

Jonas Gruber

Instituto de Química - USP - Cx.P. 20780 - 01498-970 - S. Paulo - SP

Recebido em 25/3/94; cópia revisada em 24/4/92

A review with 62 references on the synthesis, doping process and most important applications of poly-p-phenylenevinylene (PPV), a new class of conducting polymers.

Keywords: poly-p-phenylenevinylene; PPV; poly-p-arylenevinylene; PAV; doping; conducting polymers

I. INTRODUÇÃO

Uma propriedade básica da maioria dos polímeros a qual os distingue dos metais é a sua incapacidade de conduzir corrente elétrica. Embora a possibilidade de sólidos orgânicos exibirem alta condutividade comparável à dos metais tenha sido sugerida há mais de meio século^{1,2}, somente nos últimos 15 anos uma nova classe de polímeros foi preparada com significativa habilidade em conduzir eletricidade. Esses polímeros^{3,4} possuem esqueletos com elétrons π conjugados, e além de apresentarem as propriedades mais comuns de polímeros, tais como flexibilidade, elasticidade, moldabilidade e facilidade de serem processados, ainda apresentam propriedades eletrônicas não usuais, como transições ópticas de baixa energia, baixos potenciais de ionização ou elevadas afinidades eletrônicas. O resultado é uma classe de polímeros que podem ser oxidados ou reduzidos mais facilmente e de forma mais reversível que os polímeros convencionais. Agentes de transferência de carga (dopantes) afetam essas oxidações ou reduções, convertendo um polímero isolante num polímero condutor com condutividades muitas vezes próximas às dos metais.

Na segunda metade da década de 70, considerável atenção foi dada ao estudo de polímeros orgânicos condutores, após a descoberta de Shirakawa et al.⁵ e Ito et al.⁶ que poliacetileno poderia ser preparado na forma de filmes com brilho metálico. Em 1977, Shirakawa et al.⁷ mostraram que poliacetileno apresentava condutividade elétrica quando tratado com vários dopantes. Sua condutividade à temperatura ambiente pode ser variada em mais de 12 ou 13 ordens de grandeza, dopando-o com espécies elétron receptoras ou doadoras. Esse fato gerou intenso trabalho teórico e experimental e muitos outros polímeros orgânicos condutores foram descobertos ou redescobertos. Os poli-p-fenilenovinilenos (PPV), Figura 1, constituem uma classe de polímeros orgânicos que podem ser dopados, resultando em alta condutividade elétrica. Esta descoberta foi feita por Shacklette et al.⁸ em 1979 e levou ao desenvolvimento de vários polímeros condutores baseados em monômeros contendo anéis aromáticos. Esses polímeros tendem a ser rígidos devido às conjugações estendidas. Assim, a falta de livre rotação em torno das ligações C-C impõe uma elevada barreira energética frente à dissolução. Esta falta de solubilidade torna difícil a caracterização desses polímeros, de modo que a massa molar ou grau de polimerização não são normalmente determinados com precisão.

II. SÍNTESE DE POLI-P-FENILENOVINILENOS (PPV)

Em 1960, McDonald e Campbell⁹ relataram pela primeira vez a síntese de poli-p-fenilenovinileno (PPV) via reação de Wittig, entre o sal de fosfônio (1) e tereftalaldeído (2), conforme

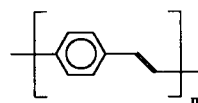
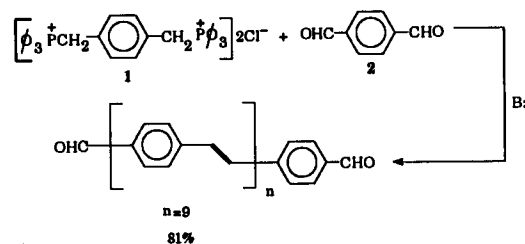


Figura 1. Poli-p-fenilenovinileno (PPV).

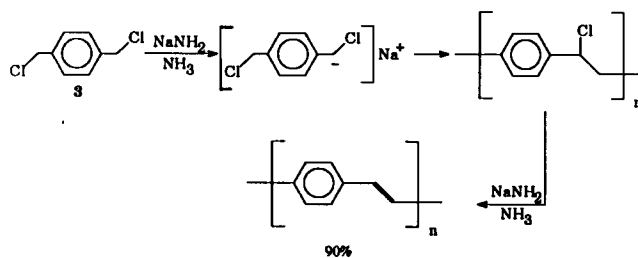
ilustrado no Esquema 1. Os autores não mencionaram se o polímero obtido era de configuração *cis* ou *trans*.

Quatro anos depois, Hoeg et al.¹⁰ obtiveram PPV pelo tratamento de α, α' -dicloro-p-xileno (3) com amideto de sódio (Esquema 2), verificando espectroscopicamente sua configuração *trans*.

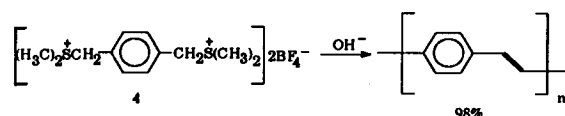
Knabe e Okawara¹¹ em 1968 prepararam *trans*-PPV a partir do sal de sulfônio (4), método esse que veio a ser o mais utilizado para a síntese dessa classe de polímeros até os dias atuais, e está representado no Esquema 3.



Esquema 1



Esquema 2



Esquema 3

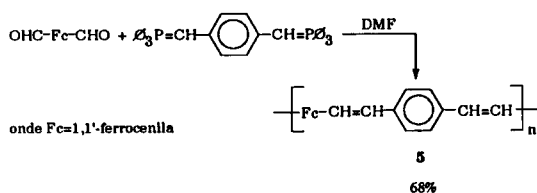
Em 1979, Wnek et al.¹² obtiveram PPV via reação de Wittig, estudaram os espectros de IV e EPR, assim como doparam o polímero obtido com pentafluoreto de arsênio, observando condutividade elétrica. Trabalho semelhante foi efetuado por Murase et al.¹³ em 1984, sendo que a obtenção do polímero foi conseguida via sal de sulfônio e a dopagem foi efetuada com trióxido de enxofre.

A insolubilidade de PPV em todos os solventes orgânicos, como também o insucesso no uso de iodo como agente dopante, motivou a síntese de derivados de PPV. Assim, Gooding et al.¹⁴ em 1983 prepararam um copolímero contendo unidades fenileno-vinileno e ferrocenileno-vinileno alternadas (5), Esquema 4, o qual apresentou solubilidade parcial e pôde ser dopado com iodo, bromo e pentafluoreto de arsênio, tornando-se semicondutor. Segundo os autores, o grupo 1,1'-ferrocenila confere flexibilidade ao sistema de ligações conjugadas, justificando a solubilidade observada.

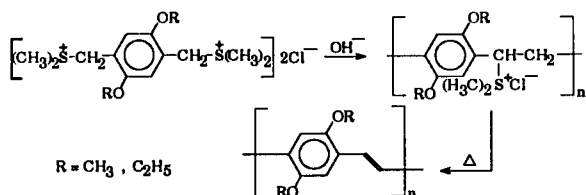
Murase et al.¹⁵, em 1985, prepararam 2,5-dialcoxi-PPV (Esquema 5) e os doparam com iodo, trióxido de enxofre e pentafluoreto de arsênio. A mais alta condutividade observada foi de 320 Scm⁻¹, para o 2,5-dimetoxi-PPV.

A primeira síntese eletroquímica de PPV foi efetuada em 1987 por Nishihara et al.¹⁶. Os autores reduziram catodicamente $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-p-xileno (6) (Esquema 6), empregando eletrodos de óxido de índio e estanho (ITO), platina, cobre e níquel. Utilizaram como mediadores complexos de ferro, cobalto e cromo, entre outros. Uma grande série de PPVs mono- e disubstituídos foi preparada por Gruber et al.¹⁷ sobre catodo de mercúrio, o que permitiu obtê-los em forma granular e com rendimentos em torno de 80%.

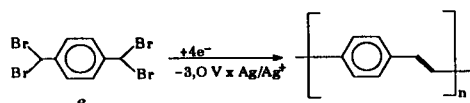
Em 1988, Lenz et al.¹⁸ verificaram que PPV poderia ser obtido via pirólise de sais de sulfônio em rendimentos maiores do que os descritos anteriormente, através do uso de sais de sulfônio cíclicos, tais como (7) e (8), Esquema 7. Cabe



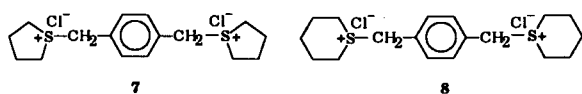
Esquema 4



Esquema 5



Esquema 6



Esquema 7

ressaltar que a partir de 1992 a Aldrich Chemical Company Inc. passou a comercializar o composto (7)¹⁹.

Iwatsuki et al.²⁰, em 1991, prepararam filmes de PPV a partir do composto (9), seguindo a rota descrita no Esquema 8.

Um novo método para a obtenção de *trans*-PPV e *trans*-poli-m-fenilenovinileno foi descrito por Cataldo²¹, em 1991. Consiste na polimerização direta de tereftalaldeído (2) ou isoftalaldeído (10), na presença de tetracloreto de titânio e zinco (Esquema 9). Devido à formação de titânio metálico, o processo de isolamento e purificação do polímero é complicado.

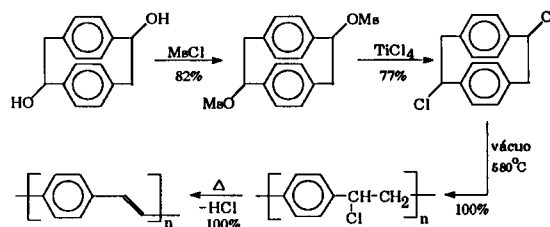
Em 1992, Yang e Geise²² prepararam 15 diferentes trímeros modelos de PPV, via reação de Wittig, com a finalidade de verificar a influência dos substituintes na solubilidade dos trímeros. Observaram que a solubilidade aumentava com um maior número de grupos metila ou metoxila ligados ao anel fenilênico, da mesma forma que os trímeros de configuração *cis* eram mais solúveis do que os de configuração *trans*.

No ano seguinte, Gruber e Utley²³ prepararam 3 compostos modelo de PPV e os doparam com trifluoreto de boro e com iodo, verificando que 7 a 9 ligações duplas conjugadas são suficientes para conferir condutividade elétrica semelhante à observada para PPVs.

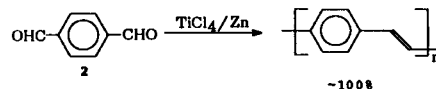
Entre 1987 e 1993, a preparação de um grande número de derivados de PPV foi descrita na literatura, sendo que os objetivos principais eram aumentar a solubilidade desses polímeros e a dopagem com ácidos de Lewis mais fracos e menos tóxicos do que pentafluoreto de arsênio. Verificou-se que a introdução de grupos com cadeias carbônicas longas nas posições 2 e 5 dos anéis aromáticos aumentava a solubilidade, e que grupos doadores de elétrons facilitavam a dopagem com ácidos de Lewis, aumentando a condutividade do polímero dopado. Cabe ressaltar que todos esses derivados de PPV foram obtidos pelas rotas sintéticas representadas acima nos Esquemas 1 a 9. Nas Tabelas 1 e 2, a seguir, estão as principais referências bibliográficas para cada um desses derivados, incluindo também alguns PPVs com substituintes na dupla vinilênica, assim como alguns copolímeros.

III. APLICAÇÕES PARA PPVS

A substituição dos metais por polímeros em cabos condutores de corrente elétrica ainda está remota, uma vez que as condutividades alcançadas até então são 1000 vezes menores que a do cobre, além do fato de os polímeros sofrerem degradação

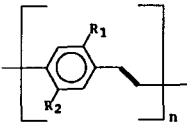
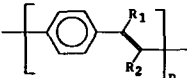


Esquema 8



Esquema 9

Tabela 1

Polímero	R ₁	R ₂	Referência
	H	H	24-28
	H	CH ₃	29
	CH ₃	CH ₃	29
	OCH ₃	H	32, 33
	OCH ₃	OCH ₃	29, 34-39
	OCH ₃	OC ₄ H _{9-n}	40
	OCH ₃	OCH ₂ CH-C ₄ H _{9-n}	35
		C ₂ H ₅	
	OCH ₃	Br	41
	OCH ₃	SCH ₃	42
	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	34, 36, 37
	OC ₃ H _{7-n}	OC ₃ H _{7-n}	36, 37
	OC ₄ H _{9-n}	OC ₄ H _{9-n}	34
	OC ₄ H _{9-i}	OC ₄ H _{9-i}	36, 37
	OC ₅ H _{11-n}	OC ₅ H _{11-n}	36, 37
	OC ₅ H _{11-i}	OC ₅ H _{11-i}	36, 37
	OC ₆ H _{13-n}	OC ₆ H _{13-n}	35-37, 43
	OC ₇ H _{15-n}	OC ₇ H _{15-n}	36, 37
OC ₈ H _{17-n}	OC ₈ H _{17-n}	35	
	H	C ₆ H ₅	44
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	44
	CH ₂ OC ₆ H ₅	CH ₂ OC ₆ H ₅	44

oxidativa. No entanto, para várias aplicações eles serão adequados, e a estabilidade e processabilidade desses materiais serão mais importantes do que a elevada condutividade. Alguns exemplos foram propostos por Kanatzides⁴⁸, em 1990. A eventual disponibilidade de novos materiais estimulará o desenvolvimento de um número maior de aplicações. Uma revisão recente das diversas utilizações de polímeros condutores foi publicada por Zoppi e De Paoli⁴⁹.

Uma das aplicações mais promissoras para os PPVs está na área dos diodos emissores de luz (LED- light emitting diode)⁵⁰⁻⁵⁴. Foram preparados LEDs a base de PPV e esses apresentaram emissões de luz de cor amarela e verde, sendo que uma corrente de apenas 500 µA/mm² gerou uma luminosidade 10 vezes mais intensa (500 Cd/m²) do que a necessária numa tela de computador do tipo "laptop".

Uma série de trabalhos foram publicados, apresentando estudos teóricos e práticos das propriedades ópticas de PPVs^{14,38,41,44,55,56,57}.

A mistura de polímeros inorgânicos, vidro de sílica e PPV, permitiu a Wung et al.⁵⁸, em 1991, obterem filmes de boa qualidade óptica que têm aplicações em potencial como guias de onda.

Em 1988, Schlenoff et al.⁵⁹ prepararam misturas de PPV com outros polímeros, tais como poli (óxido de etileno), poli (vinil pirrolidona), poli (éter metilvinílico), metil celulose e hidroxipropil celulose. Após dopagem com pentafluoreto de arsênio, verificaram que a mistura PPV-poli(óxido de etileno) pode ser utilizada como eletrodos em baterias recarregáveis, pois são leves, flexíveis e têm grande capacidade de aceitar ou doar elétrons reversivelmente.

Tecidos eletrocondutores foram feitos pela impregnação com poli-pirrol e poli-anilina⁴⁸. Esses tecidos podem revestir naves espaciais e aviões provocando uma dissipação da carga durante período de tempestade, prevenindo eventuais danos à aeronave causados por raios. Há também interesse militar, pois esses tecidos distorcem os sinais de radar.

Ueno et al.⁶⁰, em 1986, obtiveram carbono grafitizado a partir do aquecimento de PPV a 2900°C.

Uma nova aplicação para PPV foi patenteada por Ueno⁶¹ em 1990. Trata-se de um sensor para oxigênio, no qual um filme de PPV, quando aquecido por um dispositivo interno, altera a sua resistência elétrica proporcionalmente à concentração de oxigênio próxima ao filme. Outros tipos de sensores com aplicações em microeletrônica foram descritos por Brock⁶², em 1978.

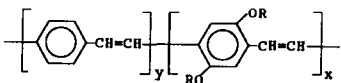
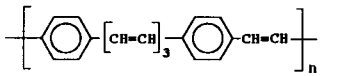
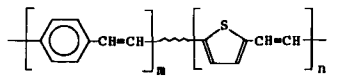
IV. AGRADECIMENTOS

O autor agradece à FAPESP pela bolsa de Pós-Doutorado (Proc. 92/2810-1) e a Simone Zaccarias pela leitura e correção do manuscrito.

V. REFERÊNCIAS

- McCoy, H.N.; Moore, W.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1911), 33, 173.
- Kraus, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1913), 34, 1732.

Tabela 2

Copolímero	Referência
 R=CH ₃ , C ₂ H ₅ , n-C ₄ H ₉	45
	46
	36, 47

3. Baughman, R. H.; Bredas, J. L.; Chance, R. R.; Elsenbounner, R. K.; Shacklette, L. W.; *Chem. Rev.*, (1982), **82**, 209.
4. MacDiarmid, A. G.; Heeger, A. J.; *Synth. Met.*, (1979), **1**, 101.
5. Shirakawa, H.; Ito, T.; Ikeda, S.; *Polym. J. (Tokyo)*, (1973), **4**, 460.
6. Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, (1974), **12**, 11.
7. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang C. K.; Heeger, A. J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977), 578.
8. Shacklette, L. W.; Chance, R. R.; Ivory, D. M.; Miller, G. G.; Baughman, R. H.; *Synth. Met.*, (1979), **1**, 307.
9. McDonald, R.; Campbell, T. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), **82**, 4669.
10. Hoeg, D.; Lusk, D. I.; Goldberg, E. P.; *J. Polym. Sci.*, (1964), **B**, **2**, 697.
11. Knabe, M.; Okawara, M.; *J. Polym. Sci.*, (1968), **A-1**, **6**, 1058.
12. Wnek, G. E.; Chien, J. C. W.; Karasz, F. E.; Lillya, C. P.; *Polymer*, (1979), **20**, 1441.
13. Murase, I.; Ohnishi, T.; Noguchi, T.; Hirooka, M.; *Polym. Commun.*, (1984), **25**, 327.
14. Gooding, R.; Lillya, C. P.; Chien, C. W.; *Chem Commun.*, (1983), **4**, 151.
15. Murase, I.; Ohnishi, T.; Noguchi, T.; Hirooka, M.; *Polym. Commun.*, (1985), **26**, 362.
16. Nishihara, H.; Tateishi, M.; Oramaki, K.; Ohsawa, T.; Kimura, O.; *Chem. Lett.*, (1987), **3**, 539.
17. Gruber, J.; Utley, J. H. P.; Zhang, Y.; Resultados em fase de publicação.
18. Lenz, R. W.; Han, C. C.; Smith, J. S.; Karasz, F. E.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, (1988), **26**, 3241.
19. *Aldrichimica Acta*, (1992), **25**, 38.
20. Iwatsuki, S.; Kubo, M.; Kumeuchi, T.; *Chem. Lett.*, (1991), **7**, 1071.
21. Cataldo, F.; *Polym. Commun.*, (1991), **32**, 354.
22. Yang, Z.; Geise, H. J.; *Synth. Met.*, (1992), **47**, 95.
23. Gruber, J.; Utley, J. H. P.; Trabalho a ser apresentado na 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1994.
24. Gagnon, D. R.; Capistran, J. D.; Karasz, F. E.; Lenz, R. W.; Anton, S.; *Polymer*, (1987), **567**.
25. Moon, Y.B.; Rughooputh, S. D. D. V.; Heeger, A. J.; Patil, A. O.; Wudl, F.; *Synth. Met.*, (1989), **29**, E79.
26. Patil, A.O.; Rughooputh, S.D.D.V.; Wudl, F.; *Synth. Met.*, (1989), **29**, E115.
27. Nishihara, H.; Akasaka, M.; Tateishi, M.; Aramaki, K.; *Chem. Lett.*, (1992), **10**, 2061.
28. Mertens, R.; Nagels, P.; Callaerts, R.; Van Roy, M.; Briers, J.; Geise, H. J.; *Synth. Met.*, (1992), **51**, 55.
29. Antoun, S.; Gagnon, D. R.; Karasz, F. E.; Lenz, R. W.; *ACS Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, (1986), **27**, 116.
30. Antoun, S.; Karasz, F. E.; Lenz, R. W.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, (1988), **26**, 1809.
31. Murase, I.; Ohnishi, T.; Noguchi, T.; Hirooka, M.; *Synth. Met.*, (1987), **17**, 639.
32. Liang, W. B.; Masse, M. A.; Karasz, F. E.; *Polymer*, (1992), **33**, 3101.
33. Liang, W. B.; Lenz, R. W.; Karasz, F. E.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, (1990), **28**, 2867.
34. Han, C. C.; Lenz, R. W.; Karasz, F. E.; *Polym. Commun.*, (1987), **28**, 261.
35. Yoss, K. F.; Foster, C. M.; Smilowitz, L.; Mihailovic, D.; Askari, S.; Srdanov, G.; Ni, Z.; Shi, S.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; *Phys. Rev. Part B: Cond. Mat.*, (1991), **43**, 5109.
36. Yang, Z.; Geise, H. J.; *Synth. Met.*, (1992), **47**, 105.
37. Nouwen, J.; Vanderzande, D.; Marlens, H.; Gelan, J.; Yang, Z.; Geise, H.; *Synth. Met.*, (1992), **46**, 23.
38. Woo, H. S.; Graham, S. C.; Halliday, D. A.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Brun, P. L.; Holmes, A. B.; *Phys. Rev. Part B: Cond. Mat.*, (1992), **46**, 7379.
39. Sarnecki, G. J.; Burn, P. L.; Kraft, A.; Friebe, R. H.; Holmes, A. B.; *Synth. Met.*, (1993), **55**, 914.
40. Jin, J. I.; Park, C. K.; Shim, H. K.; Park, Y. W.; *Chem. Commun.*, (1989), **17**, 1205.
41. Wung, C. J.; Lee, K. S.; Prasad, P. N.; Kim, J. C.; Jin, J. I.; Shim, H. K.; *Polymer*, (1992), **33**, 4145.
42. Jin, J. I.; Park, C. K.; Shim, H. K.; Park, Y. W.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, (1991), **29**, 93.
43. Akari, S. H.; Rughooputh, S. D.; Wudl, F.; *Synth. Met.*, (1989), **29**, E129.
44. Rentsch, S.; Yang, J. P.; Li, H. L.; Lenzner, M.; Bergner, H.; *Synth. Met.*, (1991), **41/3**, 1369.
45. Lenz, R. W.; Han, C. C.; Lux, M.; *Polymer*, (1989), **30**, 1041.
46. Jin, J. I.; Lee, Y. H.; Lee, K. S.; Kim, S. K.; Park, Y. W.; *Synth. Met.*, (1989), **29**, E47.
47. Jin, J. I.; Shim, H. K.; Lenz, R. W.; *Synth. Met.*, (1989) **29**, E53.
48. Kanatzides, M. G.; *Chem. & Eng.*, (1990), 38.
49. Zoppi, R. A.; De Paoli, M. A.; *Química Nova*, (1993), **16**, 560.
50. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B.; *Nature*, (1990), **347**, 539.
51. *Chemistry & Industry*, (1993), 43.
52. Uchida, M.; Ohmori, Y.; Noguchi, T.; Ohnishi, T.; Yoshino, K.; *Japanese J. Appl. Phys. Part 2 - Letters*, (1993), **32**, 921.
53. Karg, S.; Riess, W.; Meier, M.; Schwoerer, M.; *Synth. Met.*, (1993), **57**, 4186.
54. Zhang, C.; Braun, D.; Heeger, A. J.; *J. Appl. Phys.*, (1993), **73**, 5177.
55. Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; *J. Phys.: Cond. Mat.*, (1989), **1**, 3671.
56. Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Burn, P. L.; Burroughes, J. H.; Friend, R. H.; Mackay, K. D.; Marks, R. N.; *Synth. Met.*, (1991), **41/3**, 3135.
57. Bradley, D. D. C.; *Synth. Met.*, (1993), **54**, 427.
58. Wung, C. J.; Pang, Y.; Prascal, P. N.; Karasz, F. E.; *Polymer*, (1991), **32**, 605.
59. Schlenoff, J. B.; Machado, J. M.; Glatkowski, P. J.; Karasz, F. E.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, (1988), **26**, 2247.
60. Ueno, H.; Yoshino, K.; *Phys. Rev. Part B: Cond. Mat.*, (1986), **34**, 7158.
61. Ueno, H.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02*, 176, 549; *CA* (1990), **113**: 204168x.
62. Brook, M. G.; *Plast. Rubber Process. Appl.*, (1978) **8**, 235.

Publicação financiada pela FAPESP