

Síntese e caracterização de novos PPVs contendo ferroceno.

Camila S. Gonçalves (PG), Jonas Gruber* (PQ).

Instituto de Química - Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - CEP 05508-900 - São Paulo – SP.

*jogruber@iq.usp.br

Palavras Chave: polímeros condutores, PPV, ferroceno, organometálicos, metallocenos, reação de Wittig.

Introdução

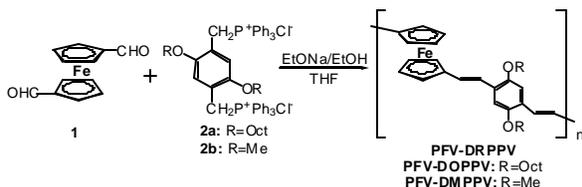
A incorporação de unidades organometálicas em polímeros conjugados altera expressivamente a sua estrutura eletrônica [1]. O interesse em polímeros organometálicos tem aumentado devido às novas possíveis aplicações, tais como em dispositivos fotocondutivos e fotovoltaicos [2a], diodos emissores de luz [2b], ímãs moleculares [2c], sensores de gases [2d], entre outras.

Inserido no contexto acima, esta comunicação apresenta a síntese e caracterização de dois polímeros organometálicos análogos a PPV: poli(1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-1,4-dioctiloxifenileno-vinileno) (PFV-DOPPV) e poli(1,1'-ferrocenilenovinileno-alt-1,4-dimetoxifenileno-vinileno) (PFV-DMPPV).

Resultados e Discussão

Síntese dos polímeros

Os polímeros foram sintetizados pelo método de Wittig, por meio do acoplamento de dicloreto de 1,1'-ferrocenodialdeído (**1**) e de 1,4-dialcóxi-2,5-di(trifenilfosfiniometil)-benzeno (**2**) (Esquema 1). **2a** e **2b** foram previamente preparados seguindo procedimento descrito na literatura [3]. Os rendimentos de PFV-DOPPV e PFV-DMPPV foram de 85% e 89%, respectivamente.



Esquema 1. Rota para obtenção dos polímeros.

Caracterização dos polímeros

Inicialmente, observou-se a solubilidade dos polímeros em solventes orgânicos e o aspecto físico, sendo PFV-DOPPV um líquido marrom muito viscoso e PFV-DMPPV um sólido marrom. A estrutura destes polímeros foi confirmada por análises de RMN de ¹H e no IV.

Verificou-se a existência de carbonila de aldeído como grupo terminal através do sinal característico

em ambos os espectros de RMN de ¹H (~10 ppm). Os espectros no IV apresentaram as absorções características de H-C=C-H, tanto *cis* (~860cm⁻¹) quanto *trans* (~960cm⁻¹), além da confirmação da presença das carbonilas terminais.

Os resultados das análises por SEC (size exclusion chromatography), TGA (análise termogravimétrica) e DSC (calorimetria exploratória diferencial) estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados de SEC, TGA e DSC.

SEC	PFV-DOPPV	PFV-DMPPV
Massa molar (Mw)	19000 g/mol	24000 g/mol
Polidispersividade	1,1	1,2
Grau de polimerização	33	66
TGA e DSC		
Estabilidade térmica	235 °C	388 °C
Transição vítrea (T _g)	1 °C	27 °C

Por meio de dados obtidos por experimentos de voltametria cíclica (potencial de ionização) e espectroscopia no UV-VIS (E_{gap}) foi possível esboçar o diagrama de energia de ambos os polímeros (Tabela 2).

Tabela 2. Estimativa do diagrama de energia dos polímeros.

	PFV-DOPPV	PFV-DMPPV
Afinidade eletrônica	1,2 eV	1,7 eV
E_{LUMO}	-1,2 eV	-1,7 eV
Band gap (E_{gap})	3,5 eV	3,1 eV
E_{HOMO}	-4,7 eV	-4,8 eV
Potencial de ionização	-4,7 eV	4,8 eV

Conclusões

Novos polímeros organometálicos da família dos PPVs, contendo ferroceno como parte da cadeia principal, foram preparados pelo método de Wittig em rendimentos $\geq 85\%$ e caracterizados por SEC, TGA, DSC e eletronicamente.

Agradecimentos

À V.A.B. Bueno e ao Prof. L.H. Catalani pelo SEC. Ao Prof. Y. Kawano pelas análises térmicas. Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

¹ Matsuura, Y.; Matsukawa, K.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 321.
² (a) Cyr, P. W. et al. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5770. (b) Koga, Y. et al. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4204. (c) Clendenning, S. B. et al. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1686. (d) Penza, M. et al. *Sens. Actuators B*, **2001**, *B81*, 88.

