendo polímeros

---

Uma aplicação muito importante para polímeros condutores são os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED)<sup>16</sup> que operam a baixas tensões. Aspectos relevantes no desenvolvimento desses dispositivos são: o aumento da eficiência<sup>17</sup> (taxa de conversão de corrente em emissão de luz) e o tempo de vida útil<sup>18</sup>.

O potencial de aplicação de um polímero condutor em OLEDs pode ser avaliado a partir:

a) da luminância (L) que está relacionada à razão entre a intensidade luminosa emitida por uma superfície numa dada direção e a área da superfície emissora projetada sobre um plano perpendicular a essa direção;

b) da eficiência de luminância ( $\eta_L$ ) que é a relação entre a energia luminosa e a energia elétrica indicando a quantidade de radiação

---

<sup>16</sup> Hebner, T. R.; Wu, C. C.; Marcy, D.; Lu, M. H.; Sturm, J. C.; Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 519 – 521.

<sup>17</sup> Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.; High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature* **2000**, *403*, 750 – 753.

<sup>18</sup> Benvenho, A. R. V.; Serbena, J. P. M.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; Mello, R. M. Q.; Li, R. W. C.; Cuvero, J. H.; Gruber, J.; Efficient organic light-emitting diodes with fluorine-doped tin-oxide anode and electrochemically synthesized sulfonated polyaniline as hole transport layer. *Braz. J. Phys.* **2005**, *35*, 1016 – 1019.

eletromagnética emitida por uma fonte que pode ser observada através da visão humana<sup>19, 20</sup>.

Para obter esses parâmetros, é registrada inicialmente uma curva de eletroluminescência em função do comprimento de onda, a qual é integrada.

$$\int I(\lambda)d\lambda = C$$

Em que C é a constante de normalização da curva, I é a intensidade eletroluminescente (em u. a.) e  $\lambda$  é o comprimento de onda (em nm).

Dividindo-se  $I(\lambda)$  por C obtém-se  $I_n(\lambda)$  que é a intensidade normalizada em todos os comprimentos de onda de emissão. A contribuição total da curva é 1 W.

$$\int I_n(\lambda)d\lambda = 1$$

A convolução entre a responsividade ( $R(\lambda)$ ) e a intensidade normalizada ( $I_n(\lambda)$ ) é feita para transcrever a intensidade de emissão com relação a responsividade do fotodetector ( $I_n(\lambda)$ ), obtendo-se a constante  $\gamma$  que é utilizada para o cálculo da potência de emissão do dispositivo.

$$\gamma = \int R(\lambda) I_n d\lambda$$

O cálculo da potência de emissão ( $P_{\text{OLED}}[\text{W}]$ ), ou seja, a medida da potência total da radiação eletromagnética emitida, é feito a partir de curvas de luminância (L) x tensão (V), da fotocorrente de emissão ( $i_F$ ) e da constante  $\gamma$ .

---

<sup>19</sup> Troadec, D.; Moliton, A.; Ratier, B.; Antony R.; Optical characterization of polychromatic organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 043103 – 043107.

<sup>20</sup> Forrest, S. R.; Bradley, D. D. C.; Thompson, M. E.; Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Mat.* **2003**, *15*, 1043 – 1048.

$$1 \text{ [W]}/P_{\text{OLED}}[\text{W}] = \gamma / i_f$$

Dividindo a potência de emissão pela área da amostra (A) obtém-se a excitância radiante ( $\xi$ ), ou seja, o fluxo radiante [W] que deixa uma superfície por unidade de área, expressa em W/m<sup>2</sup>.

$$\xi = i_f / \gamma A$$

O olho humano não é igualmente sensível a todos os comprimentos de onda. A fotometria tem por objetivo determinar a potência de cada comprimento de onda e quão sensível o olho humano é a cada um desses comprimentos, conforme ilustrado na curva de resposta fotóptica da Figura II – 3.

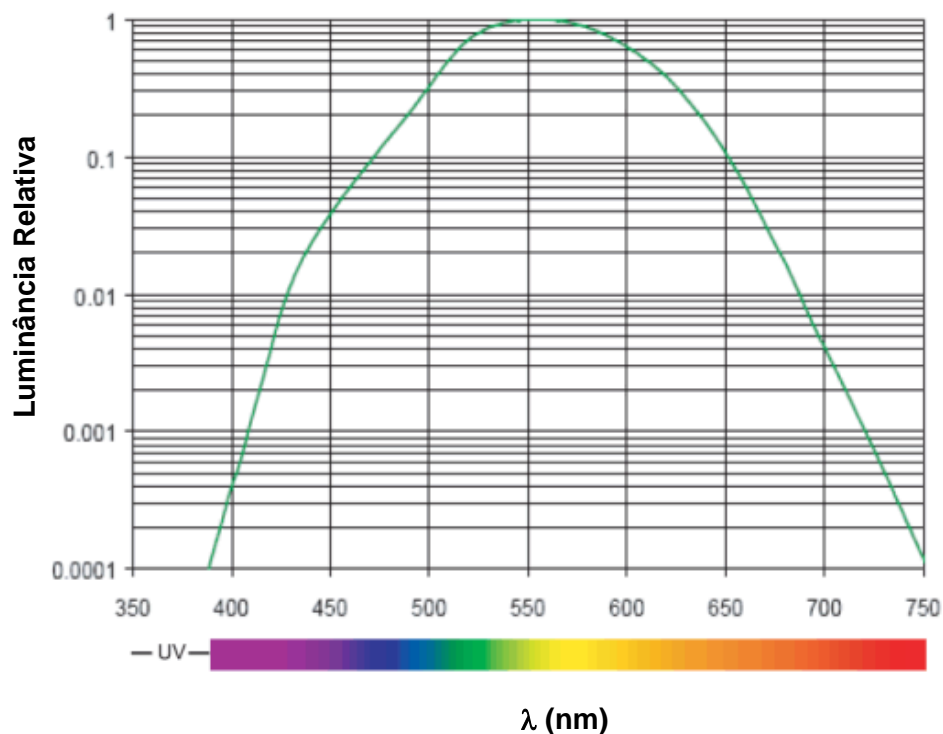
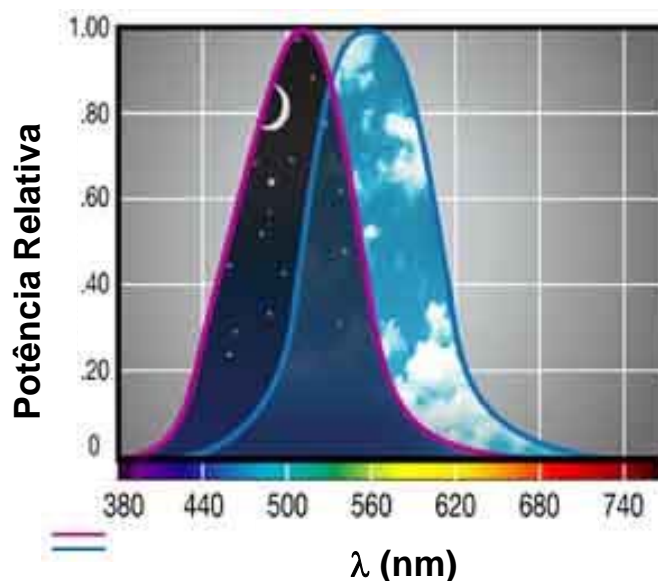


Figura II – 3. Curva de resposta fotóptica.

Um ponto interessante a ser mencionado é que o olho humano tem diferentes respostas a comprimentos de ondas em condições diurnas (visão fotóptica) e noturnas (visão escotóptica), Figura II – 4.



**Figura II – 4. Curvas comparativas de resposta fotóptica e escotóptica.**

Para converter as curvas obtidas em unidades de luminância, deve-se recorrer à curva de resposta fotóptica (Figura II – 3). Assim, por exemplo, se um LED apresentar emissão em 555 nm, a constante de conversão fotóptica será de 683 lm/W e a luminância poderá ser obtida em lm/m<sup>2</sup>.

Para a transformação de lúmen (lm) em candela (Cd) é necessário levar em conta o ângulo sólido de emissão de luz, no entanto, considerando uma emissão lambertiana, aplica-se a relação<sup>20</sup> 1 lm = 1 π Cd.

Com os dados obtidos acima, a eficiência de luminância ( $\eta_L$ ) pode, então, ser calculada por meio da equação:

$$\eta_L = AL/I_{OLED}$$



Em que  $A$  é a área do OLED,  $L$  é a luminância e  $I_{\text{OLED}}$  é a corrente elétrica aplicada.

### 4. Magnetorresistência em polímeros condutores

---

A magnetorresistência (MR) é uma propriedade apresentada por alguns materiais que consiste na variação da resistência elétrica em resposta à aplicação de um campo magnético externo. O primeiro relato da observação do fenômeno da MR em um material polimérico orgânico – poli(floureno) – é recente<sup>21</sup>. Os autores mediram uma MR de até 10% em filmes poliméricos submetidos a campos magnéticos de aproximadamente 10 mT.

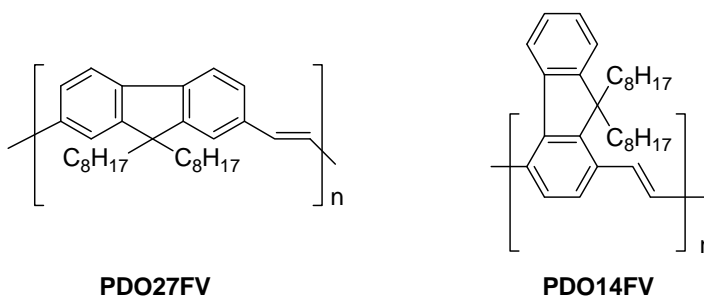
Meruvia et al.<sup>22</sup>, um ano depois, investigaram esse fenômeno em dois polímeros derivados de PPV que contém unidades fluorênicas em suas cadeias: poli(9,9-dioctil-2,7-fluorenilenovinileno) (PDO27FV, Figura II – 5) e poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenilenovinileno) (PDO14FV, Figura II – 5). Esses materiais apresentaram MR com magnitude aproximadamente vinte vezes maior (200%) da verificada em poli(floureno). Estudos subseqüentes culminaram na construção de transistores híbridos magnetorresistivos<sup>22,23</sup> com potencial aplicação em sensores para campos magnéticos.

---

<sup>21</sup> Francis, T. L.; Mermer, Ö.; Veeraraghavan, G.; Wohlgenannt, M.; Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New J. Phys.*, **2004**, *6*, 185 – 193.

<sup>22</sup> Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Gómez, J. A.; Graeff, C. F. O.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Magnetoresistive hybrid transistor in vertical architecture. *Phys. Stat. Sol.* **2005**, *202*, R158.

<sup>23</sup> Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Hybrid magnetic transistor. *Solid State Commun.* **2006**, *139*, 27 – 30.



**Figura II - 5. Fórmulas estruturais do PDO27FV e PDO14FV.**

Outros trabalhos sobre MR de polímeros derivados de PPV como, por exemplo, de poli(2-(2-etilexilóxi)-5-metóxi-*p*-fenilenovinileno) (MEHPPV), foram publicados<sup>24</sup>, porém os valores de MR observados foram muito inferiores aos obtidos para polímeros contendo fluoreno. Assim, no caso do MEHPPV a MR medida foi de apenas 1%. Nesse artigo<sup>24</sup>, os autores descrevem deslocamentos das bandas em espectros de eletroluminescência em função da aplicação de campos magnéticos. Essa importante observação serviu como base para o início do entendimento do mecanismo da MR em polímeros, assunto que ainda se encontra em fase inicial<sup>25, 26</sup>.

A relevância da MR é evidenciada pelo fato de o Prêmio Nobel de física deste ano<sup>27</sup> ter sido concedido a Peter Grünberg e Albert Fert pela descoberta da magnetorresistência gigante (até 50%) em materiais inorgânicos (ligas de ferro e cobalto, p.ex.). Essa descoberta permitiu o desenvolvimento de discos rígidos pequenos com alta capacidade de memória, utilizados atualmente em *notebooks* e miniaparelhos de música e de imagens (MP3 e MP4).

<sup>24</sup> Wu, Y.; Hu, B.; Metal electrode effects on spin-orbital coupling and magnetoresistance in organic semiconductor devices. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 203510 – 203513.

<sup>25</sup> Sheng, Y.; Nguyen, T. D.; Veeraraghavan, G.; Mermer, O.; Wohlgenannt, M.; Qiu, S.; Scherf, U.; Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 045213/1 – 045213/9.

<sup>26</sup> Meruvia, M. S.; Freire, J. A.; Gruber, J.; Graeff, C. F. O.; Hümmelgen, I. A.; Magnetic field release of trapped charges in poly(fluorenylenevinylene)s. *Org. Electron.*, doi:10.1016/j.orgel.2007.05.007.

<sup>27</sup> <http://nobelprize.org> (acessado em 14/10/2007)

## 5. Detecção de gases com sensores poliméricos

Sensores para compostos orgânicos voláteis (VOCs), baseados na mudança da condutividade elétrica exibida por filmes de polímeros condutores dopados, quando expostos a diferentes vapores (Figura II – 6) foram descritos na literatura<sup>28,29</sup>. Esses sensores operam à temperatura ambiente, a baixo consumo energético, apresentam boa sensibilidade, boa seletividade, baixa susceptibilidade a envenenamento e podem ser confeccionados em dimensões reduzidas, tornando-os de grande interesse comercial. Seu mecanismo de funcionamento, entretanto, é complexo e ainda pouco conhecido.

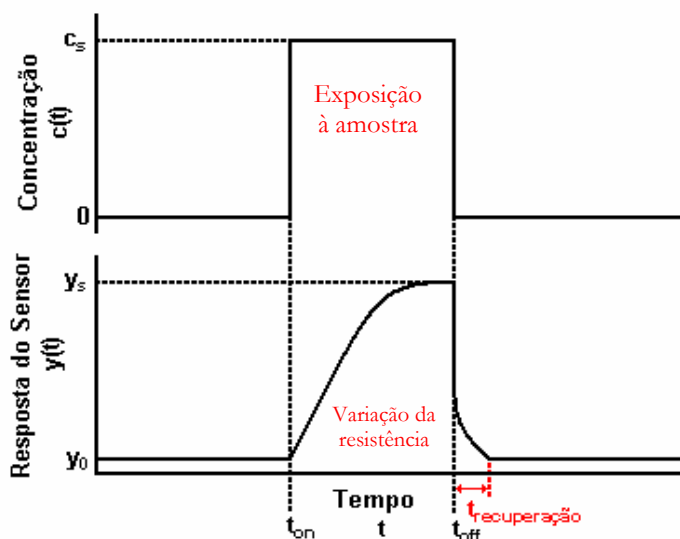


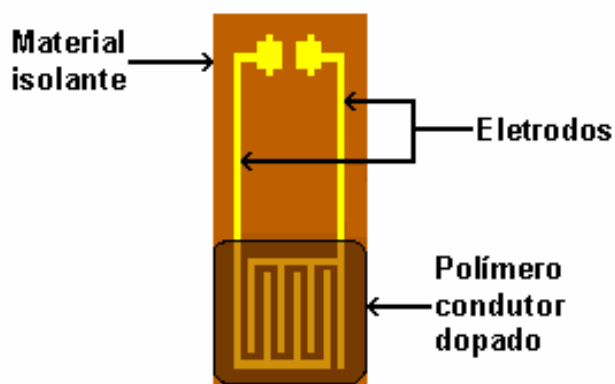
Figura II – 6. Exemplo de resposta de um sensor de polímero condutor.

<sup>28</sup> (a) 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* **2004**, *14*, 1 – 9. (b) Rosa, R. M.; Szulc, R. L.; Li, R. W. C.; Gruber, J.; Conducting Polymer-Based Chemiresistive Sensor for Organic Vapours. *Macromol. Symp.* **2005**, *229*, 138 – 142. (c) Péres, L. O.; Gruber, J.; The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 67 – 69.

<sup>29</sup> Wit, M.; Vanneste, E.; Geise, H. J.; Nagels, L. J.; Chemiresistive sensors of electrically conducting poly(2,5-thienylene vinylene) and copolymers: their responses to nine organic vapours. *Sens. Act. B* **1998**, *50*, 164 – 172.

Esses sensores são constituídos de uma placa de material isolante com um par de eletrodos interdigitados na sua superfície sobre os quais é depositado um filme polimérico dopado (Figura II – 7). Ao ser exposto a vapores de compostos orgânicos voláteis, monitora-se a variação da resistência, da condutividade ou da condutância do sensor.

A sensibilidade desses sensores está relacionada ao tipo de polímero condutor e ao dopante empregado. Existem vários tipos de polímeros condutores (sendo os mais conhecidos para essa finalidade os polipirróis, polianilinas e politiofenos) e cada um pode possuir diferentes substituintes. Existem ainda, diferentes tipos de dopantes. Por isso, uma enorme variedade de sensores com diferentes seletividades pode ser confeccionada.



**Figura II – 7. Sensor de polímero condutor.**

A partir de um arranjo de sensores, obtém-se um nariz eletrônico, pois cada sensor interage de forma distinta a cada tipo de odor. Essa interação é percebida pelo sensor por meio de mudanças no sinal (variação da resistência, por exemplo). Os sinais emitidos por cada sensor são digitalizados e enviados para o computador, onde são tratados através de métodos estatísticos de modo que cada odor gera um padrão de respostas. Vale lembrar que o processo de treinamento do nariz eletrônico é semelhante ao do olfato humano, ou seja, é necessário expor o nariz a um odor padrão em diferentes concentrações, de

forma que ele possa reconhecer o odor durante a análise de rotina. Há na literatura inúmeras descrições de arranjos de sensores (*sensor arrays*) conectados a redes neurais artificiais que constituem narizes eletrônicos específicos para os mais diversos tipos de aplicação<sup>30</sup> como, por exemplo, na medicina (*kits* para detecção de tuberculose<sup>31</sup>, *Helicobacter pylori*<sup>31</sup>, infecções urinárias<sup>31</sup>), na indústria alimentícia (caracterização de azeites de oliva<sup>32</sup>, vinhos<sup>33</sup>, etc.), entre outras.

## 6. Medidas de ORP

---

A medida do potencial de oxi-redução (ORP) é uma forma muito útil para o controle de processos de desinfecção de águas. O ORP está relacionado à concentração total dos oxidantes e a seu grau de atividade no meio (no pH e temperatura da solução em questão). Os eletrodos de ORP fornecem medidas razoavelmente precisas dessa propriedade em quase todas as soluções aquosas e não estão sujeitos à maioria dos interferentes comuns em diversos tipos de análises, como a cor da solução, a turbidez, a presença de suspensão ou colóides. Esse tipo de eletrodo é constituído, geralmente, por metais nobres, tais como platina ou ouro<sup>34</sup>.

O princípio da operação do eletrodo de ORP é a potenciometria, pois sempre que um metal é exposto a variações de concentrações de produtos químicos redox em solução um potencial elétrico é gerado. O potencial de ORP

---

<sup>30</sup> Honeybourne, C. L.; Organic Vapor Sensors for Food Quality Assessment. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 338 – 344.

<sup>31</sup> Pavlou, A. K.; Turner, A. P. F.; Sniffing out the truth: clinical diagnosis using the electronic nose. *Clin. Chem. Lab. Med.* **2000**, *38*, 99 – 112.

<sup>32</sup> Stella, R.; Barisci, J. N.; Serra, G.; Wallace G. G.; Rossi, D. ; Characterisation of olive oil by an electronic nose based on conducting polymer sensors. *Sens. Act. B* **2000**, *B63*, 1 – 9.

<sup>33</sup> Guadarrama, A.; Fernandez, J. A.; Iniguez, M.; Souto, J.; de Saja, J. A.; Discrimination of wine aroma using an array of conducting polymer sensors in conjunction with solid-phase microextraction (SPME) technique. *Sens. Act. B* **2001**, *B77*, 401 – 408.

<sup>34</sup> Pang, H., Zhang, T. C.; Fabrication of Redox Potential Microelectrodes for Studies in Vegetated Soils or Biofilm Systems. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3646 – 3652.

gerado no eletrodo varia enquanto os produtos químicos em solução reagem. Esse sinal é medido contra um eletrodo de referência, sendo o mais utilizado o de prata/ cloreto da prata (Ag/AgCl).

Um fator que deve ser considerado é que o ORP depende do pH. Por exemplo: o cloro livre existe em solução aquosa na forma de ácido hipocloroso (HOCl) em equilíbrio com o íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ). As duas espécies têm poderes desinfetantes distintos e dependendo do pH o equilíbrio pode ser deslocado a favor de uma ou de outra, mudando, portanto, a capacidade de oxidação (desinfecção) da água e resultando em valores diferentes de ORP<sup>35</sup>.

A medida de ORP transformou-se em um padrão mundial em 1968, quando foi verificada a primeira prova de que a taxa de eliminação de bactérias *E. coli* era dependente do ORP e não da concentração de cloro livre. Em 1972, a Organização Mundial de Saúde fixou padrões de ORP para água potável que garante uma desinfecção praticamente instantânea<sup>36</sup>.

Comercialmente o eletrodo mais utilizado para medidas de ORP é o de platina, sendo largamente empregado em diversos controles ambientais, como análise da água em tratamento de efluentes, monitoramento de processos industriais, em sistemas de abastecimento de água potável e em tratamentos de piscinas. Apesar de sua popularidade, esse eletrodo apresenta uma resposta pobre para soluções com concentrações de oxidantes relativamente elevadas que dificultam a sua utilização em algumas áreas, especialmente a de controle de efluentes e de processos industriais.

---

<sup>35</sup> Bergendahl, J. A., Stevens, L.; Oxidation reduction potential as a measure of disinfection effectiveness for chlorination of wastewater. *Environ. Progr.* **2005**, *24*, 214 – 222.

<sup>36</sup> McPherson, L. L.; Understanding ORP's in the disinfection process. *Wat. Eng. & Manag.* **1993**, *140*, 29 – 31.

## CAPÍTULO III

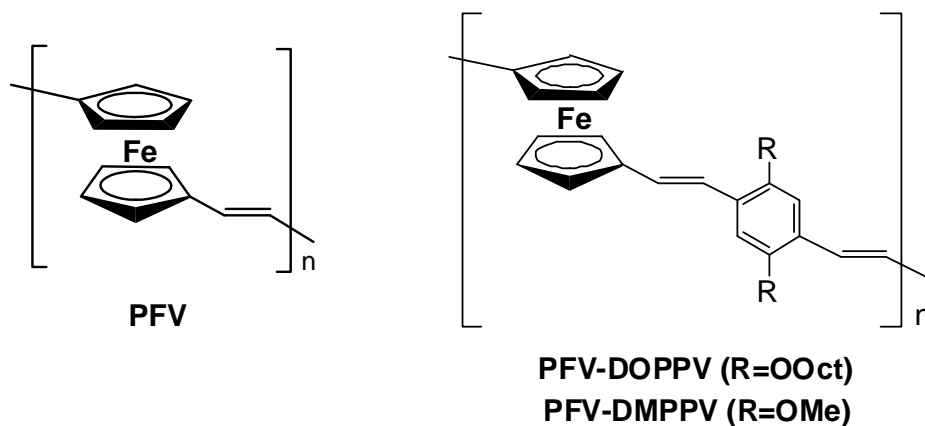
---

# OBJETIVOS

## 1. Polímeros contendo ferroceno

Observando o atual interesse em polímeros organometálicos para diversas aplicações, conforme descrito no Capítulo I, e com base nos estudos prévios sobre magnetorresistência conduzidos conjuntamente, nos últimos anos<sup>1,2</sup>, por nosso grupo de pesquisa e seus colaboradores, foi proposto como objetivo principal a síntese de uma série de polímeros conjugados:

- PFV: poli(ferrocenilenovinileno);
- PFV-DOPPV: poli[1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-(2,5-di-*n*-octilóxi)-1,4-fenilenovinileno];
- PFV-DMPPV: poli[1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-(2,5-dimetóxi)-1,4-fenilenovinileno].



<sup>1</sup> Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Gómez, J. A.; Graeff, C. F. O.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Magnetoresistive hybrid transistor in vertical architecture. *Phys. Stat. Sol.* **2005**, *202*, R158 – R 160.

<sup>2</sup> Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Hybrid magnetic transistor. *Solid State Commun.* **2006**, *139*, 27 – 30.



Outro objetivo relacionado à síntese dessa série de polímeros também foi a investigação de suas propriedades, em especial fenômenos magnetorresistivos, magneto-ópticos e de óxido-redução.

## 2. Polímeros derivados de bisfenol-A

---

A síntese de polímeros contendo segmentos  $\pi$ -conjugados pequenos e bem definidos separados por segmentos não-conjugados é uma das melhores estratégias para a obtenção de polímeros emissores de luz azul<sup>3</sup>.

Com base nesse argumento e devido ao interesse na preparação de polímeros fotoluminescentes e dispositivos eletroluminescentes, a síntese de uma série de polímeros contendo um derivado metoxilado de bisfenol-A (BPA) na cadeia principal, alternando-se com unidades de PPV ou PFV, que apresentam segmentos conjugados bem definidos, tornou-se um dos objetivos desta tese. Cabe ressaltar que BPA é um material de baixo custo amplamente utilizado na indústria química.

Os polímeros objetivados foram:

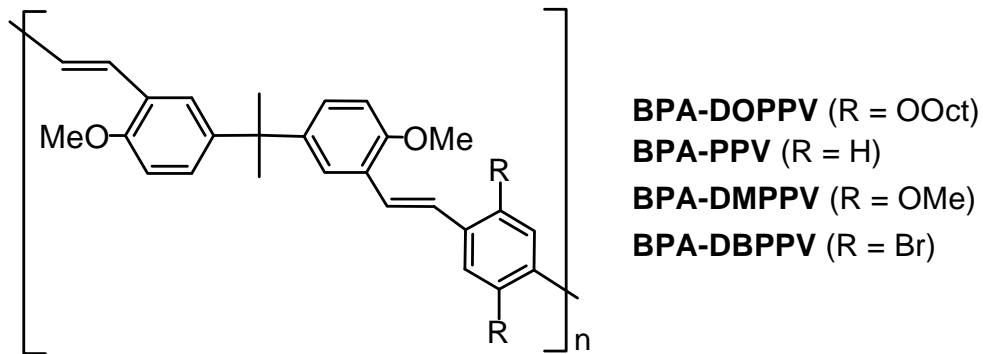
- BPA-DOPPV: poli[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-2,5-(di-*n*-octilóxi)-1,4-divinilbenzeno];
- BPA-PPV: poli[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-1,4-divinilbenzeno];
- BPA-DMPPV: poli[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-2,5-dimetóxi-1,4-divinilbenzeno];
- BPA-DBPPV: poli[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-2,5-di-bromo-1,4-divinilbenzeno].

---

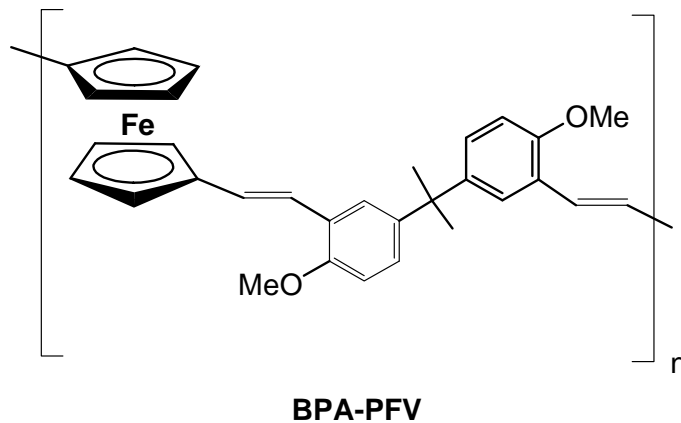
<sup>3</sup> (a) Brown, T. M.; Friend, R. H.; Millard, I. S.; Lacey, D. J.; Burroughes, J. H.; Cacialli F.; Efficient electron injection in blue-emitting polymer light-emitting diodes with LiF/Ca/Al cathodes. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 174 – 176. (b) Kim, Y-H; Kwon, S-K; Novel blue-light-emitting polymers based on a diphenylanthracene moiety. *J. Appl. Pol. Sci.* **2006**, *100*, 2151 – 2157.

## OBJETIVOS

---



- BPA-PFV: poli[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-1,1'-divinilferroceno].



## 3. Caracterização

---

Outro objetivo desta tese foi a caracterização dos polímeros preparados por meio das metodologias/técnicas descritas abaixo:

- Caracterização espectroscópica (RMN, IR, UV/VIS);
- Caracterização térmica (DSC, TG);
- Determinação da massa molar média e polidispersividade (SEC);
- Determinação do diagrama de energia (UV/VIS, VC);
- Determinação de parâmetros físico-químicos relevantes para possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos;

## OBJETIVOS

---

- Caracterização elétrica por meio de curvas  $I \times V$  de dispositivos do tipo sanduíche (metal/polímero/metal);
- Verificação da eletroluminescência em dispositivos do tipo sanduíche;
- Investigação das propriedades magneto-ópticas.

## 4. Aplicações

---

O último objetivo desta tese envolveu estudos de possíveis aplicações dos polímeros preparados, tais como:

- Construção de um eletrodo de ORP modificado;
- Produção de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs);
- Determinação da resposta “olfativa” de sensores de gases construídos com esses polímeros.

## CAPÍTULO IV

---

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

## Sínteses e Caracterizações

## 1. Polímero com ferroceno do tipo PFV.

A preparação de poli(1,1'-ferrocenileno) (PFV) foi tentada por diversas rotas sintéticas (Figura IV - 1). Nas rotas A, B, C e D partiu-se de ferroceno (**1**) ou de 1,1'-dimetilferroceno (**2**) visando a preparação dos precursores tetrahalogenados **3** ou **4** cujas reduções catódicas levariam à formação de PFV, a exemplo do que ocorre com inúmeros derivados aromáticos tetrahalogenados convertidos eletroquimicamente nos respectivos poli(*p*-fenileno vinileno)s (PPVs).<sup>1</sup> Devido à instabilidade dos 1,1'-di(halometil)ferrocenos (**5** e **6**) e 1,1'-bis(dibromometil)ferroceno (**3**), causada pela rápida hidrólise dos grupos halometila<sup>2</sup> ou pela fácil oxidação das unidades ferrocênicas<sup>3</sup>, não foi possível obter PFV por essas rotas.

A rota E foi a única que permitiu a preparação de PFV por meio do tratamento de ferroceno (**1**) com *n*-butil-lítio e a adição de DMF. Essa rota conduziu a 1,1'-ferrocenodialdeído (**7**), cujo acoplamento de McMurry<sup>4</sup> forneceu PFV em rendimento de 36 %.

<sup>1</sup> (a) Utley, J. H. P.; Gruber, J.; Electrochemical synthesis of poly(*p*-xylylenes)(PPXs) and poly(*p*-phenylenevinylenes)(PPVs) and the study of xylylene (quinodimethane) intermediates; an underrated approach. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1613 – 1624. (b) Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 517 - 522.

<sup>2</sup> Lansinger, J. M.; Ronald, R. C.; Reactions of Aromatic Aldehydes with Boron Halides. *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 341 – 349.

<sup>3</sup> Fröhlich, R. F. G.; Zabelinskaja-Mackova, A. A.; Fechter, M. H.; Griengl, H.; Novel access to chiral 1,1'-disubstituted ferrocene derivatives via double stereoselective cyanohydrin synthesis exploiting the hydroxynitrile lyase from *Hevea brasiliensis*. *Tetrahedron: Asym.* **2003**, *14*, 355 – 362.

<sup>4</sup> (a) McMurry, J. E.; Fleming, M. P.; New method for the reductive coupling of carbonyls to olefins. Synthesis of  $\beta$ -carotene. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708 – 4709. (b) Furstner, A.; Bogdanovic, B.; New developments in the chemistry of low-valent titanium. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2442 – 2469.

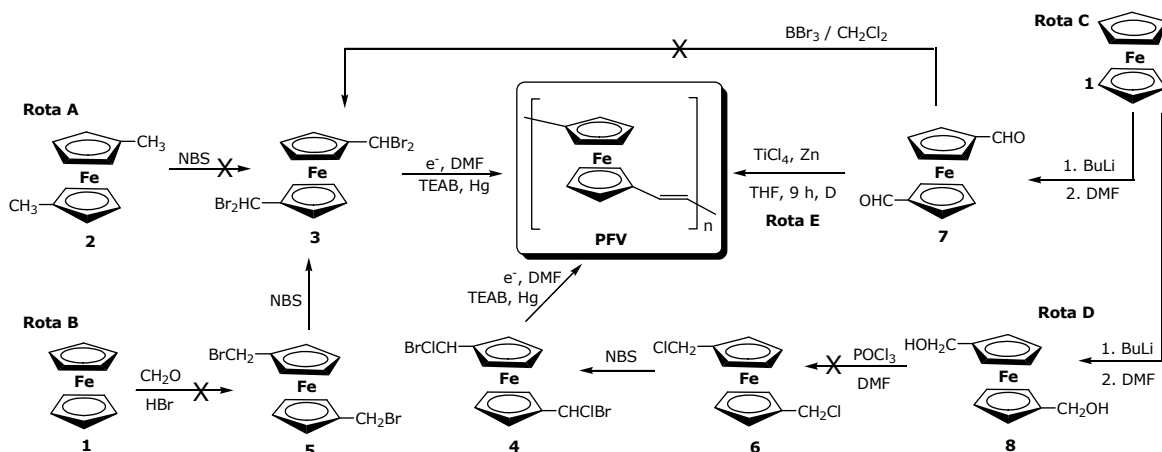


Figura IV - 1. Rotas testadas para a síntese de PFV.

O espectro no infravermelho (IR) do PFV possibilitou verificar principalmente: (a) a estereoquímica dos grupos vinileno por meio da presença de bandas de deformação angular fora do plano de H-C=C-H em  $956$  e  $859\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo a existência de grupos com configuração *trans* e *cis*, respectivamente; (b) a presença de grupos terminais C(=O)H evidenciada por uma banda em  $1701\text{ cm}^{-1}$ ; (c) a presença dos anéis de ferroceno por meio de bandas características de estiramento da ligação C-H<sup>5</sup> em  $3085\text{ cm}^{-1}$ .

A presença dos grupos olefínicos com configuração *trans* e *cis* foi ratificada pela observação das bandas em  $1309$  e  $1235\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente<sup>6</sup> no espectro de Raman.

Utilizando a técnica de termogravimetria (TGA) em atmosfera de ar, pode-se verificar a estabilidade térmica do polímero. A perda de massa inicia-se a  $303\text{ °C}$ . A partir dessa temperatura a decomposição passa a ocorrer lentamente, intensificando-se acima de  $408\text{ °C}$ .  $47\%$  da massa é eliminada em  $539\text{ °C}$  e uma massa residual de  $11,7\%$  foi observada a

<sup>5</sup> Fritz, H. P.; Aromatic complexes of metals. XXVI. Infrared studies on cyclopentadienyl-metal complexes. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 780 – 791.

<sup>6</sup> Liao, L.; Pang, Y.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Synthesis, Characterization and Luminescence of Poly[(*m*-phenylenevinylene)-alt-(1,4-dibutoxy-2,5-phenylenevinylene)] with Different Content of *cis*- and *trans*-Olefins. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6756 – 6760.

730 °C. Essa massa residual pode ser atribuída à formação de óxido férrico (9 %) e de resíduos não voláteis a essa temperatura (2,7 %).

O PFV se mostrou totalmente insolúvel nos diversos solventes testados a frio e a quente, evidenciando que sua utilização em aplicações que requerem a formação de filmes finos (sensores, dispositivos opto-eletrônicos, etc.) só seria possível através de técnicas caras como a deposição por sublimação a pressão reduzida<sup>7</sup>. Entretanto, a preparação de PFVs substituídos por cadeias laterais longas<sup>8</sup> ou a preparação de copolímeros entre o monômero contendo ferroceno (i.e. 1,1'-ferrocenodialdeído) e monômeros de outra natureza, possuindo cadeias longas (p. ex. 2,5-bis(*n*-octilóxi)benzeno-1,4-dialdeído)<sup>9</sup>, seriam estratégias válidas para tentar obter um material polimérico solúvel contendo unidades ferrocenilenovinilênicas na cadeia principal.

## 2. Copolímeros PFV-PPV

---

### 2.1. PFV-DOPPV preparado via reação de McMurry (PFV-DOPPV-M).

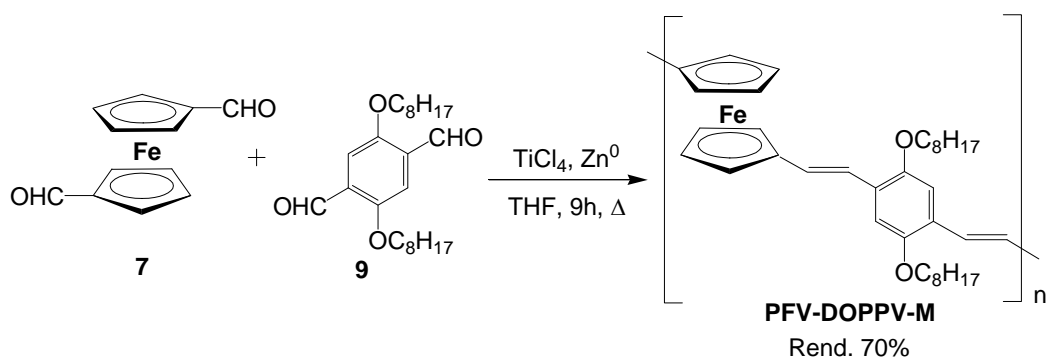
Considerando que a introdução de cadeias laterais longas (como, por exemplo, grupos alcóxi) em PPVs tem sido o método clássico para torná-los solúveis em solventes orgânicos, optou-se pela preparação do copolímero poli(1,1'-ferrocenilenovinileno)-co-[2,5-bis(*n*-octilóxi)-1,4-fenilenovinileno] (PFV-DOPPV-M) por meio do acoplamento de McMurry<sup>4</sup> entre 1,1'-ferrocenodialdeído (**7**), preparado anteriormente, e 2,5-bis(*n*-octilóxi)benzeno-1,4-dialdeído (**9**) (Figura IV - 2).

---

<sup>7</sup> Plank, R. V.; Wei, Y.; DiNardo, N. J.; Vohs, J. M.; Characterization of highly conducting, ultra-thin polyaniline films produced by evaporative deposition. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 33 – 38.

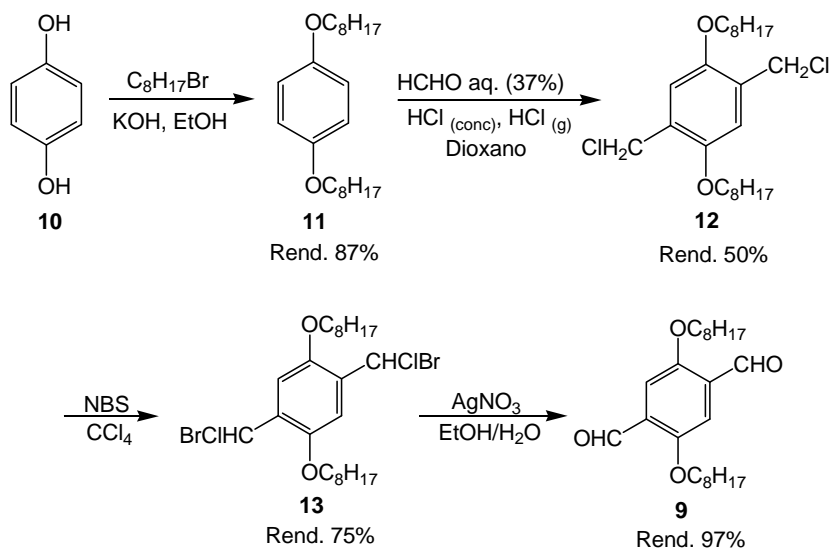
<sup>8</sup> Itoh, T.; Saitoh, H.; Iwatsuki, S.; Synthesis and property of soluble poly(1,1'-dialkyl-3,3'-ferrocenylenevinylenes) via titanium-induced dicarbonyl-coupling reaction of 1,1'-dialkylferrocene-3,3'-dicarbaldehydes. *J. Polym. Sci. A* **1995**, *33*, 1589 – 1596.

<sup>9</sup> Gonçalves, C. S.; Serbena, J. P.; Hümmelgen, I. A.; Gruber, J.; A Novel Ferrocene-DOPPV Conjugated Copolymer. *Macromol. Symp.* **2006**, *245 – 246*, 22 – 26.



**Figura IV - 2. Preparação de PFV-DOPPV via McMurry (PFV-DOPPV-M).**

Para a preparação do dialdeído **9**, a hidroquinona **10** foi primeiramente eterificada pelo emprego de brometo de *n*-octila em solução etanólica de KOH, resultando no diéter **11** que foi clorometilado na presença de formol e gás clorídrico em dioxano, produzindo o dihaletto **12**. O composto tetrahalogenado **13** foi preparado a partir da reação de **12** com NBS e, posteriormente, hidrolisado com auxílio de AgNO<sub>3</sub> em mistura de etanol/água (Figura IV - 3).



**Figura IV - 3. Preparação do composto 9.**

Com os dialdeídos **7** e **9** em mãos, preparou-se o PFV-DOPPV-M (Figura IV - 2). Esse polímero apresentou solubilidade em diversos solventes



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

orgânicos e pôde ser analisado por RMN de  $^1\text{H}$ , IR e Raman, entre outras técnicas que serão descritas a seguir.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  observaram-se sinais característicos dos hidrogênios de aldeído terminal (9,75 ppm), de anéis benzênicos (7,52 ppm), de hidrogênios vinílicos (6,71 ppm), de anéis ferrocênicos (4,05 ppm) e de grupos octilóxi (4,05 ppm, 1,72 ppm, 1,29 ppm, 0,88 ppm).

No espectro de IV, além dos sinais característicos de estiramento de ligações  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  e  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ , C-O-C simétrico e assimétrico, tem-se, como informação importante, a deformação H-C=C-H: *trans* em  $956\text{ cm}^{-1}$  e *cis* em  $852\text{ cm}^{-1}$ , sendo que no espectro de Raman essas absorções encontram-se em  $1242\text{ cm}^{-1}$  e  $1313\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Gerar copolímeros randômicos (Capítulo II), por meio do método de McMurry, exige que se saiba a quantidade de ferro contido na amostra para efetuar o cálculo da razão entre unidades de 1,1'-ferrocenilenovinileno (FV) e de 2,5-bis(*n*-octilóxi)-*p*-fenilenovinileno (DOPPV) que compõem o copolímero. A análise de PFV-DOPPV-M por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES - *inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry*) mostrou que a porcentagem de ferro contida no polímero era de 6,3%. Assim, verificou-se a presença de duas unidades de FV para cada três unidades de DOPPV no PFV-DOPPV-M, ressaltando que uma relação de 1:1 corresponderia a um teor de ferro de 10%.

Por meio de análise de SEC (*size exclusion chromatography*) obtivemos o perfil de distribuição das massas molares de PFV-DOPPV-M. A análise revelou  $\overline{M}_w = 2440\text{ D}$ ,  $\overline{M}_n = 1515\text{ D}$  e  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,6$ . Esses dados mostram que o material é formado por oligômeros de, em média, oito meros e que há homogeneidade no tamanho das cadeias.

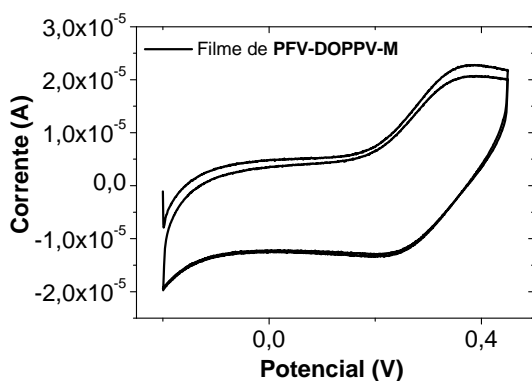
A fim de verificar a estabilidade térmica do polímero, efetuou-se uma análise de TGA em atmosfera de ar. Essa análise mostrou que o polímero é estável até  $214\text{ }^\circ\text{C}$  e que a massa residual final nessa temperatura é de 10,1 % da inicial.

No voltamograma cíclico de um filme de PFV-DOPPV-M, depositado sobre o eletrodo de trabalho, foi possível registrar uma onda anódica (Figura

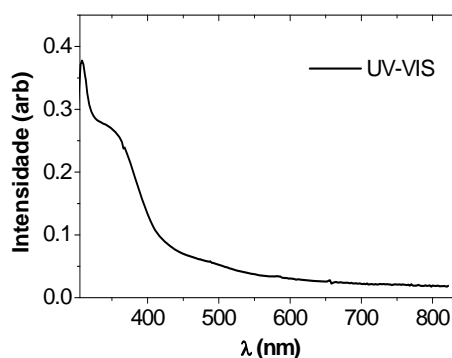
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV - 4). Observou-se que o potencial no limiar da oxidação (onde a onda anódica se inicia,  $E'_{ox}$ ) é de 0,3 V e estimou-se o PI do polímero como sendo 4,6 eV (Capítulo II).

Dando continuidade à determinação de parâmetros eletrônicos, a energia da lacuna proibida ( $E_{gap}$ , *band-gap*) para esse polímero foi calculada com o auxílio do espectro de UV-Vis, sendo o resultado 2,8 eV, considerando o início da curva de absorção (Figura IV - 5).



**Figura IV - 4. CV de PFV-DOPPV-M (filme).**



**Figura IV - 5. UV-VIS de PFV-DOPPV-M (filme).**

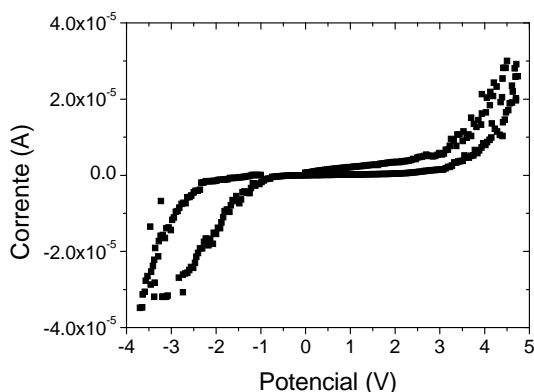
Conhecendo-se os valores de  $E_{gap}$  e PI, foi possível calcular os demais parâmetros do diagrama de níveis de energia do PFV-DOPPV-M:  $AE = 1,8$  eV,  $E_{HOMO} = -4,6$  eV,  $E_{LUMO} = -1,8$  eV.

Por meio desses dados, verificaram-se as características eletrônicas diferenciadas que esse novo tipo de polímero com unidades de ferroceno apresenta em relação aos demais PPVs comuns<sup>10</sup>. Os seus valores de AE e de PI são bem baixos quando comparados aos valores descritos para outros

<sup>10</sup> Bredas, J. L.; Heeger, A. J.; Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly(paraphenylene vinylene) and poly(paraphenylene). *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 507 - 512.

polímeros condutores, a exemplo do poli(pirrol), que possui um dos valores mais baixos descritos na literatura<sup>11</sup>.

A construção de dispositivos constituídos por ouro / PFV-DOPPV-M / alumínio permitiu a obtenção de curvas de corrente *vs.* potencial (Figura IV - 6). Essas curvas mostraram que esses dispositivos não apresentam características retificadoras, havendo condução de corrente em ambos os sentidos (polarização direta e inversa).



**Figura IV - 6. Curva de corrente *vs.* potencial do dispositivo Au / PFV-DOPPV-M / Al.**

Embora a estrutura do PFV-DOPPV-M seja totalmente diferente da dos polímeros já estudados que apresentaram magnetorresistência (MR) (Capítulo II), decidiu-se verificar se esse polímero apresentava essa propriedade, uma vez que possui átomos de ferro II e, eventualmente, traços de ferro III em sua estrutura, fator que poderia justificar a existência da variação da resistência elétrica em função da intensidade de um campo magnético aplicado.

Para se chegar a essas medidas, durante a aquisição dos dados de corrente *vs.* potencial, os dispositivos do tipo sanduíche,

---

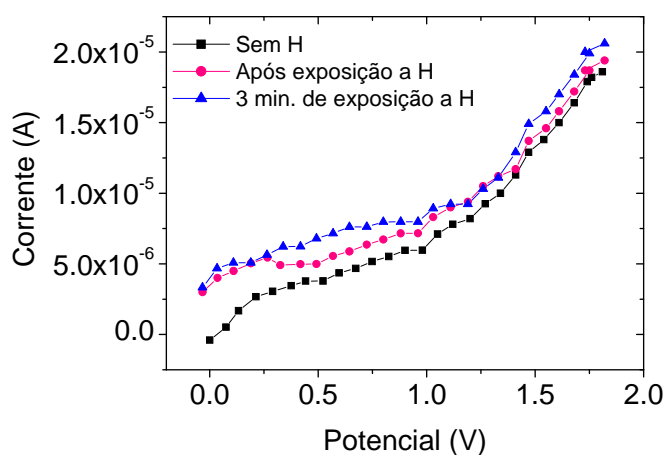
<sup>11</sup> Micaroni, L.; Nart, F. C.; Hümmelgen, I. A.; Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, 7, 55 - 59.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

metal<sub>1</sub>/polímero/metal<sub>2</sub>, foram expostos a campos magnéticos (H) de intensidades conhecidas.

O gráfico de corrente vs. potencial (Figura IV - 7) obtido por meio desse experimento mostra, preliminarmente, que PFV-DOPPV apresenta MR. Como se pode observar há uma variação na curva corrente vs. potencial após a exposição imediata a H e uma variação ainda maior conforme o aumento do tempo de exposição a esse campo.

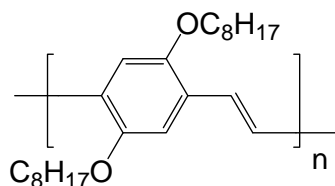


**Figura IV - 7. Curva de corrente vs. potencial do dispositivo Au / PFV-DOPPV-M / Al com variação de H.**

Para certificar-se de que o fenômeno descrito devia-se à parte ferrocênica do copolímero PFV-DOPPV-M, novos dispositivos foram construídos, utilizando-se poli(2,5-bis(*n*-octilóxi)-fenilenovinileno)<sup>12</sup> (PDO-PPV, Figura IV - 8) como camada ativa.

---

<sup>12</sup> Esse polímero foi sintetizado e cedido gentilmente por Elaine Yuka Yamauchi, integrante do mesmo grupo de pesquisa.



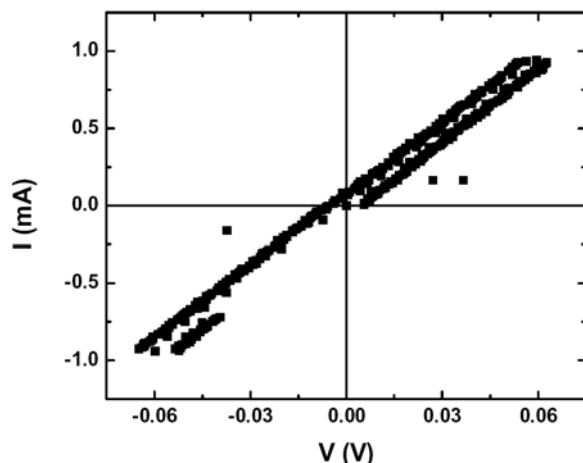
**Figura IV - 8. Estrutura do PDO-PPV.**

Ensaio semelhante com esses dispositivos não evidenciaram alterações nas curvas corrente *vs.* potencial provocadas pela aplicação de campos magnéticos. Essa observação sugere que a MR do PFV-DOPPV-M estaria ligada à presença dos meros de ferroceno.

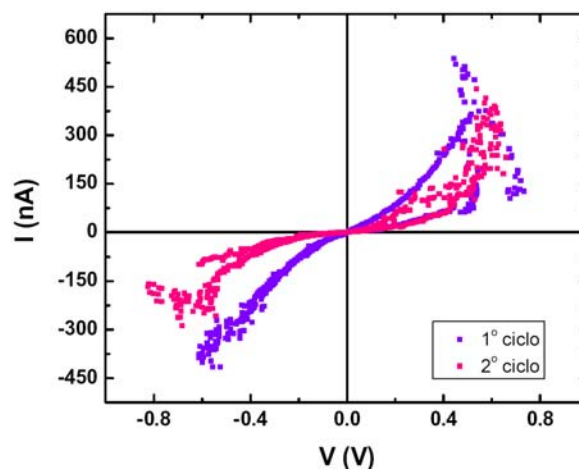
Após esses resultados preliminares, novos testes de medidas de corrente *vs.* potencial foram realizados em dispositivos com PFV-DOPPV-M.\* Dos 36 testes efetuados apenas 25% foram aproveitáveis, não apresentando curto-circuito como mostrado na Figura IV - 9. As correntes máximas obtidas para os dispositivos operantes, submetidos à varredura de tensão entre -1,0 e 1,0 V com resistor de 1 M $\Omega$  em série, foram da ordem de 500 nA, sendo que varreduras em tensões maiores levavam à degradação do polímero contido nos dispositivos culminando em curto-circuito. Os dispositivos apresentaram-se, portanto, muito resistentes e instáveis (Figura IV - 10).

---

\* Em colaboração com o Prof. Dr. Ivo Hümmelgen - UFPR.



**Figura IV - 9. Curva I(V) de amostra de PFV-DOPPV-M com resistência de 1 k $\Omega$  em série, mostrando curto-circuito.**



**Figura IV - 10. Curva I(V) de amostra de PFV-DOPPV-M com resistência de 1 M $\Omega$  em série no circuito.**

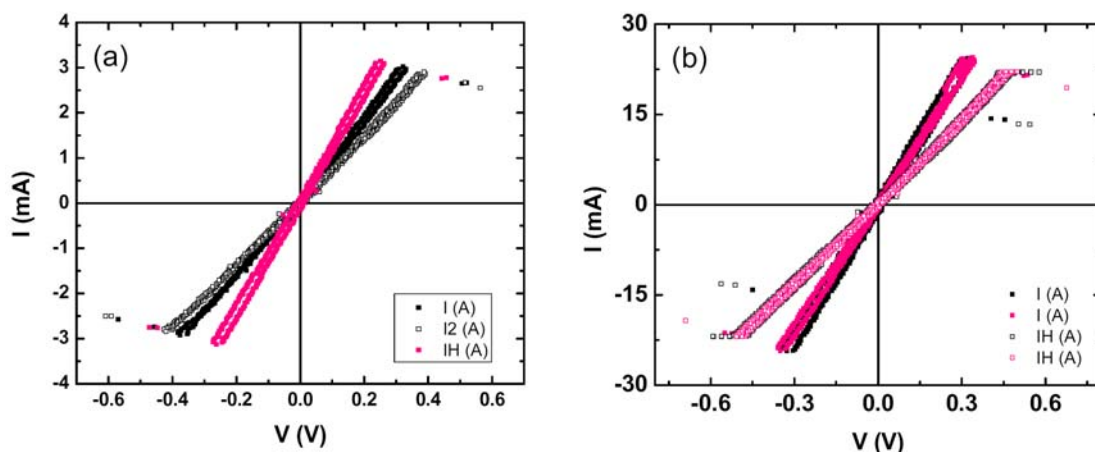
Numa tentativa de diminuir a alta resistência apresentada pelos filmes poliméricos testados, fez-se uma dopagem do polímero com ácido 10-canforsulfônico (ACS) numa proporção de 1:2 de ACS para PFV-DOPPV-M. O material resultante foi utilizado para a construção de novos dispositivos.

Os filmes gerados dessa forma mostraram-se grossos, pouco uniformes e os respectivos dispositivos possuíam características elétricas praticamente iguais aos dos dispositivos feitos anteriormente, isto é, com o polímero na forma pristina. Nessas novas amostras, 30% dos dispositivos preparados funcionaram e foram submetidos à varredura de tensão de até 3 V, sem e com a aplicação de campo magnético. Aparentemente, os filmes são sensíveis ao campo, uma vez que variações de corrente foram observadas após a aplicação de campo.

O dispositivo utilizado nos testes que levaram à Figura IV - 11 (a) foi submetido a duas varreduras seqüenciais de tensão. A segunda varredura de corrente, para os mesmos valores de tensão, apresentou valores menores do que a primeira, indicando a degradação do dispositivo. Porém, após aplicação de campo magnético a corrente aumentou, indicando a sensibilidade ao campo. Por outro lado a Figura IV - 11 (b) apresenta o gráfico relativo a outro dispositivo do mesmo grupo, mostrando resultados

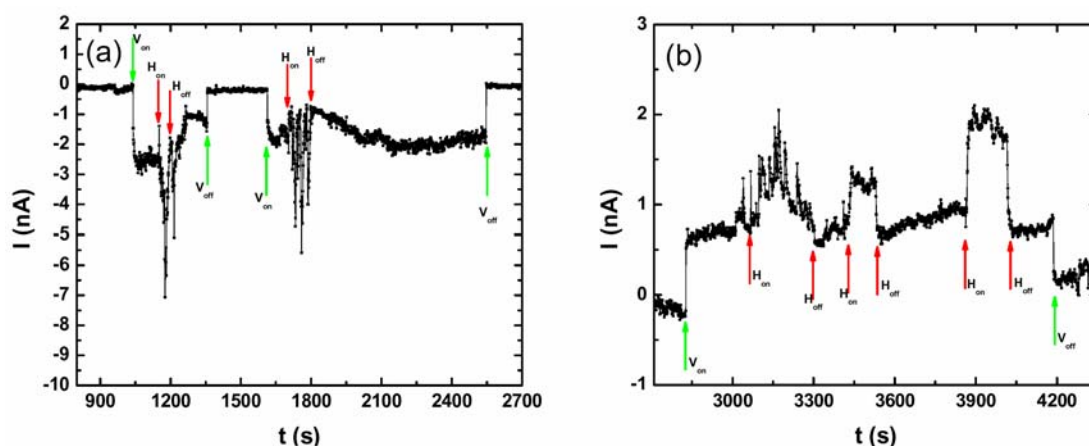
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

contrários, ou seja, a aplicação de um campo magnético externo reduz a intensidade de corrente indicando um aumento da resistência do filme na presença do mesmo.



**Figura IV - 11. Curvas I vs. V de amostra de PFV-DOPPV-M com resistência de 1 M $\Omega$  em série no circuito. (I – Experimento sem campo magnético, I2 – Outro teste sem campo e IH – Teste com campo magnético aplicado).**

Medidas da variação de corrente com aplicação de diferença de potencial negativa (Figura IV - 12a) e positiva (Figura IV - 12b) com relação ao tempo e aplicação de campo magnético também foram realizadas. Os resultados indicam sensibilidade do material ao campo magnético. É verificada claramente a variação imediata da corrente no momento da aplicação do campo, especialmente nos experimentos que utilizam diferença de potencial positiva. Em outros ensaios, empregando um eletroímã para gerar o campo, foram encontradas dificuldades em obter correntes estáveis devido à geração de interferências.



**Figura IV - 12. Curvas de variação de corrente com aplicação de diferença de potencial negativa (a) e positiva (b) e campo magnético.** Experimento explicado com maior riqueza de detalhes na parte experimental.

Os resultados apresentados ainda são insuficientemente reproduzíveis para avaliar a sensibilidade do PFV-DOPPV-M a campos magnéticos, tendo em vista as dificuldades na preparação dos dispositivos, a falta de qualidade dos filmes formados pelo PFV-DOPPV-M (gerando curto-circuitos) e a variação contraditória da corrente na presença de campo (Figura IV - 11). Porém, as medidas de corrente com relação ao tempo em presença de campo magnético fornecem evidências que sugerem fortemente que essa sensibilidade de fato existe (Figura IV - 12).

Para identificar a origem da grande quantidade de dispositivos com curto-circuito, foram feitas imagens de microscopia óptica\* das amostras. A lâmina preparada com o PFV-DOPPV-M mostra um filme com segregações de fase, característica comum a todos os filmes preparados com esse material, independente do modo de deposição (*casting* ou *spin coating*). Imagens ampliadas dessas amostras (Figura IV - 13) mostram a formação de cristais grandes, os quais ficam separados por uma porção amorfa muito resistiva. Com uma ampliação um pouco maior (100x, Figura IV - 14), vê-se que esses cristais não são contínuos, ou seja, são formados por cristais menores que se agrupam no material. Para ampliações maiores que 100x é difícil

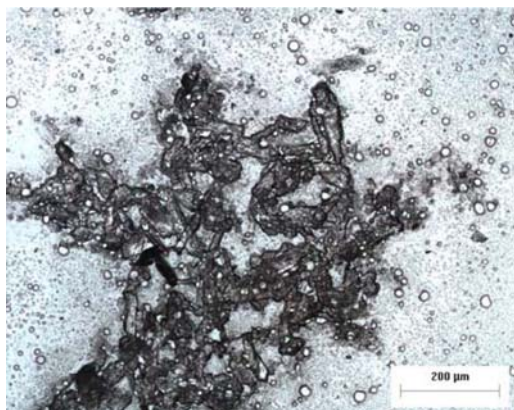
\* As microscopias ópticas foram feitas pela Dra. Michelle S. Meruvia, pós-doutoranda no grupo do Prof. Ivo Hümmelgen, UFPR.



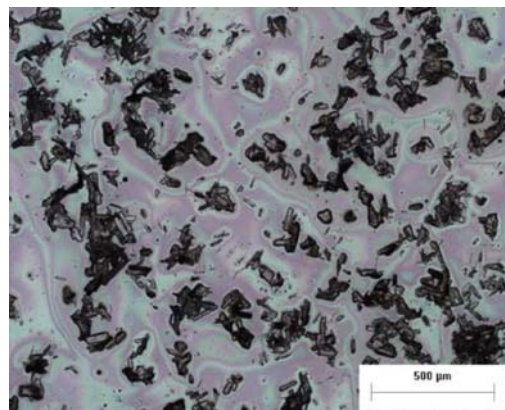
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

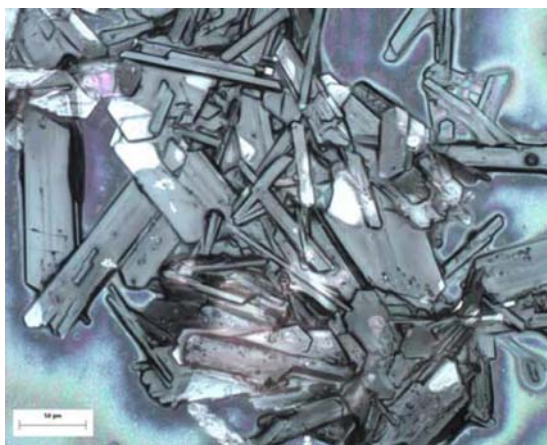
conseguir foco, por isso, lançou-se mão de uma ferramenta do microscópio que constrói uma imagem a partir de imagens feitas com variação de foco. Dessa forma, produziu-se a imagem com ampliação de 500x (Figura IV – 15) evidenciando que os cristais menores compõem a rede maior.



**Figura IV - 13. PFV-DOPPV-M com amplificação de 50X.**



**Figura IV - 14. PFV-DOPPV-M com amplificação de 100X.**



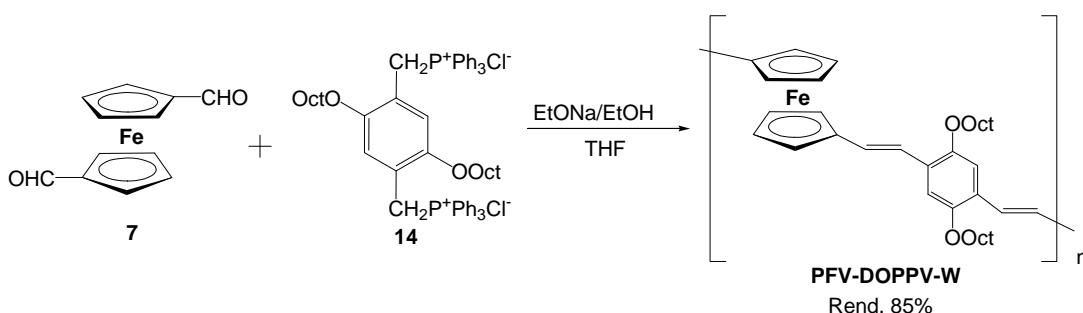
**Figura IV - 15. Imagem construída de cristais de PFV-DOPPV-M com amplificação de 500X.**

A grande dificuldade em realizar as medidas elétricas no PFV-DOPPV-M reside, provavelmente, na heterogeneidade do polímero. A preparação desse mesmo polímero com uma massa molar maior possibilitaria a formação de um polímero menos cristalino e mais homogêneo, tornando-o melhor para os usos propostos.

## 2.1. PFV-DOPPV preparado via reação de Wittig (PFV-DOPPV-W).

Para possibilitar a preparação do polímero com uma massa molar maior, o método de polimerização teve que ser alterado. Um método alternativo era a reação de Wittig que proporcionaria, além de um maior crescimento da cadeia polimérica, a alternância entre os monômeros (Capítulo II). Isso não ocorre no PFV-DOPPV-M, um copolímero randômico.

Assim, o método de Wittig foi testado na preparação de PFV-DOPPV-W a partir de um dialdeído e de um sal de fosfônio, respectivamente 1,1'-ferrocenodialdeído (**7**) e 1,4-bis(trifenilfosfiniometil)-2,5-bis(*n*-octilóxi)-benzeno (**14**) (Figura IV - 16).



**Figura IV - 16. Preparação de PFV-DOPPV-W via reação de Wittig.**

O sal de fosfônio **14** foi preparado por meio da reação entre o di-haleto **12** e trifenilfosfina em acetona anidra. Em seguida, o PFV-DOPPV-W foi obtido com sucesso por meio do acoplamento de Wittig entre **7** e **14**.

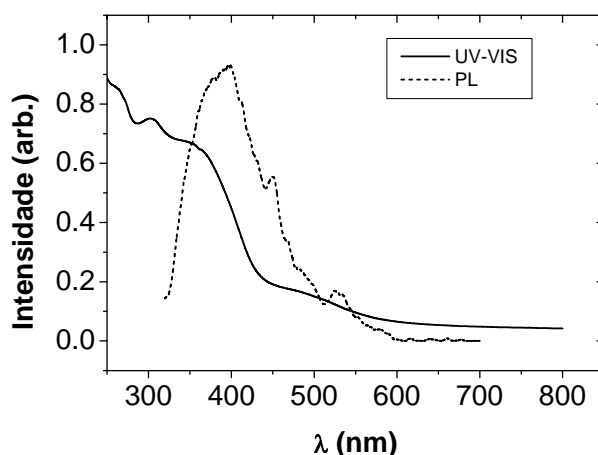
Como esperado, PFV-DOPPV-W apresentou propriedades bastante diferentes, além de ser obtido em maior rendimento em comparação a PFV-DOPPV-M. A solubilidade em solventes orgânicos e a característica líquida viscosa foi mantida. Sua estrutura química foi confirmada por análises de RMN de <sup>1</sup>H e IR. Por meio do espectro de RMN de <sup>1</sup>H foi possível verificar a existência de aldeído como grupo terminal (sinal característico em 9,92 ppm). Essa observação foi confirmada através do espectro de IR que

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

também possibilitou observar a presença de unidades vinilênicas, tanto *cis* ( $823\text{ cm}^{-1}$ ) quanto *trans* ( $964\text{ cm}^{-1}$ ).

A análise por SEC (*size exclusion chromatography*) apresentou massa molar média ( $\overline{M}_w$ ) de 19000 g/mol e grau de polimerização ( $n$ ) de 33, indicando que o objetivo de formarem-se cadeias bem mais longas do que as obtidas pelo método de McMurry ( $n=4$ ) fora alcançado. Além disso, a polidispersividade foi bem menor (1,1), o que significa homogeneidade ainda maior no tamanho das cadeias comparada ao PFV-DOPPV-M.

Análises de UV-VIS e PL foram realizadas (Figura IV - 17) possibilitando a determinação do *band-gap* óptico (2,8 eV,  $\lambda_{\text{inters.}} = 451\text{ nm}$ ), além de verificar que a emissão do PFV-DOPPV-W ocorre na região do azul ( $\lambda_{\text{max.}} = 402\text{ nm}$ ), porém a baixa eficiência quântica dessa PL em relação aos demais PPVs. Isso sugere que a eletroluminescência (EL) também será baixa e, portanto, esse polímero seria inadequado para aplicação em LEDs<sup>13</sup>.

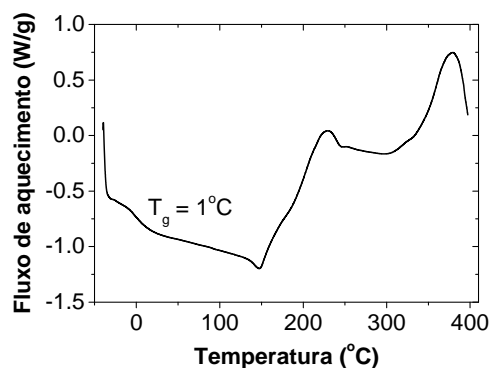
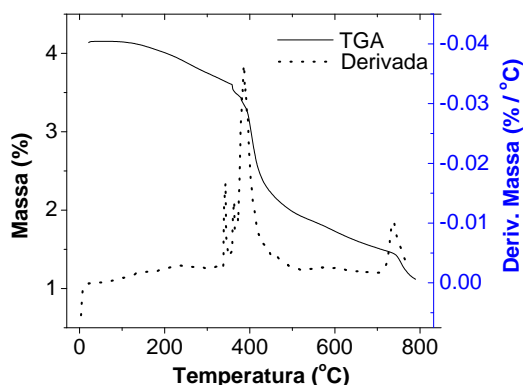


**Figura IV - 17. UV-VIS e PL do PFV-DOPPV-W.**

<sup>13</sup> Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Lögdlung, M.; Salaneck, W. R.; Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **1990**, *397*, 121 - 128.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A termogravimetria (TGA) (Figura IV - 18) possibilitou determinar a estabilidade térmica, em ar, que é de até 235 °C (5% de perda de massa) e a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) — Figura IV - 19 — viabilizou a verificação da transição vítrea ( $T_g$ ) em 1 °C.

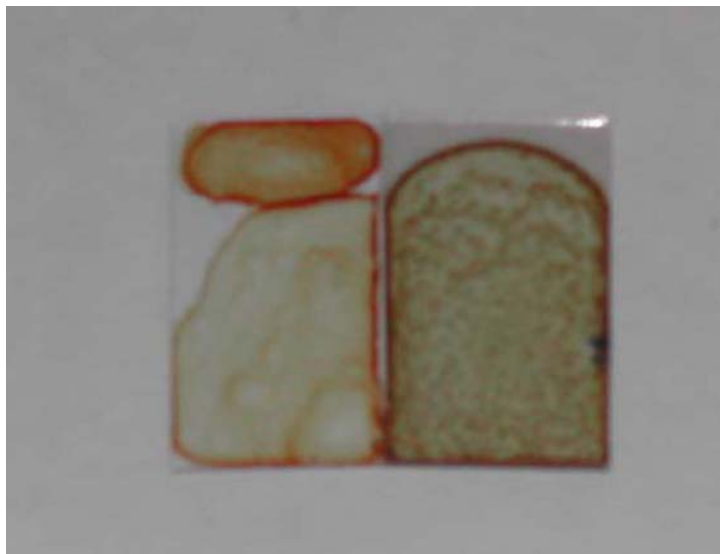


**Figura IV - 18. TGA do PFV-DOPPV-W. Figura IV - 19. DSC do PFV-DOPPV-W.**

Mesmo a olho nu é possível verificar algumas diferenças no aspecto dos filmes dos polímeros PFV-DOPPV-W e PFV-DOPPV-M (lâminas à esquerda e à direita da Figura IV - 20, respectivamente).

Observa-se, facilmente, que os filmes formados são muito diferentes, incluindo a cor. A lâmina preparada com o PFV-DOPPV-M mostra um filme com segregações de fase e formação de cristais. O filme preparado com o PFV-DOPPV-W mostra uma rugosidade menor e uma homogeneidade maior, apesar de apresentar, ainda, algumas imperfeições.

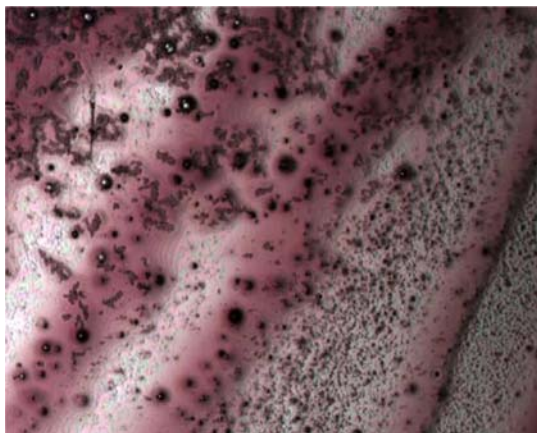
Além disso, observou-se que a concentração da solução de partida para a preparação dos filmes poliméricos pode ser reduzida de 8 mg/mL, usada inicialmente com o PFV-DOPPV-M, para 5 mg/mL.



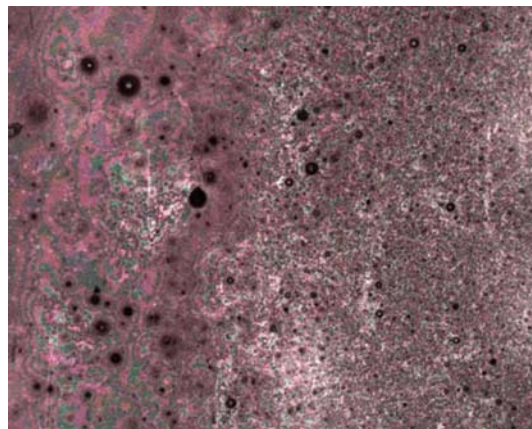
**Figura IV - 20. Lâminas de PFV-DOPPV-W (esq.) e PFV-DOPPV-M (dir.).**

Se a microscopia óptica do PFV-DOPPV-M (Figura IV - 13) e do PFV-DOPPV-W (Figura IV - 21) forem comparadas, fica evidente que a melhor cobertura da superfície é feita pelo filme de PFV-DOPPV-W, apesar de o filme ainda apresentar regiões com defeitos.

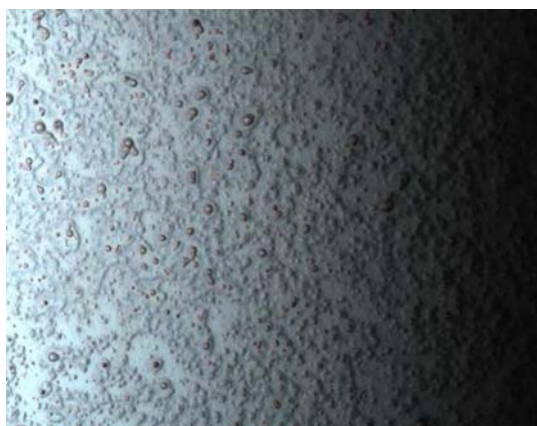
As microscopias do PFV-DOPPV-W foram feitas com filmes produzidos por *spin coating* sobre alumínio (Figuras IV - 21 e 23) e estanho (Figuras IV - 22 e 24). Esses materiais foram utilizados para melhor contraste de sua baixa rugosidade quando comparados ao polímero preparado via McMurry, portanto, maior homogeneidade. Nesse sentido, as microscopias ópticas mostram o PFV-DOPPV-W como uma boa alternativa ao PFV-DOPPV-M e o método de Wittig como mais eficiente para a preparação desse tipo de polímero.



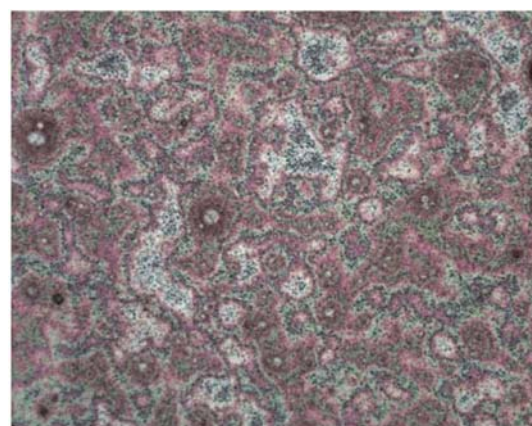
**Figura IV - 21. Microscopia de filme de PFV-DOPPV-W sobre substrato de alumínio com amplificação de 50X.**



**Figura IV - 22. Microscopia de filme de PFV-DOPPV-W sobre substrato de estanho com amplificação de 50X.**



**Figura IV - 23. Microscopia de filme de PFV-DOPPV-W sobre substrato de alumínio com amplificação de 500X.**



**Figura IV - 24. Microscopia de filme de PFV-DOPPV-W sobre substrato de estanho com amplificação de 500X.**

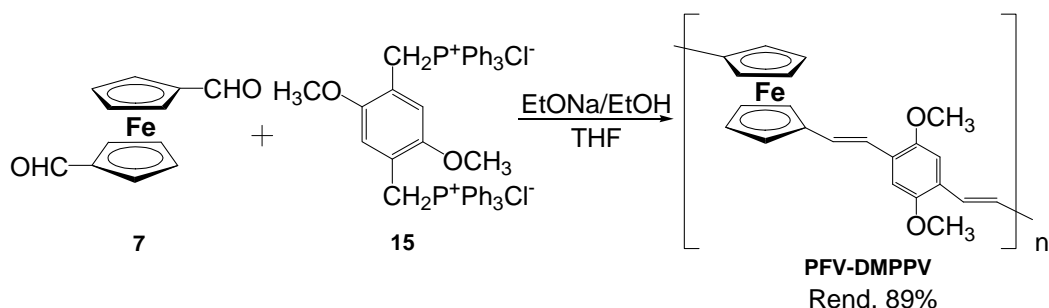
### **2.2. PFV-DMPPV preparado via reação Wittig.**

Devido à necessidade de se preparar um polímero sólido, visando a obtenção de filmes dimensionalmente estáveis (importante na confecção de dispositivos), foi proposta a preparação de poli[1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-(2,5-dimetóxi)-1,4-fenilenovinileno] (PFV-DMPPV, Figura IV - 25). A redução do comprimento dos grupos laterais alcóxi poderia gerar em uma

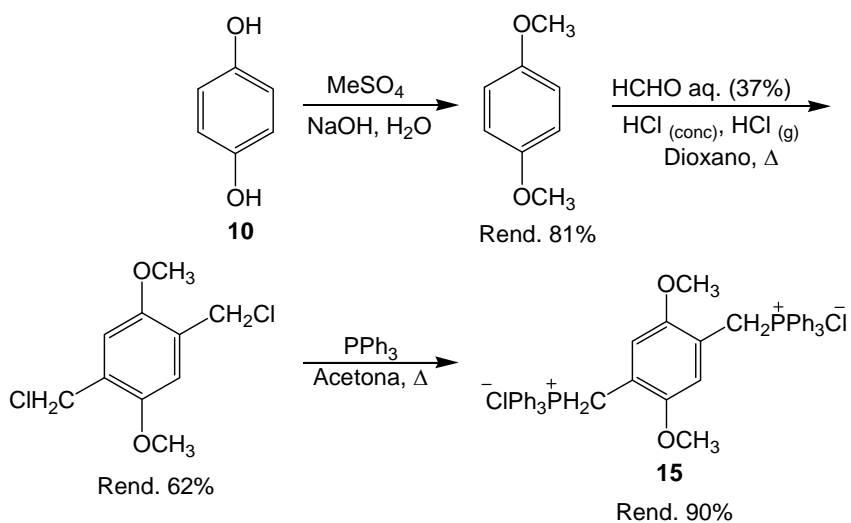
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

diminuição na solubilidade em solventes orgânicos, porém permitiria obter um material sólido.

Assim, PFV-DMPPV foi preparado por meio de uma reação de Wittig (Figura IV - 25). Cabe ressaltar que 1,4-di(trifenilfosfoniometil)-2,5-bis(*n*-octilóxi)benzeno (**15**) foi previamente obtido a partir de hidroquinona (**10**), de maneira análoga à preparação do composto **14** (Figura IV - 26).



**Figura IV - 25. Reação de obtenção de PFV-DOPPV via reação de Wittig (PFV-DOPPV-W).**



**Figura IV - 26. Preparação do sal de fosfônio 15.**



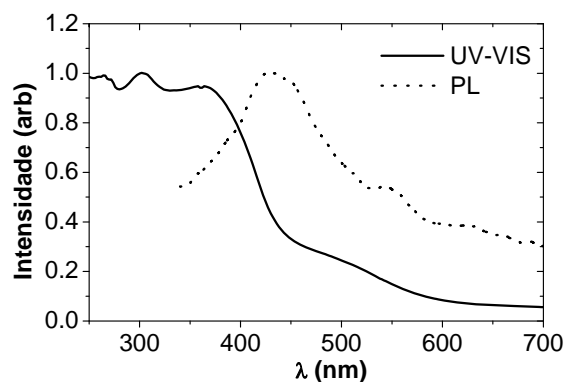
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

O PFV-DMPPV preparado era um sólido de coloração avermelhada e solúvel em diversos solventes orgânicos. Sua estrutura química foi confirmada por análises espectrométricas. No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  verificou-se a existência de aldeído como grupo terminal (sinal em 9,86 ppm). No espectro no IR também foi confirmada a presença de aldeído, além de unidades vinilênicas tanto *cis* ( $856\text{ cm}^{-1}$ ) quanto *trans* ( $972\text{ cm}^{-1}$ ).

A análise por SEC forneceu o perfil da distribuição de massas molares do PFV-DMPPV:  $\overline{M}_w = 24000\text{ g/mol}$  e polidispersividade = 1,2. Esses dados demonstram que o material é formado por cadeias com grau de polimerização ( $n$ ) = 66, valor maior do que o obtido para o PFV-DOPPV-W. Além disso, nota-se que a polidispersividade, assim como a do PFV-DOPPV-W, é baixa.

Como na análise de PL feita com o PFV-DOPPV-W, a emissão do PFV-DMPPV também é muito pouco eficiente em relação à de outros PPVs. Apesar de apresentar emissão na região do azul, a baixa eficiência torna a aplicação em LEDs inviável. O *band-gap* ( $E_{\text{gap}}$ ,  $\lambda_{\text{inters.}} = 463\text{ nm}$ ) — Figura IV - 27 — é de 2,7 eV, um pouco menor do que o valor obtido para o PFV-DOPPV-W, porém ainda maior do que os valores usualmente obtidos para PPVs.

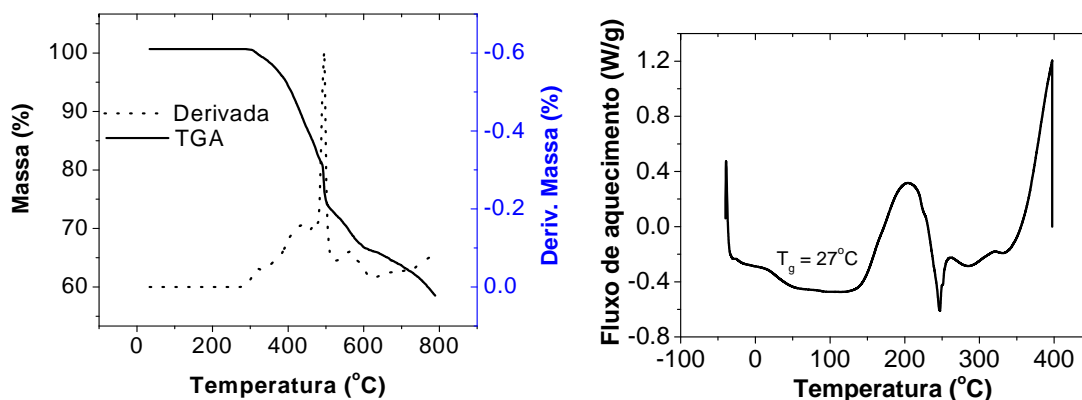


**Figura IV - 27. UV-VIS e PL do PFV-DMPPV.**



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

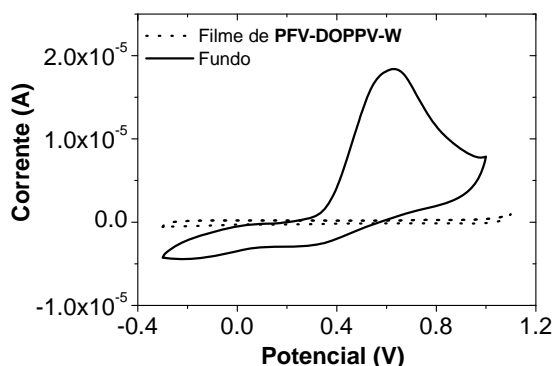
Através de TGA, Figura IV - 28, foi observada a estabilidade térmica do PFV-DMPPV (até 388 °C) e em seu ensaio de DSC, Figura IV - 29, verificou-se a  $T_g$  em 27 °C entre outros eventos.



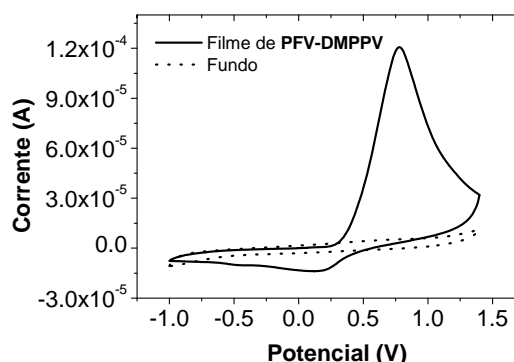
**Figura IV - 28. TGA do PFV-DMPPV. Figura IV - 29. DSC do PFV-DMPPV.**

### 2.3. Estimativa dos níveis de energia de PFV-DOPPV-W e PFV-DMPPV.

Por meio dos experimentos de voltametria cíclica (CV) (Figura IV - 30 e 31) e espectroscopia no UV-VIS (Figuras IV - 17 e 27), foi possível esboçar o diagrama de energia de ambos os polímeros (Tabela IV - 1). A partir destes voltamogramas, tem-se que o potencial do limiar da oxidação lido para o PFV-DOPPV-W,  $E'_{ox.} = 0,3$  V, e para o PFV-DMPPV,  $E'_{ox.} = 0,4$  V, assim, os respectivos PI são 4,7 eV e 4,8 eV.



**Figura IV - 30. CV de PFV-DOPPV-W (filme).**



**Figura IV - 31. CV de PFV-DMPPV (filme).**

**Tabela IV - 1. Dados eletrônicos do PFV-DOPPV-M, PFV-DOPPV-W e do PFV-DMPPV.**

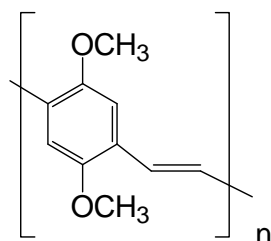
Parâmetros Estimados	PFV-DOPPV-W	PFV-DMPPV
Afinidade Eletrônica (AE)	1,9 eV	2,1 eV
$E_{LUMO}$	-1,9 eV	-2,1 eV
Band Gap ( $E_{gap}$ )	2,8 eV	2,7 eV
$E_{HOMO}$	-4,7 eV	-4,8 eV
Potencial de Ionização (PI)	4,7 eV	4,8 eV

Por meio destes dados é possível notar que, apesar das diferenças estruturais, a modificação eletrônica observada entre os polímeros PFV-DOPPV-W e PFV-DMPPV foi pequena, como esperado, pois a mudança foi somente no tamanho da cadeia lateral. Além disso, é simples perceber diferenças notáveis entre os níveis de energia desses polímeros em relação a outros PPVs<sup>10</sup>. Essa nova série de polímeros PFV-PPVs apresenta características eletrônicas claramente diferentes dos PPVs.

Os valores de  $E_{gap}$  para os PFV-PPVs são mais altos (2,8 e 2,7 eV), apresentando diferenças que podem chegar a 0,6 eV quando comparados a alguns PPVs usuais. Como exemplo é possível citar os polímeros: poli-*p*-fenilenovinileno (PPV) e poli(2,5-dimetóxi-*p*-fenilenovinileno) — MOPPV

(Figura IV - 32) — que apresentam, respectivamente,  $E_{\text{gap(PPV)}} = 2,32$  eV e  $E_{\text{gap(MOPPV)}} = 2,07$  eV. Os PIs dos PFV-PPVs são baixos (4,7 e 4,8 eV) e seus AE são expressivamente menores do que os valores de PPVs usuais (1,9 e 2,1 eV, respectivamente). Em comparação aos parâmetros obtidos para o MOPPV, os valores de PI dos polímeros preparados são semelhantes aos valores de MOPPV ( $PI_{\text{MOPPV}} = 4,72$  eV), porém os valores de AE são menores do que os valores para esse polímero ( $AE_{\text{MOPPV}} = 2,65$  eV).

Desta forma, observa-se que os PFV-PPVs apresentam valores de parâmetros de energia mais parecidos com os de PPVs, que possuem grupos injetores de elétrons em sua estrutura. No entanto, como a característica doadora de elétrons do ferroceno é bem maior que a dos grupos metóxi ligados ao benzeno, como no caso do MOPPV, o  $E_{\text{gap}}$  obtido é maior e o AE menor do que os valores obtidos para o MOPPV, como observado anteriormente<sup>10</sup>.



**Figura IV - 32. Estrutura do MOPPV.**

### 3. Polímeros derivados de bisfenol-A (BPA).

---

O bisfenol-A (BPA) é um importante reagente industrial. Esse composto é barato e útil em sínteses macromoleculares, como na preparação de resinas epóxi, policarbonatos, entre outros<sup>14</sup>. No entanto, o BPA foi pouco explorado em síntese de polímeros condutores<sup>15</sup>.

Pesquisas recentes focaram seus estudos na síntese de polímeros conjugados com  $E_{\text{gap}}$  relativamente elevado e com alta luminescência para a

---

<sup>14</sup> <http://www.bisphenol-a.org/> (acessado em 10/2007).

<sup>15</sup> Trad, H.; Jaballah, N.; Majdoub, M.; Roudesli, S.; Roussel, J.; Fave, J. L.; Synthesis of a novel luminescent copolymer based on bisphenol A. *Polym. Int.* **2005**, *54*, 1314 - 1319.

ocorrência de emissão de luz azul<sup>16</sup>. A separação por pausas de conjugação para se obter polímeros contendo segmentos conjugados pequenos e bem definidos é uma das estratégias mais bem sucedidas nesse sentido<sup>17</sup>.

Tendo em vista a impossibilidade de aplicação dos polímeros preparados anteriormente (PFV-PPVs) em LEDs, devido à supressão da emissão de luz causada principalmente pelo átomo de ferro, foi proposta a síntese do poli[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-[1,4-divinil-2,5-bis(*n*-octilóxi)]-benzeno] (BPA-DOPPV). Por possuir segmentos conjugados bem definidos (11 ligações duplas), esse polímero deve apresentar um *band-gap* maior do que o usual objetivando-se obter PL na região do azul.

Um dos precursores do BPA-DOPPV, dicloreto de 2,2-bis(4-metóxi-3-(trifenilfosfiniometil)fenil) propano (**16**), foi preparado por meio da rota apresentada na Figura IV – 33 e partindo do BPA em três etapas. Já o outro precursor (**9**) foi preparado anteriormente de acordo com a Figura IV – 3.

O BPA-DOPPV obtido por meio do acoplamento de Wittig, entre **16** e **9**, apresentou solubilidade em solventes orgânicos e sua estrutura foi confirmada por RMN de <sup>1</sup>H e IR.

---

<sup>16</sup> (a) Brown, T. M; Friend, R. H.; Millard, I. S.; Lacey, D. J.; Burroughes, J. H.; Cacialli F.; Efficient electron injection in blue-emitting polymer light-emitting diodes with LiF/Ca/Al cathodes. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 174 – 176. (b) Kim, Y-H; Kwon, S-K; Novel blue-light-emitting polymers based on a diphenylanthracene moiety. *J. Appl. Pol. Sci.* **2006**, *100*, 2151 – 2157.

<sup>17</sup> (a) Wang, S.J.; Tjong, S.C.; Meng, Y.Z.; Fung, M.K.; Lee, S.T.; Hay, A.S.; Synthesis and photoluminescent properties of poly(aryl ether)s containing alternate emitting and electron-transporting moieties. *J. App. Pol. Sci.* **2003**, *89*, 1645 – 1651. (b) Zheng, S.; Shi, J.; Mateu, R.; Novel Blue Light Emitting Polymer Containing an Adamantane Moiety. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1814 – 1817.

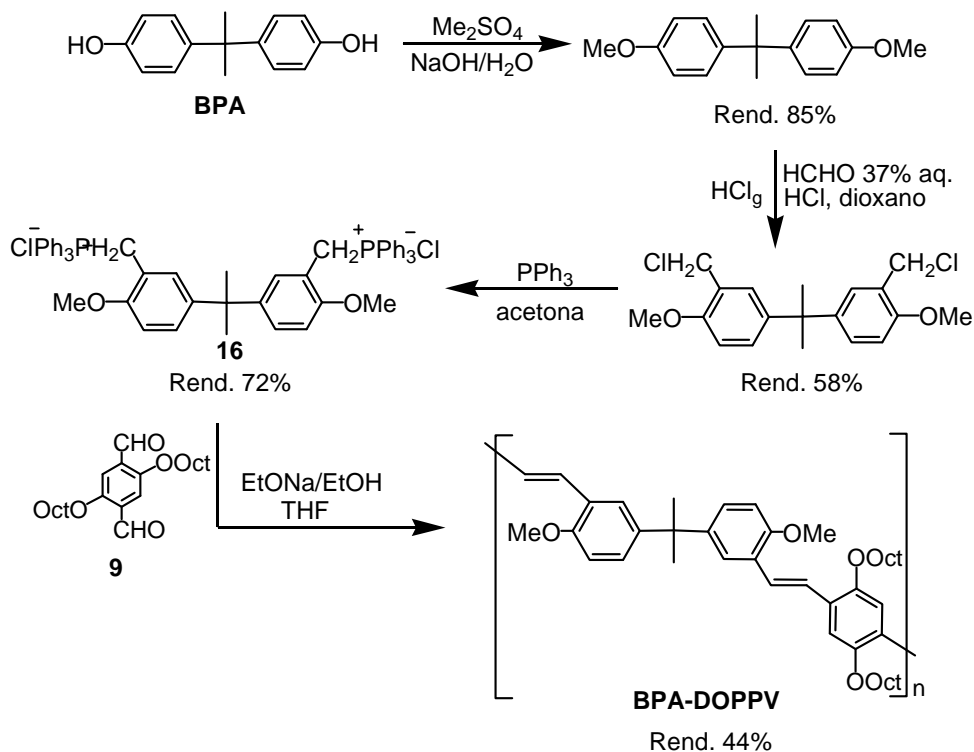


Figura IV - 33. Reação de obtenção de BPA-DOPPV via reação de Wittig.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , observou-se a ausência de grupos carbonílicos de aldeído, como grupo terminal, não havendo o sinal característico na região de 10 ppm. Observou-se também a presença de um fraco sinal em 2,13 ppm que sugere a terminação da cadeia em  $\text{Ar}-\text{CH}_3$ , provavelmente gerado através da hidrólise dos sais de fosfônio terminais<sup>18</sup>. Essas observações são importantes sob o ponto de vista fotoquímico, pois a carbonila é um grupo supressor da fluorescência<sup>19</sup>. Por meio do espectro no IR foi possível confirmar a ausência da carbonila terminal e a verificar as absorções vinilênicas, tanto *cis* ( $874\text{ cm}^{-1}$ ) quanto *trans* ( $976\text{ cm}^{-1}$ ).

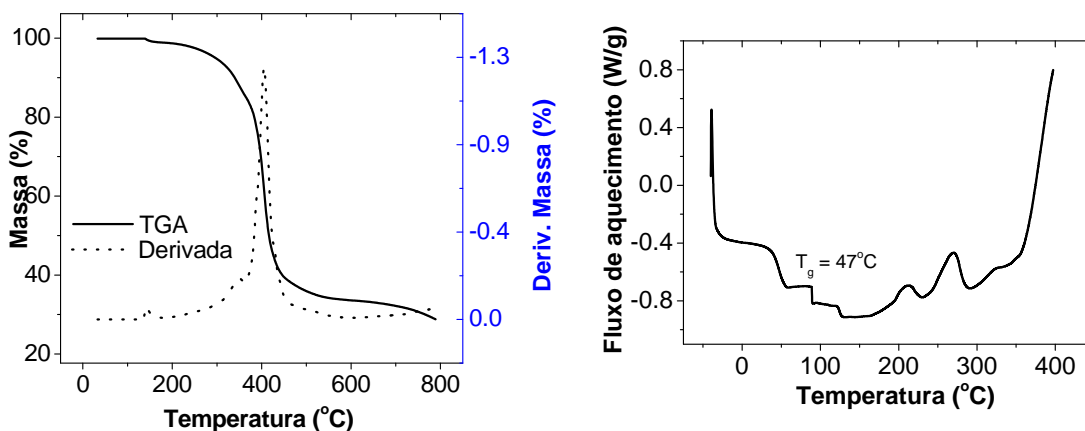
<sup>18</sup>(a) Grayson, M.; Keough, P. T.; Phosphonium compounds. II. Decomposition of phosphonium alkoxides to hydrocarbon, ether and phosphine oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3919 – 3924. (b) Schlosser, M.; Phosphorus-organic compounds. I. Method for the preparation of selectively deuterated compounds. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3219 – 3233.

<sup>19</sup> Yan, M.; Rothberg, L. J.; Papadimitrakopoulos, F.; Galvin, M. E.; Miller, T. M.; Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 744 – 747.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por SEC mostrou os seguintes resultados:  $\overline{M}_n = 11000$  g/mol,  $\overline{M}_w = 12000$  g/mol, da polidispersividade =  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,1$  e  $n = 19$ . Esses dados foram bastante promissores tendo como base os valores de  $\overline{M}_n = 3200$  g/mol e  $n = 7$  obtidos recentemente para polímeros similares descritos na literatura<sup>20</sup>.

Por meio de TGA, Figura IV - 34, foi determinada a temperatura de início da degradação térmica do PFV-DMPPV (297 °C). Já no ensaio de DSC, Figura IV - 35, verificou-se uma transição vítrea ( $T_g$ ) em 47 °C.



**Figura IV - 34. TGA do BPA-DOPPV. Figura IV - 35. DSC do BPA-DOPPV.**

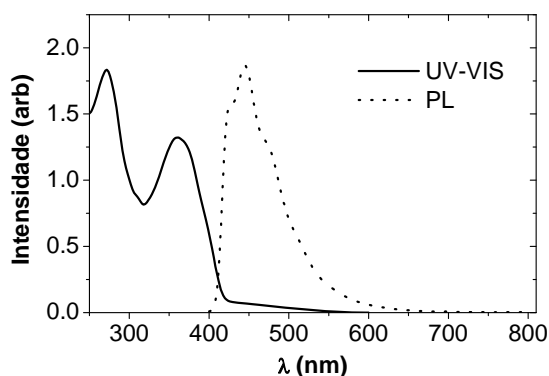
No espectro de UV-Vis do BPA-DOPPV (Figura IV - 36) foram observados os máximos de excitação em 270 e 361 nm, no entanto os dados mais interessantes foram obtidos por meio da análise do espectro de fluorescência do polímero. Esses dados mostraram emissão na faixa do azul com excitação no UV (443 nm) e um rendimento quântico relativo 22% maior do que o do MEH-PPV ( $\phi = 0,27$ )<sup>21</sup>, polímero muito utilizado em LEDs.

<sup>20</sup> Jaballah, A N.; Trad, H.; Majdoub, M.; Jouini, M.; Roussel, J.; Fave, J. L.; Synthesis and Characterization of New Blue-Photoluminescent Copolymer Derived from Bisphenol. *J. Appl. Pol. Sci.* **2006**, *99*, 2997 - 3004.

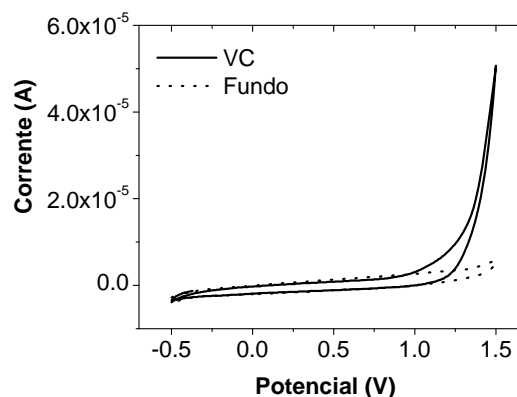
<sup>21</sup> Dinakaran, K.; Hsiao, S-M; Chou, C-H; Shu, S-L; Wei, K-H. Synthesis and Characterization of an Efficiently Fluorescent Poly(phenylenevinylene) Possessing Pendant Dendritic Phenyl Groups. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 10429 - 10435.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Isso faz com que o BPA-DOPPV seja um polímero promissor para essa aplicação<sup>13</sup>.



**Figura IV - 36. UV-VIS e PL do BPA-DOPPV.**



**Figura IV - 37. CV do BPA-DOPPV.**

Os dados do diagrama de energia do BPA-DOPPV, obtidos através da análise do espectro de UV-VIS — Figura IV - 36 — ( $\lambda_{\text{inters.}} = 422 \text{ nm}$ ) e CV — Figura IV - 37— ( $E'_{\text{ox.}} = 1,3 \text{ V}$ ), podem ser verificados na Tabela IV - 2. Assim, como os PFV-PPVs, esse polímero possui características mais próximas às de PPVs com grupos doadores de elétrons, como o MOPPV (Figura IV - 32). Porém, diferentemente dos PFV-PPVs, a AE obtida é praticamente a mesma do MOPPV. No entanto, os valores de  $E_{\text{gap}}$  e PI são 1 eV maiores do que os valores desses parâmetros para o MOPPV<sup>10</sup>.

**Tabela IV - 2. Dados eletrônicos do BPA-DOPPV.**

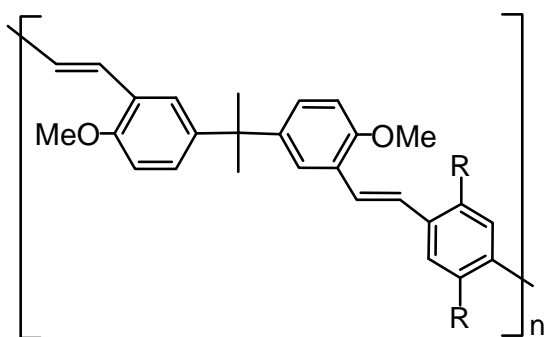
Parâmetros Estimados	BPA-DOPPV
Afinidade Eletrônica (AE)	2,6
$E_{\text{LUMO}}$	-2,6
Band Gap ( $E_{\text{gap}}$ )	3,0
$E_{\text{HOMO}}$	-5,6
Potencial de Ionização (PI)	5,6

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com as observações feitas acima, é possível concluir que a estratégia da obtenção de polímeros contendo segmentos conjugados pequenos e bem definidos separados por pausas de conjugação foi eficaz para a síntese de polímeros conjugados com  $E_{\text{gap}}$  elevado. Nesse caso, o BPA-DOPPV apresentou  $E_{\text{gap}} \sim 1$  eV maior em comparação ao  $E_{\text{gap}}$  do MOPPV ( $E_{\text{gap(MOPPV)}} = 2,07$  eV). Esse  $E_{\text{gap}}$  elevado justifica a emissão na faixa do azul observada no espectro de PL.

Com o conhecimento das propriedades do BPA-DOPPV e objetivando a síntese de uma série de BPA-PPVs com propriedades similares, foram preparados outros polímeros trocando os grupos *n*-octilóxi por diferentes substituintes. Com esta série de polímeros é possível o ajuste fino de suas propriedades, além da observação dos efeitos causados pelos diferentes substituintes.

O método de acoplamento de Wittig foi utilizado para a obtenção dos três novos polímeros a seguir: BPA-PPV, BPA-DMPPV e BPA-DBPPV (Figura IV – 38). O processo para se chegar a esses polímeros se deu através da reação entre **16** e os respectivos dialdeídos: *p*-ftalaldeído, 2,5-dimetoxibenzeno-1,4-dialdeído e 2,5-dibromobenzeno-1,4-dialdeído. Os polímeros obtidos foram solúveis em solventes orgânicos e suas estruturas foram confirmadas por RMN de  $^1\text{H}$  e IR, apresentando os sinais característicos de terminação em  $\text{Ar-CH}_3$  e das absorções vinilênicas.



**BPA-PPV** (R=H) - Rend. 63%

**BPA-DMPPV** (R=OMe) - Rend. 79%

**BPA-DBPPV** (R=Br) - Rend. 49%

**Figura IV - 38. Estruturas de BPA-PPV, BPA-DMPPV e BPA-DBPPV.**



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

A análise por SEC possibilitou a determinação de  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$ , polidispersividade e o número de unidades de repetição (n) (Tabela IV - 3). Os polímeros apresentaram resultados muito parecidos com os do BPA-DOPPV, comprovando, mais uma vez, a eficácia do método de Wittig para a síntese desse tipo de molécula. No entanto, é possível observar que o polímero contendo átomos de bromo como substituintes apresentou menor crescimento da cadeia, provavelmente devido à sua menor solubilidade em comparação aos demais polímeros.

**Tabela IV - 3. SEC de BPA-PPV, BPA-DMPPV e BPA-DBPPV.**

Resultados de SEC	BPA-PPV	BPA-DMPPV	BPA-DBPPV
$\overline{M}_n$	15871	27836	13837
$\overline{M}_w$	17220	31331	17361
Polidispersividade	1,1	1,1	1,3
n	45	80	17

Por meio de TGA (Figuras IV - 39, 40 e 41), foi observada a estabilidade térmica (perda de massa = 2%) e o resíduo a 780 °C desses polímeros (Tabela IV - 4). Em ensaios de DSC (Figura IV - 42, 43 e 44) verificou-se a  $T_g$  dos mesmos (Tabela IV - 4). Os resultados apontaram grande diferença entre as estabilidades térmicas e aos valores de  $T_g$ . A maior estabilidade e  $T_g$  atribuída ao polímero sem cadeias laterais, o BPA-PPV, pôde ser justificada pela provável e maior organização desse material. No entanto, a porcentagem de resíduo foi praticamente a mesma para os três polímeros, devido à sua semelhança estrutural.

**Tabela IV - 4. Análise Térmica de BPA-PPV, BPA-DMPPV e BPA-DBPPV.**

Análise Térmica	BPA-PPV	BPA-DMPPV	BPA-DBPPV
Estabilidade térmica	317 °C	242 °C	172 °C
Resíduo	37 %	36 %	32 %
$T_g$	97 °C	66 °C	75 °C

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

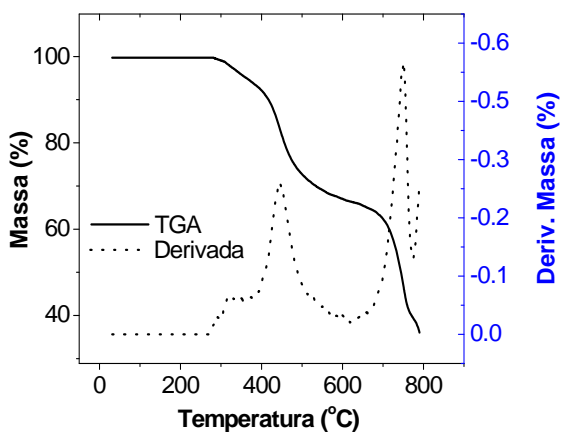


Figura IV - 39. TGA do BPA-PPV.

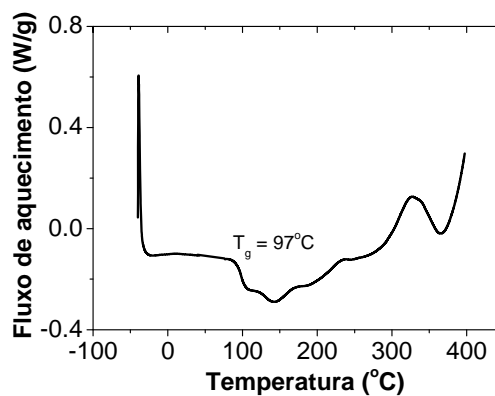


Figura IV - 42. DSC do BPA-PPV.

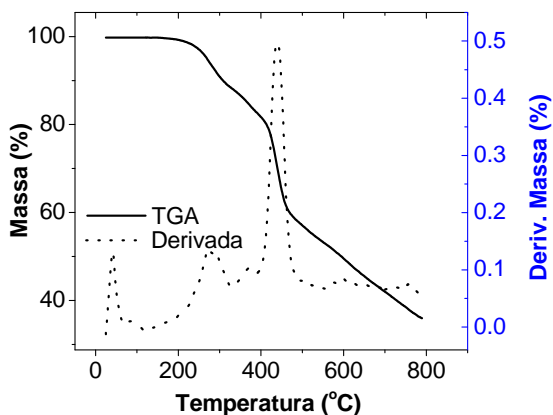


Figura IV - 40. TGA do BPA-DMPPV.

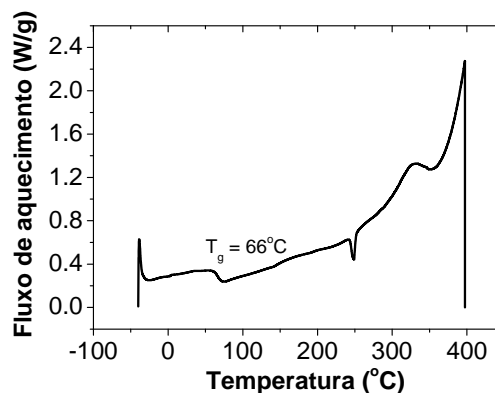


Figura IV - 44. DSC do BPA-DMPPV.

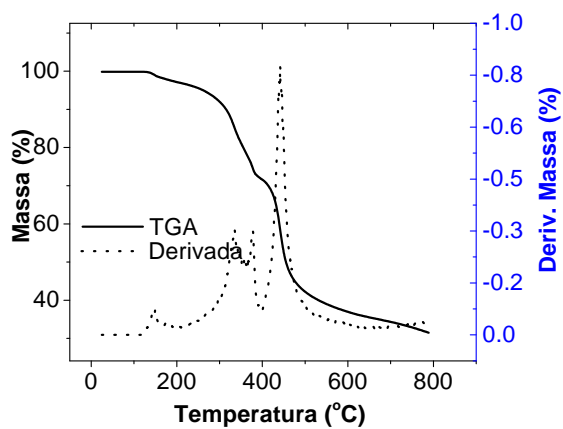


Figura IV - 41. TGA do BPA-DBPPV.

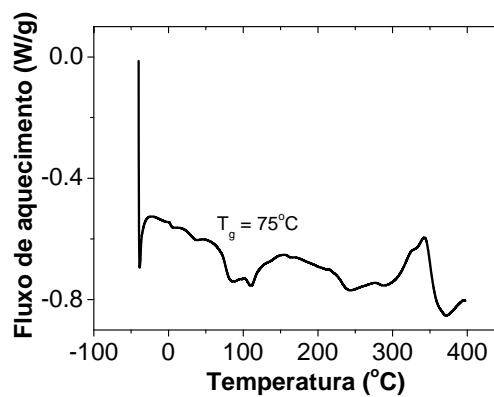


Figura IV - 44. DSC do BPA-DBPPV.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Nos espectros de UV/VIS, PL de BPA-PPV (Figura IV – 45), BPA-DMPPV (Figura IV – 46) e BPA-DBPPV (Figura IV – 47) foram observados os máximos de excitação e de emissão, assim como  $\lambda_{inters.}$  apresentados na Tabela IV – 5. É interessante observar que como o polímero BPA-DOPPV, esses polímeros apresentaram a PL com emissão na faixa do azul a partir da excitação no UV/VIS.

**Tabela IV - 5. UV/VIS e PL de BPA-PPV, BPA-DMPPV e BPA-DBPPV.**

Dados espectroscópicos	BPA-PPV	BPA-DMPPV	BPA-DBPPV
Máximo excitação	363 nm	367 nm	354 nm
Máximos emissão	425, 441 nm	453, 485 nm	461, 500 nm
$\lambda_{inters.}$	428 nm	451 nm	435 nm

Os rendimentos quânticos relativos também merecem destaque, pois o BPA-DMPPV apresenta um rendimento quântico relativo 55% maior do que o do MEH-PPV ( $\phi = 0,27$ ) e o BPA-PPV apresentou um número ainda maior, 96%. A supressão da luminescência no BPA-DOPPV e no BPA-DMPPV em relação ao BPA-PPV deve-se principalmente à presença de substituintes contendo heteroátomos<sup>22</sup>, nesse caso o oxigênio. Além disso, a diferença da luminescência entre o BPA-DOPPV e o BPA-DMPPV pode ser explicada pelo tamanho de suas cadeias alifáticas que quanto maiores levam a mais decaimentos energéticos não fluorescentes.

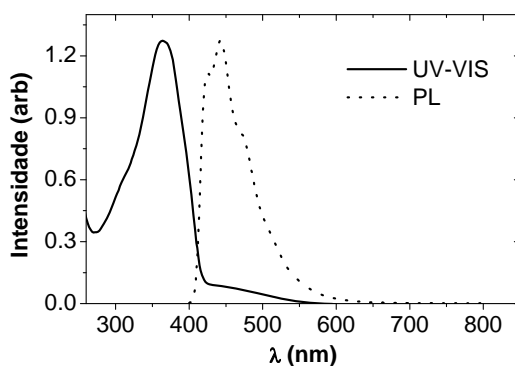
Por outro lado, BPA-DBPPV apresenta uma eficiência quântica relativa 50% menor do que a do MEH-PPV, devido à supressão de luminescência causada pelo bromo que é muito mais efetiva do que a causada pelo oxigênio. Isso ocorre, pois esse átomo promove um acoplamento spin-órbita entre o estado excitado da molécula e ele próprio, levando de um cruzamento intersistemas (*intersystem crossing*) para um estado excitado tripleto. O estado tripleto causa uma diminuição no tempo de vida e no rendimento quântico da espécie excitada<sup>22</sup>.

---

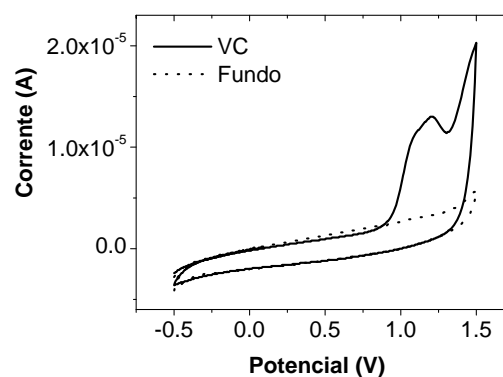
<sup>22</sup> Kasha, M.; Collisional Perturbation of Spin-Orbital Coupling and the Mechanism of Fluorescence Quenching. A Visual Demonstration of the Perturbation. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 71 – 74.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

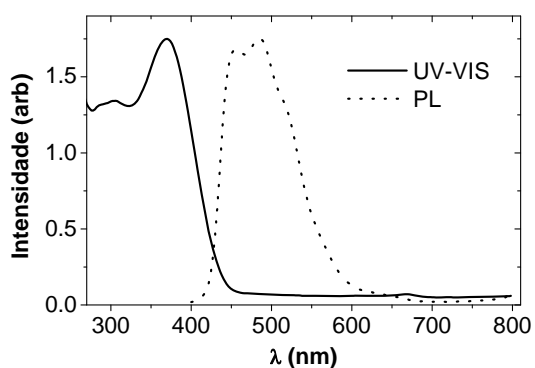
Os dados do diagrama de energia destes polímeros obtidos através da análise dos espectros de UV-VIS, ( $\lambda_{\text{inters.}}$ , Tabela IV - 5) e CV (Figura IV - 48, 49 e 50), ( $E'_{\text{ox.}}$ , Tabela IV - 6), podem ser verificados na Tabela IV - 7.



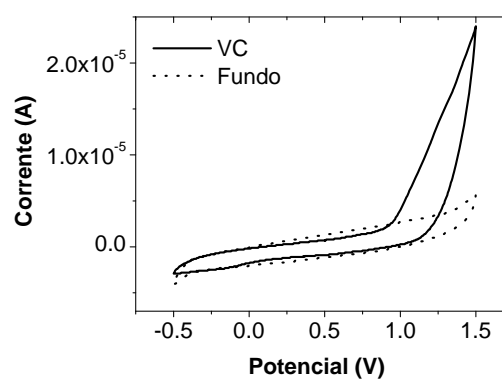
**Figura IV - 45. UV-VIS e PL do BPA-PPV.**



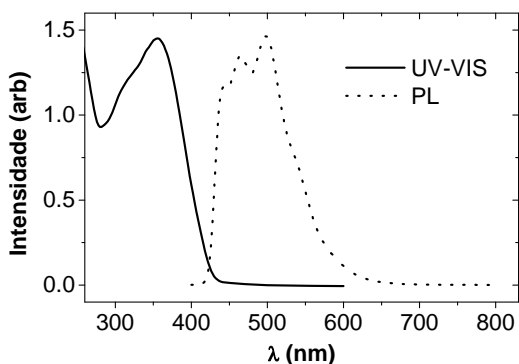
**Figura IV - 48. CV do BPA-PPV.**



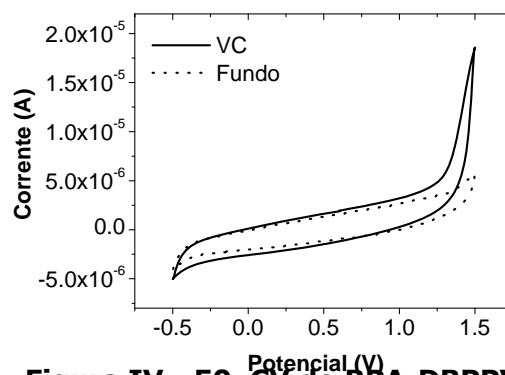
**Figura IV - 46. UV-VIS e PL do BPA-DMPPV.**



**Figura IV - 49. CV do BPA-DMPPV.**



**Figura IV - 47. UV-VIS e PL do BPA-DBPPV.**



**Figura IV - 50. CV do BPA-DBPPV.**

**Tabela IV - 6.  $E'_{ox.}$  de BPA-PPV, BPA-DMPPV e BPA-DBPPV.**

Polímeros	$E'_{ox.}$
BPA-PPV	0,9 V
BPA-DMPPV	1,0 V
BPA-DBPPV	1,3 V

**Tabela IV - 7. Dados eletrônicos de BPA-PPV, BPA-DMPPV e BPA-DBPPV.**

Parâmetros Estimados	BPA-PPV	BPA-DMPPV	BPA-DBPPV
Afinidade Eletrônica (AE)	2,4 V	2,6 V	2,9 V
$E_{LUMO}$	-2,4 V	-2,6 V	-2,9 V
Band Gap ( $E_{gap}$ )	2,9 V	2,7 V	2,8 V
$E_{HOMO}$	-5,3 V	-5,3 V	-5,7 V
Potencial de Ionização (PI)	5,3 V	5,3 V	5,7 V

Com os respectivos parâmetros de energia desses polímeros é possível verificar pequenas modificações eletrônicas com a modificação do substituinte na cadeia polimérica que auxilia o ajuste fino de suas propriedades como proposto originalmente. É possível notar que o polímero substituído por bromos, o BPA-DBPPV, possui uma maior afinidade eletrônica que os demais, assim como a menor  $E_{LUMO}$ . Esse fato pode ser justificado pelo

efeito sacador de elétrons dos haletos (por efeito indutivo). Mesmo com grupos injetores de elétrons, os BPA-DMPPV e BPA-DOPPV apresentaram sensível aumento da AE com base nos dados obtidos para o BPA-PPV. Esses efeitos podem ser explicados da mesma maneira que os efeitos observados para as eficiências quânticas relativas.

### 4. Polímero derivado de BPA e Ferroceno.

---

Com o objetivo de verificar as propriedades de um polímero híbrido, conectando os dois tópicos anteriores que tratam sobre polímeros derivados de ferroceno e bisfenol-A, foi proposta a preparação do poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-1,1'-divinilferroceno] (BPA-PFV). Esse polímero apresenta alternância entre unidades de BPA dimetoxiladas e ferroceno.

A preparação desse polímero foi feita por meio do acoplamento de Wittig, partindo do dialdeído **7** e do sal de fosfônio **16** (Figura IV – 51). Essa reação resultou no BPA-PFV, um material sólido marrom escuro. Observou-se a solubilidade desse polímero em diversos solventes orgânicos e sua estrutura química foi confirmada por análises espectroscópicas. Assim como observado para os demais BPA-PPVs, no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do BPA-PFV verificou-se a presença de um fraco sinal em 2,16 ppm que sugere uma terminação de cadeia em  $\text{Ar-CH}_3$ <sup>18</sup>. Detectou-se também a existência de carbonilas de aldeído como grupo terminal pela observação do sinal característico no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em 9,90 ppm. Por meio do espectro no IR, além da confirmação da existência de grupos aldeídos terminais, foi possível verificar a presença das absorções vinilênicas tanto *cis* quanto *trans*.

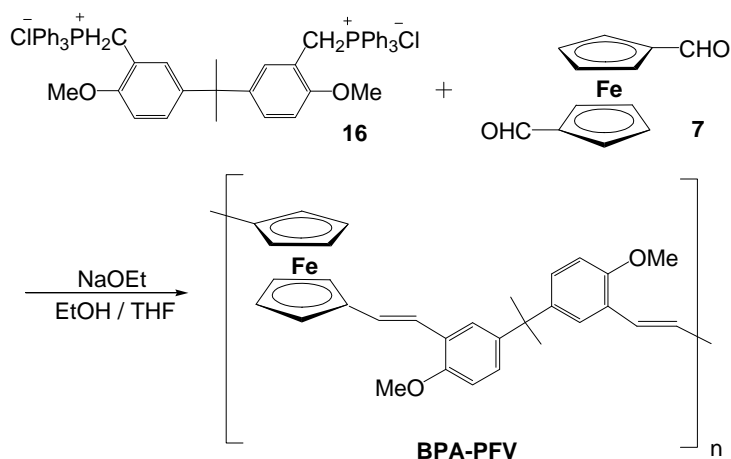


Figura IV - 51. Reação de obtenção de BPA-PFV via Wittig.

A análise por SEC resultou em uma massa molar média ( $\overline{M}_w$ ) de 14000 g/mol e um grau de polimerização de 28, além de polidispersividade de 1,4. Esse resultado, assim como o do BPA-DOPPV, mostra que a massa molar média é um pouco menor do que a obtida para os PFV-PPVs, porém ainda é alta em comparação a dos polímeros obtidos recentemente via Wittig<sup>20</sup>.

Através de TGA (Figura IV - 52), foi observada a estabilidade térmica do PFV-DMPPV até 233 °C (2 % de perda de massa) e em seu ensaio de DSC (Figura IV - 53) não é possível ter certeza de que o evento que ocorre entre 48 e 95 °C é referente a uma  $T_g$  (68 °C), embora seja muito provável.

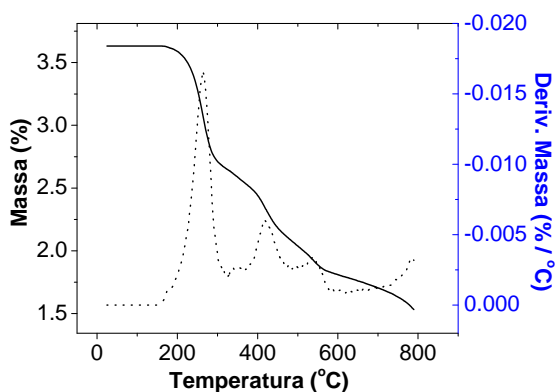


Figura IV - 52. TGA do BPA-PFV.

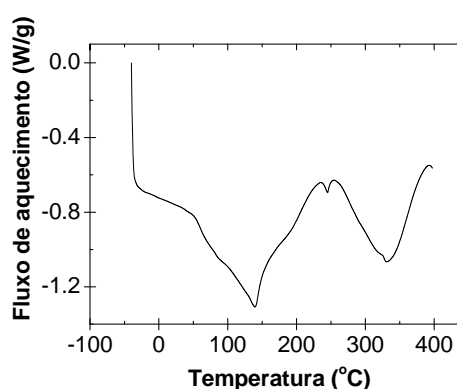
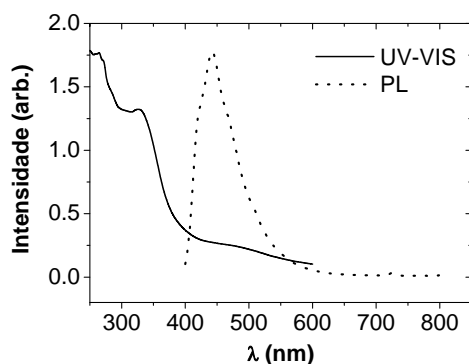


Figura IV - 53. DSC do BPA-PFV.

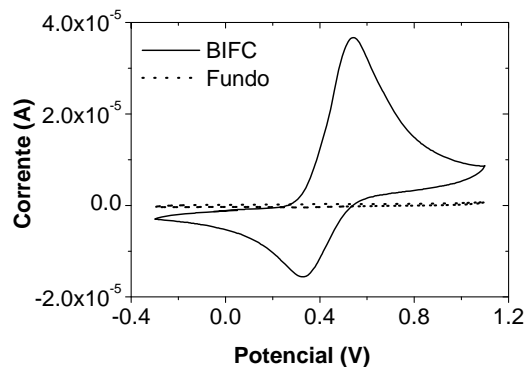
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

No espectro de UV-VIS do BPA-PFV (Figura IV - 54) foram observados os máximos de excitação em 266 e 324 nm. Diferentemente dos demais polímeros contendo ferroceno, os quais a fluorescência apresentada era ínfima, foi observada fluorescência do BPA-PFV com emissão de luz azul ( $\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$ ) a partir da excitação no UV com eficiência maior do que a observada para os PFV-PPVs (Figura IV - 55), porém esta eficiência foi muito menor que a do BPA-DOPPV, fato que indica que a causa da supressão dos processos de luminescência seja a presença do ferroceno na estrutura, devido ao seu baixo acoplamento spin-orbita<sup>23</sup>.

Para a obtenção dos parâmetros do diagrama de energia do BPA-PFV, o  $E_{\text{gap}}$  foi calculado a partir do dado do espectro UV-VIS, Figura IV - 54,  $E_{\text{gap}} = 3,1 \text{ eV}$  ( $\lambda_{\text{inters.}} = 395 \text{ nm}$ ) e seu PI, verificado através do voltamograma cíclico, Figura IV - 55,  $\text{PI} = 4,8 \text{ eV}$  ( $E'_{\text{ox.}} = 0,4 \text{ V}$ ). A estimativa dos demais dados do diagrama de energia segue na Tabela IV - 8.



**Figura IV - 54. UV-VIS e PL do BPA-PFV.**



**Figura IV - 55. CV do BPA-PFV.**

<sup>23</sup> Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093 - 2126.



**Tabela IV - 8. Dados eletrônicos do BPA-PFV.**

Parâmetros Estimados	BPA-PFV
Afinidade Eletrônica (AE)	1,7
$E_{LUMO}$	-1,7
Band Gap ( $E_{gap}$ )	3,1
$E_{HOMO}$	-4,8
Potencial de Ionização (PI)	4,8

A substituição do anel benzênico por um anel ferrocênico gerou um polímero com parâmetros de energia muito parecidos com os do PFV-DOPPV-W, mantendo o grande  $E_{gap}$ , a menor AE e um valor de PI similar ao do MOPPV<sup>10</sup>.

## 5. Eficiência quântica absoluta da PL de polímeros em solução.

---

A eficiência quântica absoluta<sup>24</sup> dos polímeros em solução foi determinada em relação ao padrão de sulfato de quinino<sup>25</sup>, aplicando a seguinte fórmula<sup>26</sup>:

$$\phi_{amostra} = \phi_{padrão} (F_{amostra}/F_{padrão})(A_{padrão}/A_{amostra})(\eta_{amostra}/\eta_{padrão})$$

em que:

$\phi$  = eficiência quântica

F = integração da área do espectro de emissão

A = absorvância mesmo comprimento de onda

$\eta$  = índice de refração do solvente da amostra

---

<sup>24</sup> Crosby, G. A.; Demas, J. N.; Measurement of photoluminescence quantum yields. Review. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991 – 1024.

<sup>25</sup> Olmsted, J.; Calorimetric determinations of absolute fluorescence quantum yields. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581 – 2584.

<sup>26</sup> Hanhela, P. J.; Paul, D. B.; Evaluation of fluorescent materials for colour control of peroxyate chemiluminescence. IV\* Fluorescence Quantum Yields of Some Phenyl and Phenylethynyl Aromatic Compounds. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 553 – 559.

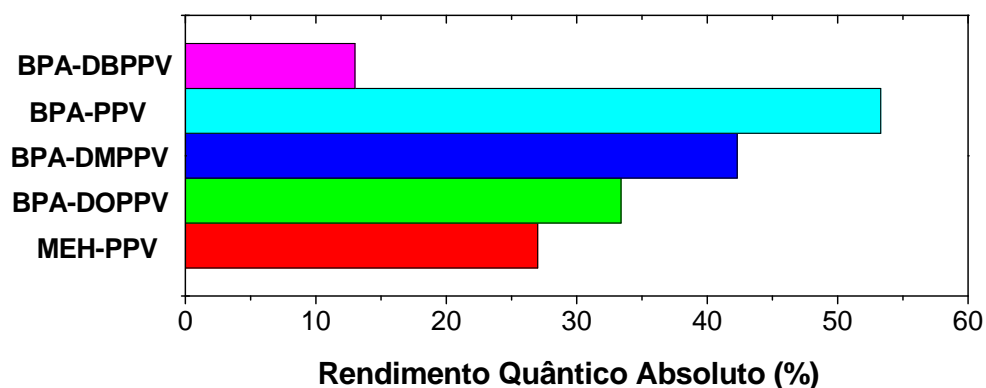
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos experimentos foram resumidos na Tabela IV - 9, explicitada a seguir, sendo comparados com o valor de eficiência do MEH-PPV.

**Tabela IV - 9. Eficiência quântica os polímeros preparados e do MEH-PPV em ordem crescente.**

Polímeros	Eficiência Quântica Absoluta ( $\phi$ )
BPA-PPV	0,533
BPA-DMPPV	0,423
BPA-DOPPV	0,334
MEH-PPV	0,270
BPA-DBPPV	0,130
BPA-PFV	0,012
PFV-DMPPV	0,003
PFV-DOPPV-W	0,002

Tanto na Tabela IV - 9, quanto na Figura IV - 56 estão representadas as eficiências dos polímeros sem ferroceno. Esses dados podem ser comparados com as figuras dos polímeros (Figuras IV - 57, 58, 59 e 60). na mesma solução usada para a aquisição dos espectros de fotoluminescência, na ausência e na presença de luz, os polímeros foram dissolvidos em clorofórmio.



**Figura IV - 56. Rendimentos quânticos dos polímeros sem ferroceno.**

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Com essa comparação, observa-se que, além das mesmas intensidades de eficiência quântica, é notada a diferença da intensidade no azul, verificada no recipiente que corresponde ao BPA-DBPPV (Figura IV – 57). Essa diferença pode ser justificada pelo deslocamento ao azul (*blue-shift*), observado no espectro de PL, bem como pela menor eficiência quântica do BPA-DBPPV em solução. As cores das outras soluções são próximas entre si, como também os comprimentos de onda dos máximos de emissão desses polímeros, não sendo possível a distinção clara a olho nu.



**Figura IV - 57. BPA-DBPPV.**



**Figura IV - 58. BPA-PPV.**



**Figura IV - 59. BPA-DMPPV.**

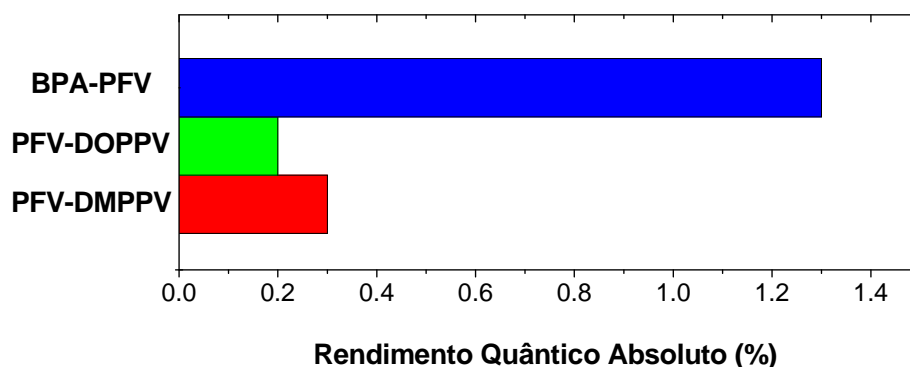


**Figura IV - 60. BPA-DOPPV.**

O rendimento quântico observado para os polímeros com ferroceno (Figura IV – 61, Tabela IV - 9) é baixo em todos os casos, não sendo possível a observação da luminescência a olho nu, como no caso anterior.

A supressão dos processos de luminescência pode ser justificada, como dito anteriormente, pela presença do ferroceno na estrutura. O ferroceno

apresenta baixo acoplamento spin-orbita<sup>23</sup>, especialmente devido à presença do átomo de ferro, que modifica os processos de decaimento propiciando processos não luminescentes.



**Figura IV - 61. Rendimentos quânticos dos polímeros com ferroceno.**

## 6. Estudos do efeito de solventes em filmes poliméricos\* .

---

Com os polímeros preparados em mãos e conhecendo os efeitos causados no filme por diferentes solventes no processo de preparação do filme<sup>27</sup>, decidiu-se estudar este efeito nos nossos polímeros. Os espectros de PL de filmes\* de polímeros foram obtidos com o spin-coating de soluções poliméricas em clorofórmio e tolueno sem e com tratamento térmico ( $\Delta$ ) a 120 °C durante duas horas sob vácuo.

No caso dos espectros dos polímeros derivados de ferroceno, quando a excitação foi efetuada em 325 nm a PL foi observada de 345 a 600 nm. Neste

---

\* Estudo feito na Universidade do Tennessee com a colaboração do Prof. Dr. Bin Hu e da aluna de mestrado Jaime Sullivan.

<sup>27</sup> Shi, Y.; Liu, J.; Yang, Y.; Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 4254 – 4263.

\* Filmes finos preparados por spin-coating sobre slides de vidro.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

estudo foi possível verificar o comportamento muito similar da PL dos filmes dos três polímeros contendo ferroceno (PFV-DOPPV-W, Figura IV – 62; PFV-DMPPV, Figura IV – 63; BPA-PFV, Figura IV – 64), sendo que a PL com maior intensidade e eficiência quântica relativa foi obtida com amostras preparadas com clorofórmio e sem o uso do tratamento térmico. Levando em consideração a maior polaridade do clorofórmio em relação ao tolueno, este pode, através de interações eletrônicas, auxiliar as cadeias a se rearranjarem com maior facilidade que o tolueno, o que justifica a maior eficiência observada para amostras com clorofórmio sem o tratamento térmico. Neste caso a interação substrato de vidro com solvente deve ser maior do que a substrato – polímero.

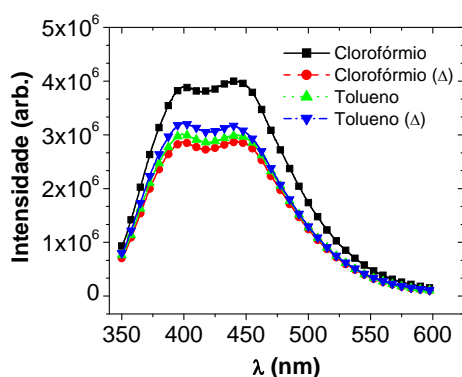


Figura IV - 62. PL de PFV-DOPPV-W.

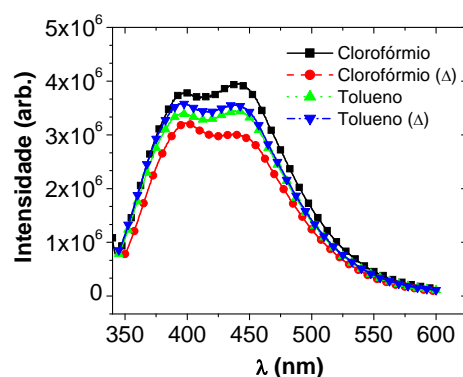


Figura IV - 63. PL de PFV-DMPPV.

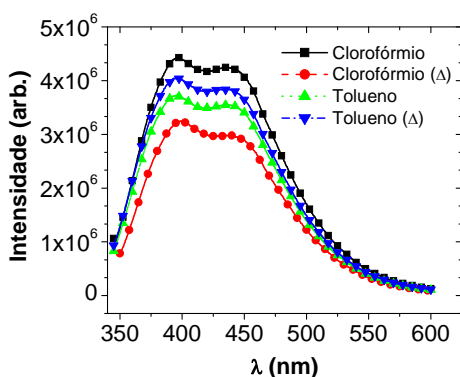


Figura IV – 64. PL de BPA-PFV.

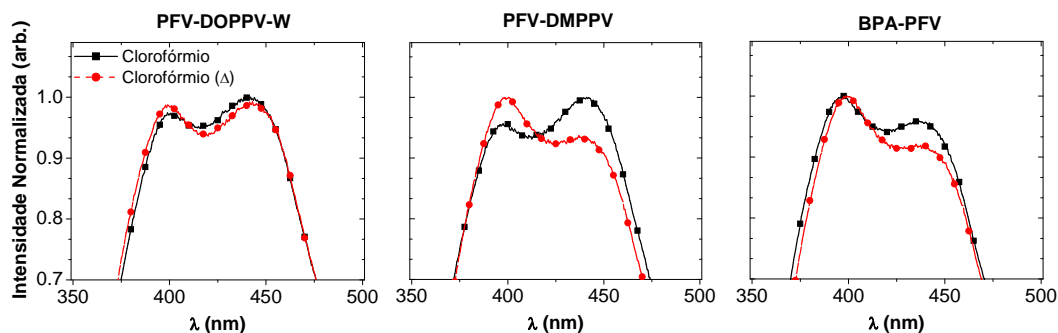
Com base em alguns estudos com PPVs verifica-se que usualmente os espectros de fluorescência destes apresentam dois máximos de emissão, sendo o de menor comprimento de onda ( $\lambda$ ), originado por emissão de éxciton de intra-cadeia (intrachain)<sup>27,28</sup>, o que representa cadeias poliméricas mais dispersas; e o máximo com maior  $\lambda$  relacionado à emissões de espécies intercadeia (interchain) como agregados.<sup>27</sup> Ainda é bastante discutido na literatura o fato da existência de agregados auxiliar no aumento ou na diminuição da eficiência quântica da PL<sup>27,29</sup>.

Assim, outra observação interessante é que a menor intensidade e eficiência quântica relativa obtidas para os três polímeros foram verificadas também nas amostras preparadas com clorofórmio, porém, com o tratamento térmico. A verificação da diminuição do pico existente em  $\sim 450$  nm (maior  $\lambda$ ), comparando-se o espectro do filme sem e com tratamento térmico, indica a destruição de agregados formados durante a deposição do polímero por spin coating, sendo verificada a modificação da morfologia do filme polimérico, que foi homogeneizado durante o tratamento (Figura IV – 65). A dispersão das cadeias poliméricas pode ser verificada através do aumento do pico existente em  $\sim 400$  nm (menor  $\lambda$ ). Além disso, a diminuição da eficiência quântica observada pode ser justificada pela formação de espécies com baixa emissão durante o processo térmico.

---

<sup>28</sup> Nguyen, T.-Q.; Doan, V.; Schwartz, B. J.; Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4068 - 4078.

<sup>29</sup> Jakubiak, R.; Collison, C. J.; Wan, W. C.; Rothberg, L. J.; Hsieh, B. R.; Aggregation Quenching of Luminescence in Electroluminescent Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2394 – 2398.



**Figura IV - 65. PL com intensidade normalizada de as amostras feitas com clorofórmio dos polímeros contendo ferroceno.**

As amostras preparadas com tolueno apresentaram intensidades intermediárias às amostras preparadas com clorofórmio, sendo interessante ressaltar o fato das amostras feitas com tolueno e tratamento térmico apresentaram uma eficiência quântica relativa e intensidade maiores do que as amostras sem o tratamento. Portanto, o tratamento térmico pode ter transmitido, neste caso, a energia necessária para a organização das cadeias poliméricas, resultando na mudança da intensidade do espectro de PL, indica, ainda, que a interação do substrato com o vidro deve ser maior do que a substrato – solvente.

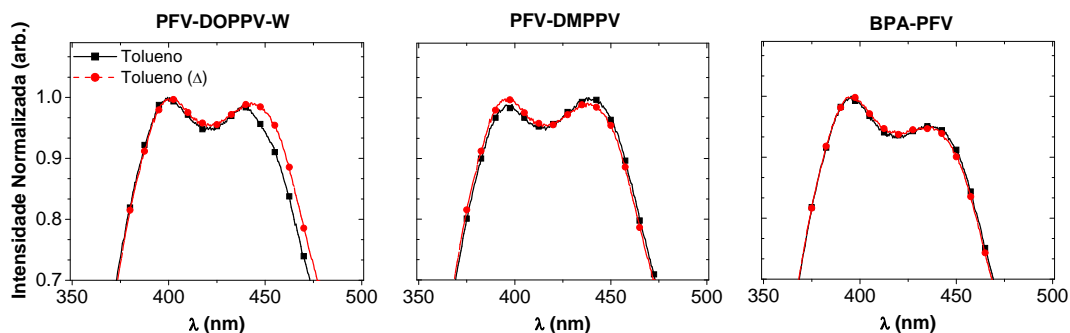
Como as moléculas de tolueno são maiores do que as do clorofórmio, ele provavelmente restringe a liberdade de movimento das cadeias do polímero, ainda agravado por sua baixa polaridade que não causa efeitos eletrônicos o que dificulta mudanças conformacionais das cadeias. Assim, quando o tolueno evapora, as cadeias acabam por apresentar conformações de filmes homogêneos<sup>30</sup> pouco eficientes<sup>31</sup>. No entanto, quando o filme é aquecido e é fornecida energia suficiente para as cadeias se reorganizarem, o volume da

<sup>30</sup> Petri, D. F. S.; Characterization of Spin-Coated Polymer Films. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *13*, 695 – 699.

<sup>31</sup> Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841 – 843.

camada polimérica é diminuído, dando lugar a um filme mais fino que apresenta maior eficiência.

Em relação aos  $\lambda$  máximos, não é observada nenhuma diferença considerável nos gráficos de intensidade normalizada para as amostras feitas com tolueno (Figura IV – 66).

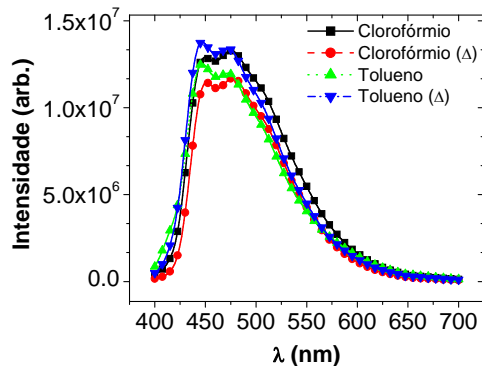


**Figura IV – 66. PL com intensidade normalizada de as amostras feitas com tolueno dos polímeros contendo ferroceno.**

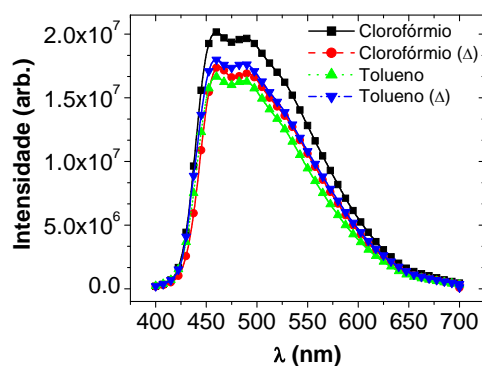
Assim como observado para os polímeros com ferroceno, os polímeros derivados de PPV com bisfenol-A apresentaram maior eficiência relativa quando as amostras foram feitas com clorofórmio e sem o tratamento térmico. A diferença entre as intensidades dos espectros com diferentes solventes e tratamentos térmicos observada é bem pequena para o BPA-PPV (Figura IV – 67), BPA-DMPPV (Figura IV – 68) e BPA-DOPPV (Figura IV – 69), sendo bem mais acentuada para o BPA-DBPPV (Figura IV – 70), provavelmente devido à maior polaridade deste polímero, pois este possui tanto grupos sacadores (bromo) quanto injetores (metóxi). Este fato justifica a maior intensidade do espectro obtido com este polímero com clorofórmio.

Diferentemente dos demais polímeros, o BPA-DBPPV apresenta um blue-shift em relação aos demais espectros além da indicação da existência de agregados em todas as amostras estudadas, verificada através do pico existente em  $\sim 450$  nm (maior  $\lambda$ ).

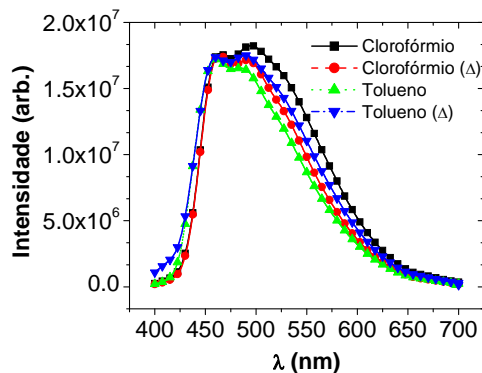




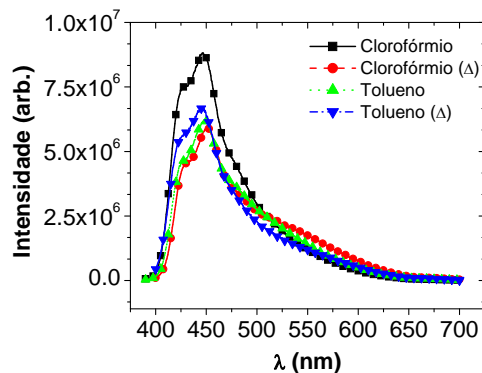
**Figura IV - 67. PL de BPA-PPV.**



**Figura IV - 68. PL de BPA-DMPPV.**



**Figura IV - 69. PL de BPA-DOPPV.**



**Figura IV - 70. PL de BPA-DBPPV.**

As eficiências quânticas relativas estão apresentadas abaixo (Figura IV – 72), ficando clara a maior eficiência das amostras feitas com clorofórmio sem tratamento térmico e as menores eficiências sendo referentes às amostras feitas com tolueno sem tratamento térmico e clorofórmio com tal tratamento.

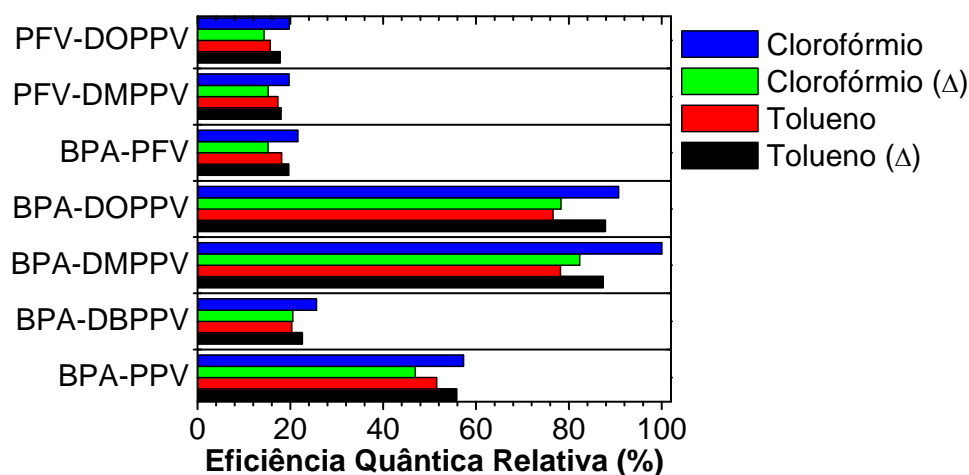
Outro ponto importante a ser levantado é a diferença dos resultados de eficiência quântica em líquido e em filme. Por exemplo, em filme a maior eficiência é a do BPA-DMPPV, enquanto que em solução é a do BPA-PPV. Este fato é muito importante para ilustrar as diferenças dos processos de decaimento nos dois estados. É conhecido na literatura que usualmente há uma menor eficiência quântica de polímeros na forma de filme, o que pode ser

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

atribuído às diferentes constantes dielétricas dos meios e à suas viscosidades, sendo que em fase sólida ainda há o processo de reabsorção<sup>32</sup>.

É interessante notar que as eficiências quânticas relativas não mantêm a mesma ordem nos dois estados apesar dos valores serem todos muito menores em fase sólida do que em solução (os valores absolutos para a fase sólida não foram medidos, não sendo possível fazer uma comparação numérica desta diminuição observada).

A diferente ordem das eficiências quânticas relativas em filme pode ser justificada pelos diferentes processos de reabsorção de cada polímero<sup>32</sup>, o que causa maior ou menor eficiência quântica relativa entre estes polímeros quando comparando os resultados aos obtidos com polímeros em solução.



**Figura IV - 71. Eficiência quântica relativa dos filmes poliméricos.**

<sup>32</sup> Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Barroso, J.; Sastre, R.; Laser performance of Coumarin 540A dye molecules in polymeric host media with different viscosities: From liquid solution to solid polymer matrix. *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 650 – 660.

## CAPÍTULO V

---

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

## Aplicações

## 1. Eletrodo de ORP feito com filme de PFV-DMPPV\*.

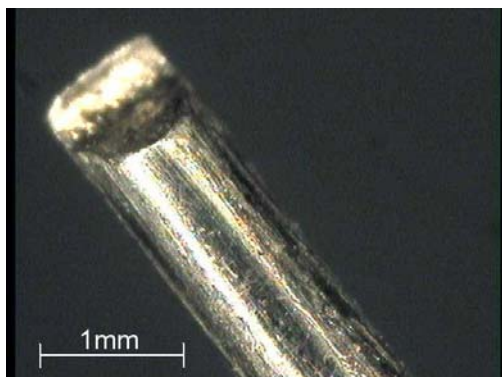
Medir o potencial de óxi-redução (ORP) é uma forma muito útil de controlar os processos de desinfecção de águas. O ORP está relacionado à concentração total dos oxidantes e ao seu grau de atividade no meio, como detalhado no Capítulo II.

Com o objetivo de otimizar o eletrodo de ORP, um novo eletrodo foi preparado por meio da deposição de uma fina camada de PFV-DMPPV sobre platina. Essa idéia surgiu a partir da verificação da presença do par redox reversível  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  na estrutura polimérica do PFV-DMPPV. Esse par redox poderia otimizar o eletrodo de ORP convencional de platina devido à possível modificação do caminho da transferência de elétrons causada pela camada polimérica, que pode ser parcialmente oxidada participando do processo.

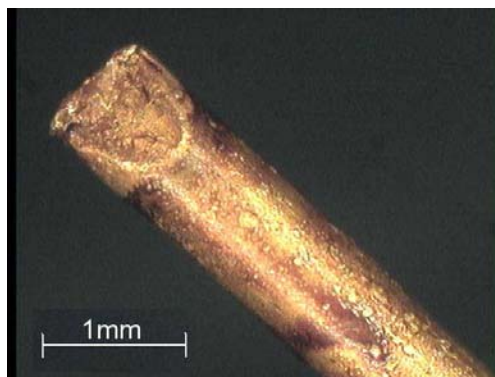
O emprego de um microscópio óptico permitiu observar as diferenças entre as superfícies dos eletrodos de platina (Figura V – 1 e 2) antes e depois da aplicação do polímero (Figura V – 3 e 4).

As Figura V – 1 e 3 apresentam eletrodos com diâmetro maior (1 mm) e as Figura V – 2 e 4 apresentam o microeletrodo testado, cujo diâmetro era de 100  $\mu\text{m}$ . É possível verificar uma diferença entre as cores dos filmes dos eletrodos de 1mm e 100  $\mu\text{m}$ , possivelmente causada pela diferença de espessura entre os filmes. Como os eletrodos utilizados comercialmente possuem diâmetros de 1 a 3 mm, os experimentos com microeletrodos podem ser comercialmente muito atraentes.

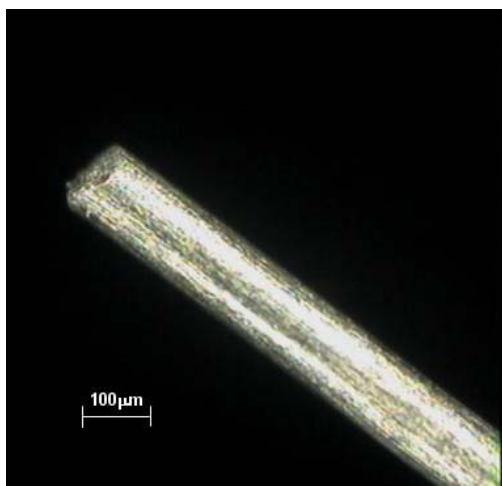
\* Estudo feito com a colaboração do Prof. Dr. Lúcio Angnes (área de química analítica, IQ – USP)



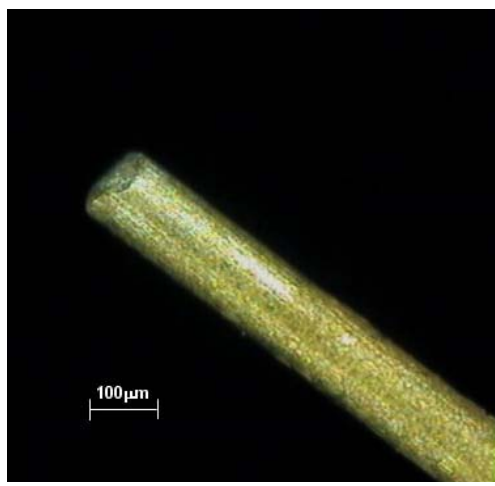
**Figura V - 1. Eletrodo de platina (1mm).**



**Figura V - 3. Eletrodo de platina + PFV-DMPPV (1mm).**



**Figura V - 2. Eletrodo de platina (100 μm).**



**Figura V - 4. Eletrodo de platina + PFV-DMPPV (100 μm).**

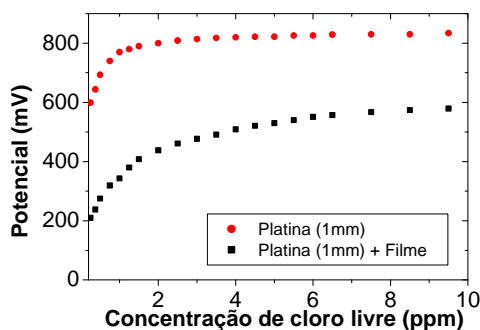
Com esses eletrodos de 100 μm foram obtidas as respostas de ORP para as soluções padrão de quinidrona saturada em tampões de pH 4,0 (Q4), pH 7,0 (Q7) e de padrão de Light (FF). Foram verificados valores diferentes para todos os padrões, comparando ambos os eletrodos (Tabela V - 1). A partir desses resultados com soluções padrão, considerando que o eletrodo modificado apresentou um comportamento bastante diferente do eletrodo convencional de ORP, iniciaram-se testes de medida de ORP de soluções com concentrações variadas de cloro livre.

**Tabela V - 1. Resultados das respostas de ORP dos eletrodos de platina e platina com filme de PFV-DMPPV frente a soluções padrão.**

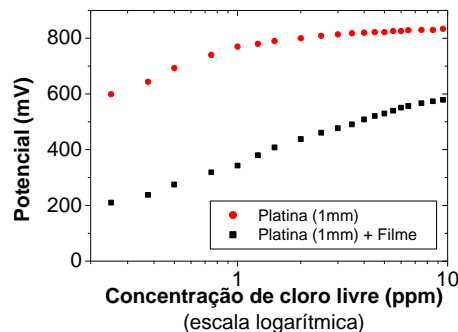
Soluções Padrão	Eletrodos utilizados nas medidas de ORP		
	Platina (mV)	Platina+Filme (mV)	$\Delta$ (mV)
Q7	91,0 $\pm$ 1,0	117,4 $\pm$ 1,4	26,4
Q4	261,0 $\pm$ 1,0	163,8 $\pm$ 0,5	97,2
FF	459,0 $\pm$ 0,6	255,0 $\pm$ 0,2	234,0

A partir da exposição dos eletrodos a diferentes concentrações de cloro livre em presença de tampão fosfato (pH 7,8), verificou-se que o eletrodo modificado, comparado ao de platina, mostra-se mais sensível à variação da concentração de oxidante no meio, especialmente em concentrações a partir de 1 ppm (Figura V - 5).

Verificou-se uma resposta praticamente linear da variação do ORP, observada quando se faz um gráfico de ORP vs. log [Cl<sub>2</sub>] (Figura V - 6), a partir do momento que houve o aumento da concentração de cloro livre, para o eletrodo modificado.



**Figura V - 5. Concentração vs. Potencial.**



**Figura V - 6. Concentração (log.) vs. Potencial.**

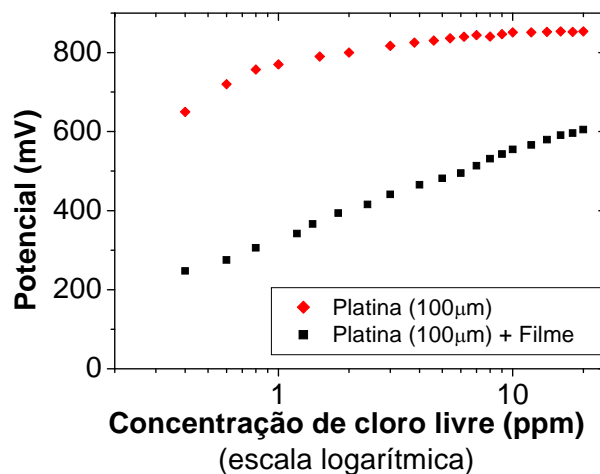
Comparando o eletrodo modificado ao eletrodo de platina, o eletrodo modificado apresenta resultados muito mais satisfatórios, tendo em vista que é observada uma variação significativa do potencial em toda faixa de

concentrações estudada. Isso não ocorre com o eletrodo convencional, pois esse apresenta grande variação do ORP somente na faixa entre 0 e 2 ppm.

Observando a região de 0 a 2 ppm na Figura V – 6 nota-se uma variação de ~200 mV para o eletrodo de platina e de ~230 mV para o modificado, representando um aumento de 15% na sensibilidade de resposta do eletrodo modificado nessa faixa de concentração. Porém, entre 2 e 10 ppm a variação de ORP para o eletrodo modificado é de ~150 mV e do eletrodo convencional de apenas ~30 mV. Esses dados mostram quanto a modificação na superfície do eletrodo pode ser importante, visto que na faixa de 2 a 10 ppm a variação do potencial do eletrodo modificado é 5 vezes maior (400 %) do que a observada com o eletrodo convencional.

A otimização da resposta do eletrodo frente ao comercial ocorreu com o aumento da sensibilidade do eletrodo a pequenas variações da concentração de oxidante. Esse eletrodo de ORP é capaz de detectar pequenas modificações na quantidade de oxidante, no caso cloro, em água potável, efluentes, em processos industriais, entre outros. Isso possibilita analisar, com maior exatidão, uma faixa maior de concentração de oxidante.

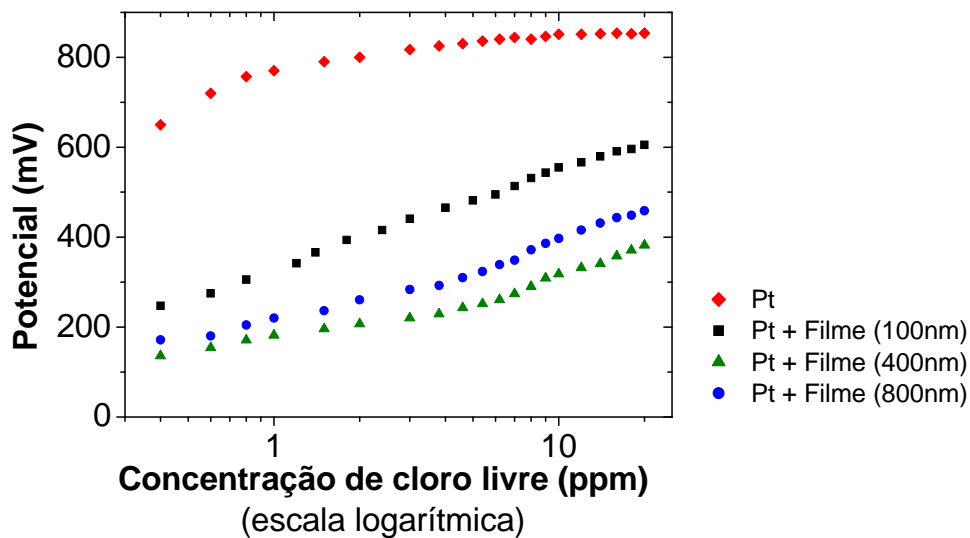
Os experimentos realizados com o eletrodo de menor diâmetro (100  $\mu\text{m}$ ) revelaram um comportamento similar ao verificado anteriormente com o eletrodo maior. É interessante ressaltar que a resposta do eletrodo menor é mais rápida, provavelmente devido à sua menor superfície, acelerando o estabelecimento do equilíbrio redox. Na Figura V - 7 há uma comparação dos resultados obtidos para os eletrodos de platina de 100  $\mu\text{m}$  com e sem a aplicação do filme de polímero condutor.



**Figura V - 7. Log da concentração vs. Potencial (eletrodos de 100µm de diâmetro).**

Para verificar a influência da espessura do filme polimérico sobre a resposta do novo eletrodo de ORP foram feitos experimentos com eletrodos de platina de 100 mm de diâmetro recobertos por filmes poliméricos de 100, 400 e 800 nm de espessura. Os resultados obtidos estão representados no Figura V – 8 e indicam que o melhor desempenho foi do eletrodo com filme mais fino (100 nm). Nesse caso, obteve-se a resposta mais linear, além de maior variação de potencial em função do aumento da concentração de cloro livre.





**Figura V – 8. Log [Cl<sub>2</sub>] vs. Potencial utilizando eletrodos de 100µm de diâmetro com diferentes espessuras de filme de PFV-DMPPV.**

Com o objetivo de conferir a reprodutibilidade dos eletrodos de ORP, várias medidas foram feitas ao longo de algumas semanas, utilizando os eletrodos mais finos de platina e de platina modificada (100 nm). Os resultados estão representados no Figura V – 9, que evidencia boa reprodutibilidade. Já no Figura V – 10, é possível observar as médias e os respectivos desvios padrão dos dados obtidos em seis experimentos com eletrodo modificado e em quatro experimentos com platina. O eletrodo modificado apresentou desvios padrão menores do que o eletrodo convencional.

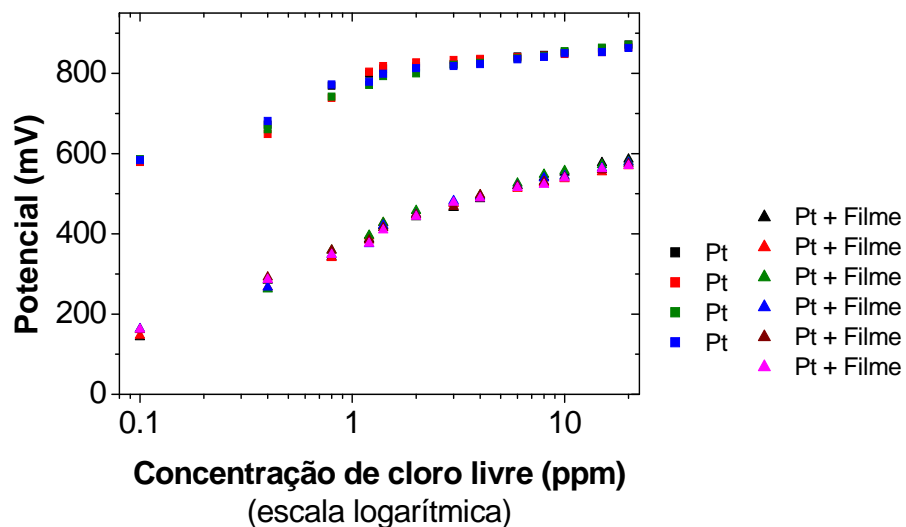


Figura V – 9. Log  $[Cl_2]$  vs. Potencial (teste de reprodutibilidade do resultado com diversas medidas feitas com Pt e Pt + filme).

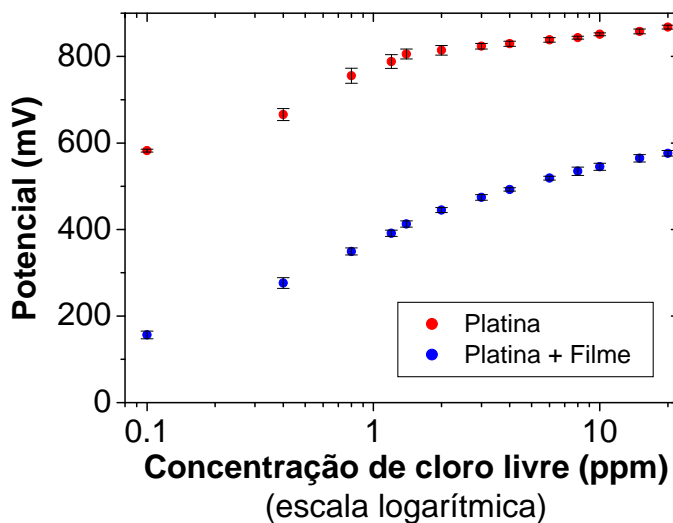


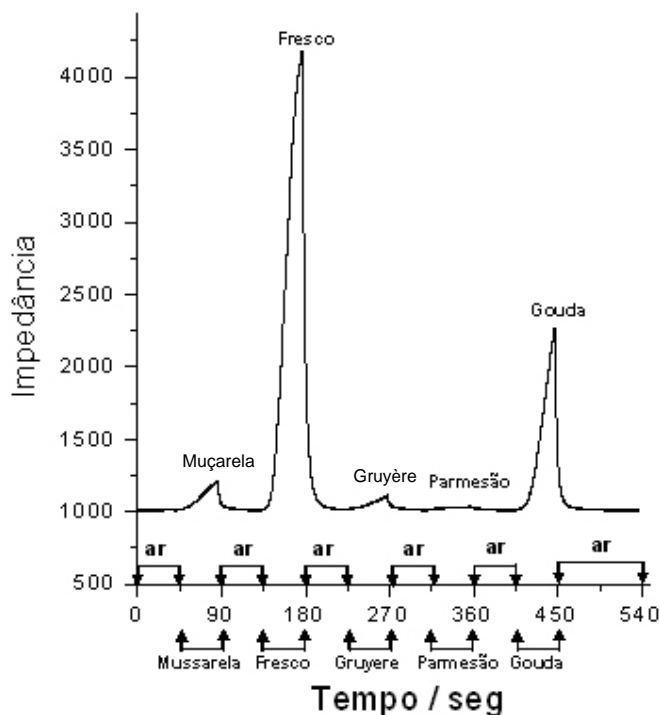
Figura V – 10. Log  $[Cl_2]$  vs. Potencial (Média das curvas obtidas no experimento de verificação da reprodutibilidade do resultado para Pt e Pt+filme e desvio padrão).

## 2. Sensores de gases.

---

Além da possível aplicação do BPA-DOPPV em LEDs (comprovada pela aplicação do BPA-PPB), baseando-se em todas as vantagens oferecidas pelos filmes de polímeros condutores aplicados a sensores de gases já descritas anteriormente.

A análise proposta para este trabalho foi a de diferentes tipos de queijos: muçarela, fresco, gruyère, parmesão e gouda. Estas análises foram feitas 6 vezes, intercalando os 5 tipos de queijos. Estes experimentos geraram gráficos como o apresentado na Figura V – 11.



**Figura V - 11. Resultado da variação da impedância na análise de queijos.**

A partir destes gráficos foram obtidos os parâmetros foram calculados, conforme apresentado no capítulo introdutório, para os 6 experimentos feitos com os 5 queijos. Com estes dados um gráfico 3D foi preparado com estes

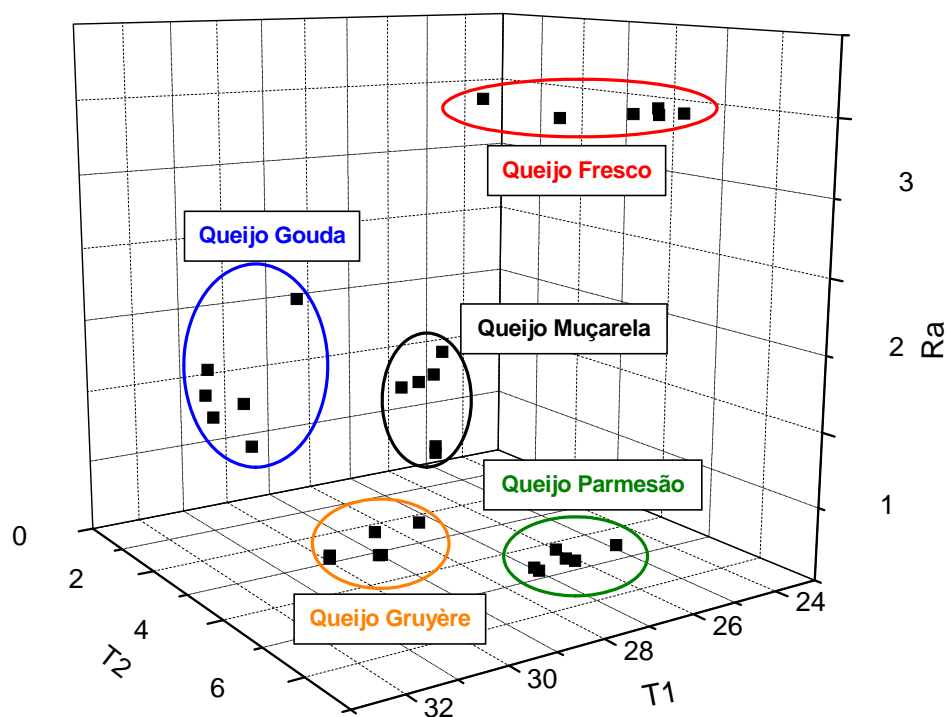
---

\* Estudo feito com a colaboração da Dr<sup>a</sup>. Rosamaria Wu Chia Li.

dados e por meio deste gráfico foi possível a distinção dos 5 tipos de queijos analisados (Figura V – 12). Neste gráfico cada ponto se refere a uma das 6 análises feitas para os 5 queijos apresentados neste gráfico.

As diferenças nas respostas obtidas para cada tipo de queijo é visível no gráfico da Figura V –11, porém fica mais evidente no gráfico da Figura V – 12, sendo possível também observar o resultado de cada uma das seis análises feitas com cada tipo de queijo verificando-se a reprodutibilidade dos dados.

Com estes resultados verifica-se a possibilidade da aplicação do BPA-DOPPV como um nariz eletrônico para diferenciação de tipos queijos, sendo este um exemplo de nariz eletrônico formado por um único sensor.

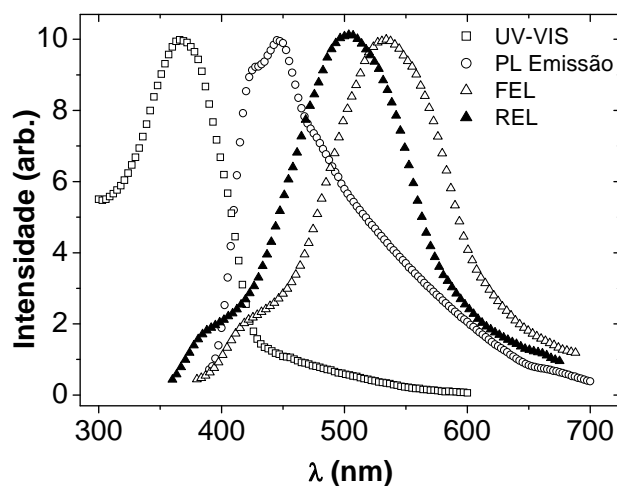


**Figura V - 12. Resultado da análise dos queijos gouda, fresco, muçarela, parmesão e gruyère.**

### 3. Dispositivo emissor de luz e magnetorresistivo preparado com BPA-PPV\*.

Após a análise dos resultados de voltametria cíclica, UV-VIS e PL obtidos para os polímeros derivados de Bisfenol-A, concluiu-se que seria interessante o teste de um destes polímeros na aplicação em LEDs e possíveis testes de magnetorresistência. O polímero utilizado para estes testes foi o BPA-PPV.

A caracterização da eletroluminescência, Figura V – 13 indica que o LED de ITO/Al com filme de BPA-PPV com espessura de 80 nm apresenta eletroluminescência operando tanto no sentido direto (FEL - forward EL) quanto no sentido inverso (REL – reverse EL).



**Figura V - 13. Espectros de UV-VIS, PL de filme de BPA-PPV e FEL, REL de obtidas com o dispositivo ITO/BPA-PPV/Al.**

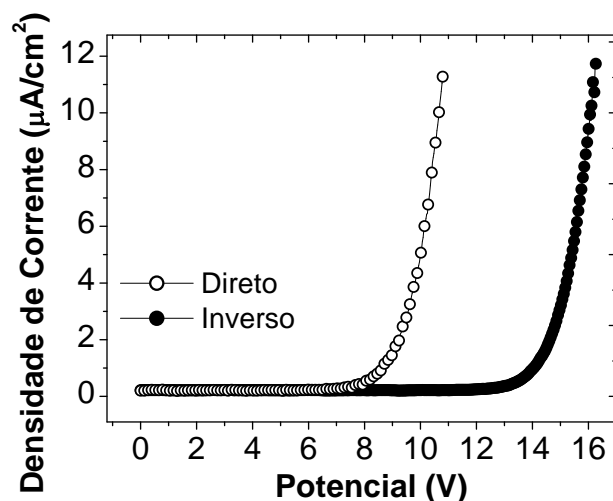
A PL apresenta um blue-shift de aproximadamente 60 nm da REL, este deslocamento pode ser explicado pelo design do LED e seu diagrama de energia, pois a composição do dispositivo leva à dissipação de energia por processos não radiativos e este gasto de energia causa o deslocamento da EL

\* Estudo feito na Universidade do Tennessee com a colaboração do Prof. Dr. Bin Hu e do aluno de doutorado Liang Yan.

tanto no sentido direto quanto inverso. Uma menor diferença entre a PL e a EL poderia ser obtida melhorando as camadas de injeção ou modificando os eletrodos do LED.

Observa-se também na Figura V – 13 que o espectro de REL apresenta um blue-shift de 22 nm em relação à FEL.

No gráfico de corrente vs. potencial, Figura V –14, observam-se as voltagens nas quais o LED passa a emitir luz, que são 8 V para o sentido direto e 14 V para o sentido inverso. Diferenças que são coerentes com o deslocamento observado entre os espectros de FEL e REL citado anteriormente



**Figura V - 14. Gráfico de corrente vs. potencial no sentido direto e inverso do dispositivo ITO/BPA-PPV/AI.**

Com os dados de corrente vs. potencial e de EL vs. potencial é possível obter o gráfico de luminância vs. potencial (Figura V - 15) e de eficiência de luminância ( $\eta$ ) vs. densidade de corrente (J) (Figura V - 16), conforme descrito no Capítulo II.

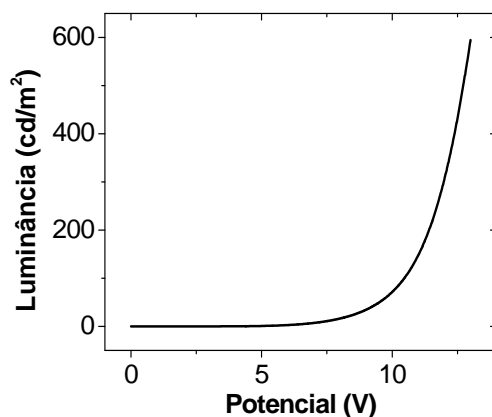


Figura V - 15. Gráfico de luminância vs. potencial.

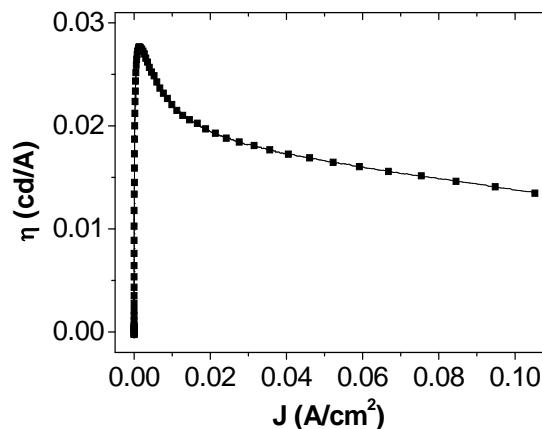


Figura V - 16. Gráfico de Eficiência de luminância vs. densidade de corrente

Com os valores do diagrama de energia obtidos durante a caracterização do polímero foi feito o esquema de zonas de recombinação elétron-buraco (e-h, electron-hole) para o dispositivo composto por ITO/BPA-PPV/Al, Figura V – 17, apresentando os sentidos direto e inverso.

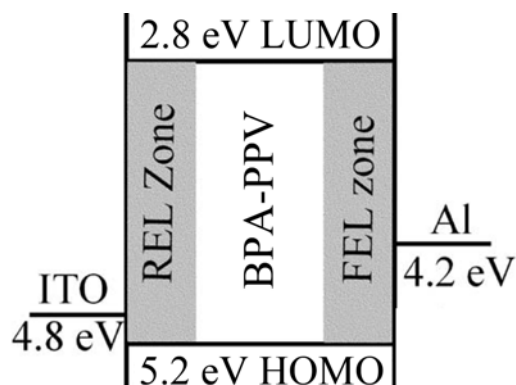
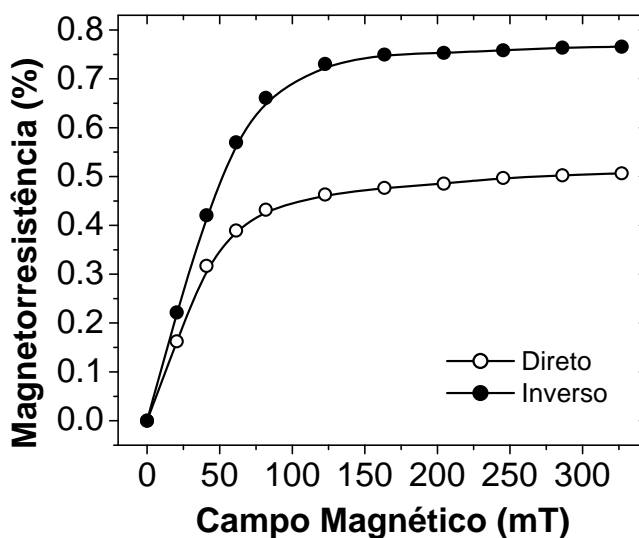


Figura V - 17. Esquema das zonas de recombinação e-h em ITO/BPA-PPV/Al (FEL e REL). A função trabalho do Al é 4.2 eV e os valores de  $E_{LUMO}$  e  $E_{HOMO}$  são 2.8 e 5.0 eV respectivamente para o BPA-PPV.

É possível observar por meio da variação do campo magnético (Figura V - 18) que existe o efeito da magnetorresistência (MR) no LED de BPA-PPV com

ITO como ânodo e Al como cátodo. Os valores de MR são bem baixos, com máximo de 0,75%, porém para o sentido inverso MR é 50% maior que a observada para o sentido direto. A MR é verificada com maior variação entre 0 e 75 mT, ocorrendo a saturação a partir de 75 até 125 mT. Os valores de MR na saturação foram de 0,75% no sentido inverso e 0,50% no sentido direto.



**Figura V - 18. MR do dispositivo ITO/BPA-PPV/Al LED com polarização direta e inversa.**

A diferença na MR quando o sentido é mudado de polaridade direta para inversa poderia ser explicado pelo grau de balanceamento de injeção bipolar ou pela zona de captura e-h.

Na primeira proposta, seria possível esperar do diagrama de energia (Figura V - 17) que a polaridade inversa resultasse em uma injeção e-h mais desbalanceada, chegando a uma razão reduzida entre estados excitados e portadores de carga em relação à polaridade direta neste LED. Assim, esta razão reduzida levaria à uma MR menor na polaridade inversa do que na direta, fato que não é observado.

Desta forma é sugerido que a zona de captura e-h seja responsável por esta MR dependente da polaridade. O diagrama de bandas, Figura V - 17,



mostra que a injeção direta gera zonas de captura e-h próximas à interface BPA-PPV/Al, enquanto a zona de captura e-h para injeção inversa é localizada próxima à interface ITO/BPA-PPV devido às barreiras de potencial assimétricas associadas aos eletrodos de ITO e Al neste dispositivo.

Como o  $E_{gap}$  na superfície é maior do que no meio do filme<sup>1</sup>, o blue-shift observado entre FEL e REL confirma a proposta da injeção inversa gerar uma zona de captura e-h mais fina próxima à interface ITO/BPA-PPV. A injeção direta por sua vez apresenta uma zona de captura e-h mais larga que contém a superfície próxima à interface e uma porção do meio polimérico<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Hu, B.; Karasz, F. E.; Interfacial effects in polymer LEDs. *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 263 – 270.

<sup>2</sup> Wu, Y.; Hu, B.; Metal electrode effects on spin-orbital coupling and magnetoresistance in organic semiconductor devices. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 203510 – 203513.

## CAPÍTULO VI

---

# CONCLUSÕES

## 1. Polímeros contendo ferroceno: síntese e caracterização

Poli(1,1'-ferrocenilenovinileno) (**PFV**) foi preparado pelo método de McMurry, porém sua insolubilidade impossibilitou sua aplicação nas áreas pretendidas. Dessa forma, foram preparados outros polímeros (como o **PFV-DOPPV-M**) análogos ao **PFV**, porém contendo longos grupos alcóxi que proporcionam solubilidade em solventes orgânicos usuais.

Dados de corrente  $\times$  potencial obtidos através de dispositivos de ouro / **PFV-DOPPV-M** / alumínio expostos a campos magnéticos possibilitaram verificar que o polímero apresenta magnetorresistência. Porém, a falta de qualidade dos filmes formados por esse polímero, entre outros fatores, prejudicou a reprodutibilidade dos experimentos, impossibilitando afirmações mais conclusivas sobre esse fenômeno.

Assim, novos polímeros foram preparados pelo método de Wittig. Esse método proporcionou uma copolimerização alternando regularmente os monômeros, além de um aumento na massa molar média e, conseqüentemente, no grau de polimerização. O sucesso do uso do método de Wittig foi percebido inicialmente através da preparação do **PFV-DOPPV-W** que além de ter maior grau de polimerização foi obtido com maior rendimento se comparado ao polímero obtido pelo método de McMurry (**PFV-DOPPV-M**).

As propriedades dos filmes de **PFV-DOPPV-M** e de **PFV-DOPPV-W** são bastante distintas. O filme de **PFV-DOPPV-W** é mais homogêneo do que o filme de **PFV-DOPPV-M**, que apresentou estruturas cristalinas. Provavelmente, as diferenças nos graus de polimerização seja a razão para essas constatações. Assim, esses experimentos mostraram que o **PFV-DOPPV-W** seria uma boa

alternativa de substituição ao **PFV-DOPPV-M**, pois apresenta apenas pequenas alterações nas propriedades eletrônicas, formando bons filmes e, conseqüentemente, dispositivos de maior qualidade.

Uma vez dominada a técnica de polimerização por Wittig o **PFV-DMPPV** foi preparado obtendo-se um polímero análogo ao **PFV-DOPPV-W**, porém sólido. Esse fato é importante para a obtenção de filmes dimensionalmente estáveis.

## 2. Polímeros derivados de bisfenol-A: síntese e caracterização

---

Devido à impossibilidade de aplicação dos **PFV-PPVs** em LEDs, uma vez que os **PFV-PPVs** apresentam baixo rendimento quântico, foi preparado e caracterizado o **BPA-DOPPV**, sendo este formado por meio da alternância entre unidades de BPA dimetoxiladas e divinilfenila. Por meio desse polímero foi possível concluir que a técnica da obtenção de polímeros contendo pequenos segmentos conjugados, bem definidos, separados por segmentos não conjugados é realmente uma estratégia ótima para se obter polímeros com  $E_{\text{gap}}$  maiores ( $\approx 3,0$  eV) que apresentam fluorescência na região do azul (424 e 443 nm). Essas características tornam esse polímero conjugado promissor para o desenvolvimento de LEDs de cor azul.

Com o conhecimento das propriedades do **BPA-DOPPV** e objetivando a síntese de uma série de **BPA-PPVs** com propriedades similares, foram preparados outros polímeros trocando os grupos *n*-octilóxi por diferentes substituintes como metóxi (**BPA-DMPPV**), bromo (**BPA-DBPPV**) ou hidrogênio (**BPA-PPV**). Assim foi possível fazer o ajuste fino de suas propriedades ópticas, além de observar os efeitos causados pelos diferentes substituintes.

O método de Wittig foi muito eficaz na preparação dos polímeros, porém gerou polímeros com diferentes massas moleculares médias, provavelmente devido à diferença de solubilidade dos mesmos. Como o polímero **BPA-DOPPV**,

os demais polímeros desse grupo apresentaram PL com emissão na faixa do azul.

O **BPA-PFV** foi preparado por meio da alternância entre unidades de BPA dimetoxiladas e ferroceno, tornando possível o estudo de um material derivado de ambas as estruturas. Com esse polímero verificou-se o aumento relativo da eficiência da fotoluminescência em relação aos **PFV-PPVs**, porém essa eficiência foi bem menor do que a do **BPA-DOPPV**. Isso indica que a supressão dos processos de decaimento foto-radiativos é causada pelo ferroceno. O ferroceno leva a decaimentos por processos como a relaxação vibracional, além de apresentar um baixo acoplamento spin-órbita.

A análise de dados de PLs feitas em meio líquido forneceu dados de eficiência quântica absoluta, além de tornar possível a comparação entre os diferentes “azuis” de cada polímero. O **BPA-DBPPV** apresenta *blue-shift* em relação aos demais espectros, o que também é observado nos espectros de filmes.

Estudos de PL em filmes finos possibilitaram a observação das diferenças nos espectros de emissão dos polímeros preparados com a mudança do solvente e do tratamento térmico do filme. Esse estudo mostrou que existem expressivas modificações da morfologia do filme polimérico, em alguns casos.

### 3. Aplicações

---

Os polímeros sintetizados possibilitaram algumas aplicações interessantes. Inicialmente, com o **PFV-DMPPV** foi feito um eletrodo de ORP modificado que apresentou sensibilidade até 400 % maior do que a de eletrodos comerciais (platina).

Um dos polímeros derivados de bisfenol-A, após a sua dopagem com ACS, foi testado em sensores de gases aplicados na análise qualitativa de queijos, além de considerar a possibilidade da aplicação em LEDs,. Experimentos demonstram a sensibilidade e seletividade do sensor feito com

## CONCLUSÕES

---

**BPA-DOPPV**, bem como sua possível aplicação como um nariz eletrônico para diferenciação de queijos.

As aplicações descritas nesta tese (eletrodos de ORP, sensores de gases e LEDs) representam apenas alguns exemplos de utilização dos polímeros sintetizados. Há muito que ainda pode ser feito com esses polímeros, abrindo possibilidades para estudos e trabalhos futuros.

## CAPÍTULO VII

---

# PARTE EXPERIMENTAL

## Sínteses e Caracterizações

## 1. Instrumentos e condições utilizados

---

### 1.1. Espectroscopia de RMN.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram registrados em espectrômetro Bruker AC-200. Como solvente, utilizou-se deutero-clorofórmio ( $\text{CDCl}_3$ ) Acros. Os sinais de deslocamento químico do clorofórmio e/ou do tetrametilsilano (TMS) foram considerados padrões de referência interna.

### 1.2. Espectroscopia no IR.

Os espectros no IR foram obtidos com espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo 1750, com transformada de Fourier. Registraram-se os espectros com a amostra em filme líquido, pastilhas de KBr ou em solução de clorofórmio.

### 1.3. Pontos de fusão.

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho Kofler.

### 1.4. Espectroscopia no UV/VIS.

Os espectros no UV/VIS, obtidos com espectrofotômetro da marca Hitachi modelo U-2000, foram registrados entre 1,6 e 6,2 eV ( $\sim 800$  e 200 nm), em solvente conveniente e caminho óptico de 1 cm.



### 1.5. Fotoluminescência.

Os espectros de fotoluminescência (PL) foram obtidos com um fluorímetro SPEX-FLUOROLOG 1681 com fotomultiplicadora refrigerada, entre 1,6 e 3,6 eV ( $\sim 800$  e  $350$  nm), em solvente conveniente.

### 1.6. Análises elementares.

As análises elementares foram feitas em um aparelho Perkin Elmer, *Elemental Analyser* modelo 2400 CHN, sendo a temperatura de combustão do material de  $925$  °C, em presença de  $O_2$  puro. Os gases produzidos durante a combustão foram separados pela coluna e detectados por TCD (Detector de Condutividade Térmica).

### 1.7. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).

As análises de cromatografia por exclusão de tamanho (*size exclusion chromatography* - SEC) foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alto desempenho Shimadzu (modelo CLASS-LC10) dotado de três colunas SUPELCO PROGEL TSK-HXL (1 x G5000 + 1 x G4000 + 1 x G3000, em série), detector de UV/VIS e programa de análise para cromatografia por permeação em gel.

Todas as análises foram obtidas nas seguintes condições: temperatura ambiente e fluxo de THF,  $1,0$  mL.min<sup>-1</sup>. O cálculo dos valores de  $\bar{M}_n$  (massa molar numérica média)  $\bar{M}_w$  (massa molar ponderal média) e a polidispersividade ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ) dos polímeros partiu de seus cromatogramas, com base na calibração com poliestirenos de diferentes massas molares como padrões (5120, 8300, 16700, 29300, 47500, 111000 e 216000 g.mol<sup>-1</sup>).

### 1.8. Análises térmicas.

Os dados para as curvas TG/DTG foram obtidos em uma termobalança TGA50 Shimadzu na faixa de temperatura entre 25 e 800 °C, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL.min<sup>-1</sup>) e razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Utilizou-se cadinho de Pt contendo entre 3 e 6 mg de amostra.

As curvas DSC foram obtidas com um calorímetro Shimadzu DSC50 na faixa de temperatura de -40 a 400 °C, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL.min<sup>-1</sup>) e razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Utilizou-se cadinho de Pt contendo entre 3 e 6 mg de amostra.

### 1.9. Cromatografias em coluna.

Nas cromatografias em coluna, utilizou-se Silicagel 60 (70 – 230 mesh) Merck e os solventes devidamente purificados.

### 1.10. Deposição de materiais para construção de dispositivos.

Para a construção dos dispositivos metal/polímero/metal foi utilizada uma evaporadora de metais Siemens, com vácuo de  $5 \times 10^{-5}$  Torr. Para a deposição dos filmes poliméricos utilizou-se um *spin coater* da Chemat Technology, modelo KW – 4a.

### 1.11. Aparelho para medidas elétricas de dispositivos.

Para as medidas elétricas foram empregados um multímetro Keithley, modelo 196 e uma fonte programável Keithley, modelo 230, ambos acoplados a um computador PC (Pentium II 266 MHz) por meio de uma interface GPIB e um programa de aquisição de dados escrito em QuickBasic<sup>®</sup>.

### 1.12. Voltametrias cíclicas.

As voltametrias cíclicas foram realizadas com um potenciostato Microquímica modelo MQPG-01, utilizando a velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 1.13. Microscopias.

As microscopias ópticas foram feitas com microscópio Olympus, modelo BX51.

## 2. Tratamento dos reagentes e solventes utilizados

---

### 2.1. Bromo ( $\text{Br}_2$ ).

Bromo foi seco em funil de separação com igual volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

### 2.2. Tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ).

Em um balão de uma boca equipado com condensador de refluxo, manta de aquecimento com agitação e tubo secante, foram introduzidos uma pequena quantidade de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{CCl}_4$ . Após 2 h de refluxo, destilou-se o solvente, sendo a fração coletada com faixa de ebulição entre  $73$  e  $74$  °C (Lit.<sup>1</sup> :  $76,7$  °C) em balão contendo peneiras moleculares  $4 \text{ \AA}$  previamente ativadas ou diretamente no balão reacional.

---

<sup>1</sup> *The Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals and Drugs*; Merck & CO., Inc., N. J., U.S.A., 9<sup>th</sup> ed., 1976.

### 2.3. *N,N*-Dimetilformamida (DMF).

A um balão contendo DMF e equipado com tubo secante foi adicionado  $\text{CuSO}_4$  anidro. Após 3 dias sob agitação magnética, a temperatura ambiente, a mistura foi submetida à destilação a pressão reduzida, sendo recolhida a fração destilada a  $39\text{ }^\circ\text{C} / 18 - 19\text{ mmHg}$  (Lit. <sup>1</sup>:  $76\text{ }^\circ\text{C} / 30\text{ mmHg}$ ) em um balão com peneira molecular 4 Å.

### 2.4. *N*-Bromossuccinimida (NBS).

NBS foi recristalizada de água (aproximadamente 10 vezes a sua massa) e seca em dessecador a vácuo sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### 2.5. Peróxido de benzoíla.

Peróxido de benzoíla comercial foi seco em dessecador a vácuo sobre pentóxido de fósforo por uma noite.

### 2.6. Tetrahidrofurano (THF).

Tratou-se THF com  $\text{FeSO}_4$  durante 24 h para eliminação de peróxidos. Após filtração, esse foi seco com  $\text{CaSO}_4$  anidro e refluxado sobre  $\text{LiAlH}_4$ , destilando e coletando a fração que apresentou p.e.:  $62 - 63\text{ }^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>1</sup>:  $66\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 2.7. Éter etílico.

Agitou-se éter etílico com uma solução aquosa de  $\text{FeSO}_4$  durante uma noite. O éter foi seco com  $\text{CaCl}_2$  anidro durante 24 h e destilado, coletando-se a fração que apresentou p.e.:  $32 - 33\text{ }^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>1</sup>:  $34,6\text{ }^\circ\text{C}$ ) sobre fio de sódio.

### 2.8. Acetona anidra.

Acetona comercial foi refluxada sobre permanganato de potássio por 4 h, seca sobre MgSO<sub>4</sub>, filtrada e destilada, recolhendo-se a fração com p.e.: 56 a 57 °C (Lit.<sup>1</sup>: 56,2 °C).

### 2.9. Acetonitrila.

Acetonitrila comercial foi tratada com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> por 24 h e, em seguida, destilada. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adicionado e o precipitado decantado. A acetonitrila foi seca sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e destilada, recolhendo-se a fração com p.e.: 81 a 83 °C (Lit.<sup>1</sup>: 81,6°C) sobre peneira molecular 4Å.

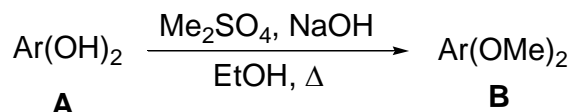
### 2.10. Etanol anidro.

Etanol absoluto foi tratado com magnésio em raspas sob refluxo por 2 h seguido de destilação fracionada. Coletou-se a fração que apresentou p.e.: 77 – 79 °C (Lit. <sup>1</sup>: 78,3 °C).

## 3. Procedimentos gerais

---

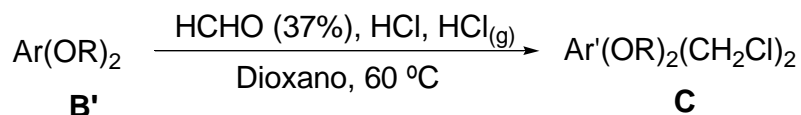
### 3.1. Procedimento de preparação de éteres metílicos.



Em um balão de três bocas, acoplado a um condensador de refluxo e agitador mecânico, foram introduzidos 120 mmol de **A** e 45 mL de água. Essa mistura foi agitada e aquecida ao refluxo. Uma solução aquosa de NaOH (4,86 M, 108 mL, 525 mmol) foi adicionada e o refluxo mantido. Através de um

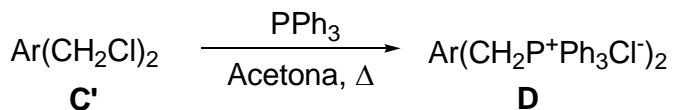
funil de adição, Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (34,5 g, 25,9 mL, 270 mmol) foi adicionado à mistura, lentamente, mantendo-se um leve refluxo por 45 min. Ao final desse tempo, resfriou-se a reação para 25 °C, mantendo a agitação. O produto **B** foi extraído com 3 porções de 30 mL de éter, o extrato orgânico foi seco com MgSO<sub>4</sub> e o solvente evaporado.

### 3.2. Procedimento de clorometilação<sup>2</sup>.



A um balão de três bocas, acoplado a um condensador de refluxo, contendo uma mistura de dioxano (60 mL), formaldeído 37 % aq. (12 mL) e HCl<sub>conc.</sub> (8 mL) saturada com HCl gasoso, adicionou-se **B'** (20 mmol). A solução foi mantida a temperatura de 60 a 70 °C sob agitação magnética e com introdução contínua de HCl gasoso durante 9 h. Após esse tempo, a mistura reacional foi resfriada e transferida a um frasco de Erlenmeyer com água gelada (400 mL), ocorrendo a formação de precipitado. A mistura foi extraída com diclorometano (5 x 15 mL), o extrato orgânico foi lavado com solução saturada de NaCl e seca sob MgSO<sub>4</sub> anidro. O solvente foi evaporado a pressão reduzida, resultando em **C**.

### 3.3. Preparação de sal de fosfônio<sup>3</sup>.



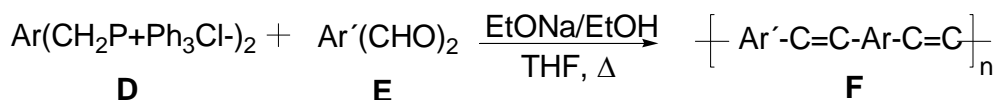
---

<sup>2</sup> Stenerman, D. W.; Star, A.; Narizzano, R.; Choi, H.; Ries, R. S.; Nicolini, C.; Stoddart, J. F.; Health, J. R.; Interactions between Conjugated Polymers and Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3124 – 3130.

<sup>3</sup> Jaballah, A N.; Trad, H.; Majdoub, M.; Jouini, M.; Roussel, J.; Fave; J. L.; Synthesis and Characterization of New Blue-Photoluminescent Copolymer Derived from Bisphenol. *J. App. Pol. Sci.* **2006**, *99*, 2997 – 3004.

Uma solução de **C'** (10 mmol) e PPh<sub>3</sub> (22 mmol, 5,8 g) em 50 mL de acetona seca foi agitada e aquecida ao refluxo por 4 h sob atmosfera de N<sub>2</sub>. O precipitado branco obtido após o resfriamento da mistura reacional foi filtrado e lavado (6 x 10mL) com éter etílico. O composto **D** obtido foi seco sob vácuo e mantido em dessecador (os sais de fosfônio **D** são geralmente altamente higroscópicos).

### 3.4. Polimerização *via* Wittig<sup>3</sup>.

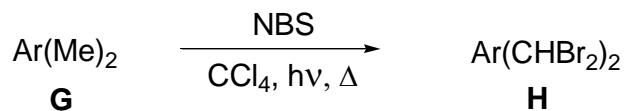


Os reagentes **D** (1 mmol) e **E** (1 mmol) foram dissolvidos em THF anidro (30 mL) em um balão de três bocas, previamente flambado, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Uma solução de etóxido de sódio foi preparada pela adição cuidadosa de Na (0,186 g, 8,09 mmol) a etanol anidro (5 mL) e essa foi rapidamente adicionada, empregando-se uma seringa, à mistura reacional, sob agitação magnética, a 60 °C. A reação foi mantida sob agitação por 24 h nessas condições.

O polímero **F** resultante foi precipitado da mistura reacional com metanol e coletado por filtração a vácuo. Concentrou-se o filtrado e com a adição de mais metanol ocorreu a precipitação de mais polímero, também separado por filtração. Para a purificação de **F**, este foi dissolvido em clorofórmio, reprecipitado com metanol, filtrado e seco sob vácuo.

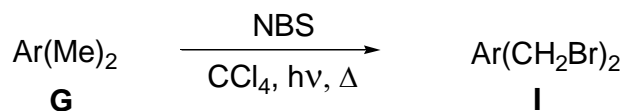
### 3.5. Bromação com NBS<sup>4</sup>.

#### Tetrabromação



Em um balão de 50 mL, previamente flambado, dotado de condensador de refluxo, tubo secante e agitação magnética, introduziu-se CCl<sub>4</sub> (20 mL), recém destilado, **G** (1 mmol), NBS (0,780 g, 4,40 mmol) e peróxido de dibenzoíla (2 mg). A mistura foi refluxada por 4 h sob iluminação halógena de 500 W. O meio reacional foi filtrado e o resíduo lavado com clorofórmio. O extrato orgânico foi lavado com solução aquosa saturada de NaCl e seco com MgSO<sub>4</sub>. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida, resultando em **H**.

#### Dibromação



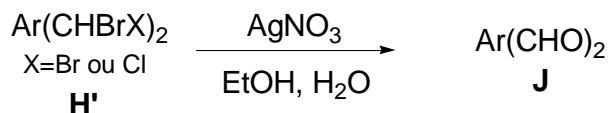
Para a dibromação de **G**, o mesmo procedimento foi seguido, porém com a metade da quantidade de NBS utilizada na tetrabromação (0,390 g, 2,20 mmol).

---

<sup>4</sup> Utley, J. H. P.; Gao, Y.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Muñoz-Escalona, A.; An Electrochemical route to poly(*p*-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quinodimethanes - Preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1837 – 1845.



### 3.6. Preparação de dialdeídos a partir de compostos tetra-halogenados<sup>5</sup>.



A um balão de 250 mL, dotado de condensador de refluxo, contendo **H'** (2,80 mmol) dissolvido em etanol (80,0 mL), adicionou-se uma solução de AgNO<sub>3</sub> (1,77 g, 11,2 mmol) em água (40 mL). Refluxou-se essa mistura durante 75 min. e, após o resfriamento, verteu-se o meio reacional sobre 200 mL de água e lavou-se com clorofórmio (3 X 40 mL). A fase orgânica foi lavada com água e solução aquosa saturada de NaCl. Após secagem com MgSO<sub>4</sub>, o secante foi filtrado e o solvente evaporado, resultando em **J**.

## 4. Preparação de PFV

---

### 4.1. Tentativas de halometilação de ferroceno (1).

#### Bromometilação / Método 1<sup>6</sup>.

Em um balão de três bocas de 25 mL, acoplado a um condensador de refluxo, colocaram-se paraformaldeído (0,615 g, 20,5 mmol), ferroceno (**1**) (1,861 g, 10,00 mmol) e ácido acético glacial (5 mL). Foi adicionada, lentamente, por meio de um funil de adição, solução de HBr<sub>conc.</sub> em ácido acético (4,0 mL). Após essa adição, a temperatura foi mantida entre 40 e 50 °C durante 8 h. Ao final da reação, a mistura reacional foi vertida sobre água

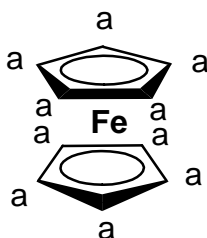
---

<sup>5</sup> Demir, A. S.; Reis, Ö.; A Convenient and Selective Synthesis of Unsymmetrical Benzoinis via the Cyanide Ion Catalyzed Cleavage of Benzils. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3803 – 3811.

<sup>6</sup> Van der Made, A. W.; Van der Made R. H.; A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or trisbromomethylation. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262 – 1263.

(10 mL) e filtrada a vácuo. O sólido obtido era uma mistura complexa de produtos, insolúvel em diversos solventes polares e apolares (0,891 g, massa recuperada = 48 %).

A solução aquosa foi extraída com diclorometano (2 x 15 mL); o extrato orgânico lavado com solução aquosa saturada de NaCl e seco com MgSO<sub>4</sub> anidro. O solvente foi evaporado, resultando em **1** (0,075 g, 0,40 mmol, 4 %).



RMN de <sup>1</sup>H, δ (ppm): 4,12 (s, 10H, a).

P.F. 170 – 173 °C (Lit.<sup>7</sup>: 173 – 174 °C).

### Bromometilação / Método 2 <sup>8</sup>.

Seguindo-se o procedimento de bromometilação descrito no Método 1, porém, mantendo-se as quantidades de reagentes e aquecendo-se a mistura reacional a 70 °C durante 4 h, obteve-se **1** (0,410 g, 2,20 mmol, 22 %) e uma mistura complexa de compostos insolúveis de difícil separação e identificação (0,929 g, massa recuperada = 50 %).

### Clorometilação / Método 1.

Partindo-se de ferroceno (**1**) (3,70 g, 19,9 mmol) e seguindo o procedimento geral de clorometilação (item 3.2), observou-se a formação de um

---

<sup>7</sup> Wilkinson, G.; Ferrocene [dicyclopentadienyl-Iron]. *Org. Synth.* **1963**, Coll. Vol. 4, 473.

<sup>8</sup> Ko, S. W.; Jung, B. J.; Cho, N. S.; Shim, H. K.; Synthesis and Characterization of New Orange-Red Light-Emitting PPV Derivatives with Bulky Cyclohexyl Groups. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, 23, 1235 – 1240.

sólido escuro insolúvel (2,104 g, massa recuperada = 57%). A fração aquosa restante foi extraída com diclorometano, o extrato orgânico foi lavado com solução aquosa saturada de NaCl e seco com MgSO<sub>4</sub> anidro. O solvente foi evaporado, resultando em **1** (1,528 g, 8,20 mmol, 41 %).

### Clorometilação / Método 2 <sup>8</sup>.

Em um balão de três bocas de 25 mL, acoplado a um condensador de refluxo, introduziram-se paraformaldeído (0,750 g, 24,9 mmol), ferroceno (**1**) (0,930 g, 5,00 mmol) e 10 mL de ácido acético glacial. A essa mistura, adicionou-se, lentamente, por meio de um funil de adição, HCl<sub>(conc.)</sub> (3,0 mL). A mistura foi aquecida a 70 °C durante 5 h. Após o resfriamento, a mistura reacional foi diluída com clorofórmio e a fase orgânica lavada com água, solução aquosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> e solução aquosa saturada de NaCl. Após secagem com MgSO<sub>4</sub> anidro, o solvente foi evaporado, obtendo-se 0,419 g (2,25 mmol, 45 %) de **1**. Observou-se que no balão de reação restara um sólido escuro (0,268 g, massa recuperada = 29 %) que correspondia a uma mistura complexa de compostos insolúveis.

### Clorometilação / Método 3 <sup>9</sup>.

Em um balão de três bocas de 25 mL, acoplado a um condensador de refluxo, introduziram-se ferroceno (**1**) (0,929 g, 5,00 mmol), paraformaldeído (0,275 g, 9,16 mmol), ácido acético glacial (2,5 mL), H<sub>3</sub>PO<sub>4(85%)</sub> (0,4 mL), e HCl<sub>(conc.)</sub> (1,0 mL, 11 mmol). Essa mistura foi aquecida a 80 - 85 °C durante 6 h. Após o resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi lavada com água gelada (2 x 10 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub> (a 10%, 5 mL) e água gelada (5 mL). Adicionou-se éter (8 mL) e o extrato orgânico foi lavado com solução aquosa saturada de NaCl. Após secagem com MgSO<sub>4</sub> anidro, o solvente foi evaporado, obtendo-se **1** (0,428 g, 2,30 mmol, 46 %). Restando no balão de reação um sólido escuro

---

<sup>9</sup> Grummitt, O.; Buck, A.; 1-chloromethylnaphthalene. *Org. Synth.* **1973**, *Coll. Vol. 3*, p. 195 - 196.

como observado anteriormente, sendo esse também uma mistura complexa de compostos insolúveis (0,363 g, massa recuperada = 39 %)

### 4.2. Tentativa de bromação de 1,1'-dimetilferroceno (2) a 1,1'-bis(dibromometil) ferroceno (3) .

Conforme o procedimento geral de tetrabromação, item 3.5, utilizando 1,1'-dimetilferroceno (2) (0,210 g, 0,972 mmol), o composto **H** não foi formado. Obteve-se um sólido marrom (p.f.: 46 – 48 °C, 0,022 g, massa recuperada = 11%) cuja análise de RMN de <sup>1</sup>H revelou tratar-se de uma mistura complexa de produtos. No balão de reação restou um sólido escuro insolúvel, que também não pode ser identificado (0,161 g, massa recuperada = 77 %).

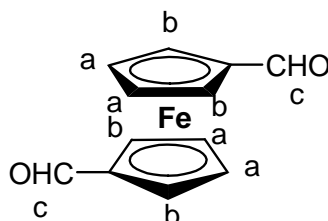
### 4.3. Preparação do 1,1'-ferrocenodialdeído (7) <sup>10</sup>.

Em um balão de três bocas de 50 mL, contendo ferroceno (1) (1,860 g, 10,00 mmol) e éter etílico (15 mL), introduziram-se , sob atmosfera de N<sub>2</sub>, *n*-butil-lítio (1,6 M em hexanos, 5,8 mL, 20 mmol) e tetrametiletlenodiamina (TMEDA) (1,7 g, 30 mmol). A mistura foi agitada durante 20 h a temperatura ambiente, gerando cristais de cor laranja não isolados, o que corresponde à formação do 1,1'-bis(lítio)ferroceno. Após esse tempo, a mistura foi resfriada a -75 °C e adicionou-se DMF (1,4 mL), lentamente. 15 min depois, o banho foi removido e a agitação foi mantida a temperatura ambiente por mais 2 h. Extraiu-se a mistura reacional com éter etílico (4 x 50 mL). O extrato orgânico combinado foi lavado com solução aquosa saturada de NaCl, seco com MgSO<sub>4</sub>

---

<sup>10</sup> (a) Fröhlich, R. F. G.; Zabelinskaja-Mackova, A. A.; Fechter, M. H.; Griengl, H.; Novel access to chiral 1,1'-disubstituted ferrocene derivatives via double stereoselective cyanohydrin synthesis exploiting the hydroxynitrile lyase from *Hevea brasiliensis*. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 355 – 362; (b) Carroll, M. A.; Widdowson, D. A.; Williams, D. J.; A Short Efficient Route to C<sub>2</sub> Symmetric 1,1',2,2'-Tetrasubstituted Ferrocenes. *SYNLETT* **1994**, 1025 – 1026.

anidro e o solvente removido a vácuo. O resíduo, formado por uma mistura do produto **7** e ferroceno, foi submetido à cromatografia em coluna de sílica-gel (éter etílico:hexano, 3:1), permitindo o isolamento do produto **7** (4,86 mmol, 1,18 g, 49 %), um sólido cristalino vermelho escuro.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 4,64 (m, 4H, a); 4,85 (m, 4H, b); 9,90 (s, 2H, c).

P.F.: 176 – 180° C (Lit.<sup>11</sup>: 172 – 174 °C; Lit.<sup>12</sup>: 179 – 180 °C).

#### 4.4. Tentativa de preparação de 1,1'-bis(dibromometil) ferroceno (**3**)<sup>13</sup>.

Adicionou-se  $\text{BBr}_3$  (0,6 mL, 9 mmol) a uma solução de 1,1'-ferrocenedialdeído (**7**) (0,690 g, 2,85 mmol) em diclorometano (6 mL) num balão de três bocas de 25 mL, acoplado a um condensador de refluxo protegido por tubo secante. A reação foi mantida a temperatura ambiente por 2 h. A mistura reacional foi vertida sobre água gelada, a fase aquosa extraída com diclorometano e o extrato orgânico lavado com solução aquosa saturada de NaCl. Após secagem com  $\text{MgSO}_4$ , o solvente foi evaporado, recuperando-se **7** (0,594 g, 2,45 mmol, 86 %) na forma de um óleo escuro e viscoso.

---

<sup>11</sup> Carroll, M. A.; White, A. J. P.; Widdowson, D. A.; Williams, D. J.; Efficient regio- and diastereo-controlled synthesis of 1,1'- and 1,1',2,2'- functionalised ferrocenes and the formation of 2-oxa[3]ferrocenophanes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 1551 – 1557.

<sup>12</sup> Mueller-Werterhoff, U. T.; Yang, Z.; Ingram, G.; A simple synthesis of metallocene aldehydes from lithiometalloenes and *N,N*-dimethylformamide: ferrocene and ruthenocene aldehydes and 1,1'-dialdehydes. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 163 – 167.

<sup>13</sup> Lansinger, J. M.; Ronald, R. C.; Reactions of aromatic aldehydes with boron halides. *Synth. Commun.*, **1979**, *9*, 341 – 349.

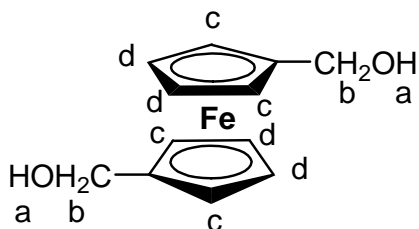
Esta reação foi repetida duas vezes. Na primeira, o tempo de reação foi de 6 h, observando-se, além da recuperação de **7** (0,294 g, 1,22 mmol, 43%), a formação de uma mistura complexa de compostos insolúveis (0,315 g, massa recuperada = 46%). Na segunda vez, utilizou-se o BBr<sub>3</sub> diluído em diclorometano, tempo reacional de 4 h e **7** (0,230 g, 0,950 mmol). Após a reação, foi recuperada parte da quantidade de **7** utilizada (0,194 g, 0,802 mmol, 84 %).

### 4.5. Preparação de 1,1'-bis(hidroximetil)ferroceno (**8**)<sup>14</sup>.

A um balão de três bocas de 100 mL, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, contendo ferroceno (**1**) (1,800 g, 9,676 mmol) e éter (32 mL), adicionaram-se *n*-butil-lítio (1,17 M em hexanos, 18,0 mL, 20,0 mmol) e TMEDA (2,340 g, 20,15 mmol). A mistura foi mantida sob agitação durante 20 h a temperatura ambiente, gerando cristais laranja não isolados (1,1'-bis(lítio)ferroceno). Adicionou-se paraformaldeído (0,901 g, 30,0 mmol), lentamente, à mistura reacional e essa foi agitada por mais 6 h a temperatura ambiente. Após o resfriamento da mistura a 0 °C, adicionou-se, vagarosamente, solução aquosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl até neutralização do meio. Extraíu-se a fase aquosa com diclorometano; o extrato orgânico foi lavado com solução aquosa saturada de NaCl, seco com MgSO<sub>4</sub> anidro e o solvente foi evaporado. A mistura resultante foi purificada por cromatografia em coluna de sílica gel (hexano:acetato de etila 3:2), resultando em **8** (0,481 g, 1,96 mmol, 20 %) na forma de um sólido amarelo cristalino.

---

<sup>14</sup> Carlström, A.; Frejd, T.; Synthesis of 1,1'-bis(2-amino-2-carboxyethyl)ferrocene [1,1'-ferrocenyl bis(alanine)] . *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 4175 – 4180.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 3,28 (s, 2H, a); 4,16 (m, 4H, d); 4,20 (m, 4H, c); 4,39 (s, 4H, b).

P.F.: 104 – 107° C (Lit.<sup>11</sup>: 106 – 108 °C).

#### 4.6. Tentativa de preparação de 1,1'-bis(clorometil)ferroceno (6)<sup>15</sup>.

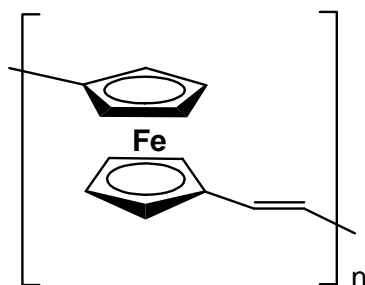
A uma solução de 1,1'-bis(hidroximetil)ferroceno (**8**) (0,481 g, 1,96 mmol) em piridina (2 mL), contida em um balão de três bocas de 25 mL, acoplado a um condensador de refluxo, adicionou-se lentamente  $\text{SOCl}_2$  (0,3 mL). A mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por 1 h e, em seguida, refluxada por mais 1 h. Após o resfriamento, adicionou-se água (5 mL) à mistura reacional e extraiu-se com éter etílico (3 x 10 mL). O extrato orgânico foi lavado com solução aquosa de NaOH a 5% e solução aquosa saturada de NaCl. Após secagem com  $\text{MgSO}_4$  anidro, o solvente foi evaporado, resultando em um óleo que não foi passível de identificação (4 mg). No entanto, no balão ainda restava uma mistura escura de compostos insolúveis de difícil separação e identificação como a obtida nas reações anteriores (0,315 g, massa recuperada = 66 %).

---

<sup>15</sup> Moise, J.; Goumont, R.; Magnier, E.; Wakselman, C.; Reactivity of fluoroalkyl vinyl sulfoxides in Diels-Alder reactions. *Synthesis*, **2004**, *14*, 2297 – 2302.

#### 4.7. Preparação do poli (1,1' ferrocenilenovinileno) (PFV) <sup>16</sup>.

Em um balão de três bocas de 25 mL, dotado de condensador de refluxo com tubo secante, contendo pó de zinco (0,30 g, 47 mmol) em THF (3 mL), adicionou-se TiCl<sub>4</sub> (0,3 mL, 3 mmol) a -10 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Quando se formou uma mistura esverdeada, acrescentou-se 1,1'-ferrocenodialdeído (**7**) (0,150 g, 0,620 mmol) em THF (7 mL). Esta mistura foi refluxada por 9 h e, depois de resfriada à temperatura ambiente, foi vertida sobre 20 mL de solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 10%. A mistura resultante foi agitada por 30 min até a formação de um precipitado. Após filtração, obteve-se um sólido misturado com uma fina película de um filme de cor laranja. O sólido foi extraído com clorofórmio em Soxhlet por 24 h, resultando em **7** (0,032 g 0,13 mmol, 21 %). O filme laranja foi cuidadosamente separado do restante do sólido branco, resultando no PFV (0,047 g, 0,22 mmol, 34 %) que apresentou-se insolúvel em diversos solventes como: água, acetona, DMSO, acetonitrila, DMF, álcool etílico, acetato de etila, hexano, éter de petróleo, diclorometano e éter etílico.



IV (cm<sup>-1</sup>, KBr): 3085 (ν<sub>C-H</sub> de anel ciclopentadienílico); 2921 e 2834 (ν<sub>C-H</sub> alifático); 1701 e 1629 (ν<sub>C=C</sub> alif.); 1443 e 1379 (ν<sub>C-C</sub> de anel ciclopentadienílico); 1187 (ν<sub>C-C</sub> de anel ciclopentadienílico); 1030 (δ<sub>C-H</sub> no plano do anel

---

<sup>16</sup> Cooke, A. W.; Wagener, K. B.; An investigation of polymerization via reductive coupling of carbonyls. *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1404 - 1407.

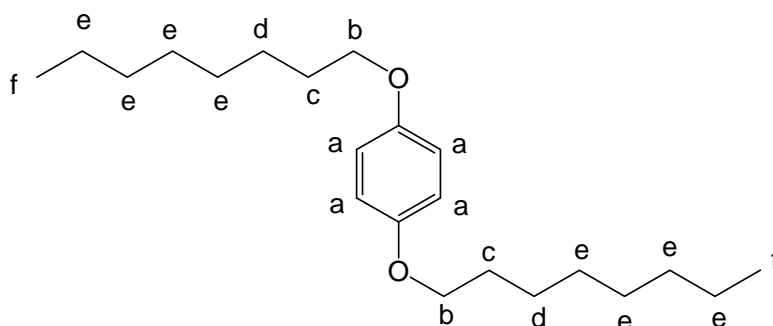


ciclopentadienílico); 956 ( $\delta_{\text{H-C=C-H}}$  - *trans*); 852 ( $\delta_{\text{H-C=C-H}}$  - *cis*); e 805 ( $\gamma_{\text{C-H}}$  fora do plano do anel ciclopentadienílico)<sup>17</sup>.

## 5. Preparação de poli-[1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-2,5-bis(*n*-octilóxi)-*p*-fenilenovinileno] via McMurry **PFV-DOPPV-M**

### 5.1. Preparação de 1,4-bis(*n*-octilóxi)-benzeno (**11**)<sup>18</sup>.

Em um balão de 500 mL, acoplado a um condensador de refluxo, a mistura de hidroquinona (**10**) (19,9 g, 180 mmol), KOH (22,0 g, 400 mmol) e brometo de *n*-octila (73,2 g, 380 mmol) em etanol (180 mL) foi refluxada durante 4 h. A mistura foi filtrada a quente e o produto cristalizou-se a partir da fase líquida durante o resfriamento. A mistura foi filtrada e o sólido lavado com etanol gelado (15 mL), produzindo **11** (52,5 g, 157 mmol, 87 %).



RMN de <sup>1</sup>H,  $\delta$  (ppm): 0,88 (m, 6H, f); 1,29 (m, 16H, e); 1,43 (m, 4H, d); 1,75 (m, 4H, c); 3,90 (t, 6,6Hz 4H, b); 6,82 (s, 4H, a).

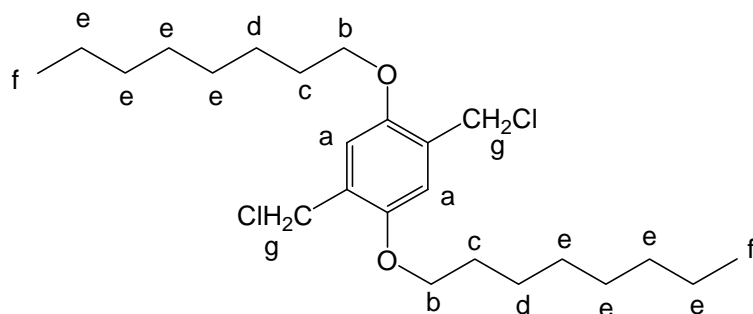
P.F: 54° – 55° C (Lit.<sup>18</sup>: 49 – 50 °C; Lit.<sup>2</sup>: 56 – 57 °C).

<sup>17</sup> Fritz, H. P.; Aromatic complexes of metals. XXVI. Infrared studies on cyclopentadienyl-metal complexes. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 780 – 791.

<sup>18</sup> van Hutten, P. F.; Krasnikov, V. V.; Brouwer, H.-J.; Hadziioannou, G.; Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem. Phys.* **1999**, *241*, 139 – 154.

5.2. Preparação de 2,5-bis(clorometil)-1,4-bis(*n*-octilóxi)-benzeno (**12**).

Seguindo-se o procedimento geral de clorometilação descrito no item 3.2, utilizando-se 1,4-bis(*n*-octilóxi)-benzeno (**11**) (4,901 g, 10 mmol), obteve-se **12** (5, 198 g, 14,1 mmol, 50 %) como um pó branco, após recristalização de hexanos.

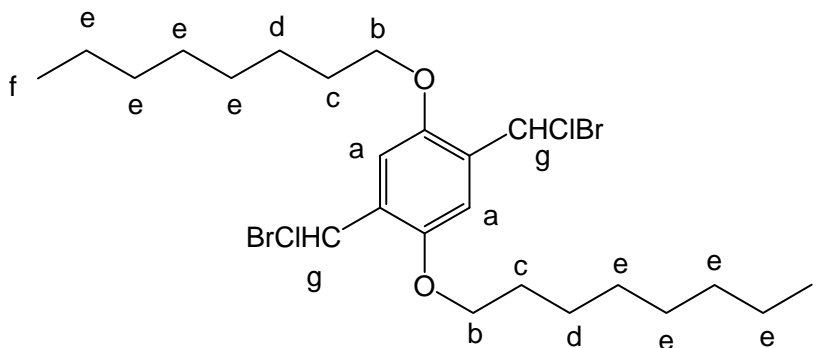


RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 0,89 (m, 6H, f); 1,31 (m, 16H, e); 1,47 (m, 4H, d); 1,79 (m, 4H, c); 3,98 (t, 6,2Hz 4H, b); 4,63 (s, 4H, g); 6,91 (s, 2H, a).

P.F.: 78° – 79° C (Lit.<sup>2</sup>: 80 °C).

5.3. Preparação de 2,5-bis(bromoclorometil)-1,4-bis(*n*-octilóxi)-benzeno (**13**).

Conforme o procedimento geral para dibromação, item 3.5, partindo-se de 2,5-bis(clorometil)-1,4-bis(*n*-octilóxi)-benzeno (**12**) (0,429 g, 1,000 mmol), obteve-se **13** (0,438 g, 0,748 mmol, 75 %) na forma de um sólido branco.



## PARTE EXPERIMENTAL

---

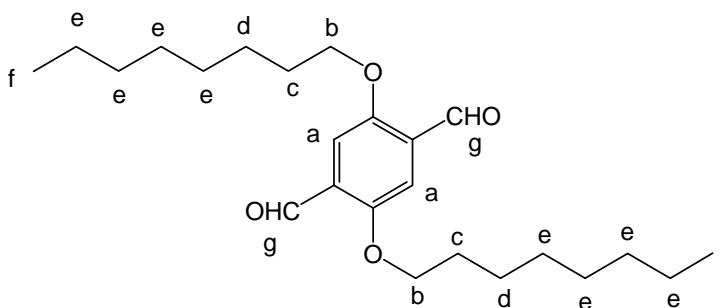
RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 0,90 (m, 6H, f); 1,32 (m, 16H, e); 1,50 (m, 4H, d); 1,83 (m, 4H, c); 4,07 (t, 6,2Hz 4H, b); 7,16 (s, 2H, g); 7,29 (m, 2H, a).

P.F.: 83° – 85° C.

Análise elementar calc.: C 48,92 %, H 6,50 %; obt.: C 48,94 %, H 5,76 %.

### 5.4. Preparação de 2,5-bis(*n*-octilóxi)benzeno-1,4-dialdeído (**9**).

Seguindo o procedimento geral descrito no item 3.6, partindo-se de 2,5-bis(bromoclorometil)-1,4-bis(*n*-octilóxi)benzeno (**13**) (2,790 mmol, 1,649 g), obteve-se **9** (2,678 mmol, 1,044 g, 96 %) na forma de um sólido amarelado.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 0,89 (m, 6H, f); 1,30 (m, 16H, e); 1,47 (m, 4H, d); 1,84 (m, 4H, c); 4,08 (t, 6,2Hz, 4H, b); 7,42 (s, 2H, a); 10,51 (s, 2H, g);

P.F.: 72° – 73° C (Lit. <sup>19</sup>: 75 °C).

### 5.5. Preparação de PFV-DOPPV-M<sup>16</sup>.

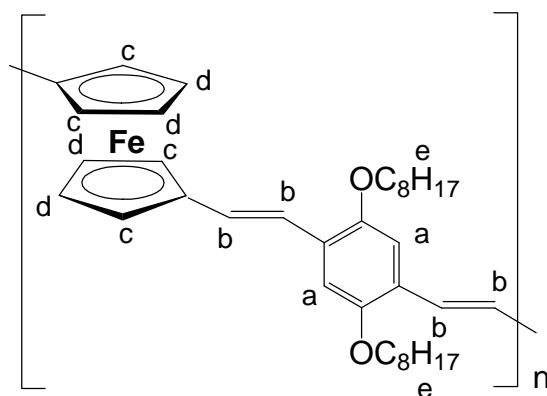
Em um balão de três bocas de 50 mL, dotado de condensador de refluxo, contendo pó de zinco (1,200 g, 18,77 mmol) em THF (20 mL), adicionou-se

---

<sup>19</sup> Star, A.; Stoddart, J. F. Dispersion and Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Hyperbranched Polymer. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7516 – 7520.

## PARTE EXPERIMENTAL

TiCl<sub>4</sub> (1,2 mL, 12 mmol) a -10 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Ao se formar uma coloração esverdeada, acrescentaram-se 1,1'-ferrocenodialdeído (**7**) (0,146 g, 0,605 mmol) e 2,5-bis(*n*-octilóxi)benzeno-1,4-dialdeído (**9**) (0,235 g, 0,602 mmol) em THF (14 mL). Essa mistura foi refluxada por 9 h e, depois de resfriada à temperatura ambiente, foi vertida sobre 40 mL de solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 10% e agitada por 30 min até a formação de um precipitado. Após filtração, obteve-se um sólido misturado com uma fina película de um filme de cor laranja. O sólido foi extraído com clorofórmio (300 mL) em Soxhlet por 24 h, resultando no **PFV-DOPPV-M** (0,317 g, 0,845 mmol, 70 %).



RMN de <sup>1</sup>H, δ (ppm): 0,88 (m, 7H, e); 1,29 (m, 16H, e); 1,72 (m, 4H, e); 4,05 (s, 8H, c, d, e); 7,52 (s, 6H, a,b); 6,71 (m, 1H, b); 9,75 (s, CHO terminal).

IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 3045 (ν<sub>C-H</sub> dos anéis aromáticos); 2926 e 2856 (ν<sub>C-H</sub> alifático); 1726 (ν<sub>C=O</sub> da carbonila do aldeído terminal); 1622 (ν<sub>C=C</sub> alif.); 1504 e 1468 (ν<sub>C-C</sub> do anel benzênico); 1443 e 1379 (ν<sub>C-C</sub> do anel ciclopentadienílico); 1201 (ν<sub>C-C</sub> do anel ciclopentadienílico); 1041 (δ<sub>C-H</sub> no plano dos anéis aromáticos); 954 (δ<sub>H-C=C-H</sub> - *trans*); 856 (δ<sub>H-C=C-H</sub> - *cis*); 827 (δ<sub>C-H</sub> fora do plano do anel benzênico); 815 (γ<sub>C-H</sub> fora do plano do anel ciclopentadienílico).

Raman: confirmação das configurações *cis* e *trans* dos grupos H-C=C-H evidenciadas<sup>20</sup> pelas bandas em 1313 cm<sup>-1</sup> e em 1242 cm<sup>-1</sup> respectivamente.

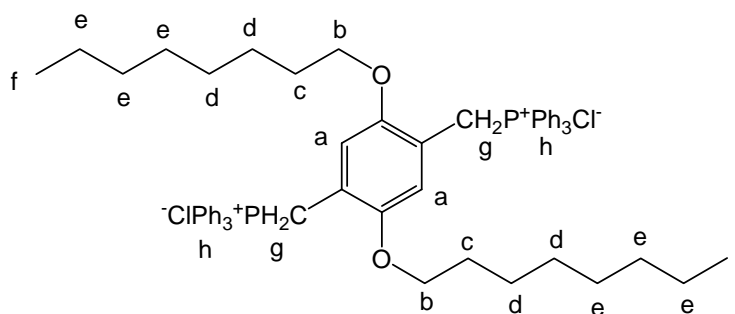
ICP-AES, % Fe = 6,3 %.

SEC:  $\overline{M}_w$  = 2440 D; Polidispersividade = 1,61.

## 6. Preparação de poli-[1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-2,5-bis(*n*-octilóxi)-*p*-fenilenovinileno] via Wittig - PFV-DOPPV-W

### 6.1. Preparação de dicloreto de 1,4-di(trifenilfosfiniometil)-2,5-bis(*n*-octilóxi)benzeno (14).

Seguindo-se o procedimento geral, item 3.3, partindo-se de 2,5-bis(bromoclorometil)-1,4-bis(*n*-octilóxi)benzeno (13) (4,9 g, 10 mmol), obteve-se 14 (7,9 g, 8,3 mmol, 83 %) como um pó fino branco.



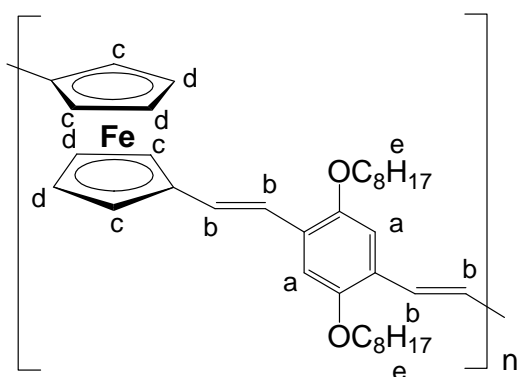
RMN de <sup>1</sup>H, δ (ppm): 0,89 (t, 6H, J = 6,4 Hz, f), 1,11-1,05 (m, 12H, e), 1,33-1,22 (m, 8H, d), 2,96 (t, J = 5,8 Hz, 4H, c), 5,37 (d, J = 12,6 Hz, 4H, g), 6,68 (s, 3H, h), 7,24 (m, 2H, a), 7,42-7,69 (m, 27H, h).

P.F.: 234,5 – 236,1 °C (Lit.<sup>2</sup>: >200 °C).

<sup>20</sup> Liao, L.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Pang, Y.; Poly[(2-alkoxy-5-methyl-1,3-phenylene vinylene)-alt-(phenylene vinylene)] Derivatives with Different Content of *cis*-and *trans*-Olefins: Effect of Olefin

## 6.2. Preparação de PFV-DOPPV-W.

Seguindo-se o procedimento geral de polimerização *via* Wittig, item 3.4, partindo-se de dicloreto de 1,4-di(trifenilfosfiniometil)-2,5-bis(*n*-octilóxi)benzeno (**14**) (0,956 g, 1,00 mmol) e 1,1'-ferrocenodialdeído (**7**) (0,244 g, 1,01 mmol), obteve-se o **PFV-DOPPV-W** (0,484 g, 0,852 mmol, 85 %) como um líquido muito viscoso vermelho escuro.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 0,89 (m, 6H, e), 1,30 - 1,77 (m, 26H, e), 3,72 - 4,57 (m, 10H, d, c, e), 6,79 - 7,04 (m, 2H, b), 7,47 - 7,72 (m, 4H, a, b), 9,92 (s, CHO terminal).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ): 3058 ( $\nu$  (estiramento)  $\text{C-H}$  anéis aromáticos e vinílico), 2922, 2848 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 1701 ( $\nu_{\text{C=O}}$  aldeído terminal), 1622 ( $\nu_{\text{C=C}}$  alifático), 1500, 1456 ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel benzênico), 1419 e 1373 ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel ciclopentadienílico e alifático), 1251 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  assimétrico), 1201, ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel ciclopentadienílico), 1026 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  simétrico), 964 ( $\delta$  (deformação)  $\text{HC=CH}$  *trans*), 823 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *cis*).

SEC:  $\overline{M}_n = 17337$  g/mol;  $\overline{M}_w = 18517$  g/mol;  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,07$ ;  $n = 33$ .

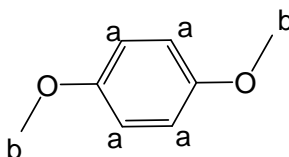
TGA/DSC: 235  $^{\circ}\text{C}$  (exo,  $\Delta m = -5$  %); 355  $^{\circ}\text{C}$  (exo,  $\Delta m = -8$  %); 522  $^{\circ}\text{C}$  (exo,  $\Delta m = -41$  %).  $T_g = 1$   $^{\circ}\text{C}$ .

## 7. Preparação de poli-(1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-2,5-dimetóxi-*p*-fenilenovinileno) **PFV-DMPPV**

---

### 7.1. Preparação de 1,4-dimetoxibenzeno.

Seguindo-se o procedimento geral de preparação de éteres, item 3.1, partindo-se de hidroquinona (**10**) (13,2 g, 120 mmol), obteve-se 1,4-dimetoxibenzeno (13,4 g, 97,4 mmol, 81 %) como um sólido branco cristalino.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 4,25 (s, 6H, b), 7,18 (s, 4H, a).

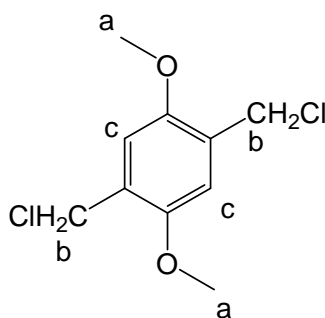
P.F: 54 – 55° C (Lit.<sup>21</sup>: 54 – 56 °C).

### 7.2. Preparação de 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxibenzeno.

Conforme o procedimento geral de clorometilação, item 3.2, partindo-se de 1,4-dimetoxibenzeno (2,75 g, 19,9 mmol), obteve-se 1,4-diclorometil-2,5-dimetoxibenzeno (2,91 g, 12,4 mmol, 62 %), na forma de um pó branco.

---

<sup>21</sup> Massah, A. R.; Mosharafian, M.; Momeni, A. R.; Aliyan, H.; Naghash, H. J.; Adibnejad, M.; Solvent-free Williamson synthesis. An efficient, simple, and convenient method for chemoselective etherification of phenols and bisphenols. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 1807 – 1815.

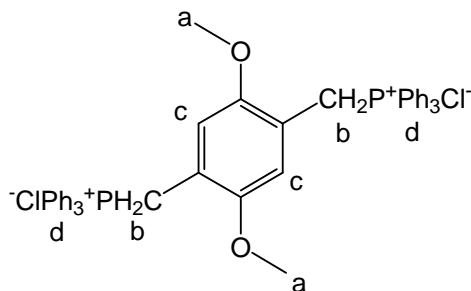


RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 3,86 (s, 6H, a), 4,64 (s, 4H, b), 6,93 (s, 2H, c).

P.F.: 163,5 – 164,8 °C (Lit.<sup>22</sup>: 164 – 165 °C).

### 7.3. Preparação de dicloreto de 1,4-di(trifenilfosfinometil)-2,5-dimetoxibenzeno (15).

Seguindo-se o procedimento geral de preparação de sais de fosfônio, item 3.3, partindo-se de 1,4-diclorometil-2,5-dimetoxibenzeno (2,35 g, 10,0 mmol), obteve-se **15** (6,84 g, 9,02 mmol, 90 %), na forma de pó fino branco.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 2,96 (s, 6H, a), 5,29 (d,  $J_{\text{P-H}} = 13,2$  Hz, 4 H, b), 6,95 (s, 2 H, c), 7,75-7,63 (m, 30 H, d).

P.F.: 270,8 – 274,1 °C (Lit.<sup>22</sup>: 271 – 275 °C).

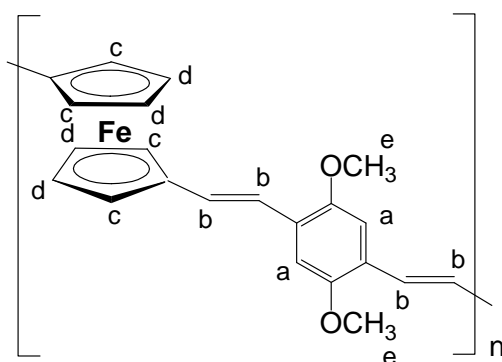
---

<sup>22</sup> Nakaya, T.; Imoto, M.; Plastic scintillators. II. Synthesis of some distyrylbenzene derivatives as wavelength shifters in plastic scintillators. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1966**, *39*, 1547 – 1551.



#### 7.4. Preparação de PFV-DMPPV.

Seguindo-se o procedimento geral de polimerização *via* Wittig, item 3.4, e partindo-se de dicloreto de 1,4-di(trifenilfosfiniometil)-2,5-dimetoxibenzeno (**15**) (0,766 g, 1,01 mmol) e de 1,1'-ferrocenodialdeído (**7**) (0,242 g, 1,00 mmol), obteve-se **PFV-DMPPV** (0,307 g, 0,893 mmol, 89 %), na forma de um sólido avermelhado.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 3,47 – 3,90 (m, 6H, e), 4,00 – 4,48 (m, 8H, c, d), 6,74 – 7,06 (m, 2H, b), 7,47 – 7,72 (m, 4H, a, b), 9,86 (s, CHO terminal).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3083 ( $\nu_{\text{C-H}}$  anéis aromáticos e vinílico), 2927, 2854 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 1726 ( $\nu_{\text{C=O}}$  aldeído terminal), 1610 ( $\nu_{\text{C=C}}$  alifático), 1502, 1467 ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel benzênico), 1413 e 1386 ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel ciclopentadienílico e alifático), 1234 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  assimétrico), 1205, ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel ciclopentadienílico), 1039 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  simétrico), 972 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *trans*), 856 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *cis*).

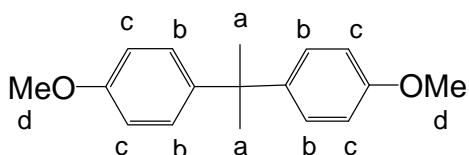
SEC:  $\bar{M}_n = 20600$  g/mol;  $\bar{M}_w = 24407$  g/mol;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,19$ ;  $n = 66$ .

TGA/DSC: 388 °C (exo,  $\Delta m = -5$  %); 630 °C (exo,  $\Delta m = -30$  %).  $T_g = 27$  °C.

## 8. Preparação de dicloreto de 2,2-bis(4-metóxi-3-(trifenilfosfiniometil)fenil)propano (16)

### 8.1. Preparação de 2,2-bis(4-metoxifenil)propano.

Seguindo-se o procedimento geral de preparação de éteres, item 3.1, e partindo-se de bisfenol-A (**BPA**) (27,4 g, 120 mmol), obteve-se 2,2-bis(4-metoxifenil)propano (26,1 g, 102 mmol, 85 %) na forma de cristais amarelados.

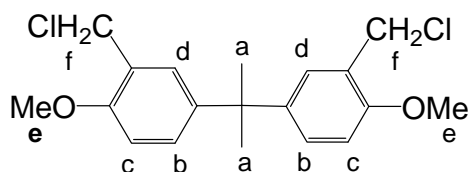


RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 1,69 (s, 6H, a), 3,82 (s, 6H, d), 6,86 (d,  $J = 8,9$  Hz, 4H, c), 7,20 (d,  $J = 8,9$  Hz, 4H, b).

P.F.: 60,5 -61,6  $^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>23</sup>: 59-61,5 $^\circ\text{C}$ ).

### 8.2. Preparação de 2,2-bis(3-clorometil-4-metoxifenil)propano.

Seguindo-se o procedimento geral de clorometilação, item 3.2, e partindo-se de 2,2-bis(4-metoxifenil)propano (5,12 g, 20,0 mmol), obteve-se 2,2-bis(3-clorometil-4-metoxifenil)propano (4,08 g, 11,6 mmol, 58 %) na forma de sólido branco.



<sup>23</sup> Yohe, G. R.; Vitcha, J. F.; Alkyl ethers of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane. I. Some dialkyl ethers. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57 2259 – 2260.

## PARTE EXPERIMENTAL

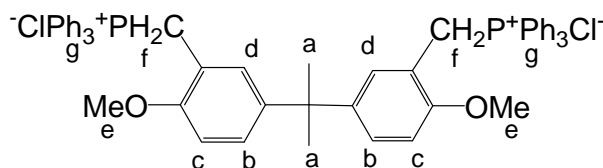
---

RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 1,64 (t, 6H, e), 3,84 (s, 6H, a), 4,61 (s, 4H, f), 6,78 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, c), 7,13 (dd,  $J = 2,4$  Hz,  $J = 8,7$  Hz, 2H, b), 7,21 (d,  $J = 2,6$  Hz, 2H, d).

P.F.: 95,5 – 97,9 °C (Lit.<sup>24</sup>: 97 – 99 °C).

### 8.3. Preparação de Dicloreto de 2,2-bis(4-metóxi-3-(trifenilfosfinometil)fenil)propano (16).

Seguindo-se o procedimento geral de preparação de sais de fosfônio, item 3.3, e partindo-se de 2,2-bis(3-clorometil-4-metoxifenil)propano (**14**) (3,53 g, 10,0 mmol), obteve-se **16** (6,33 g, 7,23 mmol, 72 %), na forma de pó branco e fino.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 1,25 (s, 6H, a), 3,23 (s, 6H, e), 5,16 (d,  $J_{\text{H-P}} = 14,4$  Hz, 4H, f), 6,52 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H, c), 7,06 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H, b), 7,28 (s, 2H, d), 7,59 – 7,78 (m, 30H, g).

$^{13}\text{C}$  RMN (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 28,3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 40,1$  Hz); 31,1; 44,2; 56,1; 116,1; 118,0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 86,3$  Hz); 122,8; 127,0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10,5$  Hz); 130,7; 132,9; 133,5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 8,1$  Hz); 134,4; 135,1; 158,5.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3056 ( $\nu_{\text{C-H}}$  anéis aromáticos), 2962, 2869, 2765 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 1506, 1473 ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel benzênico), 1436 e 1386 ( $\nu_{\text{C-C}}$  alifático), 1259 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  assimétrico), 1110 ( $\nu_{\text{P-C}}$ ), 1001 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  simétrico), 840, 748, 690 ( $\delta_{\text{H-C}}$  aromático), 512 ( $\nu_{\text{P-Cl}}$ ).

---

<sup>24</sup> Priddy, D. B.; Hennis, H. E.; Microbicidal chloromethyl bisphenol A ethers. U.S. pat. 3546299 (1970).

## PARTE EXPERIMENTAL

---

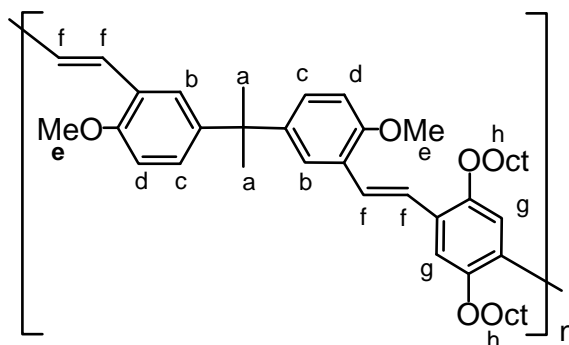
P.F.: 223,4 – 224,6 °C

Análise elementar  $C_{55}H_{52}Cl_2O_2P_2 \cdot H_2O$ : calc.: C = 72,28 %, H = 6,18 %; obt.: C = 72,04 %, H = 6,04 %.

### 9. Preparação de poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-[1,4-divinil-2,5-bis(*n*-octilóxi)]-benzeno] (**BPA-DOPPV**)

---

Seguindo-se o procedimento geral para polimerização *via* Wittig, item 3.4, e partindo-se de Dicloreto de 2,2-bis(4-metóxi-3-(trifenilfosfíniometil)fenil)propano (**16**) (0,876 g, 1,00 mmol) e 2,5-bis(*n*-octilóxi)benzeno-1,4-dialdeído (**9**) (0,388 g, 1,00 mmol), obteve-se **BPA-DOPPV** (0,282 g, 0,441 mmol, 44 %), na forma de sólido marrom.



RMN de  $^1H$ ,  $\delta$  (ppm): 0,88 (m, 6H, h), 1,25 (m, 16H, h), 1,40 – 1,67 (m, 14H, a, h), 2,13 (s, Ar-CH<sub>3</sub> terminal), 3,42 – 3,94 (m, 10H, e, h), 6,35 – 6,89 (m, 6H, b, c, d), 6,96 – 7,21 (m, 4H, f), 7,42 – 7,72 (m, 2H, g).

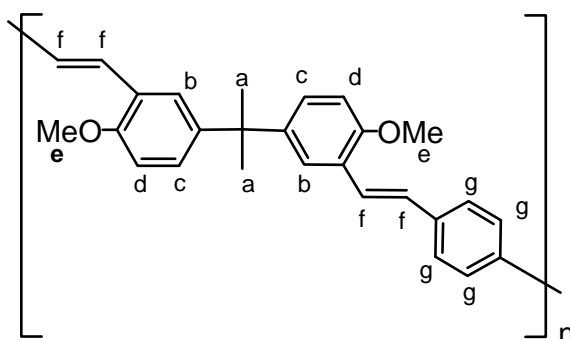
IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 3049 ( $\nu_{C-H}$  anéis aromáticos e vinílico), 2925, 2856 ( $\nu_{C-H}$  alifático), 1677 ( $\nu_{C=C}$  alifático), 1498, 1465 ( $\nu_{C-C}$  do anel benzênico), 1421 e 1382 ( $\nu_{C-C}$  alifático), 1251, 1199 ( $\nu_{C-O-C}$  assimétrico), 1031 ( $\nu_{C-O-C}$  simétrico), 976 ( $\delta_{HC=CH}$  *trans*), 874 ( $\delta_{HC=CH}$  *cis*).

SEC:  $\bar{M}_n = 11000$  g/mol;  $\bar{M}_w = 12000$  g/mol;  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,1$ ; n = 19.

TGA/DSC: 297 °C (exo,  $\Delta m = -5 \%$ ); 555 °C (exo,  $\Delta m = -61 \%$ ).  $T_g = 47 \text{ °C}$ .

## 10. Preparação de poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-1,4-divinil-benzeno] (**BPA-PPV**)

Seguindo-se o procedimento geral para polimerização *via* Wittig, item 3.4, partindo-se de Dicloreto de 2,2-bis(4-metóxi-3-(trifenilfosfiniometil)fenil)propano (**16**) (0,881 g, 1,00 mmol) e de *p*-tereftalaldeído (0,135 g, 1,00 mmol), obteve-se **BPA-PPV** (0,241 g, 0,663 mmol, 63 %) na forma de sólido alaranjado.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 1,42 – 1,65 (m, 6H, a), 2,11 (s, Ar-CH<sub>3</sub> terminal), 3,79 (s, 6H, e), 6,63 – 7,31 (m, 14H, b, c, d, f, g).

IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 2959 ( $\nu_{\text{C-H}}$  anéis aromáticos e vinílico), 2922, 2838 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 1600 ( $\nu_{\text{C=C}}$  alifático), 1495, 1460 ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel benzênico), 1247, 1179 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  assimétrico), 1027 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  simétrico), 964 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *trans*), 862 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *cis*).

SEC:  $\bar{M}_n = 15871 \text{ g/mol}$ ;  $\bar{M}_w = 17220 \text{ g/mol}$ ;  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,1$ ;  $n = 45$ .

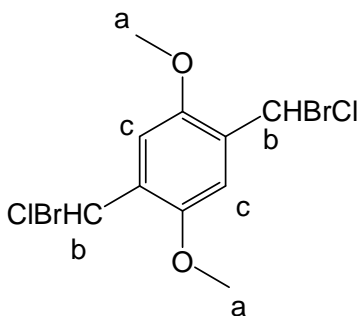
TGA/DSC: 317 °C (exo,  $\Delta m = -5 \%$ ); 598 °C (exo,  $\Delta m = -33 \%$ ), 800 °C (exo,  $\Delta m = -25 \%$ ).  $T_g = 97 \text{ °C}$ .

## 11. Preparação de poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-[1,4-divinil-2,5-(dimetóxi)]-benzeno] (BPA-DMPPV)

---

### 11.1. Preparação de 1,4-bis(bromoclorometil)-2,5-dimetoxibenzeno.

Seguindo-se o procedimento geral para dibromação, item 3.5, partindo-se de 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxibenzeno (0,228 g, 0,972 mmol), obteve-se 1,4-bis(bromoclorometil)-2,5-dimetoxibenzeno (0,299 g, 0,758 mmol, 78 %) na forma de sólido branco.

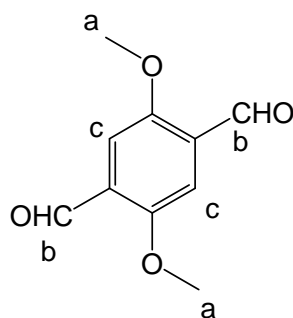


RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 3,93 (s, 6H, a); 7,17 (s, 2H, b); 7,39 (s, 2H, c).

P.F.: 111 - 112 °C (Lit.<sup>4</sup>: 112 - 114 °C).

### 11.2. Preparação de 2,5-dimetoxibenzeno-1,4-dialdeído.

Seguindo-se o procedimento geral, item 3.6, partindo-se de 1,4-bis(bromoclorometil)-2,5-dimetoxibenzeno (1,104 g, 2,796 mmol), obteve-se 2,5-dimetoxibenzeno-1,4-dialdeído (0,510 g, 2,628 mmol, 94 %) na forma de sólido branco cristalino.

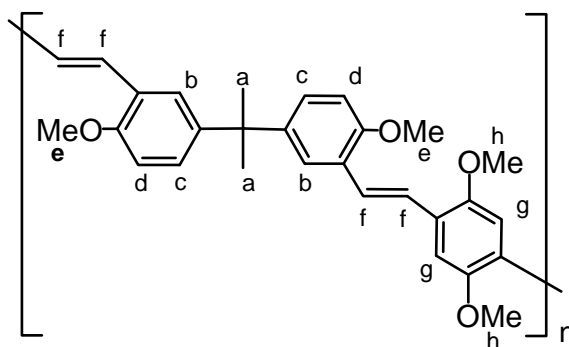


RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 4,30 (s, 6H,a); 7,73 (s, 2H,c); 10,79 (s, 2H,b).

P.F.: 204-206 °C (Lit.<sup>25</sup>: 206°C).

### 11.3. Preparação de BPA-DMPPV.

Seguindo-se o procedimento geral para polimerização *via* Wittig, item 3.4, empregando-se Dicloreto de 2,2-bis(4-metóxi-3-(trifenilfosfíniometil)fenil)propano (**16**) (0,855 g, 1,01 mmol) e 2,5-dimetoxibenzeno-1,4-dialdeído (0,194 g, 1,00 mmol), obteve-se **BPA-DMPPV**, (0,348 g, 0,788 mmol, 79 %), um sólido avermelhado.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 1,24 – 1,74 (m, 6H, a), 2,17 (s, Ar-CH<sub>3</sub> terminal), 3,29 – 3,96 (m, 12H, e, h), 6,55 – 7,72 (m, 12H, b, c, d, f, g).

<sup>25</sup> Wood, J. H.; Tung, C. C.; Perry, M. A.; Gibson, R. E.; Sommelet reaction in the synthesis of aromatic dialdehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2992 – 2993.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2960 ( $\nu_{\text{C-H}}$  anéis aromáticos e vinílico), 2832 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 1674 ( $\nu_{\text{C=C}}$  alifático), 1496, 1462 ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel benzênico), 1407 e 1363 ( $\nu_{\text{C-C}}$  alifático), 1251, 1208 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  assimétrico), 1036 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  simétrico), 964 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *trans*), 871 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *cis*).

SEC:  $\bar{M}_n = 27836$  g/mol;  $\bar{M}_w = 31331$  g/mol;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,1$ ;  $n = 80$ .

TGA/DSC: 242 °C (exo,  $\Delta m = -5$  %); 481 °C (exo,  $\Delta m = -38$  %); 800 °C (exo,  $\Delta m = -21$  %).  $T_g = 66$  °C.

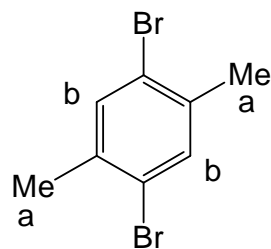
## 12. Preparação de poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-[1,4-divinil-2,5-(dibromo)]-benzeno] (BPA-DBPPV)

---

### 12.1. Preparação de 1,4-dibromo-2,5-dimetilbenzeno.

A um balão de três bocas de 25 mL, acoplado a um condensador de refluxo, tubo secante e funil de adição, introduziram-se 1,4-dimetilbenzeno (2,118 g, 19,98 mmol) e piridina (3 mL). Em seguida, adicionou-se lentamente  $\text{Br}_2$  (2,45 mL, 7,66 g, 47,8 mmol) através do funil de adição, à mistura reacional que foi mantida a 100 °C por 2 h. Ao fim da reação, a mistura foi vertida em água (20 mL) e extraída com diclorometano (3 x 15 mL). O extrato orgânico foi lavado com solução aquosa saturada de NaCl, seco com  $\text{MgSO}_4$  anidro e o solvente foi evaporado. O sólido resultante foi recristalizado de etanol, produzindo 1,4-dibromo-2,5-dimetilbenzeno (3,08 g, 11,6 mmol, 58 %), na forma de cristais brancos.



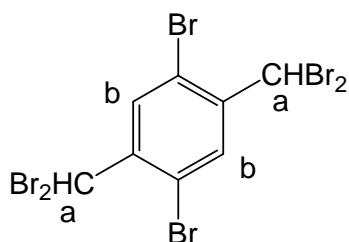


RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 2,34 (s, 6H, a); 7,37 (s, 2H, b).

P.F.: 71 – 73 °C (Lit.<sup>26</sup>: 72 – 74 °C).

### 12.2. Preparação de 1,4-dibromo-2,5-bis(dibromometil)benzeno.

Seguindo-se o procedimento geral para tetrabromação, item 3.5, e pregando-se 1,4-dibromo-2,5-dimetilbenzeno (0,272 g, 1,021 mmol), obteve-se 1,4-dibromo-2,5-bis(dibromometil)benzeno (0,497 g, 0,848 mmol, 83%), um sólido amarelado.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 6,93 (m, 2H, a); 8,13 (s, 2H, b).

P.F.: 157 – 159 °C (Lit.<sup>27</sup>: 160 – 162 °C).

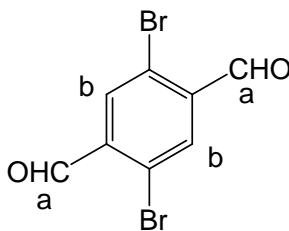
---

<sup>26</sup> Bonifacio, M. C.; Robertson, C. R.; Jung, J.-Y.; King, B. T.; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Ring-Closing Metathesis. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8522 – 8526.

<sup>27</sup> Ruggli, P.; Brandt, F.; Nitrogen heterocycles. LI. A new linear benzodipicolone, 2,6-dimethyl-1,5-anthrazoline (2,7-dimethylpyrido[2,3-g]quinoline). *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 274 – 291.

### 12.3. Preparação de 2,5-dibromobenzeno-1,4-dialdeído <sup>5</sup>.

Seguindo-se o procedimento geral descrito no item 3.6 e utilizando-se o 1,4-dibromo-2,5-bis(dibromometil)benzeno (1,642 g, 2,802 mmol), obteve-se 2,5-dibromobenzeno-1,4-dialdeído (0,514 g, 1,737 mmol, 62 %) na forma de cristais amarelados, após recristalização de clorofórmio.



RMN de <sup>1</sup>H, δ (ppm): 8,14 (s, 2H, b); 10,34 (s, 2H, a).

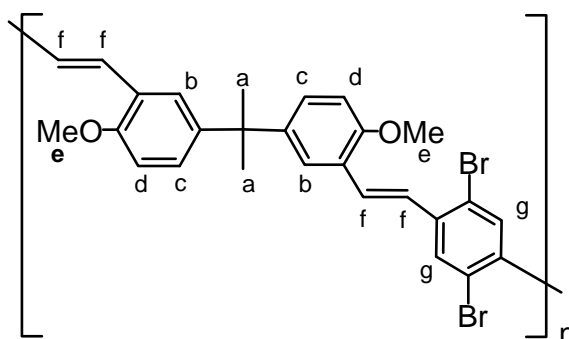
P.F.: 190 - 191 °C (Lit.<sup>28</sup>: 194 °C).

### 12.4. Preparação de BPA-DBPPV.

Seguindo-se o procedimento geral de polimerização *via* Wittig, item 3.4, partindo-se de Dicloreto de 2,2-bis(4-metóxi-3-(trifenilfosfoniometil)-fenil)propano (**16**) (0,882 g, 1,01 mmol) e de 2,5-dibromobenzeno-1,4-dialdeído (0,302 g, 1,02 mmol), obteve-se **BPA-DBPPV** (0,268 g, 0,495 mmol, 49 %), um sólido marrom.

---

<sup>28</sup> Xie, Z.; Yang, B.; Liu, L.; Li, M.; Lin, D.; Ma, Y.; Cheng, G.; Liu, S.; Experimental and theoretical studies of 2,5-diphenyl-1,4-distyrylbenzenes with all-cis- and all-trans double bonds: Chemical structure determination and optical properties. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 962 – 973.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 1,28 (s, 6H, a), 2,14 (s, Ar-CH<sub>3</sub> terminal), 3,79 (s, 6H, e), 6,47 – 7,36 (m, 12H, b, c, d, f, g).

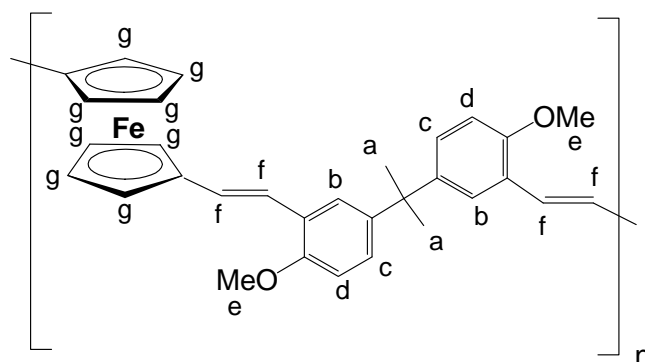
IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 2961 ( $\nu_{\text{C-H}}$  anéis aromáticos e vinílico), 2832 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 1623 ( $\nu_{\text{C=C}}$  alifático), 1495, 1460 ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel benzênico), 1442 e 1359 ( $\nu_{\text{C-C}}$  alifático), 1252, 1179 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  assimétrico), 1028 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  simétrico), 967 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *trans*), 896 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *cis*) 589 ( $\delta_{\text{C-Br}}$ ).

SEC:  $\bar{M}_n = 13837$  g/mol;  $\bar{M}_w = 17361$  g/mol;  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,3$ ;  $n = 17$ .

TGA/DSC: 172 °C (exo,  $\Delta m = -5$  %); 507 °C (exo,  $\Delta m = -55$  %). 800 °C (exo,  $\Delta m = -13$  %).  $T_g = 75$  °C.

### 13. Preparação de poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-1,1'-divinilferroceno] (**BPA-PFV**)

Seguindo-se o procedimento geral para polimerização *via* Wittig, item 3.4, empregando-se Dicloreto de 2,2-bis(4-metóxi-3-(trifenilfosfiniometil)fenil)propano (**16**) (0,876 g, 1,00 mmol) e 1,1'-ferrocenodialdeído (**7**) (0,242 g, 1,00 mmol), obteve-se **BPA-PFV** (0,245 g, 0,475 mmol, 64 %), na forma de um sólido escuro.



RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 1,71 (m, 6H, a), 2,16 (s, Ar-CH<sub>3</sub> terminal), 3,46 – 3,85 (m, 6H, e), 4,22 – 4,74 (m, 8H, g), 6,77 – 7,06 (m, 4H, f), 7,50 – 7,68 (m, 6H, b, c, d), 9,90 (s, CHO terminal).

IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 3024 ( $\nu_{\text{C-H}}$  anéis aromáticos e vinílico), 2958, 2929, 2867 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 1714 ( $\nu_{\text{C=O}}$  aldeído terminal), 1606 ( $\nu_{\text{C=C}}$  alifático), 1499, 1460 ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel benzênico), 1382 e 1359 ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel ciclopentadienílico e alifático), 1297 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  assimétrico), 1251, ( $\nu_{\text{C-C}}$  do anel ciclopentadienílico), 1028 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  simétrico), 968 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *trans*), 895 ( $\delta_{\text{HC=CH}}$  *cis*).

SEC:  $\bar{M}_n = 9828$  g/mol;  $\bar{M}_w = 13568$  g/mol;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,38$ ;  $n = 28$ .

TGA/DSC: 233 °C (exo,  $\Delta m = -5$  %); 314 °C (endo,  $\Delta m = -22$  %); 486 °C (exo,  $\Delta m = -16$  %); 649 °C (exo,  $\Delta m = -8$  %).  $T_g = 68$  °C.

## 14. Experimentos de voltametria cíclica com os polímeros

O procedimento para esse experimento envolveu, inicialmente, a preparação do eletrodo de trabalho. Sobre um eletrodo comercial de carbono vítreo ou ouro foi feita a deposição do polímero a ser estudado por meio do método de *casting*, que consiste na distribuição homogênea de uma quantidade conhecida de solução polimérica e posterior evaporação do solvente. Após a deposição do filme polimérico, a área coberta do eletrodo (uma circunferência

de 1 mm de diâmetro) foi mergulhada na solução eletrolítica e os contatos ligados.

O experimento de voltametria foi feito em uma célula eletroquímica não dividida, utilizando como eletrólito uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de LiOCl<sub>4</sub> em acetonitrila, um fio de prata como eletrodo de referência, contra-eletrodo de carbono e o eletrodo preparado acima.

## 15. Medidas elétricas **PFV-DOPPV-M**\*

---

### 15.1. Medidas de corrente X potencial com **PFV-DOPPV-M**.

Para as medidas de corrente *versus* tensão foram preparadas, ao todo, nove amostras, sendo que em cada amostra havia, em média, oito dispositivos. As quatro primeiras amostras foram feitas em geometria vertical, ou seja, o filme de **PFV-DOPPV-M**, foi depositado por *spin coating* sobre Au (3 amostras) ou FTO (1 amostra), utilizando 100 µL de uma solução de 8 mg/mL em diclorometano. As velocidades de rotação foram variadas (250, 300 e 400 rpm) para que os filmes possuíssem espessuras diferentes. Em seguida, contatos de Al foram depositados sobre o filme a fim de definir a área ativa dos dispositivos, a qual, em média, era de 1 mm<sup>2</sup>. Esses dispositivos foram submetidos à varredura de tensão entre -1 e 1 V, tendo um resistor de 1 MΩ em série no circuito.

Devido à grande resistência elétrica apresentada pelos filmes formados, foi feita uma tentativa de diminuir essa resistência, adicionando ácido canforsulfônico (ACS) à solução do polímero, numa proporção de 1:2 de ACS para **PFV-DOPPV-M**. Essa solução do polímero dopado com ACS foi feita com concentração de 8 mg/mL de **PFV-DOPPV-M**. Duas amostras foram

---

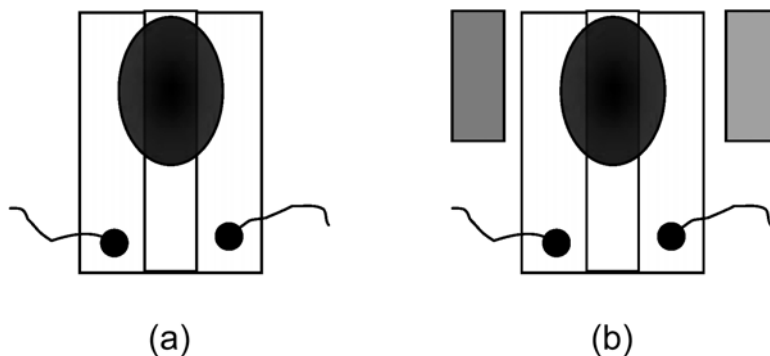
\* Em colaboração com Prof. Ivo Hümmelgen – UFPR.

preparadas em geometria vertical com estrutura Al / **PFV-DOPPV-M** /Au. Duas velocidades de rotação, 250 e 300 rpm, foram utilizadas para obter filmes de espessuras diferentes. Numa tentativa de aumentar a espessura dos filmes e evitar curto-circuitos, a quantidade de solução usada foi maior, isto é, 150  $\mu$ l.

### 15.2. Medidas de corrente x tempo com PFV-DOPPV-M.

As medidas de variação de corrente no tempo foram realizadas em filmes depositados por *casting* sobre FTO corroído, como mostra o Esquema VII - 1.

A amostra foi ligada a uma fonte de tensão e a um pico-amperímetro, utilizado para monitorar a corrente. Uma diferença de potencial constante de 100 V, porque a resistência da amostra era muito grande, foi aplicada entre os eletrodos para gerar uma corrente. Essa amostra era colocada entre os pólos de um ímã (50 mT) e a variação da intensidade de corrente foi registrada em função do tempo por um programa em LABVIEW<sup>®</sup> desenvolvido pelo grupo do Prof. Ivo A. Hümmelgen (IF, UFPR).



**Esquema VII - 1. Desenho esquemático da geometria das amostras para realização de medidas de  $I \times t$  (a) e amostra colocada sob campo magnético (b).**

Assim, os experimentos foram feitos, verificando a variação da corrente a partir da variação do campo magnético sobre o sistema durante a aplicação de uma diferença de potencial constante. A Figura IV - 12 mostra dois gráficos relativos à mesma medida, como pode ser observado pela escala de tempo,

sendo o gráfico a (Figura IV – 12 a) a continuação do b (Figura IV – 12 b). A amostra foi inicialmente submetida à aplicação de uma diferença de potencial negativa e o ímã foi colocado e retirado enquanto a diferença de potencial (ddp) ainda estava aplicada, Figura IV – 12 a. Essa seqüência foi feita mais uma vez para verificar a possibilidade de ser algum artefato de medida, como indicado por setas na figura. Após a ddp negativa ter sido desligada, a corrente foi registrada por alguns minutos sem ddp e sem campo magnético aplicados, a fim de deixar o sistema relaxar. Em seguida, uma ddp positiva foi aplicada e o ímã foi inserido e retirado por três vezes (flechas vermelhas na Figura IV – 12 b) antes de zerar a ddp (flechas verdes na Figura IV – 12 b).

## 16. Amostras para microscopia óptica de **PFV-DOPPV-M** e **PFV-DOPPV-W**<sup>\*</sup>

---

Para o **PFV-DOPPV-M**, as microscopias e demais ampliações foram feitas com filmes produzidos por *spin coating* a partir de 80 µL de solução do polímero em diclorometano com concentração de 8 mg/mL, sobre lâmina de vidro (Figura IV – 13 e 14).

As microscopias do **PFV-DOPPV-W** foram feitas com filmes produzidos por *spin coating* a partir de 80 µL de solução de polímero em diclorometano com concentração de 5 mg/mL, sobre alumínio (Figura IV – 21 e 23) e estanho (Figura IV – 22 e 24). Estes materiais foram utilizados para melhor contraste.

---

\* Colaboração com Prof. Ivo Hümmelgen – UFPR.

## **CAPÍTULO VIII**

---

# **PARTE EXPERIMENTAL**

## **Aplicações**



## 1. Instrumentos e condições utilizados

---

### 1.1. Deposição de materiais para construção de dispositivos.

Para a construção dos dispositivos metal/polímero/metal foi utilizada uma evaporadora de metais Siemens, operando com vácuo de  $5 \times 10^{-5}$  Torr. Para a deposição dos filmes poliméricos utilizou-se um *spin coater* Chemat Technology modelo KW – 4a.

### 1.2. Aparelho para medidas elétricas, magnéticas e obtenção de espectros de eletroluminescência com a variação do campo magnético.

Para as medidas elétricas foram empregados um multímetro Keithley modelo 196 e uma fonte programável, o campo foi aplicado por um magneto com campo variável de 0 a 370 mT e os espectros foram adquiridos por um fluorímetro SPEX-FLUOROLOG 1681 com fotomultiplicadora refrigerada. Todos esses componentes eram controlados por computadores PC (Pentium IV).

### 1.3. Potenciometrias.

A potenciometria para testes dos eletrodos de ORP foi feita com o auxílio do Multímetro 3478-A Hewlett Parckard.

## 2. Eletrodo de ORP<sup>\*</sup>

---

### 2.1. Preparação do eletrodo.

O polímero foi depositado por *casting*, a partir de uma solução de 10 mg de **PFV-DMPPV** em 1 mL de diclorometano, sendo aplicados 50 µL sobre o eletrodo de platina. A superfície do eletrodo foi analisada por microscopia óptica, antes e após a aplicação do polímero, verificando a formação da fina camada polimérica gerando o novo eletrodo de ORP.

### 2.2. Testes do eletrodo de ORP em soluções padrão e medidas de ORP em águas contendo cloro livre.

Foram feitas medidas-teste de ORP com os eletrodos de platina com e sem revestimento, utilizando o método de potenciometria. Para os testes iniciais de funcionamento do eletrodo de ORP, empregaram-se soluções padrão de Light e de quinidrona<sup>1</sup>. A solução de Light (FF) é baseada no par redox  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  e é estável por vários meses. Foi preparada por meio da dissolução de 3,921 g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  e de 4,822 g de  $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  em 5,62 mL de  $H_2SO_4$  1 M em 100 mL de  $H_2O$  (ORP padrão = 463 mV). As soluções de quinidrona saturada em tampões de pH 4,0 (Q4) e pH 7,0 (Q7), foram preparadas por meio da simples saturação dos tampões fosfato com quinidrona.

Após testes com soluções padrão, foram feitas diversas medidas de ORP com ambos os eletrodos em diferentes concentrações de cloro livre, na faixa de 0 a 20 ppm, em soluções tampão (pH 7,8), garantindo a manutenção da concentração de cloro livre nessas condições.

---

\* Colaboração com Prof. Lucio Angnes – IQ-USP.

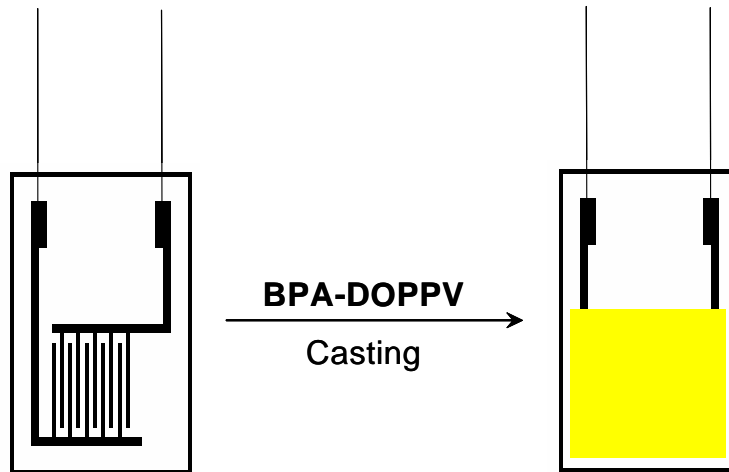
<sup>1</sup> Lee, J-H.; Jang, A.; Bhadri, P. R.; Myers, R. R.; Timmons, W.; Beyette Jr., F. R.; Bishop, P. L.; Papautsky, I.; Fabrication of microelectrode arrays for in situ sensing of oxidation reduction potentials. *Sens. Act. B* **2006**, *115*, 220 – 226.

### 3. Sensores de gases

---

#### 3.1. Preparação do sensor.

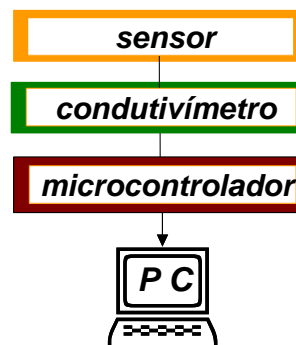
O sensor foi preparado por *casting* de um filme fino de **BPA-DOPPV** dopado com 10% de ácido canforsulfônico (ACS) (9 mg de **BPA-DOPPV** e 1 mg de ACS em 2 mL de clorofórmio) sobre uma superfície de 1 X 1 cm<sup>2</sup> com eletrodos interdigitados com distância de 0,1 mm (Esquema VIII - 1).



Esquema VIII - 1. Preparação do sensor.

### 3.2. Aquisição dos dados.

Os sinais gerados pelo sensor durante a aquisição dos dados foram lidos por um condutivímetro<sup>2</sup>, digitalizados e transmitidos a um PC por meio de um circuito microcontrolado (Esquema VIII - 2). As informações recebidas pelo PC foram organizadas por um software de aquisição de dados em um arquivo de texto (.txt), gerando uma base de dados para o reconhecimento de padrões (Esquema VIII.2).



**Esquema VIII - 2. Esquema de aquisição dos dados.**

### 3.3. Análise de diferentes tipos de queijos.

A análise de queijos foi feita com a exposição do sensor a diferentes tipos de queijos contidos em recipientes fechados: muçarela, queijo fresco, gruyère, parmesão e gouda. O tempo de exposição foi de 45 segundos seguido por um período de recuperação de igual duração (em ar puro). O teste foi repetido seis vezes, sendo os dados experimentais gravados em um PC que monitorou as mudanças na condutividade durante os experimentos (Figura V –11).

A partir desses gráficos, foram obtidos os respectivos valores de resposta relativa ( $R_a$ ), intervalo de tempo para alcançar  $R_4$  ( $T_1$ ) e intervalo de tempo para alcançar  $R_5$  ( $T_2$ ). Estes parâmetros foram calculados conforme apresentado na Figura VIII – 1 para os 6 experimentos feitos com os 5 queijos.

---

<sup>2</sup> Rocha, R. T.; Gutz, I. G. R.; Do Lago, C. L.; A Low-Cost and High-Performance Conductivity Meter. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 572 – 574.

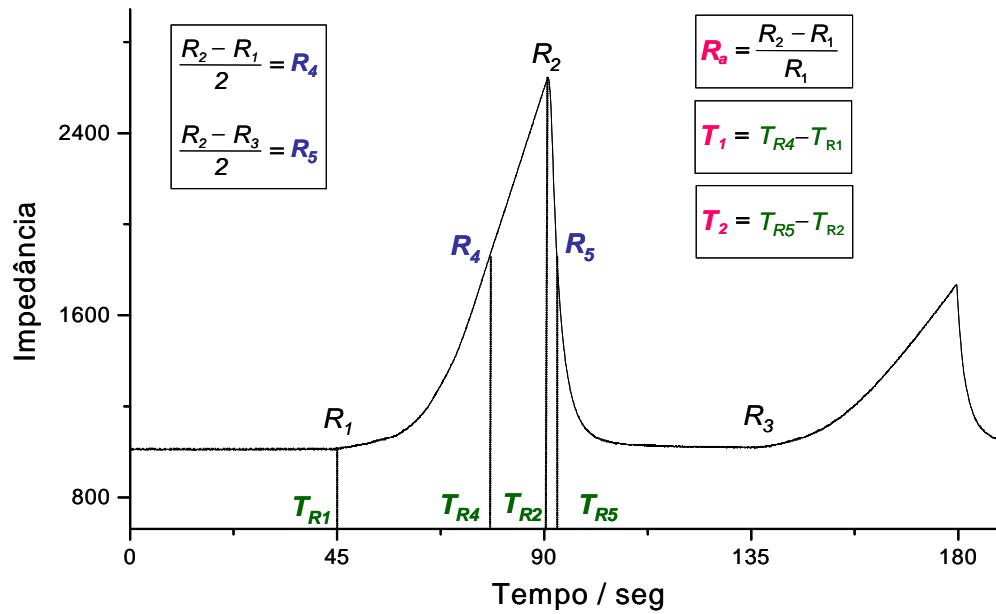


Figura VIII – 1. Determinação dos parâmetros para aplicação no gráfico 3D.

Os dados obtidos foram plotados em um gráfico 3D (Figura V – 12) em relação aos seguintes parâmetros: resposta relativa ( $R_a$ ), intervalo de tempo para alcançar meio  $R_a$  ( $T_1$ ) e intervalo de tempo para alcançar meia recuperação ( $T_2$ ).

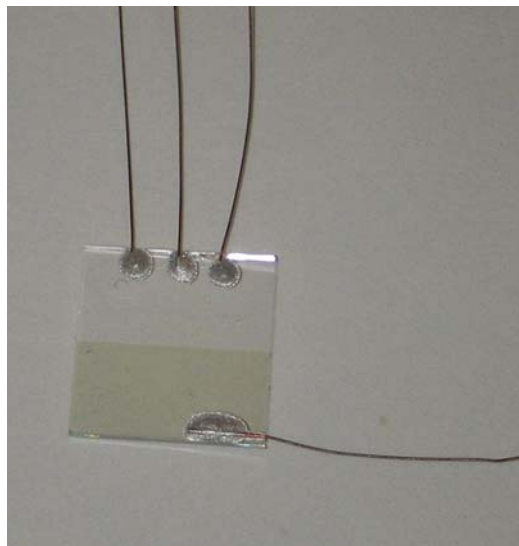
## 4. Dispositivo emissor de luz e magnetorresistivo preparado com BPA-PPV\*.

---

### 4.1. Preparação de lâminas com ITO.

Essas lâminas já vêm com metade de sua superfície coberta de ITO e metade sem (dimensão de 1 x 1 cm). Inicialmente foi feita a preparação das lâminas de vidro com ITO por meio de sua limpeza com clorofórmio e depois com acetona (ambos durante 45 minutos em sonicador). Em seguida, foram secas em autoclave a 100°C.

Após a limpeza, quatro contatos foram feitos na placa, um sobre o ITO e três sobre a parte sem ITO por meio da conexão de fios de ouro ao vidro com resina epóxi condutiva (contendo prata). Na Figura VIII - 2 é possível observar os contatos e verificar uma diferença entre as cores da lâmina de vidro, sendo a parte escura a parte com ITO.



**Figura VIII - 2. Lâmina de vidro com ITO e os contatos elétricos.**

---

\* Estudo feito na Universidade do Tennessee com a colaboração do Prof. Dr. Bin Hu e do aluno de doutorado Liang Yan.

### 4.2. Preparação de dispositivos sanduíche ITO / BPA-PPV / Al.

Dispositivos ITO / **BPA-PPV** / Al foram preparados pela deposição de **BPA-PPV** (100  $\mu\text{L}$  de uma solução 18  $\text{mg mL}^{-1}$  de **BPA-PPV** em clorofórmio) por *spin-coating* sobre o vidro com ITO e os contatos já secos. E seguida, uma camada de alumínio foi depositada sobre a fina camada polimérica e os contatos, empregando uma máscara. Dessa forma, foram feitos três dispositivos por lâmina de vidro (Figura VIII - 3). Todas as medidas com esses dispositivos foram conduzidas sob nitrogênio líquido. Os dispositivos foram mantidos sob vácuo quando fora de uso.

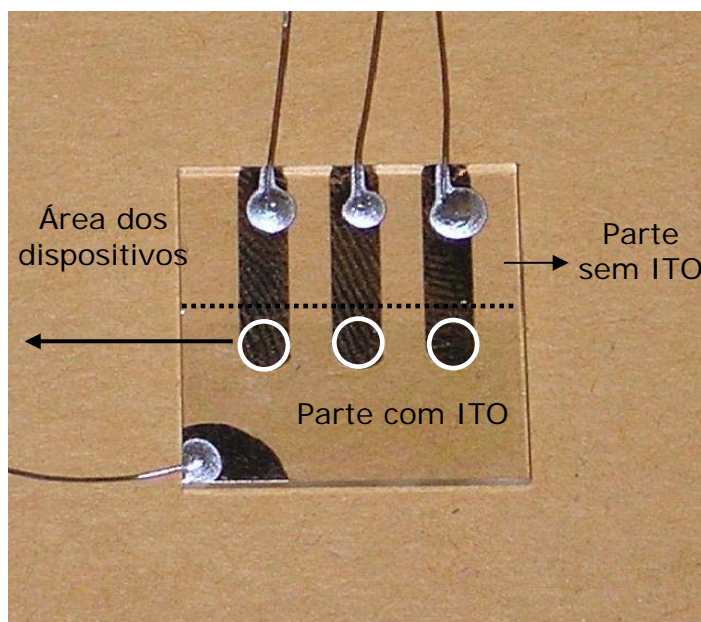


Figura VIII - 3. Dispositivos preparados para medidas.

### 4.3. Testes do dispositivo.

Curvas de corrente vs. potencial do dispositivo ITO / **BPA-PPV** / Al foram obtidas na ausência e na presença de campo magnético variável (de 0 a 327 mT), mantendo o potencial constante (16 V) e observando a variação da corrente. A diferença relativa entre essas curvas permitiu a obtenção do gráfico de magnetorresistência vs. campo magnético.

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Esses experimentos foram feitos nos sentidos direto e inverso resultando no gráfico da Figura V – 18. Espectros de eletroluminescência foram obtidos na presença e ausência de campo magnético não havendo diferenças geradas pelo campo, porém a dependência do sentido da polarização (direto e inverso) foi verificada (Figura V – 13).



APÊNDICE I

---

REFERÊNCIAS

## Capítulo I

1. Manners, I.; Putting Metals into Polymers. *Science* **2001**, *294*, 1664 – 1666. (b) Abd-El-Aziz, A. S.; Organometallic Polymers of the Transition Metals. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 995 – 1031.
2. Hudson, R. D. A.; Ferrocene polymers: current architectures, syntheses and utility. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637–639*, 47–69
3. Takabashi, S.; Takai, Y.; Morimoto, H.; Sonogashira, K.; Liquid crystals formed by transition metal–poly(yne) polymers: a relation between magnetic anisotropy and polymer structure. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 3 – 5.
4. Frazier, C.C.; Guha, S.; Chen, W.P.; Cockerham, M.P.; Porter, P.L.; Chauchard, E.A.; Lee, C. H.; Third-order optical non-linearity in metal-containing organic polymers. *Polymer* **1987**, *28*, 553 – 555.
5. Matsuura, Y.; Matsukawa, K.; Electronic structures of ferrocene-containing polymers. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 321 – 325.
6. Pertsev, N. A.; Zembilgotov, A. G.; Cooperative Chain Rotations as a Mechanism of the  $\alpha$ - $\delta$ -Phase Transition in Poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules* **1994**, *27*, 6936 – 6941.
7. Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Sargent, E. H., Manners, I.; Photoconductivity in Donor-Acceptor Polyferrocenylsilane-Fullerene Composite Films. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5770 – 5773.
8. (a) Koga, Y.; Ueno, K.; Matsubara, K.; New Preparative Procedure for Photoluminescent Metallopolymers Having a Biphenyl-2,20-diyl Iridium(III) Unit Bound to a Phosphine Copolymer Ligand. *J. Polym. Sci. A* **2006**, *44*, 4204 – 4213. (b) Dennany, L.; Hogan, C. F.; Keyes, T. E.; Forster, R. J.; Effect of Surface Immobilization on the Electrochemiluminescence of Ruthenium-Containing Metallopolymers. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 1412 – 1417.
9. Clendenning, S. B.; Fournier-Bidoz, S.; Pietrangelo, A.; Yang, G.; Han, S.; Brodersen, P. M.; Yip, C. M.; Lu, Z.-H.; Ozin, G. A.; Manners, I.; Ordered 2D arrays of ferromagnetic Fe/Co nanoparticle rings from a

## REFERÊNCIAS

---

- highly metallized metallopolymer precursor. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1686 – 1690.
10. (a) Penza, M.; Cassano, G.; Sergi, A.; Lo Sterzo, C. & Russo, M. V.; SAW chemical sensing using poly-ynes and organometallic polymer films. *Sens. Act. B* **2001**, *B81*, 88 – 98. (b) Caliendo, C.; Verona, E.; D'Amico, A.; Furlani, A.; Infante, G. & Russo, M. V.; Organometallic polymer membrane for gas detection applied to a surface acoustic wave sensor. *Sens. Act. B* **1995**, *24 – 25*, 670 – 672.
11. (a) Federman Neto, A.; Borges, A. D. L.; Miller, J.; Darin, V. A.; Improvements in the Preparation of Cyclopentadienyl Thallium and Methylcyclopentadienylthallium and in Their Use in Organometallic Chemistry. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1997**, *27*, 1299 – 1314. (b) Guillaneaux, D.; Kagan, H. B.; High Yield Synthesis of Monosubstituted Ferrocenes. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502 – 2505. (c) Goto, M.; Yamazaki, Y.; Honda, K.; Masaki, A.; Identification of the Absolute Configuration of 1-[4-(Nitrophenylthio)ethyl]ferrocene, - ruthenocene, and -osmocene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1305 – 1308. (d) Schumann, H.; Sühring, K.; Weimann, R.; Hochsubstituierte decabenzylmetallocene: Synthese und strukturaufklärung von deca(4-acetylbenzyl)ferrocen  $\text{Fe}[\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_5]_2$ . *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, C5 – C8.
12. Hisatome, M.; Watanabe, J.; Yamakawa, K.; Kozawa, K.; Uchida, T.; Synthesis and Molecular Structure of [4][3<sub>4</sub>](1,2,3,4,5)Ferrocenophane. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 635 – 644.
13. (a) Kealy, T. J.; Pauson, P. L.; A new type of organo-iron compound. *Nature* **1951**, *168*, 1039 – 1040. (b) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B.; The structure of iron biscyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125 – 2126. (c) Woodward, R. B.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; A new aromatic system. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458 – 3459.
14. (a) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; The heat of formation of ferrocene. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5764 – 5767. (b) Eiland, P. F.; Pepinsky, R.; X-ray examination of iron biscyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4971 – 4972. (c) Kaplan, L.; Kester, W. L.; Katz, J. J.; Some properties of iron biscyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5531 – 5532. (d) Lippincott, E. R.; Nelson, R. D.; The vibrational spectra and structure of ferrocene and ruthenocene. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1307 – 1308.
15. Pauson, P. L.; Nobel prizes. Recognition for organometallic chemistry. *Nature* **1973**, *246*, 3.

## REFERÊNCIAS

---

16. Bochmann, M. - "Organometallics 2: Complexes with transition metal – carbon  $\pi$ -bonds (Oxford Chemistry Primers 13)", Oxford University Press, Oxford (1996).
17. (a) Fröhlich, R. F. G.; Zabelinskaja-Mackova, A. A.; Fechter, M. H.; Griengl, H.; Novel access to chiral 1,1'-disubstituted ferrocene derivatives via double stereoselective cyanohydrin synthesis exploiting the hydroxynitrile lyase from *Hevea brasiliensis*. *Tetrahedron: Asymm*, **2003**, *14*, 355 – 362. (b) Carroll, M. A.; Widdowson, D. A.; Williams, D. J.; A Short Efficient Route to CSymmetric 1,1',2,2'-Tetrasubstituted Ferrocenes. *SYNLETT*, **1994**, 1025 – 1026.
18. Knapp, R.; Rehahn, M.; Palladium-catalyzed arylation of ferrocene derivatives: a convenient high yield route to 1,1'-bis(halophenyl)ferrocenes. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 235 – 240.
19. Carlström, A.; Frejd, T.; Synthesis of 1,1'-bis(2-amino-2-carboxyethyl)ferrocene [1,1'-ferrocenyl bis(alanine)]. *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 4175 – 4180.
20. Reeves, P. C.; Carboxylation of aromatic compounds: ferrocenecarboxylic acid. *Org. Synth.* **1997**, *57*, 28.
21. Rosenblum, M.; Howells, W.G.; Banerjee, A. K.; Bennett, C.; The Structure and Chemistry of Ferrocene. VI. Mechanism of the Arylation Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2726 – 2732.
22. Gates, D. P.; Inorganic and organometallic polymers. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2005**, *101*, 452–471.
23. Jaffe, H. H. The electronic structure of ferrocene. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 156 – 157.
24. Kratochvil, B.; Quirk, P. F.; Ferrocene as a primary standard for óxidation-reduction titrations in acetonitrile. *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 492-5.
25. Bradley, C. A.; Flores-Torres, S.; Lobkovsky, E.; Abrun, H. D.; Chirik, P. J.; Synthesis and Characterization of Zirconium and Iron Complexes Containing Substituted Indenyl Ligands: Evaluation of Steric and Electronic Parameters. *Organometallics* **2004**, *23*, 5332 – 5346.
26. (a) Chen, T.; Wang, L.; Jiang, G.; Wang, J.; Wang, X.; Zhou, J.; Wang, W.; Self-assembly of poly(ferrocenyldimethylsilane)- poly(benzyl ether) linear-dendritic organometallic polymer. *Eur. Pol. J.* **2006**, *42*, 687–693. (b) Wang, X. Arsenault, A.; Ozin, G. A.; Winnik, M. A.; Manners, I.; Shell Cross-Linked Cylinders of Polyisoprene- b-ferrocenyldimethylsilane: Formation of Magnetic Ceramic Replicas and Microfluidic Channel Alignment and Patterning. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12686 – 12687.

## REFERÊNCIAS

---

27. Arimoto, F. S.; Haven, A. C.. Derivatives of dicyclopentadienyliiron. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295 – 6297.
28. Vishnyakova, T. P.; Golubeva, I. A.; Paushkin, Ya. M.; Synthesis and study of poly(ferrocenylnitrile). *Vysokomolekulyarnye Soedineniya* **1965**, *7*, 713 – 716 (CA 63:46660).
29. Paushkin, Ya. M.; Vishnyakova, T. P.; Machus, F. F.; Sokolinskaya, F. A.; Golubeva, I. A; Synthesis of new ferrocene-containing polymers. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1969**, *16*, 4297 – 4310 (CA 71:22390).
30. (a) Korshak, V. V.; Sosin, S. L.; Alekseeva, V. P.; Preparation of new types of linear polymers by poly-recombination reaction. *Proc. Acad. Sci. USSR* **1960**, *132*, 360 – 363 (CA 54:110312). (b) Mesmeyanov, A.N.; Korshak, V.V.; Voevodskii, V. V.; Kochetkova, N. S.; Sosin, S. L.; Materikova, R. B.; Bolinikova, T. N.; Chibrikin, V. M.; Bazhin, N. M.; Synthesis and some opticomagnetic properties of polyferrocenes. *Proc. Acad. Sci. USSR* **1961**, *132*, 1370 – 1373 (CA 55:112054).
31. (a) Simionescu, C.; Lixandru, T.; Tataru, L.; Mazilu, I.; Cocirla, I.; Ferrocene polymers. Synthesis and thermal polymerization of  $\alpha$ -chloro- $\beta$ -formyl-p-ferrocenylstyrene. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 219 – 226. (b) Simionescu, C.; Lixandru, T.; Tataru, L.; Mazilu, I.; Ferrocene polymers The polycondensation of p-ferrocenylacetophenone. *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *73*, 375 – 382.
32. (a) Simionescu, C.; Lixandru, T.; Tataru, L.; Mazilu, I.; Ferrocene polymers. Synthesis and polymerization of p-ferrocenylphenylacetylene. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 23 – 28. (b) Omori, M.; Kurono, M.; Yajima, S.; Syntheses and properties of crosslinked ferrocene polymers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 1291 – 1295.
33. Neuse, E. W.; Bednarik L.; The Organolithium Organohalide Coupling Reaction as a Synthetic Route to Poly(1,1'-ferrocenylenes). *Macromolecules* **1979**, *12*, 187 – 195.
34. Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A.; Katada, M.; Motoyama, I.; Sano, H.; Preparation, characterization and electric conductivity of CT adducts of crystalline poly(1,1'-ferrocenylene) with electron acceptors. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *73*, 75 – 82.
35. Seki, K.; Tanaka, H.; Ohta, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, T.; UV photoelectron spectroscopy of poly(1,1'-ferrocenediyl). *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *178*, 311– 316.
36. Foucher, D. A.; Tang, B. Z.; Manners, I.; Ring-Opening Polymerization of Strained, Ring-Tilted Ferrocenophanes: A Route to High Molecular Weight Poly(ferrocenecilanes). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246 – 6248.
37. Manners, I.; Ring-opening polymerization (ROP) of strained metallocenophanes: the discovery and development of a new route to

## REFERÊNCIAS

---

- high molecular weight poly(metallocenes). *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 371 – 381.
38. Osborne, A.G.; Whiteley, R.H.; Silicon Bridged [1] ferrocenophanes. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27 – C28.
39. Berenbaum, A.; Braunschweig, H.; Dirk, R.; Englert, U.; Green, J.C.; Jäkle, F.; Lough, A.J.; Manners, I.; Synthesis, Electronic Structure, and Novel Reactivity of Strained, Boron-Bridged [1]Ferrocenophanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765 – 5774.
40. (a) Pudelski, J.K.; Foucher, D.A.; Honeyman, C.H.; Macdonald, P.M.; Manners, I.; Barlow, S.; O'Hare, D.; Synthesis, Characterization, and Properties of High Molecular Weight Poly(methylated ferrocenylsilanes) and Their Charge Transfer Polymer Salts with Tetracyanoethylene. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1894 – 1903. (b) Kapoor, R. N.; Crawford, G. M.; Mahmoud, J.; Dementiev, V. V.; Nguyen, M. T.; Diaz, A. F.; Pannell, K. H.; Ferrocenylgermane Polymers and Copolymers. *Organometallics* **1995**, *14*, 4944 – 4947. (c) Sharma, H. K.; Cervantes-Lee, F.; Mahmoud, J. S.; Pannell, K. H.; (Bis{2,4,6-triisopropylphenyl}stannylene) ferrocenophane and Related Ring-Opened Products. *Organometallics* **1999**, *18*, 399 – 403. (d) Papkov, V. S.; Gerasimov, M. V.; Dubovik, I. I.; Sharma, S.; Dementiev, V. V.; Pannell, K. H.; Crystalline Structure of Some Poly(ferrocenylenedialkylsilylenes). *Macromolecules* **2000**, *33*, 7107 – 7115.
41. (a) Mizuta, T.; Onishi, M.; Miyoshi, K.; Photolytic Ring-Opening Polymerization of Phosphorus-Bridged [1]Ferrocenophane Coordinating to an Organometallic Fragment. *Organometallics* **2000**, *19*, 5005 – 5009. (b) Butler, R.; Cullen, W. R.; Einstein, F. W. B.; Rettig, S. J.; Willis, A. J.; Synthesis of some ring-substituted [1]ferrocenophanes and the structure of four representative examples. *Organometallics* **1983**, *2*, 128 – 135.
42. Rulkens, R.; Gates, D. P.; Balaishis, D.; Pudelski, J. K.; McIntosh, D. F.; Lough, A. J.; Manners, I.; Highly Strained, Ring-Tilted [1]Ferrocenophanes Containing Group 16 Elements in the Bridge: Synthesis, Structures, and Ring-Opening Oligomerization and Polymerization of [1]Thia- and [1]Senaferrocenophanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976 – 10986.
43. Nguyen, P.; Gómez-Elipé, P.; Manners, I.; Organometallic Polymers with Transition Metals in the Main Chain. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515 – 1548.
44. (a) Houser, E. J.; Keller, T. M.; Linear Ferrocenylene-Siloxyl-Diacetylene Polymers and Their Conversion to Ceramics with High Thermal and Oxidative Stabilities. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4038 – 4040. (b) MacLachlan, M. J.; Manners, I.; Ozin, G. A.; New (Inter)Faces: Polymers and Inorganic Materials. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 675 – 681.

## REFERÊNCIAS

---

45. Miller, C. J.; O'Hare, D.; A new phosphine-functionalised [1]ferrocenophane and its use in the functionalisation of mesoporous silicas. *J. Mat. Chem.* **2005**, *15*, 5070 – 5080.
46. Nelson, J. M.; Rengel, H.; Manners, I.; Ring-Opening Polymerization of [2]Ferrocenophanes with a Hydrocarbon Bridge: Synthesis of Poly(ferrocenylethylenes). *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035 – 7036.
47. Grubbs, R. H.; Tumas, W.; Polymer synthesis and organotransition metal chemistry. *Science* **1989**, *243*, 907 – 915.
48. Ahlberg P.; Development of the metathesis method in organic synthesis - Advanced information on the Nobel Prize in Chemistry 2005. - 30 November **2005**.
49. Stanton, C. E.; Lee, T. R.; Grubbs, R. H.; Lewis, N. S.; Pudelski, J. K.; Callstrom, M. R.; Erickson, M. S.; McLaughlin, M. L.; Routes to Conjugated Polymers with Ferrocenes in Their Backbones: Synthesis and Characterization of Poly(ferrocenylenedivinylene) and Poly(ferrocenylenebutenylene). *Macromolecules* **1995**, *28*, 8713 – 8721.
50. Murdzek, J. S.; Schrock, R. R.; Low Polydispersity Homopolymers and Block Copolymers by Ring Opening of 5,6-Dicarbomethoxynorbornene. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2640 – 2642.
51. (a) Novak, B. N.; Grubbs, R. H.; Catalytic Organometallic Chemistry in Water: The Aqueous Ring-Opening Metathesis Polymerization of 7-Oxanorbornene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7542 – 7543.  
(b) Heo, R. W.; Somoza, F. B.; Lee T. R.; Soluble Conjugated Polymers That Contain Ferrocenylene Units in the Backbone. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1621 – 1622.
52. (a) Novak, B. N.; Grubbs, R. H.; The Ring Opening Metathesis Polymerization of 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene Derivatives: A New Acyclic Polymeric Ionophore. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960 – 961.  
(b) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of Norbornene by a Group VIII Carbene Complex in Protic Media. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974 – 3975.
53. Pudelski, J. K.; Callstrom, M. R.; A Highly Efficient Route to Ferrocene Derivatives Containing Four-Carbon Heteroannular Bridges via a Novel Cyclization Reaction. *Organometallics* **1992**, *11*, 2757 – 2759.
54. Pudelski, J. K.; Callstrom, M. R.; Structure, Reactivity, and Electronic Properties of [4]Ferrocenophanes and [4]Ruthenocenophanes Prepared via a Novel Heteroannular Cyclization Reaction. *Organometallics* **1994**, *13*, 3095 – 3109.

## REFERÊNCIAS

---

55. Heo, R. W.; Somoza, F. B.; Lee, T. R.; Soluble Conjugated Polymers That Contain Ferrocenylene Units in the Backbone. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1621-1622.
56. Heo, R. W.; Park, J-S.; Goodson, J. T.; Claudio, G. C.; Takenaga, M.; Albright, T. A.; Lee, T. R.; ROMP of t-butyl-substituted ferrocenophanes affords soluble conjugated polymers that contain ferrocene moieties in the backbone. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7225-7235.
57. Heo, R. W.; Park, J-S.; Lee, T. R.; Synthesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization of Aryl-Substituted 1,1'-(1,3-Butadienylene)ferrocenes. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2564 - 2573.
58. Dhanalakshmi, K.; Sundararajan, G.; Synthesis of conjugated polymers with ferrocene units as pendants or as end-groups. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 27 - 32.
59. Bochmann, M.; Lu, J.; Cannon, R. D.; Synthesis of ferrocene-based redox-active polymers via palladium-catalysed coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 97 - 103.
60. (a) Yamamoto, T.; Morikita, T.; Maruyama, T.; Kubota, K.; Katada, M.; Poly(aryleneethynylene) Type Polymers Containing a Ferrocene Unit in the  $\pi$ -Conjugated Main Chain. Preparation, Optical Properties, Redox Behavior, and Mössbauer Spectroscopic Analysis. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5390 - 5396. (b) Morikita, T.; Maruyama, T.; Yamamoto, T.; Kubota, K.; Katada, M.; New type of polymer containing 1,1'-ferrocenediyl unit in  $\pi$ -conjugated main chain. Preparation and redox behavior. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 310 - 312.
61. Knapp, R.; Velten, U.; Rehahn, M.; Synthesis and material properties of soluble poly(1,19-ferrocenylene-alt-*p*-oligophenylenes). *Polymer* **1998**, *39*, 5827 - 5838.
62. Arnold, R.; Matchett, A.; Rosenblum, M.; Preparation and Properties of Stacked Oligomeric and Polymeric Metallocenes. *Organometallics* **1988**, *7*, 2261 - 2266.
63. (a) Nishihara, H.; Murata, M.; Kojima, K.; Fijita, T.; Kubo, K.; Kurihara, M.; Synthesis of Ferrocene-quinone Conjugated Oligomers and Polymers and Their Protonation-induced Intramolecular Electron-transfer Reaction. *PMSE Preprints* **2002**, 86. (b) Kojima, K.; Zhang, W.; Kondo, M.; Uchikawa, M.; Namiki, K.; Fujita, T.; Murata, M.; Kobayashi, Y.; Nishihara, H.; Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Ferrocene-Anthraquinone Alternating Polymers and their Protonation Reactions. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.* **2007**, *17*, 135 - 141. (c) Nishihara, H.; Murata, M.; Electron Transfer in Ferrocene-containing  $\pi$ -conjugated Polymers. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.* **2005**, *15*, 147 - 156.



## REFERÊNCIAS

---

64. Hwang, J. I.; Yang, N. C.; Choi, T.; Suh, D. H.; The synthesis and redox-induced off-on PL properties of poly(3,4-bisphenyl-N-methylferrocenepyrrole-2,5-dione). *Polymer*, **2002**, *43*, 5257 – 5261.
65. Morikita, T.; Yamamoto, T.; Electrochemical determination of diffusion coefficient of  $\pi$ -conjugated polymers containing ferrocene unit. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637–639*, 809–812.
66. Plenio, H.; Hermann, J.; Sehring A.; Optically and Redox-Active Ferroceneacetylene Polymers and Oligomers. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1820 – 1829.
67. Wright, M. E.; Cochran, B. B.; Synthesis, Characterization, and Polymerization of New Ferrocene-Fluorene Complexes. A Novel High-Molecular-Weight Conjugated Polymer with Pendant Ferrocene Groups. *Organometallics* **1993**, *12*, 3873 – 3878.
68. Morisaki, Y.; Chujo; Y.; Synthesis and properties of a novel through-space conjugated polymer with [2.2]paracyclophane and ferrocene in the main chain. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9319 – 9324.
69. Wright, M. E.; Sigman, M. S.; Organometallic Nonlinear Optical Polymers. 3. Copolymerization of Bridged Bis(ferrocenyl) and Bis(cyanoacetate) Monomers via the Knoevenagel Condensation. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6055 – 6058.
70. (a) Bayer, R.; Poehlmann, T.; Nuyken, O.; Synthesis of soluble poly(ferrocenylene-dimethylvinylene) via poly-reductive coupling of 1,1'-diacetylferrocene. *Makromol. Rapid Comm.* **1993**, *14*, 359 – 364. (b) Itoh, T.; Saitoh, H.; Iwatsuki, S.; Synthesis and property of soluble poly(1,1'-dialkyl-3,3'-ferrocenylenevinylenes) via titanium-induced dicarbonyl-coupling reaction of 1,1'-dialkylferrocene-3,3'-dicarbaldehydes. *J. Polym. Sci.A* **1995**, *33*, 1589 – 1596.
71. Gooding, R.; Lillya, C. P.; Chien, C. W.; Poly(ferrocenylenevinylene)phenylenevinylene). A photoactive semiconductor. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, *4*, 151 – 153.
72. Lee, J-K; Cho, S; Simple synthetic method of preparing conjugated polymer containing ferrocene. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 759 – 760.
73. Hirao, T.; Kurashina, M.; Aramaki, K.; Nishihara, H.; Synthesis, electrochemistry and photoconductivity of oligo- and poly-(1,1'-dihexylferrocenylenes). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *14*, 2929 – 2933.
74. Gonçalves, C. S.; Serbena, J. P.; Hümmelgen, I. H.; Gruber, J.; A Novel Ferrocene-DOPPV Conjugated Copolymer. *Macromol. Symp.* **2006**, *245 – 246*, 22 – 26.

## REFERÊNCIAS

---

75. Bredas, J. L.; Heeger, A. J.; Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly(paraphenylene vinylene) and poly(paraphenylene). *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 507 – 512.
76. Rosenblum, M.; Nugent, H. M.; Jang, K. -S.; Labes, M. M.; Cahalne, W.; Klemarczyk, P.; Reiff, W. M.; The Synthesis and Properties of Face-to-Face Metallocene Polymers. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6330 – 6342.
77. (a) Southard, G. E.; Curtis, M. D.; Poly(3,3'-dihexyl-4,4'-dimethyl-1,1'-ferrocenylene-1,4-phenylene) and Poly(3,3'-dihexyl-4,4'-dimethyl-1,1'-ferrocenylene-2,5-thienylene). *Organometallics* **1997**, *16*, 5618 – 5620. (b) Southard, G. E.; Curtis, M. D.; Synthesis and Characterization of Soluble Poly(ferrocenylenearylene)s from Condensation of Dilithio Bis(alkylcyclopentadienide)arenes with Iron(II) Halides: A General Route to Conjugated Poly(metallocene)s. *Organometallics* **2001**, *20*, 508 – 522.
78. Manriquez, J. M.; Ward, M. D.; Reiff, W. M.; Calabrese, J. C.; Jones, N. L.; Carroll, P. J.; Bunel, E. E.; Miller, J. S.; Structural and Physical Properties of Delocalized Mixed-Valent  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{pentalene})\text{M}'\text{Cp}^*]^{n+}$  and  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{indacene})\text{M}'\text{Cp}^*]^{n+}$  (M, M' = Fe, Co, Ni; n = 0, 1, 2) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6182 – 6193.
79. Wang, L.; Wang, Q. Q.; Cammarata, V.; Electro-oxidative Polymerization and Spectroscopic Characterization of Novel Amide Polymers Using Diphenylamine Coupling. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2648 – 2654.
80. Chao, D.; Lu, X.; Chen, J.; Liu, X.; Zhang, W.; Wei, Y.; Synthesis and characterization of electroactive polyamide with amine-capped aniline pentamer and ferrocene in the main chain by oxidative coupling polymerization. *Polymer* **2006**, *47*, 2643 – 2648.
81. Naka, K.; Uemura, T.; Chujo, Y.; A Polymer with Two Different Redox Centers in the  $\pi$ -Conjugated Main Chain: Alternate Combinations of Ferrocene and Dithiafulvene. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6965 – 6969.
82. Schottenberger, H.; Buchmeiser M. R.; Herber, R.H.;  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectroscopic study of monomeric and polymeric ferrocenyl- and octamethylferrocenyl-substituted ethynes. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 1–8.
83. Mulchandani, A.; Pan, S.; Ferrocene-Conjugated m-Phenylenediamine Conducting Polymer-Incorporated Peroxidase Biosensors. *Anal. Biochem.* **1999**, *267*, 141 – 147.
84. M. Pyol and J. K. Keynolds Poly(pyrrole adenosine S-triphosphate) (PP-ATP) and conducting polymer bilayers for transport of biologically active ions. *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2233 – 2236.
85. Yanagisawa, Y.; Matsuda, H.; Kawagishi, H.; Eguichi, T.; Liquid crystal element, display method and display device. JP Patent 04-211225, August 3, 1992.

## REFERÊNCIAS

---

86. Shirota, Y.; Mikawa, R.; Nishida, Y.; Electrochromic display device. JP Patent 60-026935, February 9, 1985.
87. Buynoski; M. S.; Pangrle; S. K.; Okoroanyanwu, U.; Tripsas; N. H.; Self assembly of conducting polymer for formation of polymer memory cell. U.S. Patent 6,852,586, February 8, 2005.
88. Subramanian, R.; Lyons, C. F.; Buynoski, M. S.; Cheung, P. K.; Hui, A. T.; Khathuria, A. M.; Lopatin, S. D.; Ngo, M. V.; Oglesby, J. V.; Tong, T. C.; Xie; J. J.; Silicon containing material for patterning polymeric memory element. U.S. Patent 6,803,267, July 7, 2003.
89. Tripsas; N. H.; Okoroanyanwu, U.; Pangrle; S. K.; VanBuskirk, M. A.; Stacked organic memory devices and methods of operating and fabricating. U.S. Patent App. 20040084670, May 6, 2004.
90. Sokolik, I.; Kingsborough, R. P.; Mandell, A.; Semiconductor memory device comprising one or more injecting bilayer electrodes. U.S. Patent App. 20070058426, March 15, 2007.
91. Lan, Z.; Bill, C.; VanBuskirk, M. A.; Erasing and programming an organic memory device and methods of operating and fabricating. U.S. Patent App. 20040227136, November 18, 2004.
92. JACS Synthesis and Nonvolatile Memory Behavior of Redox-Active Conjugated Polymer-Containing Ferrocene ASAP
93. Tan, L.; Curtis, M. D.; Francis, A. H.; Charge Transfer in Ferrocene-Bearing Poly(thiophene)s and Application in Organic Bilayer Photocells. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4628 – 4635.
94. Miyashita, T.; Photoelectroc Conversion element. JP Patent App. 2003-332601, November 21, 2002.
95. Kida, Y.; Kinoshita, A.; Yanagida, K.; Yanai, A.; Funabashi, A.; Noma, T.; Yonezu, I.; Non-aqueous electrolyte battery. JP Patent App. 2002-175800, June 21, 2002.
96. Yanai, M.; Organic magnetic material manufacture of magnetic tonner containing this material as magnetic ink. JP Patent 05-267042, October 15, 1993.
97. Yanai, M.; Magnetic toner and magnetic ink. JP Patent 05-134451, May 28, 1993.
98. Tosaka, H.; Yamaguchi, K.; Ishikawa, F.; Magnetic Toner for static electricity charge image development. JP Patent 04-174445, June 22, 1992.

## Capítulo II

---

1. (a) McMurry, J. E.; Fleming, M. P.; New method for the reductive coupling of carbonyls to olefins. Synthesis of  $\beta$ -carotene. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708 – 4709. (b) Furstner, A.; Bogdanovic, B.; New developments in the chemistry of low-valent titanium. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2442 – 2469.
2. Kurti, L; Cazko, B.; Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis, Academic Press, 1995, 276.
3. (a) Wittig, G.; Schöllkopf, U.; Triphenylphosphinemethylene as an olefin-forming reagent. I. *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318 – 1330. (b) Wittig, G.; Haag, W.; Triphenylphosphinemethylenes as olefin-forming reagents. II. *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1654 – 1666.
4. Chung, T. C.; Kaufman, J. H.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; Charge storage in doped poly (thiophene): Optical and electrochemical studies. *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 702 – 710.
5. Brédas, J.; Chance, R.; Silbey, R.; Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 5843 – 5854.
6. Heinze, J.; Electronically Conducting Polymers. In *Topics in Current Chemistry*, V. 152; Springer-Verlag: Berlin, 1990.
7. Pickup, P. G.; Electrochemistry of Electronically Conducting Polymer Films. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, V. 33, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
8. Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). *App. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453 – 2455.
9. Eckhardt, H.; Shacklette, L. W.; Jen, K. Y.; Elsenbaumer, R. L.; The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes): An experimental and theoretical study. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1303 – 1315.
10. Richter, M. M.; Fan, F.-R. F.; Klavetter, F.; Heeger, A. J.; Bard, A. J.; Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of films of the conjugated polymer 4-methoxy-(2-ethylhexoxyl)-2,5-polyphenylenevinylene. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 115 – 120.
11. Micaroni, L.; Nart, F. C.; Hümmelgen, I. A.; Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *7*, 55 – 59.

## REFERÊNCIAS

---

12. Trasatti, S.; The absolute electrode potential : an explanatory note. *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955 – 966.
13. Bockris, J. O'M.; Khan, S. U. M.; Surface electrochemistry – a molecular level approach. Plenum Press, New York, 1983, p.78.
14. Bradley, D. D. C.; Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterization and control of electronic properties. *J. Phys. D* **1987**, *20*, 1389 – 1410.
15. (a) Koopmans, T.; Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atom (The distribution of wave function and characteristic value among the individual electrons of an atom). *Physica* **1934**, *1*, 104 – 113. (b) Phillips, J. C.; Generalized Koopmans' Theorem. *Phys. Rev.* **1961**, *123*, 420 – 424.
16. Hebner, T. R.; Wu, C. C.; Marcy, D.; Lu, M. H.; Sturm, J. C.; Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 519 – 521.
17. Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.; High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature* **2000**, *403*, 750 – 753.
18. Benvenho, A. R. V.; Serbena, J. P. M.; Lessmann, R; Hümmelgen, I. A.; Mello, R. M. Q.; Li, R. W. C.; Cuvero, J. H.; Gruber, J.; Efficient organic light-emitting diodes with fluorine-doped tin-oxide anode and electrochemically synthesized sulfonated polyaniline as hole transport layer. *Braz. J. Phys.* **2005**, *35*, 1016 – 1019.
19. Troadec, D.; Moliton, A.; Ratier, B.; Antony R.; Optical characterization of polychromatic organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 043103 – 043107.
20. Forrest, S. R.; Bradley, D. D. C.; Thompson, M. E.; Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Mat.* **2003**, *15*, 1043 – 1048.
21. Francis, T. L.; Mermer, Ö.; Veeraraghavan, G.; Wohlgenannt, M.; Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New J. Phys.*, **2004**, *6*, 185 – 193.
22. Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Gómez, J. A.; Graeff, C. F. O.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Magnetoresistive hybrid transistor in vertical architecture. *Phys. Stat. Sol.* **2005**, *202*, R158.
23. Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Hybrid magnetic transistor. *Solid State Commun.* **2006**, *139*, 27 – 30.

## REFERÊNCIAS

---

24. Wu, Y.; Hu, B.; Metal electrode effects on spin-orbital coupling and magnetoresistance in organic semiconductor devices. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 203510 – 203513.
25. Sheng, Y.; Nguyen, T. D.; Veeraraghavan, G.; Mermer, O.; Wohlgenannt, M.; Qiu, S.; Scherf, U.; Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 045213/1 – 045213/9.
26. Meruvia, M. S.; Freire, J. A.; Gruber, J.; Graeff, C. F. O.; Hümmelgen, I. A.; Magnetic field release of trapped charges in poly(fluorenylenevinylene)s. *Org. Electron.*, doi:10.1016/j.orgel.2007.05.007.
27. <http://nobelprize.org> (acessado em 14/10/2007)
28. (a) 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* **2004**, *14*, 1 – 9. (b) Rosa, R. M.; Szulc, R. L.; Li, R. W. C.; Gruber, J.; Conducting Polymer-Based Chemiresistive Sensor for Organic Vapours. *Macromol. Symp.* **2005**, *229*, 138 – 142. (c) Péres, L. O.; Gruber J.; The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 67 – 69.
29. Wit, M.; Vanneste, E.; Geise H. J.; Nagels, L. J.; Chemiresistive sensors of electrically conducting poly(2,5-thienylene vinylene) and copolymers: their responses to nine organic vapours. *Sens. Act. B* **1998**, *50*, 164 – 172.
30. Honeybourne, C. L.; Organic Vapor Sensors for Food Quality Assessment. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 338 – 344.
31. Pavlou, A. K.; Turner, A. P. F.; Sniffing out the truth: clinical diagnosis using the electronic nose. *Clin. Chem. Lab. Med.* **2000**, *38*, 99 – 112.
32. Stella, R.; Barisci, J. N.; Serra, G.; Wallace G. G.; Rossi, D.; Characterisation of olive oil by an electronic nose based on conducting polymer sensors. *Sens. Act. B* **2000**, *B63*, 1 – 9.
33. Guadarrama, A.; Fernandez, J. A.; Iniguez, M.; Souto, J.; de Saja, J. A.; Discrimination of wine aroma using an array of conducting polymer sensors in conjunction with solid-phase microextraction (SPME) technique. *Sens. Act. B* **2001**, *B77*, 401 – 408.
34. Pang, H., Zhang, T. C.; Fabrication of Redox Potential Microelectrodes for Studies in Vegetated Soils or Biofilm Systems. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3646 – 3652.
35. Bergendahl, J. A., Stevens, L.; Oxidation reduction potential as a measure of disinfection effectiveness for chlorination of wastewater. *Environ. Progr.* **2005**, *24*, 214 – 222.

36. McPherson, L. L.; Understanding ORP's in the disinfection process. *Wat. Eng. & Manag.* **1993**, *140*, 29 – 31.

## Capítulo III

---

1. Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Gómez, J. A.; Graeff, C. F. O.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Magneto-resistive hybrid transistor in vertical architecture. *Phys. Stat. Sol.* **2005**, *202*, R158 – R 160.
2. Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Hybrid magnetic transistor. *Solid State Commun.* **2006**, *139*, 27 – 30.
3. (a) Brown, T. M; Friend, R. H.; Millard, I. S.; Lacey, D. J.; Burroughes, J. H.; Cacialli F.; Efficient electron injection in blue-emitting polymer light-emitting diodes with LiF/Ca/Al cathodes. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 174 – 176. (b) Kim, Y-H; Kwon, S-K; Novel blue-light-emitting polymers based on a diphenylanthracene moiety. *J. Appl. Pol. Sci.* **2006**, *100*, 2151 – 2157.

## Capítulo IV

---

1. (a) Utley, J. H. P.; Gruber, J.; Electrochemical synthesis of poly(p-xylylenes)(PPXs) and poly(p-phenylenevinylens)(PPVs) and the study of xylylene (quinodimethane) intermediates; an underrated approach. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1613 – 1624. (b) Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 517 - 522.
2. Lansinger, J. M.; Ronald, R. C.; Reactions of Aromatic Aldehydes with Boron Halides. *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 341 – 349.
3. Fröhlich, R. F. G.; Zabelinskaja-Mackova, A. A.; Fechter, M. H.; Griengl, H.; Novel access to chiral 1,1'-disubstituted ferrocene derivatives via double stereoselective cyanohydrin synthesis exploiting the hydroxynitrile lyase from *Hevea brasiliensis*. *Tetrahedron: Asym.* **2003**, *14*, 355 – 362.
4. (a) McMurry, J. E.; Fleming, M. P.; New method for the reductive coupling of carbonyls to olefins. Synthesis of  $\beta$ -carotene. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708 – 4709. (b) Furstner, A.; Bogdanovic, B.; New developments in the chemistry of low-valent titanium. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2442 – 2469.

## REFERÊNCIAS

---

5. Fritz, H. P.; Aromatic complexes of metals. XXVI. Infrared studies on cyclopentadienyl-metal complexes. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 780 – 791.
6. Liao, L.; Pang, Y.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Synthesis, Characterization and Luminescence of Poly[(m-phenylenevinylene)-alt-(1,4-dibutoxy-2,5-phenylenevinylene)] with Different Content of cis- and trans-Olefins. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6756 – 6760.
7. Plank, R. V.; Wei, Y.; DiNardo, N. J.; Vohs, J. M.; Characterization of highly conducting, ultra-thin polyaniline films produced by evaporative deposition. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 33 – 38.
8. Itoh, T.; Saitoh, H.; Iwatsuki, S.; Synthesis and property of soluble poly(1,1'-dialkyl-3,3'-ferrocenylenevinylenes) via titanium-induced dicarbonyl-coupling reaction of 1,1'-dialkylferrocene-3,3'-dicarbaldehydes. *J. Polym. Sci. A* **1995**, *33*, 1589 – 1596.
9. Gonçalves, C. S.; Serbena, J. P.; Hümmelgen, I. A.; Gruber, J.; A Novel Ferrocene-DOPPV Conjugated Copolymer. *Macromol. Symp.* **2006**, *245 – 246*, 22 – 26.
10. Bredas, J. L.; Heeger, A. J.; Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly(paraphenylene vinylene) and poly(paraphenylene). *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 507 – 512.
11. Micaroni, L.; Nart, F. C.; Hümmelgen, I. A.; Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *7*, 55 – 59.
12. Esse polímero foi sintetizado e cedido gentilmente por Elaine Yuka Yamauchi, integrante do mesmo grupo de pesquisa.
13. Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Lögdlung, M.; Salaneck, W. R.; Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **1990**, *397*, 121 – 128.
14. <http://www.bisphenol-a.org/> (acessado em 10/2007).
15. Trad, H.; Jaballah, N.; Majdoub, M.; Roudesli, S.; Roussel, J.; Fave, J. L.; Synthesis of a novel luminescent copolymer based on bisphenol A. *Polym. Int.* **2005**, *54*, 1314 - 1319.
16. (a) Brown, T. M; Friend, R. H.; Millard, I. S.; Lacey, D. J.; Burroughes, J. H.; Cacialli F.; Efficient electron injection in blue-emitting polymer light-emitting diodes with LiF/Ca/Al cathodes. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 174 – 176. (b) Kim, Y-H; Kwon, S-K; Novel blue-light-emitting polymers based on a diphenylanthracene moiety. *J. Appl. Pol. Sci.* **2006**, *100*, 2151 – 2157.
17. (a) Wang, S.J.; Tjong, S.C.; Meng, Y.Z.; Fung, M.K.; Lee, S.T.; Hay, A.S.; Synthesis and photoluminescent properties of poly(aryl ether)s containing alternate emitting and electron-transporting moieties. *J. App. Pol. Sci.* **2003**, *89*, 1645 – 1651. (b) Zheng, S.; Shi, J.; Mateu, R.; Novel Blue



## REFERÊNCIAS

---

- Light Emitting Polymer Containing an Adamantane Moiety. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1814 – 1817.
18. (a) Grayson, M.; Keough, P. T.; Phosponium compounds. II. Decomposition of phosphonium alkoxides to hydrocarbon, ether and phosphine oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3919 – 3924. (b) Schlosser, M.; Phosphorus-organic compounds. I. Method for the preparation of selectively deuterated compounds. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3219 – 3233.
  19. Yan, M.; Rothberg, L. J.; Papadimitrakopoulos, F.; Galvin, M. E.; Miller, T. M.; Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 744 – 747.
  20. Jaballah, A N.; Trad, H.; Majdoub, M.; Jouini, M.; Roussel, J.; Fave; J. L.; Synthesis and Characterization of New Blue-Photoluminescent Copolymer Derived from Bisphenol. *J. Appl. Pol. Sci.* **2006**, *99*, 2997 – 3004.
  21. Dinakaran, K.; Hsiao, S-M; Chou, C-H; Shu, S-L; Wei, K-H. Synthesis and Characterization of an Efficiently Fluorescent Poly(phenylenevinylene) Possessing Pendant Dendritic Phenyl Groups. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 10429 – 10435.
  22. Kasha, M.; Collisional Perturbation of Spin-Orbital Coupling and the Mechanism of Fluorescence Quenching. A Visual Demonstration of the Perturbation. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 71 – 74.
  23. Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093 – 2126.
  24. Crosby, G. A.; Demas, J. N.; Measurement of photoluminescence quantum yields. Review. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991 – 1024.
  25. Olmsted, J.; Calorimetric determinations of absolute fluorescence quantum yields. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581 – 2584.
  26. Hanhela, P. J.; Paul, D. B.; Evaluation of fluorescent materials for colour control of peroxyate chemiluminescence. IV\* Fluorescence Quantum Yields of Some Phenyl and Phenylethynyl Aromatic Compounds. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 553 – 559.
  27. Shi, Y.; Liu, J.; Yang, Y.; Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 4254 – 4263.
  28. Nguyen, T.-Q.; Doan, V.; Schwartz, B. J.; Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4068 - 4078.

## REFERÊNCIAS

---

29. Jakubiak, R.; Collison, C. J.; Wan, W. C.; Rothberg, L. J.; Hsieh, B. R.; Aggregation Quenching of Luminescence in Electroluminescent Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2394 – 2398.
30. Petri, D. F. S.; Characterization of Spin-Coated Polymer Films. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *13*, 695 – 699.
31. Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841 – 843.
32. Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Barroso, J.; Sastre, R.; Laser performance of Coumarin 540A dye molecules in polymeric host media with different viscosities: From liquid solution to solid polymer matrix. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 650 – 660.

## Capítulo V

---

1. Hu, B.; Karasz, F. E.; Interfacial effects in polymer LEDs. *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 263 – 270.
2. Wu, Y.; Hu, B.; Metal electrode effects on spin-orbital coupling and magnetoresistance in organic semiconductor devices. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 203510 – 203513.

## Capítulo VII

---

1. *The Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals and Drugs*; Merck & CO., Inc., N. J., U.S.A., 9<sup>th</sup> ed., 1976.
2. Stenerman, D. W.; Star, A.; Narizzano, R.; Choi, H.; Ries, R. S.; Nicolini, C.; Stoddart, J. F.; Health, J. R.; Interactions between Conjugated Polymers and Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3124 – 3130.
3. Jaballah, A. N.; Trad, H.; Majdoub, M.; Jouini, M.; Roussel, J.; Fave, J. L.; Synthesis and Characterization of New Blue-Photoluminescent Copolymer Derived from Bisphenol. *J. App. Pol. Sci.* **2006**, *99*, 2997 – 3004.
4. Utley, J. H. P.; Gao, Y.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Muñoz-Escalona, A.; An Electrochemical route to poly(*p*-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quinodimethanes - Preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1837 – 1845.

## REFERÊNCIAS

---

- Demir, A. S.; Reis, Ö.; A Convenient and Selective Synthesis of Unsymmetrical Benzoines via the Cyanide Ion Catalyzed Cleavage of Benzils. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3803 – 3811.
- Van der Made, A. W.; Van der Made R. H.; A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or trisbromomethylation. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262 – 1263.
- Wilkinson, G.; Ferrocene [dicyclopentadienyl-Iron]. *Org. Synth.* **1963**, *Coll. Vol. 4*, 473.
- Ko, S. W.; Jung, B. J.; Cho, N. S.; Shim, H. K.; Synthesis and Characterization of New Orange-Red Light-Emitting PPV Derivatives with Bulky Cyclohexyl Groups. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 1235 – 1240.
- Grummitt, O.; Buck, A.; 1-chloromethylnaphthalene. *Org. Synth.* **1973**, *Coll. Vol. 3*, p. 195 – 196.
- (a) Fröhlich, R. F. G.; Zabelinskaja-Mackova, A. A.; Fechter, M. H.; Griengl, H.; Novel access to chiral 1,1'-disubstituted ferrocene derivatives via double stereoselective cyanohydrin synthesis exploiting the hydroxynitrile lyase from *Hevea brasiliensis*. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 355 – 362; (b) Carroll, M. A.; Widdowson, D. A.; Williams, D. J.; A Short Efficient Route to C<sub>2</sub> Symmetric 1,1',2,2'-Tetrasubstituted Ferrocenes. *SYNLETT* **1994**, 1025 – 1026.
- Carroll, M. A.; White, A. J. P.; Widdowson, D. A.; Williams, D. J.; Efficient regio- and diastereo-controlled synthesis of 1,1'- and 1,1',2,2'-functionalised ferrocenes and the formation of 2-oxa[3]ferrocenophanes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 1551 – 1557.
- Mueller-Werterhoff, U. T.; Yang, Z.; Ingram, G.; A simple synthesis of metallocene aldehydes from lithiometallocenes and *N,N*-dimethylformamide: ferrocene and ruthenocene aldehydes and 1,1'-dialdehydes. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 163 – 167.
- Lansinger, J. M.; Ronald, R. C.; Reactions of aromatic aldehydes with boron halides. *Synth. Commun.*, **1979**, *9*, 341 – 349.
- Carlström, A.; Frejd, T.; Synthesis of 1,1'-bis(2-amino-2-carboxyethyl)ferrocene [1,1'-ferrocenyl bis(alanine)] . *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 4175 – 4180.
- Moise, J.; Goumont, R.; Magnier, E.; Wakselman, C.; Reactivity of fluoroalkyl vinyl sulfoxides in Diels-Alder reactions. *Synthesis*, **2004**, *14*, 2297 – 2302.
- Cooke, A. W.; Wagener, K. B.; An investigation of polymerization via reductive coupling of carbonyls. *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1404 – 1407.
- Fritz, H. P.; Aromatic complexes of metals. XXVI. Infrared studies on cyclopentadienyl-metal complexes. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 780 – 791.

## REFERÊNCIAS

---

18. van Hutten, P. F.; Krasnikov, V. V.; Brouwer, H-J.; Hadziioannou, G.; Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem. Phys.* **1999**, *241*, 139 – 154.
19. Star, A.; Stoddart, J. F. Dispersion and Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Hyperbranched Polymer. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7516 – 7520.
20. Liao, L.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Pang, Y.; Poly[(2-alkoxy-5-methyl-1,3-phenylene vinylene)-alt-(phenylene vinylene)] Derivatives with Different Content of cis-and trans-Olefins: Effect of Olefin Bond Geometry and Conjugation Length to Luminescence. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **2004**, *42*, 303 – 316.
21. Massah, A. R.; Mosharafian, M.; Momeni, A. R.; Aliyan, H.; Naghash, H. J.; Adibnejad, M.; Solvent-free Williamson synthesis. An efficient, simple, and convenient method for chemoselective etherification of phenols and bisphenols. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 1807 – 1815.
22. Nakaya, T.; Imoto, M.; Plastic scintillators. II. Synthesis of some distyrylbenzene derivatives as wavelength shifters in plastic scintillators. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1966**, *39*, 1547 – 1551.
23. Yohe, G. R.; Vitcha, J. F.; Alkyl ethers of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane. I. Some dialkyl ethers. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57* 2259 – 2260.
24. Priddy, D. B.; Hennis, H. E.; Microbicidal chloromethyl bisphenol A ethers. U.S. pat. 3546299 (1970).
25. Wood, J. H.; Tung, C. C.; Perry, M. A.; Gibson, R. E.; Sommelet reaction in the synthesis of aromatic dialdehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2992 – 2993.
26. Bonifacio, M. C.; Robertson, C. R.; Jung, J.-Y.; King, B. T.; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Ring-Closing Metathesis. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8522 – 8526.
27. Ruggli, P.; Brandt, F.; Nitrogen heterocycles. LI. A new linear benzodipicolone, 2,6-dimethyl-1,5-anthrazoline (2,7-dimethylpyrido[2,3-g]quinoline). *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 274 – 291.
28. Xie, Z.; Yang, B.; Liu, L.; Li, M.; Lin, D.; Ma, Y.; Cheng, G.; Liu, S.; Experimental and theoretical studies of 2,5-diphenyl-1,4-distyrylbenzenes with all-cis- and all-trans double bonds: Chemical structure determination and optical properties. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 962 – 973.

## Capítulo VIII

---

1. Lee, J-H.; Jang, A.; Bhadri, P. R.; Myers, R. R.; Timmons, W.; Beyette Jr., F. R.; Bishop, P. L.; Papautsky, I.; Fabrication of microelectrode arrays for in situ sensing of oxidation reduction potentials. *Sens. Act. B* **2006**, *115*, 220 – 226.
2. Rocha, R. T.; Gutz, I. G. R.; Do Lago, C. L.; A Low-Cost and High-Performance Conductivity Meter. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 572 – 574.

APÊNDICE II

---

ÍNDICE DE FÓRMULAS  
MOLECULARES

## ÍNDICE DE FÓRMULAS MOLECULARES

Fórmula	Nome	Discussão (pág.)	Preparação (pág.)
$C_8H_4Br_6$	1,4-dibromo-2,5-bis(dibromometil)benzeno.	--	170
$C_8H_4O_2Br_2$	2,5-dibromobenzeno-1,4-dialdeído	97	171
$C_8H_8Br_2$	1,4-dibromo-2,5-dimetilbenzeno.	--	169
$C_8H_{10}O_2$	1,4-dimetoxibenzeno.	88	160
$C_{10}H_{10}O_2Cl_2Br_2$	1,4-bis(bromoclorometil)-2,5-dimetoxibenzeno.	--	167
$C_{10}H_{10}O_4$	2,5-dimetoxibenzeno-1,4-dialdeído.	97	167
$(C_{10}H_{10}Fe)_n$	poli(1,1'-ferrocenilenovinileno) (PFV)	70	153
$C_{10}H_{12}O_2Cl_2$	1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxibenzeno.	88	160
$C_{12}H_6O_2Fe$	1,1'-ferrocenodialdeído (7)	70	149
$C_{12}H_{14}O_2Fe$	1,1'-bis(hidroximetil)ferroceno (8)	70	151
$C_{17}H_{20}O_2$	2,2-bis(4-metoxifenil)propano.	94	163
$C_{19}H_{10}O_2Cl_2$	2,2-bis(3-clorometil-4-metoxifenil)propano.	94	163
$(C_{22}H_{16}O_2Fe)_n$	poli-(1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-2,5-dimetóxi-p-fenilenovinileno) (PFV-DMPPV)	87	162

## ÍNDICE DE FÓRMULAS MOLECULARES

Fórmula	Nome	Discussão (pág.)	Preparação (pág.)
$C_{22}H_{38}O_2$	1,4-bis(n-octilóxi)-benzeno (11)	73	154
$C_{24}H_{38}O_2Cl_2Br_2$	2,5-bis(bromoclorometil)-1,4-bis(n-octilóxi)-benzeno (13)	73	155
$C_{24}H_{38}O_4$	2,5-bis(n-octilóxi)benzeno-1,4-dialdeído (9)	72	156
$C_{24}H_{40}O_2Cl_2$	2,5-bis(clorometil)-1,4-bis(n-octilóxi)-benzeno (12)	73	155
$(C_{27}H_{24}O_2Br_2)_n$	poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-[1,4-divinil-2,5-(dibromo)]-benzeno] (BPA-DBPPV)	97	171
$(C_{27}H_{26}O_2)_n$	poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-1,4-divinilbenzeno] (BPA-PPV)	97	166
$(C_{29}H_{30}O_4)_n$	poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-[1,4-divinil-2,5-(dimetóxi)]-benzeno] (BPA-DMPPV)	97	168
$(C_{31}H_{30}O_2Fe)_n$	poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-1,1'-divinilferroceno] (BPA-PFV)	103	172
$(C_{32}H_{10}O_4Fe)_n$	poli-[1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-2,5-bis(n-octilóxi)-p-fenilenovinileno] (PFV-DOPPV-M e W)	72, 83	156, 159
$(C_{43}H_{58}O_4)_n$	poli-[2,2-bis(4-metoxifenil)-propano-alt-[1,4-divinil-2,5-bis(n-octilóxi)]-benzeno] (BPA-DOPPV-M e W)	93	165
$C_{46}H_{42}O_2Cl_2P_2$	dicloreto de 1,4-di(trifenilfosfoniometil)-2,5-dimetoxibenzeno (15).	88	161
$C_{55}H_{52}O_2Cl_2P_2$	dicloreto de 2,2-bis(4-metóxi-3-(trifenilfosfoniometil)fenil)propano (16).	93	164
$C_{60}H_{70}O_2Cl_2P_2$	dicloreto de 1,4-di(trifenilfosfoniometil)-2,5-bis(n-octilóxi)benzeno (14).	83	158



**APÊNDICE III**

---

# **SÚMULA CURRICULAR**

## 1. Dados pessoais

---

Nome: Camila dos Santos Gonçalves

e-mail: camiladsg@gmail.com

## 2. Formação acadêmica

---

Segundo Grau: Pueri Domus, Barueri – SP 1996 – 1998.

Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999 - 2002.

Bacharel em Química

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003 - 2004.

Mestre em Química Orgânica

## 3. Ocupação

---

Bolsista de Mestrado, CNPq, 08/2001 – 02/2003.

Bolsista de Mestrado, CNPq, 03/2003 – 12/2004.

Bolsista de Doutorado, FAPESP, 03/2005 – 09/2007.

Química Sênior, Voith Siemens Hydro Power Generation, 09/2007 até o presente.

### 3. Publicações

---

#### Artigos completos publicados em periódicos

1. Gonçalves, C. S.; Gruber, J.; Hümmelgen, I. A.; Serbena, J. P.; A Novel Ferrocene-DOPPV Conjugated Copolymer. *Macromolecular Symposia*, **2006**, 245-6, 22 – 26.

2. Meruvia, M. S.; Hümmelgen, I. A.; Benvenho, A. R. V.; Gonçalves, C. S.; Gruber, J.; Ferrocene-based copolymer for the sensing and discrimination of low-molecular-weight-alcohols. *Sensor Letters* **2007**, 5, 625 – 628.

#### Artigos aceitos para publicação

1. Gonçalves, C. S.; Kawano, Y.; Gruber, J.; Síntese de poli(1,1 -ferrocenil enovinileno) via acoplamento de McMurry. *Polímeros*, **2008**.

#### Trabalhos publicados em congressos

1. Gonçalves, C. S.; Gruber, J.; Wittig synthesis of a new series of bisphenol-A derivative polymers. In: 40th National Organic Chemistry Symposium, 2007, Durham - North Carolina - EUA. 2007.

2. Gonçalves, C. S.; Gruber, J.; Síntese e caracterização de novos PPVs contendo ferroceno.. In: 30a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos, 2007. p. QM119.

4. Baldissera, G.; Canestraro, C. D.; Valaski, R.; Thomazi, F.; Roman, L. S.; Gonçalves, C. S.; Gruber, J.; Caracterização morfológica e optoeletrônica de DMBPA-DMPPV. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, Caxambu, MG. Livro de Resumos, 2007. p. 733.

5. Gonçalves, C. S.; Gruber, J.; Synthesis and characterization of novel organometallic conjugated polymers. In: 2007 National Graduate Polymer Research Conference, 2007, Knoxville – Tennessee - EUA. Book of Abstracts, 2007.

6. Baldissera, G.; Canestraro, C. D.; Thomazi, F.; Roman, L. S.; Gonçalves, C. S.; Gruber, J.; . Investigação do potencial de utilização do DMBPA-PPV como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos orgânicos. In: XXX Encontro Nacional de

## SÚMULA CURRICULAR

---

Física da Matéria Condensada, 2007, Caxambu, MG. Livro de Resumos, 2007. p. 434.

7. Gonçalves, C. S.; Angnes, L.; Gruber, J.; Novo eletrodo polimérico para medida de potencial de oxi-redução (ORP) de águas.. In: XXX Congreso de la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS), 2006, Punta del Este, Uruguay. Asociación Interamericana de Ingeniería y Sanitaria Ambiental, 2006. p. 15.

8. Gonçalves, C. S.; Gruber, J.; Serbena, J. P.; Hümmelgen, I. A.; A Novel ferrocene PPV conjugated copolymer. In: MACRO - World Polymer Congress, 2006, Rio de Janeiro, RJ. MACRO - World Polymer Congress 2006.

9. Gonçalves, C. S.; Gruber, J.; Gadia, S.A.; Novo copolímero condutor derivado de PPV e bisfenol-A: uma alternativa barata de material fotoluminescente no azul. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos, 2007. p. QM122.

10. Li, R. W. C.; Gonçalves, C. S.; Ventura, L.; Gruber, J.; . A single-sensor electronic nose for cheese analysis.. In: VI Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages (VI BMCFB), 2006, São José do Rio Preto, SP. Book of Abstracts, 2006. p. 248.

11. Gonçalves, C. S.; Viertler, H.; Pardini, V. L.; Electrochemical Reduction of ortho-substituted methyl cinnamates: formation of polycyclic compounds. In: 11th. Brazilian Meeting on Organic Synthesis, 2005, Canela, RS. V. único. p. 125.

12. Gonçalves, C. S.; Gruber, J.; Síntese de poli(1-1'- ferrocenilenovinileno). In: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia, SP. Síntese de poli(1-1'- ferrocenilenovinileno), 2005. v. Único.

13. Gonçalves, C. S.; Viertler, H.; Pardini, V. L.; Santos, A. P. F. . Desalogenação na redução eletroquímica de cinamatos cloro-substituídos. In: Congresso Latinoamericano de Química 26 : 2004 : Salvador, BA, Brasil; Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 27, 2004, Salvador, BA, Brasil;, 2004. v. EQ. p. 055.

14. Gonçalves, C. S.; Viertler, H.; Pardini, V. L.; Electrosynthesis of New Polycyclic Molecules. In: 10th Brazilian Meeting on Organic Synthesis (BMOS-10), 2003, São Pedro, SP - Brazil. Abstract Book, 2003. p. 95.

## SÚMULA CURRICULAR

---

15. Gonçalves, C. S.; Viertler, H.; Pardini, V. L.; Electrochemical Reduction of orto-substituted methyl cinnamates. In: 54th. annual Meeting of The International Society of Electrochemistry, 2003, São Paulo, SP, 2003. p. 349.

16. Gonçalves, C. S.; Viertler, H.; Electrosynthesis of New Polycyclic Molecules. In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo 11, São Carlos, SP, 2003.

17. Gonçalves, C. S.; Pardini, V. L.; Viertler, H.; Kamogawa, F.; Reducoes de cinamatos orto-substituidos. In: Congresso da Sociedade Brasileira de Quimica, 2002, Pocos de Caldas, MG. 25a. RASBQ. São Paulo : SBQ, 2002. v. 1. p. Q0020.

18. Gonçalves, C. S.; Viertler, H. . Reduções de cinamatos orto-substituidos. In: SIICUSP, 2002, Sao Carlos. SIICUSP 2002, 2002. v. 10. p. 385.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)