

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Marcia Dutra Ramos Silva
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NOVOS SEMICONDUTORES
ORGÂNICOS À BASE DE TIOFENO E FENILENO

UBERLÂNDIA
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

MARCIA DUTRA RAMOS SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NOVOS SEMICONDUTORES
ORGÂNICOS À BASE DE TIOFENO E FENILENO

UBERLÂNDIA

2013

MARCIA DUTRA RAMOS SILVA

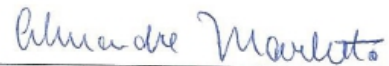
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NOVOS SEMICONDUTORES
ORGÂNICOS À BASE DE TIOFENO E FENILENO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do título de DOUTOR em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta
Doutor em Física

UBERLÂNDIA
2013

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Alexandre Marletta
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



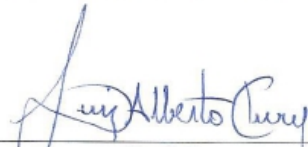
Prof. Dr. Fabrício Macedo de Souza
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Prof. Dr. Noelio de Oliveira Dantas
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff
Universidade Estadual Paulista - UNESP



Prof. Dr. Luiz Alberto Cury
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha querida e amada família. Em especial, à minha mãe, ao meu amigo, amor e companheiro Sebastião e aos meus filhos Aran e Júlio que são os tesouros da minha vida.

*"... No coração ardente, quase estourando, há uma
indagação por respostas, uma sede inextinguível...
No código do guerreiro não há lugar para
rendição. Embora seu corpo diga pare, seu espírito
nunca chora. No fundo de nossa alma há uma
brasa inquieta. Ela sabe que é você contra você, é o
paradoxo que nos dirige..."*

(música: Survivor)

AGRADECIMENTOS

A Deus...

Ao meu querido esposo Nenen pelo amor e apoio incondicional, e filhos Aran e Júlio por me ensinarem como amar infinitamente e por procurarem entender as horas que não passei com eles.

Aos meus parentes, especialmente minha mãezinha Lourdes, por me amar e por nunca se esquecer de mim em suas orações, e minha irmã Mara por me escutar, orientar e apoiar sempre que preciso.

Aos meus colegas de trabalho do Hospital de Clínicas da UFU, especialmente minha coordenadora e amiga Marizete de Lima por me impulsionar e tornar possível grande parte desta pós-graduação.

Aos meus amigos do INFIS, especialmente Silésia, Gisele, Ernesto, Eralci, Renato, Vanessa, Isabel (Bebel), Estácio, Fernando Feim e Marcela Félix. Agradeço imensamente ao meu amigo Mauricio pelo apoio científico e ao Gustavo, meu irmão de coração, pelos ouvidos, apoio e discussões de sempre.

Amigos para sempre, é o sentimento que tenho da minha irmãzinha postiça e companheira dos trabalhos na França Sandra Nogueira, da companheira de jornada Karyne Ramos (Kaka pros amigos íntimos) e do Hugo Santos que está sempre nos meus pensamentos e orações.

Aos funcionários deste instituto, André, Rui, Agrenor, Lúcia, Rosália, Tassiana e Fernanda e em especial ao Edmar.

À Elisabeth Somessari e ao Carlos Gaia do IPEN/USP pela competência e gentileza com que me trataram neste Instituto e sem os quais este trabalho não seria possível. Se existe anjos nesta vida... Elisabeth foi um dos meus.

Aos Orientadores e pais na França, Professores Jean Pierre Lère-Porte e Françoise Serein-Spirau pelo imenso apoio e ensinamentos. Aos queridos amigos e colegas de trabalho na França dos quais sinto muitas saudades, Thibaut Jaronssom, Marie-Agnès, Pascalle e Araceli. A Prof. Raigna, que tornou possível o doutorado Sanduiche na França e a qual aprendi a gostar e respeitar.

Ao Professor Noélio pelo apoio e por sempre me receber em seu laboratório, contribuindo para que medidas e discussões elevassem a qualidade deste trabalho científico.

Ao Professor Luiz Cury da UFMG por acreditar em mim e pelas discussões de trabalho na França.

Ao meu orientador Alexandre Marletta, pelos bons momentos, ensinamentos e sete anos de convivência dentro da área científica.

Obrigada a todos!

RESUMO

Neste trabalho, novos polímeros a base de tiofeno-fenileno foram pensados, sintetizados e suas propriedades foram estudadas através de caracterização físico-química. Como aplicação, o 5-(5-(10-chlorodecyloxy)-2-methoxy-4-(5-methylthiophen-2-yl)phenyl)-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-4-(5-methylthiophen-2-yl)phenyl)-2,2'-bithiophene (PTBT-46) foi submetido à radiação gama com o objetivo de investigar a interação da radiação ionizante com polímeros. A união de fenileno e tiofeno na mesma cadeia polimérica promove a melhora das propriedades ópticas, eletroquímicas e de transporte. Para este propósito, várias rotas químicas foram utilizadas e diferentes cadeias laterais dialcóxi foram anexadas, inclusive, com halogênios que possuem melhor seção de choque para a radiação gama. Os polímeros foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^1H RMN, ^{13}C RMN), cromatografia de permeação em gel (GPC - Gel Permeation Chromatography), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), medidas de absorção óptica (AO), espectroeletroquímica (UV-Vis *in situ*), fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE) e medidas elétricas dc. Alguns compostos foram caracterizados por voltametria cíclica (VC) para comparação do *gap* eletrônico com o *gap* óptico. Os monômeros obtidos apresentaram boas propriedades ópticas e, um deles (TBT-25) mostrou-se capaz de formar filmes. Os polímeros sintetizados apresentam vários tamanhos e emissões no intervalo que vão do verde ao vermelho da região espectral do UV-Vis. O PTBT-46 apresentou uma propriedade inédita na interação com a radiação gama: a dopagem da cadeia. Este fato foi verificado, principalmente pela mudança de cor, por medidas ópticas e pelo aumento da condutividade com o aumento da dose de radiação. A influência do solvente, da taxa de dose e concentração no efeito observado também foram estudados. Foram observados deslocamentos para o azul (*blue shift*) nas medidas ópticas com o aumento da dose de radiação que foram atribuídos à quebra de conjugação. Medidas de FTIR confirmaram que a quebra de conjugação não é devido à quebra da cadeia, mas a mudanças conformacionais e trata-se, ainda, de um processo reversível. Desse modo, novos polímeros conjugados e emissores de luz com propriedades interessantes do ponto de vista da aplicação tecnológica em dispositivos opto-eletrônicos foram sintetizados e caracterizados. A aplicação em sensoriamento de radiação se mostrou altamente vantajosa e promissora devido ao novo efeito observado de dopagem extrínseca do semicondutor orgânico.

Palavras-chave: polímeros; tiofeno-fenileno; radiação gama; sensor.

ABSTRACT

In the present work, new polymers based on thiophene-phenylene were designed, synthesized, and their properties were studied by physicochemical characterization. In particular, interaction of gamma radiation and the polymer 5-(5-(10-chlorodecyloxy)-2-methoxy-4-(5-methylthiophen-2-yl)phenyl)-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-4-(5-methylthiophen-2-yl)phenyl)-2,2'-bithiophene (PTBT-46) was performed. Linking phenylene and thiophene rings in a polymer chain is known to improve, in general, optical, electrochemical, and transport properties and then, considering this, several chemical routes have been used and different dialkoxy side chains were attached to it in order to develop such materials. For such alkyl chains, halogens groups, which have a bigger cross section for gamma radiation, have been inserted. The polymers were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR, ^{13}C NMR), gel permeation chromatography (GPC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), optical absorption (AO), spectroelectrochemistry (*in situ* UV-Vis), photoluminescence (PL), photoluminescence excitation (PLE) and dc electrical conductivity measurements. Some compounds were characterized by cyclic voltammetry (CV) to compare the electronic band gap with the optical one. The monomers obtained showed interesting optical properties and one of them (TBT-25) was able to form films. Polymers of different sizes and emissions in the range that goes from green to red in the spectral region of the UV-Vis were synthesized. The PTBT-46 presented a unique property in the interaction with gamma radiation: the doping of the chain. This effect was observed mainly by color change, by optical measurements and the conductivity increase with increasing of radiation dose. We also checked the influence of solvent type, material concentration, and dose rate. Blue shifts with increasing of radiation dose were observed in optical measurements and were attributed to the breaking of conjugation by molecular conformational changes. This statement comes from the fact that FTIR measurements showed no break in the chain and this process was claimed to be reversible. Therefore, new luminescent conjugated polymers were obtained with great technological interest in optoelectronic area and the use of the new phenomena, semiconductor extrinsic doping processes, is promissory in detection on the ionizing radiation area.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Estrutura química do polímero PTBT-46 [elaborado pelo autor].....	22
Figura 2.1. Sobreposição dos orbitais σ e π das ligações entre carbonos e diagrama de energia da molécula do eteno {Adaptado de [32–34]}.....	25
Figura 2.2. Diagrama de Jablonsky onde S_n corresponde aos estados singletos, T_n aos estados tripletos, as setas onduladas verticais a relaxação vibracional, CI a conversão interna e CIS o cruzamento intersistemas {adaptado de [43]}.....	29
Figura 2.3. Esquema da transferência não radiativa de energia entre segmentos de diferentes comprimentos de conjugação {adaptado de [46]}.....	30
Figura 2.4. Transições eletrônicas e espectro de absorção e emissão.	32
Figura 2.5. Estados eletrônicos a e b em um diagrama de configuração de coordenadas na aproximação harmônica. A linha vertical partindo da base da parábola do estado fundamental a à interseção com a parábola do estado excitado b é a transição de Franck-Condon.	34
Figura 2.6. Esquema da estrutura de banda do polipirrol dopado com pólarons e bipólarons. O nível de energia de Fermi intrínseca do material não dopado (E_F intr.) e o nível de energia de Fermi (E_F) para os estados polarônico/bipolarônico e bandas são mostrados [66].	38
Figura 2.7.a) Pólaron no PPP e b) PT nos estados: neutro (N), pólaron (P) e bipólaron (B)...	39
Figura 2.8. Composto a base de tiofeno fenileno [68].....	39
Figura 2.9. Figura mostrando o oligômero base dos polímeros a base de tiofeno e fenileno: de cima para baixo TBT, TBT com inserção de cadeia alquílica e TBT com inserção de grupamento alcóxi e as interações S...O [15].	40
Figura 2.10. Ilustração do modelo físico atribuído a cadeias poliméricas conjugadas.	41
Figura 2.11. Representação do modelo físico com a presença de pólarons e bipólarons.....	41
Figura 2.12. Espectro eletromagnético [elaborado pelo autor].	43
Figura 2.13. Poder de penetração das radiações ionizantes.....	44
Figura 2.14. Modelo de bandas de energia mostrando transições eletrônicas no processo de termoluminescência: (a) excitação e geração do par elétron-vacância (b) armadilhamento (c) desarmadilhamento do elétron por estimulação térmica (d) recombinação. T é o centro de armadilha, R é o centro de recombinação, E_F é o nível de Fermi e E_g é a energia de gap [elaborada pelo autor].....	47
Figura 2.15. Esquema representativo da Lei de atenuação de um feixe de fótons.....	49
Figura 2.16. Gráfico mostrando os principais processos que ocorrem na interação da radiação ionizante com a matéria [24,91].	50

Figura 2.17. Ilustração do efeito fotoelétrico.	50
Figura 2.18. Ilustração do espalhamento Compton.	51
Figura 2.19. Representação do processo de produção de pares.	51
Figura 3.1. Esquema de policondensação entre dois monômeros.	56
Figura 3.2. Síntese dos tosilatos: 1a, 1b e 1c.	59
Figura 3.3. Síntese do 1,4 alcóxibenzeno.	59
Figura 3.4. Síntese do 1,4-Dibromo-2,5-alcoxibenzeno.	60
Figura 3.5. Rota de síntese não efetiva para o composto 2b'b.	61
Figura 3.6. Síntese da unidade base: (1) Reação de mitsunobu e (2) bromação.	61
Figura 3.7. Síntese do monômero 3c através da reação de Sonogashira.	62
Figura 3.8. Ilustração dos principais monômeros sintetizados.	63
Figura 3.9. Síntese do TBT-19 (4b) por reação de Stille no microondas.	64
Figura 3.10. Esquema reacional de síntese do polieletrólito CPE-68	66
Figura 3.11. Exemplo de bromação de composto do tipo TBT (4d).	68
Figura 3.12. Esquema de síntese do composto 8a via Reação de Sonogashira.	71
Figura 3.13. Foto do espectrômetro UV-3600 uv-vis nir do grupo de pesquisa do Prof. Noélio O. Dantas (LNMIS /INFIS /UFU).	72
Figura 3.14. Imagem do potenciostato Ivium CompactStat.	72
Figura 3.15. a) Esquema da célula eletroquímica utilizada, b) Foto da montagem experimental da medida de UV-vis <i>in situ</i>	73
Figura 3.16 - Célula eletroquímica adaptada dentro do aparelho de absorção.	74
Figura 3.17. Foto do fluorímetro do Grupo de polímeros Prof. Bernhard Gross/USP.	74
Figura 3.18. Perkin Elmer FTIR 1000 da ENSCM (esquerda) e Nexus 470 FT-IR do IFSC-USP (direita).	75
Figura 3.19. Ilustração do tipo de eletrodo utilizado nas medidas elétricas (IDA).	76
Figura 3.20. Eletrodo IDA conectado a USB (esquerda) e montagem experimental (direita).	76
Figura 3.21. Foto do Irradiador Gammacell 220.	77
Figura 4.1. Dados de AO e PL dos compostos tipo TBT sintetizados.	80
Figura 4.2. Foto dos filmes <i>spin coating</i> dos monômeros TBT-19 (esquerda) e TBT-25 (direita).	81
Figura 4.3. Espectros de (a) AO e (b) PL, em solução, dos polímeros sintetizados.	82
Figura 4.4. Espectros de AO e PL, respectivamente, (a) e (b) dos filmes <i>spin coating</i> , (c) e (d) dos filmes <i>casting</i> dos materiais sintetizados.	84

Figura 4.5. Espectros de PL das amostras em filmes: (a) deslocados (b) em modo de visualização 3D.....	84
Figura 4.6. Representação do cálculo do <i>gap</i> óptico em polímeros conjugados pela extrapolação da reta tangente no espectro de AO.....	85
Figura 4.7. Ajuste linear de amostra teste (TBT-25 em clorofórmio) para o cálculo de Φ_F	86
Figura 4.8. Curvas de VC: (a) PTBT-46, (b) PTBT-55, (c) TBT-19 e (d) PTBT-48.....	87
Figura 4.9.-Espectros de AO e PL normalizados do PTBT-46 em solução (linha preta) e filme (linha roxa). As setas verticais indicam os máximos das principais bandas de absorção e emissão.	90
Figura 4.10. Comparação entre os espectros normalizados de AO (linha vermelha) e PLE (linha preta) do PTBT-46 em solução.	91
Figura 4.11. Espectros de PLE, PL e AO do PTBT-46 não irradiado nas concentrações (a) $10^{-5}M$ e (b) $10^{-4}M$ e (c) $10^{-3}M$	92
Figura 4.12. Comparação entre os espectros do PTBT-46 não irradiado (0Gy) nas concentrações $10^{-3}M, 10^{-4}M$ e $10^{-5}M$: (a) AO (b) PL.....	93
Figura 4.13. Amostras de PTBT-46 em THF (primeiras cinco à esquerda) e PTBT-46 em clorofórmio (à direita). O primeiro tubo de cada conjunto corresponde a solução não irradiada (0Gy) e os outros correspondem as doses: 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy, respectivamente. .	94
Figura 4.14. Espectro de AO da cubeta de quartzo.	95
Figura 4.15. Espectro de AO do clorofórmio puro para 0Gy, 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy. 96	
Figura 4.16. Espectros de AO de soluções $10^{-3}M$ do PTBT-46 em (a) clorofórmio, (b) THF para a amostra não irradiada (0Gy) e para as doses de 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy e c) diagrama de energia.....	97
Figura 4.17. (a) Monômero do MEH-PPV com regiões de ramo lateral preferenciais de ataque químico por radicais halogenados e (b) estrutura química do PTBT-46.....	99
Figura 4.18. Espectros de UV-vis in situ do filme de PTBT-46: (a) não irradiado (0Gy) e (b) irradiado com 25Gy.....	100
Figura 4.19. Diagrama de energia do PTBT-46 nos estados neutro, p-pólaron e p-bipólaron, da esquerda para direita. Os valores de energia foram obtidos da Figura 4.18a.	102
Figura 4.20. (a) Espectros de AO antes e após tratamento com HCl da solução $10^{-5}M$ do PTBT-46/ THF e (b) espectros de AO da solução $10^{-5}M$ do PTBT-46/ $CHCl_3$ antes e após irradiação.	103
Figura 4.21. (a) Espectro de AO do PTBT-46 na concentração $10^{-4}M$ e taxa de dose de 1,55KGy/h (b) espectro de AO do PTBT-46 na concentração $10^{-4}M$ e taxa de dose de	

0,75K Gy/h e, comparação entre os espectros de AO do PTBT-46 nas taxas de dose de 0,75K Gy/h e 1,55K Gy/h na concentração 10^{-4} M e nas doses (c) 50Gy e (d) e 100Gy.....	105
Figura 4.22. Espectros de AO do PTBT-46 na taxa de dose de 1,55K Gy/h e nas concentrações (a) 10^{-5} M e (b) 10^{-4} M.....	107
Figura 4.23. Gráfico do centro de massa como função da dose (0Gy-2000Gy) do PTBT-46 para as concentrações (a) 10^{-5} M e (b) 10^{-4} M.	108
Figura 4.24. Espectro de AO vs Dose do PTBT-46 no intervalo de 0-2000Gy para as bandas (a) em 650nm, (b) em 2100nm nas concentrações 10^{-3} M, 10^{-4} M e 10^{-5} M.	110
Figura 4.25 - Ajuste linear da intensidade das bandas (a) em 650nm e (b) em 2100nm vs dose de radiação no intervalo de 0 a 100Gy para o PTBT-46 (10^{-3} M).	110
Figura 4.26. Espectros de PL do PTBT-46 não irradiado (0Gy) e irradiado nas doses de 25, 50, 100 e 2000Gy na taxa de dose de 0,75K Gy/h e nas concentrações (a) 10^{-3} M, (b) 10^{-4} M e (c) 10^{-5} M.	112
Figura 4.27. Gráficos de eficiência quântica de emissão versus dose do PTBT-46 (0,75K Gy/h) nas concentrações: a) 10^{-5} M e b) 10^{-4} M com ajuste linear para baixas doses na ampliação inserida na figura.	114
Figura 4.28. Espectro de PLE do PTBT-46 nas concentrações (a) 10^{-5} M, (b) 10^{-4} M e (c) 10^{-3} M para 0Gy e doses de 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy.....	117
Figura 4.29. Espectros deslocados de FTIR do PTBT-46 (0 - 2000Gy).	118
Figura 4.30. Espectro de FTIR do PTBT-46 (0-2000Gy): a) no intervalo de 1160 a 1340 cm^{-1} e b) no intervalo de 1320 a 1550 cm^{-1}	119
Figura 4.31. Estrutura do PTBT-46: a) original e b) quinóide (idealizada).	120
Figura 4.32. Medidas de tensão como função da corrente para as doses de (a) 0Gy, (b) 100Gy e (c) 2000Gy.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Meia-vida e energia correspondente de alguns elementos radioativos [24].....	45
Tabela 2. Principais reações de acoplamentos cruzados utilizadas na síntese.	58
Tabela 3. Estrutura química dos principais oligômeros do tipo TBT sintetizados.....	65
Tabela 4. Estrutura química dos principais polímeros tipo TBT sintetizados via reação de Stille.....	67
Tabela 5. Monômeros a base de TBT (lado esquerdo) que foram halogenados (lado direito).69	
Tabela 6. Resumo dos principais polímeros sintetizados via Reação de Kumada.	70
Tabela 7. Dados obtidos das curvas de Voltametria cíclica (VC).	88
Tabela 8. Dados da caracterização óptica dos compostos após síntese.....	89
Tabela 9. Resultados de medida de pH para as soluções do PTBT-46/clorofórmio em 0Gy, 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy acompanhado de foto para cada dose de radiação.....	98
Tabela 10. Dados do centro de massa do PTBT-46 para as concentrações 10^{-5} M e 10^{-4} M, taxas de dose de 1,55KGy/h e 0,75KGy/h e doses de 0Gy, 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy	109
Tabela 11. Dados de eficiência quântica de fluorescência para o PTBT-46.	113
Tabela 12. Valores dos parâmetros y_0 , A_1 e d (equação 40) e dose limite do PTBT-46 nas concentrações 10^{-4} M e 10^{-5} M.	114
Tabela 13. Valores do Huang-Rhys (S) e energia do modo vibracional para o PTBT-46 0Gy, 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy, taxa 0,75KGy/h nas concentrações 10^{-4} M e 10^{-5} M.....	115
Tabela 14. Valores das medidas de condutividade para o PTBT-46 nas doses 0Gy, 100Gy e 2000Gy.	122

LISTA DE ABREVIATURAS

ACS - American Chemical Society

AE - Afinidade Eletrônica

AO - Absorção Óptica

Cl - Cloro

CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear

Co-60 - Cobalto 60

DCM - Diclorometano

DEAD - Dietil azodicarboxilato (do inglês *Diethylazodicarboxylate*)

DFT - Teoria de Densidade Funcional (*Density Functional Theory*)

DIAD - Diisopropil azodicarboxilato (*Diisopropylcarboxylate*)

DMF - Dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

ENSCM - École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

FTIR - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier

FTO - Óxido de Estanho dopado com Flúor

GEM - Grupo de Espectroscopia de Materiais

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

Gy - Gray

H₂O - Água

HCl - Ácido clorídrico

HOMO - Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

IDA - Eletrodo interdigitado (*Interdigitated Array*)

IFSC-USP - Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo

Im - Imidazol

INFIS - Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IxV - Corrente por Tensão

KCl - Cloreto de Potássio

LiF - fluoreto de Lítio

LUMO - Orbital Molecular mais baixo não ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MEH-PPV - poli(2-metóxi-5-etil-hexilóxico-1,4-fenileno-vinileno)

NBS - N-Bromo-succinimida

NIS - N-Iodo-Succinimida

O₂ - Oxigênio

OFET- Transistor de Efeito de Campo orgânico (*Organic Field-Effect Transistor*)

OLED - Diodo orgânico emissor de luz (*organic Light Emitting Diode*)

P3HT - poli (3-hexil-tiofeno)

Ph – Fenileno

PI - Potencial de Ionização

PL – Fotoluminescência (*Photoluminescence*)

PLE - Fotoluminescência de Excitação

ppm – partes por milhão

PPV- poli (*p*-fenileno vinileno)

PT - Politiofeno

RET - Resonance energy transfer/Transferência de energia por ressonância

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

S - Enxofre

S - Fator de Huang-Rhys

Sv - Sievert

Th - Tiofeno

THF - Tetraidrofurano

TLD - Dosímetro termoluminescente.

TMSA - trimetilsiliaetileno

UFU - Universidade Federal de Uberlândia

UV-Vis - UV-visível

VC - Voltametria Cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

π : orbital molecular ligante

π^* : orbital molecular antiligante

σ : ligação atômica entre átomos de carbono

$\pi \rightarrow \pi^*$: banda de energia dos estados ligantes

$A(\lambda)$: Absorbância

$a(\lambda)$: coeficiente de absorção

$\varepsilon(\lambda)$: coeficiente de absorção molar

$\alpha(\lambda)$: coeficiente de absorção neperiano

$\sigma(\lambda)$: seção de choque da absorção molar

λ : comprimento de onda

I, I_0 : intensidade de emissão

n : grau de conjugação

SUMÁRIO

ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS.....	15
LISTA DE SÍMBOLOS.....	17
1 <u>INTRODUÇÃO</u>	21
2 <u>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</u>	24
2.1 POLÍMEROS	24
2.1.1 <i>Introdução</i>	24
2.1.2 <i>Polímeros conjugados</i>	24
2.1.3 <i>Fotofísica de moléculas orgânicas</i>	26
2.1.4 <i>Condutividade em polímeros</i>	37
2.1.5 <i>Polímeros a base de fenileno e tiofeno</i>	39
2.1.6 <i>Modelo Físico</i>	40
2.2 RADIAÇÃO.....	42
2.2.1 <i>Radiação ionizante</i>	42
2.2.2 <i>Radiação gama</i>	43
2.2.3 <i>Sensores de radiação</i>	46
2.3 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA	48
2.3.1 <i>Interação da radiação gama com a matéria</i>	48
2.3.2 <i>Interação da radiação gama com polímeros</i>	51
3 <u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	55
3.1 MATERIAIS	55
3.1.1 <i>Revisão teórica: reações de polimerização</i>	55
3.1.2 <i>Preparação das unidades base</i>	58
3.1.3 <i>Resumo dos monômeros e polímeros sintetizados</i>	62
3.2 MÉTODOS.....	71
3.2.1 <i>Caracterização óptica</i>	71
3.2.2 <i>Caracterização estrutural</i>	74
3.2.3 <i>Caracterização elétrica e eletroquímica</i>	75
3.2.4 <i>Processo de irradiação</i>	77

4	<u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	78
4.1	CARACTERIZAÇÃO BÁSICA DOS MONÔMEROS E POLÍMEROS À BASE DE FENILENO E TIOFENO	78
4.1.1	<i>Propriedades ópticas</i>	79
4.1.2	<i>Caracterização eletroquímica</i>	86
4.2	CARACTERIZAÇÃO BÁSICA DO PTBT-46	89
4.3	APLICAÇÃO: ESTUDO DA INTERAÇÃO DO PTBT-46 COM A RADIAÇÃO GAMA	93
4.3.1	<i>Efeito do solvente</i>	93
4.3.2	<i>Tratamento com HCl</i>	102
4.3.3	<i>Efeito da taxa de dose</i>	104
4.3.4	<i>Efeito da concentração</i>	106
4.3.5	<i>FTIR</i>	117
4.3.6	<i>Caracterização elétrica</i>	120
5	<u>CONCLUSÕES</u>	123
6	<u>REFERÊNCIAS</u>	128
7	<u>APÊNDICES</u>	139
8	<u>ANEXOS</u>	164

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais é imprescindível para a continuidade da evolução tecnológica. Neste contexto, os polímeros tem desempenhado um papel importante na composição de dispositivos optoeletrônicos e eletromecânicos. Polímeros são macromoléculas compostas de unidades repetitivas denominadas monômeros ou meros. Eles são resultado de reações de polimerização e podem ser de origem natural ou sintéticos [1].

Os polímeros sintéticos revolucionaram o século XX, principalmente após o descobrimento dos polímeros semicondutores em 1970 por Heeger *et al.* com a dopagem do poliacetileno [2,3]. As propriedades semicondutoras desses materiais advêm do fato de serem conjugados, ou seja, possuírem uma alternância de ligações duplas e simples em sua estrutura química [4,5]. Desde então, vários polímeros tem sido pensados e sintetizados com o intuito de aprimorar ou descobrir novas propriedades que aumentem o desempenho dos dispositivos baseados em compostos orgânicos. O mecanismo utilizado para aumentar a condutividade do poliacetileno foi a dopagem química. A dopagem química ocorre com a oxidação (perda de elétrons) ou redução (ganho de elétrons) por parte do polímero que adquire um caráter semicondutor com largura de banda proibida semelhante aos semicondutores inorgânicos [6,7]. Entre as principais vantagens dos polímeros em relação aos semicondutores inorgânicos estão o baixo custo, flexibilidade e facilidade de processamento que os tornam materiais interessantes do ponto de vista de sua aplicação [8].

As propriedades eletrônicas dos polímeros podem ser alteradas adicionando ou substituindo grupos laterais na cadeia principal, ou seja, controlando a síntese química. Além da forma como se ligam e da estrutura química, a presença de defeitos também influencia nas propriedades ópticas e elétricas dos polímeros semicondutores [9–11]. Assim, nos dias de hoje, a confecção de dispositivos optoeletrônicos começa com o planejamento da estrutura da cadeia polimérica antes da síntese química visando um fim específico e, no estudo da existência ou inserção de defeitos.

Neste trabalho, propõe-se a síntese de novos polímeros conjugados à base de tiofeno e fenileno que são recentemente conhecidos por possuírem uma cadeia mais planar, favorecendo propriedades de transporte e mantendo excelentes propriedades ópticas e eletroquímicas [12–20]. Como será visto no capítulo de materiais, vários polímeros do tipo TB (tiofeno-fenileno) ou TBT (tiofeno-fenileno-tiofeno) foram sintetizados e, posteriormente, caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^1H RMN, ^{13}C RMN),

espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), absorção óptica (AO), fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE). Dentre os materiais sintetizados, o copolímero PTBT-46 (5- (5- (10-chlorodecyloxy)- 2-methoxy- 4-(5-methylthio-phen-2-yl)phenyl)- 5'-(2- (2-ethylhexyloxy)- 5-methoxy- 4-(5methylthiophen-2-yl)Phenyl)- 2,2' bithiophene), Figura 1.1, foi submetido a radiação ionizante gama e seus efeitos foram estudados. Desse modo, o objetivo geral deste trabalho de Tese de doutoramento consiste na síntese e caracterização de novos polímeros à base de tiofeno e fenileno. E como objetivo específico, o estudo da interação do PTBT-46 com a radiação gama visando à aplicação em sensores de radiação.

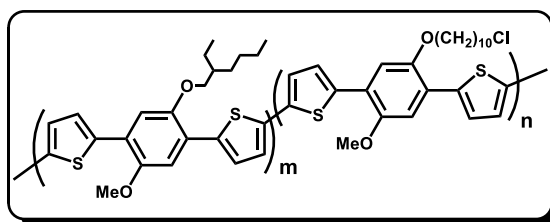


Figura 1.1- Estrutura química do polímero PTBT-46 [elaborado pelo autor].

A opção pela aplicação na área do sensoriamento da radiação deve-se principalmente ao fato de que o uso da radiação ionizante em processos industriais, em clínicas, em hospitais, em universidades e centros de pesquisa tem aumentado consideravelmente e constantemente. Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais sensíveis à radiação ionizante ou processos de mensuração mais práticos, mais precisos e mais rápidos, é uma demanda urgente e real desse setor.

Os materiais semicondutores têm sido utilizados como sensores de radiação desde a década de 50. Dentre os semicondutores, o estudo de polímeros como sensores de radiação é muito importante, pois o uso destes materiais diminui o custo do produto base e abre a possibilidade do emprego de técnicas mais simples para aferição dos resultados. Os principais tipos de detectores de radiação desenvolvidos até agora são os cintiladores, os sensores de ionização e os sensores semicondutores. Entretanto, não existe um sensor que consiga medir todos os tipos de radiação ionizante simultaneamente. Assim, para a detecção da radiação absorvida pelos seres humanos, faz-se necessário o uso de sensores específicos chamados dosímetros pessoais. Atualmente, os detectores de radiação mais usados na monitoração individual são os dosímetros termoluminescentes (TLD), os quais são dispositivos compostos de cristais com propriedades termoluminescentes tais como LiF [21–23]. Uma grande desvantagem dos leitores termoluminescentes está no custo do material base utilizado e

também do equipamento para aferir a dose acumulada, o leitor de termoluminescência. Outros problemas relatados são variação da sensibilidade com o tempo após a irradiação, desvanecimento por sensibilidade à luz e umidade, e relativa demora na aferição dos resultados devido à existência de poucos centros de serviços para aferição de radiação no Brasil [24,25].

O uso de polímeros como sensores de radiação têm pouco mais de duas décadas e trabalhos usando o MEH-PPV (poly(2-methoxy,5-(2-ethyl-hexoxy)-p-phenylene vinylene) demonstraram que o uso de soluções é efetivamente mais sensível à radiação gama que em estado sólido [26]. O conhecimento atual mostra que materiais poliméricos são mais sensíveis à radiação gama quando solubilizados em solventes halogenados [27,28]. Os halogênios são bem conhecidos por possuírem grande seção de choque para interação com a radiação gama.

Devido ao fato de existir poucos resultados publicados nessa área, o uso de materiais com propriedades conhecidas e estudadas tais como PPV (poli p-fenileno vinileno), P3HT (polihexiltiofeno) e MEH-PPV têm desempenhado um papel importante no estudo dos efeitos da radiação ionizante em polímeros [29,30]. Entretanto, o uso desses polímeros não é ideal, pois eles não fazem uso de elementos na sua estrutura química com funções específicas para interação com a radiação ionizante como, por exemplo, os halogênios. Desse modo, o estudo do PTBT-46, que possui átomos halogenados nas cadeias laterais pode trazer novas e importantes informações a respeito da interação dos polímeros com a radiação ionizante. Outro motivo da escolha do PTBT-46 como material base no sensoriamento da radiação ionizante foram os resultados que mostraram a dopagem deste novo material com a radiação gama. Com a dopagem foi possível o emprego de medidas de condutividade, além das medidas ópticas, para caracterização das amostras. E ainda, a utilização do material em uma escala até 100 Gy, compatível com o limite em dosimetria pessoal (50 Gy), o que abre a possibilidade do uso do novo polímero tanto em monitoramento de vazamentos de radiação gama, quanto em monitoramento individual.

Os resultados apresentados aqui são fruto da colaboração entre uma instituição de eficiência em síntese orgânica ENSCM (École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier - France) e o Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM/UFU).

Esta tese está organizada como se segue: no capítulo 2 apresentaremos a fundamentação teórica abrangendo todos os temas relativos aos estudos realizados, no capítulo 3 a síntese dos novos materiais e métodos utilizados, no capítulo 4 os resultados e discussões, seguido das conclusões no capítulo 5 e referências bibliográficas no capítulo 6.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Polímeros

2.1.1 Introdução

Polímeros do grego *poli* (muitos) e *meros* (unidades), são moléculas longas formadas por unidades básicas que se repetem denominadas monômeros. Eles são formados a partir de reações de polimerização e tem relevância técnica com pesos moleculares na ordem de 10^3 a 10^6 Daltons [1]. O peso molecular médio em polímeros tem influência direta nas propriedades mecânicas do material, sendo, portanto, de crucial importância para determinar a que tipo de aplicação tecnológica a qual se destina.

O processo de polimerização consiste na união dos monômeros por ligações covalentes através de reações intermoleculares de duas principais formas: adição e condensação. No primeiro caso ocorre uma simples adição entre monômeros, sem subproduto, e no segundo caso ocorre uma reação em que são eliminadas dos monômeros pequenas moléculas, como HCl, H₂O e KCl.

As cadeias poliméricas formadas podem ser lineares (possui uma única cadeia principal), ramificadas (mero forma ramificações) ou reticuladas (em forma de rede). Lembrando que, como o crescimento das cadeias poliméricas ocorre aleatoriamente, há formação de macromoléculas de diferentes massas molares que são representadas por uma função de distribuição em torno de um valor médio. Assim, de acordo com o tipo formação, estrutura química, peso molecular e comportamento térmico, os polímeros podem ter diferentes aplicações tecnológicas. Mas, somente os polímeros conjugados lineares são interessantes do ponto de vista da aplicação optoeletrônica devido à necessidade do confinamento unidimensional para as propriedades semicondutoras.

2.1.2 Polímeros conjugados

Polímeros conjugados se caracterizam por possuírem alternância de ligações duplas e simples ao longo da cadeia principal. Essa alternância é denominada conjugação e é oriunda da quebra de simetria espontânea em sistemas unidimensionais, dimerizando as ligações entre carbonos da cadeia polimérica, chamada de Instabilidade de Peierls [4,31].

Moléculas orgânicas como os polímeros conjugados são constituídas principalmente por carbonos, os quais apresentam orbitais atômicos s e p e podem sofrer hibridizações sp , sp^2 ou

sp^3 responsáveis pelas ligações moleculares sigma (σ) e pi (π). As ligações σ são formadas a partir da sobreposição dos orbitais no plano que contém os dois átomos da ligação e a ligação π pela sobreposição dos orbitais p_z perpendiculares ao plano, nas ligações duplas e triplas (Figura 2.1).

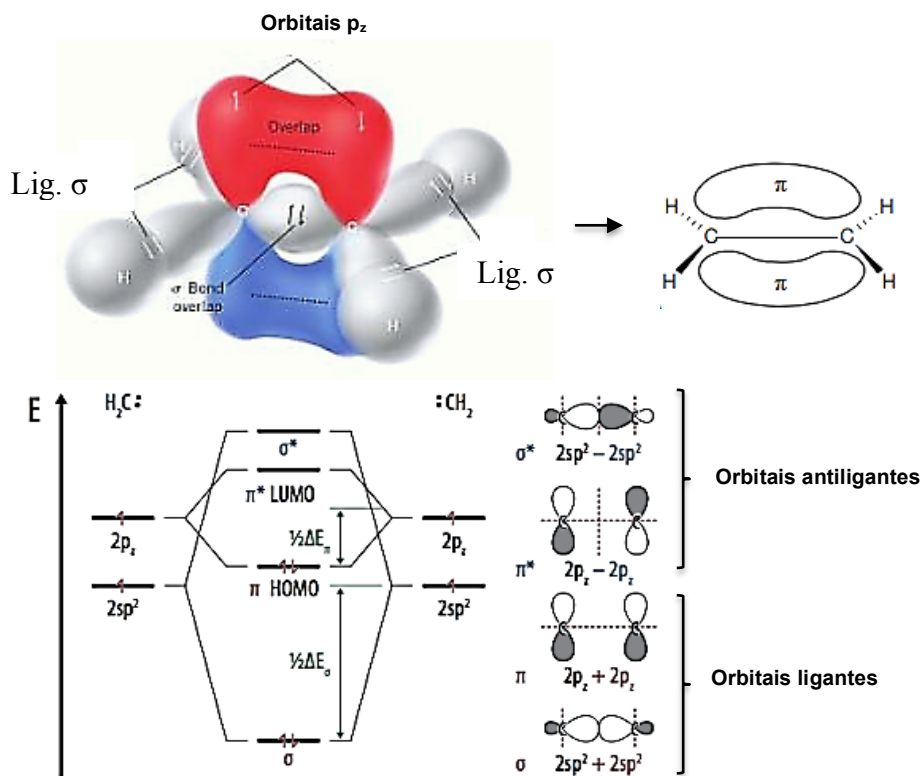


Figura 2.1. Sobreposição dos orbitais σ e π das ligações entre carbonos e diagrama de energia da molécula do eteno {Adaptado de [32–34]}.

As ligações π geralmente são mais fracas que as ligações σ e fazem transições entre os estados π (ligantes) e π^* (antiligantes) quando entram em contato com a radiação eletromagnética, podendo ser visualizadas na região UV-Visível do espectro eletromagnético. Esses orbitais moleculares ligantes e antiligantes são os designados HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) respectivamente, ou seja, orbital molecular de mais alta energia ocupado e orbital molecular de mais baixa energia desocupado.

A sobreposição dos orbitais p_z em polímeros semicondutores leva a delocalização dos elétrons dependendo do número de segmentos conjugados ou grau de conjugação (n). Quanto maior o valor de n maior será a mobilidade destes portadores. A maior mobilidade de portadores leva, consequentemente, a um aumento na condutividade conhecida em polímeros conjugados desde a década de 70. O aumento da condutividade do poliacetileno em 10 ordens

de grandeza foi descoberta pelos então laureados com prêmio Nobel de química, Allan J. Heeger, Allan G. MacDiarmid e Hideke Shirakawa em 2000 [3,6].

O mecanismo utilizado para aumentar a condutividade do poliacetileno foi a dopagem química. A dopagem química ocorre com a oxidação (perda de elétrons) ou redução (ganho de elétrons) por parte do polímero que adquire um caráter semicondutor com largura de banda proibida semelhante aos semicondutores inorgânicos.

Contudo, é importante lembrar que a diminuição da largura da banda proibida (*gap*) com o aumento do comprimento de conjugação (*n*) em polímeros só é limitada a certo grau de conjugação (geralmente atribuída a uma dezena de unidades conjugadas) [35,36]. Mesmo porque, polímeros conjugados geralmente não possuem uma cadeia infinita e sim uma distribuição de segmentos conjugados e não conjugados ao longo da cadeia. Essa distribuição de tamanhos é decorrente da própria síntese química, torções abruptas [35] ou defeitos conformacionais [37].

As propriedades eletrônicas destes polímeros podem ser alteradas adicionando ou substituindo grupos laterais da cadeia principal, ou seja, controlando a síntese química. Os orbitais π podem se tornar maiores com essas alterações aumentando a delocalização dos portadores, consequentemente, diminuindo a energia entre os orbitais HOMO e LUMO e modificando o espectro de emissão de luz.

Além da forma como se ligam e da estrutura química, a presença de defeitos também influencia nas propriedades ópticas e elétricas dos polímeros semicondutores [9,10]. Assim, nos dias de hoje a confecção de dispositivos optoeletrônicos começa no planejamento da estrutura da cadeia polimérica antes da síntese química, visando um fim específico.

Vários polímeros com propriedades semicondutoras têm sido pensados e sintetizados nos últimos anos, tornando possível o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos com propriedades semelhantes aos semicondutores inorgânicos, mas com a flexibilidade, facilidade de processamento e baixo custo dos polímeros.

2.1.3 *Fotofísica de moléculas orgânicas*

2.1.3.1 EXCITAÇÃO E DESATIVAÇÃO ELETRÔNICA

Na interação da radiação eletromagnética com os polímeros, ocorrem transições eletrônicas quando elétrons no estado fundamental são promovidos ao estado excitado pela absorção de um fóton de energia apropriada. Essa absorção pode promover um elétron de um

orbital ligante π para um orbital antiligante π^* . Essa transição possui menor energia do que as transições do tipo $\sigma\text{-}\sigma^*$ como mostrado na Figura 2.1.

Nas transições eletrônicas em moléculas, além da configuração eletrônica, as moléculas possuem vibrações e rotações que devem ser adicionadas levando a um conjunto de energias para cada estado eletrônico. Assim, cada estado eletrônico possui vários estados vibracionais e cada um dos estados vibracionais possui estados rotacionais de forma que a energia total (E_T) de cada nível é dada por

$$E_T = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} . \quad (1)$$

Cada estado eletrônico é convenientemente descrito por uma função de onda que é produto das funções eletrônica, vibracional e rotacional como representado na equação

$$\Psi(e, v, r) = E(e)V(v)R(r) . \quad (2)$$

Um método eficiente de resolução desta complexa função é conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer (aproximação adiabática). O método consiste no desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear devido aos movimentos dos elétrons serem muito mais rápidos do que o movimento do núcleo. Assim, o elétron enxerga o núcleo como se ele estivesse parado sendo possível o tratamento matemático em separado das transições eletrônicas

$$\Psi_{ev}(q, Q) = \psi_e(q)\chi_v(Q) , \quad (3)$$

onde, $\psi_e(q)$ é a função de onda eletrônica e $\chi_v(Q)$ a função de onda vibracional em termos das coordenadas dos elétrons (q) e dos núcleos (Q) respectivamente.

Desse modo, a transição eletrônica de um nível do estado eletrônico inicial $\Psi_i(e, v, r)$ para o nível do estado eletrônico final $\Psi_f(e, v, r)$, obedecendo ao princípio da conservação da energia, terá sua energia final em função da energia inicial e do fóton de excitação (condição de frequência de Bohr).

$$E(\Psi_f) = E(\Psi_i) + h\nu . \quad (4)$$

Em moléculas orgânicas, quando o elétron é excitado para o LUMO (análoga banda de condução em inorgânicos) ele deixa uma vacância (buraco) no HOMO (análoga banda de valência em inorgânicos), com a qual o elétron pode ou não permanecer ligado ou pode sofrer desativação. Quando ele permanece ligado ao buraco por interação coulombiana, gera um estado denominado éxciton que pode mover-se. Ou, ainda, o elétron pode ser excitado e deixar um buraco que será preenchido por um segundo elétron, que deixará outro buraco num processo continuado gerando uma movimentação de elétrons e buracos que leva a condução elétrica.

São conhecidos dois principais tipos de éxcitons: éxciton de Mott-Wannier e éxciton de Frenkel. No éxciton de Mott-Wannier a separação média entre o elétron e o buraco é muito maior do que o espaçamento atômico, sendo, então, considerado fracamente ligado ou éxciton livre. Já os éxcitons de Frenkel são o oposto deste fenômeno [38], sendo encontrados em materiais de pequena constante dielétrica e alto valor de massa efetiva onde o espaçamento atômico é comparável ao raio do éxciton. Os éxcitons de Mott-Wannier possuindo energia de ligação em torno de 100meV e raio de $\sim 100\text{\AA}$ são característicos de semicondutores inorgânicos, enquanto os éxcitons de Frenkel com energia de ligação com valores de 0,1eV a vários eV e raio de aproximadamente 10 $\text{\AA}$ podem ser encontrados em sólidos orgânicos [39].

Uma molécula no estado excitado é energeticamente instável em relação ao estado fundamental. Então, se a molécula não conseguir se rearranjar ela perderá energia para retornar ao estado fundamental. Os mecanismos de desativação podem ocorrer através de processos radiativos ou não radiativos, que são competitivos.

Os processos radiativos ocorrem com a recombinação do par elétron-buraco ou dissociação do éxciton e consequente emissão de fóton. Os principais processos radiativos por emissão de fótons (luz) são a fluorescência e a fosforescência. A fluorescência ocorre na desativação entre estados singletos (mesma multiplicidade de spin), sendo responsável pela grande maioria dos processos radiativos emissores de luz devido ao curto tempo decaimento (10^{-9}s). Já a fosforescência ocorre na desativação entre estados de multiplicidade de spin diferentes (triplete-singlete), com tempos da ordem de 10^{-3}s . Os estados singletos são representados pela notação S_n e os estados tripletos por T_n , onde $n = 0,1,2,3,\dots$, e $n = 0$ corresponde ao estado fundamental.

Os mecanismos de desativação por processos não radiativos podem ser intramoleculares (intracadeia) ou intermoleculares (intercadeias) e são responsáveis pela perda de eficiência quântica de emissão [26]. Os principais canais não radiativos são: desativação vibracional, mudanças conformacionais, armadilhas (presença de impurezas),

transferência de energia, excímeros (formado pela interação entre moléculas semelhantes, sendo uma no estado excitado e outra no estado fundamental), exciplexo (formado pela interação entre moléculas diferentes, sendo uma no estado excitado e outra no estado fundamental).

A desativação vibracional ocorre pela perda de energia dos níveis mais altos para o nível mais baixo do estado excitado, do nível mais baixo do estado excitado singlete diretamente para o estado fundamental ou do estado tripleto (T_1) diretamente para o estado fundamental. O decaimento, na grande maioria dos materiais, não se dá diretamente dos níveis mais altos do estado excitado para o estado fundamental devido à regra de Kasha [40]. Segundo essa regra, a rápida relaxação vibracional e rotacional faz com que, somente o nível mais baixo do estado excitado persista por tempo suficiente para ser relevante fotofisicamente [41]. Já o acesso ao estado tripleto é realizado através da transferência do elétron advindo do estado singlete via interação spin-órbita [42]. A relaxação vibracional entre estados de mesma multiplicidade de spins é chamada conversão interna (CI) e a transferência eletrônica entre estados de diferentes multiplicidades de spins é chamada cruzamento intersistemas (CIS). O diagrama de Jablonsky na Figura 2.2 abaixo ilustra os principais tipos de transições eletrônicas e mecanismos de desativação.

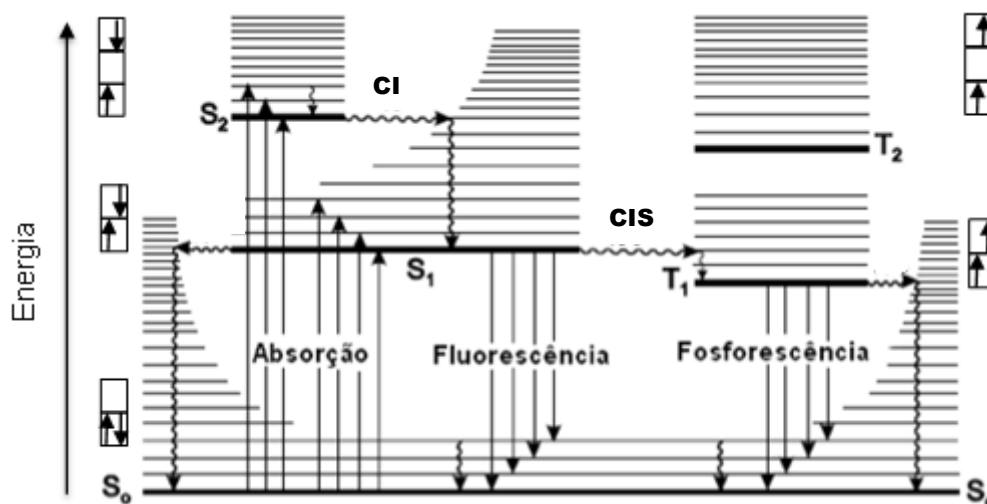


Figura 2.2. Diagrama de Jablonsky onde S_n corresponde aos estados singletos, T_n aos estados tripletos, as setas onduladas verticais a relaxação vibracional, CI a conversão interna e CIS o cruzamento intersistemas {adaptado de [43]}.

No entanto, todos esses processos ocorrem considerando as condições do núcleo, no qual as vibrações nucleares são muito mais lentas (10^{-10} a 10^{-12} s) do que o tempo

característico de uma transição eletrônica (10^{-15} s). Nestas condições, o núcleo se comporta como se estivesse parado e a transição é chamada transição vertical (Franck Condon) [44,45].

2.1.3.2 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

A transferência de energia em polímeros conjugados pode ser intramolecular ou intermolecular e, em sua grande maioria, consiste de processos não radiativos ou supressores do estado excitado. A transferência de energia radiativa ocorre no processo chamado trivial, ou seja, a energia é transferida dos segmentos de menor conjugação para aqueles com maiores comprimentos de conjugação dentro da mesma cadeia (intramolecular) como representado na Figura 2.3.

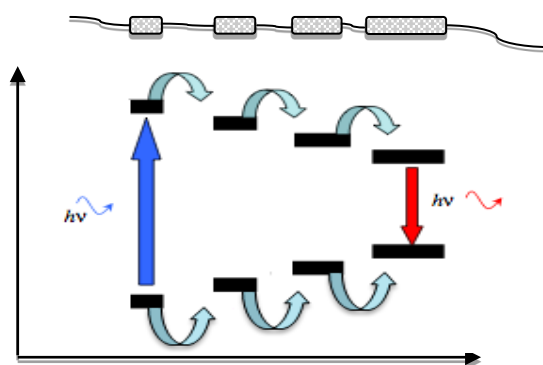


Figura 2.3. Esquema da transferência não radiativa de energia entre segmentos de diferentes comprimentos de conjugação {adaptado de [46]}.

A transferência de energia trivial utiliza o mecanismo de saltos (*hopping*) e ocorre em duas etapas, ou seja, uma espécie doadora (D) emite um fóton e uma espécie aceitadora (A) absorve a radiação



*Corresponde a espécie excitada.

A eficiência de transferência de energia trivial é regida principalmente pela extensão da sobreposição entre os espectros de absorção do aceitador e de emissão do doador, pelo coeficiente de extinção molar de absorção do aceitador e pela eficiência quântica de emissão do doador, entre outros fatores [47].

A transferência de energia intermolecular pode acontecer, principalmente, por saltos (*hopping*) entre moléculas vizinhas, por transferência de energia tipo Dexter ou tipo Foster (*RET*). O *hopping* ocorre pela ressonância entre os estados energéticos das moléculas vizinhas. Já na transferência Förster há uma troca não radiativa de energia entre duas moléculas próximas através de interação do tipo dipolo-dipolo [48,49]. Assim, pode-se dizer, de maneira simplificada, que o movimento de elétrons em um doador (D^*) perturba o movimento dos elétrons em um aceitador (A). Caso haja ressonância, a transferência de energia ocorre em uma única etapa, gerando o estado excitado da espécie A (A^*) mediante a excitação da espécie D



Este tipo de interação ocorre através do campo eletromagnético e, portanto, não requer contato físico entre as espécies A e D e possibilita transferências de energia a longas distâncias (10-100Å). Esse mecanismo de transferência de energia é, desse modo, determinado basicamente por três parâmetros:

- i) a separação entre doador e aceitador;
- ii) a orientação relativa entre os momentos de dipolo do doador e do aceitador;
- iii) a sobreposição espectral entre a curva de emissão do doador e de absorção do aceitador.

Foster definiu a separação crítica entre o doador e o aceitador conhecida como raio de Foster (R_0), i.e., a distância para a qual a transferência de energia e o decaimento espontâneo são igualmente prováveis.

A transferência de energia não radiativa via interação Dexter, conhecida também como múltipla troca, ocorre através do contato (interpenetração dos orbitais) sendo, então, uma interação de curta distância (8-20Å). O mecanismo é de simples troca de elétrons entre orbitais, ou seja, um elétron de uma molécula no estado excitado (doador) é transferido para outra molécula (aceitador) [50].

Em moléculas orgânicas conjugadas os processos de transferência de energia são temas constantes de pesquisas, e estudos revelam que os processos intercadeias são mais

rápidos que os intracadeias [51]. Desse modo, neste tipo de molécula ocorrem preferencialmente mecanismos do tipo Foster.

2.1.3.3 ACOPLAMENTO ELÉTRON-FÔNON

Excitações vibracionais são induzidas na molécula quando ocorre uma excitação eletrônica tornando os dois estados acoplados. As excitações vibracionais são visíveis nos espectros de absorção e emissão, como mostrado na Figura 2.4, e são chamados de réplicas vibrônicas (fônons em materiais ordenados). Especificamente, nos sistemas amorfos poliméricos devemos considerar o acoplamento elétron-modos vibracionais moleculares, uma vez que réplicas de fônon podem ser consideradas um abuso de linguagem neste caso. A desativação vibracional é uma das principais causas do deslocamento entre o espectro de absorção e emissão (Deslocamento Stokes).

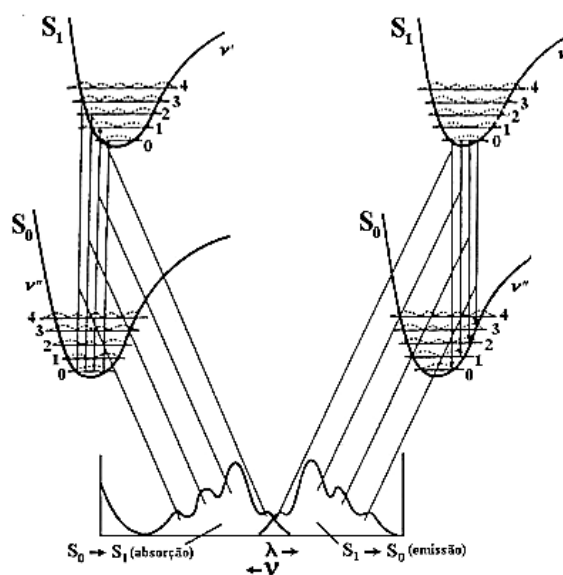


Figura 2.4. Transições eletrônicas e espectro de absorção e emissão.

As transições vibracionais tem energia na ordem de 100meV e a energia térmica, proporcional a kT , tem energia na ordem de 25meV, então, à temperatura ambiente a maioria das moléculas encontra-se no estado vibracional mais baixo do estado fundamental [43]. Desse modo, pode-se inferir que as transições decorrentes da excitação eletrônica à temperatura ambiente se dão a partir do mais baixo estado vibracional do estado fundamental para um determinado estado vibracional dentro de um estado eletrônico excitado qualquer. As transições vibracionais são visualizadas como uma sequência de picos no espectro de

absorção ou emissão chamada "progressão vibrônica". Nas moléculas poliatômicas existe um número muito grande de níveis vibracionais e, portanto, a progressão vibrônica não é bem resolvida no espectro de absorção, que se apresenta como uma banda larga.

Para descrever o acoplamento elétron-fônon e, portanto, a forma de linha da absorção e emissão, o formalismo teórico faz uso da teoria da perturbação dependente do tempo para calcular a probabilidade de transição de um estado inicial para um estado final. Assim, o Hamiltoniano corresponderá de uma parte estacionária acrescido de uma perturbação:

$$H = H_0 + H'(t). \quad (9)$$

A probabilidade de transição de um estado n para um estado m devido a uma perturbação é conhecida como regra de ouro de Fermi (Apêndice A) [52–54],

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mn}|^2 D(E_m = E_n + \hbar\omega), \quad (10)$$

onde D corresponde à densidade de estados.

Da evolução desta equação [54], chegamos à definição

$$S_i = \frac{1}{2} \frac{M\omega_i^2}{\hbar\omega_i} (\Delta Q_i)^2. \quad (11)$$

que é o fator de Huang-Rhys.

O grau de acoplamento elétron-fônon pode ser estimado pelo fator de Huang-Rhys (S) [55–57]. Se considerarmos ainda somente deslocamentos puros, a diferença de energia de energia entre um estado fundamental a e excitado b na configuração de coordenadas (Figura 2.5) é dada por

$$E^a(Q) - E^b(Q) = E_{ab} - A\hbar\omega \left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{1/2} (Q - Q_0^a)^2, \quad (12)$$

onde,

$$A = \left(\frac{M\omega}{\hbar} \right)^{1/2} (Q_0^b - Q_0^a). \quad (13)$$

O parâmetro A caracteriza a diferença do acoplamento elétron-fônon entre os estados a e b . Essa equação também pode ser representada em função do fator de *Huang-Rhys* (S)

$$S = \frac{A^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{M\omega^2}{\hbar\omega} (Q_0^b - Q_0^a)^2 = \frac{E_{dis}}{\hbar\omega}. \quad (14)$$

Onde E_{dis} é a energia dissipada após a absorção. Assim, S é uma medida da relaxação (E_{dis}) por energia de fônon $\hbar\omega$, trata-se de um parâmetro muito importante para o estudo das propriedades dos materiais a partir da análise da forma de linha espectral.

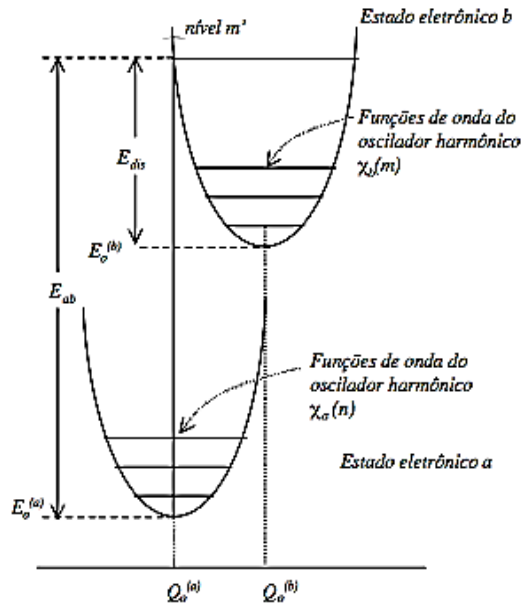


Figura 2.5. Estados eletrônicos a e b em um diagrama de configuração de coordenadas na aproximação harmônica. A linha vertical partindo da base da parábola do estado fundamental a à interseção com a parábola do estado excitado b é a transição de Franck-Condon.

Em moléculas de baixo grau de conjugação o espaçamento entre as bandas fundamental e excitada é grande, e em moléculas de alto grau de conjugação o espaçamento é pequeno. Desse modo, devido a dependência do S com a diferença entre os mínimos das curvas de potencial do estado fundamental (Q_0^a) e do estado excitado (Q_0^b), em moléculas de baixo grau de conjugação o S é grande e em moléculas de alto grau de conjugação o S é pequeno.

2.1.3.4 ESPECTROSCOPIA EM POLÍMEROS CONJUGADOS

Os espectros de absorção e emissão podem ser obtidos através das técnicas de AO (Absorção Óptica) e PL (Fotoluminescência), que são amplamente conhecidas e divulgadas pela literatura. Resumidamente, na medida de AO o material a ser analisado é excitado em vários comprimentos de onda (lâmpada de Deutério-Tungstênio ou equivalente) e o espectro de absorção é obtido em uma faixa de comprimentos de onda que vai do UV próximo até o início do IR próximo (usualmente de 190 a 1100nm). Na PL a excitação é feita por uma luz monocromática (lasers) na região onde o material mais absorve e o espectro de emissão é adquirido por um espectrômetro. Em geral, na PL a escolha do comprimento de onda de excitação deve ser feita observando o comprimento de onda do laser e a região mais energética de onde o material mais absorve no espectro de absorção. Quando a excitação é realizada dessa forma todos os cromóforos poderão ser excitados e a emissão ocorrerá em vários comprimentos de onda.

No processo de absorção óptica, quando um feixe de luz com intensidade I incide sobre uma amostra (meio absorvedor) ocasiona uma variação dI na intensidade do feixe incidente ao percorrer um caminho dx através do meio, conhecida como Lei de Beer-Lambert (ANEXO C)

$$-\frac{dI}{dx} = \alpha I, \quad (15)$$

onde $\alpha = \alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção dependente da frequência da luz incidente e é característico do meio absorvedor. Integrando a equação acima sobre toda a espessura, temos

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l -\alpha dx, \quad (16)$$

Sendo I_0 a intensidade em $x = 0$ e l o caminho óptico da amostra, resulta na equação

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (17)$$

onde $\alpha = \sigma N$, sendo N a quantidade de absorvedores na amostra e σ a seção de choque de absorção (cm^2) de cada absorvedor.

Em muitos casos, a absorbância de uma amostra apresenta uma relação linear com a concentração, obedecendo à lei de Beer-Lambert [43]

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \varepsilon \ell c, \quad (18)$$

onde $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de extinção molar do meio absorvedor ($L \cdot mol^{-1} cm^{-1}$), c é a concentração molar do meio absorvedor ($mol \cdot L^{-1}$) e a razão $\log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$ é chamada de absorbância. O coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ é definido como a absorbância dividida pelo comprimento do caminho óptico, ℓ

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{\ell} = \frac{1}{\ell} \log \frac{I_0}{I}, \quad (19)$$

ou

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) 10^{-\alpha(\lambda)\ell}. \quad (20)$$

Em regiões onde a absorbância é muito grande, a dependência linear de $A(\lambda)$ com a concentração falha, levando a desvios da lei de Beer-Lambert. Isto se deve a altas concentrações ou à presença de outras espécies absorvedoras.

Em moléculas conjugadas, os espectros de absorção e emissão em fase sólida são deslocados para a região do vermelho em relação aos espectros em solução devido principalmente aos efeitos de agregação, além de outros fatores como filtro interno, autoabsorção e reemissão da luz. Uma medida importante tanto em solução quanto em filmes diz respeito à eficiência quântica de fluorescência (η), ou seja, a fração de moléculas que retornam ao estado fundamental com emissão de fótons [43,58]

$$\eta = \frac{n^\circ \text{ de fótons emitidos}}{n^\circ \text{ de fótons absorvidos}} = \frac{PL}{P_{abs}}, \quad (21)$$

onde PL corresponde a intensidade de luz emitida e P_{abs} a potência absorvida pela amostra.

Mas, a potência absorvida pode ser definida como

$$P_{abs} = P_0 - P_T, \quad (22)$$

onde P_0 é a potência incidente na amostra e P_T é a potência transmitida. Sabe-se, também, que, a potência pode ser escrita como a quantidade de energia cedida pela fonte por unidade de tempo. Como a fonte emite luz continuamente e as medidas são feitas em intervalo de tempo fixo, podemos eliminar a dependência temporal da potência e ainda, neste caso sabendo que a potência é proporcional a intensidade da luz

$$P \propto I_0, \quad (23)$$

onde I_0 é a intensidade de excitação para um instante t fixo. Então

$$P_{abs} \propto I_0 - I_T, \quad (24)$$

Através da Lei de Beer-Lambert é sabido que

$$I_T = I_0 \cdot 10^{-Abs(\lambda)}, \quad (25)$$

Fazendo a substituição das equações anteriores na equação (20) e considerando que a intensidade de excitação praticamente não varia ao longo da amostra, tem-se uma boa aproximação para a eficiência quântica dada por

$$\eta = \frac{PL}{I_0(1-10^{-Abs(\lambda)})}. \quad (26)$$

2.1.4 Condutividade em polímeros

A condutividade é um dos parâmetros físicos que mais variam. Dos melhores isolantes até os melhores condutores pode-se ter uma variação de 32 ordens de grandeza, sendo então uma das melhores maneiras de detecção de mudanças.

Em polímeros, primeiramente, verificou-se que a condução era resultado da delocalização dos elétrons pela sobreposição dos orbitais resultantes da conjugação. Nesse

caso, o polímero passa de isolante a semiconductor através de processos de oxidação ou redução do sistema π . A condutividade pode ser aumentada inserindo dopantes para contrabalancear as cargas delocalizadas, como a dopagem com iodo no caso do poliacetileno. Lembrando que o termo dopagem em polímeros condutores é diferente da dopagem em semicondutores inorgânicos, pois as impurezas não são introduzidas diretamente na cadeia polimérica, mas sim nas vizinhanças. No caso de estruturas de alta simetria como o poliacetileno, verificou-se por estudos teóricos [59] que o mecanismo da condução estava associado à sólitons. O sóliton, nesse caso, é um defeito (carga positiva) oriundo da perda de elétron e que pode se propagar pela cadeia. Mas, depois verificou-se que a condução por sólitons não explicava a condução em polímeros condutores de estrutura aromática tais como politiofeno, polipirrol, polianilina e poli(p-fenileno). Descobriu-se, então, que para este tipo de compostos a condução não estava associada a elétrons desemparelhados, mas a defeitos (ion-radical) de spin 1/2 resultantes da oxidação da cadeia e associados com forte distorção da rede. Nesse caso, esse defeito é chamado de pólaron [60–64]. Quando um segundo elétron é retirado desse sistema teremos um par de cargas associadas a uma forte distorção da rede levando a formação de um bipolaron [2,65]. Com a localização da carga e a distorção na rede causada pelo forte acoplamento da carga com a rede, o pólaron irá gerar dois estados próximos ao nível de Fermi intrínseco do material como mostrado na Figura 2.6 [66].

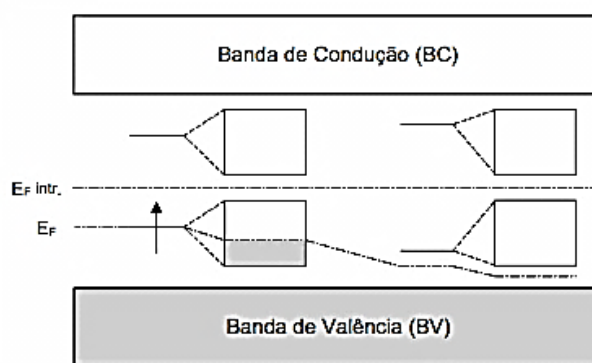


Figura 2.6. Esquema da estrutura de banda do polipirrol dopado com pólarons e bipólarons. O nível de energia de Fermi intrínseco do material não dopado (E_F intr.) e o nível de energia de Fermi (E_F) para os estados polarônico/bipolarônico e bandas são mostrados [66].

Estudos têm demonstrado que, quando polímeros que não possuem alta simetria são submetidos à dopagem, pólarons e/ou bipólarons são gerados e a cadeia muda sua conformação para uma forma quinônica como ilustrado na Figura 2.7a para o poliparafenileno (PPP) e na Figura 2.7b para o politiofeno (PT) [60,67].

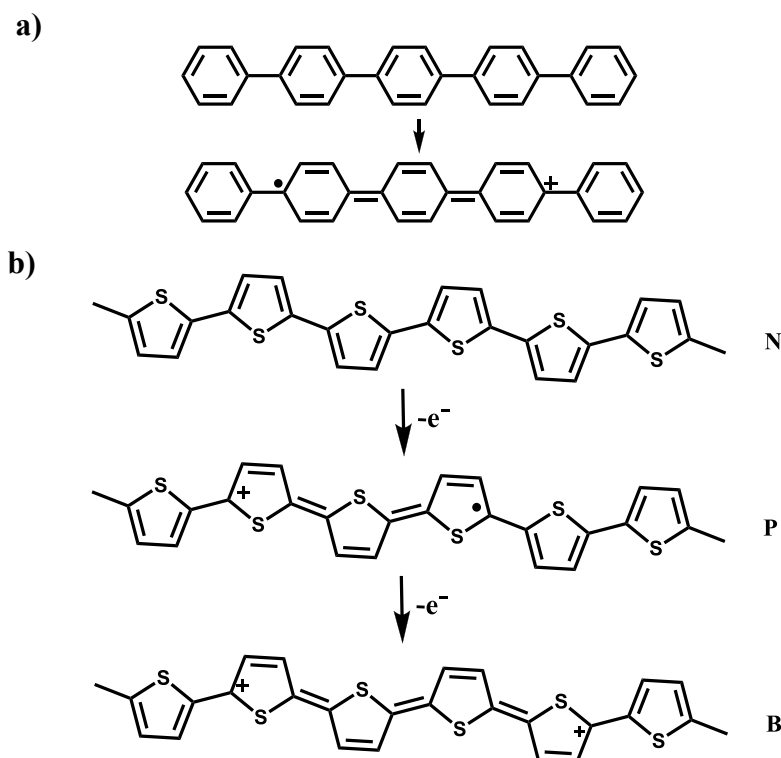


Figura 2.7.a) Pólaron no PPP e b) PT nos estados: neutro (N), pólaron (P) e bipólaron (B).

2.1.5 Polímeros a base de fenileno e tiofeno

Materiais semicondutores a base de grupos aromáticos tiofeno e fenileno na mesma cadeia (Figura 2.8) foram primeiramente propostos por Heeger e colaboradores [68] para contornar os problemas de baixa eficiência quântica de fotoluminescência de compostos a base de tiofeno. A baixa eficiência quântica de emissão se traduz em baixa eletroluminescência e limita o uso destes compostos em dispositivos opto-eletrônicos.

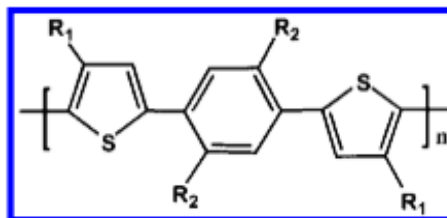


Figura 2.8. Composto a base de tiofeno fenileno [68].

A inserção de compostos do tipo fenileno na cadeia principal propicia melhora das propriedades ópticas e mantém as qualidades elétricas advindas do tiofeno [13,68]. Compostos com essa geometria exibem alta fluorescência [68], boa solubilidade com a inserção de cadeias laterais alquílicas [16,17], variação nas propriedades ópticas com as

mudanças conformacionais induzidas pela inserção de cadeias laterais alcóxi [12,69], boas propriedades de adesão e formação de filmes [20].

Outra importante característica do tipo de material aqui apresentado, proposto como material base desse trabalho, é a presença de interações intramoleculares do tipo Enxofre-Oxigênio (S...O) [12,15,18,19]. Apesar de ainda amplamente debatida, a essas interações é atribuída uma planificação da cadeia principal que leva a melhora da conjugação e diminuição do gap óptico (Figura 2.9).

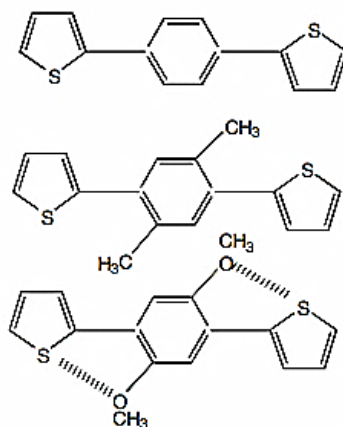


Figura 2.9. Figura mostrando o oligômero base dos polímeros a base de tiofeno e fenileno: de cima para baixo TBT, TBT com inserção de cadeia alquílica e TBT com inserção de grupamento alcóxi e as interações S...O [15].

A melhora da condutividade do polímero também é verificada com a diminuição da barreira energética entre o HOMO e LUMO, decorrente da planificação da cadeia e sobreposição dos orbitais- π . Assim, apesar de serem relativamente novos, esses compostos a base de tiofeno e fenileno na mesma cadeia apresentam melhora de propriedades ópticas e elétricas que podem ter aplicações em várias áreas. Eles podem, ainda, ajudar na procura de um polímero conjugado que possa substituir ou aproximar mais do patamar hoje ocupado por semicondutores inorgânicos.

2.1.6 Modelo Físico

Num cristal ideal, um estado estendido corresponde a um estado em que o elétron está espalhado sobre toda a rede sujeito a um potencial periódico. Em se tratando de sistemas desordenados como os polímeros, há o surgimento de "estados localizados" devido a distribuição de segmentos conjugados e não conjugados ao longo da cadeia. Assim, um

modelo físico qualitativo para os polímeros é o de poços quânticos acoplados como amplamente descrito na literatura [70,71] e visualizado na Figura 2.10.

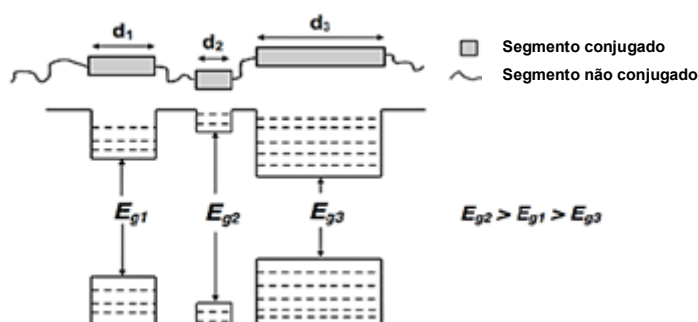


Figura 2.10. Ilustração do modelo físico atribuído a cadeias poliméricas conjugadas.

Uma definição quantitativa para este tipo de modelo é visto em vários trabalhos teóricos como, por exemplo, o Modelo de Anderson [72]. No trabalho de Anderson foi usada uma rede tridimensional representada por poços de potencial quadrado de diferentes profundidades. Outros modelos são mais adequados aos polímeros devido ao confinamento unidimensional [73]. Assim, para o caso do PTBT-46, o modelo físico não dopado é similar ao modelo apresentado na Figura 2.10 e para o caso dopado, onde há o aparecimento de estados polarônicos e bipolarônicos, o modelo físico é representado na Figura 2.11. O modelo do polímero dopado considera o "aprofundamento" do poço nos locais onde há pólarons e bipolarons devido ao aparecimento de estados no meio do gap com o processo de dopagem da cadeia do PTBT-46 pela radiação gama. Os segmentos em azul e vermelho correspondem, respectivamente, aos estados onde há a presença de pólarons e bipolarons na cadeia.

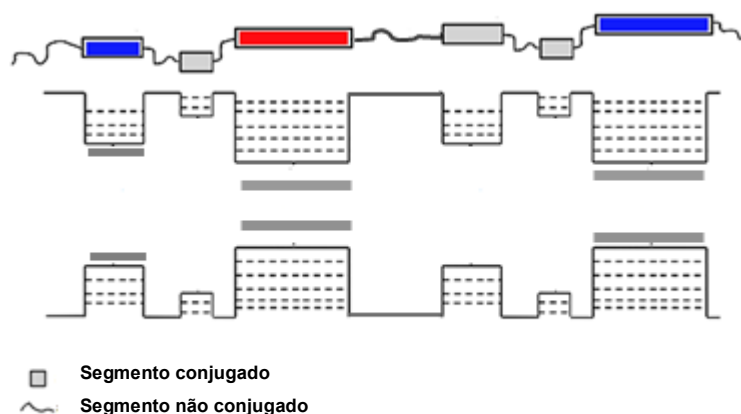


Figura 2.11. Representação do modelo físico com a presença de pólarons e bipolarons.

2.2 Radiação

2.2.1 Radiação ionizante

Radiação ionizante é um tipo de radiação resultante da interação de partículas energéticas ou radiação eletromagnética com a matéria, onde ocorra ionização de seus átomos ou moléculas. Normalmente ela ocorre quando, ao atravessar um material, a radiação transfere energia para as partículas em sua trajetória. Se a energia transferida for superior à energia de ligação eletrônica, o elétron será arrancado de sua configuração deixando o átomo ou molécula positivamente carregado. O elétron com energia cinética excedente irá colidir com outros elétrons ou moléculas em sua trajetória dissipando energia ou sendo capturado pelo meio. Esse desequilíbrio e novo rearranjo de cargas em busca de configuração estável pode comprometer a estrutura original do sistema gerando novas moléculas ou estruturas conformacionais, por exemplo [74,75].

Raios X, partículas alfa, partículas beta, raios gama, raios cósmicos e nêutrons livres são os principais tipos de agentes ionizantes conhecidos e podem ser originados de materiais radioativos, tubos de Raios-X, aceleradores de partículas ou estar presente no meio ambiente.

Os raios X são radiações eletromagnéticas, produzidos por freamento (Bremsstrahlung) ou ionização quando elétrons em alta velocidade colidem com um alvo metálico [76,77]. A energia dos fótons advindos dos raios X é da ordem de 1000eV ($\lambda \sim 0,01\text{nm} - 10\text{nm}$) e viajam aproximadamente a velocidade da luz, tendo então energia suficiente para arrancar um elétron, ou mesmo, excitá-lo entre orbitais de átomos maiores, como por exemplo, os átomos de cálcio dos ossos [78]. O desenvolvimento dos raios X permitiu um grande avanço tanto na área médica com o radiodiagnóstico, quanto na área de pesquisa devido ao uso da difração de raios X em estudos cristalográficos e caracterização de materiais [79,80].

As partículas alfa e beta e a radiação gama são provenientes de átomos instáveis (isótopos) que ao decair perdem energia emitindo partículas ou radiação eletromagnética ionizantes para atingir a estabilidade. As partículas alfa com carga +2, grande massa e velocidade relativamente baixa tem grande capacidade de atrair elétrons sendo, portanto, altamente ionizantes. A emissão alfa frequentemente é acompanhada da emissão de radiação gama. No mesmo caminho, a emissão beta se caracteriza por emitir elétrons ou pósitrons do núcleo em busca da estabilidade do átomo [81].

2.2.2 Radiação gama

A radiação gama é constituída de ondas eletromagnéticas altamente energéticas advindas do decaimento de núcleos atômicos instáveis ou da aniquilação de partículas subatômicas como pósitron-elétron [82]. Ela possui a mesma natureza dos raios X mas tem origem diferente, já que ela é oriunda do núcleo dos átomos, e seus fótons são da ordem de 10000 vezes mais energéticos que os fótons da região do visível [83,84]. No espectro eletromagnético os raios gama têm os comprimentos de onda mais curtos e possuem altas frequências, como pode ser visto na Figura 2.12. Devido a sua alta energia (ordem de MeV) e ausência de massa, este tipo de radiação ionizante tem a capacidade de penetrar mais profundamente na matéria que a radiação alfa ou beta, sendo por isso capaz de causar danos as células.

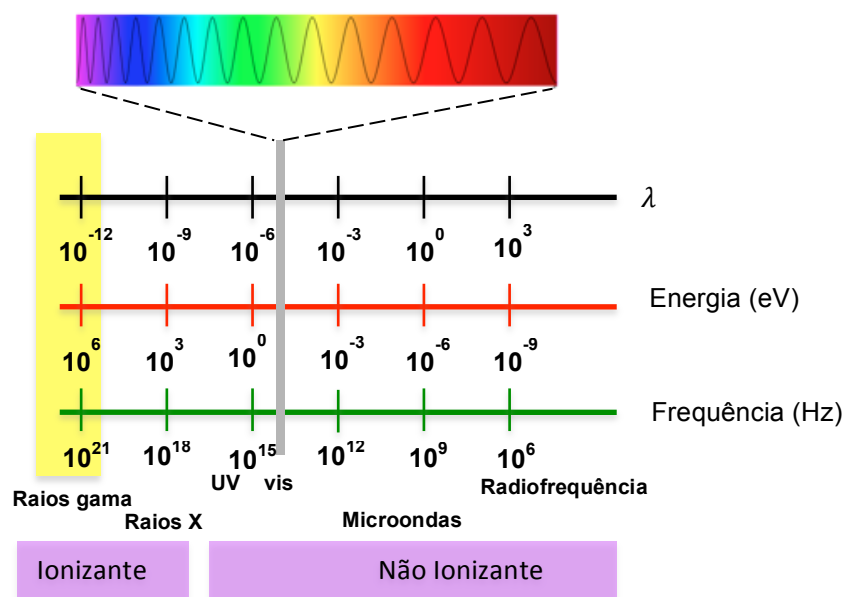


Figura 2.12. Espectro eletromagnético [elaborado pelo autor].

Os raios gama podem atravessar diferentes tipos de materiais. Somente materiais bem densos, como o chumbo, ou grossas paredes de concreto são capazes de retê-los (Figura 2.13). Césio-137, Tecnécio-99, Potássio-40, Iodo-131 e Cobalto-60 são exemplos de gama emissores.

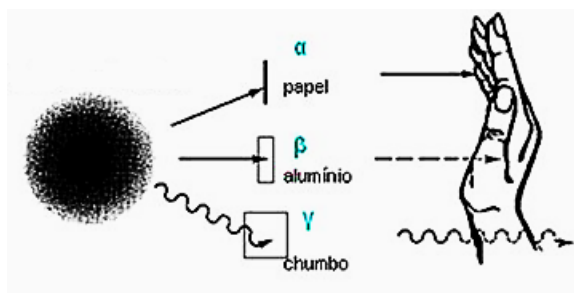


Figura 2.13. Poder de penetração das radiações ionizantes.

A radiação gama, apesar da sua natureza invasiva, é utilizada pelo homem em seu benefício na área da saúde no tratamento de câncer, no diagnóstico por imagem e na esterilização de material cirúrgico e bolsas de sangue. Na indústria é usado como descontaminante de produtos e alimentos, na intensificação ou indução de cores em pedras preciosas, na coloração de vidros, na inspeção de defeitos em partes metálicas e soldas, na irradiação de livros e obras de arte para eliminação de fungos e bactérias e para aumentar a durabilidade de madeiras e plásticos, entre outras várias aplicações. Além, é claro, da enorme utilização na pesquisa científica.

Desde que a quantidade inicial de elementos radioativos não seja reabastecida, os materiais radioativos em todas as formas de radiação (alfa, beta e gama) decaem seguindo a lei de decaimento radioativo

$$-dN/dt = \lambda N, \quad (27)$$

Ou seja, o número de núcleos radioativos que decaem no tempo é proporcional ao número total de núcleos (N) vezes uma constante chamada de constante de desintegração (Atividade). Integrando a equação (25) chegamos a

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t}, \quad (28)$$

onde, N é o número de núcleos após um tempo t , N_0 é o número de núcleos inicial e λ é a constante de desintegração. As unidades da Atividade são o becquerel (Bq) que corresponde a um decaimento/segundo e o curie (Ci) que corresponde a $3,7 \times 10^{10}$ Bq.

Normalmente uma fonte de cobalto-60, como a utilizada neste trabalho, possui algumas dezenas a milhares de curies. Ressaltando que, a desintegração radioativa não é

sinônimo de emissão de radiação, pois apenas uma fração de todos os decaimentos atômicos resulta efetivamente em emissão.

Outros parâmetros importantes são a meia-vida e vida média de um elemento radioativo. A meia-vida é o tempo que N núcleos de uma amostra gastam para diminuir seu valor a metade do valor inicial e a vida média é o tempo gasto para diminuir seu valor por um fator de $1/e$ do seu valor inicial. Estas informações são muito importantes na medida em que, por exemplo, se for feito um experimento hoje e for necessário repeti-lo daqui a algum tempo, é necessário levar em conta a Atividade do elemento radioativo para manter as mesmas condições de ensaio. Se a mesma fonte for usada, o cálculo se torna simples, bastando estabelecer uma relação inversamente proporcional, pois com a diminuição da emissão da fonte, o tempo de exposição deverá ser aumentado. A meia-vida é muito utilizada para calcular a idade de rochas, minerais, fósseis e objetos de arte. A Tabela 1 mostra a meia-vida de vários elementos radioativos.

Tabela 1- Meia-vida e energia correspondente de alguns elementos radioativos [24].

Elemento radioativo	Meia-vida	Energia (MeV)
^3H	12,26 anos	0,0186
^{14}C	5730 anos	0,156
^{32}P	14,28 dias	1,710
^{33}P	24,4 dias	0,248
^{35}S	87,9 dias	0,167
^{241}Am	433 anos	5,486/5,443
^{210}Po	138 dias	5,305
^{242}Cm	163 dias	6,113/6,070
$^{60}\text{Cobalto}$	5,3 anos	1,17/1,33
$^{192}\text{Irídio}$	75 dias	0,66
$^{170}\text{Tulio}$	127 dias	0,46 - 0,61
$^{137}\text{Césio}$	33 anos	0,084

2.2.3 Sensores de radiação

A radiação ionizante não pode ser diretamente medida. A detecção é feita de modo indireto utilizando um material sensível à radiação ionizante chamado sensor de radiação. Um material é dito sensor de radiação quando é possível correlacionar alguma mudança química ou física no material irradiado com a dose absorvida. Quando além de poder ser correlacionada com a dose absorvida essa mudança é quantificável temos um dosímetro.

A dose absorvida D , de qualquer radiação ionizante, é a quantidade de energia cedida à matéria pelos fótons ou partículas ionizantes por unidade de massa dm [24]

$$D = \frac{d\bar{\epsilon}}{dm}, \quad (29)$$

onde $d\bar{\epsilon}$ é a energia média depositada pela radiação num ponto P .

A unidade de medida é o gray (Gy), que corresponde a um joule por quilograma. Outras terminologias utilizadas são o rad (radiation absorbed dose) e o centigray (cGy). Onde: $1\text{Gy} = 1\text{J/kg} = 100\text{cGy}$ e $1\text{rad} = 10^{-2} \text{ J/kg} = 1\text{cGy}$.

Existem três tipos principais de sensores de radiação:

- Sensores de ionização: quando a radiação passa pelo meio, este sofre ionizações e liberação de cargas dependentes da energia de excitação. Essas cargas podem ser atraídas e coletadas por eletrodos. Exemplo: câmara de ionização, contadores proporcionais e contadores Geiger-Muller.
- Cintiladores: São materiais que produzem luminescência quando excitados por radiação ionizante. Exemplo: Cintilador a base de NaI.
- Sensores de radiação semicondutores: Partículas altamente energéticas interagem direta ou indiretamente com o semicondutor produzindo pares elétron-vacância que podem ser convenientemente medidos. Exemplo: sensores de Silício ou Germânio.

Existem ainda sensores de radiação a base de calor e químicos [85,86]. Mas, a escolha do sensor de radiação depende do tipo de radiação. Não existe ainda um sensor de radiação que faça a detecção de todos os tipos de radiação com total eficiência. Assim, um detector que mede com grande eficiência um determinado tipo de radiação pode ser completamente inadequado para outro.

Além da detecção da radiação a nível geral ou da radiação instantânea, pode-se fazer a detecção da radiação acumulada ao longo do tempo. A determinação da quantidade de radiação absorvida pelos seres humanos é chamada dosimetria pessoal e, normalmente, utiliza de detectores que acumulam radiação para mensuração.

Os detectores mais usados em dosimetria pessoal são os dosímetros termoluminescentes (TLD), os quais são dispositivos compostos de cristais que emitem luz ao serem aquecidos [24,87,88]. Quando um cristal termoluminescente é exposto à radiação ionizante, energia é fornecida aos elétrons que são excitados à banda de condução deixando vacâncias na banda de valência. Os elétrons e vacâncias podem se mover através do material até serem capturados em estados metaestáveis de energia (armadilhas). A estimulação térmica libera os portadores de cargas das armadilhas e o excesso de energia é emitido na forma de luz (Figura 2.14). A luz emitida dessa forma é proporcional à dose da radiação absorvida.

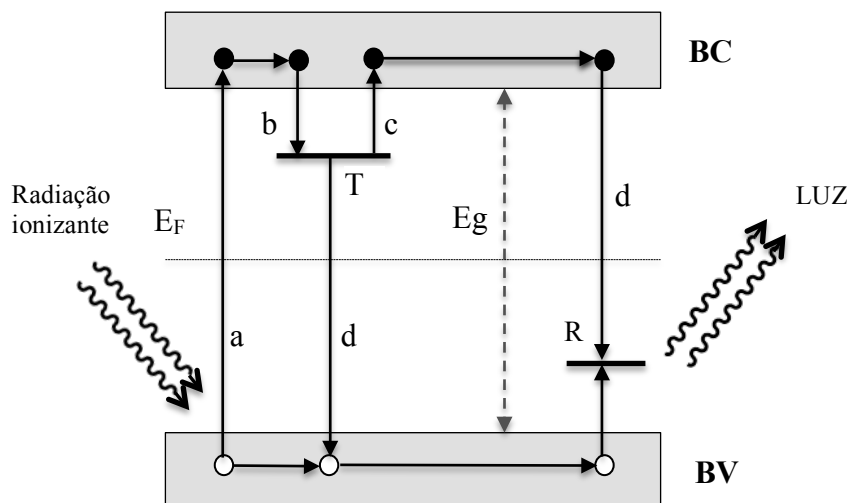


Figura 2.14. Modelo de bandas de energia mostrando transições eletrônicas no processo de termoluminescência: (a) excitação e geração do par elétron-vacância (b) armadilhamento (c) desarmadilhamento do elétron por estimulação térmica (d) recombinação. T é o centro de armadilha, R é o centro de recombinação, E_F é o nível de Fermi e E_g é a energia de gap [elaborada pelo autor].

O aquecimento do dosímetro TLD para aferição da dose de radiação acumulada é feito em rampas de temperatura e para cada valor de temperatura associa-se o valor da intensidade de luz medida. Com a emissão de fótons termoluminescentes, é possível estabelecer-se uma curva da intensidade da termoluminescência com a temperatura. A área sob a curva de termoluminescência é diretamente proporcional ao número de fótons emitidos, e estes à dose de radiação recebida [24,88,89]. Bons cristais termoluminescentes possuem níveis de armadilhas mais profundos que necessitam de uma energia térmica maior para a liberação dos portadores, podendo assim acumular energia por um período maior de tempo. Muitos materiais são dopados para que sejam criados níveis de impurezas, outros como LiF já apresentam impurezas e defeitos intrínsecos.

As principais substâncias utilizadas como materiais termoluminescentes para dosimetria são o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ (sulfato de cálcio dopado com disprósio); o $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ (dopado com manganês); o LiF (fluoreto de lítio) e a CaF_2 (fluorita). No Brasil, o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ (produzido no IPEN/CNEN-SP) e o LiF, são os mais utilizados [90]. As principais vantagens dos dosímetros TLD são: alta sensibilidade num amplo intervalo de dose, dimensões pequenas e formas variadas, podem ser usados várias vezes, alta equivalência ao tecido humano, alto grau de exatidão e precisão nas medidas. E entre as desvantagens, são conhecidas: inviabilidade de releitura, a instrumentação necessária para as leituras possui elevado custo, a sensibilidade varia com o tempo após a irradiação, as leituras e, portanto, os resultados, não são imediatos, apresentam desvanecimento por sensibilidade à luz e à umidade. A solução está no desenvolvimento de novos materiais base que possuam menor custo, apresentem técnicas mais simples de aferição da dose, e que sejam passíveis de correlacionar a dose de radiação recebida com alguma mudança física ou química. Como alternativa o estudo desenvolvido neste trabalho de Tese propõe o uso de semicondutores orgânicos a base de polímeros, que além do baixo custo, cada vez se mostram materiais mais flexíveis quanto a propriedades e aplicações.

2.3 Interação da radiação gama

2.3.1 Interação da radiação gama com a matéria

No campo das radiações eletromagnéticas, há várias possíveis interações da radiação mais energética com a matéria como o efeito fotoelétrico, espalhamento Rayleigh, efeito Compton e produção de pares elétron-pósitron, principalmente. Mas, pode haver também não

interação. Radiações muito energéticas como a radiação gama podem passar despercebidas pela matéria enquanto radiações com energias mais baixas (ordem da diferença de energia dos níveis atômicos) são altamente absorvidas pela matéria [91]. Quando a radiação não passa despercebida pela matéria ela é espalhada ou absorvida. No final, a interação vai depender da energia do fóton, do material absorvedor e da espessura do material num processo chamado Lei de atenuação de um feixe de fótons. Assim, quando um feixe de radiação eletromagnética incide em um material de espessura x , quanto maior a espessura do material maior a quantidade de radiação que ele absorve e menor a intensidade do feixe emergente (Figura 2.15) [89].

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (30)$$

onde μ é a probabilidade de sofrer atenuação (coeficiente de atenuação).

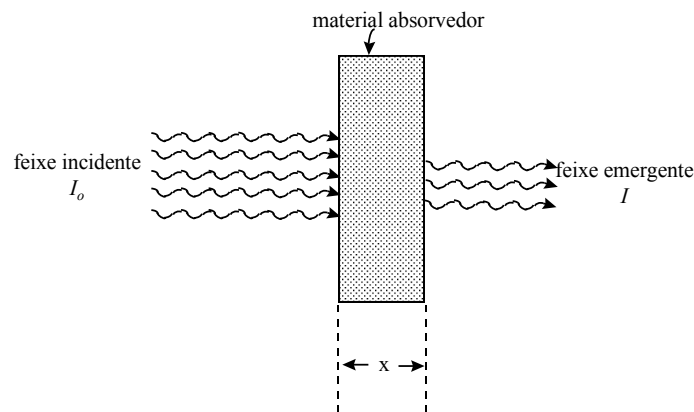


Figura 2.15. Esquema representativo da Lei de atenuação de um feixe de fótons.

A lei de atenuação de um feixe de fótons também é chamada Lei de Beer-Lambert, que normalmente é muito utilizada para descrever processos envolvendo fótons na faixa do visível, principalmente em soluções (item 2.1.3.4). A definição de qual tipo de processo vai ocorrer com a absorção do fóton está no balanço entre a energia do fóton e o número atômico do elemento absorvedor (Z) como mostrado na Figura 2.16.

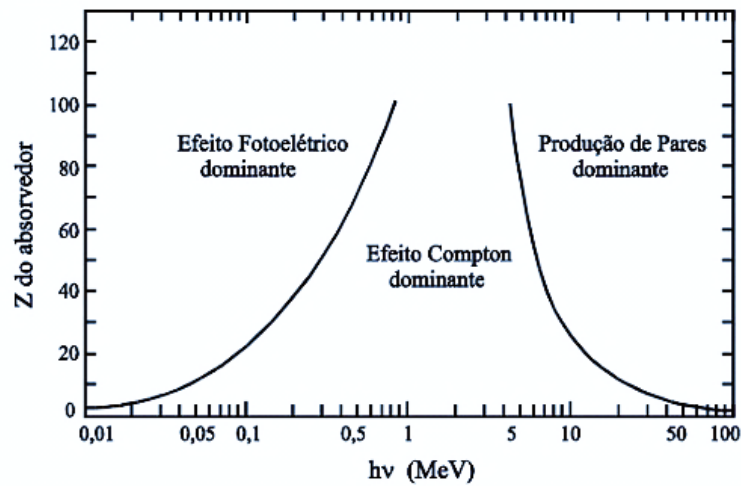


Figura 2.16. Gráfico mostrando os principais processos que ocorrem na interação da radiação ionizante com a matéria [24,91].

Nesta figura foi negligenciado o espalhamento Rayleigh que ocorre quando o raio do alvo é muito menor do que o comprimento de onda do fóton incidente, o que implica que a energia transferida é muito pequena resultando na reemissão do fóton incidente em direção diferente da original. O espalhamento Rayleigh ocorre para raios X e gama menos energéticos. Ainda na região menos energética, ocorre o efeito fotoelétrico com a total absorção do fóton pelo elétron que será ejetado do átomo deixando uma vacância e ionizando-o (Figura 2.17). Posteriormente, o átomo poderá capturar outro elétron do meio, ou ainda, se o elétron ejetado pertencer as camadas mais internas, a vacância poderá ser preenchida por um elétron das camadas superiores e a energia liberada nessa transição será usada para ejetar outro elétron das camadas mais externas (Efeito Auger). A energia cinética do fotoelétron será a energia do fóton incidente menos a energia necessária para arrancar o elétron (função trabalho), como mostra a equação 31.

$$E_c = (h\nu)_f - \phi_e \quad (31)$$

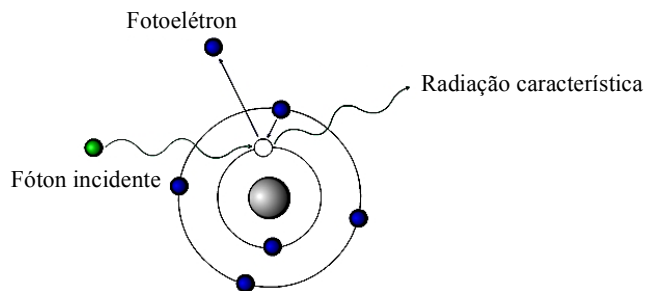


Figura 2.17. Ilustração do efeito fotoelétrico.

Outro processo competitivo é o espalhamento Compton que é dominante na região de energias intermediárias e se caracteriza pelo fóton interagir com o elétron transferindo parte da energia, sendo em seguida espalhado em outra direção com energia menor do que a original, como ilustrado na Figura 2.18.

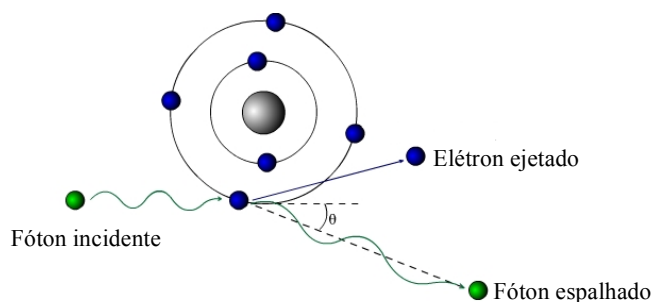


Figura 2.18. Ilustração do espalhamento Compton.

O processo competitivo para altas energias (superior a 1,02 MeV) é a produção de pares. Ao contrário dos processos anteriores, a interação da radiação ocorre no campo do núcleo. Quando um fóton altamente energético passa perto de um núcleo de elevado número atômico dá origem a um par elétron-pósitron, como representado na Figura 2.19.

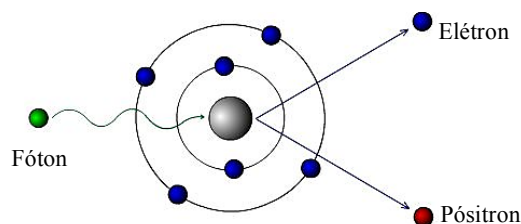


Figura 2.19. Representação do processo de produção de pares.

2.3.2 Interação da radiação gama com polímeros

Na interação da radiação de alta energia com semicondutores, primeiramente ocorrem excitações e ionizações que geram íons e elétrons. Os elétrons gerados (elétrons primários) irão interagir novamente com o meio e gerar excitações secundárias que irão produzir pares elétron-vacância. Desse modo, a eficiência do material com a radiação altamente energética

irá depender do seu poder de freamento (eficiência de absorção), além da pouca capacidade de produzir armadilhas de elétrons e capacidade de crescer grandes áreas.

Polímeros semicondutores tem geralmente alta eficiência de absorção e luminescência na região do UV-Vis e podem formar filmes produzindo grandes áreas, constituindo então uma nova alternativa no ramo de sensores de radiação, por exemplo.

Como já citado, na interação das radiações ionizantes com a matéria ocorrem principalmente efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares que, no final, podem levar a modificações temporárias ou permanentes. Essas modificações são os chamados efeitos de degradação. Eles podem ser superficiais quando alteram apenas o aspecto físico (cor, transparência etc.) ou podem ser estruturais.

Os principais efeitos de degradação conhecidos nas cadeias moleculares dos polímeros são: cisão e reticulação (*crosslinking*) [92,93]. Na cisão há o rompimento da cadeia principal em moléculas menores diminuindo sua massa molecular. Na reticulação, devido às ligações entre duas cadeias poliméricas ou entre dois grandes radicais, ocorre formação de uma parte reticulada e insolúvel com aumento da massa molecular. Aumento da dureza, viscosidade e fragilidade são alguns dos efeitos macroscópicos da reticulação. Diminuição da viscosidade e aumento da ductibilidade são efeitos da cisão.

Muitas vezes os efeitos de degradação constituem problemas como, por exemplo, os efeitos de oxidação de implantes médicos a base de polietileno após esterilização por radiação [94]. Entretanto, nem sempre os efeitos de degradação por radiação ionizante constituem resultados ruins. Muitas vezes eles são desejáveis, como na criação de circuitos integrados, na diminuição do peso molecular para tornar um material compatível com outro, em polissacarídeos, para uso em produtos da área de saúde, cosméticos, indústria têxtil e alimentícia, ou ainda, cura de resinas e para aumentar a viscosidade ou resistência de materiais, por exemplo [95–97].

A interação de polímeros com a radiação gama tem sido estudada desde a década de 70 e diferentes efeitos têm sido observados dependendo da estrutura química do polímero e da faixa energética utilizada para o processo de irradiação. Foram relatados efeitos de degradação polimérica tais como *cross-linking* [98,99] cisão [100] e fotodegradação [101].

Os mecanismos envolvidos na interação da radiação gama com polímeros ainda não foram completamente elucidados, mas alterações na condutividade e nas propriedades ópticas têm sido relatadas principalmente na polianilina [102] e em PPV e seus derivados [30]. Os resultados obtidos indicam a viabilidade da utilização de polímeros semicondutores como sensores de radiação ionizante.

O interesse no uso de polímeros condutores nessa área se deve a capacidade de ajuste de suas propriedades de luminescência e condutividade, além de possuir custo menor que semicondutores inorgânicos. Mas, o uso de polímeros como sensores de radiação é recente (menos de duas décadas) e poucos trabalhos ainda são relacionados na literatura. Entre eles, destacam-se os resultados usando o P3HT (poly 3-hexylthiophene) como camada ativa de OLEDs e OFETs para sensoriamento da radiação [29] e os resultados do MEH-PPV em soluções halogenadas para detecção de baixas doses de radiação gama [26].

O principal resultado obtido com os dispositivos de P3HT irradiados foi a melhora significativa da condutividade com o aumento da dose de radiação gama. Politiofenos irradiados com radiação gama vão para um estado polarônico, estabilizando em seguida para um estado bipolarônico e neutro da cadeia, onde permanecem no estado oxidado [103,104]. Sem dúvidas, o resultado capacita o P3HT como sensor de radiação e dá um importante salto no que diz respeito ao uso de dispositivos tipo OLEDs e OFETs na área espacial. Entretanto, a ordem de dose de radiação utilizada no P3HT (kGy) é muito alta para aplicação em dosimetria pessoal, que é da ordem de dezena de grays.

Em contrapartida, os estudos do MEH-PPV com a radiação gama mostraram importante resultado na ordem de dose compatível com dosimetria pessoal. Mas, o resultado foi limitado ao uso do polímero em solução devido ao efeito ser dependente do solvente. Ou seja, o efeito é indireto, a radiação quebra a cadeia do solvente e os radicais oriundos da quebra do solvente atacam a cadeia do polímero. O ataque ocorre no vinileno, quebrando a dupla ligação e levando, conseqüentemente, a quebra de conjugação visualizada em *blue shift* nas medidas ópticas. Este resultado experimental, já foi corroborado com estudos teóricos e o mecanismo do ataque no vinileno já está bem estabelecido [27]. A desvantagem da utilização do MEH-PPV na interação com a radiação gama está na limitação do uso em dispositivos optoeletrônicos, devido ao efeito nesta ordem de dose não contemplar a utilização em filmes. Além disso, com a quebra da cadeia e conjugação, o MEH-PPV não possui extensão de conjugação suficiente para uma boa condução dos elétrons e nem possui dopagem de cadeia como o P3HT, o que também é fator limitante para o seu uso em dispositivos optoeletrônicos. Assim, seu uso se limita como sensor óptico de radiação em solução e não poderá ser reutilizado. Lembrando que, apesar da limitação de uso, este tipo de sensor proporcionou uma evolução importante devido ao método de mensuração ser muito mais barato e acessível que os aparelhos leitores termoluminescentes.

Desse modo, o uso do polímero sintetizado neste trabalho de Tese pode vir a ser um candidato ideal para a utilização como sensor de radiação devido à existência de tiofeno e

fenileno na mesma cadeia, e com grupo halogenado na cadeia lateral. Como os grupos aromáticos são resistentes à radiação [105], os grupos laterais tem um papel importante na interação com a radiação gama, devido principalmente a efeitos estéricos [93]. Entretanto, a radiação ionizante tem efeitos sobre o grupo aromático à base de tiofeno, como visto para o P3HT, e a cadeia lateral também influencia na interação com a radiação gama. E ainda, como já visto anteriormente, fenileno e tiofeno na mesma cadeia proporciona a união de boas propriedades ópticas e elétricas num mesmo material. Assim, a junção dessas propriedades num único material pode, no mínimo, fornecer subsídios para alcançar o sensor ideal. A princípio, caracterizo como sensor ideal para os objetivos deste trabalho de Tese, aquele que tenha uma mudança relevante na faixa de ordem de dose compatível com dosimetria pessoal, que seja reprodutível, que possa ser confeccionado na forma de filmes e reutilizável. Numa segunda análise, quando a primeira esteja bem estabelecida, podem ser observados outros fatores importantes num dosímetro como sensibilidade, estabilidade, exatidão, precisão e eficiência.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

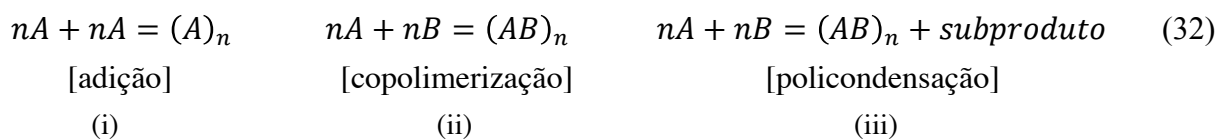
3.1 **Materiais**

Nesta seção serão apresentados os procedimentos da síntese dos novos oligômeros, polímeros e polieletrólitos baseados em tiofeno e fenileno. Primeiramente, faremos uma breve revisão das principais reações utilizadas para polimerização, tais como Mitsunobu, Williamson, Suzuki, Stille, Sonogashira e Kumada, e em seguida serão dispostas as rotas de síntese e a estrutura química dos produtos obtidos.

A caracterização química por ^1H RMN, ^{13}C RMN e FTIR e a descrição sistemática da síntese dos produtos obtidos são relatados detalhadamente no APÊNDICE B.

3.1.1 *Revisão teórica: reações de polimerização*

Polímeros sintéticos podem ser obtidos através de reações de polimerização. Estas reações podem ser, principalmente, de dois tipos: adição ou condensação (policondensação). No primeiro caso ocorre uma simples adição entre as moléculas, sem subproduto, e no segundo caso ocorre uma reação em que são abstraídas dos monômeros pequenas moléculas, como HCl, H_2O e KCl. As reações de adição podem ser realizadas a partir de um só tipo de monômero ou entre dois ou mais tipos de monômeros, neste último caso a reação é chamada de copolimerização. A fórmula geral do processo de polimerização pode ser descrito como:



n corresponde ao grau de polimerização.

A formação de compostos orgânicos, como os polímeros, requer a construção de ligações carbono-carbono. Portanto, muita atenção tem sido dada à invenção e ao desenvolvimento de reações químicas que promovam a formação de ligações carbono-carbono de maneira eficiente e seletiva [106]. O acoplamento dos monômeros na síntese de polímeros ocorre pela formação de ligações simples carbono-carbono entre os ciclos aromáticos. Dentre os processos que são usualmente empregados para alcançar esse objetivo,

pode-se dizer que as reações de acoplamentos cruzados correspondem a um dos métodos mais eficientes [107]. As reações de acoplamentos cruzados organometálicos são catalisadas por metais de transição e seguem, genericamente, a equação



onde R^1 e R^2 são compostos carbônicos e X representa um halogênio ou grupo de saída relacionado.

Antes da década de sessenta, os acoplamentos cruzados eram limitados a processos usando Li e Mg como catalisadores. Entretanto essas reações apresentavam problemas com a seletividade química e era comum a ocorrência de reações paralelas [108]. Nas décadas seguintes foi adquirido um grande aperfeiçoamento no uso de metais de transição em reações de acoplamento cruzado, sendo os materiais mais utilizados atualmente os complexos de níquel e paládio [109–111].

A polimerização através da união das unidades aromáticas se faz frequentemente por acoplamentos utilizando compostos organometálicos nucleofílicos de derivados estanhos (acoplamento de Stille), de éster ou ácidos borônicos (acoplamento de Suzuki) ou de Grignard (acoplamento de Kumada). As reações de acoplamentos para polimerização utilizadas nesta tese são principalmente à base de policondensações do tipo AA/BB (Figura 3.1). A policondensação é um processo de polimerização que utiliza dois monômeros, um dihalogenado e outro com funções organometálicas, para que possam reagir e formar o polímero.

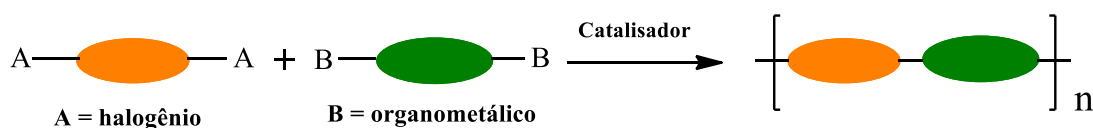


Figura 3.1. Esquema de policondensação entre dois monômeros.

Neste tipo de reação, ocorre a eliminação de moléculas de baixo peso molecular, como a água ou ácidos. Esse processo de polimerização pode ser feito por várias rotas que foram descobertas e otimizadas no decorrer dos anos e as principais são:

Reação de Stille: A reação de Stille é uma reação química largamente utilizada em síntese orgânica onde um composto organoestanho é acoplado com um haleto orgânico sp^3 -hibridizado catalisado por paládio [108,112], como representado no esquema reacional abaixo



Usualmente X é um halogênio tal como Cl, Br, I ou um pseudohalogênio tal como um triflato ($CF_3SO_3^-$). A reação é realizada usando solvente seco (desidratado e desgaseificado) em atmosfera inerte e usando trimetiltiofeno ou tributiltiofeno como composto organoestanho. Normalmente, apesar da melhor reatividade do trimetil, usa-se o tributil devido a menor toxicidade. Sendo assim, nas sínteses realizadas foram usados 2,5-Bis (tributilestanil) tiofeno e o 2-(Tributilestanil) tiofeno que são compostos comerciais da empresa Aldrich.

Reação de Sonogashira: A reação de Sonogashira consiste no acoplamento cruzado entre haletos de vinila ou arila com acetilenos terminais, catalisada por complexos de paládio e cocatalisada por sais de cobre (I) [113]. Esta reação é uma eficiente ferramenta sintética para a construção de ligações Csp²-Csp resultando em compostos acetilênicos di-substituídos. A reação química (35) mostra este processo



Reação de Suzuki: A reação de Suzuki é uma reação orgânica de acoplamento cruzado entre derivados de compostos organoborados (principalmente o ácido organobórico) e haletos ou triflatos [114,115]. É largamente utilizada para sintetizar polialcenos, estirenos e bifenilas substituídas, e foi estendida para incorporar brometos de alquila. A equação química desta reação é mostrada na equação (36)



Reação de Kumada: Em química orgânica, o acoplamento Kumada é um tipo de reação de acoplamento cruzado, útil para gerar ligações carbono-carbono por reação de um reagente de Grignard e um halogeneto orgânico. O procedimento utiliza metais de transição catalisadores,

tipicamente de níquel ou paládio, a combinação de dois pares de alquilo e de arilo ou de grupos vinilo [116,117]. De forma geral, a reação de Kumada é representada pela equação química a seguir



Em resumo, as principais reações de acoplamento cruzado como discutidas acima e que foram utilizadas durante a síntese dos materiais desenvolvidos durante o sanduiche na ENSCM são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais reações de acoplamentos cruzados utilizadas na síntese.

Reação	Ano	Reativo A	Reativo B	Catalisador	Condição
Kumada	1972	R-MgBr	R-X	Pd or Ni	
Sonogashira	1975	RC CH	R-X	Pd e Cu	requer base
Stille	1978	R-SnR ₃	R-X	Pd	
Suzuki	1979	R-B(OR) ₂	R-X	Pd	requer base

3.1.2 Preparação das unidades base

A primeira etapa de reação de polimerização consistiu na preparação de precursores denominados tosilatos. Os tosilatos alquílicos são extremamente úteis em reações de substituição nucleofílica devido ao fato de possuírem um excelente grupo de saída. Eles podem ser facilmente preparados a partir do cloreto de toсила e de um álcool, permitindo substituir o grupo hidroxila por vários nucleófilos¹ [32,118]. O cloreto de toсила (TsCl) é o agente mais utilizado na preparação dos tosilatos, geralmente na presença de uma base, como a trietilamina, para neutralização do HCl formado. Esta reação foi realizada com diferentes cadeias alquílicas, como apresentado na Figura 3.2, e apresentou rendimentos de aproximadamente 90%. Os produtos finais são obtidos após purificação. A nomenclatura dos produtos base consiste do número do produto seguido do tipo de cadeia (letra entre parênteses na figura). Exemplo: **1a**.

¹Nucleófilos: centros positivos em moléculas envolvidas numa reação química. Um nucleófilo é uma base de Lewis, ou seja, um potencial doador de par de elétrons. Um nucleófilo é qualquer íon negativo ou qualquer molécula neutra que tenha pelo menos um par de elétrons não compartilhado.

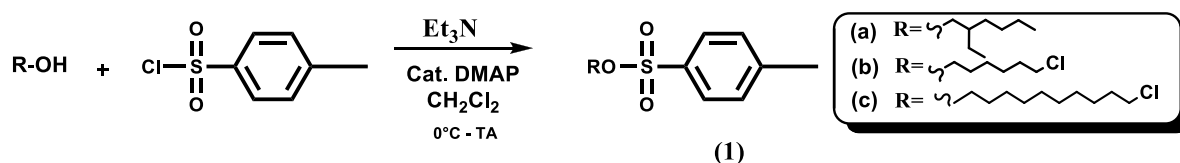


Figura 3.2. Síntese dos tosilatos: 1a, 1b e 1c.

A próxima etapa de reação, Figura 3.3, consistiu na formação de compostos dialcóxi (simétricos ou assimétricos) através da reação do tosilato formado com hidroquinona ou metóxi-fenol. Este processo é denominado reação de williamson, onde um haleto de alquila sulfonado primário reage com um íon alcóxido via uma reação S_N2 [32]. A reação S_N2 , também conhecida em química como substituição nucleofílica bimolecular, é um tipo de reação de substituição onde um par eletrônico disponível de um nucleófilo ataca um centro deficiente em elétrons (centro eletrofílico), expulsando outro grupo chamado de grupo lábil. Assim, o grupo em introdução substitui o grupo lábil em uma única etapa, ou seja, o ataque do reagente e expulsão do grupo de saída ocorrem simultaneamente. Uma vez que duas espécies reagentes estão envolvidas isto conduz ao nome substituição nucleofílica bimolecular, ou S_N2 .

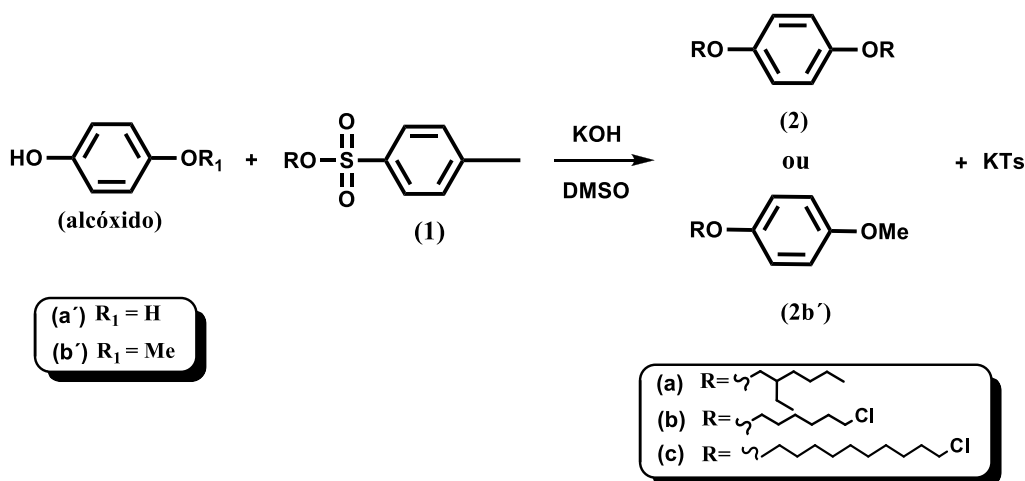


Figura 3.3. Síntese do 1,4 alcóxibenzeno.

Compostos como a hidroquinona ou o metóxi-fenol normalmente necessitam de uma base como o hidróxido de potássio no meio reacional para formar um íon alcóxido altamente reativo. Um grande número de solventes pode ser usado, mas solventes próticos e apolares tendem a diminuir a disponibilidade do nucleófilo e a taxa de reação. Assim, o uso de um

solvente polar e aprótico como o dimetilsulfóxido-DMSO é indicado. A reação de Williamson se completa normalmente entre 1 a 8 horas, dependendo da cadeia alquílica inserida e oferece rendimentos de 50-95%.

Após a formação do composto dialcóxi, a próxima etapa é a bromação do mesmo. Bromação é uma reação química de substituição, onde um átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído pelo átomo de bromo, que pode também ser definida como uma reação química que incorpora um átomo de halogênio em uma molécula. A síntese é demonstrada na Figura 3.4, com os respectivos grupos alquílicos.

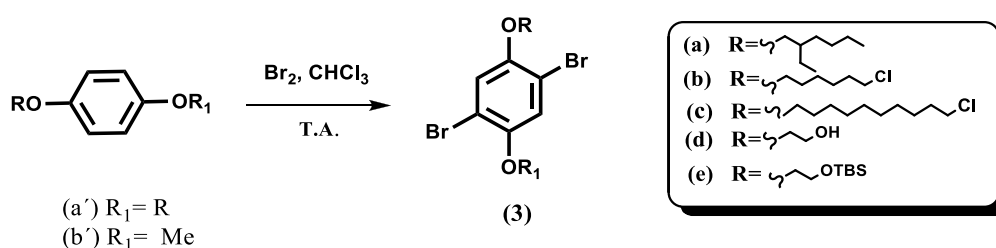
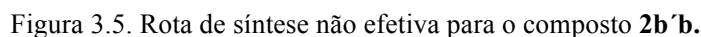


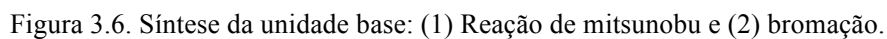
Figura 3.4. Síntese do 1,4-Dibromo-2,5-alcoixibenzeno.

O Br_2 sozinho não reage com o benzeno à temperatura ambiente. Para a reação ocorrer, é necessário a presença de um catalisador, neste caso o próprio solvente clorofórmio (CHCl_3), para produzir íons bromo positivos que atuam como eletrófilos. Na bromação do benzeno, primeiramente o bromo doa um par de elétrons para o catalisador (eletrófilo ou ácido de Lewis), enfraquecendo a ligação $\text{Br}-\text{Br}$ e, então, propicia o sítio eletrofílico para a reação de substituição. O benzeno é um nucleófilo, sendo desse modo susceptível ao ataque eletrofílico. Esse tipo de reação é comumente chamada de substituição aromática eletrofílica (EAS). O grupo éter do composto dialcóxi é considerado um ativador forte para este tipo de reação, ou seja, favorece a substituição e a orienta e é devido a esse fato que a substituição ocorre na posição *para* (ou posição 1,4) do anel benzênico [32].

A bromação normalmente não afeta muito a quantidade inicial de reagente, propiciando então altos rendimentos. Desse modo, os compostos desta etapa de reação obtiveram rendimentos superiores a 90% com exceção do composto **2b** da Figura 3.3, que não ofereceu bons rendimentos desde a etapa da formação do dialcóxi. Isto se deve muitas vezes, às reações de competição que ocorrem de acordo com as condições da reação, principalmente devido à temperatura ou solvente. O composto **2b'** também não formou o composto almejado por esta rota de síntese (Figura 3.5).


$$\text{ROH} + \text{NuH} \xrightarrow[\text{PPh}_3]{\text{DEAD ou DIAD}} \text{RNu} \quad (38)$$

Desenvolvida pelo químico japonês Oyo Mitsunobu, esta reação ficou famosa por sua versatilidade e eficácia utilizando a química do fósforo na síntese de materiais. A reação é mostrada detalhadamente na etapa 1 da Figura 3.6, seguido de bromação na etapa 2 para obtenção do monômero.



O monômero **3a'a** foi utilizado também na formação de outro monômero **3c**, Figura 3.7, e ambos foram posteriormente utilizados para polimerização. A ferramenta utilizada para formação do segundo monômero foi a reação de Sonogashira. A reação de Sonogashira, como já citado, é uma reação de acoplamento cruzado catalisada por complexos de paládio e cocatalisada por sais de cobre que resulta em compostos acetilênicos di-substituídos. Esses compostos acetilênicos são intermediários chave na síntese de compostos orgânicos. A Figura 3.7 mostra na etapa 1, a síntese do derivado acetilênico produzido pelo duplo acoplamento de Sonogashira sobre o monômero **3a'a**, seguido na etapa 2 da reação de desproteção para obtenção do monômero **3c**. A reação da etapa 1 se deu em presença de TMSA (trimetilsilacetileno) comercial para obtenção do composto intermediário. O TMS faz parte de um grupo derivado do Silício e denominados de silanos. Eles são grupos protetores que tem a função de facilitar a reação entre um sítio menos reativo com outro sítio mais reativo, devendo, desse modo, serem mais simples de introduzir, estáveis e também fáceis de serem removidos.

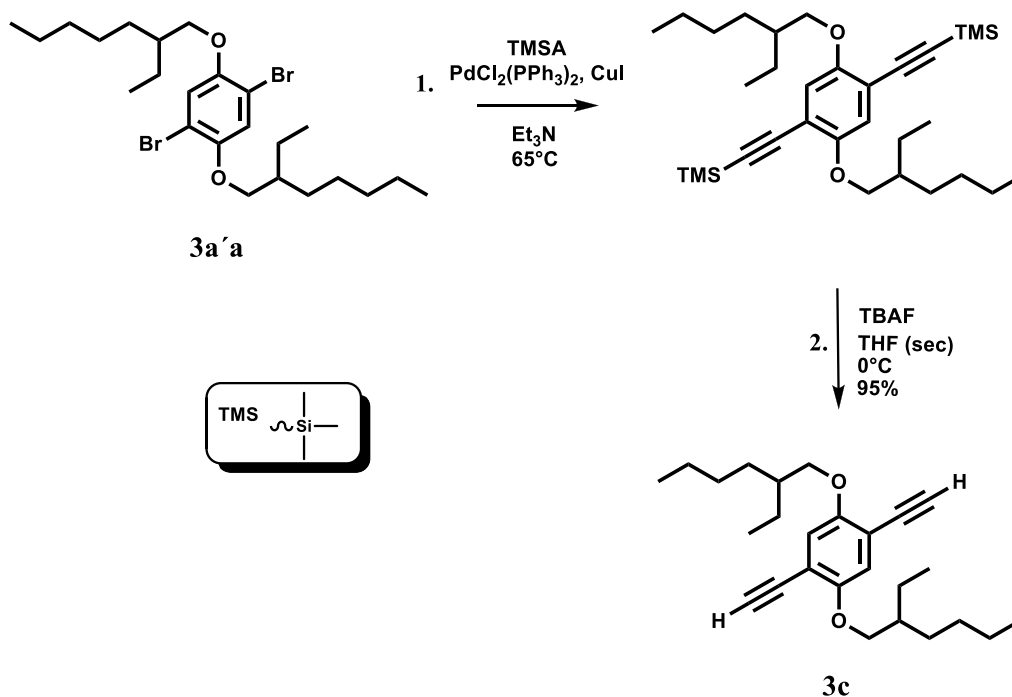


Figura 3.7. Síntese do monômero **3c** através da reação de Sonogashira.

3.1.3 Resumo dos monômeros e polímeros sintetizados

De modo geral, a obtenção de meros ou unidades base precursoras é uma etapa necessária para a síntese dos polímeros, oligômeros ou polieletrólitos. Mas, existem várias rotas possíveis e a escolha da melhor rota, em termos de facilidade de reação e rendimento, faz parte da rotina da química orgânica. A Figura 3.8 contém o resumo dos principais monômeros sintetizados de acordo com as melhores condições de síntese encontradas.

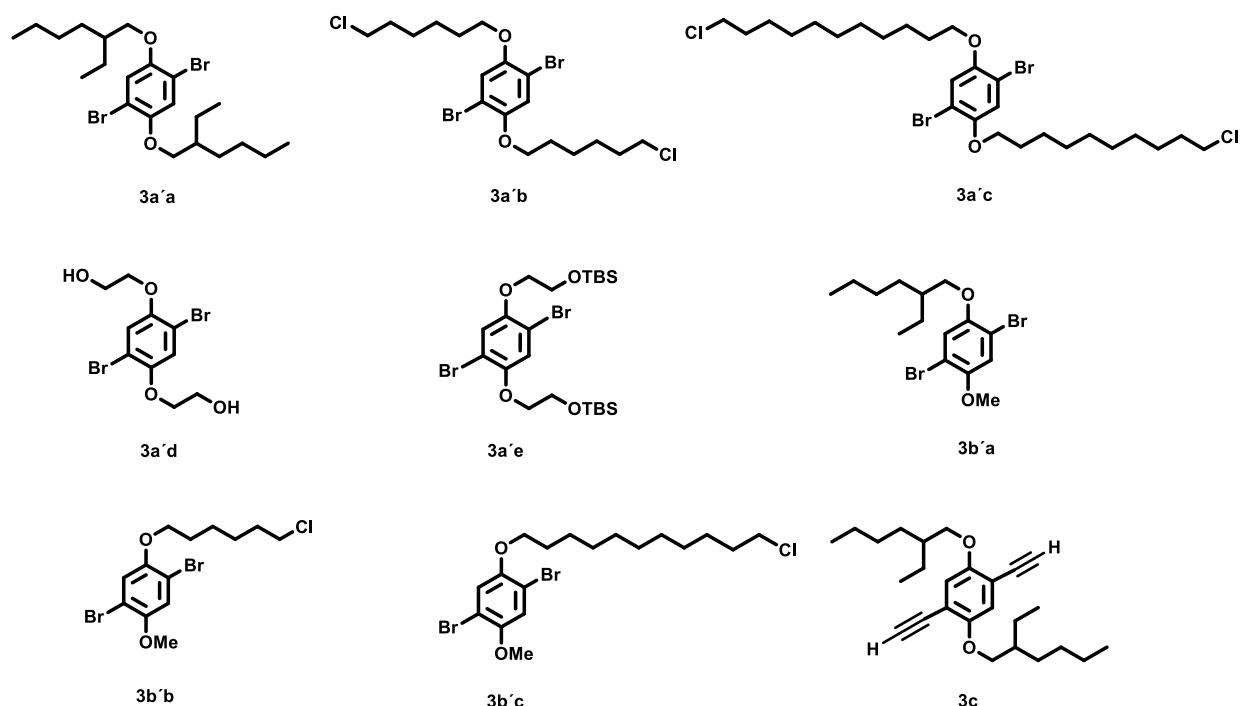


Figura 3.8. Ilustração dos principais monômeros sintetizados.

A partir das unidades base sintetizadas (Figura 3.8) foi possível sintetizar os primeiros monômeros do tipo TBT (tiofeno-benzeno-tiofeno) e polímeros. Os principais monômeros do tipo TBT sintetizados via acoplamento de Stille, no modo operacional normal ou microondas, estão dispostos na Tabela 3 e os principais polímeros via acoplamento de Stille estão dispostos na Tabela 4. O microondas em síntese química tem sido usado com muita eficiência em alguns tipos de reações para acelerar o processo e reduzir a formação de produtos colaterais. Por exemplo, uma reação que demora dias utilizando método convencional, poderá ser feita em horas ou minutos utilizando o microondas. O uso do microondas em síntese química iniciou-se na década de 40, mas sua utilização como ferramenta de rotina pelos químicos data da década de 80 [121–123]. Com os novos aparelhos especialmente desenvolvidos para esse fim é possível controlar os parâmetros reacionais (temperatura,

pressão e potência) e obter mais segurança e reprodutibilidade nos experimentos [124]. A Figura 3.9 ilustra a síntese de um dos TBTs da série em apenas 15 minutos de reação.

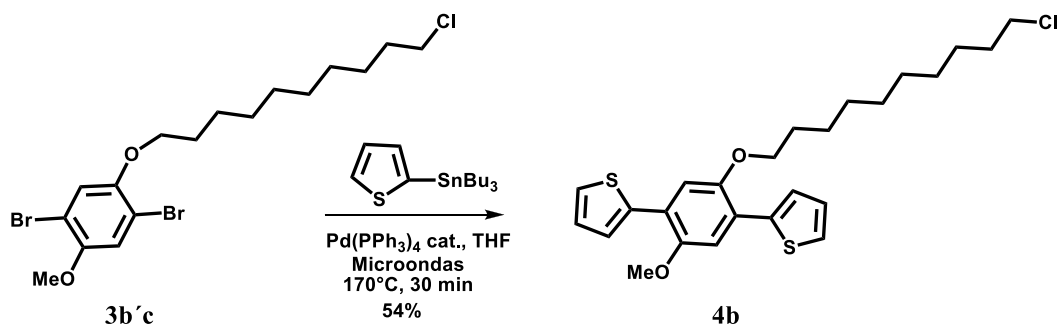


Figura 3.9. Síntese do TBT-19 (4b) por reação de Stille no microondas.

Todos os oligômeros à base de TBT que foram obtidos por reações via acoplamento de Stille, utilizando via normal ou microondas, obtiveram rendimentos entre 50 e 90%. A síntese destes materiais é importante para a formação de novos tipos de polímeros e para o estudo da influência da cadeia lateral alquílica sobre as propriedades do composto. A cadeia alquílica determina, por exemplo, o aumento ou diminuição da solubilidade. Os principais oligômeros sintetizados são sólidos e suas estruturas químicas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Estrutura química dos principais oligômeros do tipo TBT sintetizados.

Oligômeros (TBT) via Reação de Stille	
Reaction scheme showing the Stille coupling of various dibromide starting materials with thiophene-2-yltributylstannane (SnBu_3) in the presence of $\text{Pd(PPh}_3)_4$ in THF to yield oligomers 4a through 4e. Starting materials include: 1,3-dibromo-4-(tert-butyldimethylsilyloxy)benzene (leading to 4a) 1,3-dibromo-4-(10-chlorodecyloxy)benzene (leading to 4b) 1,3-dibromo-4-methoxybenzene (leading to 4c) 1,3-dibromo-4-(2-ethylhexyloxy)benzene (leading to 4d) 1,3-dibromo-4-bis(10-chlorodecyloxy)benzene (leading to 4e)	Chemical structures of the resulting oligomers 4a through 4e, which are bis-thiophene derivatives with various substituents.
Via reação de substituição	
Reaction scheme showing the substitution of oligomer 4b (1,3-bis(thiophen-2-yl)-4-(10-chlorodecyloxy)benzene) with 1-methyl-2-imidazolylpyrrolidine at 100°C to yield oligomer 4f in 79% yield.	Chemical structure of oligomer 4f, which is 1,3-bis(thiophen-2-yl)-4-(10-(1-methyl-2-imidazolylpyrrolidin-2-yl)decyloxy)benzene.

A formação de filmes de oligômeros não é possível por técnicas usuais simples como, por exemplo, *casting* ou *spin coating*. Desse modo, a análise optoeletrônica dos TBTs é feita a partir de soluções preparadas por solventes orgânicos comuns como clorofórmio ou THF. Embora os polímeros utilizem estes oligômeros como base, eles não possuem um comprimento de conjugação das unidades aromáticas suficiente para formação de filmes.

Neste contexto, foram sintetizados oligômeros com o composto imidazol anexo a cadeia lateral. Este tipo de oligômero é solúvel em etanol ou mesmo água e tem a capacidade de formar filmes. Deste modo, o estudo desses oligômeros se tornou importante no sentido do entendimento da razão dessa habilidade, que por comparação com o precursor sem imidazol, leva a crer na forte dependência do grupo imidazol inserido na cadeia lateral para a formação de filmes. Devido a essas propriedades observadas no oligômero, foi utilizado o mesmo caminho no polímero PTBT-55 tornando-o um polieletrólito (CPE-68) conforme esquema reacional mostrado na Figura 3.10.

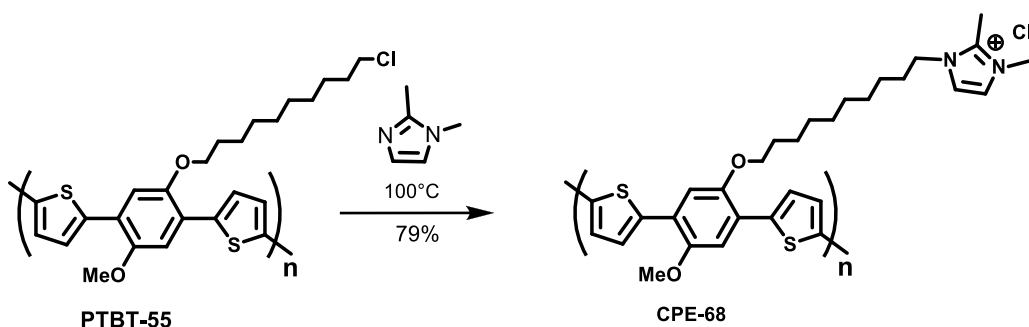


Figura 3.10. Esquema reacional de síntese do polieletrólito CPE-68

Grande fluorescência, enorme facilidade para formar filme, além, obviamente, da facilidade de solubilização em solventes polares como o metanol, etanol e até mesmo a água, são características desses novos PECs (polieletrólitos conjugados). Compostos orgânicos que possuam as propriedades dos polímeros e que sejam solúveis em solventes denominados verdes, como o etanol e a água, é uma das principais metas atuais de síntese de novos materiais. Esse tipo de composto, além de eliminar a dependência de solventes tóxicos, são biocompatíveis, abrindo diversas possibilidades em pesquisas nas áreas de bioquímica ou biomedicina.

Polímeros utilizando o acoplamento de Stille também foram sintetizados utilizando as unidades base anteriormente sintetizadas. Os principais polímeros base TBT sintetizados via acoplamento de Stille, no modo operacional normal ou microondas, estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4. Estrutura química dos principais polímeros tipo TBT sintetizados via reação de Stille.

Unidade base	Produto final

Para a síntese de polímeros via acoplamento de Kumada fez-se necessário a bromação ou iodação dos oligômeros base, como já citado anteriormente e, ilustrado na Figura 3.11. Entretanto, no caso dos TBTs foram usados compostos de N-bromo-succinimida (NBS) ou N-iodo-succinimida (NIS), que possibilitam trocar seletivamente um H do anel aromático pelo halogênio [125]. Além disso, esse tipo de composto evita perda de rendimento atribuída a formação de subprodutos que ocorre na utilização de halogênio elementar para halogenação. E ainda, as condições de reação são mais severas no uso do halogênio elementar devido a toxicidade dos mesmos. Normalmente essas reações de halogenação com NBS ou NIS ocorrem utilizando o clorofórmio como solvente. Mas, problemas na bromação de alguns oligômeros tipo TBT levou a procura de outro solvente para otimizar a reação que se mostrou lenta (> 3dias) e ineficiente utilizando o clorofórmio. O problema, nesses casos, foi contornado usando DMF como solvente, como mostra a Figura 3.11, e atingindo mais de 90% de rendimento.

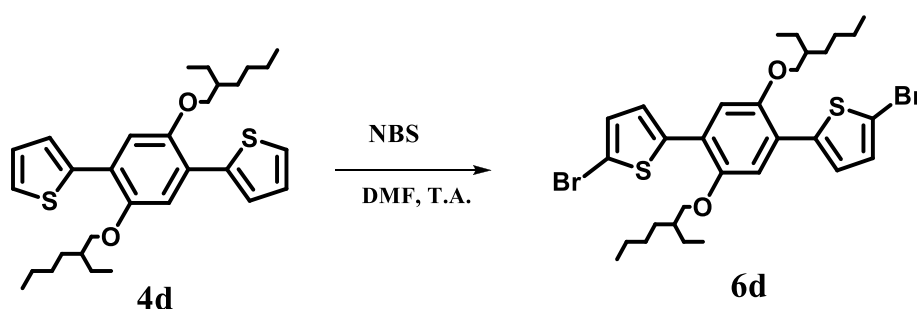


Figura 3.11. Exemplo de bromação de composto do tipo TBT (4d).

O resumo dos monômeros do tipo TBT que foram halogenados encontra-se disposto na Tabela 5. Os monômeros halogenados foram utilizados na síntese de polímeros que já haviam sido sintetizados por acoplamento Stille e foram feitos via reação de Kumada para efeito de comparação de eficiência e otimização da rota de síntese. Além disso, houve polímeros que não obtiveram sucesso utilizando outras rotas e necessitavam de outra via para serem sintetizados. Os principais polímeros que foram sintetizados via Reação de Kumada estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 5. Monômeros a base de TBT (lado esquerdo) que foram halogenados (lado direito).

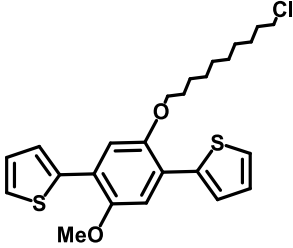
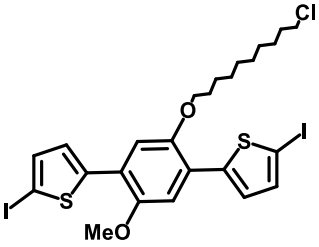
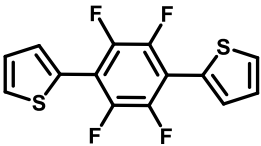
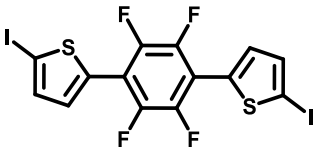
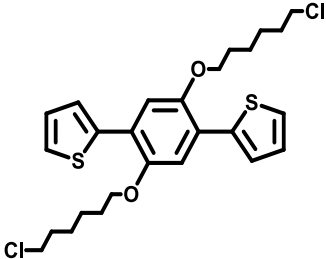
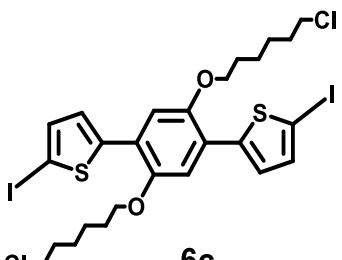
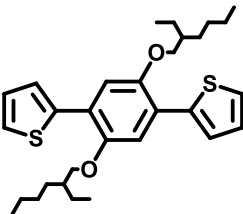
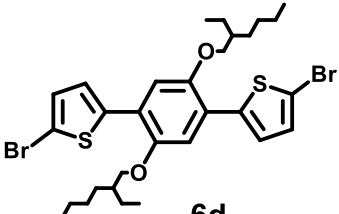
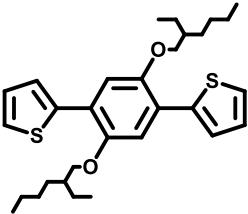
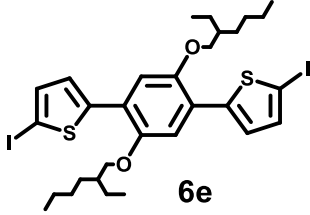
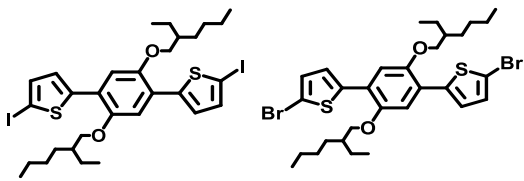
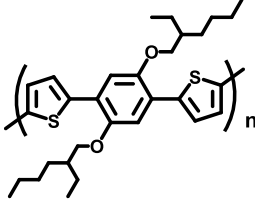
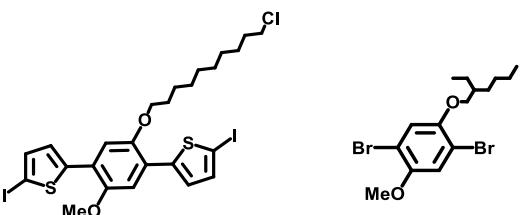
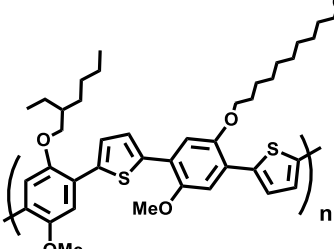
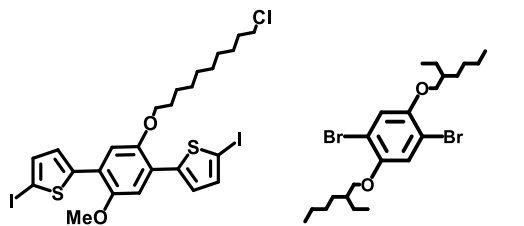
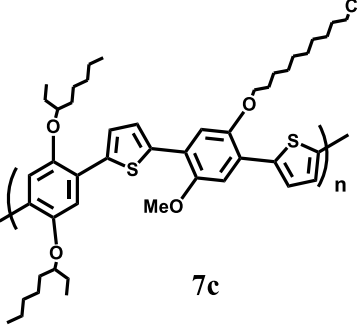
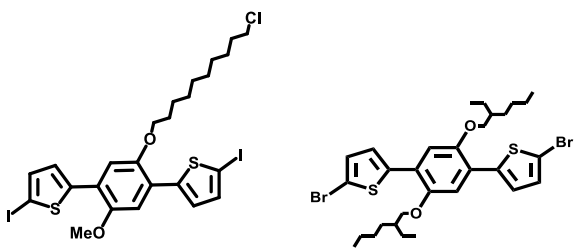
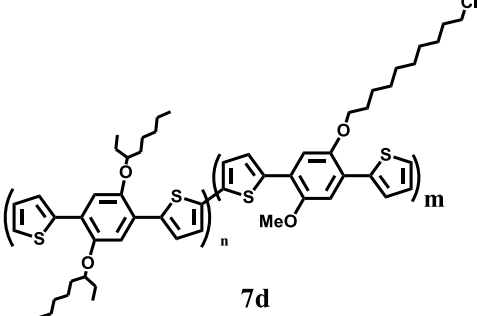
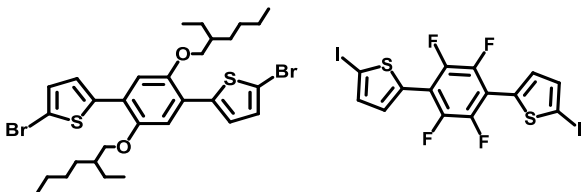
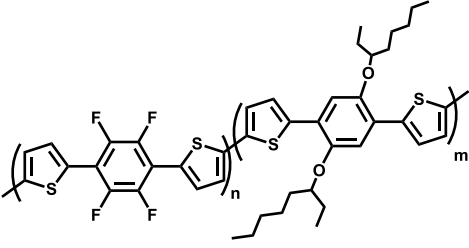
Unidade base	Produto final
	 6a
	 6b
	 6c
	 6d
	 6e

Tabela 6. Resumo dos principais polímeros sintetizados via Reação de Kumada.

Monômeros base	Produto final
	 7a
	 7b
	 7c
	 7d
	 7e

O último tipo de policondensação a descrever são os polímeros baseados em fenileno-acetileno. Estes compostos são sintetizados utilizando reações de acoplamento cruzado catalisado por um metal de transição a fim de criar ligações carbono-carbono entre um C-sp² e outro C-sp. A policondensação foi realizada através da reação de acoplamento de Sonogashira. Estes compostos tem grande disponibilidade de elétrons pi e podem ter propriedades interessantes e várias aplicações. A ideia, para este trabalho em específico, foi a inclusão de halogênios nas cadeias laterais de alguns polímeros que podem aumentar a interação com a radiação gama. Desse modo, utilizou-se dos monômeros **3a'c** e **3c** para obtenção do produto final como pode ser visto na representação da Figura 3.12.

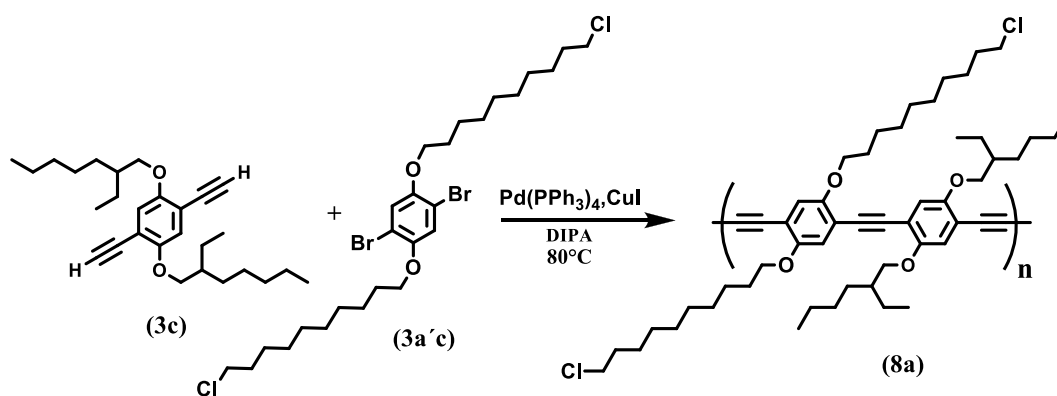


Figura 3.12. Esquema de síntese do composto 8a via Reação de Sonogashira.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização óptica

3.2.1.1 ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

As medidas de AO dos materiais sintetizados foram realizadas primeiramente no laboratório do Grupo de polímeros Prof. Bernhard Gross da USP de São Carlos em um espectrômetro Hitachi U-2900 (190-1100nm). Posteriormente, devido à necessidade de um intervalo de medida mais abrangente, as medidas foram obtidas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) coordenado pelo Prof. Noélcio de O. Dantas do Instituto de Física da UFU. Este laboratório é equipado com um aparelho Shimadzu UV-3600 uv-vis-nir spectrophotometer que possui amplo intervalo de medida, do ultravioleta ao

infravermelho próximo (185-3300nm), com resolução de 0,1nm (Figura 3.13). Optou-se por anexar nesta tese preferencialmente os resultados obtidos somente no segundo aparelho para a medida de AO, devido ao aparecimento de bandas de absorção em torno de 2500nm no espectro do polímero submetido à radiação gama (PTBT-46).



Figura 3.13. Foto do espectrômetro UV-3600 uv-vis nir do grupo de pesquisa do Prof. Noélcio O. Dantas (LNMIS /INFIS /UFU).

3.2.1.2 UV-Vis IN SITU (ESPECTROELETROQUÍMICA)

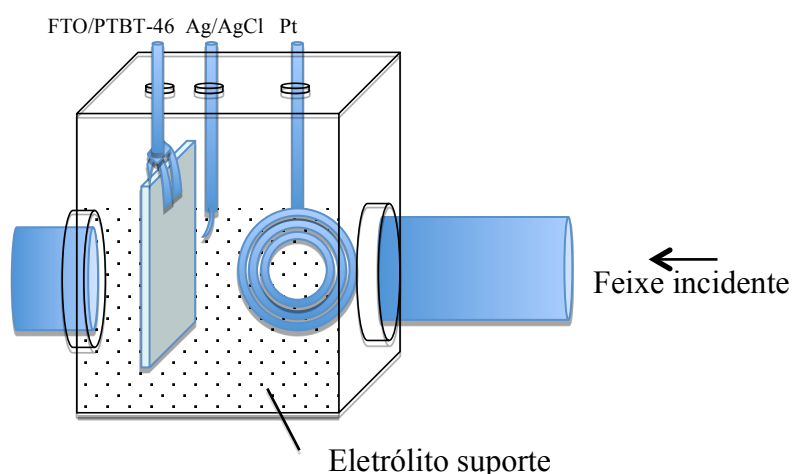
As medidas de UV-vis-nir *in situ* foram também realizadas no aparelho da Figura 3.13 (Shimadzu UV-3600 spectrophotometer), utilizando como fonte de tensão um potenciostato Ivium CompactStat (Figura 3.14) em modo de cronoamperometria e uma célula eletroquímica de janelas planas e paralelas contendo três eletrodos: platina e Ag/AgCl como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente, e como eletrodo de trabalho foi utilizado o filme do PTBT-46 depositado sobre FTO (Óxido de Estanho dopado com flúor).



Figura 3.14. Imagem do potenciostato Ivium CompactStat.

O filme de PTBT-46 foi depositado pela técnica de *spin coating* em 1200 rpm durante 2 min num Spin-coater KW-4A - Chemat Technology. Como eletrólito suporte foi utilizada uma solução 0,1M de perclorato de tetrabutilamônio em acetonitrila (Vetec química) sendo a acetonitrila previamente seca com peneira molecular de 4A° (Aldrich). O esquema da célula eletroquímica pode ser visto na Figura 3.15a e a montagem completa do aparato experimental da medida pode ser visto na Figura 3.15b. Um computador, contendo software específico adquirido com o equipamento, foi ligado ao potenciostato, o qual foi acoplado aos eletrodos da célula eletroquímica, que por sua vez foi cuidadosamente colocada no caminho óptico do UV-3600 (Figura 3.16). Através do software, potenciais previamente escolhidos por medida de voltametria cíclica foram aplicados pelo potenciostato nos eletrodos e o comportamento da curva foi simultaneamente obtido e registrado pelo UV-3600.

a)



b)



Figura 3.15. a) Esquema da célula eletroquímica utilizada, b) Foto da montagem experimental da medida de UV-vis *in situ*.



Figura 3.16 - Célula eletroquímica adaptada dentro do aparelho de absorção.

3.2.1.3 EMISSÃO

A caracterização óptica dos processos de emissão foi realizada pelas técnicas de Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência de Excitação (PLE) em um fluorímetro Shimadzu RF-5301PC (Figura 3.17) do Grupo de polímeros Prof. Bernhard Gross da USP de São Carlos na faixa de operação de 220 a 990nm.



Figura 3.17. Foto do fluorímetro do Grupo de polímeros Prof. Bernhard Gross/USP.

3.2.2 Caracterização estrutural

3.2.2.1 FTIR

As medidas de FTIR fazem parte da caracterização básica de materiais do laboratório ICGM (Institut de Chimie Moléculaire et des matériaux Charles Gerhardt) da École Nationale supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM/França). Todos os novos materiais sintetizados foram caracterizados colocando-se o material diretamente num aparelho Perkin Elmer FTIR 1000 no modo refletância total atenuada (ATR), Figura 3.18 (esquerda). As medidas de FTIR para o processo de irradiação foram realizadas num equipamento Nexus 470 FT-IR do Grupo de polímeros do IFSC-USP, Figura 3.18 (direita). As amostras para a medida de FTIR no IFSC foram obtidas por gotejamento das soluções irradiadas sobre pastilha de NaCl, formando um filme após evaporação do solvente. Um fluxo contínuo de nitrogênio conectado ao aparelho foi utilizado por aproximadamente 2 min antes da aquisição de cada medida. Os dois aparelhos trabalham na faixa de análise de 400 a 4000 cm^{-1} .

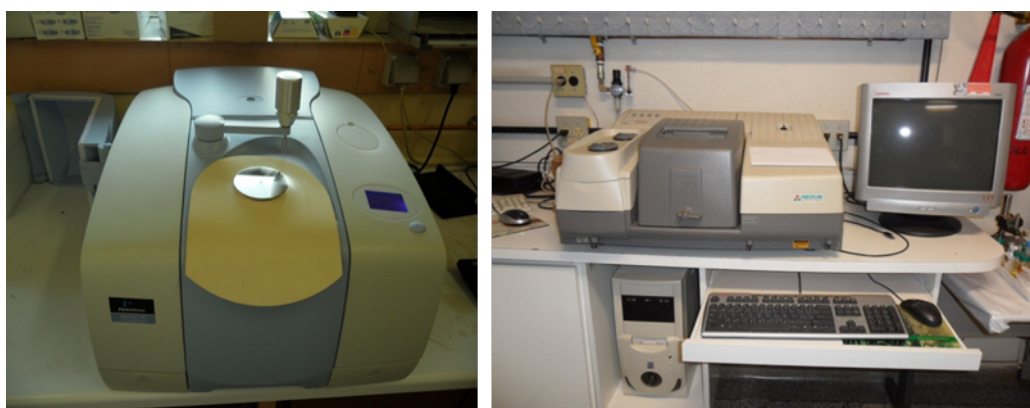


Figura 3.18. Perkin Elmer FTIR 1000 da ENSCM (esquerda) e Nexus 470 FT-IR do IFSC-USP (direita).

3.2.3 Caracterização elétrica e eletroquímica

3.2.3.1 MEDIDAS ELÉTRICAS DC

O estudo do comportamento elétrico verificando a mudança da condutividade do material com a dose de radiação gama foi realizado num eletrodo comercial do tipo IDA (platina) de 10 μm de largura e contendo 65 pares, como mostrado na ilustração da Figura 3.19.

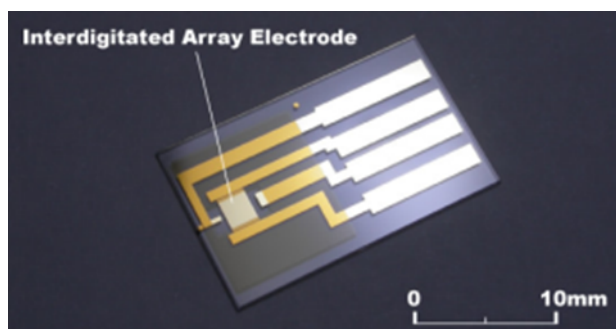


Figura 3.19. Ilustração do tipo de eletrodo utilizado nas medidas elétricas (IDA).

Neste tipo de eletrodo, filmes do material a ser analisado são depositados sobre a parte interdigitada e o eletrodo IDA é conectado a uma entrada USB ligada a uma fonte de tensão conforme a montagem ilustrada na Figura 3.20. As medidas foram realizadas dentro de uma caixa metálica (gaiola de Faraday) para evitar interferências eletromagnéticas externas nas medidas e com a temperatura da sala estabilizada em torno de 25°C. A fonte de tensão utilizada neste trabalho foi um aparelho Keithley 2400 conectado a um computador com *software* específico para adquirir medidas de corrente por tensão (I vs V) ou corrente por tempo (I vs t). As medidas foram realizadas em filmes de PTBT-46 depositados sobre a parte interdigitada pela técnica de *spin coating* para 0Gy e doses de 100Gy e 2000Gy.



Figura 3.20. Eletrodo IDA conectado a USB (esquerda) e montagem experimental (direita).

3.2.3.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas no ICGM/ENSCM em uma *Glove box* BRAUN nível de H_2O e de $O_2 < 0.1$ ppm, sob atmosfera inerte de nitrogênio. Na realização das medidas foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos: fios de platina

(Pt) como eletrodo de trabalho e contra eletrodo, e um fio de prata (Ag) como eletrodo de referência, também chamado pseudo-referência ou quasi-referência (QRE-Ag). O filme polimérico foi depositado sobre o eletrodo de trabalho e uma solução 0,1M de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio-Nbu4PF6 em acetonitrila anidra foi utilizada como eletrólito suporte. A curva do ferroceno foi obtida, após cada medida, como referência interna para converter os valores obtidos com o eletrodo QRE-Ag em comparação com o eletrodo de referência de calomelano saturado universal (SCE). As varreduras foram realizadas entre 0 e 1,5V com velocidade de 50mV.s^{-1} .

3.2.4 Processo de irradiação

As irradiações foram feitas em colaboração com o IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares)/USP de São Paulo no Laboratório de Fontes Intensas de Radiação (LFIR) do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR). As amostras do polímero PTBT-46 em solução nas concentrações 10^{-3}M , 10^{-4}M e 10^{-5}M foram irradiadas nas doses de 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy numa fonte de cobalto-60 irradiador Gammacell (Figura 3.21) em duas taxas de doses: 1,55K Gy/h e 0,75K Gy/h. As amostras não irradiadas (0Gy) foram submetidas as mesmas condições das amostras irradiadas para garantir que qualquer efeito observado seja unicamente atribuído a interação com a radiação gama.



Figura 3.21. Foto do Irradiador Gammacell 220.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, os resultados obtidos experimentalmente serão apresentados em dois tópicos relevantes: (i) caracterização básica dos monômeros e polímeros à base de tiofeno e fenileno e (ii) aplicação: estudo da interação do PTBT-46 com a radiação gama. No primeiro, as propriedades gerais dos materiais sintetizados foram investigadas através dos dados obtidos nas caracterizações básicas de AO, PL, PLE, voltametria cíclica e GPC. No segundo, são mostrados especificamente os resultados obtidos na interação do polímero PTBT-46 com a radiação gama. A caracterização do material no processo de irradiação foi feita através de medidas de absorção (UV-Vis-NIR e UV-Vis *in situ*), emissão (PL e PLE), FTIR e medidas elétricas de condutividade dc.

4.1 **Caracterização básica dos monômeros e polímeros à base de fenileno e tiofeno**

Nesta primeira seção, inicialmente são discutidos os resultados obtidos dos materiais sintetizados com o intuito de verificar suas propriedades gerais, as quais serão o fundamento para estudos futuros e para o estudo comparativo das propriedades ópticas e elétricas sob influência da irradiação gama no caso específico do PTBT-46.

Os materiais sintetizados, conforme mostrado na seção 3.1.3 do capítulo de síntese, utilizaram como base o fenileno e tiofeno na estruturação da cadeia principal. Desse modo, com o rearranjo das unidades estruturais básicas foram obtidos cinco principais tipos de compostos:

- TBTs: São pequenas moléculas ou monômeros constituídas de tiofeno-fenileno-tiofeno. O tamanho reduzido é importante no estudo do comportamento de moléculas contendo tiofeno e fenileno na mesma cadeia devido à maior simplicidade no processo de síntese e maior facilidade no correlacionamento entre os estudos teórico e experimental. A emissão no azul e o menor custo advindo da facilidade de síntese torna essas moléculas interessantes para utilização em OFETs e *blue* OLEDs, por exemplo.

- PTBTs: São polímeros baseados em tiofeno-fenileno-tiofeno que unem as propriedades eletrônicas do tiofeno e fenileno na mesma cadeia com as propriedades mecânicas próprias dos polímeros [12,14,20]. Foram sintetizados compostos com cadeias laterais diferentes que permitem estudos de solubilidade e interações intercadeias. Além disso,

substituintes dialcóxi inseridas nas posições 2 e 5 do anel fenil permitem interações não covalentes entre o átomo de enxofre e oxigênio (S-O) que são recentemente bastante debatidas na literatura [12,18,19]. Esse tipo de interação é responsável por uma maior planarização da cadeia e pode levar a importantes aplicações desse tipo de composto.

•PTBs: São polímeros contendo unidades repetitivas tiofeno-fenileno, também chamados de tienilenos. Esses polímeros são bem conhecidos na literatura e possuem ótimas propriedades mecânicas, produzindo filmes de boa qualidade óptica [20]. A comparação das propriedades desses compostos de dois ciclos aromáticos repetitivos com os de 3 ciclos (PTBTs) é de grande importância para a aplicação final. Além disso, é possível a comparação dos métodos de síntese levando a melhor rota de preparação e estrutura química do material para um fim específico.

•PPEs: São copolímeros baseados em fenileno-etinileno na composição da sua estrutura química e que possuem alto grau de conjugação. O alto grau de conjugação promove a rigidez da cadeia e o aumento da interação intercadeias que podem explicar a agregação ou forte *pi-stacking* (empilhamento) característico desses materiais [126,127]. Entretanto, a síntese desses materiais com cadeias laterais com cloro permitem a futura troca deste pelo composto imidazol que pode melhorar a solubilidade e a separação das cadeias. Consequentemente, a baixa eficiência quântica desses compostos em estado sólido pode ser melhorada permitindo a aplicação em dispositivos eletroluminescentes, por exemplo [128,129].

•PEs: Polieletrólitos são polímeros conjugados que possuem grupos ionizáveis ao longo da cadeia, classificados como catiônicos ou aniônicos de acordo com seu grupo funcional [130]. A presença desses grupos funcionais permite a solubilização desses materiais em solventes polares ou mesmo a água sendo, desse modo, altamente almejado pela área da química denominada "química verde" com aplicação na área biomédica, por exemplo. Além disso, a diversificação da capacidade de solubilização admite a ortogonalidade de solventes e, consequentemente, a aplicação em dispositivos multicamadas. Foi sintetizado neste trabalho, um polieletrólito altamente fluorescente e altamente solúvel em etanol e água (70%) com promissoras propriedades para aplicações em dispositivos verdes, multicamadas ou biomedicina.

4.1.1 Propriedades ópticas

TBTs

Na Figura 4.1 são apresentados os espectros de AO e PL das soluções de TBT-19, TBT-25 e TBT-42 em clorofórmio. Verifica-se, utilizando as mesmas condições de medidas e amostras diluídas (intensidade < 0,1), que os espectros das três amostras são análogos devido à similaridade da cadeia principal destes compostos e que a absorção possui forma de linha correspondente à *camel back*. Na *camel back* a banda à esquerda geralmente corresponde a transições mais localizadas e a banda à direita a transições mais delocalizadas [131]. No caso das cadeias tiofeno-benzeno-tiofeno, como as dos TBT sintetizados, na AO a banda centrada em torno de 306nm (4,05eV) corresponde a transição $\pi-\pi^*$ do tiofeno-fenileno [132] e a banda centrada em torno de 360nm (3,44eV) a transição $\pi-\pi^*$ delocalizada. A emissão mostra forma de linha bem definida com transição puramente eletrônica em 398nm e primeira réplica vibrônica em 419nm. Considerando estes dados a energia do modo vibracional mais ativo é de 1290cm^{-1} relacionado ao estiramento C-C entre anéis e C-H fora do plano dos anéis [15,133].

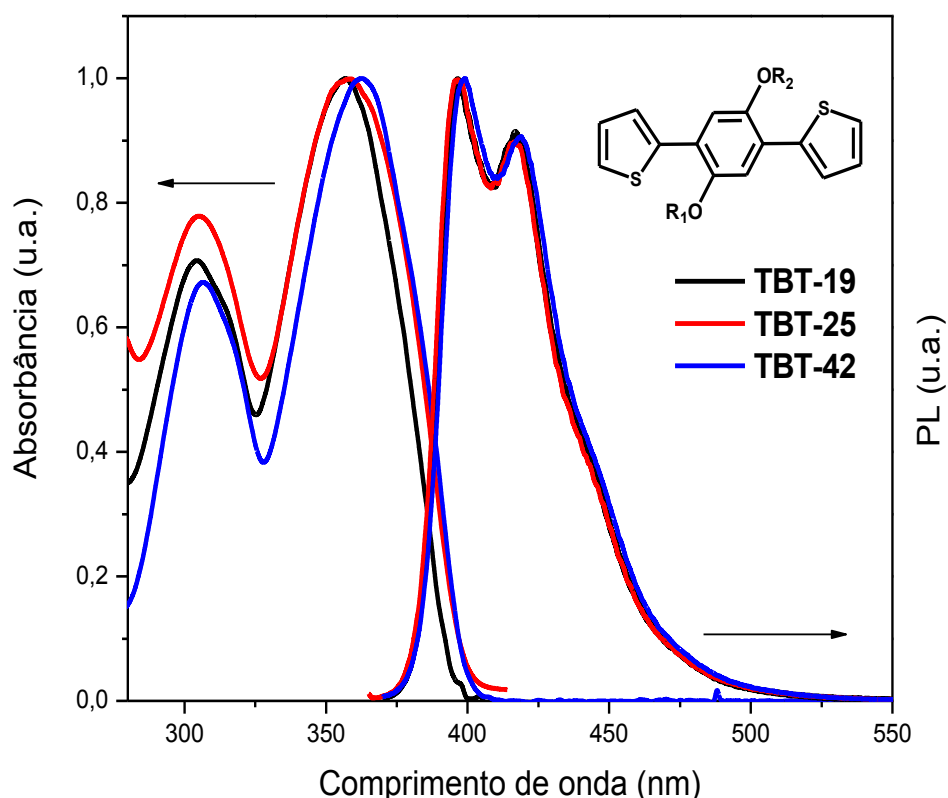


Figura 4.1. Dados de AO e PL dos compostos tipo TBT sintetizados.

Monômeros como os citados acima tem grande dificuldade de formação de filmes, necessitando de métodos onerosos como a deposição a vapor para a construção de dispositivos. Entretanto, o TBT-25, devido a sua estrutura química, se mostrou capaz de

formar filmes e, portanto, promissor para aplicação em dispositivos do tipo OLEDs que emitem no azul. Na Figura 4.2 é apresentada a foto dos filmes (*spin coating*) obtidos a partir dos monômeros TBT-19 (esquerda) e TBT-25 (direita).



Figura 4.2. Foto dos filmes *spin coating* dos monômeros TBT-19 (esquerda) e TBT-25 (direita).

A habilidade deste tipo de composto em formar filmes já foi previamente discutida na seção 3.1.2 e foi atribuída à inserção do composto imidazol nas cadeias laterais do monômero. O imidazol foi inserido na extremidade de uma cadeia lateral longa que provavelmente promove a desagregação molecular pelo afastamento das cadeias. Mas, esta hipótese será posteriormente confirmada em trabalho futuro.

PTBs, PTBTs, PPE e PE

Os espectros de AO e PL dos polímeros em solução são mostrados na Figura 4.3 e em filme na Figura 4.4, respectivamente. Observa-se que os máximos das bandas, tanto em solução quanto em filme, estão centrados em comprimentos de ondas variados dependendo da estrutura química e, principalmente, do grau de conjugação dos materiais sintetizados.

Em solução, verifica-se que a forma de linha dos compostos é análoga entre si, tanto na AO (Figura 4.3a) quanto na PL (Figura 4.3b). Nos espectros de PL há uma progressão vibrônica similar para todos os compostos, exceto para o composto PTB-71 onde há uma inversão dos picos 0-0 e 0-1. Esta inversão pode ser explicada por efeitos de filtro interno ou a efeitos de solvatação devido a grande dependência da PL com a mudança das propriedades dielétricas do meio. O polímero PTBT-48 apresentou o maior deslocamento para o vermelho devido principalmente a grande extensão de conjugação deste composto como pode ser verificado pelos dados de GPC (Tabela 8). Entretanto, o polímero PTBT-72 com extensão de conjugação bem menor que o PTBT-48 apresentou emissão na mesma região espectral. Este