

Licinia de Lurdes Gomes Justino

ESTUDO DE OLIGÓMEROS E POLÍMEROS
CONJUGADOS: APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA
DE RMN E DE CÁLCULOS DE DFT

UNIVERSIDADE DE COIMBRA 2006

Licinia de Lurdes Gomes Justino

ESTUDO DE OLIGÓMEROS E POLÍMEROS CONJUGADOS:
APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE RMN
E DE CÁLCULOS DE DFT

Monografia apresentada para prestação de provas complementares na obtenção do grau de doutor em Química, na especialidade de Espectroscopia Molecular, pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

2006

*A meus Pais,
a meus irmãos, Rui e Genito,
ao Mário*

Agradecimentos

Desejo expressar o meu agradecimento aos meus orientadores, Prof. Doutor Victor M. S. Gil e Prof. Doutor Carlos Fiolhais, pelos seus ensinamentos e pelo seu apoio.

Desejo agradecer ao Prof. Doutor Hugh Burrows a sua ajuda na preparação deste trabalho, o seu apoio e o seu incentivo.

Gostaria de expressar à Doutora Madalena Caldeira o meu agradecimento pelo seu apoio.

Agradeço à Doutora Luísa Ramos a sua ajuda sempre presente, o seu apoio e as suas sugestões científicas relativamente a questões deste trabalho.

Agradeço ao Doutor Abílio Sobral a sua ajuda em questões de nomenclatura de compostos orgânicos e o seu incentivo constante.

Desejo expressar igualmente o meu agradecimento aos restantes Professores e outros elementos do grupo de RMN pelo apoio e ajuda dispensados.

Agradeço aos Departamentos de Química e de Física da Universidade de Coimbra a disponibilização de condições para a realização deste trabalho.

Agradeço à Fundação para a Ciência e a Tecnologia a bolsa (POCTI, SFRH/BD/1060/2000).

Desejo agradecer à minha família e ao Mário o apoio incondicional, a ajuda e o incentivo constantes.

Resumo

Apresenta-se uma visão geral das aplicações dos polímeros e oligómeros orgânicos conjugados e do papel da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e da teoria dos funcionais da densidade (DFT, *Density Functional Theory*) na caracterização estrutural e electrónica destes sistemas. Os polímeros e oligómeros conjugados emergiram nos últimos anos como uma classe de materiais especialmente importantes e atractivos para aplicações em electrónica e optoelectrónica. O interesse por estes materiais deve-se fundamentalmente ao facto de terem as propriedades condutoras dos metais ou as propriedades electrónicas dos semicondutores e possuírem sobre estes as vantagens do baixo custo e facilidade de processamento. Existem actualmente no mercado diversos dispositivos electrónicos baseados em polímeros conjugados, encontrando-se em desenvolvimento novas aplicações.

Após uma breve introdução (Capítulo 1), onde se referem algumas das aplicações presentes e potenciais dos polímeros e oligómeros orgânicos conjugados, apresenta-se no Capítulo 2 o funcionamento de um dispositivo electrónico no qual um polímero conjugado actua como material emissor de luz. Por último, nos Capítulos 3 e 4 apresentam-se alguns exemplos da aplicação da RMN e da DFT na caracterização das estruturas geométrica e electrónica destes sistemas.

Abstract

The applications of conjugated organic polymers and oligomers and the importance of nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and density functional theory (DFT) computational methods for the structural and electronic characterization of these systems are surveyed. The conjugated organic polymers and oligomers have emerged as a specially important and attractive class of materials for electronic and optoelectronic applications. The interest in these materials is mainly due to the fact that, having the electronic properties of metals or of semiconductors, they present the advantages of low cost and easy processing. Presently there are several electronic devices on the market based on conjugated organic polymers and a number of applications are under development.

A brief introduction (Chapter 1), presenting some of the actual and potential applications of conjugated organic polymers and oligomers is given, followed by the description, in Chapter 2, of the operation of an electronic device based on a conjugated polymer. In Chapters 3 and 4 some examples of the application of NMR and DFT in the study and characterization of the geometries and electronics of these systems are presented.

Índice

1 Introdução 1

1.1 Aplicações dos polímeros orgânicos conjugados, 1

1.2 Condução em polímeros orgânicos conjugados, 5

2 Estrutura e funcionamento de um LED de polímero 8

3 Aplicação da RMN na caracterização da estrutura geométrica de polímeros conjugados 11

3.1 Polímeros baseados no p-fenileno vinileno, 12

3.2 Polímeros baseados no fluoreno, 18

3.3 Polímeros baseados no tiofeno, 22

4 Aplicação da DFT na caracterização das estruturas geométrica e electrónica de polímeros conjugados 25

4.1 Polímeros baseados no p-fenileno vinileno, 26

4.2 Polímeros baseados no tiofeno e no fluoreno, 31

Bibliografia 40

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Aplicações dos polímeros orgânicos conjugados

Nos últimos anos assistiu-se ao rápido desenvolvimento da electrónica de materiais orgânicos, com o fabrico de diversos dispositivos electrónicos e optoelectrónicos onde polímeros ou oligómeros conjugados actuam como material activo. As suas propriedades físicas e químicas particulares, aliando as propriedades electrónicas dos metais com o baixo custo e a facilidade de processamento dos polímeros orgânicos, tornam-nos materiais especialmente atractivos, a ponto de dispositivos compostos destes materiais orgânicos já

estarem a competir com os seus equivalentes inorgânicos. Um polímero conjugado (conjugação π) é uma macromolécula que possui uma cadeia de átomos de carbono onde existe alternância de ligações carbono-carbono simples e duplas.¹ Os electrões π num sistema deste tipo encontram-se deslocalizados e respondem facilmente a campos eléctricos e magnéticos externos.²

Os polímeros conjugados são actualmente utilizados no fabrico de díodos emissores de luz (LEDs, *Light Emitting Diodes*), que podem ser construídos como painéis ultrafinos, flexíveis e a cores, estando a ser comercializados diversos produtos electrónicos utilizando estes dispositivos, nomeadamente telemóveis, câmaras digitais e televisores.³⁻⁶ A descoberta que permitiu o uso de polímeros orgânicos no fabrico de LEDs remonta a 1990, devendo-se a Friend *et al.*³ Estes autores verificaram que ao sujeitar um filme fino de um polímero conjugado não-dopado a uma diferença de potencial era observada electroluminescência.⁷ Os polímeros conjugados são igualmente utilizados no fabrico de protecções antiestáticas, por exemplo para filmes fotográficos e televisores, e no fabrico de sistemas de blindagem electromagnética para aparelhos eléctricos.⁸ Outras aplicações, tais como lasers,⁹ transístores¹⁰ e células fotovoltaicas¹¹ estão a ser desenvolvidas e, no futuro, poderão vir a ser utilizados em sistemas de armazenamento de dados.^{12,13}

Actualmente a atenção está centrada em polímeros aromáticos, tais como os poli(p-fenileno vinileno)s (PPVs), polifluorenos (PFs) e politiofenos (PTs), entre outros. Este tipo de polímeros é relativamente estável e muitas das suas propriedades podem ser ajustadas por incorporação de diferentes substituintes.¹⁴ As Figuras 1.1, 1.2 e 1.3 mostram as estruturas de alguns dos mais importantes polímeros conjugados.

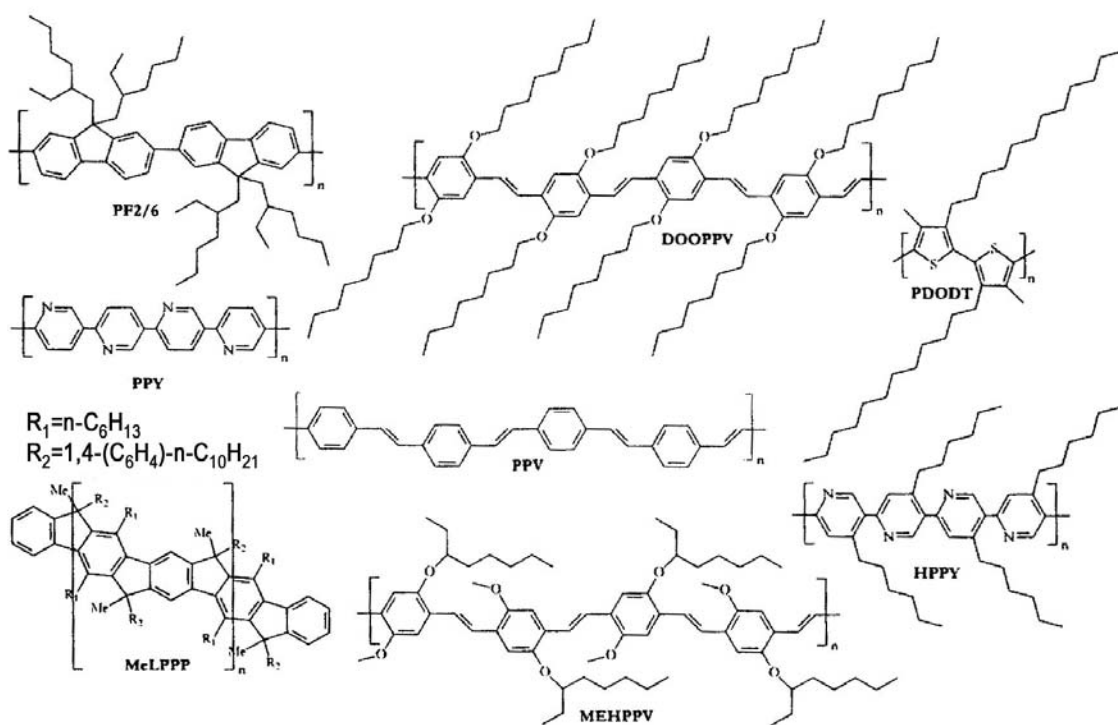


Figura 1.1 Estruturas de alguns dos mais importantes polímeros conjugados, poli(p-fenileno vinileno)s (PPV, MEHPPV e DOOPPV), polifluorenos (PF2/6 e MeLPPP), politiofenos (PDODT) e polipiridinas (PPY e HPPY) (extraído da ref. 8).

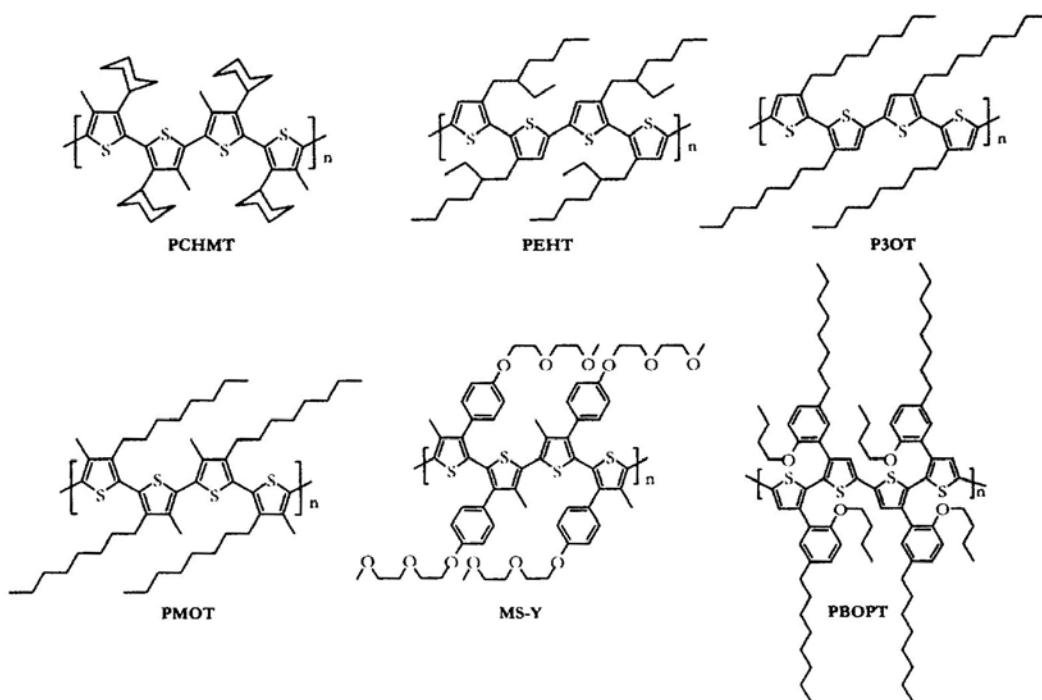


Figura 1.2 Estruturas químicas de polímeros conjugados da família do tiofeno (extraído da ref. 8).

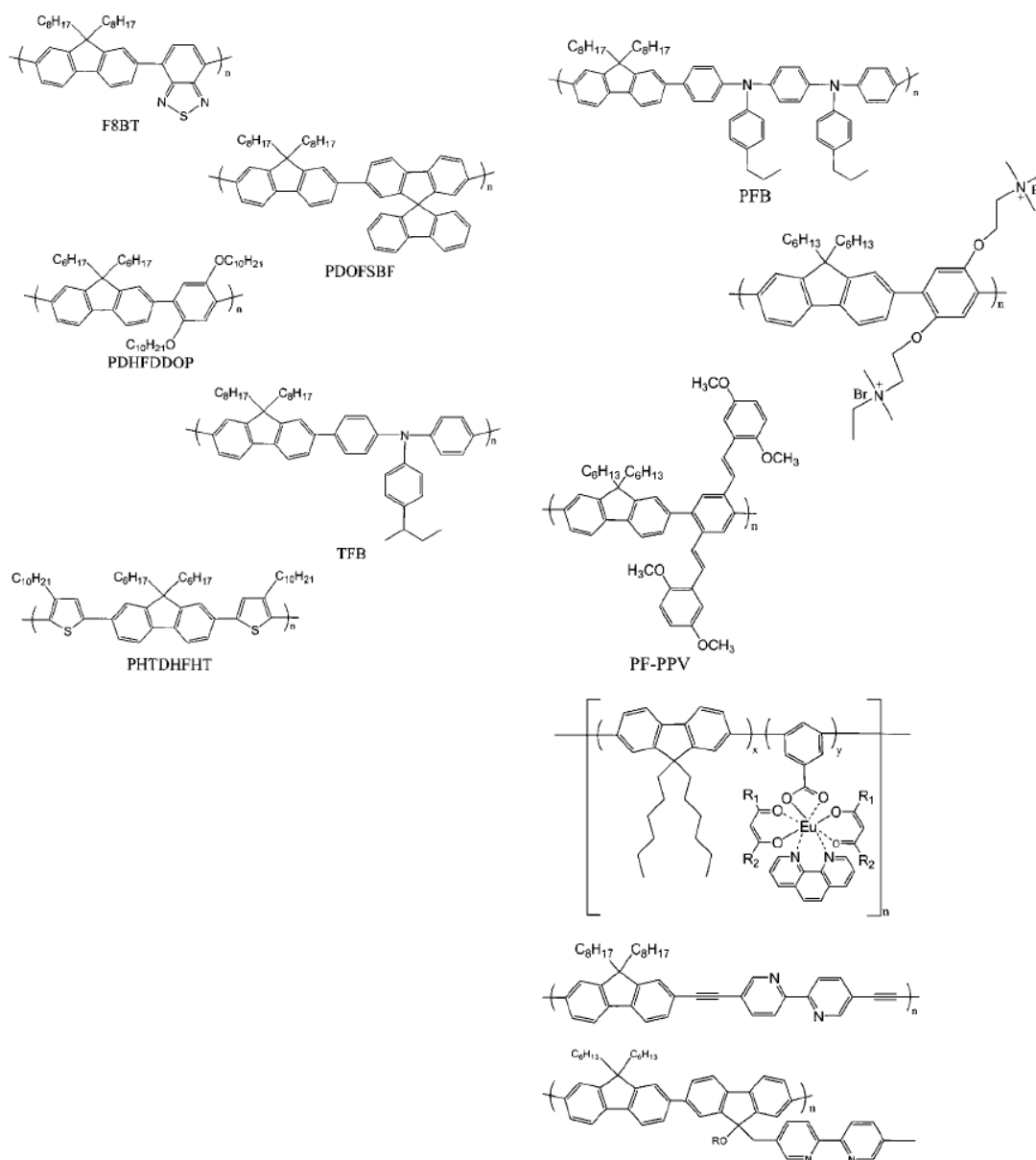


Figura 1.3 Estruturas químicas de alguns polifluorenos (extraído da ref. 15).

A solubilidade é um dos factores a ter em conta na síntese de novos polímeros. A importância deste factor relaciona-se com a possibilidade de, quando o polímero é solúvel, este poder ser depositado através de processos relativamente simples, tais como *spin-coating*¹⁶ ou técnicas padrão de impressão, tais como impressão de jacto de tinta,¹⁷ possibilitando o desenvolvimento de

dispositivos electrónicos de grande superfície em substractos flexíveis, tais como papel ou folhas de plástico.¹⁸⁻²⁰

Nos polímeros conjugados, a diferença de energia entre a orbital ocupada de maior energia (HOMO) e a orbital desocupada de menor energia (LUMO) determina os comprimentos de onda absorvidos e emitidos pelo material. Entre os factores que influenciam a diferença de energia HOMO–LUMO de um polímero encontram-se o comprimento de conjugação, o ordenamento do polímero no estado sólido e a presença de unidades aceitadoras de electrões ou dadoras de electrões. Assim, modificando uma ou mais destas propriedades, podem-se sintetizar polímeros com diferenças de energia HOMO–LUMO específicas, ou seja, com características ópticas e eléctricas específicas, de acordo com as necessidades do dispositivo.¹⁴

1.2 Condução em polímeros orgânicos conjugados

Em 1977 Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger²¹ descobriram que a condutividade do poliacetileno aumenta 10^7 vezes por tratamento (dopagem) deste polímero com iodo molecular. Esta descoberta abriu caminho à aplicação dos polímeros conjugados em dispositivos electrónicos e optoelectrónicos e esteve na origem da atribuição do prémio Nobel da Química a esses autores em 2000. Desde então, vários outros polímeros têm sido referidos como tendo propriedades condutoras, tais como o polipirrol, o politiofeno, o poli(p-fenileno), a polianilina, o poli(p-fenileno vinileno), etc.

Os polímeros conjugados que tenham sofrido dopagem apresentam condutividades eléctricas elevadas, enquanto os polímeros conjugados não-dopados são semicondutores ou isoladores. A dopagem química é efectuada

expondo um filme do polímero a um aceitador de electrões (iodo, AsF_5 , etc.) ou a um dador de electrões (metais alcalinos, etc.). O processo principal de dopagem é uma reacção redox entre as cadeias do polímero e os aceitadores ou dadores de electrões. No caso de dopagem com aceitadores de electrões, têm-se dopagem do tipo p , obtendo-se um complexo iónico constituído pelas cadeias do polímero carregadas positivamente e pelos contra-íões (I_3^- , AsF_6^- , etc.). No caso de dopagem com dadores de electrões, têm-se dopagem do tipo n , formando-se um complexo iónico constituído pelas cadeias do polímero carregadas negativamente e pelos contra-íões (Na^+ , K^+ , etc.). A condutividade eléctrica do polímero pode ser controlada pela quantidade de dopante.²²

Em 1948 Kuhn²³ demonstrou que com polienos lineares de fórmula $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$ se obtinha uma relação linear entre a energia da primeira banda de absorção e o inverso do comprimento de conjugação ($1/n$), devido à deslocalização das orbitais π . Extrapolando este resultado para um polímero de cadeia infinita, deveria ser obtida uma diferença de energia HOMO–LUMO nula. Isto significaria que um polímero deste tipo (o poliacetileno é o mais simples) deveria comportar-se como um metal, sendo um bom condutor.¹ No entanto, quando o poliacetileno puro foi estudado,²⁴ verificou-se que este polímero é um semiconductor, com uma diferença de energia HOMO–LUMO de 1,4 eV, e não um metal orgânico. A explicação deste resultado encontra-se no facto de a deslocalização dos electrões π não ser completa num polímero conjugado. Estudos experimentais e considerações teóricas a respeito da estrutura do butadieno mostram que nesta molécula as três ligações C–C não são equivalentes, como seria de esperar se a deslocalização fosse completa, mas têm um carácter intermédio entre um sistema livremente deslocalizado e uma molécula contendo duas ligações isoladas.²⁵ De acordo com este resultado, a estrutura do *trans*-poliacetileno foi descrita como tendo ligações C–C e C=C alternadas. A curva de

energia total do *trans*-poliacetileno mostra dois mínimos equivalentes, correspondendo às duas estruturas onde as posições das ligações C–C e C=C são invertidas.²²

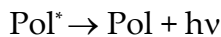
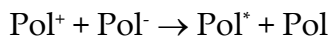
O trabalho de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger²¹ constituiu um passo importante no desenvolvimento de polímeros orgânicos condutores, mostrando que a condutividade dos polímeros conjugados pode ser aumentada através de dopagem, tornando-os materiais condutores, úteis para aplicações electrónicas.

CAPÍTULO 2

Estrutura e funcionamento de um LED de polímero

A obtenção de luz por intermédio de um LED de polímero envolve a injeção de carga positiva através de um ânodo transparente, como o óxido misto de índio e estanho (ITO) e a injeção de carga negativa através de um cátodo (por exemplo, o alumínio), para um polímero conjugado. A oxidação de um polímero (Pol) num ânodo produz um catião radicalar, designado por polarão positivo (Pol⁺) na nomenclatura habitual de polímeros conjugados, e a redução num cátodo produz o correspondente anião radicalar, que também tem o nome de polarão negativo (Pol⁻). Por recombinação de carga, estes podem gerar um

polímero no estado excitado (designado por excitação) e outro no estado fundamental. O estado excitado pode então emitir luz em forma de emissão de fluorescência. Estes processos podem ser representados por:



A Figura 2.1 esquematiza o processo descrito. Quando submetido ao potencial aplicado, um electrão é injectado do cátodo para a LUMO do polímero e um electrão é transferido do polímero para o ânodo (ou transferência equivalente de uma lacuna, h^+ , do ITO para o polímero).⁸

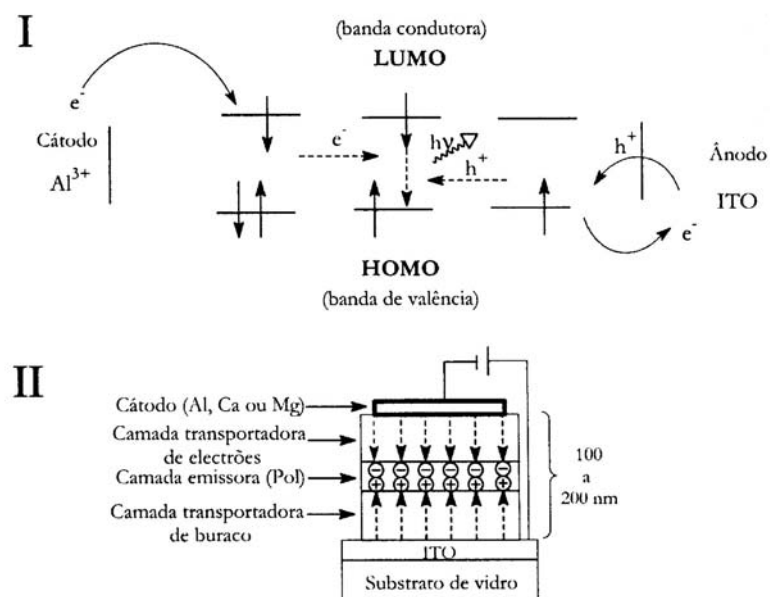


Figura 2.1 Duas visões (I e II) esquemáticas de um dispositivo LED. No esquema I, h^+ representa a mobilidade de uma lacuna (*hole*) (extraído da ref. 8).

O dispositivo PLED (*Polymer LED*) mais simples consiste numa estrutura em monocamada, com a camada do polímero emissor ensanduichada entre o ânodo

transparente de ITO e o cátodo metálico. O filme de polímero deve tipicamente consistir em camadas uniformes de 30 – 300 nm de espessura que são depositadas em solução, por exemplo, por *spin-coating* (por evaporação do solvente), sobre o ânodo. O cátodo é formado por evaporação térmica do metal. O dispositivo pode então ser encapsulado numa matriz inerte de forma a limitar-se a degradação do mesmo. Quando é aplicada uma voltagem externa, os electrões e lacunas são injectados respectivamente do cátodo e do ânodo e, quando se combinam numa das moléculas do polímero, produzem excitações singuleto e tripleto. Normalmente apenas os excitações singuleto são emissivos conduzindo à electroluminescência observada.⁸

A geometria de equilíbrio de um oligómero num estado com carga é diferente da sua geometria no estado neutro. Quando a cadeia do oligómero é longa, as diferenças estruturais entre o estado neutro e o ião ou o ião divalente limitam-se a algumas unidades monoméricas. Os polarões, formados por oxidação do polímero (polarão positivo) ou por redução do polímero (polarão negativo), correspondem assim a uma entidade constituída pela carga (e pelo spin 1/2) e pela região deformada da cadeia do polímero. Quando uma segunda carga é adicionada ao polarão, forma-se um bipolarão ou, se este for instável devido à repulsão coulombiana, formam-se dois polarões. Em polímeros com estado fundamental degenerado, tais como o *trans*-poliacetileno, formam-se solitões carregados (espécies de carga positiva ou negativa e spin 0).^{1,22}

CAPÍTULO 3

Aplicação da RMN na caracterização da estrutura geométrica de polímeros conjugados

As propriedades electrónicas de muitos polímeros condutores dependem das suas estruturas molecular e supramolecular. O padrão de substituição na cadeia conjugada principal, que determina a conformação da macromolécula, ou a presença de defeitos estruturais, são factores determinantes das propriedades dos polímeros.²⁶ Torna-se, assim, essencial caracterizar exactamente a estrutura dos polímeros, a fim de compreender as suas propriedades e poder modificar as suas estruturas no sentido de obter as características pretendidas.

A espectroscopia RMN é uma técnica muito poderosa para a caracterização estrutural de polímeros. Sendo os polímeros constituídos fundamentalmente por átomos de carbono e de hidrogénio, os núcleos mais frequentemente utilizados como sondas estruturais são o ^1H e o ^{13}C . Em seguida apresentam-se alguns exemplos de aplicação da RMN ao estudo de polímeros conjugados. Centraremos a atenção nos polímeros PPV, PF e PT e seus derivados, uma vez que estes são actualmente dos polímeros conjugados mais importantes para aplicações em electrónica e optoelectrónica. Os objectivos desses estudos são a caracterização das estruturas (e dos defeitos) e obter informação sobre a estrutura electrónica.

3.1 Polímeros baseados no p-fenileno vinileno

Desde a descoberta das propriedades electroluminescentes do poli(1,4-fenileno vinileno) (PPV),⁷ este polímero tem sido utilizado em diversos dispositivos, nomeadamente em PLEDs,^{27,28} díodos fotovoltaicos²⁹ e células electroquímicas.³⁰ O PPV e os seus derivados apresentam elevada eficiência de fotoluminescência, boa estabilidade térmica e as suas estruturas são fáceis de serem modificadas no sentido de moldar as suas propriedades ópticas e electrónicas.³¹

A presença de defeitos estruturais é, como referimos, um factor determinante das propriedades do polímero. Os derivados do PPV preparados através do método de Gilch apresentam frequentemente defeitos estruturais, entre os quais um dos mais graves é a presença de grupos 1,2-difeniletano (TBB), cuja presença causa a diminuição do tempo de vida operacional do PLED e a diminuição da eficiência de electroluminescência (EL).³¹ Huang *et al.*³¹

sintetizaram e caracterizaram uma série de novos derivados do PPV com substituintes derivados do bifenilo. A Figura 3.1 mostra as estruturas dos polímeros sintetizados.

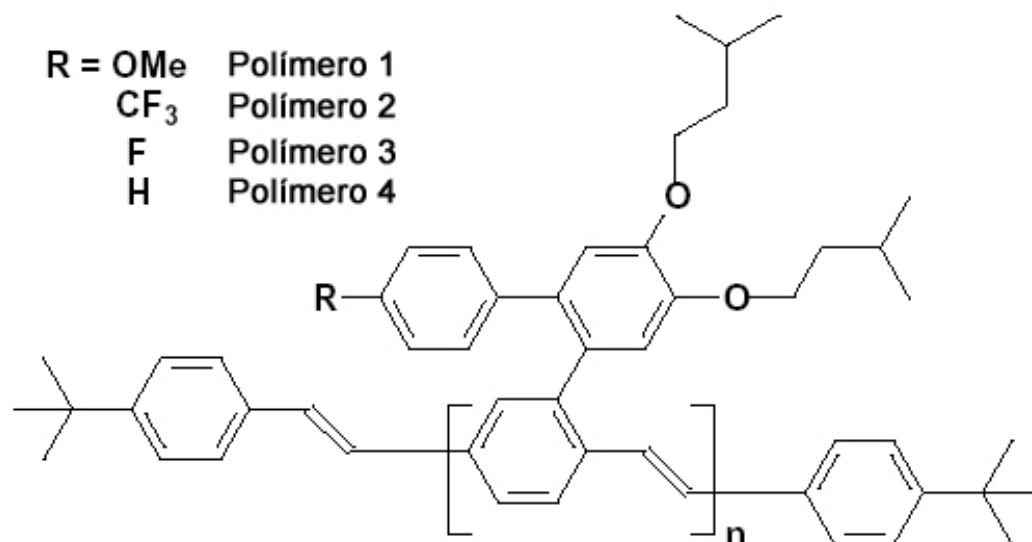


Figura 3.1 Estruturas de polímeros derivados do PPV com substituintes derivados do bifenilo (extraído da ref. 31).

Estes polímeros têm um substituinte derivado do bifenilo, no qual existem duas ramificações alcoxi, que contribuem para controlar os defeitos estruturais e conferem boa solubilidade ao polímero, e uma terceira ramificação na posição *para* do segundo anel fenilo do grupo bifenilo, que pode ser um grupo dador de electrões (grupo metoxi) ou um grupo aceitador de electrões (grupo trifluorometil ou um átomo de flúor). Os polímeros 1 – 4 possuem estes diferentes grupos nessa posição (Figura 3.1). A presença destes grupos pode afectar os níveis energéticos das orbitais dos polímeros, e assim afectar as suas propriedades de transporte de carga. Além disso, a eficiência de electroluminescência pode ser largamente melhorada devido à presença destes grupos no substituinte bifenilo.

Os autores utilizaram a RMN de ¹H para avaliar o conteúdo em defeitos estruturais TBB nos quatro polímeros e concluir, entre os substituintes

considerados na posição *para* no grupo bifenilo, qual dá origem a polímeros com menor quantidade de defeitos TBB. A Figura 3.2 apresenta o espectro de ^1H do polímero 1.

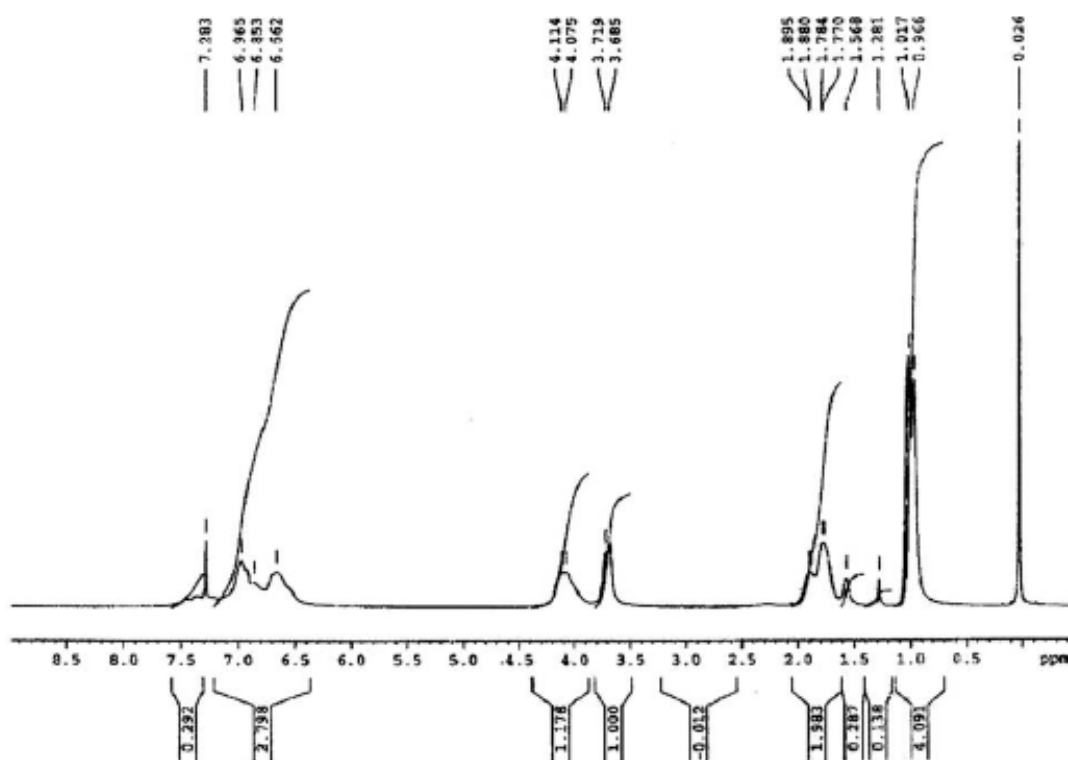


Figura 3.2 Espectro de RMN de ^1H do polímero 1 em CDCl_3 (extraído da ref. 31).

Os autores atribuíram os sinais a 7,2 – 7,5 ppm e 6,4 – 7,1 ppm aos prótons dos grupos vinileno e fenilo/fenileno, respectivamente, e os picos a 3,7 e 4,1 ppm aos grupos $-\text{OCH}_3$ e $-\text{OCH}_2$, respectivamente. Os sinais do TBB são esperados na região 2,4 – 2,8 ppm. Para este polímero não foram detectados sinais nesta região, indicando que é pouco significativa a quantidade de defeitos estruturais de TBB nas cadeias do polímero. Nos espectros de ^1H dos polímeros 3 e 4 não foram, igualmente, detectados sinais do TBB. Em relação ao polímero 2, os autores

concluíram, a partir dos espectros de ^1H , que as cadeias de polímero possuíam cerca de 1,0% de defeitos TBB.

Destes resultados, os autores concluíram que a presença de um grupo fortemente electronegativo como substituinte na cadeia lateral, como é o caso do grupo CF_3 no polímero **2**, causa irregularidades estruturais (defeitos) durante a polimerização.³¹

Apresenta-se em seguida um segundo exemplo de aplicação da RMN no estudo de derivados do PPV. Trad *et al.* sintetizaram, através de um processo Gilch, modificado no sentido de minorar a formação de defeitos estruturais, uma série de derivados 2,5-dialcoxi-poli(1,4-fenileno-*vinileno*) com diferentes cadeias laterais alcoxi.³² Os autores pretenderam avaliar o efeito do comprimento da cadeia lateral nas propriedades físicas e electro-ópticas dos polímeros. A RMN de ^1H e de ^{13}C foi utilizada para a caracterização estrutural dos polímeros. Na Figura 3.3 apresentam-se o processo de síntese e as estruturas dos polímeros.

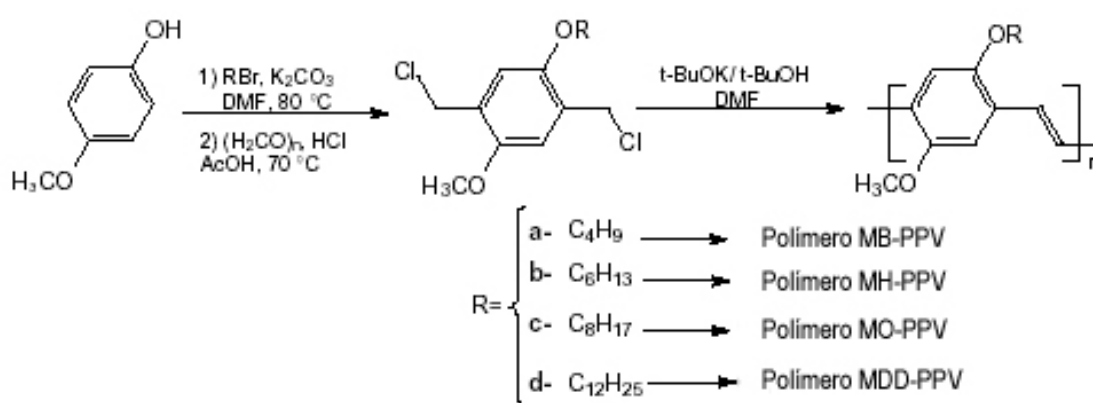


Figura 3.3 Processo de síntese de derivados do PPV (extraído da ref. 32).

As Figuras 3.4 e 3.5 mostram, respectivamente, os espectros de ^1H e de ^{13}C do polímero MDD-PPV em CDCl_3 . A atribuição dos sinais de RMN de ^1H e de ^{13}C encontra-se descrita nos próprios espectros.

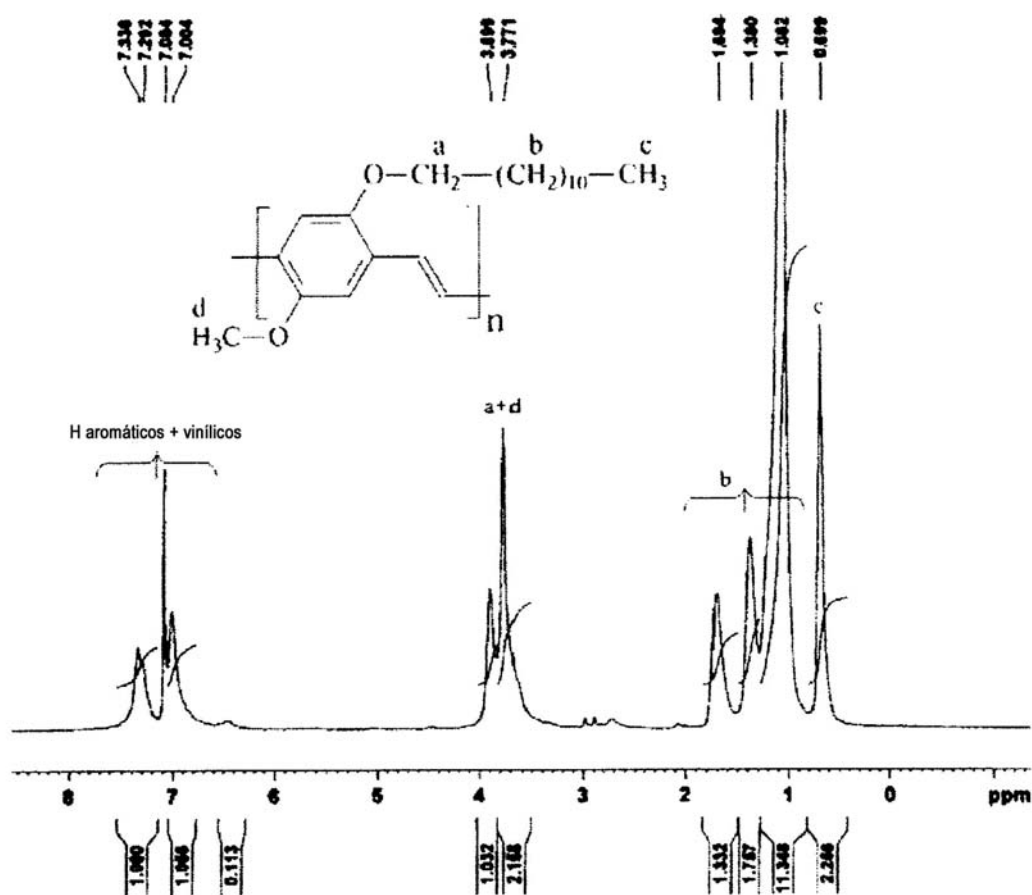


Figura 3.4 Espectro de RMN de ^1H do polímero MDD-PPV em CDCl_3 (extraído da ref. 32).

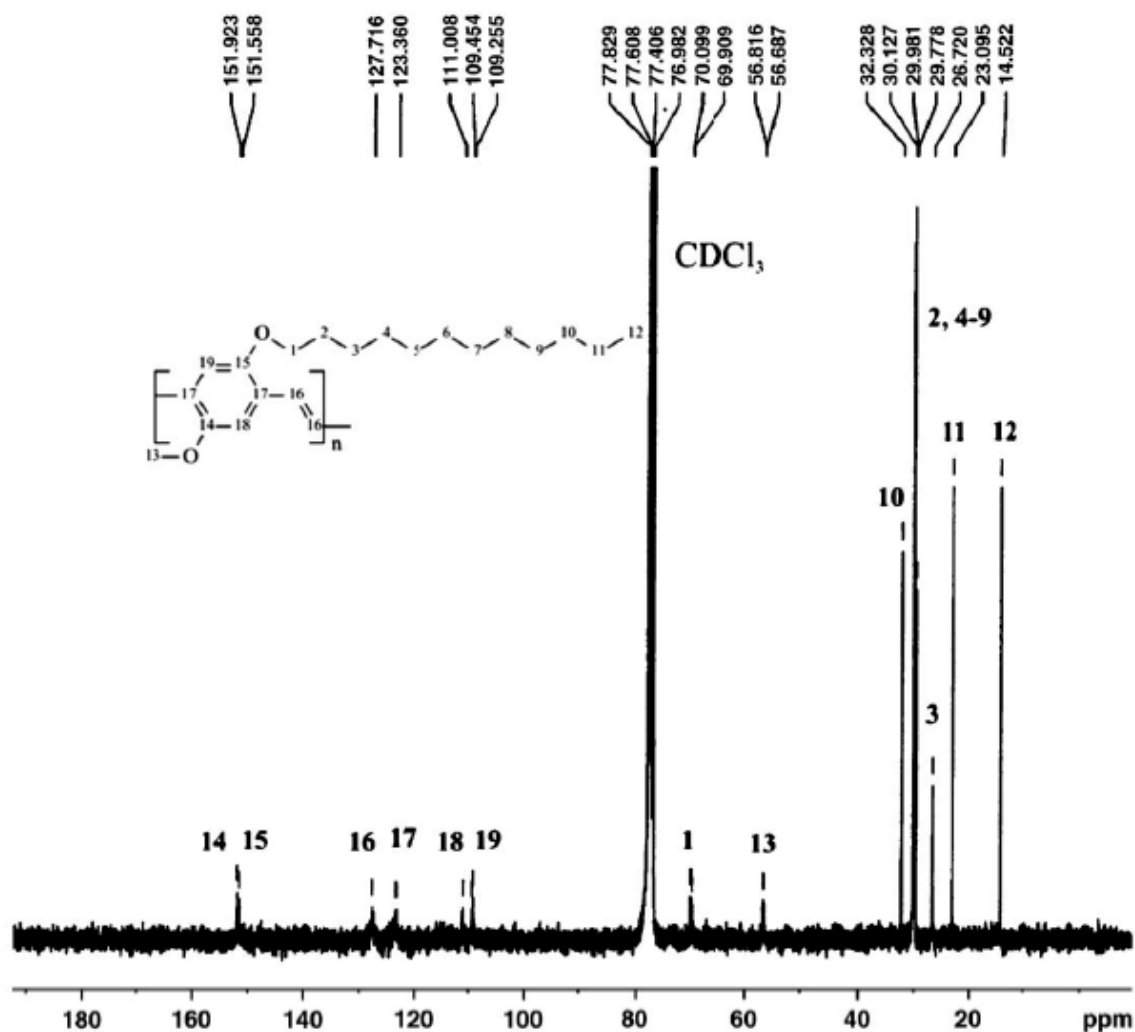


Figura 3.5 Espectro de RMN de ^{13}C do polímero MDD-PPV em CDCl_3 (extraído da ref. 32).

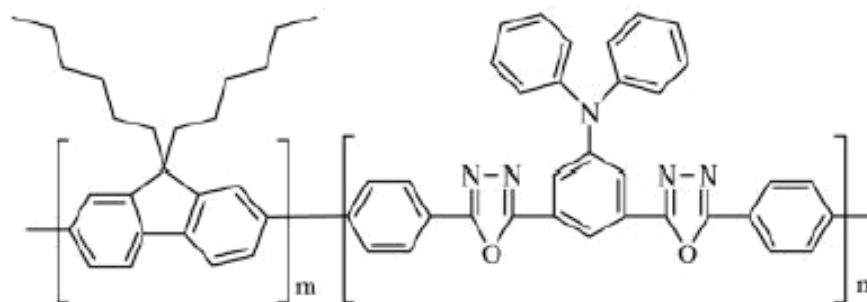
Os autores concluíram que o processo de síntese utilizado permite obter derivados do PPV solúveis e com poucos defeitos estruturais, dando origem a polímeros que, quando utilizados em díodos, apresentam elevada eficiência de electroluminescência e elevado tempo de vida operacional. Da análise às propriedades ópticas e eléctricas dos vários polímeros concluíram que estas são pouco influenciadas pelo tamanho da cadeia lateral, sendo muito semelhantes nos diferentes polímeros.³²

3.2 Polímeros baseados no fluoreno

Os polímeros com conjugação π baseados no fluoreno [poli(9,9-dialquilfluoreno)s (PFs)] emergiram como materiais emissores adequados para utilização em LEDs devido à sua elevada eficiência de fotoluminescência e eficiência de electroluminescência, boa estabilidade térmica e oxidativa, boa solubilidade e por emitirem luz azul.³³⁻³⁹ No entanto, a agregação das cadeias de PF geralmente provoca desvio para o vermelho (*red-shift*) da fluorescência e diminui a sua intensidade. A introdução de desordem no sistema conjugado permite evitar a formação de agregados.

Para que um LED funcione de um modo eficiente é necessária uma boa capacidade de injeção e transporte tanto de electrões como de lacunas no polímero. A forma mais conveniente de resolver este problema consiste em construir polímeros que contenham simultaneamente segmentos transportadores de electrões e segmentos transportadores de lacunas. O 1,3,4-oxadiazole (OXD) e a trifenilamina (TPA) têm boas capacidades de transporte de electrões e de lacunas, respectivamente.⁴⁰

Barberis *et al.* sintetizaram vários derivados do polifluoreno contendo unidades OXD e TPA.⁴⁰ Na Figura 3.6 indicam-se as estruturas desses polímeros. A unidade TPA-OXD introduz também desordem no sistema conjugado, pretendendo-se assim evitar a formação de agregados.



PF : $n/m = 0/100$

PF-TPA 5 : $n/m = 5/95$

PF-TPA 15 : $n/m = 15/85$

PF-TPA 50 : $n/m = 50/50$

Figura 3.6 Estruturas de alguns derivados do PF (extraído da ref. 40).

A RMN foi utilizada, juntamente com outras técnicas, para confirmar a estrutura dos polímeros. As Figuras 3.7 e 3.8 mostram os espectros do homopolímero PF e do copolímero PF-TPA 50, com a atribuição dos respectivos sinais. A principal diferença entre os espectros dos dois polímeros encontra-se na região dos prótons aromáticos. O espectro do PF-TPA 50 apresenta nessa região um multiplete largo entre 8,00 e 7,00 ppm, devido aos prótons aromáticos do fluoreno e aos prótons aromáticos da unidade de TPA. Os picos na região 0,78 – 1,91 ppm (segmentos alifáticos) têm menor intensidade no espectro do PF-TPA 50 do que no do PF devido à menor concentração dos grupos hexilo no primeiro.

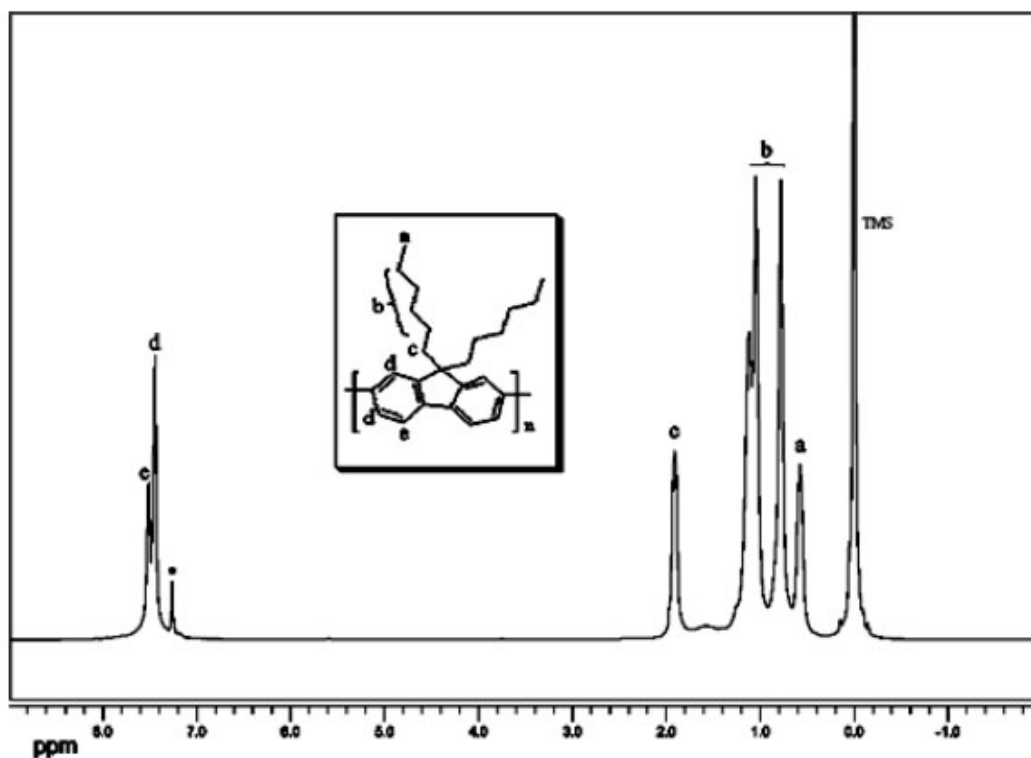


Figura 3.7 Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do polímero PF. O pico do solvente está identificado com um asterisco (extraído da ref. 40).

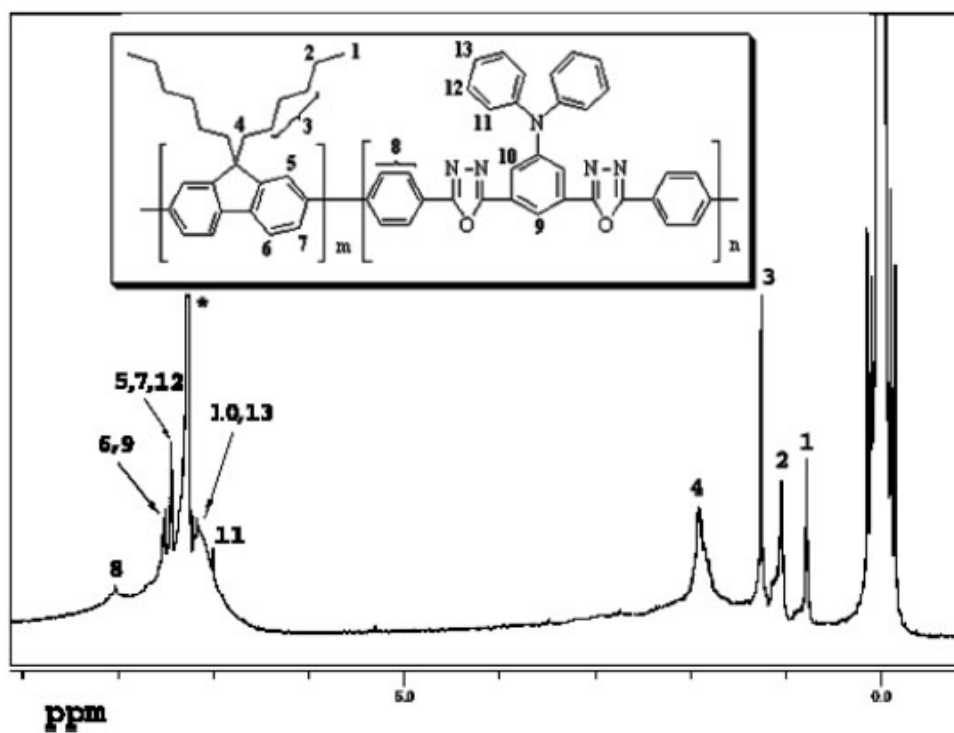


Figura 3.8 Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do polímero PF-TPA 50. O pico do solvente está identificado com um asterisco (extraído da ref. 40).

A análise às propriedades fotofísicas dos polímeros revelou que o polímero PF-TPA 5 (em filme fino) emite luz verde intensa, enquanto os restantes polímeros PF-TPA emitem luz azul. O PF-TPA 5 apresenta as bandas de emissão azul do PF e, adicionalmente, uma banda forte de emissão verde a 522 nm. Os polímeros PF-TPA 15 e PF-TPA 50 exibem uma banda forte de emissão azul a 415 nm e apenas uma banda fraca de emissão verde a 512 – 517 nm devida aos defeitos. Estes resultados sugerem que, quando a fracção de unidade TPA-OXD nos copolímeros é relativamente elevada ($\geq 15\%$), a desordem nas cadeias de polímero aumenta significativamente, impedindo a formação de agregados. Este resultado é importante uma vez que a banda de emissão verde frequentemente observada em PFs foi muito reduzida nestes copolímeros.⁴⁰

3.3 Polímeros baseados no tiofeno

Os oligotiofenos são materiais importantes em electrónica, com aplicação em transistores de efeito de campo (FETs, *Field Effect Transistors*),⁴¹⁻⁴⁸ em LEDs⁴⁹⁻⁵² e em células fotovoltaicas.^{53,54} Os politiofenos têm boa estabilidade térmica e química e permitem o ajuste relativamente fácil das suas propriedades electrónicas e ópticas, sendo por isso encarados actualmente como materiais promissores para serem utilizados em dispositivos electrónicos.⁵⁵⁻⁵⁸

Tsai *et al.* realizaram um estudo teórico e experimental de um conjunto de poli(azometino)s que contêm o grupo tiofeno.⁵⁹ Estes polímeros, que se apresentam na Figura 3.9, foram sintetizados por polimerização do 2,5-diformil-3-hexiltiofeno (DFHT) com diferentes diaminas.

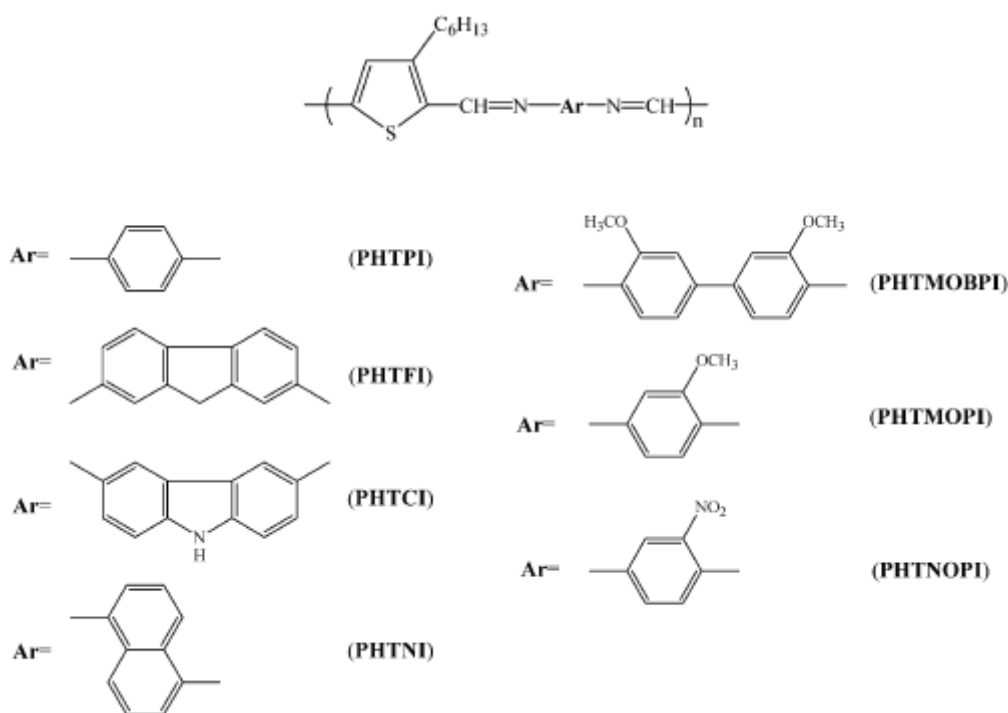


Figura 3.9 Estruturas de algumas poli(azometino)s (extraído da ref. 59).

Os estudos experimentais envolveram a RMN de ^1H e de ^{13}C , que foi utilizada para confirmar as estruturas propostas pelos autores. A Figura 3.10 mostra um espectro de ^1H do monómero DFHT, e mostra igualmente a estrutura que os autores propuseram para o composto. Os sinais nas gamas 0,89 – 3,02 e 9,98 – 10,15 foram atribuídos ao grupo hexilo e aos dois prótons aldeído, respectivamente. O pico a 7,66 ppm foi atribuído ao próton no anel tiofeno. Os autores verificaram que os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C confirmaram a estrutura que propuseram para a DFHT.

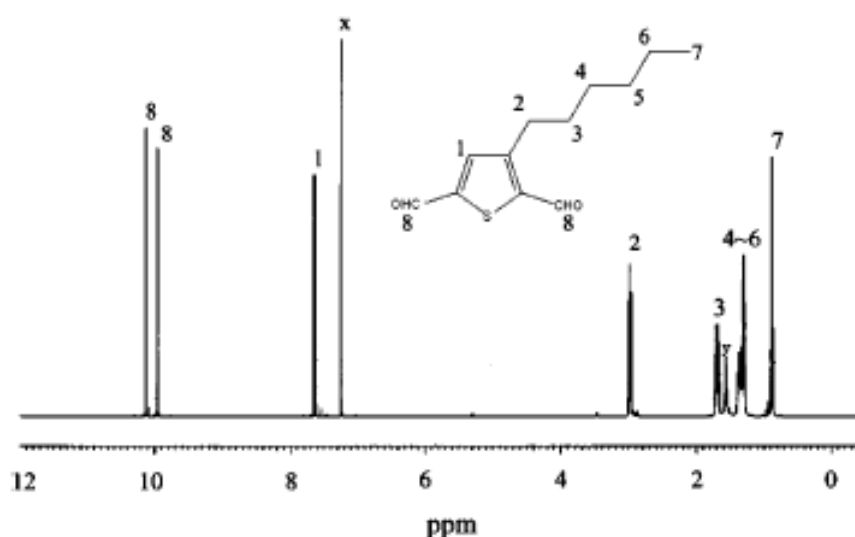


Figura 3.10 Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do monómero DFHT; (x) CHCl_3 ; (y) H_2O (extraído da ref. 59).

Na Figura 3.11 observa-se o espectro de ^1H em 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 do polímero PHTPI. Os desvios químicos dos prótons imínicos surgem a 8,52 e 8,62, confirmando a presença da ligação azometino. Os prótons dos anéis fenileno e tiofeno observam-se aproximadamente a 7,27 e 7,31, respectivamente. Os picos que surgem a 0,83, 1,25 – 1,60 e a 2,78 ppm foram atribuídos aos prótons da

cadeia lateral alquil (metil, metilenos e α -CH₂, respectivamente). Novamente, os espectros de RMN confirmaram a estrutura proposta pelos autores para o polímero PHTPI.

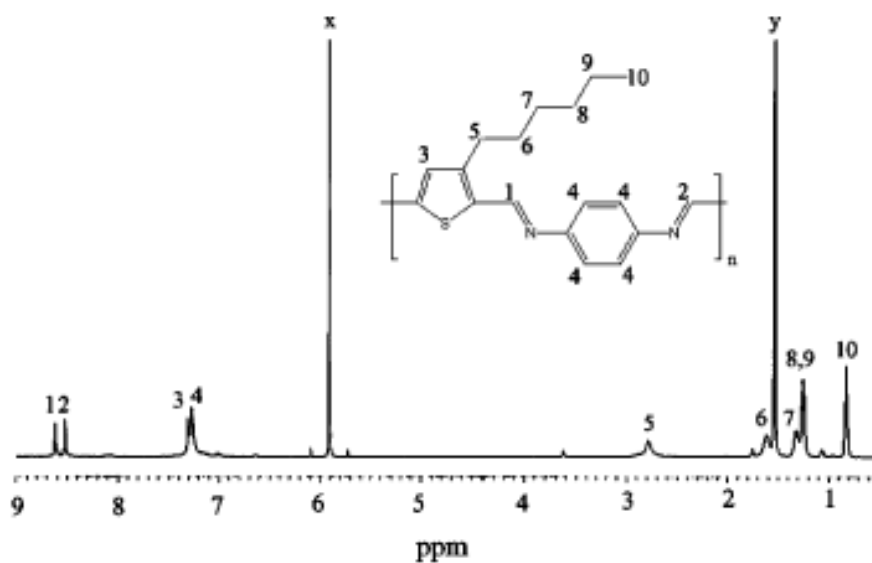


Figura 3.11 Espectro de RMN de ¹H em 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂ do polímero PHTPI; (x) C₂H₂Cl₄; (y) H₂O (extraído da ref. 59).

CAPÍTULO 4

Aplicação da DFT na caracterização das estruturas geométrica e electrónica de polímeros conjugados

Os cálculos de química quântica fornecem informação importante ao nível molecular, em particular, a análise teórica da estrutura electrónica de oligómeros e polímeros conjugados permite conhecer relações entre a estrutura e as propriedades electrónicas e optoelectrónicas.⁵⁹ Deste modo é possível racionalizar as propriedades observadas experimentalmente para materiais conhecidos e prever as propriedades de materiais novos.⁶⁰ Por outro lado, os parâmetros estruturais de polímeros conjugados obtidos a partir de cálculos de mecânica

quântica são extremamente úteis, já que na maioria dos casos não são conhecidas as estruturas exactas dos polímeros (obtidas por difracção de raios x ou difracção de electrões) devido à dificuldade de se obterem cristais isolados.²²

Os métodos que incluem a correlação electrónica são particularmente adequados à descrição da geometria e energia de moléculas orgânicas.^{59,61} Entre esses métodos, a DFT é o que apresenta um menor custo computacional.

4.1 Polímeros baseados no p-fenileno vinileno

O desempenho de um dispositivo electrónico baseado num polímero orgânico depende, entre outros factores, da estrutura molecular e da orientação das cadeias de polímero. Ambas as propriedades podem ser analisadas utilizando a espectroscopia vibracional. Os espectros experimentais de Raman e de infravermelho do PPV foram analisados com base em espectros de oligómeros do PPV. No entanto, a atribuição das bandas é relativamente difícil. A DFT é bastante útil neste caso, uma vez que permite prever as frequências vibracionais de moléculas grandes com bastante exactidão. No entanto, no presente, não é possível calcular por DFT as frequências vibracionais de uma cadeia infinita de um polímero, mas apenas de oligómeros.⁶²

A fim de atribuir as bandas vibracionais nos espectros de infravermelho e de Raman do PPV, Honda *et al.* calcularam por DFT, ao nível B3LYP/cc-pVDZ, a geometria optimizada, as frequências harmónicas, os deslocamentos atómicos nos modos vibracionais, as intensidades das bandas de infravermelho e as intensidades das bandas de Raman para um oligómero do fenileno vinileno, que designaram de mPV4 (ref. 62). A atribuição das bandas nos espectros do PPV foi efectuada com base nos cálculos para este oligómero. O mPV4 contém cinco anéis

fenileno e quatro unidades vinileno e a sua estrutura encontra-se representada na Figura 4.1a.

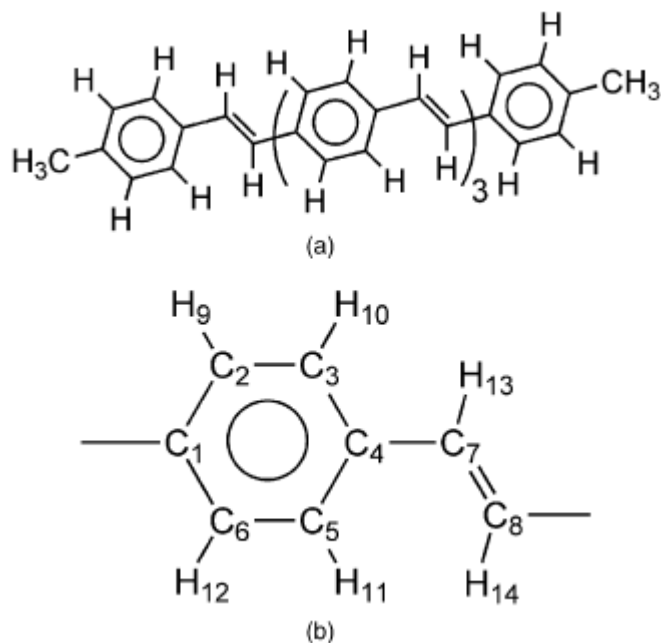


Figura 4.1 (a) Estrutura química de um oligómero (mPV4) e (b) numeração dos átomos da parte central (extraído da ref. 62).

A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros geométricos para a parte central da estrutura otimizada do oligómero mPV4.

Tabela 4.1 Comprimentos de ligação e ângulos calculados (B3LYP/cc-pVDZ) para a parte central do mPV4 (extraído da ref. 62).

Comprimento de ligação/Å		Ângulo de ligação/°	
$r(C_1C_2)$	1,411	$\theta(C_6C_1C_2)$	117,0
$r(C_2C_3)$	1,389	$\theta(C_1C_2C_3)$	121,1
$r(C_3C_4)$	1,413	$\theta(C_2C_3C_4)$	121,9
$r(C_4C_7)$	1,462	$\theta(C_3C_4C_7)$	119,0
$r(C_7C_8)$	1,355	$\theta(C_4C_7C_8)$	127,1
$r(C_2C_9)$	1,092	$\theta(C_3C_2C_9)$	118,9
$r(C_3C_{10})$	1,093	$\theta(C_2C_3C_{10})$	119,2
$r(C_7C_{13})$	1,095	$\theta(C_8C_7C_{13})$	118,6
$r(C_8C_{14})$	1,095	$\theta(C_7C_8C_{14})$	118,6

A Figura 4.2 mostra o espectro de Raman experimental de um filme de PPV e o espectro de Raman calculado para o mPV4.

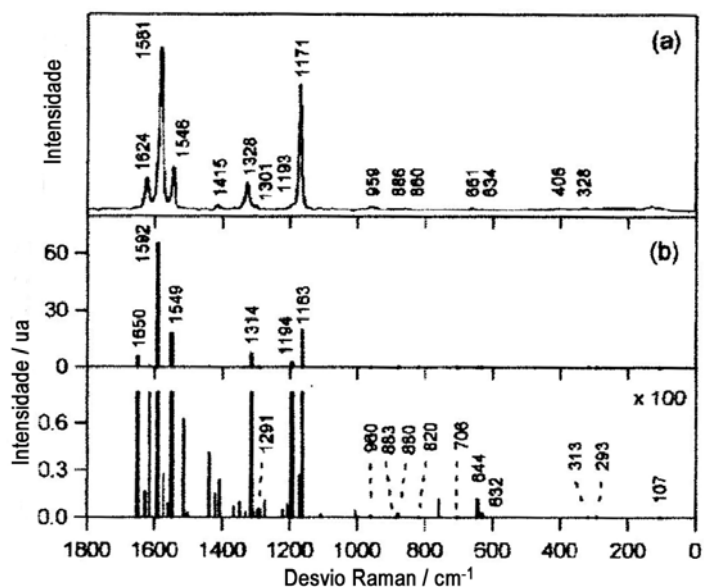


Figura 4.2 (a) Espectro de Raman experimental de um filme de PPV e (b) espectro de Raman calculado (B3LYP/cc-pVDZ) para o oligómero mPV4 (extraído da ref. 62).

Na Figura 4.3 mostram-se os deslocamentos atómicos do mPV4 no modo vibracional a 1592 cm^{-1} . Este modo vibracional é atribuído ao conjunto de alongação C=C dos grupos vinileno e alongação dos anéis fenileno. A Figura 4.4 apresenta os deslocamentos atómicos da parte central do mPV4 nos modos vibracionais a $1650, 1592, 1549$ e 1163 cm^{-1} .

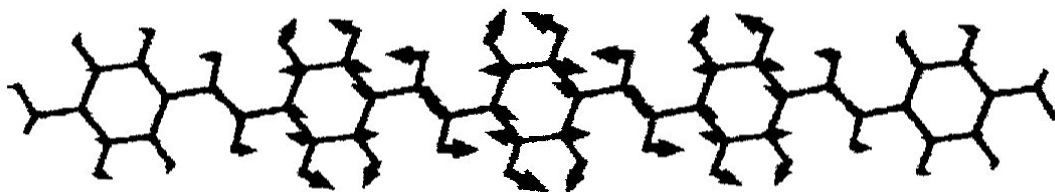


Figura 4.3 Deslocamentos atómicos calculados (B3LYP/cc-pVDZ) do mPV4 no modo vibracional a 1592 cm^{-1} (extraído da ref. 62).

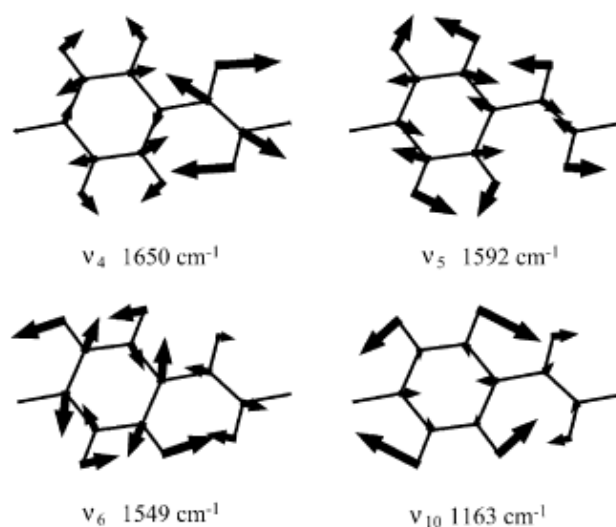


Figura 4.4 Deslocamentos atômicos calculados (B3LYP/cc-pVDZ) da parte central do mPV4 nos modos vibracionais a 1650, 1592, 1549 e 1163 cm^{-1} (extraído da ref. 62).

A Figura 4.5 compara o espectro experimental de infravermelho de um filme do PPV e o espectro de infravermelho calculado para o mPV4 e a Tabela 4.2 apresenta, em conclusão, a atribuição das bandas vibracionais do PPV baseada nos cálculos para o mPV4.

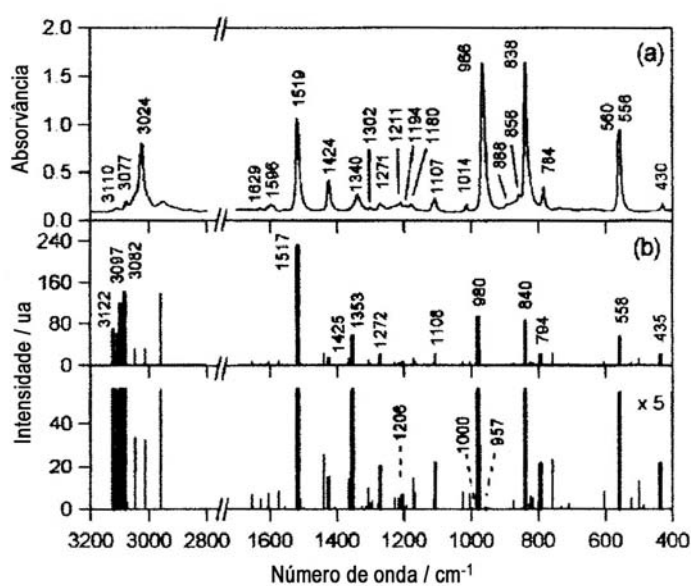


Figura 4.5 (a) Espectro de infravermelho experimental de um filme de PPV e (b) espectro de infravermelho calculado (B3LYP/cc-pVDZ) para o oligómero mPV4 (extraído da ref. 62).

Tabela 4.2 Atribuição das bandas vibracionais observadas do PPV (extraído da ref. 62).

Calcd/cm ⁻¹	Obsd/cm ⁻¹	Modo
3124	–	Elong. CH
3099	–	Elong. CH
3075	–	Elong. CH vinílico
1650	1624	Elong. CH vinílico, elong. anel
1592	1581	Elong. anel, elong. C=C vinílico
1549	1546	Elong. anel
1314	1328	Defor. ang.-ip ^a CH vinílico, Defor. ang.-ip CH
1291	1301	Defor. ang.-ip CH, Defor. ang.-ip CH vinílico
1194	1193	Elong. C–C
1163	1171	Defor. ang.-ip CH
883	886	Elong. anel, elong. C–C
644	661	ip-Deform. anel
632	634	ip-Deform. anel
293	328	Rotacional
980	966	Defor. ang.-op CH vinílico ^b
957	–	Defor. ang.-op CH
840	838	Defor. ang.-op CH
558	556	op-Deform. anel
403	–	ip-Deform. anel
220	–	<i>Skeletal</i> op-defor.
960	959	Defor. ang.-op CH
880	860	Defor. ang.-op CH vinílico
820	–	Defor. ang.-op CH
706	–	<i>Skeletal</i> op-defor.
313	–	Rotacional
107	–	<i>Skeletal</i> op-defor.
3122	3110	Elong. CH
3097	3077	Elong. CH
3082	3024	Elong. CH vinílico
1517	1519	Elong. anel e ip-deform.
1425	1424	Elong. anel e ip-deform.
1353	1340	Defor. ang.-ip CH vinílico, elong. anel
1272	1271	Elong. anel
1206	1211	Defor. ang.-ip CH vinílico
1108	1107	Defor. ang.-ip CH
1000	1014	Defor. ang.-ip CH
794	784	ip-Deform. anel
435	430	<i>Skeletal</i> op-defor.

^a ip = no plano (*in plane*)^b op = fora do plano (*out of plane*)

4.2 Polímeros baseados no tiofeno e no fluoreno

No desenvolvimento de polímeros orgânicos para usar como materiais emissores de luz, o politiofeno e os seus derivados têm despertado particular atenção, devido à sua boa solubilidade, tanto no estado neutro como em estados dopados e devido à facilidade de ajuste das suas propriedades electrónicas e ópticas. Os PTs apresentam, no entanto, baixa eficiência quântica de fotoluminescência. A maioria dos outros polímeros conjugados, nomeadamente os PPVs, os poli(p-fenilenos) (PPPs) e os PFs, possuem eficiências de fotoluminescência bastante superiores.⁶⁰ Yang *et al.* estudaram duas séries de copolímeros tiofeno – fluoreno, constituídos por uma unidade de fluoreno inserida em unidades baseadas no tienil (5,5-*E*- α -(2-tienil)metileno-2-tiofenoacetonitrilo, TCNVT e 5,5''-3',4'-dimetil-2,2';5',2''-tertiofeno1',1'-dióxido, TORT), com o objectivo de desenvolver polímeros emissores de luz altamente eficientes, com eficiência quântica de fotoluminescência superior à dos PTs.⁶⁰ As estruturas dos polímeros estudados estão representadas na Figura 4.6. Os autores pretenderam analisar as diferenças entre as propriedades ópticas e electrónicas destes polímeros relativamente ao PF, tendo para isso calculado as energias das orbitais HOMO e LUMO, as variações dos potenciais de ionização e as variações das afinidades electrónicas para os polímeros PFTCNVT, PFTORT e PF. Os autores fizeram uso da regra segundo a qual muitas das propriedades dos polímeros variam linearmente em função do inverso do comprimento da cadeia ($1/n$). Esta metodologia permitiu-lhes obter, por extrapolação, as propriedades electrónicas para $n = \infty$. Os cálculos foram realizados por DFT ao nível B3LYP/6-31-G*.

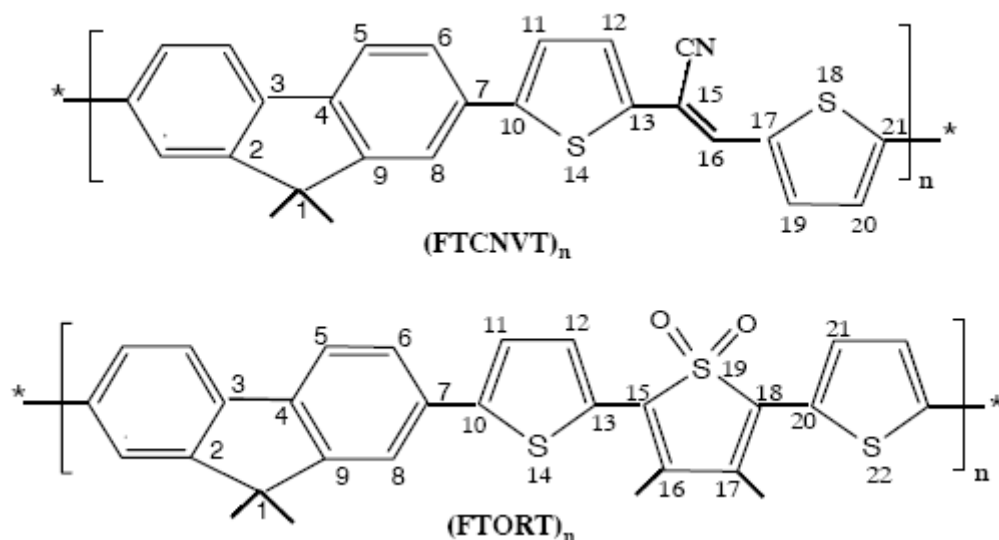


Figura 4.6 Estruturas de dois copolímeros tiofeno – fluoreno (extraído da ref. 60).

Apresentam-se na Figura 4.7 as estruturas optimizadas dos polímeros $(\text{FTCNVT})_4$ e $(\text{FTORT})_4$. Os resultados das estruturas optimizadas para as duas séries de copolímeros indicam que os comprimentos de ligação e os ângulos não variam significativamente com o tamanho do oligómero na série $(\text{FTCNVT})_n$ nem na série $(\text{FTORT})_n$ ($n = 1-4$). Tal sugere que as estruturas básicas dos polímeros podem ser descritas como as dos seus oligómeros. As geometrias dos catiões e dos aniões dos oligómeros foram igualmente optimizadas em ambas as séries $(\text{FTCNVT})_n$ e $(\text{FTORT})_n$ ($n = 1-4$). As geometrias optimizadas dos iões foram então utilizadas para calcular os potenciais de ionização e as afinidades electrónicas.

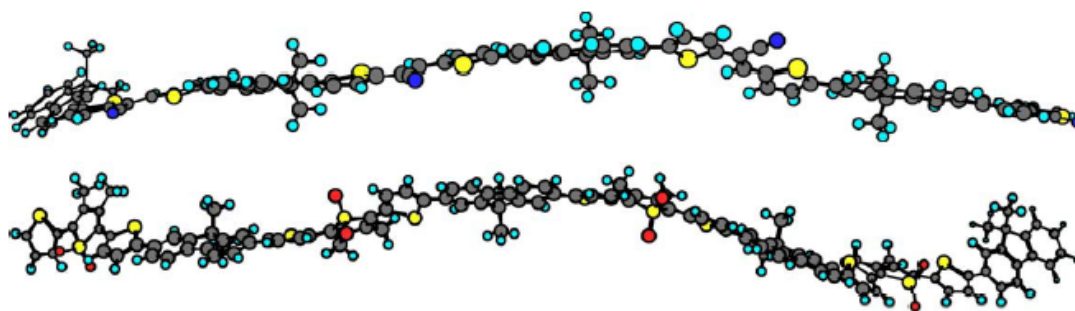


Figura 4.7 Estruturas optimizadas de $(\text{FTCNVT})_4$ (em cima) e $(\text{FTORT})_4$ (extraído da ref. 60).

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram as orbitais HOMO e LUMO dos oligómeros $(\text{FTCNVT})_n$ e $(\text{FTORT})_n$ ($n=1-4$), respectivamente, calculadas ao nível B3LYP/6-31G*. Para as orbitais LUMO, tanto nos oligómeros $(\text{FTCNVT})_n$ como nos oligómeros $(\text{FTORT})_n$, as nuvens electrónicas estão deslocadas para o lado direito das unidades de fluoreno e fortemente confinadas às unidades TCNVT e FTORT devido à electronegatividade dos átomos de enxofre e devido à presença dos átomos de oxigénio no caso do PFTORT. Para os polímeros isso implica que TCNVT e FTORT funcionam como unidades aceitadoras de electrões para materiais electrónicos, antecipando-se que estes polímeros terão melhores afinidades electrónicas devido à presença destes grupos baseados no tiofeno.

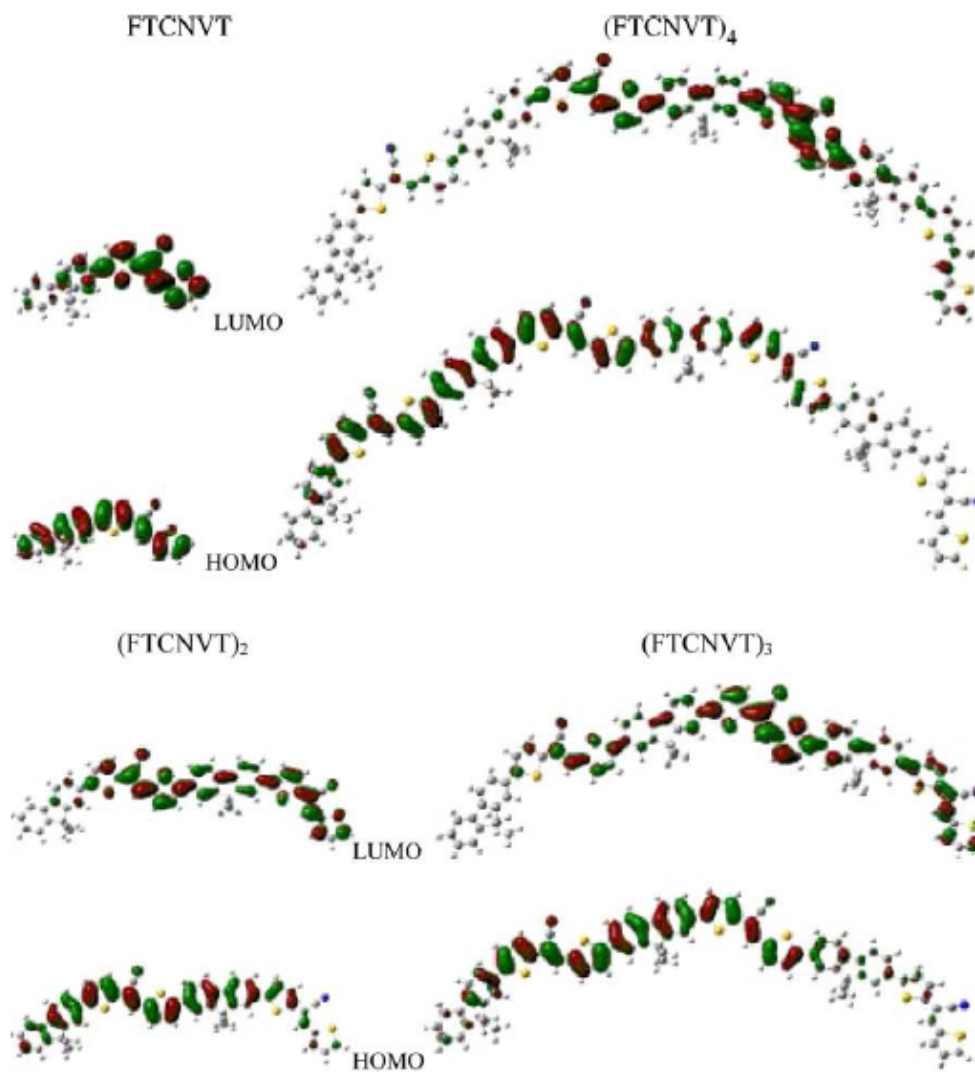


Figura 4.8 Orbitais HOMO e LUMO de $(\text{FTCNVT})_n$ ($n=1-4$) calculadas por DFT ao nível B3LYP/6-31G* (extraído da ref. 60).

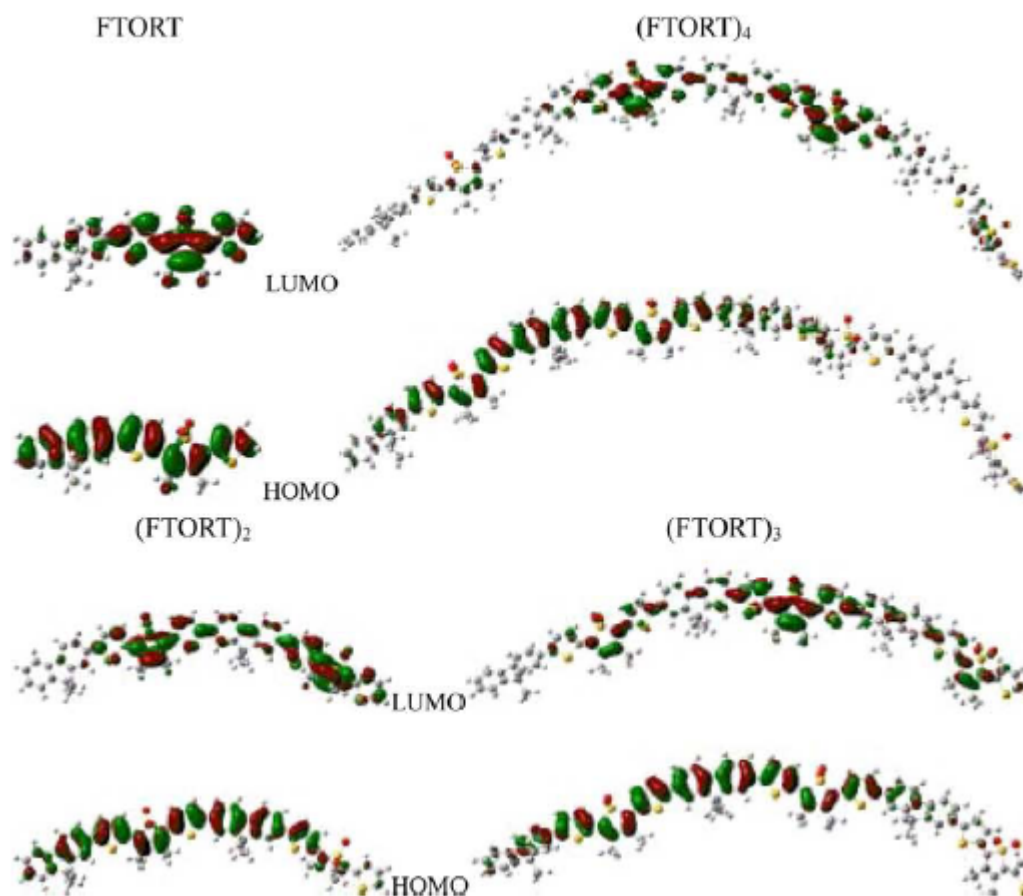


Figura 4.9 Orbitais HOMO e LUMO de $(\text{FTORT})_n$ ($n= 1-4$) calculadas por DFT ao nível B3LYP/6-31G* (extraído da ref. 60).

As energias das orbitais HOMO e LUMO dos oligómeros foram calculadas por DFT. A Figura 4.10 descreve a evolução das energias destas orbitais em função do inverso do número de monómeros em $(\text{FTCNVT})_n$ e $(\text{FTORT})_n$. Para comparação, encontram-se igualmente representadas as energias das orbitais HOMO e LUMO do $(\text{F})_n$, ($n= 1-4$). Como esperado para sistemas com conjugação π , as energias das orbitais HOMO e LUMO evoluem linearmente com o inverso do comprimento da cadeia nos três sistemas: a energia da orbital HOMO aumenta com n enquanto a energia da orbital LUMO diminui. Analisando as energias das orbitais LUMO, verifica-se que as LUMOs do PFTCNVT ($\sim -2,7$ eV) e

do PFTORT ($\sim -2,8$ eV) estão de um modo geral 1,4 eV e 1,5 eV estabilizadas relativamente ao PF ($\sim -1,3$ eV). Tal deve-se ao facto de as LUMO estarem fortemente confinadas aos grupos baseados no tienil e significa que a combinação com os grupos aceitadores de electrões TCNVT ou FTORT baixará a energia das orbitais LUMO, melhorando significativamente a capacidade dos copolímeros de aceitar e transportar electrões.

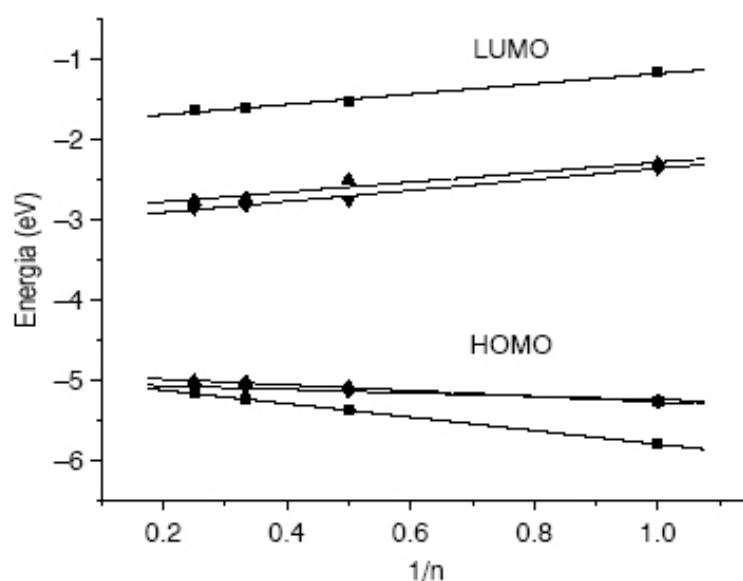


Figura 4.10 Energias das orbitais HOMO e LUMO calculadas (B3LYP/6-31G*) para os oligómeros de PFTCNVT (linhas ponteadas-tracejadas), PFTORT (linhas ponteadas) e PF (linhas contínuas) em função do inverso do número de unidades de monómero (extraído da ref. 60).

A Tabela 4.3 apresenta as diferenças de energia entre as orbitais HOMO e LUMO, Δ_{H-L} , em comparação com os valores experimentais. Os valores Δ_{H-L} estão representados em função de $1/n$ na Figura 4.11, observando-se, como esperado, uma boa relação linear. Os valores Δ_{H-L} indicados na Tabela 4.3 para $n = \infty$ foram obtidos por extrapolação para n infinito da relação apresentada na Figura 4.11. Comparando estes valores Δ_{H-L} previstos com as diferenças HOMO-LUMO experimentais, observa-se boa concordância, existindo porém alguns erros. Para esses erros contribui, por exemplo, o facto de os cálculos se referirem às cadeias

isoladas e em fase gasosa, enquanto as Δ_{H-L} experimentais são medidas em estado líquido, onde pode ocorrer influência do meio.

Tabela 4.3 Diferenças de energia HOMO – LUMO (eV) calculadas (B3LYP/631-G*) para os oligómeros (FCTNVT)_n e (FTORT)_n (extraído da ref. 60).

	Δ_{H-L}
(FCTNVT) _n	
$n = 1$	2,97
$n = 2$	2,58
$n = 3$	2,46
$n = 4$	2,41
$n = \infty$	2,22
Expl.	2,2 ^a
(FTORT) _n	
$n = 1$	2,90
$n = 2$	2,59
$n = 3$	2,50
$n = 4$	2,46
$n = \infty$	2,30
Expl.	2,2 ^a

^a Dados de electroquímica.

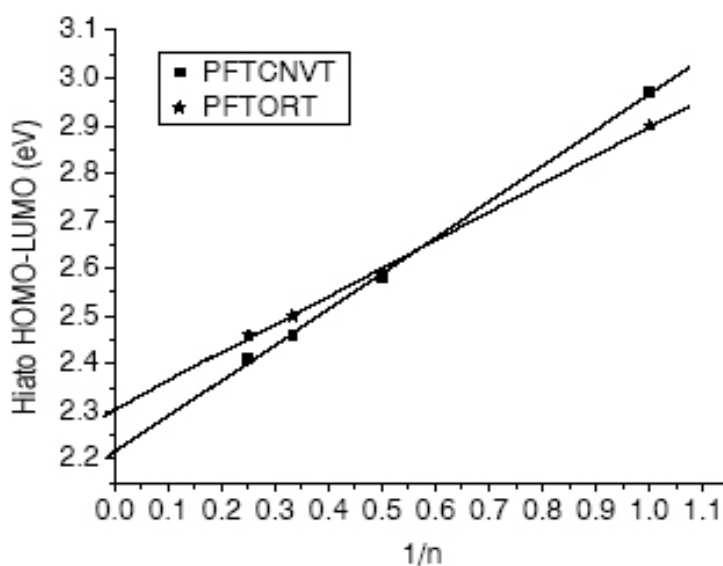


Figura 4.11 Diferenças de energia HOMO–LUMO calculadas (B3LYP/6-31G*) para os oligómeros de (FCTNVT)_n e (FTORT)_n em função do inverso do comprimento da cadeia, n (extraído da ref. 60).

O transporte adequado e equilibrado dos electrões e das lacunas injectados é um factor importante na optimização do funcionamento de um PLED. O potencial de ionização (PI) e a afinidade electrónica (AE) são propriedades que podem ser calculadas por DFT a partir das geometrias dos oligómeros no estado neutro, catiónico ou aniónico e que permitem estimar a barreira energética para a injeção de lacunas e de electrões no polímero. A Tabela 4.4 contém os potenciais de ionização e as afinidades electrónicas verticais (v; calculadas com base na geometria da molécula neutra) e adiabáticas (a; calculadas com base nas geometrias da molécula neutra e da molécula com carga) e os potenciais de extracção (PEB e PEE para lacuna e electrão, respectivamente) calculados com base nas geometrias dos iões. Os PI, AE, PEH e PEE para as cadeias infinitas dos polímeros foram obtidos por extrapolação para n infinito da relação entre os valores calculados para os oligómeros e $1/n$.

Tabela 4.4 Potenciais de ionização (PI) e afinidades electrónicas (AE) (em eV) calculados (B3LYP/631-G*) para os oligómeros (FCTNVT) $_n$ e (FTORT) $_n$ (extraído da ref. 60).

	PI (v)	PI (a)	PEB	AE (v)	EA (a)	PEE
(FCTNVT) $_n$						
$n = 1$	6,52	6,38	6,25	0,12	1,33	1,44
$n = 2$	5,97	5,86	5,76	1,83	1,93	2,01
$n = 3$	5,75	5,67	5,60	2,08	2,16	2,22
$n = 4$	5,63	5,56	5,50	2,22	2,29	2,35
$n = \infty$	5,34	5,28	5,25	2,60	2,64	2,69
Expl.	5,47			3,30		
(FTORT) $_n$						
$n = 1$	6,53	6,34	6,17	1,47	1,68	1,85
$n = 2$	6,03	5,89	5,76	2,04	2,18	2,30
$n = 3$	5,83	5,73	5,64	2,28	2,37	2,46
$n = 4$	5,72	5,65	5,57	2,40	2,47	2,55
$n = \infty$	5,42	5,42	5,40	2,75	2,76	2,80
Expl.	5,49			3,25		

Os sufixos (v) e (a) indicam valores verticais e adiabáticos, respectivamente.

Um dos maiores problemas no uso de PFs em LEDs é o facto de serem geralmente melhores aceitadores e condutores de lacunas do que de electrões. Esta desvantagem foi atenuada com a introdução de unidades baseadas no tienil, como se descreve a seguir. Para o PFCTNVT e o PFTORT as energias necessárias para criar uma lacuna no polímero são $\sim 5,3$ e $\sim 5,4$ eV, respectivamente, valores ligeiramente inferiores ao do PF (5,5 eV), o que sugere que a capacidade para criar uma lacuna não piora devido à introdução de unidades aceitadoras de electrões baseadas no tienil. Por outro lado, a extracção de um electrão do anião exige $\sim 2,6$ e $\sim 2,7$ eV para o PFCTNVT e o PFTORT, valores que são bastante mais elevados do que o valor correspondente para o PF ($\sim 1,2$ eV). Estes resultados indicam que as propriedades de aceitação e transporte de electrões são bastante melhores nos polímeros PFCTNVT e PFTORT comparativamente ao PF. Os potenciais de ionização e as afinidades electrónicas obtidos pelos três métodos diferentes estão em bom acordo com os valores experimentais.

Os autores concluíram deste trabalho que a combinação do fluoreno com os grupos aceitadores de electrões TCNVT ou FTORT baixa a energia das orbitais LUMO relativamente às do PF, melhorando significativamente a capacidade dos copolímeros de aceitar e transportar electrões. Concluíram também que a introdução de grupos aceitadores de electrões permite modular a afinidade electrónica do polímero. Estes resultados são importantes no desenvolvimento de polímeros com melhores propriedades de transporte de electrões para uso em LEDs.⁶⁰

Bibliografia

Referências

1. A.P. Monkman em *Introduction to Molecular Electronics*, Eds. M.C. Petty, M.R. Bryce, D. Bloor; Edward Arnold, London, 1995, capítulo 7.
2. Y. Furukawa em *Hanbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Ed. H.S. Nalwa, Academic Press, 2001, Vol. 8, capítulo 7.
3. R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R. Marks, C. Taliani, *et al.*, *Nature*, 1999, **397**, 121.
4. A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 402.
5. M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1737.
6. E. Holder, B.M.W. Langeveld, U.S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1109.
7. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature*, 1990, **347**, 539.
8. J.S. Melo, J. Pina, H.D. Burrows, em *Química de polímeros*, Eds. J.S. Melo, M.J. Moreno, H.D. Burrows, M.H. Gil, Imprensa da Universidade, Coimbra, 2004, capítulo 4 e referências aí incluídas.
9. N. Tessler, G.J. Denton, R.H. Friend, *Nature*, 1996, **382**, 695.
10. C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 99.
11. N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 1993, **62**, 585.
12. D. Psaltis, F. Mok, *Sci. Am.* 1995, **273**, 52.

13. S. Möller, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig, S.R. Forrest, *Nature*, 2003, **426**, 166.
14. E. Perzon, X. Wang, S. Admassie, O. Inganäs, M.R. Andersson, *Polymer*, 2006, **47**, 4261 e referências aí incluídas.
15. P. Chen, G. Yang, T. Liu, T. Li, M. Wang, W. Huang, *Polym. Int.*, 2006, **55**, 473.
16. H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, *Science*, 1998, **280**, 1741.
17. Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V.R. Raju, A.J. Lovinger, *Chem. Mater.* 1997, **9**, 1299.
18. A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2581.
19. A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J.G. Laquindanum, V.R. Raju, Y. Feng *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 1998, **73**, 142.
20. C.J. Drury, C.M.J. Mutsaers, C.M. Hart, M. Matters, D.M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* 1998, **73**, 108.
21. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
22. Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 15644.
23. H. Kuhn, *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 840.
24. H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Polym. J.*, 1973, **4**, 460.
25. D.J. Cram, G.S. Hammond, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 2nd ed., 1964, p. 130.
26. U. Scherf, E.J.W. List, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 477.
27. D. Braun, A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**, 1982.
28. D. Braun, A. J. Heeger, H. Kroemer, *J. Electron. Mater.*, 1991, **20**, 945.
29. N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 1992, **258**, 1474.
30. Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A.J. Heeger, *Science*, 1995, **269**, 1086.

31. C. Huang, C.-G. Zhen, S.P. Su, C. Vijila, B. Balakrisnan, M.D.J. Auch, K.P. Loh, Z.-K. Chen, *Polymer*, 2006, **47**, 1820 e referências aí incluídas.
32. H. Trad, M. Majdoub, J. Davenas, *Mat. Sci. Eng. C*, 2006, **26**, 334.
33. J. Lee, B.J. Jung, S.K. Lee, J.-I. Lee, H.-J. Cho, H.-K. Shim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, 2005, **43**, 1845.
34. S.-P. Liu, H.S.O. Chan, S.-C. Ng, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 4792.
35. N.S. Cho, D.-H. Hwang, B.-J. Jung, E. Lim, J. Lee, H.-K. Shim, *Macromolecules*, 2004, **37**, 5265.
36. A.W. Grice, D.D.C. Bradley, M.T. Bernius, M. Inbasekaran, W.W. Wu, E.P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* 1998, **73**, 629.
37. H.-J. Su, F.-I. Wu, C. F. Shu, Y.-I. Tung, Y. Chi, G.-H. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 859.
38. J.A. Mikroyannidis, A.V. Kazantzis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 4486.
39. Q. Peng, M. Xie, Y. Huang, Z. Lu, D. Xiao, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2004, **42**, 2985.
40. V.P. Barberis, J.A. Mikroyannidis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 3556 e refs. aí incluídas.
41. G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**, 528.
42. J. Paloheimo,; P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, P. Yli-Lahti, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**, 1157.
43. F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science*, 1994, **265**, 1684.
44. A. Dodabalapur, H.E. Katz, L. Torsi, R.C. Haddon, *Science*, 1995, **269**, 1560.
45. C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, **14**, 99.

46. G. Horowitz, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 365.
47. H.E. Katz, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 369.
48. M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 917.
49. F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 922.
50. U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1471.
51. G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, P. Zambianchi, A. Bongini, C. Arbizzani, M. Mastragostino, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11971.
52. G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, L. Antolini, G. Gigli, R. Cingolani, A. Bongini, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4112.
53. C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**, 15.
54. H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, 2004, **19**, 1924.
55. G. Gigli, M. Anni, M. Theander, R. Cingolani, G. Barbarella, L. Favaretto, O. Inganäs, *Synth. Met.*, 2001, **119**, 581.
56. M.R. Andersson, M. Berggren, O. Ingañas, G. Gustafsson, J.-C. Gustafsson-Carlberg, D. Selse, T. Hjertberg, O. Wennerström, *Macromolecules*, 1995, **28**, 7525.
57. H.S. Li, F. Garnier, J. Roncali, *Macromolecules*, 1992, **25**, 6425.
58. M. Granstrom, *Polym. Adv. Technol.*, 1997, **8**, 424.
59. F.-C. Tsai, C.-C. Chang, C.-L. Liu, W.-C. Chen, S.A. Jenekhe, *Macromolecules*, 2005, **38**, 1958 e referências aí incluídas.
60. L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *Polymer*, 2005, **46**, 10970 e referências aí incluídas.
61. A. Mabrouk, K. Alimi, M. Hamidi, M. Bouachrine, P. Molinié, *Polymer*, 2005,

46, 9928 e referências aí incluídas.

62. K. Honda, Y. Furukawa, H. Nishide, *Vib. Spectrosc.*, 2006, **40**, 149 e referências aí incluídas.