

4.3.4 Efeito da concentração

O primeiro efeito observado para as soluções do PTBT-46 submetidas a radiação gama foi a mudança de cor utilizando a concentração 10^{-3}M em clorofórmio. Contudo, faz-se necessário a análise da extensão da influência da concentração para o efeito observado e em cada dose aplicada. Assim, foi feito o estudo do PTBT-46/ CHCl_3 utilizando medidas de AO, PL e PLE em três concentrações diferentes: 10^{-3}M , 10^{-4}M e 10^{-5}M .

4.3.4.1 AO

Observa-se na Figura 4.16a que a concentração 10^{-3}M do PTBT-46 ultrapassou o limite de detecção do aparelho utilizado, mesmo usando cubeta de caminho óptico de 2mm, e com a impossibilidade de diluição do material já irradiado, o estudo dos espectros de AO desta concentração na região do visível se tornou inviável. Sendo assim, essa concentração foi analisada somente na região de absorção das bandas que apareceram no IR próximo por apresentarem intensidade mensurável. Para contornar esse problema utilizamos, então, o PTBT-46 em concentrações de ordens inferiores, 10^{-4}M e 10^{-5}M , para o estudo da região do visível na AO. Já para o estudo das bandas polarônicas e bipolarônicas foram utilizadas, então, as três concentrações.

Antes do estudo das novas bandas do IR, é preciso verificar se houve alteração das bandas principais do polímero devido à interação com a radiação gama. Elas correspondem às bandas do polímero relacionadas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ que se encontram dentro do intervalo do espectro visível. A Figura 4.22a mostra os espectros de AO do PTBT-46 na concentração 10^{-5}M e a Figura 4.22b mostra a AO do PTBT-46 para a concentração 10^{-4}M , ambos na taxa de dose de 1,55KG/h e para 0Gy e doses de 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy. Desta figura, verifica-se que os espectros de AO do PTBT-46 irradiado tem um deslocamento para o azul, dependente da dose e concentração, em relação ao espectro não irradiado. Como não há deslocamentos na AO do PTBT-46 antes da irradiação conforme verificado na Figura 4.12a da seção de caracterização básica, os deslocamentos para o azul (*blue shift*) nos gráficos de AO do PTBT-46 irradiados são unicamente atribuídos à interação com a dose de radiação gama.

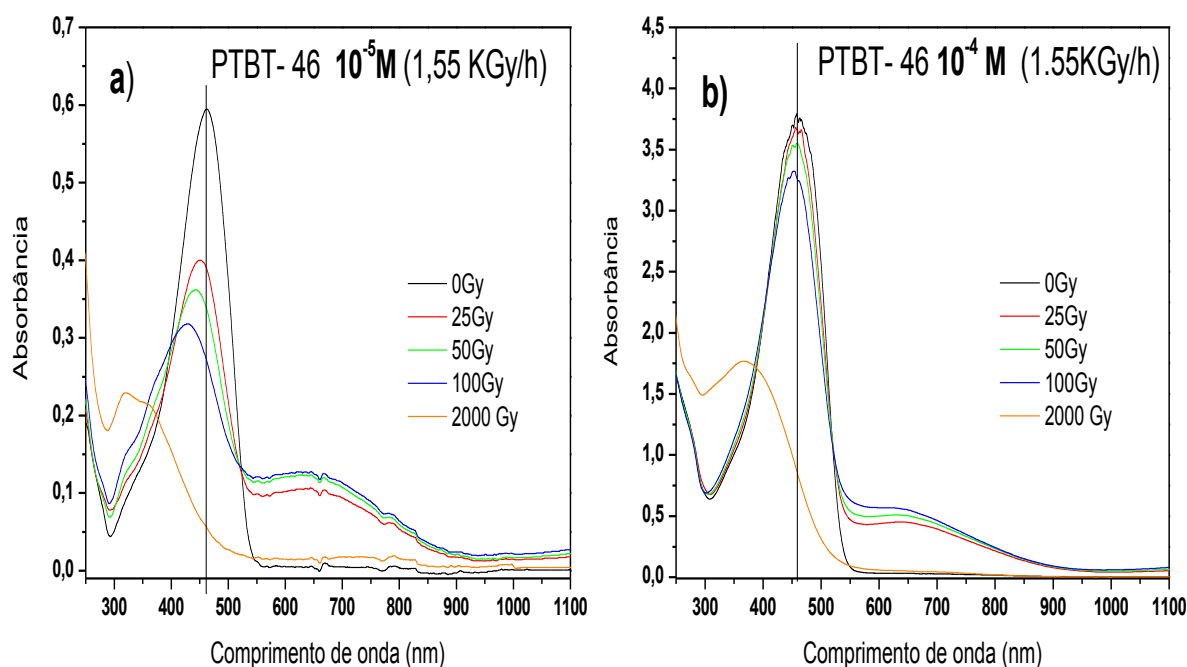


Figura 4.22. Espectros de AO do PTBT-46 na taxa de dose de 1,55KGy/h e nas concentrações (a) 10^{-5}M e (b) 10^{-4}M .

Uma melhor análise da dependência da concentração no deslocamento para o azul observado nas medidas anteriores pode ser realizada quantificando esse deslocamento através do centro de massa espectral da banda principal do PTBT-46 para as concentrações de 10^{-4}M e 10^{-5}M , as duas taxas de dose e doses de 0Gy, 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy. O cálculo do centro de massa espectral (λ_{CM}) nos permite inferir sobre o valor relacionado ao centro da distribuição de segmentos conjugados e pode ser calculado utilizando a equação

$$\langle \lambda_{CM} \rangle = \frac{\int \lambda A(\lambda) d\lambda}{\int A(\lambda) d\lambda}. \quad (40)$$

O estudo do centro de massa (λ_{CM}) da banda principal ($\sim 455\text{nm}$) do PTBT-46 das soluções irradiadas comprovou a forte influência da concentração, como pode ser verificado na Figura 4.23 e Tabela 10. Usando como referência o PTBT-46 não irradiado, houve um deslocamento gradativo para o azul com o aumento da dose nas amostras mais diluídas (10^{-5}M), mas o mesmo não ocorre para as amostras mais concentradas (10^{-4}M), o que é comparável com os estudos realizados para o comportamento em solução e filme de outros compostos poliméricos com a radiação gama [26]. Esse deslocamento para o azul no espectro de absorção da menor concentração (10^{-5}M) pode ser explicado pelo maior grau de liberdade das cadeias, que facilita a interação com os radicais advindos do clorofórmio, e pela formação

de defeitos conformacionais por quebra de conjugação ou da interação do enxofre com o oxigênio (S...O), existente neste tipo de composto. Em contrapartida, para a dose de 2000Gy o comportamento manteve-se similar para todas as concentrações e taxas de dose, ou seja, houve um efetivo deslocamento para o azul. Isso indica que houve quebra efetiva de conjugação pela alta ordem da dose de radiação gama.

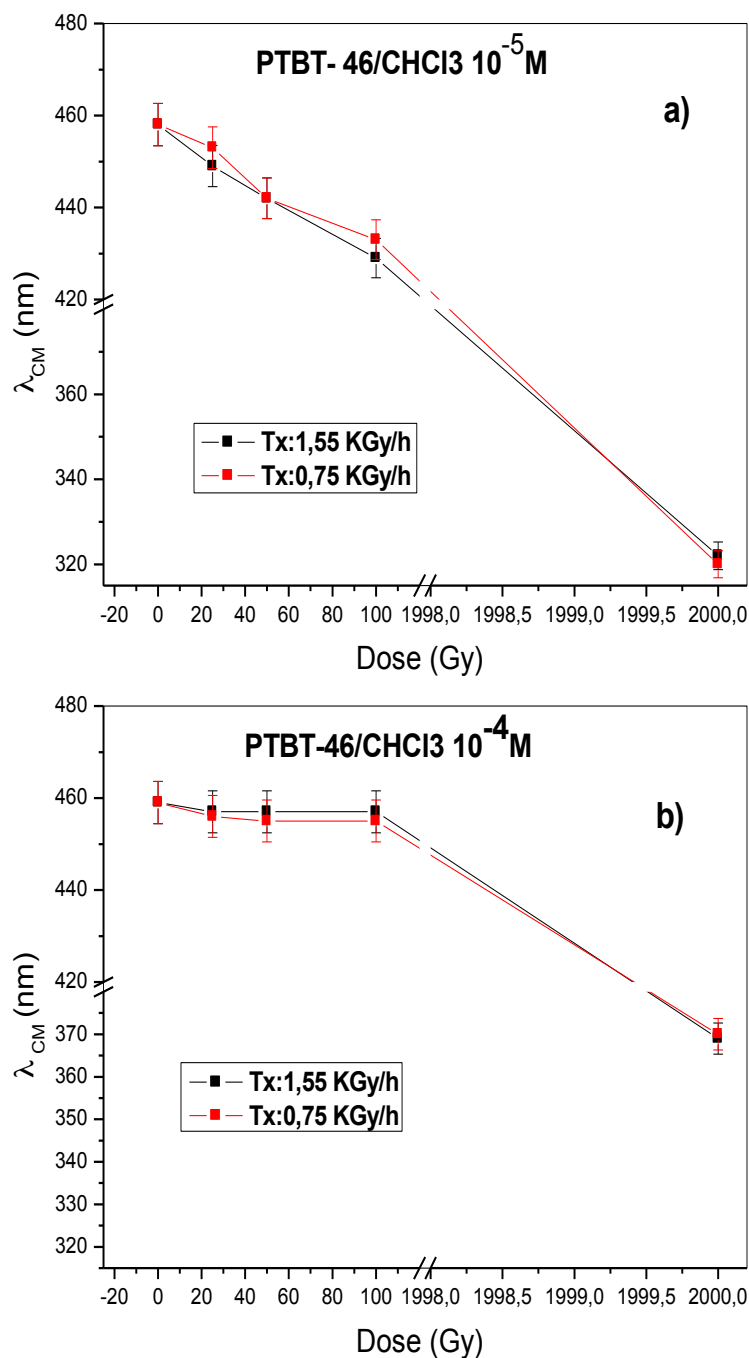


Figura 4.23. Gráfico do centro de massa como função da dose (0Gy-2000Gy) do PTBT-46 para as concentrações (a) 10⁻⁵M e (b) 10⁻⁴M.

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 .

Concentração (M)	Taxa (KGy/h)	Dose (Gy)	$\lambda_{\text{CM}}(\text{nm})$
10^{-5}	---	0	458
10^{-5}	1,55	25	449
10^{-5}	1,55	50	442
10^{-5}	1,55	100	429
10^{-5}	1,55	2000	322
10^{-4}	---	0	459
10^{-4}	1,55	25	457
10^{-4}	1,55	50	457
10^{-4}	1,55	100	457
10^{-4}	1,55	2000	369
10^{-5}	---	0	458
10^{-5}	0,75	25	453
10^{-5}	0,75	50	442
10^{-5}	0,75	100	433
10^{-5}	0,75	2000	320
10^{-4}	---	0	459
10^{-4}	0,75	25	456
10^{-4}	0,75	50	455
10^{-4}	0,75	100	455
10^{-4}	0,75	2000	370

Para análise do efeito da concentração no processo de dopagem do polímero foi estudada a dependência da intensidade de absorção como função da dose nas concentrações 10^{-3}M , 10^{-4}M e 10^{-5}M para as bandas em 650nm e 2100nm. Para a banda em 650nm, Figura 4.24a, foram observados dois fatos relevantes: (i) a curva da solução mais concentrada (10^{-3}M) tem comportamento muito diferente (cresce com a alta dose) em comparação com as outras duas concentrações, e (ii) a concentração intermediária (10^{-4}M) apresentou maior intensidade relativa de absorção que as outras duas concentrações. Esse comportamento anômalo na concentração 10^{-3}M pode ser explicado pelo efeito supramolecular (agregação ou *pi-stacking*) da cadeia onde o efeito indireto da radiação (radicais) não consegue, desse modo,

interagir com todos os sítios da molécula. A banda acima de 2000nm, Figura 4.24b, seguiu o mesmo comportamento da banda centrada em 650nm para as três concentrações.

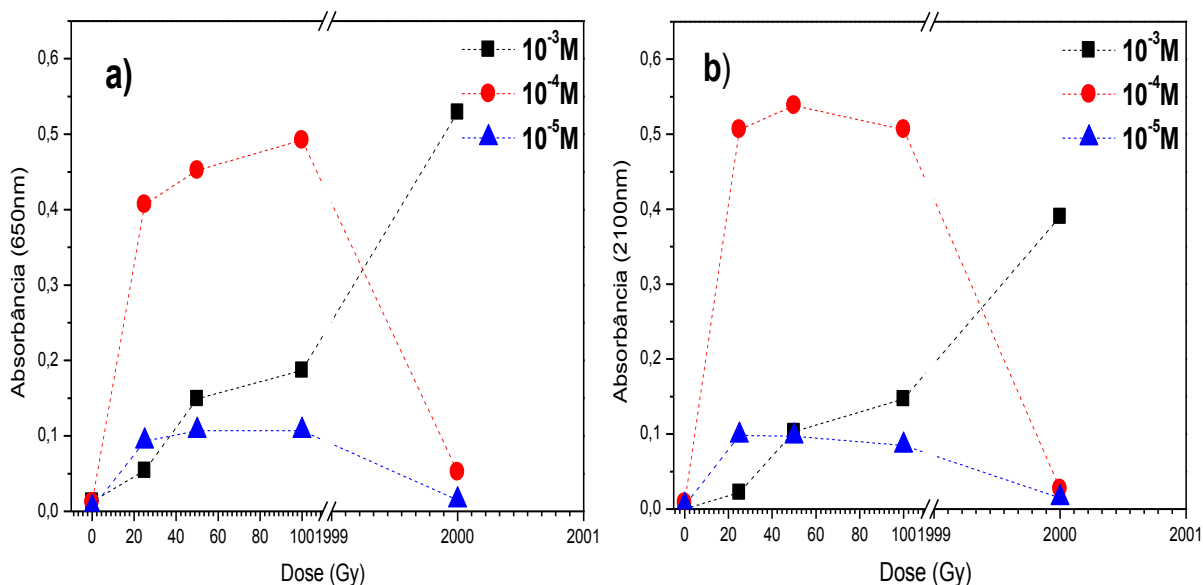


Figura 4.24. Espectro de AO vs Dose do PTBT-46 no intervalo de 0-2000Gy para as bandas (a) em 650nm, (b) em 2100nm nas concentrações 10^{-3} M, 10^{-4} M e 10^{-5} M.

Outra informação importante que podemos obter dessas curvas é o comportamento linear para a concentração de 10^{-3} M no intervalo de 0 a 100Gy, como pode ser melhor verificado nas Figuras 4.25a e 4.25b, indicando que o material pode ser usado como sensor na faixa de interesse em dosimetria pessoal.

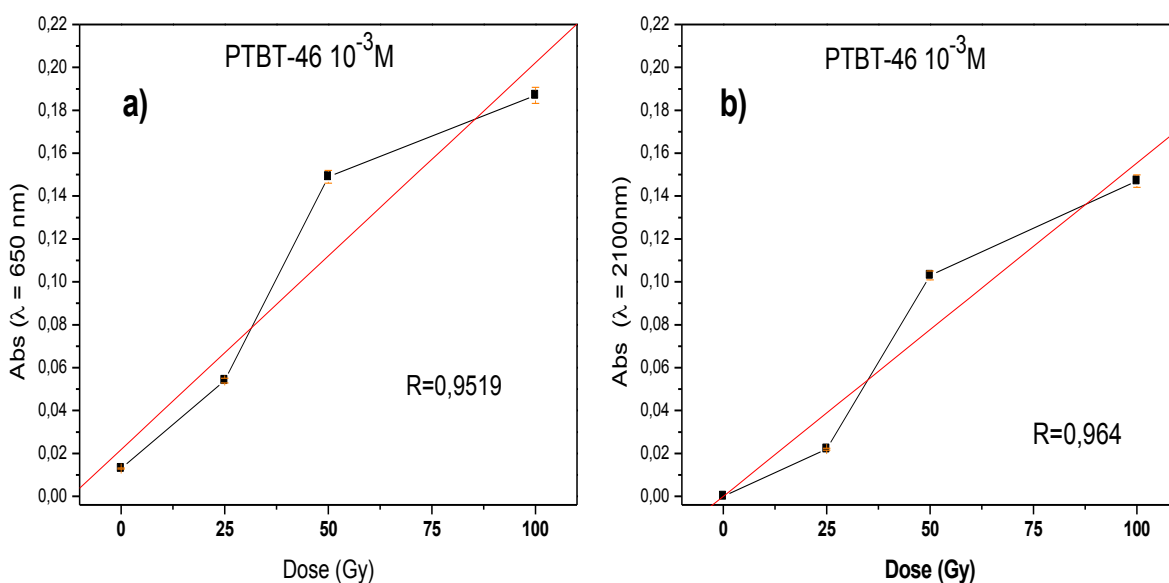


Figura 4.25 - Ajuste linear da intensidade das bandas (a) em 650nm e (b) em 2100nm vs dose de radiação no intervalo de 0 a 100Gy para o PTBT-46 (10^{-3} M).

Destes resultados podemos inferir que a interação do polímero com a radiação via reação de radicais é fortemente dependente da concentração e, neste trabalho, a concentração intermediária (10^{-4}M) foi a que apresentou maior intensidade relativa de absorção. Entretanto, a concentração 10^{-3}M se mostrou mais promissora para sensores gama utilizando medida de AO devido à linearidade com a dose ilustrada nas Figuras 4.25a e 4.25b. Além disso, para doses menores que 100Gy, não há quebra aparente da cadeia polimérica como a observada e relatada na literatura para o MEH-PPV [26–28]. Este fato demonstra que o efeito aqui observado é diferente dos relatados em tais trabalhos e indica que o deslocamento para o azul em doses abaixo de 100Gy é decorrente da quebra de conjugação e não da cadeia polimérica. Esta afirmação será posteriormente confirmada através de medidas de IR.

4.3.4.2 Fotoluminescência

Nesta seção, é apresentado um estudo da fotoluminescência (PL) em função da concentração e da dose de radiação das soluções de PTBT-46/ CHCl_3 . Uma vez que a emissão em polímeros conjugados é mais seletiva, relacionada a segmentos conjugados de maior grau de conjugação (menor gap), pode informar melhor sobre a ocorrência de quebras de conjugação, formação de agregados, eficiência de emissão e acoplamento elétron-fônon.

Na análise da PL das soluções do PTBT-46 não irradiado (0Gy) e irradiado nas doses de 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy e taxa de 0,75KGy/h, foram utilizadas as concentrações de 10^{-3}M , 10^{-4}M e 10^{-5}M e calculada a eficiência quântica de fluorescência (η). Os resultados são apresentados na Tabela 11 e os espectros de PL, para todas as amostras, na Figura 4.26. A eficiência quântica de fluorescência é definida como a fração de moléculas do estado excitado que retornam ao estado fundamental emitindo fótons. Ela pode ser obtida pela razão entre o número de fótons emitidos e número de fótons absorvidos. Se a fonte emitir luz continuamente, o intervalo de tempo das medidas for fixo e a intensidade de excitação não variar ao longo do percurso na amostra, uma boa aproximação para a eficiência quântica é dada pela relação

$$\eta = \frac{I_{PL}}{(1 - 10^{-\text{Abs}(\lambda)})} \quad (41)$$

onde, I_{PL} é a área debaixo da curva de emissão e a $\text{Abs}(\lambda)$ é o valor da intensidade de absorção no comprimento de onda de excitação.

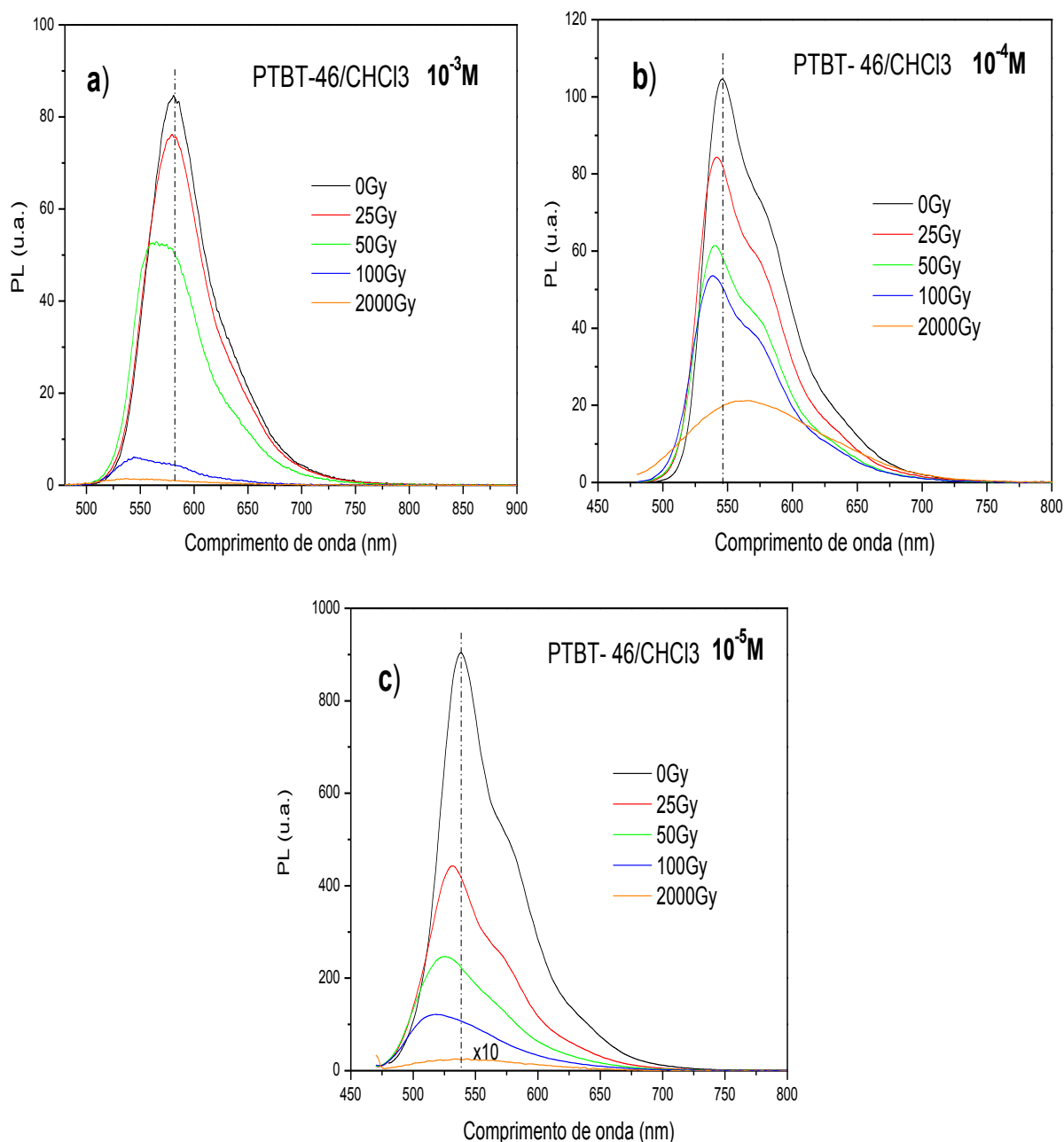


Figura 4.26. Espectros de PL do PTBT-46 não irradiado (0Gy) e irradiado nas doses de 25, 50, 100 e 2000Gy na taxa de dose de 0,75KGy/h e nas concentrações (a) 10^{-3}M , (b) 10^{-4}M e (c) 10^{-5}M .

Observa-se pelos espectros da Figura 4.26 e pelos dados da Tabela 11 que houve diminuição da intensidade relativa (I_R) da PL do PTBT-46 irradiado em relação ao não irradiado (0Gy) [148]. Essa diminuição da intensidade relativa é mais intensa na dose de 2000Gy para as três concentrações. A dose de 2000Gy apresentou uma redução de 97,6% na concentração de 10^{-3}M e de 95,9% na concentração 10^{-5}M em comparação com o espectro não irradiado. A redução da eficiência de fluorescência com o aumento da dose de radiação, já foi reportada para outros materiais poliméricos [30,149].

Tabela 11. Dados de eficiência quântica de fluorescência para o PTBT-46.

Dose (Gy)	Concentração (M)	I_{PL}	η	η relativa (normalizada)	η_{NI}/η_{IR}	Redução I_R (%)
0	10^{-3}	6468,6	6468,6	1	-	-
25	10^{-3}	6004,4	6004,0	0,92	1,07	7,2
50	10^{-3}	4506,6	4506,6	0,69	1,43	30,3
100	10^{-3}	495,5	495,5	0,07	13,0	92,3
2000	10^{-3}	150,3	150,4	0,02	43,0	97,6
0	10^{-4}	7412,8	7414,1	1	-	-
25	10^{-4}	6094,0	6095,1	0,82	1,2	17,8
50	10^{-4}	4542,0	4543,2	0,61	1,6	38,7
100	10^{-4}	4120,2	4122,3	0,55	1,7	44,4
2000	10^{-4}	2676,1	3141,8	0,42	2,3	63,9
0	10^{-5}	64757,7	86954,6	1	-	-
25	10^{-5}	33993,4	53654,3	0,61	1,6	38,3
50	10^{-5}	20628,9	37282,2	0,42	2,3	57,1
100	10^{-5}	10966,5	23019,3	0,26	3,8	73,5
2000	10^{-5}	282,2	3546,1	0,04	24,5	95,9

A dependência da eficiência quântica de fluorescência com a dose é apresentada nas Figuras 4.27a e 4.27b nas concentrações 10^{-4}M e 10^{-5}M , respectivamente, nas quais fica em evidência que os dados experimentais se ajustam bem com uma curva do tipo exponencial decrescente (equação 42). Através dos dados retirados do ajuste exponencial foi possível estimar o parâmetro d que está relacionado com a dose característica onde o PTBT-46 sofre grandes alterações na eficiência de emissão. E ainda, através da extrapolação do ajuste linear para doses baixas foi estimada a dose limite para os efeitos observados nas medidas de PL, veja a ampliação nas Figuras 4.27a e 4.27b. Os valores dos parâmetros obtidos através da equação (42), usada nos ajustes dos dados de eficiência quântica, são apresentados na Tabela 12.

$$y = A1 \times e^{\left(-\frac{x}{d}\right)} + y_0. \quad (42)$$

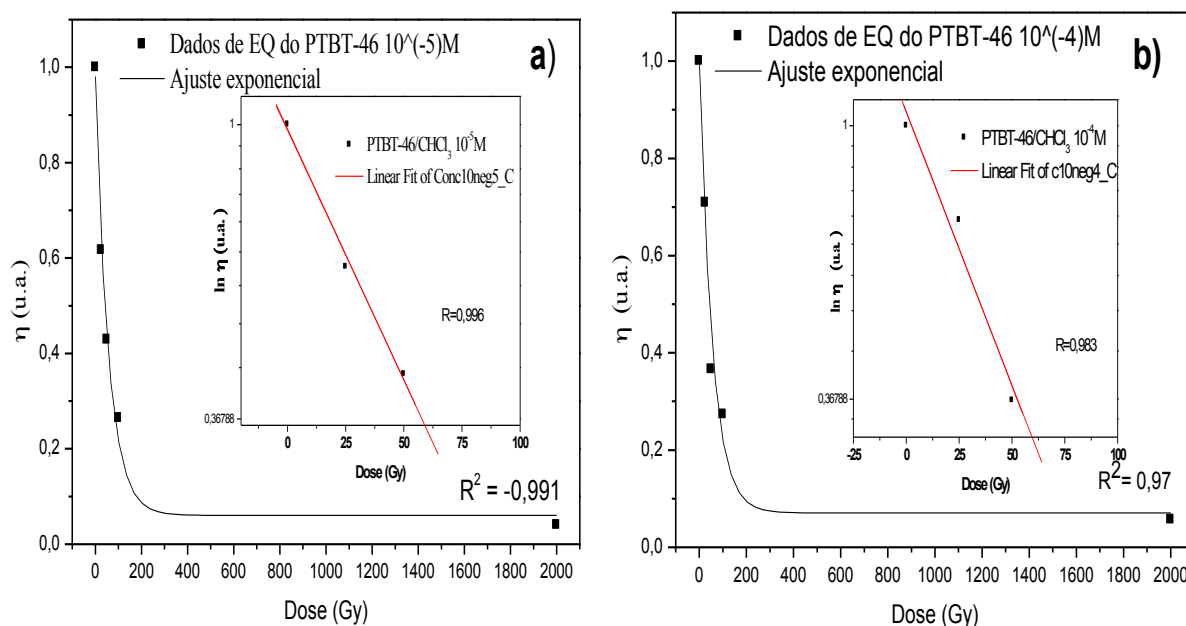


Figura 4.27. Gráficos de eficiência quântica de emissão versus dose do PTBT-46 (0,75KGy/h) nas concentrações: a) 10^{-5} M e b) 10^{-4} M com ajuste linear para baixas doses na ampliação inserida na figura.

Tabela 12. Valores dos parâmetros y_0 , $A1$ e d (equação 40) e dose limite do PTBT-46 nas concentrações 10^{-4} M e 10^{-5} M.

Concentração (M)	y_0	$A1$	d (Gy)	Dose limite (Gy)
10^{-4}	0,07	0,93	54,5	66,9
10^{-5}	0,06	0,92	56,5	67,5

Através dos dados da Tabela 12 verifica-se que a dose característica (d) e a dose limite são similares para ambas as concentrações, mostrando que a eficiência de emissão e os efeitos da radiação gama sobre as medidas de PL seguem um mesmo comportamento independente da concentração.

Outro fato relevante observado nas medidas de PL, como observado também na AO, foi o deslocamento dos espectros de PL para o azul com o aumento da dose de radiação compatível com o modelo de quebra ou mudanças conformacionais da cadeia polimérica principal. Esse modelo nos diz que quebras da cadeia ou mudanças conformacionais que induzem o desvio na planaridade da cadeia, podem levar a redução do tamanho efetivo de conjugação e, consequentemente, a um aumento da energia de transição. Um modo de quantificar esse deslocamento nas medidas de PL é através do fator de Huang-Rhys (S). Como explanado na seção 2.3.3.3 o elétron acopla com os modos vibracionais da molécula levando a um espectro de PL que possui uma "progressão vibrônica". Assim, cada banda vibrônica do espectro de PL está associada a um modo vibracional $\hbar\omega_i$ que é diretamente relacionado ao fator de Huang-Rhys conforme mostrado na equação (14) da mesma seção.

O cálculo do S foi realizado através dos parâmetros obtidos do ajuste do espectro de PL aproximando a densidade de estados $D(E - E_{ab,v})$ por 3 gaussianas, da qual pode-se demonstrar que

$$S = \frac{A_2 \omega_1}{A_1 \omega_2} . \quad (43)$$

onde os índices correspondem, respectivamente, $i=1$ a transição puramente eletrônica (zero fônon) e $i=2$ a primeira réplica vibracional, A_i é a amplitude e ω_i a largura da gaussiana.

O fator de Huang-Rhys foi calculado para as soluções do PTBT-46/ CHCl_3 não irradiadas (0Gy) e irradiadas nas doses de 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy, nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-5}M (ANEXO B) e os resultados são mostrados na Tabela 13. A energia de fônon associado ao pico 0-1 em relação ao pico 0-0 também foi calculado para cada dose e o resultado apresentado na mesma tabela.

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 .

Dose	PTBT-46/ CHCl_3 (10^{-4}M)		PTBT-46/ CHCl_3 (10^{-5}M)	
	S	ν (cm^{-1})	S	ν (cm^{-1})
0Gy	0,50	1048,5	0,42	1096,9
25Gy	0,58	1185,6	0,50	1161,6
50Gy	0,52	1195,1	0,31	1217,8
100Gy	0,51	1096,9	0,54	1447,1
2000Gy*	-	-	-	-

* Dados foram suprimidos devido a não conformidade do ajuste para esta dose.

A análise dos dados da Tabela 13 mostra que não houve variação significativa do fator de Huang-Rhys no intervalo de 0-100Gy na concentração 10^{-4}M , indicando que o deslocamento para o azul não é resultado de quebra da cadeia. Desse modo, o *blue shift* é provavelmente devido a defeitos conformacionais da cadeia com modo vibracional ativo no intervalo de 1100 a 1200 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico C-C entre anéis. As medidas de IR com os modos vibracionais ativos em cada dose serão apresentadas na Figura

4.30 da seção 4.3.5. Para a dose de 10^{-5}M , para o mesmo intervalo de dose (0-100Gy), houve a ativação de dois modos vibracionais: i) em 1200 cm^{-1} até a dose de 50Gy e ii) em 1447 cm^{-1} para a dose de 100Gy. O modo vibracional em torno de 1450 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do R-O-CH₃.

4.3.4.3 PLE

O deslocamento para o azul observado nos espectros de AO (Figura 4.22) e PL (Figura 4.26), e os processos de emissão podem ser avaliados através das medidas de fotoluminescência de excitação (PLE). Na seção de caracterização básica do PTBT-46 foi mostrado que não há mudança na forma de linha ou deslocamento para o azul na AO com a mudança da concentração da solução no material antes da irradiação (Figura 4.12a). Entretanto, o mesmo não ocorre nas medidas de PLE do material não irradiado, pois a forma de linha da PLE é fortemente dependente da concentração conforme foi verificado na Figura 4.11 da mesma seção.

Avaliando agora a evolução da PLE com a dose de radiação, espectros normalizados, verificamos que a concentração 10^{-5}M mostrou deslocamento gradativo para o azul (figura 4.28a), mas não houve o aparecimento de novas bandas, pois a forma de linha foi mantida. Este deslocamento mostra claramente, partindo do pré-suposto de estarmos tratando de cadeias quase isoladas, que há mudança conformacional da cadeia polimérica, seja por quebra de conjugação ou das interações S-O. Em contrapartida, para a concentração 10^{-4}M e dose de 2000Gy houve uma efetiva redução da banda centrada em 330nm e um alargamento da banda no canto direito ($\sim 475\text{nm}$), como pode ser visto na Figura 4.28b. Esse alargamento de banda na alta dose pode ser explicado pela quebra de conjugação. Esta afirmação é corroborada pelos trabalhos relacionados na literatura que atribuem essa banda em compostos a base de tiofeno e fenileno à extensão da conjugação [137]. A quebra de conjugação aumenta a quantidade e diversifica o tamanho dos segmentos absorvedores, o que consequentemente leva a novos processos emissivos. Já para a concentração 10^{-3}M observa-se resultados similares aos obtidos na concentração 10^{-4}M , com a diferença que a banda em torno de 310nm tem sua intensidade relativa aumentada a partir de 100Gy. Entretanto, o mesmo deslocamento para o azul na dose de 2000Gy observado para as outras duas concentrações também ocorre nesta concentração (Figura 4.28c). Assim, conclui-se que, para as amostras mais concentradas, a banda em torno de 310nm é sensível à concentração da solução e a dose de radiação aplicada.

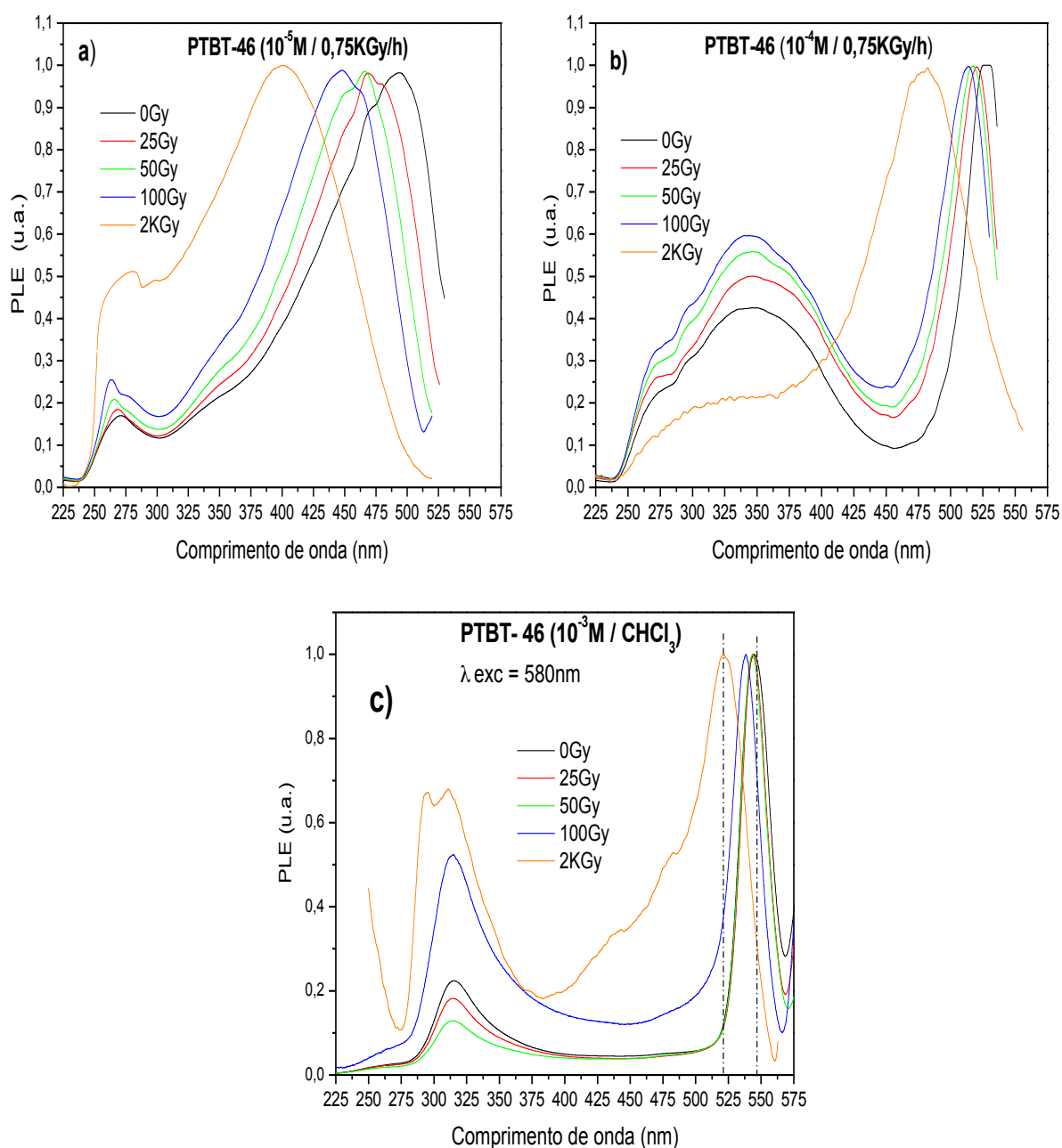


Figura 4.28. Espectro de PLE do PTBT-46 nas concentrações (a) 10^{-5}M , (b) 10^{-4}M e (c) 10^{-3}M para 0Gy e doses de 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy.

4.3.5 FTIR

Para verificar se a quebra de conjugação do PTBT-46 verificada na interpretação dos resultados das medidas anteriores ocorreu por quebra de cadeia ou mudança conformacional, foram realizadas as medidas de FTIR apresentadas na Figura 4.29. Com estas medidas é possível visualizar o aparecimento ou não de novas bandas vibracionais decorrentes da quebra da cadeia, por exemplo. Os espectros do PTBT-46 irradiado na taxa de dose de 1,55KGy/h e

doses de 0Gy, 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy encontram-se deslocados na figura para melhor visualização.

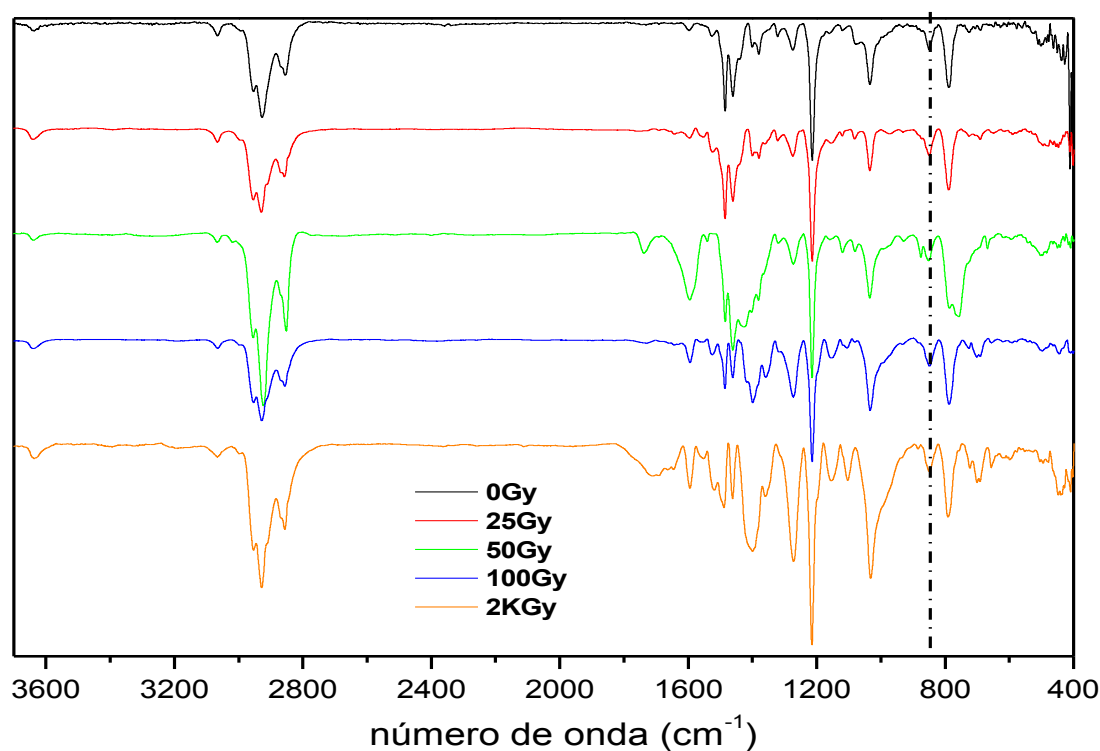


Figura 4.29. Espectros deslocados de FTIR do PTBT-46 (0 - 2000Gy).

Os espectros foram normalizados considerando a banda relacionada ao modo vibracional em 850 cm^{-1} (linha vertical pontilhada da Figura 4.29) atribuída à vibração no plano do C-S-C para analisar as possíveis variações na intensidade das outras bandas. Observou-se que, mesmo para a dose mais alta (2000Gy), todas as bandas principais foram mantidas. Contudo, algumas bandas apresentaram alargamento ou modificação na intensidade relativa, como as bandas relacionadas aos modos vibracionais do estiramento simétrico (1214 cm^{-1}) e estiramento assimétrico (1272 cm^{-1}) do C-C entre anéis. Isto é visto detalhadamente na Figura 4.30a. As bandas relacionadas ao estiramento assimétrico do C-H₃ (1380 cm^{-1}) e estiramento assimétrico do R-O-CH₃ (1461 cm^{-1}) que também apresentaram modificações são mostradas na Figura 4.30b.

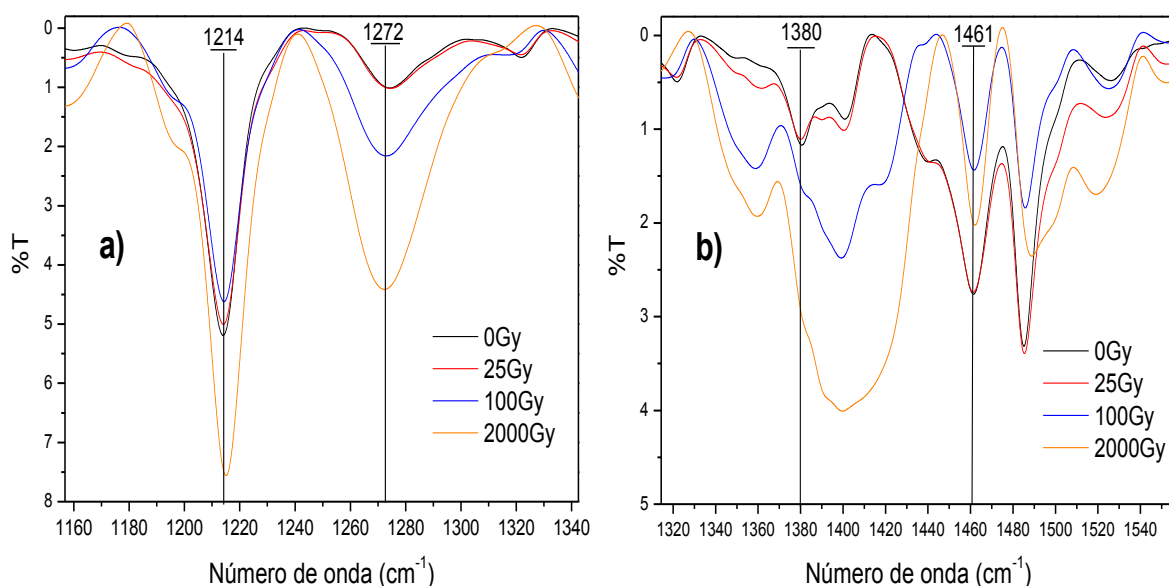


Figura 4.30. Espectro de FTIR do PTBT-46 (0-2000Gy): a) no intervalo de 1160 a 1340 cm^{-1} e b) no intervalo de 1320 a 1550 cm^{-1} .

As modificações observadas nos espectros de FTIR da Figura 4.29 corroboram com o modelo do ataque dos radicais oriundos do clorofórmio após interação com a radiação gama ocorrerem no grupamento metil. Como o grupo metil está ligado ao oxigênio, também responsável pela interação S-O, a perturbação pode acabar rompendo esta interação. O rompimento da interação S-O explica o aumento relativo do estiramento assimétrico C-C entre anéis em 1272 cm^{-1} , o que leva a conclusão de que a quebra de conjugação pela dose de radiação é devido a defeitos conformacionais e não a quebra da cadeia do polímero. A análise da dose 2000Gy foi suprimida na Figura 4.30 devido ao aparecimento de modos vibracionais na região de 1680-1720 cm^{-1} atribuídos ao estiramento C=O, indicando defeitos oxidativos tipo carbonila provavelmente por manipulação da amostra.

Assim, o estudo das medidas de FTIR corrobora a hipótese da quebra de conjugação no PTBT-46 por mudanças conformacionais. Outra análise importante é que, além da modificação conformacional, se não há quebra de cadeia, a radiação gama promove a modificação da cadeia principal para um tipo quinóide do PTBT-46. Essas estruturas quinóides são bem conhecidas em polímeros onde há formação de pólaron e bipólaron como já citado na seção 2.1.4 e mostrado na Figura 2.7 para o PPP e PT. A Figura 4.31a mostra a estrutura química do PTBT-46 não irradiado e a Figura 4.31b mostra uma idealização da estrutura quinóide do PTBT-46.

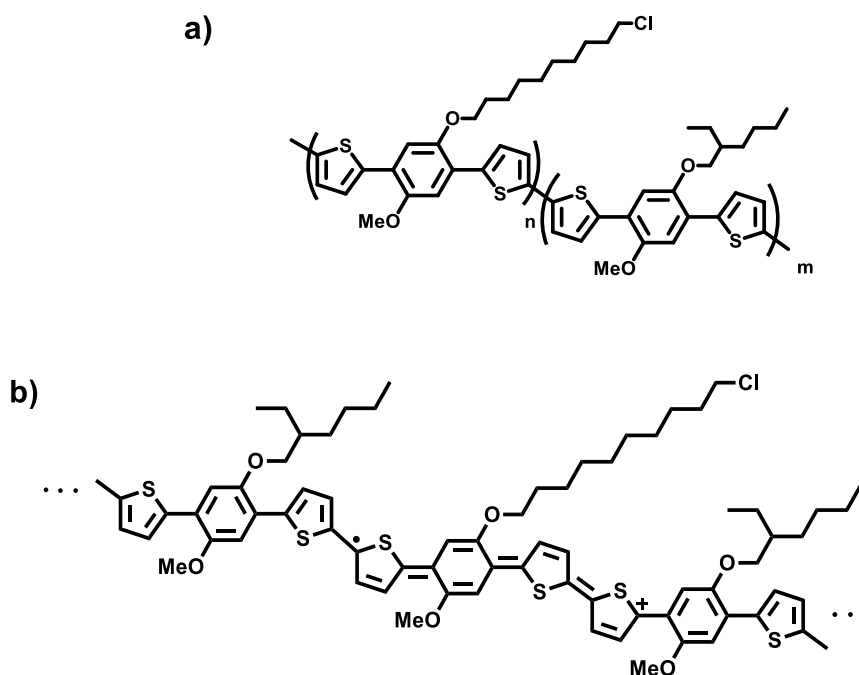


Figura 4.31. Estrutura do PTBT-46: a) original e b) quinóide (idealizada).

4.3.6 Caracterização elétrica

É bem conhecido o efeito de aumento da condutividade em polímeros com a dopagem química do material, como citado pela primeira vez no caso do poliacetileno e discutido neste trabalho na seção 2.1.4. Desse modo, é esperado que a dopagem do PTBT-46 mostrada na análise das medidas anteriores promova um aumento da condutividade do material.

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) conforme apresentado no capítulo de materiais e métodos. As medidas foram realizadas em filmes de PTBT-46 depositados sobre a parte interdigitada do eletrodo pela técnica de *spin coating*, a partir de soluções 10^{-3} M irradiadas nas doses de 0Gy, 100Gy e 2000Gy. Os resultados para as medidas de tensão como função da corrente são apresentados na Figura 4.32.

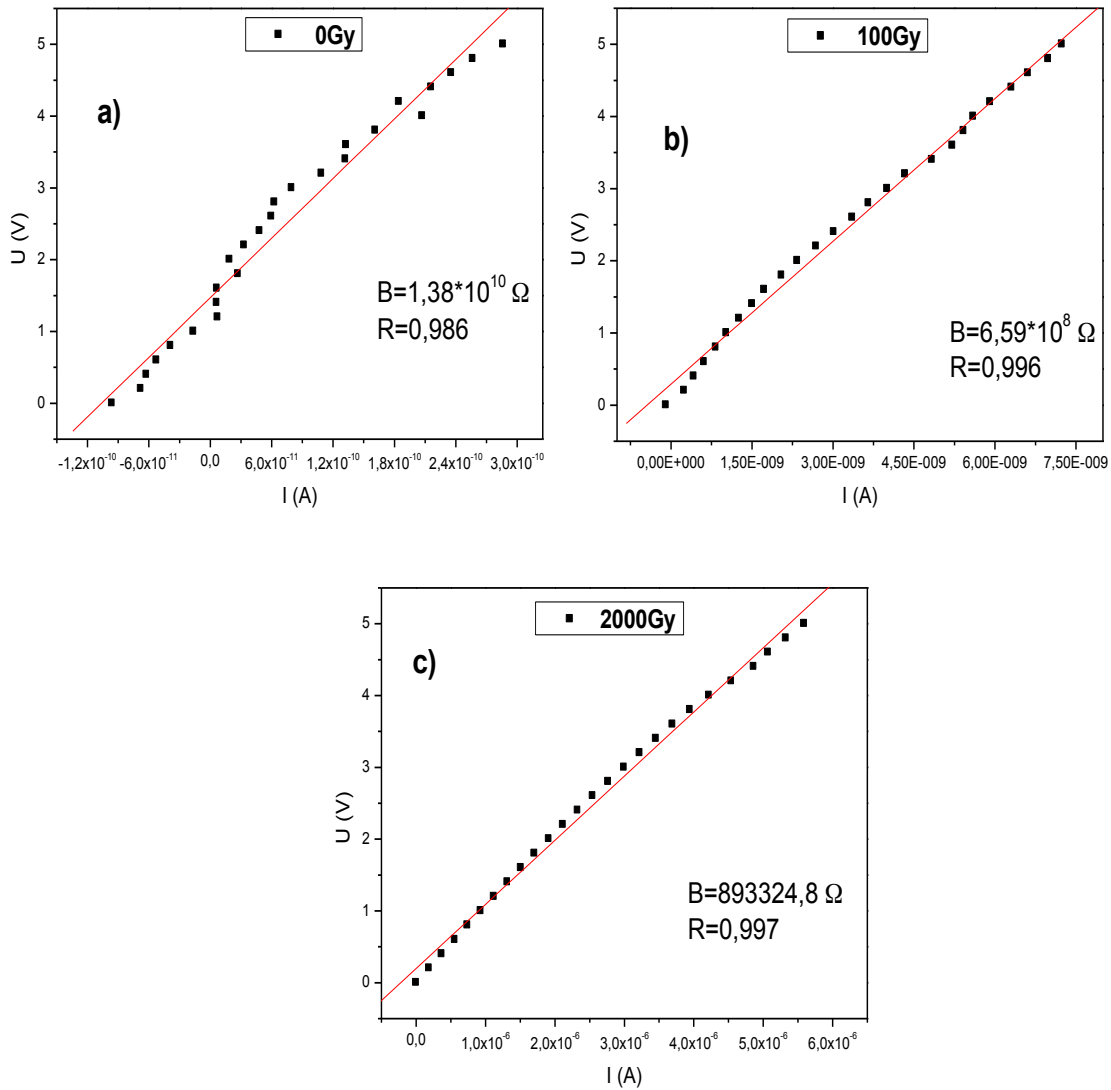


Figura 4.32. Medidas de tensão como função da corrente para as doses de (a) 0Gy, (b) 100Gy e (c) 2000Gy.

Como resultado destas medidas, foi possível calcular os valores de condutividade para cada dose de radiação usando a equação abaixo:

$$\rho = \frac{A}{d} \times \frac{R}{w} , \quad (44)$$

onde A é a área ($1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$), d é a largura do canal ($10 \mu\text{m}$), w o número de pares (65) e R a resistência ôhmica do material. Os valores de R foram obtidos diretamente das curvas apresentadas na Figura 4.32. Na Tabela 14 verifica-se que os resultados obtidos de condutividade mostraram um aumento efetivo de quatro (4) ordens de grandeza com o aumento da dose de radiação gama, também mostrando o processo de dopagem da cadeia.

Tabela 14. Valores das medidas de condutividade para o PTBT-46 nas doses 0Gy, 100Gy e 2000Gy.

Dose (Gy)	σ (S/m)
0	$2,68 \cdot 10^{-4}$
100	$5,65 \cdot 10^{-3}$
2000	4,1

O valor de condutividade obtido para o PTBT-46 dopado na dose de 2000Gy é comparável aos valores relatados na literatura para a polianilina dopada que se situam entre 10^0 e 10^4 S/m.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram apresentados a síntese de novos polímeros e oligômeros à base de tiofeno e fenileno e o estudo da interação de um deles, PTBT-46, com a radiação gama. O interesse principal desta tese de doutorado foi desenvolver e caracterizar novos materiais para futuras aplicações em dispositivos optoeletrônicos e para aplicação específica no sensoriamento de radiação ionizante gama.

Neste estudo, mais de uma dezena de novos oligômeros e polímeros foram obtidos com diferentes arranjos de cadeia: TBTs, PTBTs, PTBs, PPEs e PECs. Os principais materiais foram caracterizados por GPC, ^1H RMN, ^{13}C RMN, FTIR, AO, PL e medidas de VC em alguns compostos. E, como resultado, o polímero PTBT-46 foi escolhido para o estudo da interação com a radiação gama.

Através do estudo dos monômeros do tipo TBT sintetizados conclui-se que estes compostos, que emitem no azul, são candidatos promissores ao uso em *blue* OLEDs devido a capacidade de formar filmes e boa eficiência quântica de fluorescência. Há ainda a possibilidade de serem utilizados como aceitadores em dispositivos que utilizam a configuração D-A (doador-aceitador) devido a forma de linha tipo *camel back* e a intensa capacidade de absorção observada para este tipo de composto. As medidas de PL dos TBTs mostraram que a energia do modo vibracional mais ativo é de 1290 cm^{-1} relacionado, principalmente, a vibração C-C entre anéis, que é uma informação importante devido a vários polímeros sintetizados possuírem a mesma estrutura química na cadeia principal.

Através das medidas de GPC verificou-se que foram obtidos polímeros de variados tamanhos e distribuição de massa molecular que, conseqüentemente, levam a diferentes propriedades optoeletrônicas e mecânicas. O *gap* óptico dos compostos sintetizados, em solução e filme, foi estimado pela técnica de extrapolação da reta nas medidas de AO. Foram obtidos *gaps* no intervalo de 2,04 a 2,56 próprio de semicondutores orgânicos e que possibilitam aplicações variadas, como por exemplo OLEDs e OFETs. Em alguns produtos foi possível a comparação do *gap* óptico com o *gap* eletrônico estimado por VC e os resultados apresentaram boa concordância. O PTBT-48 foi o polímero com maior extensão de conjugação e, conseqüentemente, um dos que possuem menor valor de *gap* devido a transferência trivial de energia. Este polímero, devido ao tipo de cadeia lateral mostrou boa solubilidade e ótima capacidade de formar filmes. Um resultado interessante diz respeito ao

polímero PTBT-72 que mesmo não possuindo extensão de conjugação tão longa quanto ao PTBT-48 mostrou um dos menores valores de *gap* óptico. É importante observar que o PTBT-72 foi dissolvido em THF e que, portanto, há efeitos relacionados a solvatação.

Das medidas de PL conclui-se que na maior parte dos polímeros a banda em torno de 530nm mantém uma certa regularidade, mesmo modificando a forma como tiofenos e fenilenos se estruturam na cadeia principal. Como exceção, o polímero PPE-31 que possui estrutura a base de fenileno-etinileno e não de tiofeno fenileno, teve o espectro de PL deslocado para o azul em relação aos outros compostos. Medidas de Fluorescência quântica de emissão utilizando o método desenvolvido por Williams foram realizadas em alguns compostos do tipo PTBT que mostraram resultados similares de aproximadamente 0,75.

No processo de irradiação, amostras do PTBT-46 em solução foram submetidas a radiação ionizante e os efeitos foram avaliados através de AO, PL, PLE, condutividade dc e FTIR. Foram analisados efeitos do solvente, da concentração e da taxa de dose de radiação, utilizando THF e clorofórmio, as concentrações de 10^{-3}M , 10^{-4}M e 10^{-5}M e taxas de dose de 0,75KGy/h e 1,55KGy/h, respectivamente.

Primeiramente, dois conjuntos de amostras do polímero solubilizadas em dois solventes diferentes (clorofórmio e THF) foram utilizados para verificar os efeitos do solvente na interação do polímero com a radiação. Foi observada uma forte e gradativa mudança de cor da solução polimérica 10^{-3}M com clorofórmio após irradiação, mas nenhuma mudança física foi observada para as soluções irradiadas usando o THF na mesma concentração. A confirmação da dependência do solvente foi feita através de medidas de AO, que revelaram a existência de duas novas bandas centradas em 680nm e 2630nm para as doses de 25Gy a 100Gy e em 640nm e 1820nm para a dose de 2000Gy na solução com clorofórmio, as quais não foram observadas nos espectros da solução em THF. As observações e medidas desta primeira etapa permitiram concluir que, dos dois solventes, o clorofórmio apresenta vantagens, pois provoca uma mudança física mensurável e dependente da dose de radiação gama.

A aparição de bandas no IR próximo em medidas de AO de polímeros é atribuída à presença de pólarons e bipólarons relacionados a processos de dopagem. A mudança de cor adquirida pela solução de PTBT-46 após irradiação é mais um sinal desses efeitos de dopagem, sendo bem conhecida em estudos eletroquímicos de polímeros conjugados (eletrocromismo), como por exemplo, o MEHPPV. Medidas posteriores de UV-Vis *in situ* confirmaram o processo de dopagem da cadeia do PTBT-46 pela geração para potenciais anódicos das mesmas bandas polarônicas e bipolarônicas observadas na AO. Dessa forma,

conclui-se que a formação de bandas polarônicas e bipolarônicas, neste caso, é devido à oxidação da cadeia. Agora, do estudo da influência da concentração e taxa de dose através das medidas de AO, conclui-se que a dopagem independe da taxa de dose, mas é fortemente dependente da concentração do polímero. Da análise das três concentrações utilizadas nas medidas de AO, conclui-se que a de 10^{-3}M , devido ao comportamento linear da banda em 650nm com a dose de radiação no intervalo até 100Gy, é a mais indicada no sensoriamento da radiação na faixa de aplicação em dosimetria pessoal.

As medidas de PL mostram diminuição da intensidade relativa com o aumento da dose de radiação em relação ao PTBT-46 não irradiado para as três concentrações utilizadas. Essa diminuição da intensidade relativa é mais intensa na dose de 2000Gy para as três concentrações, nas quais chegou-se a obter 97% de redução. A eficiência quântica de emissão foi calculada nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-5}M e o ajuste da curva com o aumento da dose seguiu um comportamento exponencial. A análise destas medidas de PL realizada nesta tese é importante, pois constitui o primeiro passo no desenvolvimento de um sensor baseado na perda de emissão no intervalo até 25Gy.

Outro efeito observado foi o deslocamento para o azul (*blue shift*) com o aumento da dose de radiação, mais um efeito relacionado com futuras aplicações do material em dosímetros. Comparando as medidas de AO, PL e PLE, concluímos que as duas últimas quantificam melhor a relação entre o *blue shift* e a dose de radiação devido ao processo seletivo da emissão. Quanto ao conhecimento sobre as propriedades físicas do PTBT-46, as medidas de PLE corroboram os resultados de AO mostrando que os processos que ocorrem na dinâmica do estado excitado são diferentes em cada concentração.

O deslocamento para o azul em cadeias poliméricas é geralmente atribuído a quebra de conjugação por quebra de cadeia ou defeitos conformacionais como torções ou inversões abruptas. Para confirmação se houve ou não quebra de cadeia foram realizadas medidas de FTIR. Os resultados confirmaram que os efeitos observados não são advindos de quebras da cadeia do polímero, mas a defeitos conformacionais que levam a quebra de conjugação com possível formação de agregados em estado sólido. Esses defeitos conformacionais estão relacionados com a quebra da interação S-O e com a forte distorção na rede devido a formação de pólarons e bipólarons. A oxidação da cadeia geralmente leva a um aumento na condutividade do material. E as medidas elétricas para o PTBT-46 mostraram um aumento da condutividade com o aumento da dose de radiação, chegando a diferença de 4 ordens de grandeza para a dose de 2000Gy em relação ao polímero não irradiado. Assim, a realização de

medidas elétricas é outra forma útil e barata de transdução para monitoramento de radiação usando o PTBT-46.

Assim, conclui-se que compostos do tipo PTBT em soluções halogenadas são facilmente dopados por radiação gama. A dopagem é perceptível pela forte e gradativa mudança de cor da solução polimérica em função da dose de radiação gama recebida. Mudanças ocorridas em polímeros a partir do uso de radiação de alta energia, como em outros resultados publicados na literatura, dependem do uso de solventes halogenados. Entretanto, até o momento, nenhum efeito como a dopagem aqui descrita foi relatada na literatura. Normalmente, processos de dopagem em polímeros são realizados por via química ou eletroquímica que propiciam a dopagem não homogênea e de mais difícil controle no caso químico e pouca quantidade de material dopado resultante no caso eletroquímico. A dopagem via radiação gama em doses controladas levam a uma correspondência unívoca entre radiação e dopagem e grandes quantidades são facilmente dopadas, embora se deva ressaltar que nem todo polímero pode ser dopado já que a dopagem depende de mecanismos químicos específicos em cada tipo de material.

O estudo realizado neste trabalho prova que polímeros com base tiofeno fenileno descrevem um comportamento de dopagem não verificado em nenhum outro polímero submetido a radiação ionizante. A junção desses compostos na mesma cadeia influenciam diretamente o processo de dopagem devido ao grupamento tiofeno e pela existência de grupamentos metóxi e interações do tipo S...O. Ânions têm preferência de ataque no grupamento metil que interfere diretamente na interação S...O, provavelmente rompendo-a e levando a defeitos conformacionais, além da dopagem da cadeia por modificação do ambiente químico nas vizinhanças do tiofeno que levam a formação de pólarons e bipólarons. Desse modo, houve mudanças importantes nos espectros ópticos e um efetivo aumento da condutividade do PTBT-46 com a dose de radiação gama.

Em resumo, o que ocorre na interação do polímero com a radiação gama segue uma cadeia sequencial: a radiação quebra a cadeia do clorofórmio, os radicais do clorofórmio ($\text{Cl}^\bullet$ e $\text{CHCl}_2^\bullet$) presentes na solução atacam a cadeia do polímero levando a oxidação e formação de pólarons e bipólarons, os quais levam ao aumento da condutividade e distorções na rede, que por sua vez diminuem o comprimento efetivo de conjugação. Na quebra do clorofórmio pela radiação gama obtém-se, numa primeira etapa, radicais $\text{Cl}^\bullet$ e $\text{CHCl}_2^\bullet$ e HCl numa segunda etapa. Através das medidas de pH verificou-se uma acidificação crescente da solução polimérica a medida que se aumentava a dose de radiação, comprovando a quebra do clorofórmio que leva a presença de radicais, os quais são os prováveis agentes dopantes da

cadeia. Desse modo, o mesmo efeito foi também obtido quimicamente pela dopagem da solução de PTBT-46/THF com HCl. Contudo, analisando as medidas de AO concluiu-se que a dopagem com HCl foi menos efetiva que com a radiação gama. Esse resultado pode ser explicado pelo fato que a quantidade de HCl não tenha agente dopante suficiente para promover o efeito na mesma intensidade que a radiação de alta energia.

Faz-se necessário o desenvolvimento de trabalhos teóricos para confirmação do tipo de defeitos conformacionais que surgem com o processo proposto neste trabalho, mas esse estudo experimental já habilita os materiais a base de tiofeno e fenileno como uma nova classe de polímeros semicondutores. Nessa nova abordagem a radiação gama entra como uma ferramenta no processo de dopagem que leva ao importante aumento da condutividade abrindo novas perspectivas para os polímeros condutores, entre elas, a aplicação em optoeletrônica e o sensoriamento de radiação.

6 REFERÊNCIAS

- [1] MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo- Brazil: Editora Edgard Blucher, 1994. p. 192
- [2] SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578, 1977.
- [3] CHIANG, C. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.
- [4] PEIERLS, R. E. **Quantum theory of solids**. Oxford: Oxford University Press, 1995. p. 229
- [5] PATIL, A. O.; HEEGER, A. J. e WUDL, F. Optical properties of conducting polymers. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 1, p. 183–200, 1988.
- [6] PAOLI, M. A. DE e MENESCAL, R. K. Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: uma revisão. **Química Nova**, v. 9, p. 133–140, 1986.
- [7] PRON, A.; RANNOU, P. e SYNTHE, Â. Processible conjugated polymers : from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Prog. Polym. Sci.**, v. 27, p. 135–190, 2002.
- [8] ZOPPI, R. A. e PAOLI, M. A. DE. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, v. 16, p. 560–569, 1993.
- [9] HU, D. et al. Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered , cylindrical conformations. **Nature**, v. 405, n. June, p. 1030–1033, 2000.
- [10] WONG, K. F. et al. Structural and Electronic Characterization of Chemical and Conformational Defects in Conjugated Polymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 26, p. 6103–6107, 2001.
- [11] RONCALI, J. Synthetic principles for bandgap control in linear pi-conjugated systems. **Chemical reviews**, v. 97, n. 1, p. 173–206, 1997.
- [12] YU, L. A novel series of efficient thiophene-based light-emitting conjugated polymers and application in polymer light-emitting diodes. **Macromolecules**, v. 33, p. 2462–2471, 2000.

- [13] SILVA, R. A. et al. Synthesis and characterization of thienylene – phenylene copolymers with oligo (ethylene oxide) side chains. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 3043–3050, 2004.
- [14] ZGOU, H. et al. New soluble copolymer based on thiophene and phenylene as candidate for optoelectronic devices applications : Experimental and theoretical investigations. **J. Mater. Environ. Sci.**, v. 1, p. 293–302, 2010.
- [15] BOUZAKRAOUI, S. et al. Synthesis and theoretical study of a new conjugated copolymer based on thiophene and phenylene. **Phys. chem. News**, v. 51, n. January, p. 111–121, 2010.
- [16] BOUACHRINE, M. et al. Synthesis and characterization of co-polymers involving various thiophene and phenylene monomers. **Synthetic Metals**, v. 145, n. 2-3, p. 237–243, 2004.
- [17] SARKER, H. et al. Design and synthesis of a series of substituted polyphenylene-thiophenes. **Synthetic Metals**, v. 108, n. 1, p. 33–38, 2000.
- [18] LOIS, S. et al. How to Build Fully π -Conjugated Architectures with Thienylene and Phenylene Fragments. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2007, n. 24, p. 4019–4031, 2007.
- [19] PAN, J.-F.; CHUA, S.-J. e HUANG, W. Conformational analysis (ab initio HF/3-21G*) and optical properties of poly(thiophene-phenylene-thiophene) (PTPT). **Chemical Physics Letters**, v. 363, n. 1-2, p. 18–24, 2002.
- [20] SILVA, R. A. et al. Study of [Thienylene-dialkoxy phenylene] Conjugated Materials. **Macromolecular Symposia**, v. 229, n. 1, p. 194–196, 2005.
- [21] SCHARMANN, A. **Applied thermoluminescence dosimetry lectures of a course held at Ispra, Italy, 12-16 November 1972.**, 2007. ed. Bristol, England: Commission of the European Communities, 1981. p. 414
- [22] CAMERON, J. R.; SUNTHARALINGAM, N. e KENNEY, G. N. **Thermoluminescent dosimetry**. ENGLAND: University of Wisconsin Press, 2006. p. 232
- [23] HOROWITZ, Y. S. **Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry**. Florida: CRC Press, 1984.
- [24] TAUHATA, L.; PRINZIO, R. Di e PRINZIO, A. R. Di. **RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA : FUNDAMENTOS**. agosto/200. ed. IRD/CNEN Rio de Janeiro: [s.n.], 2003. p. 242
- [25] BRAZ, L. C. **Brazilian National Nuclear Energy Commission's map**. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Nuclear_energy_in_Brazil>.
- [26] SILVA, E. a. B. et al. Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 13, p. 131902, 2005.

- [27] LAVARDA, F. C. e GRAEFF, C. F. O. Ionizing radiation induced degradation of poly (2-methoxy-5- (2 ' -ethyl- hexyloxy) -1 , 4-phenylene vinylene) in solution Ionizing radiation induced degradation of poly. **Journal of Applied Physics**, v. 073510, n. 2011, 2012.
- [28] BRONZE-UHLE, E. S. et al. MEH-PPV hypsochromic shifts in halogenated solvents induced by γ -rays. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2-3, p. 846–851, 2012.
- [29] RAVAL, H. N. et al. Determining ionizing radiation using sensors based on organic semiconducting material. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 12, p. 123304, 2009.
- [30] SILVA, M. D. R. et al. Gamma radiation effects on absorbance and emission properties of layer-by-layer PPV/DBS films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44-49, p. 2429–2432, 2010.
- [31] PEIERLS, R. E. **More Surprises in Theoretical Physics**. Volume 19 ed. [S.l.]: Princeton University Press, 1991. p. 106
- [32] GRAHAM SOLOMONS, T. W. e FRYHLE, C. **Organic Chemistry**. 10. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009. p. 1272
- [33] BRÜTTING, W. e ADACHI, C. **Physics of Organic Semiconductors**. 2. ed. Germany: John Wiley & Sons, 2012. p. 657
- [34] **No Title**. Disponível em:
<http://lmom.epfl.ch/courses/class_organic_electronic_materials_22.pdf>.
- [35] COLLISON, C. J. et al. Aggregation effects on the structure and optical properties of a model PPV oligomer. **Synthetic Metals**, v. 119, n. 1-3, p. 515–518, 2001.
- [36] WOO, H. S. et al. Optical spectra and excitations in phenylene vinylene oligomers. **Synthetic Metals**, v. 59, n. 1, p. 13–28, 1993.
- [37] GRAGE, M. M.-L. et al. Conformational disorder and energy migration in MEH-PPV with partially broken conjugation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 16, p. 7644, 2003.
- [38] ASHCROFT, N. W. e MERMIN, N. D. **Solid state physics**. [S.l.]: Saunders College, 1976. p. 826
- [39] POPE, M. e SWENBERG, C. E. **Electronic processes in organic crystals and polymers**. 2. ed. Universidade de Michigan: Oxford University Press, 1999. p. 1328
- [40] KASHA, M. **Discussion of the Faraday Society. Characterization of electronic transitions in complex molecules**. 9. ed. [S.l.]: Gurney and Jackson, 1950. p. 14–19
- [41] HARRIS, D. C. e BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. New York: Dover Publications, Inc, 1978. p. 550

- [42] GUILLET, J. **Polymer Photophysics and Photochemistry: An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules**. [S.l.]: CUP Archive, 1987. p. 391
- [43] VALEUR, B. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. p. 381
- [44] FRANCK, J. **Elementary processes of photochemical reactions**. . Transactions of the Faraday Society 21:: [s.n.], 1926.
- [45] CONDON, E. U. **On the Theory of Intensity Distribution in Band Systems**. Berkeley: University of California, Berkeley, 1926. p. 78
- [46] COSSIELLO, R. D. F. **Eletroluminescência e morfologia de blendas poliméricas: copolímeros iônicos de SAA e blendas com MEH-PPV**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Campinas - [S.l.]. 2007.
- [47] BIRKS, J. B. **Photophysics of Aromatic Molecules**. 2. ed. Canada: John Wiley & Sons Canada, Limited, 1970. p. 704
- [48] FOSTER, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. **Annalen der Physik**, v. 437, p. 55–75, 1948.
- [49] ALAM, M. M.; TONZOLA, C. J. e JENEKHE, S. A. Nanophase-Separated Blends of Acceptor and Donor Conjugated Polymers. Efficient Electroluminescence from Binary Polyquinoline/Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) and Polyquinoline/Poly(3-octylthiophene) Blends. **Macromolecules**, v. 36, n. 17, p. 6577–6587, 2003.
- [50] DEXTER, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 5, p. 836, 1953.
- [51] HWANG, I. e SCHOLLES, G. D. Electronic Energy Transfer and Quantum-Coherence in π -Conjugated Polymers †. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 610–620, 2011.
- [52] YU, P. Y. **Fundamentals of Semiconductors**. Berkeley: Springer, 2010. p. 617
- [53] ZHIGANG, S.; WANG, L. e SONG, C. **Theory of Charge Transport in Carbon Electronic Materials**. [S.l.: s.n.], 2012. p. 90
- [54] LIN, S. H. Spectral band shape of absorption and emission of molecules in dense media. **Theor. chim. Acta**, v. 10, p. 301–310, 1968.
- [55] ARTICLE, R. et al. Spectroscopic Study of Organic Light-emitting Polymers : p. 547–563, 2010.
- [56] OLIVEIRA, H. P. M. De et al. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 277–286, 2006.

- [57] AURÉLIO, M. et al. optical properties of thin films of meh-ppv produced by the spin-coating technique at different rotational speeds. **Semina: Ciências exatas e da terra**, v. 29, p. 15–38, 2008.
- [58] LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. [S.l.]: Springer, 2006. p. 954
- [59] HEEGER, A. J.; SU, W. P. e SCHRIEFFER, J. R. Solitons in Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 14, p. 1209–1213, 1980.
- [60] BRÉDAS, J. e STREET, G. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Acc. Chem. Res.**, v. 1305, n. 4, p. 309–315, 1985.
- [61] WOHLGENANT, M.; JIANG, X. e VARDENY, Z. Confined and delocalized polarons in π -conjugated oligomers and polymers: A study of the effective conjugation length. **Physical Review B**, v. 69, n. 24, p. 241204, 2004.
- [62] CAMPBELL, D. K. Polarons in a Diatomic Polymer. **Physical Review Letters**, v. 50, n. 11, p. 1983, 1983.
- [63] CARVALHO, A. A. De; BOYANOVSKY, D. e FRAGA, E. S. Polarons as nucleation droplets. **Physical Review B**, v. 50, n. 5, p. 2889–2898, 1994.
- [64] SALANECK, W. R.; FRIEND, R. H. e BREDAS, J. L. Electronic structure of conjugated polymers : consequences of electron lattice coupling. **Physics Reports**, v. 319, p. 231–251, 1999.
- [65] BRÉDAS, J. E.; CHANCE, R. R. e SILBEY, R. Theoretical Studies of Charged Defect States in Doped Polyacetylene and Polyparaphenylene. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 77, n. 1-4, p. 319–332, 1981.
- [66] MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores - Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 2, p. 62–77, 2012.
- [67] BRÉDAS, J. et al. Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping. **Physical Review B**, v. 29, n. 12, p. 6761–6773, 1984.
- [68] PEI, J. et al. A Novel Series of Efficient Thiophene-Based Light-Emitting Conjugated Polymers and Application in Polymer Light-Emitting Diodes. **Macromolecules**, v. 33, n. 7, p. 2462–2471, 2000.
- [69] NISOLI, M. et al. Ultrafast non-linear optical response and acoustic phonon generation in poly (alkoxy-thiophene) film with regioregular structure. **Chemical Physics Letters**, v. 220, p. 64–69, 1994.
- [70] WANTZ, G.; HIRSCH, L. e DAUTEL, O. J. Temperature-dependent electroluminescence spectra of organic light emitting diodes based on thermally evaporated bis-imido-phenylene vinylene derivative Temperature-dependent electroluminescence spectra bis-imido-phenylene vinylene derivative. v. 162104, n. 2007, p. 1–4, 2012.

- [71] MARLETTA, A. **PROPRIÉDADES ÓPTICAS DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS À BASE DE POLÍMEROS EMISSORES DE LUZ**. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - [S.l.]. 2001.
- [72] ANDERSON, P. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. **Physical Review**, v. 109, p. 1492–1505, 1958.
- [73] GOGOLIN, A. A. Some kind of Anderson transition in one-dimensional disordered systems and the Ioffe-Regel criterion. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 52, n. 1, p. 19–29, 1983.
- [74] MESQUITA, A. . et al. Vinyl acetate polymerization by ionizing radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, n. 3-6, p. 465–468, 2002.
- [75] SOUKA, N. e FARAG, A. N. Dosimetric studies based on the radiation-induced bleaching of Sudan red and Sudan blue dyes in organic solutions. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes**, v. 41, n. 8, p. 739–744, 1990.
- [76] SCHUSTER, A. On Röntgen's Rays. **Nature**, v. 53, n. 1369, p. 268–268, 1896.
- [77] NOVELLINE, R. A. e SQUIRE, L. F. **Squires's Fundamentals of Radiology**. [S.l.: s.n.], 2004.
- [78] RÖNTGEN, M. Sur une nouvelle espèce de rayons. **Journal de Physique Théorique et Appliquée**, v. 5, n. 1, p. 101–108, 1896.
- [79] KLUG, H. P. e ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**. 2. ed. [S.l.: s.n.], 1974. p. 992
- [80] DOBRIANOV, I. et al. X-ray topographic studies of protein crystal perfection and growth. **Acta crystallographica. Section D, Biological crystallography**, v. 54, n. Pt 5, p. 922–37, 1998.
- [81] RUTHERFORD, E. Uranium radiation and the electrical conduction produced by it. **Philosophical Magazine Series 5**, v. 47, n. 284, p. 109–163, 1899.
- [82] LELONG, B. Paul Villard, J.-J. Thomson et la composition des rayons cathodiques. **Revue d'histoire des sciences**, v. 50, n. 1, p. 89–130, 1997.
- [83] DENDY, P. P. e HEATON, B. **Physics for Diagnostic Radiology**. [S.l.]: CRC Press, 2011. p. 695
- [84] HODGMAN, C. **Handbook of Chemistry and Physics**. [S.l.]: Chemical Rubber Publishing Company, 1959. p. 3472
- [85] UPADHYAY, S. N.; RAY, N. K. e GOEL, H. C. Dose Distribution Inside Gamma Cell 5000. **Indian Journal Nuclear Medicine**, v. 17, n. 1, p. 35–39, 2002.

- [86] BAUHS, J. A. e HAMMER, B. E. Ferrous-Ferric Ion exchange dosimeter. **Radiation protection dosimetry**, v. 120, n. 1-4, p. 140–3, 2006.
- [87] MOSCOVITCH, M. e HOROWITZ, Y. S. Thermoluminescent materials for medical applications: LiF:Mg,Ti and LiF:Mg,Cu,P. **Radiation Measurements**, v. 41, p. S71–S77, 2006.
- [88] SQUAIR, P. L. et al. A method for correcting thermoluminescent signal fading of encapsulated LiF:Mg,Ti detectors in ptfe-teflon®. **International Nuclear Atlantic Conference - INAC**, 2007.
- [89] KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. [S.l: s.n.], 2010. p. 860
- [90] SANTOS, M. A.;; JUNOT, D. O. e SOUZA, D. N. ANÁLISE TERMOLUMINESCENTE E EXOELETRÔNICA DE DOSÍMETROS À BASE DE CaSO₄. **Revista GEINTEC**, p. 24–31, 2012.
- [91] YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações : interação da radiação com a matéria Radiation Physics : interaction of radiation with matter. v. 3, n. 1, p. 57–67, 2009.
- [92] ROBERT SIMHA, L. A. W. Mechanism of High Energy Radiation Effects in Polymers. **J. Phys. Chem**, v. 61, p. 425–430, 1957.
- [93] DOLE, M. **The Radiation Chemistry of Macromolecules**. New York: Academic Press, 1974. v. 86p. 406
- [94] USA- E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. JR., W. G. D.;; JR., EDWARD GEORGE HOWARD SANFORD, W. M. e SAUM, K. A. **Process for medical implant of cross-linked ultrahigh molecular weight polyethylene having improved balance of wear properties and oxidation resistance**. n. WO1998014223 A1, 9 abr 1998.
- [95] DELIDES, C. G.;; PANAGIOTALIDIS, C. Z. e LEGA-PANAGIOTALIDIS, O. C. The Degradation of Cotton by Ionizing Radiation. **Textile Research Journal**, v. 51, n. 5, p. 311–317, 1981.
- [96] YOSHII, F. et al. Hydrogels of polysaccharide derivatives crosslinked with irradiation at paste-like condition. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 208, n. null, p. 320–324, 2003.
- [97] ERSHOV, B. G. Radiation-chemical degradation of cellulose and other polysaccharides. **Russian Chemical Reviews**, v. 67, n. 4, p. 315–334, 1998.
- [98] MITSUI, H.;; HOSOI, F. e KAGIYA, T. Accelerating Effect of Acetylene on the γ -Radiation-Induced Cross-Linking of Polyethylene. **Polymer journal**, v. 6, p. 20–26, 1974.
- [99] MITSUI, H.;; HOSOI, F. e KAGIYA, T. γ -radiation-Induced Cross-Linking of Polyethylene. **Polymer journal**, v. 4, p. 79–86, 1973.
- [100] THOMPSON, L. F.;; WILLSON, C. G. e BOWDEN, M. J. **Introduction to microlithography**. [S.l: s.n.], 1994.

- [101] RABEK, J. F. **Photodegradation of polymers: physical characteristics and applications**. [S.l.]: Springer, 1996. p. 212
- [102] LARANJEIRA, J. M. G. et al. Polyaniline nanofilms as a monitoring label and dosimetric device for gamma radiation. **Materials Characterization**, v. 50, n. 2-3, p. 127–130, 2003.
- [103] ZOTTI, G. e ZECCHIN, S. Decay of electrochemically injected polarons in polythiophenes. Bipolaron stabilization by structural factors. **Synthetic Metals**, v. 87, n. 2, p. 115–118, 1997.
- [104] WEI, Z. et al. Electrosyntheses of high-quality freestanding poly(fluorene-co-3-methylthiophene) films with tunable fluorescence properties. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, n. 16, p. 4904–4915, 2006.
- [105] COMSTOCK M. JOAN. **The Effects of Radiation on High-Technology Polymers**. Washington, DC: American Chemical Society, 1989. v. 381p. i–iv
- [106] TROST, B. M. **Comprehensive Organic Synthesis**. vol.8. ed. [S.l.]: Elsevier Science Ltd., 1991. p. 1139
- [107] TEIXEIRA, R. R. Reações de acoplamento cruzado de organossilanos catalisadas por paládio: aspectos históricos sintéticos e mecanísticos. v. 30, n. 7, p. 1704–1720, 2007.
- [108] KOSUGI, M. et Al. Alkylation, arylation, and vinylation of acyl chlorides by means of organotin compounds in the presence of catalytic amounts of tetrakis (triphenylphosphine) palladium (0). **Chem. Letters**, v. 12, p. 1423–1424, 1977.
- [109] TERAOKA, J. et al. Nickel-catalyzed cross-coupling reaction of grignard reagents with alkyl halides and tosylates: remarkable effect of 1,3-butadienes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 16, p. 4222–3, 2002.
- [110] MIYAJIMA, N. e SUZUKI, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 7, p. 2457–2483, 1995.
- [111] NEGISHI, E. Palladium- or nickel-catalyzed cross coupling. A new selective method for carbon-carbon bond formation. **Accounts of Chemical Research**, v. 15, n. 11, p. 340–348, 1982.
- [112] MILSTEIN, D. e STILLER, J. K. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 11, p. 3636–3638, 1978.
- [113] SONOGASHIRA, K. Development of Pd–Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp²-carbon halides. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 653, n. 1-2, p. 46–49, 2002.
- [114] MIYAJIMA, N.; YAMADA, K. e SUZUKI, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. **Tetrahedron Letters**, v. 20, n. 36, p. 3437–3440, 1979.

- [115] MIYAURA, N. e SUZUKI, A. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 19, p. 866, 1979.
- [116] TAMAOKA, K.; SUMITANI, K. e KUMADA, M. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, n. 12, p. 4374–4376, 1972.
- [117] CORRIU, R. J. P. e MASSE, J. P. Activation of Grignard reagents by transition-metal complexes. A new and simple synthesis of trans-stilbenes and polyphenyls. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 3, p. 144a, 1972.
- [118] DING, R. et al. Treatment of alcohols with tosyl chloride does not always lead to the formation of tosylates. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 16, n. 7, p. 5665–73, 2011.
- [119] MITSUNOBU, O. e YAMADA, M. Preparation of esters of carboxylic and phosphoric acid via quaternary phosphonium salts. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 40, n. 10, p. 2380–2382, 1967.
- [120] BUT, T. Y. S. e TOY, P. H. The Mitsunobu reaction: origin, mechanism, improvements, and applications. **Chemistry, an Asian journal**, v. 2, n. 11, p. 1340–55, 2007.
- [121] GEDYE, R. N.; SMITH, F. E. e WESTAWAY, K. C. The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 17–26, 1988.
- [122] GEDYE, R. N.; RANK, W. e WESTAWAY, K. C. The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens.II. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 69, n. 5, p. 706–711, 1991.
- [123] GIGUERE, R. J. et al. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, v. 27, n. 41, p. 4945–4948, 1986.
- [124] SOUZA, R. O. M. A. De e MIRANDA, L. S. de M. e. Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: uma história de sucesso no Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 497–506, 2011.
- [125] STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C. e KOSOWER, E. **Introduction to organic chemistry**. New York: Macmillan, 1992.
- [126] BREITENKAMP, R. B. e TEW, G. N. Aggregation of Poly(p -phenylene ethynylene)s Containing Nonpolar and Amine Side Chains. **Macromolecules**, v. 37, n. 3, p. 1163–1165, 2004.
- [127] TAN, C.; PINTO, M. R. e SCHANZE, K. S. Photophysics, aggregation and amplified quenching of a water-soluble poly(phenylene ethynylene). **Chemical Communications**, n. 5, p. 446–447, 2002.

- [128] SAMORÍ, P. et al. Synthesis and Solid State Structures of Functionalized Phenyleneethynylene Trimers in 2D and 3D. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 5, p. 1032–1039, 2003.
- [129] PREST, P.-J.; PRINCE, R. B. e MOORE, J. S. Supramolecular Organization of Oligo(m-phenylene ethynylene)s in the Solid-State. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 25, p. 5933–5939, 1999.
- [130] DOBRYNIN, A. e RUBINSTEIN, M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 11, p. 1049–1118, 2005.
- [131] JESPERSEN, K. G. et al. The electronic states of polyfluorene copolymers with alternating donor-acceptor units. **The Journal of chemical physics**, v. 121, n. 24, p. 12613–7, 2004.
- [132] LUKEŠ, V. et al. On the applicability of the molecular dynamics SCC-DFTB treatment on optical spectra simulations for thiophene and phenyl containing oligomers. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 999, p. 55–65, 2012.
- [133] HERMET, P. et al. Lattice dynamics of oligo(phenylenethienylene)s: a far-infrared and inelastic neutron scattering study. **The journal of physical chemistry. B**, v. 113, n. 13, p. 4197–202, 2009.
- [134] WILLIAMS, A. T. R.; WINFIELD, S. A. e MILLER, J. N. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. **The Analyst**, v. 108, n. 1290, p. 1067, 1983.
- [135] RUIZ, J. e ASTRUC, D. Permethylated electron-reservoir sandwich complexes as references for the determination of redox potentials. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 21–27, 1998.
- [136] CORNIL, J. et al. Influence of Interchain Interactions on the Absorption and Luminescence of Conjugated Oligomers and Polymers: A Quantum-Chemical Characterization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 6, p. 1289–1299, 1998.
- [137] MARLETTA, A. e BOUACHRINE, M. Exchange with Temperature of the Electron-Vibrational Mode Interaction between Thienylene – Phenylene Copolymer Rings. **Polymer**, v. 48, p. 964–971, 2010.
- [138] SPANO, F. C. The spectral signatures of Frenkel polarons in H- and J-aggregates. **Accounts of chemical research**, v. 43, n. 3, p. 429–39, 2010.
- [139] YAMAGATA, H. e SPANO, F. C. Interplay between intrachain and interchain interactions in semiconducting polymer assemblies: the HJ-aggregate model. **The Journal of chemical physics**, v. 136, n. 18, p. 184901, 2012.
- [140] YAO, H. et al. In situ detection of birefringent mesoscopic H and J aggregates of thiacyanocyanine dye in solution. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 21, n. 3, p. 1067–73, 2005.

- [141] ALVES, M. C. O. **Estudo de soluções de MEHPPV em dosimetria de radiação gama**. USP- Ribeirão Preto - [S.l.]. 2008.
- [142] HOLT, a L.; LEGER, J. M. e CARTER, S. a. Electrochemical and optical characterization of p- and n-doped poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]. **The Journal of chemical physics**, v. 123, n. 4, p. 044704, 2005.
- [143] SANTOS, L. F. et al. Optical, electrochemical and electrogravimetric behavior of poly(1-methoxy-4-(2-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene) (MEH-PPV) films. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 13, p. 4299–4304, 2007.
- [144] YING, J. e LEUNG, K. Electron-impact excitation of low-lying preionization-edge electronic and Rydberg transitions of fluoroform and chloroform: Bethe surfaces and absolute generalized oscillator strengths. **Physical Review A**, v. 53, n. 3, p. 1476–1486, 1996.
- [145] WERNER, R. et al. Kinetics of the Y-Ray-Induced Decomposition of Chloroform. v. 281, n. 5, p. 840–849, 1964.
- [146] PAULISTA, U. E. e NETO, A. B. Estrutura eletrônica do polímero orgânico conjugado MEH-PPV em solução sob radiação ionizante . Estrutura eletrônica do polímero orgânico conjugado MEH-PPV em solução sob radiação ionizante. 2009.
- [147] ZGOU, H.; HAMIDI, M. e BOUACHRINE, M. DFT calculations of the local spin densities and oligomerization mechanism of thiophene–phenylene (TP) co-oligomers and derivatives. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 814, n. 1-3, p. 25–32, 2007.
- [148] FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHS, J. H.; MARKS, R. N. et Al. Electroluminescence in conjugated polymers. **Nature**, v. 397, n. 6715, p. 121–128, 1999.
- [149] SILVA, M. D. R. e MARLETTA, A. **Sensores semicondutores de radiação ionizante. Projeto de incentivo a inovação (PII) Universidade Federal de Uberlândia**. . [S.l: s.n.], 2010.

7 APÊNDICES

APÊNDICE A.

REGRA DE OURO DE FERMI

O estado quântico de um sistema na teoria de perturbação dependente do tempo é descrito pelo Hamiltoniano

$$H = H_0 + H'(t) . \quad (\text{A.1})$$

A equação de Schroedinger fica

$$[H_0 + H'(t)]\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} . \quad (\text{A.2})$$

A solução é do tipo

$$\psi(t) = \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} . \quad (\text{A.3})$$

Para obter os coeficientes $a_n(t)$ que determinam a função de onda, substituímos (3) em (2) e considerando que $H_0 \psi_n = E_n \psi_n$ temos:

$$\sum_n a_n(t) [E_n + H'(t)] \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} = i\hbar \sum_n \left(\frac{\partial a_n(t)}{\partial t} - i \frac{E_n}{\hbar} a_n(t) \right) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} . \quad (\text{A.4})$$

Cancelando os termos em E_n temos:

$$\sum_n a_n(t) H'(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} = i\hbar \sum_n \left(\frac{da_n}{dt} \right) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} . \quad (\text{A.5})$$

Multiplicando os dois lados por $\psi_n^* e^{+iE_n t/\hbar}$, integrando sobre todo o volume e usando a condição de normalização e ortogonalidade das autofunções obtemos para os coeficientes da expansão

$$\frac{da_m}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \int \psi_m^* H'(t) \psi_n dV . \quad (\text{A.6})$$

Mas, a perturbação sendo produzida por um campo harmônico com frequência ω tem-se

$$H'(t) = H'(t)e^{-i\omega t}. \quad (\text{A.7})$$

A equação (A.6) fica:

$$\frac{da_m}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) H'_{mn} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}. \quad (\text{A.8})$$

onde

$$H'_{mn} = \int \psi_m^* H'(t) \psi_n$$

$$\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$$

Se $H' \ll H_0$, podemos expandir a_n em uma série de potências

$$a_n = a_n^0 + a_n^1 + a_n^2 + \dots,$$

Desta forma temos

$$a_m^0 = a_m^1 + a_m^2 + \dots = \frac{1}{i\hbar} \sum_n (a_n^0 + a_n^1 + a_n^2 + \dots) H'_{mn} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}. \quad (\text{A.9})$$

Igualando os termos de mesma ordem

$$a_m^0 = 0$$

$$a_m^1 = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^0 H'_{mn}(t) e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}$$

$$a_m^2 = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^1 H'_{mn}(t) e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}$$

$$\vdots$$

$$a_m^s = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^{(s-1)} H'_{mn}(t) e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}$$

A solução de ordem zero é obtida da primeira equação, $a_m^0 = \text{constante}$. Isto significa que se não houver perturbação, o sistema permanecerá no estado estacionário em que estiver sido colocado inicialmente. Supondo que ele esteja inicialmente no estado n temos

$$a_n^0 = 1$$

$$a_m^0 = 0, \quad m \neq n$$

A solução de primeira ordem é

$$a_m^1 = -\frac{i}{\hbar} H'_{mn}(t) e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}. \quad (\text{A.10})$$

Considerando que a excitação do sistema é ligada apenas em $t = 0$, i.e., $H' = 0$ para $t < 0$. A integração leva a

$$a_m^1(t) = \int_0^t \left(-\frac{i}{\hbar}\right) H'_{mn}(t') e^{i(\omega_{mn}-\omega)t'} dt' \quad (\text{A.11})$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \left[H'_{mn} \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right] \quad (\text{A.12})$$

Sendo $\psi_m \psi_m^*$ a densidade de probabilidade de encontrar o sistema no estado m , a probabilidade do sistema sofrer transição do estado n para o estado m é dada por

$$|a_m^1|^2 = \left[\frac{4|H'_{mn}|^2 \sin^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{mn}-\omega)t\right]}{\hbar^2(\omega_{mn}-\omega)^2} \right]. \quad (\text{A.13})$$

Como sabemos que a largura da linha de transição não é nula, vamos considerar que n e m são na realidade dois grupos de estados. Assim, a probabilidade de encontrar o sistema no grupo de estados m , é

$$|a_m^1|^2 = \frac{4}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} |H'_{mn}|^2 \frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{mn}-\omega)t\right]}{(\omega_{mn}-\omega)^2} D(\omega_{mn}) d\omega_{mn}. \quad (\text{A.14})$$

onde $D(\omega_{mn})$ é a densidade de estados associada aos dois grupos de estados m e n . Note que a função de ω_{mn} entre os colchetes tem valor $t^2/4$ para $\omega_{mn} = \omega$. Quando ω_{mn} se afasta de ω ela oscila com amplitude decrescente devido ao aumento do denominador. É fácil ver que a largura de linha dessa função em torno de $\omega_{mn} = \omega$ é da ordem de $2\pi/t$. Então, após um tempo t relativamente grande, a função entre colchetes tem largura pequena na região $\omega_{mn} \cong \omega$. Assim, a densidade de estados pode ser considerada aproximadamente constante $D(\omega_{mn} = \omega)$ nesta região, podendo ser retirada da integral. Usando a integral definida

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\left[\frac{xt}{2}\right]}{(x)^2} dx = \frac{\pi t}{2} \quad (\text{A.15})$$

Obtemos,

$$|a_m^1|^2 = \frac{2\pi |H'_{mn}|^2}{\hbar^2} D(\omega_{mn} = \omega) t \quad (\text{A.16})$$

Portanto a probabilidade por unidade de tempo do sistema passar do grupo de estados n para o grupo de estados m é dada em função de $|a_m^1|^2/t$, ou

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mn}|^2 D(E_m = E_n + \hbar\omega) \quad (\text{A.17})$$

Que é conhecida como **regra de ouro de Fermi**.

APÊNDICE B

Todos os produtos químicos sintetizados são, numa primeira etapa, caracterizados por RMN de próton e carbono para confirmação se o produto foi formado e se possui impurezas, e numa segunda etapa são caracterizados por FTIR. Para compostos poliméricos medidas de GPC² foram realizadas. Assim, neste apêndice serão descritos os modos e condições de operação e caracterizações químicas básicas realizadas.

Materiais e métodos utilizados na síntese

Todos os solventes usados são reagentes ACS. Diga-se, reagentes de alta qualidade que seguem as especificações da *American Chemical Society*. Entre eles, citamos os mais utilizados: THF, DCM, clorofórmio, tolueno, acetona, metanol, etanol e butanona. DMF, trietilamina e acetonitrila foram destilados com CaH₂ antes do uso. Os produtos químicos utilizados foram adquiridos comercialmente da Aldrich e usados sem purificações adicionais.

As medidas de RMN (¹H RMN e ¹³C RMN) foram realizadas em um aparelho Bruker AC-400 ou em um AC-250 MHz, e as medidas de infra vermelho (FTIR) foram realizadas em um Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer. As sínteses via microondas foram realizadas em um equipamento modelo CEM Discover™ Focussed Microwave e as medidas de GPC foram realizadas em um aparelho Waters 410 Differential Refractometer, Waters 510 pump.

Procedimentos de síntese

Tosilatos

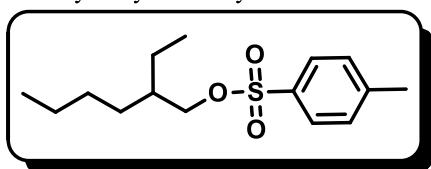
Alquil tosilato (TsOR)

²² GPC (Cromatografia de Permeação em Gel): Técnica para fracionamento de um polímero e sua distribuição de massa molecular. Consiste na separação molecular com base no tamanho efetivo das moléculas em solução, através da injeção dessa solução polimérica numa corrente contínua de solvente que passa através de colunas com pérolas porosas (no caso, poliestireno) de modo que as moléculas menores penetram mais nas partículas, permanecendo mais tempo na coluna do que as moléculas maiores.

Procedimento Geral: Em um balão tritubulado, sob atmosfera de Argônio, foram adicionados um álcool (1eq.), 4-dimetilaminopiridina (0,01eq.), cloreto de p-toluenossulfonila (1,1 eq.) e diclorometano. A mistura foi resfriada para 0°C e trietilamina (1.50 eq) foi adicionada gota a gota, de forma que a temperatura não ultrapassasse 15°C. Após a adição da trietilamina, o resfriamento foi retirado e a solução foi agitada em temperatura ambiente por mais 16 horas para completar a reação. A mistura foi, então, vertida sobre uma solução aquosa de ácido clorídrico 1M. A fase orgânica foi lavada em solução saturada aquosa de carbonato de sódio, seca com sulfato de magnésio anidro e filtrada. O solvente foi removido à pressão reduzida para obtenção do produto bruto.

1a (TsOEH)

2-ethylhexyl 4-methylbenzenesulfonate



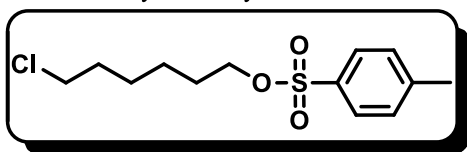
Chemical Formula: C₁₅H₂₄O₃S

Seguindo o procedimento geral, o álcool usado foi o etil-hexanol (130.2 g 1.0 mol) e o produto bruto obtido foi um óleo marrom (227,6g, 0.8 mol, 90%) (P.F: 20.0°C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.78 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H_{Ph}), 7.34 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H_{Ph}), 3.91 (dd, *J* = 5.6 Hz, *J* = 2.8 Hz, 2H, OCH₂), 2.44 (s, 3H, CH₃), 1.52 (hept., *J* = 6.0 Hz, 1H, CH), 1.32-1.09 (m, 8H, CH₂), 0.83 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.78 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H, CH₃) ppm.

1b (TsO6C)

6-chlorohexyl 4-methylbenzenesulfonate

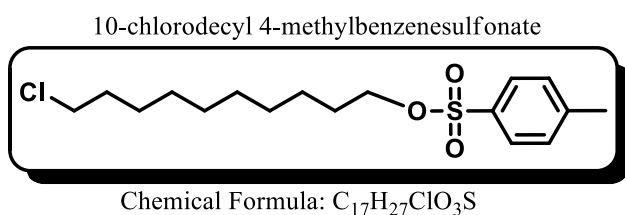


Chemical Formula: C₁₂H₁₆ClO₃S⁺

Seguindo o procedimento geral, o álcool usado foi o 6-cloro-1-hexanol (100 g, 0.73 mol) e o produto bruto obtido foi um óleo incolor (163 g, 0.56 mol, 77%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.79 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H_{Ph}), 7.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H_{Ph}), 4.03 (t, *J* = 6.4

Hz, 2H, OCH₂), 3.49 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, CH₂Cl), 2.45 (s, 3H, CH₃), 1.77-1.61 (m, 4H, CH₂), 1.28-1.44 (m, 4H, CH₂) ppm. Os resultados obtidos concordam com os dados relatados na literatura³.

³ Tomohiro, Takenori; Avval, Parviz Ahmadi; Okuno, Hiroaki. Convenient Synthesis of Large Tetraazamacrocycles Bearing Alkylene, Cyclophane and Crown Ether Type Skeletons. *Synthesis*, **1992**, 639-40.

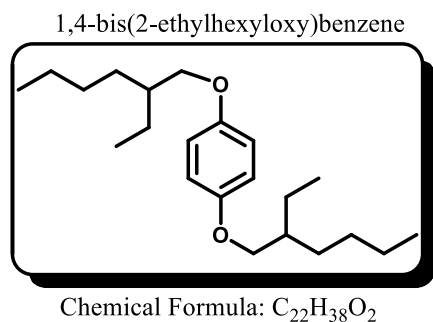
1c (TsOC10)

Seguindo o procedimento geral, o álcool usado foi o 10-cloro-1-decanol (5g, 0.025 mol) e o produto bruto obtido foi um óleo marrom (8,24 g, 0.0247 mol, 98,8%). ^1H

NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.79 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{Ph}), 7.34 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{Ph}), 4.01 (t, J = 6.5 Hz, 2H, OCH_2), 3.52 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2Cl), 2.45 (s, 3H, CH_3), 1.78-1.71 (m, 4H), 1.66-1.57 (m, 4H), 1.43-1.36 (m, 8H) ppm.

Síntese dos monômeros*Alcóxi-benzenos via Reação de Williamson*

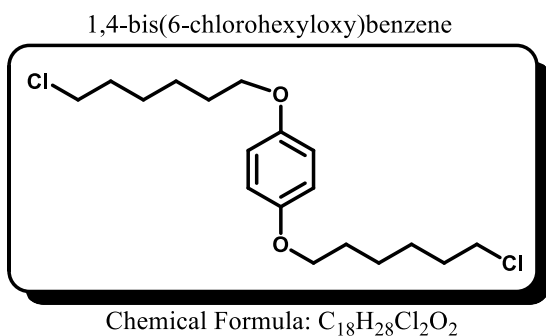
Procedimento Geral: À temperatura ambiente, em um balão tritubulado equipado com um condensador e um funil de adição, sob atmosfera de Argônio e agitação magnética, foram adicionados DMSO degaseificado, hidróxido de potássio (10 eq) e hidroquinona (1 eq). Após 2 horas, uma solução de tosilato (2.2 eq) em DMSO degaseificado foi adicionado gota a gota vagarosamente através do funil de adição. A solução foi agitada em temperatura ambiente por mais 24 horas para completar a reação. A fase orgânica foi extraída com éter, lavada cinco vezes com uma solução aquosa saturada de cloreto de sódio para eliminar impurezas e seca com sulfato de magnésio anidro. O solvente foi removido por roto-evaporação sob pressão reduzida e o produto bruto foi obtido.

2a

Seguindo o procedimento geral, à partir de 11.0 g do tosilato **1a** (0.10 mol), o produto bruto obtido foi um óleo marrom (32.8 g, 98.0 mmol, 98%). ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 6.82 (s, 4H, H_{Ph}), 3.78 (dd, J = 5.8, 1.2 Hz, 4H, OCH_2), 1.77-1.66 (m, 2H, CH), 1.61-1.22 (m, 16H, CH_2), 0.88-0.94 (m, 12H, CH_3) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 153.4 (C_{Ph-O}), 115.4 (CH_{Ph}), 71.3 (OCH_2), 39.5 (CH), 30.5 (CH_2), 29.1 (CH_2), 23.9 (CH_2), 23.1 (CH_2), 14.1 (CH_3), 11.1 (CH_3) ppm. IR (ATR, filme) ν : 3051

(w), 2957, 2925, 2856, 1717, 1587, 1506 (s), 1464, 1381, 1357, 1286, 1225 (s), 1122, 1106, 1037, 928, 821, 772, 744, 721, 638 cm^{-1} .

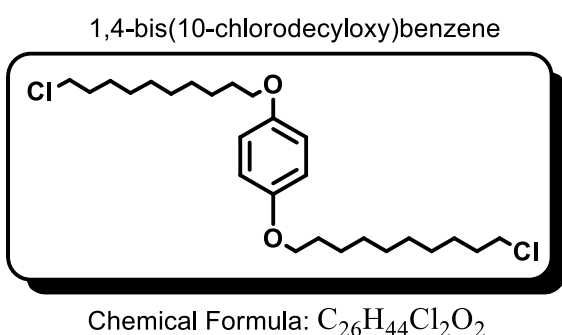
2b



Seguindo o procedimento geral, à partir de 10.0 g do tosilato **1b** (91mmol), o produto bruto obtido foi um sólido branco. Neste caso, o produto foi purificado por recristalização em etanol 78°C que forneceu 9.51 g de um pó branco (22.5 mmol, 30%).

Outra rota foi realizada para aumentar o baixo rendimento obtido. Desse modo, em um balão tritubulado de 2L equipado com um condensador e um funil de adição, sob atmosfera de Argônio e agitação magnética, foram adicionados acetonitrila desgaseificada (500mL), carbonato de potássio (5 eq) e hidroquinona (1 eq). Em seguida, o tosilato (2.2 eq) foi adicionado gota a gota vagorosamente do funil de adição e a reação permaneceu sob refluxo durante 16 horas. Tratamento e recristalização foram feitos seguindo o procedimento geral. O produto bruto obtido foi um sólido branco. (19.09 g, 45.0 mmol, 60%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 6.82 (s, 4H, H_{Ph}), 3.91 (t, J = 6.4, 4H, OCH_2), 3.55 (t, J = 6.7, 4H, CH_2Cl), 1.89-1.67 (m, 4H, CH_2), (m, 4H, CH_2) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 153.3, 115.5, 68.5, 45.2, 32.7, 29.4, 26.8, 25.6 ppm. IR (ATR, pó) ν : 2941, 2865, 2475, 2027, 1865, 1638, 1510, 1475, 1393, 1345, 1312, 1263, 1220, 1114, 1028, 1013, 998, 830 cm^{-1} .

2c



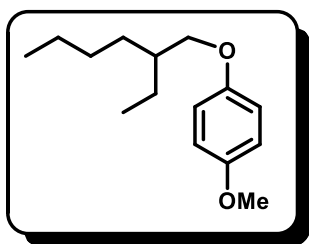
Seguindo o procedimento geral, à partir de 8,24 g do tosilato **1c** (28 mmol), foi obtido um sólido branco como produto bruto. O produto bruto foi dissolvido em etanol e aquecido à 78°C e a solução foi resfriada lentamente à temperatura ambiente para uma purificação completa. Foram obtidas 1,34 g de um pó

branco (2.5 mmol, 20%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 6.82 (s, 4H, H_{Ph}), 3.89 (t, J = 6.6

Hz, 4H, OCH₂), 3.53 (t, J = 6.8 Hz, 4H, CH₂Cl) 1,8-1,71 (m, 8H, CH₂), 1,43-1,3(m, 24H, CH₂) ppm.

2b'a

1-(2-ethylhexyloxy)-4-methoxybenzene



Chemical Formula: C₁₅H₂₄O₂

Seguindo o procedimento geral, à partir de 41,91 g do tosilato **1c** (161mmol), o produto bruto obtido foi um óleo marrom. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.84 (d, J = 1.0 Hz, 4H, H_{Ph}), 3.80 (dd, J = 5.8, 1.0 Hz, 2H, OCH₂), 3,77 (s, 3H, OCH₃), 1,67-1,72 (m, 1H, CH), 1,32-1,50 (m, 8H, CH₂), 0,89-0,94 (m, 6H, CH₃) ppm.

¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ = 153.4, 115.2, 115.4, 71.0, 55.5, 39.3, 30.3, 28.9, 23.7, 22.9, 13.9, 10.9 ppm. FTIR (ATR, pó) v: 2956(s), 2929(s), 2871(s), 2859(s), 2833(m), 1508(s), 1462(s), 1441(m), 1379(w), 1288(w), 1225(s), 1180(m), 1106(w), 1038(s), 823(s), 791(w), 772(w), 745(s), 714(w) cm⁻¹.

Alcóxi-benzenos via reação de Mitsunobu

Os produtos **2b'b** e **2b'c** foram sintetizados via reação de Mitsunobu porque eles falharam via reação de Williamson.

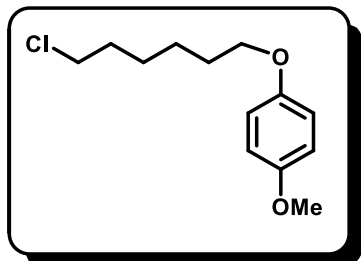
Procedimento Geral: Em um balão de fundo redondo seco, sob atmosfera de Argônio, um álcool (1 eq), 4-metóxifenol (1 eq) e trifenilfosfina (PPh₃) (1.1 eq) foram dissolvidos em tetraidrofurano seco (THF). Foi utilizado um banho com uma mistura de etanol e nitrogênio líquido para resfriar o meio reacional até -30°C e Azo dicarboxilato isopropílico (DIAD) (1.1 eq) foi adicionado gota a gota, vagarosamente, de modo que o meio reacional não ultrapassasse 15°C. O banho resfriador foi removido e a solução foi mantida sob agitação e atmosfera de Argônio por 24 horas à temperatura ambiente. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel. O produto foi novamente purificado por recristalização em metanol ou etanol.

2b'b

Seguindo o procedimento geral descrito, o álcool usado foi o 6-cloro-1-hexanol e, o produto purificado foi obtido após cromatografia em coluna com sílica gel utilizando

ciclohexano/diclorometano 50:50 como eluente. O produto foi novamente purificado por recristalização em etanol.

1-(6-chlorohexyloxy)-4-methoxybenzene

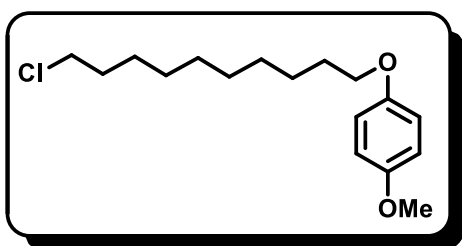


Chemical Formula: $C_{13}H_{19}ClO_2$

^1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 6.83 (s, 4H, H_{Ph}), 3.91 (t, J = 6.4 Hz, 2H, OCH_2), 3.77 (s, 3H, OCH_3), 3.55 (t, J = 6.7 Hz, 2H, CH_2Cl), 1.77-1.8 (m, 4H), 1.49-1.51 (m, 4H) ppm. FTIR (pó) v: 2938(s), 2911(m), 2867(s), 2837(m), 2478(w), 2058(w), 1999(w), 1870(w), 1747(w), 1510(s), 1466(s), 1450(m), 1440(m), 1394(m), 1348(w), 1311(w), 1292(s), 1261(m), 1239(s), 1227(s), 1177(m), 1112(m), 1058(w), 1034(s), 998(s), 945(w), 879(w), 826(s), 791(w), 739(s), 722(s) cm^{-1} .

2b'c

1-(10-chlorodecyloxy)-4-methoxybenzene



Chemical Formula: $C_{17}H_{27}ClO_2$

Seguindo o procedimento geral descrito, o álcool usado foi o 10-cloro-1-decanol e o produto purificado foi obtido após cromatografia em coluna com sílica gel utilizando ciclohexano/diclorometano 50:50 como eluente. O produto foi novamente purificado por recristalização em metanol. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 6.83 (s, 4H, H_{Ph}), 3.90 (t, J = 6.6 Hz, 2H, OCH_2), 3.77 (s, 3H, OCH_3), 3.53 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.73-1.76 (m, 4H), 1.2-1.4 (m, 14H, CH_2) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 153.7, 153.3, 115.4, 114.6, 68.6, 55.7, 45.1, 32.6, 29.43, 29.37, 29.34, 28.8, 26.8, 26.0 ppm. IR (ATR, pó) v: 2933(s), 2919(s), 2851(s), 1709(s), 1509(s), 1463(m), 1441(m), 1393(w), 1288(m), 1227(s), 1178(m), 1111(s), 1034(s), 1015(m), 942(w), 825(s), 741(s), 723(s) cm^{-1} .

Monômeros após bromação

Bromação

Procedimento Geral: O produto a ser bromado foi adicionado dentro de um balão contendo solvente (geralmente $CHCl_3$) e o Bromo (Br_2) foi cuidadosamente adicionado ao solvente dentro de um funil de adição conectado ao balão. Um sistema adicional (figura x) contendo NaOH 2M foi conectado ao balão para reduzir os gases de Bromo que pudessem escapar. A

mistura solvente/Bromo foi adicionada gota a gota ao meio reacional sob agitação magnética e à temperatura ambiente. A solução permaneceu sob agitação durante 24 horas. A solução foi, então, tratada com uma mistura de NaOH 2M/Na₂S₂O₅ 0,5M e gelo para reduzir o Bromo que não reagiu. A fase orgânica foi lavada com uma mistura de solvente (neste caso CHCl₃) e água e, posteriormente seca com MgSO₄. A solução foi submetida à filtração à vácuo e o produto final foi recuperado pela roto-evaporação do solvente sob pressão reduzida.

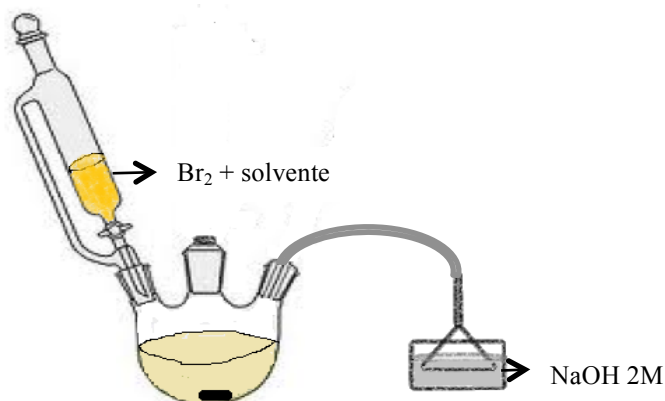
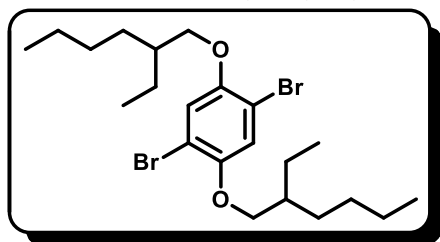


Figura B.1. Ilustração da montagem experimental utilizada para Bromação.

3a'a

1,4-dibromo-2,5-bis(2-ethylhexyloxy)benzene



Chemical Formula: C₂₂H₃₆Br₂O₂

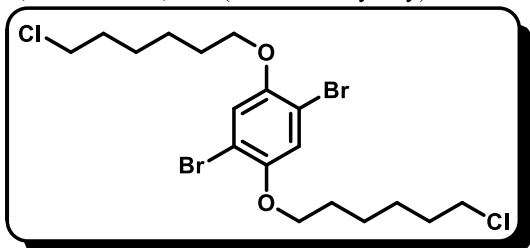
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.08 (s, 2H, H_{Ph}), 3.84 (d, J = 5.6 Hz, 4H, OCH₂), 1.70-1.80 (m, 2H, CH), 1.58-1.45 (m, 8H, CH₂), 1.40-1.32 (m, 8H, CH₂), 0.91-0.96 (m, 12H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 150.1 (C_{Ph}-O), 118.1 (CH_{Ph}), 111.0 (C_{Ph}-Br), 72.5 (OCH₂), 39.4 (CH), 30.4 (CH₂), 29.0 (CH₂), 23.6 (CH₂), 23.0 (CH₂), 14.1 (CH₃),

11.1 (CH₃) ppm. IR (ATR, pó) ν : 2961, 2925, 2856, 1733, 1492, 1456, 1383, 1357, 1296, 1264, 1209 (s), 1118, 1061, 1027, 1013, 972, 926, 849, 806, 784, 727 cm⁻¹.

3a'b

O produto bruto obtido foi um óleo amarronzado. Neste caso o produto bruto foi purificado por recristalização em etanol que forneceu um sólido cristalino branco como produto final.

1,4-dibromo-2,5-bis(6-chlorohexyloxy)benzene

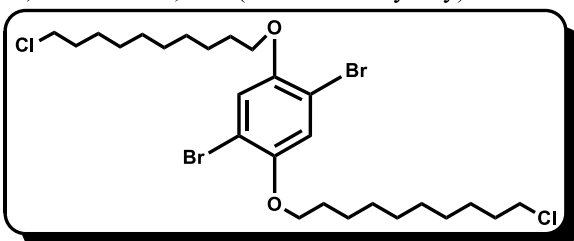
Chemical Formula: $C_{18}H_{26}Br_2Cl_2O_2$

Rendimento: 86%. ^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.08 (s, 2H, H_{Ph}), 3.96 (t, J = 6.3 Hz, 4H, $O-CH_2$), 3.56 (t, J = 6.7 Hz, 4H, CH_2Cl), 1.87-1.78 (m, 8H, CH_2), 1.57-1.48 (m, 8H, CH_2) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ = 150.1, 118.6, 111.3, 70.1, 45.2, 32.6, 29.1, 26.7, 25.5 ppm. IR (ATR, pó) ν : 2982, 2939, 2913 (w), 2865 (w),

2855 (w), 1495, 1465, 1396, 1361, 1308, 1258, 1209, 1068, 1058, 1026, 996, 856, 808, 732, 718, 637 cm^{-1} .

3a'c

1,4-dibromo-2,5-bis(10-chlorodecyloxy)benzene

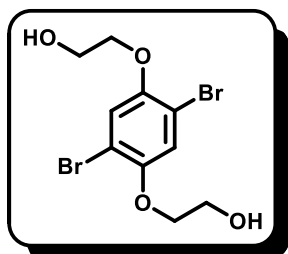
Chemical Formula: $C_{26}H_{42}Br_2Cl_2O_2$

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.08 (s, 2H), 3.95 (t, J = 6.5 Hz, 4H, OCH_2), 3.53 (t, J = 6.8 Hz, 4H, CH_2Cl), 1.73-1.83 (m, 8H, CH_2), 1.31-1.49 (m, 24H, CH_2) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ = 150.0, 118.4, 111.1, 70.3, 45.2, 32.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9, 26.9,

25.9 ppm. IR (ATR, pó) ν : 2990(w), 2935(s), 2921(s), 2849(s), 1495(s), 1459(s), 1402(s), 1359(s), 1318(w), 1289(w), 1273(m), 1213(s), 1163(w), 1069(s), 1036(s), 1008(s), 981(w), 855(s), 839(s), 807(s), 739(m), 728(s), 717(s), 634(w) cm^{-1} .

3a'd

2,2'-(2,5-dibromo-1,4-phenylene)bis(oxy)diethanol

Chemical Formula: $C_{10}H_{12}Br_2O_4$
Molecular Weight: 356,01

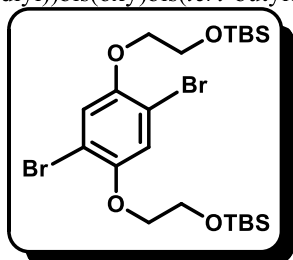
O produto bruto obtido foi um sólido branco que foi purificado após diluição em clorofórmio à 80°C, resfriamento a temperatura ambiente seguido de resfriamento em geladeira. Após filtração à vácuo um pó cristalino branco foi obtido como produto final. Rendimento: 86%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ = 7.29 (s, 2H, H_{Ph}), 4.05 (t, J = 4.8

Hz, 4H, OCH_2), 3.88 (t, J = 4.8 Hz, 4H, CH_2OH) ppm. ^{13}C NMR (CD_3OD , 101 MHz) δ = 151.8 ($C_{Ph}-O$), 120.3 ($C_{Ph}-H$), 112.4 ($C-Br$), 73.1 (CH_2), 61.6 (CH_2) ppm. IR (ATR, pó) ν :

1401(w), 1374(w), 1355(s), 1265(m), 1218(s), 1084(s), 1069(s), 1048(s), 927(s), 899(s), 851(s), 779(s), 723(m) cm^{-1} .

3a'e

(2,2'-(2,5-dibromo-1,4-phenylene)bis(oxy)bis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy)bis(*tert*-butyldimethylsilane)



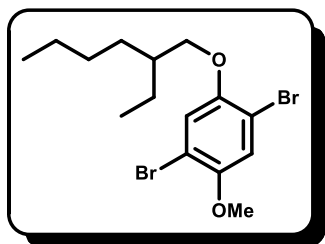
Chemical Formula: $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Si}_2$

Este composto foi obtido através da inserção do grupo protetor TBS ao composto **3a'd**. Para isto, foi utilizada a reação como segue: Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados o composto **3a'd** (20mmol, 1 eq), imidazol (54mmol, 2.7 eq) e cloreto de terc-butildimetilsilano (50mmol,

2.5 eq). Sob atmosfera de Argônio, o solvente DMF (20 mL) foi vagarosamente injetado com uma seringa. A solução viscosa resultante foi mantida sob agitação magnética, atmosfera de Argônio e à temperatura ambiente durante toda a noite. A mistura foi extraída com éter e a fase orgânica foi lavada três vezes com solução aquosa de carbonato de sódio, lavada uma vez com solução aquosa de cloreto de sódio e secada com sulfato de magnésio. Após roto-evaporação do solvente à pressão reduzida, o produto bruto obtido foi purificado através de cromatografia em coluna com ciclohexano/diclorometano (75:25) como eluente. Os solventes foram evaporados e um sólido branco foi obtido como produto final. Rendimento: 93% . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.32 (s, 2H, H_{Ph}), 4.15 (t, J = 4.9 Hz, 4H, OCH_2), 4.00 (t, J = 4.9 Hz, 4H, CH_2O), 0.89 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.07 (s, 12H, CH_3) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 150.2, 118.9, 111.0, 71.6, 61.9, 25.9, 18.3, 15.3 ppm.

3b'a

1,4-dibromo-2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene



Chemical Formula: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_2$

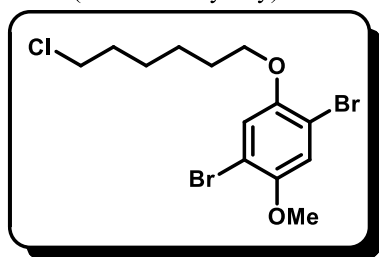
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.09 (d, J = 1.0 Hz, 2H, H_{Ph}), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.83 (d, J = 0.5 Hz, 2H, OCH_2), 1.7-1.79 (m, 1H, CH), 1.3-1.54 (m, 8H, CH_2), 0.9-0.95 (m, 6H, CH_3) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 150.5, 150.4, 118.4, 117.1, 111.4, 110.5, 72.6, 57.1, 39.6, 30.6, 29.2, 24.0, 14.2, 11.3 ppm. IR

(ATR, pó) ν : 2958(s), 2927(s), 2871(s), 2859(s), 1494(s), 1459(s), 1438(s), 1360(s), 1270(m),

1212(s), 1182(m), 1151(w), 1117(w), 1063(s), 1027(s), 848(s), 783(s), 756(s), 728(w), 690(w) cm^{-1} .

3b'b

1,4-dibromo-2-(6-chlorohexyloxy)-5-methoxybenzene



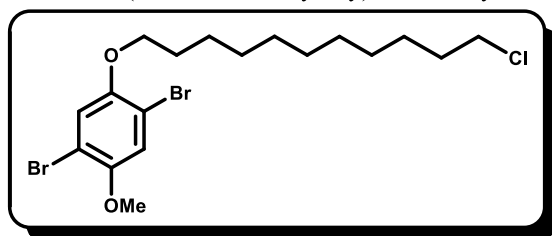
Chemical Formula: $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{ClO}_2$

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.09 (d, J = 0.8 Hz, 2H, H_{Ph}), 3.96 (t, J = 6.3 Hz, 2H, OCH_2), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.55 (t, J = 6.7 Hz, 2H, CH_2Cl), 1.78-1.85 (m, 4H, CH_2), 1.51-1.54 (m, 4H, CH_2) ppm.

IR (ATR, pó) ν : 2997(w), 2938(s), 2923(s), 2863(s), 2839(m), 1740(w), 1686(w), 1496(s), 1462(s), 1434(s), 1387(m), 1360(s), 1322(w), 1270(s), 1246(m), 1214(s), 1179(m), 1157(w), 1123(w), 1065(s), 1031(s), 1018(s), 986(s), 936(m), 892(w), 854(s), 820(s), 777(s), 740(w), 721(s), 631(w), 612(w) cm^{-1} .

3b'c

1,4-dibromo-2-(11-chloroundecyloxy)-5-methoxybenzene



Chemical Formula: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{ClO}_2$

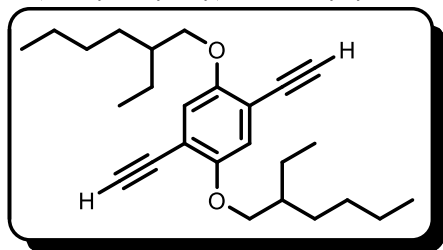
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.10 (s, 1H, H_{Ph}), 7.09 (s, 1H, H_{Ph}), 3.95 (t, J = 6.5 Hz, 2H, OCH_2), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.53 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2Cl), 1.7-1.81 (m, 4H), 1.38-1.47 (m, 12H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 150.2, 149.9,

118.3, 116.7, 111.0, 110.2, 70.1, 56.8, 45.0, 32.5, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9, 28.7, 26.7, 25.7 ppm. IR (ATR, pó) ν : 2990(w), 2920(s), 2851(s), 1772(w), 1738(w), 1690(w), 1680(w), 1494(s), 1471(m), 1463(s), 1439(s), 1402(m), 1360(s), 1316(w), 1289(w), 1272(m), 1210(s), 1185(m), 1107(w), 1067(s), 1041(m), 1031(s), 1008(s), 981(m), 918(w), 854(s), 842(m), 785(s), 739(w), 719(s) cm^{-1} .

3c

Este composto foi obtido pela desproteção do grupo protetor trimetilsilano (TMS) como esquematizado na figura 3.7 da seção 3.1.2 do capítulo de materiais e métodos. A reação foi realizada como segue: em um balão de duas bocas seco foi adicionado, sob atmosfera de

1,4-bis(2-ethylhexyloxy)-2,5-diethynylbenzene

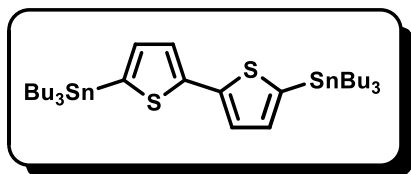
Chemical Formula: $C_{26}H_{38}O_2$

Argônio, o composto protegido (3.8 mmol, 1 eq) e o balão foi colocado em um banho de gelo para a adição gota a gota do TBAF (9.5 mmol, 2.5 eq) na temperatura de 0°C. Após atingir a temperatura ambiente, o meio reacional foi mantido sob agitação magnética por mais 30 minutos. A solução foi, então, dissolvida em éter, lavada com uma solução

aquosa saturada de cloreto de sódio e seca com sulfato de magnésio. O solvente foi roto-evaporado sob pressão reduzida e o produto resultante foi um óleo marrom. Este produto foi purificado por cromatografia flash usando ciclohexano /diclorometano 75:25 como eluente. O produto final obtido foi um óleo bege-claro. Rendimento: 95%. ^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ = 6.94 (s, 2H, H_{Ph}), 3.84 (d, J = 5.8 Hz, 4H, OCH_2), 3.31 (s, 2H, $H_{acetylenic}$), 1.69-1.79 (m, 2H, CH), 1.57-1.41 (m, 4H, CH_2), 1.39-1.23 (m, 12H, CH_2), 0.87-0.95 (m, 12H, CH_3) ppm.

Composto organoestanho

5,5'-bis(tributylstannyl)-2,2'-bithiophene

Chemical Formula: $C_{32}H_{58}S_2Sn_2$

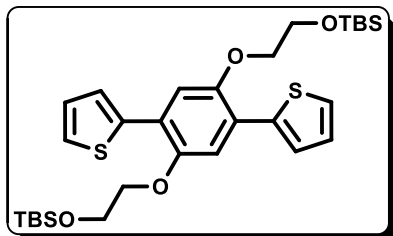
Em um balão tritubulado seco, sob atmosfera de Argônio, uma solução de 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofeno (30.12 mmol, 1 eq) em THF (200mL) foi resfriado até atingir a temperatura de -78°C. Em seguida, *n*-butil lítio (62.5 mmol, 2.08 eq) foi adicionado gota a gota e a

solução foi agitada à temperatura de -78°C durante 15 min. O banho resfriador foi removido e após atingir a temperatura ambiente o meio reacional permaneceu sob agitação por mais uma hora e um precipitado branco apareceu. Cloreto de tributilestanho (2.5 eq) foi adicionado à mistura e a solução (líquido verde) permaneceu sob agitação magnética, atmosfera de Argônio e à temperatura ambiente durante toda a noite. *n*-Hexano (2L) foi, então, adicionado sob agitação vigorosa e a solução resultante foi lavada com solução aquosa de bicarbonato de sódio (5%) e, em seguida, com água pura. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e o solvente foi roto-evaporado sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por destilação sob alto vácuo e foram obtidos 15.1 g (20.3 mmol) de um óleo claro. Rendimento: 67%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.29 (d, J = 3.3 Hz, 2H, H_{Th}), 7.05 (d, J = 3.4 Hz, 2H, H_{Th}), 1.65-1.50 (m, 12H, CH_2), 1.30-1.38 (m, 12H, CH_2), 1.19-1.04 (m, 12H, CH_2), 0.90 (t, J = 7.3 Hz, 18H, CH_3) ppm.

Oligômeros TBT

4a (TBT-11)

(2,2'-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1,4-phenylene)bis(oxy)bis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy)bis(*tert*-butyldimethylsilane)



Chemical Formula: $C_{30}H_{46}O_4S_2Si_2$

^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.59 (dd, J = 3.7, 1.1 Hz, 2H, H_{Th}), 7.32 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 2H, H_{Th}), 7.27 (s, 2H, H_{Ph}), 7.08 (dd, J = 5.1, 3.7 Hz, 2H, H_{Th}), 4.16 (t, J = 5.1 Hz, 4H, OCH_2), 4.04 (t, J = 5.6 Hz, 4H, CH_2O), 0.91 (s, 18H, CH_3), 0.10 (s, 12H, CH_3) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 149.4, 126.9, 125.7, 125.4, 123.3, 113.7, 71.0, 61.9, 25.9 ppm.

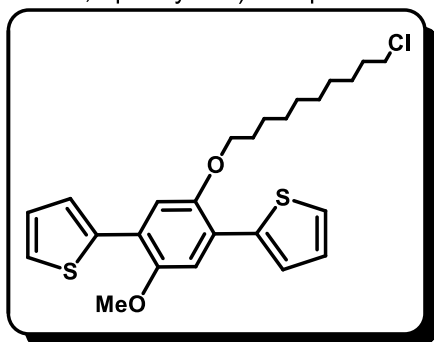
4b (TBT-19)

Este produto foi obtido via reação de Stille usando a química do microondas.

Procedimento Geral: Em um tubo de ensaio com tampa de rosca de 10 ml contendo uma pequena barra magnética foram adicionados, sob atmosfera de Argônio, 2-tributilestanho tiofeno (6.0 mmol, 3 eq), um derivado dibromo (2.0 mmol, 1 eq), uma quantidade catalítica de $Pd(PPh_3)_4$ (0.08 mmol, 0.04 eq) e THF seco. A reação foi processada em um aparelho microondas modelo CEM Discover™ Focussed Microwave, durante 15 minutos à 180°C sob agitação vigorosa. Após completar a reação, 100 ml de uma mistura de ciclohexano/diclorometano (80:20) foram adicionados a solução. Esta foi, em seguida, filtrada sobre uma mistura sólida de Sílica/ K_2CO_3 (90:10) para remover os resíduos de paládio e derivados estanhos. Após roto-evaporação do solvente à pressão reduzida, o produto bruto foi purificado por recristalização em etanol à 78°C e, após atingir a temperatura ambiente, resfriamento para 5°C. Um sólido cristalino amarelo foi obtido após filtração à vácuo com etanol gelado da solução resfriada.

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.55 (ddd, J = 10.4, 3.7, 1.1 Hz, 2H, H_{Th}), 7.36 (ddd, J = 5.1, 2.0, 1.1 Hz, 2H, H_{Th}), 7.28 (s, 1H, H_{Ph}), 7.25 (s, 1H, H_{Ph}), 7.11 (dd, J = 4.9, 3.9 Hz, 2H, H_{Th}), 4.09 (t, J = 6.5 Hz, 2H, OCH_2), 3.95 (s, 3H, OCH_3), 3.54 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2Cl), 1.87-1.94 (m, 2H), 1.74-1.81 (m, 2H), 1.32-1.57 (m, 12H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 149.7, 149.2, 139.1, 139.0, 126.8, 126.6, 125.7, 125.6, 125.3, 125.1, 122.9, 122.8, 112.9, 111.9, 69.6, 56.3, 45.1, 32.6, 29.38, 29.34, 29.2, 28.8, 28.7, 26.8, 26.1 ppm. IR (ATR, pó) ν :

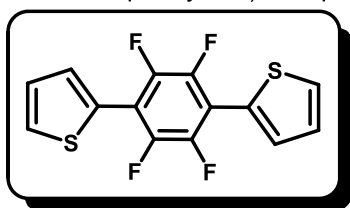
2,2'-(2-(10-chlorodecyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylene)dithiophene

Chemical Formula: $C_{25}H_{31}ClO_2S_2$

2997(w), 2941(s), 2924(s), 2871(m), 2847(s), 1533(s), 1490(s), 1473(m), 1460(s), 1448(m), 1430(s), 1391(s), 1357(s), 1340(w), 1329(w), 1317(w), 1285(s), 1245(w), 1213(s), 1075(m), 1064(s), 1035(s), 995(m), 879(w), 850(s), 838(s), 817(s), 793(m), 780(s), 741(m), 720(s), 706(s), 694(s), 683(s), 646(m), 542(w) cm^{-1} .

4c (TBT-21)

2,2'-(perfluoro-1,4-phenylene)dithiophene

Chemical Formula: $C_{14}H_6F_4S_2$

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.68 (d, J = 3.7 Hz, 1H, $H_{Th-\alpha}$), 7.57 (dd, J = 5.2, 1.1 Hz, 1H, $H_{Th-\gamma}$), 7.21 (dd, J = 4.5, 4.4 Hz, 2H, $H_{Th-\beta}$).

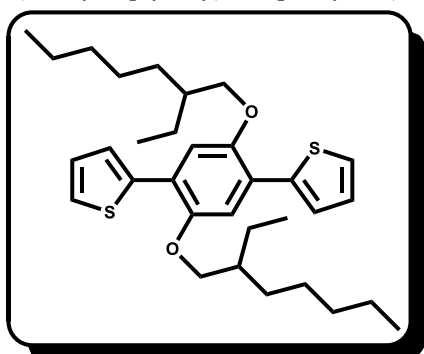
IR (ATR, pó) ν : 3107(w), 1816(w), 1748(w), 1677(w), 1544(w), 1531(w), 1470(s), 1416(m), 1390(w), 1377(w), 1348(s), 1296(w), 1276(w),

1220(s), 1096(w), 1072(w), 1057(w), 965(s), 912(w), 852(s), 838(s), 818(w), 759(s), 738(w), 714(s), 700(s), 630(w) cm^{-1} .

4d (TBT-42)

Seguindo o procedimento geral para reações em microondas, a reação foi processada usando 2.0 mmol do composto **4a** (derivado dibromo). O composto é um sólido verde amarelado. Rendimento: 50%.

2,2'-(2,5-bis(2-ethylheptyloxy)-1,4-phenylene)dithiophene

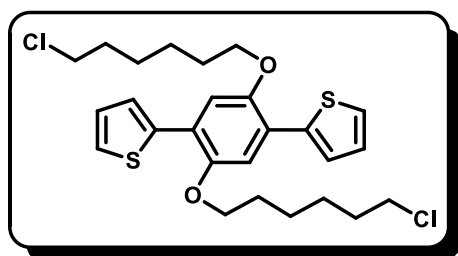
Chemical Formula: $C_{32}H_{46}O_2S_2$

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.55 (dd, J = 3.6, 0.8 Hz, 2H, $H_{Th-\alpha}$), 7.36 (dd, J = 5.06, 0.79 Hz, 2H, $H_{Th-\gamma}$), 7.28 (s, 2H, H_{Ph}), 7.11 (dd, J = 5.2, 3.8 Hz, 2H, $H_{Th-\beta}$), 4.00 (d, J = 5.5 Hz, 4H, OCH_2), 1.82-1.90 (m, 2H, CH), 1.71-1.41 (m, 4H, CH_2), 1.35 (dd, J = 8.7, 5.3

Hz, 16H, CH₂), 0.90-0.96 (m, 12H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 149.3 (C_{Ph}-O), 139.3 (C_{Th}), 126.6 (CH_{Th}), 125.6 (CH_{Th}), 125.2 (CH_{Th}), 122.8 (C_{Ph}), 112.7 (CH_{Ph}), 71.8 (OCH₂), 39.6 (CH), 30.6 (CH₂), 29.1 (CH₂), 24.0 (CH₂), 23.0 (CH₂), 14.1 (CH₃), 11.2 (CH₃) ppm. IR (ATR, pó) ν : 3072 (w), 2955, 2923, 2868, 1534, 1492, 1469, 1435, 1391, 1378, 1358, 1340, 1328, 1211 (s), 1076, 1062, 1037, 1028, 843, 826, 778, 730, 689, 675 (s), 557, 492 cm⁻¹.

4e (TBT-23)

2,2'-(2,5-bis(6-chlorohexyloxy)-1,4-phenylene)dithiophene



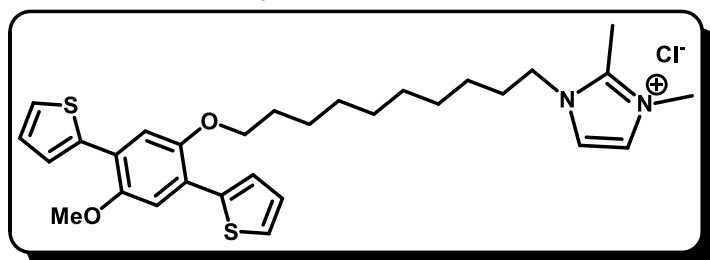
Chemical Formula: C₂₆H₃₂Cl₂O₂S₂

À partir de 2.0 mmol de **4b**. Sólido amarelado. Rendimento:45%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.52 (dd, J = 3.7, 1.1 Hz, 2H, H_{Th- α}), 7.35 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 2H, H_{Th- γ}), 7.25 (s, 2H, H_{Ph}), 7.10 (dd, J = 5.1, 3.7 Hz, 2H, H_{Th- β}), 4.09 (t, J = 6.4 Hz, 4H, OCH₂), 3.55 (t, J = 6.7 Hz,

4H, CH₂Cl), 1.97-1.87 (m, 4H, CH₂), 1.87-1.78 (m, 8H, CH₂), 1.55 (m, 4H, CH₂) ppm. ¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ = 149.1, 139.1, 126.7, 125.8, 125.2, 123.0, 112.8, 69.4, 45.0, 32.5, 29.2, 26.6, 25.6 ppm. IR (ATR, pó) ν : 3070 (w), 2940, 2865, 1798 (w), 1535, 1491, 1471, 1430, 1392, 1359, 1286, 1240 (w), 1214, 1079 (w), 1065, 1040, 1020, 994, 945, 851, 822, 799, 734, 696, 685, 644 cm⁻¹.

4f (TBT-25)

1-(10-(4-methoxy-2,5-di(thiophen-2-yl)phenoxy)decyl)-2,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium chloride



Chemical Formula: C₃₀H₃₉ClN₂O₂S₂

Em um balão redondo de duas bocas foram adicionados o composto **4b** (2 mmol, 1 eq) e 1,2-dimetil imidazol (20 mmol, 10 eq) que foi usado como reagente e solvente. A mistura foi agitada durante 48 horas à 100°C. Éter foi, então, adicionado ao meio reacional

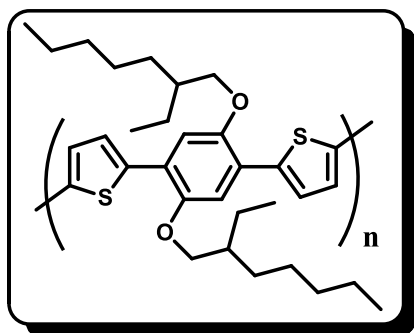
e a solução foi agitada por mais 12 horas. Esta solução foi filtrada em um conjunto de filtração composto de um funil de vidro conectado por uma pinça anodizada a uma base de

vidro com membrana de porcelana e com um papel filtro sanduichado entre eles. Este conjunto conectado a um kitassato promoveu a filtração do material. A solução filtrada foi centrifugada, diluída em éter novamente e sonicada por 15 minutos. Após uma segunda filtração o solvente foi evaporado sob pressão reduzida e um sólido branco foi obtido como produto final. Rendimento: 78.6%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ = 7.58 (ddd, J = 12.9, 3.7, 1.1 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Th-}\alpha}$), 7.44 (dd, J = 9.8, 2.1 Hz, 2H, H_{Imid}), 7.39 (d, J = 5.1 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Th-}\gamma}$), 7.32 (d, J = 19.4 Hz, 2H, H_{Ph}), 7.08 (ddd, J = 5.4, 3.7, 1.8 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Th-}\beta}$), 4.08 (d, J = 2.5 Hz, 2H, CH_2O), 4.07 (t, J = 9.3 Hz, 2H, NCH_2), 3.92 (s, 3H, OCH_3), 3.77 (s, 3H, NCH_3), 2.56 (s, 3H, CH_3), 1.89-1.82 (m, 2H, CH_2), 1.79-1.72 (m, 2H, CH_2), 1.57-1.5 (m, 2H, CH_2), 1.39-1.32 (m, 10H, CH_2) ppm. ^{13}C RMN (101 MHz, CD_3OD) δ = 151.1, 150.6, 140.16, 140.11, 127.8, 127.6, 126.87, 126.83, 126.4, 126.3, 124.27, 124.21, 123.6, 122.1, 113.6, 112.9, 97.4, 70.7 (CH_2O), 56.8 (CH_3O), 47.6 (CH_2N), 35.3 (CH_3N), 30.8, 30.5, 30.4, 30.38, 30.32, 30.1, 27.3 (2C), 9.4 (CH_3) ppm. IR (ATR, pó) ν : 3380, 3133, 3099, 3068, 2920, 2850, 1533, 1489, 1464, 1391, 1281, 1211, 1065, 1031, 853, 839, 818, 778, 698, 669 cm^{-1} .

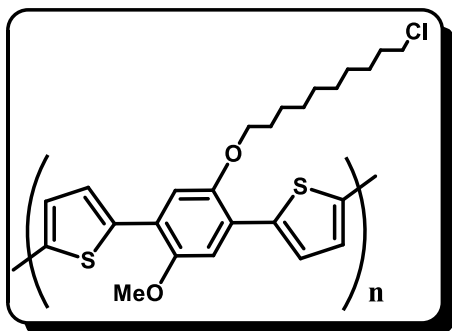
Principais polímeros sintetizados via Reação de Stille

Procedimento Geral: Um derivado dibromo (1 eq) foi dissolvido em THF sob atmosfera de Argônio e $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.015 eq) foi adicionado ao meio reacional. Em seguida, 5,5'-Bis(tri-*n*-butylstannyl)-2,2'-bithiophene (1 eq) foi dissolvido em DMF seco e também adicionado ao meio reacional. Esta mistura foi agitada à 80°C por 3 dias sob refluxo e protegida da luz. O polímero obtido foi purificado por precipitação em metanol e descanso de 48 horas ao abrigo da luz. O solvente foi removido por centrifugação e o produto foi seco sob vácuo.

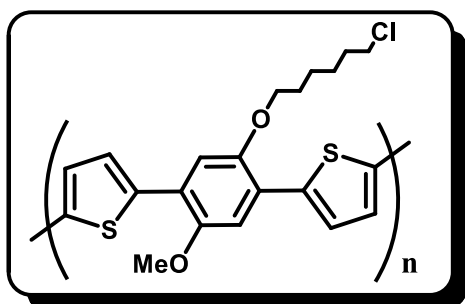
5a (PTBT-48)



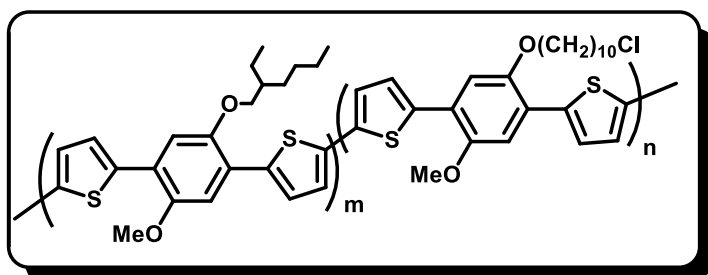
Seguindo o procedimento geral, à partir de 1 mmol do derivado dibromo **3a'a**, três frações do polímero foram obtidas após separação por GPC preparativa seguida por GPC. A última fração foi purificada por precipitação em pentano. O produto foi obtido após roto-evaporação dos solventes sob pressão reduzida. GPC data: M_n = 14,106, M_w = 21,880, PDI = 1.5, DP_n = 76.3.

5b (PTBT-55)

Seguindo o procedimento geral, à partir de 1 mmol do derivado dibromo **3b'**c o polímero foi obtido após purificação em pentano. O polímero obtido foi muito curto de modo que os dados quantitativos de GPC não são possíveis de serem obtidos.

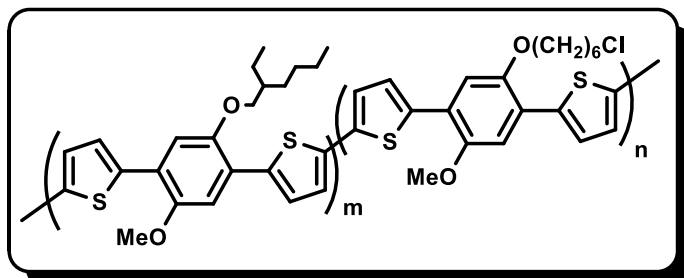
5c (PTBT-65)

Seguindo o procedimento geral, à partir de 2,5 mmol do derivado dibromo **3b'**b o polímero foi obtido após precipitação em éter (2 vezes) para uma purificação completa.

5d (PTBT-46)

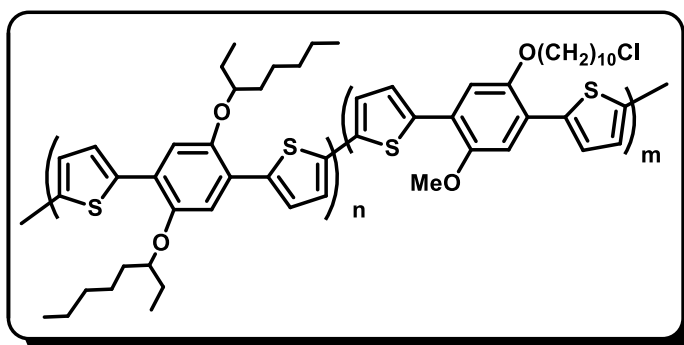
Seguindo o procedimento geral, à partir dos derivados dibromos **3b'**c (0,5 eq) e **3b'**a (0,5 eq.), três frações do polímero foram obtidas após GPC preparativa seguida de GPC. A reprecipitação em pentano

foi usada para uma purificação completa. Dados de GPC: $M_n = 14,931$, $M_w = 20,849$, $PDI = 1.39$, $DP_n = 103$ (Fração 1).

5e (PTBT-72)

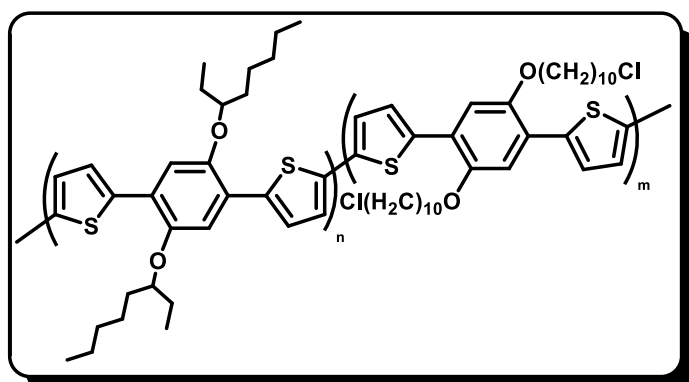
$\text{Mn} = 3,634$, $\text{Mw} = 6,690$, $\text{PDI} = 1.8$, $\text{DP} = 26.2$.

Seguindo o procedimento geral, à partir dos derivados dibromos (**3b'a** (0,5 eq) e **3b'b** (0,5 eq.)), o polímero foi obtido. A reprecipitação em éter foi utilizada para uma purificação completa. Dados de GPC: Mn

5f (PTBT-52)

dados quantitativos de GPC não são possíveis.

Seguindo o procedimento geral, à partir dos derivados dibromos **3a'a** (0,5 eq) e **3b'c** (0,5 eq.), O polímero foi obtido. Esta reação foi realizada duas vezes e foi verificado que o polímero é muito curto como verificado por GPC. Desse modo,

5g (PTBT-53)

Seguindo o procedimento geral, à partir dos derivados dibromos **3b'a** (0,5 eq) e **3a'c** (0,5 eq.), o polímero foi obtido.

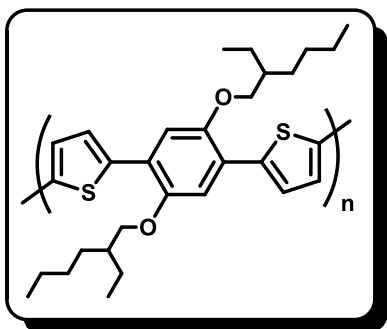
TBTs halogenados (6a – 6f)

A série de produtos que vai do 6a ao 6f são resultados da halogenação simples dos monômeros tipo TBT e estão dispostos na Tabela 5.

Principais polímeros sintetizados via reação de Kumada

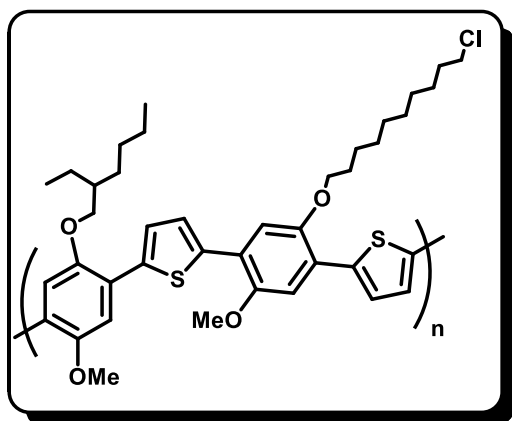
Procedimento Geral: Um composto halogenado (1eq.) foi dissolvido em THF seco sob atmosfera de Argônio e agitação magnética, e MeMgBr (2 eq) foi adicionado em seguida. Após 30 minutos Ni(dpp)Cl₂ (0.01 eq.) e outro composto halogenado (1eq.) foram adicionados ao meio reacional. A mistura foi agitada durante 24 horas à 66°C. O polímero obtido foi purificado por precipitação em metanol seguido de repouso por 48 horas ao abrigo da luz. O solvente foi removido por centrifugação e o produto final foi seco sob vácuo.

7a (PTBT-56)

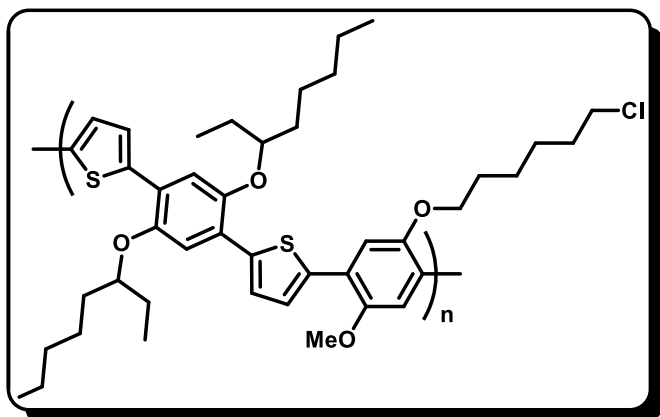


Seguindo o procedimento geral, à partir de 1 mmol dos compostos **6d** e **6e** o polímero foi obtido. A GPC do produto bruto mostrou a presença de vários picos e a GPC preparativa foi necessária para separação.

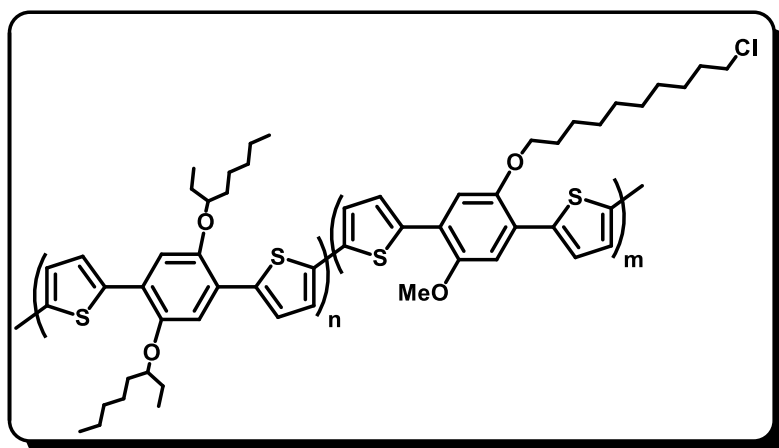
7b (PTB-71)



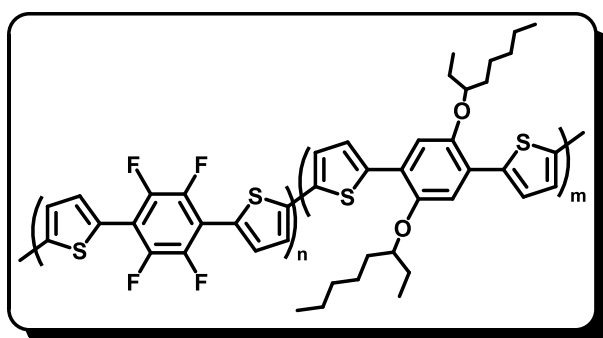
Seguindo o procedimento geral, à partir de 0.7 mmol dos compostos **6a** e **3b'a** o polímero foi obtido. Dados de GPC: Mn = 2,363, Mw = 2,738, PDI = 1.1, DP = 11.0 .

7c (PTB-70)

Seguindo o procedimento geral, à partir de 2.5 mmol dos compostos **6d** e **3b'** o polímero foi obtido. Dados de GPC: $M_n = 2,571$, $M_w = 3,052$, $PDI = 1.1$, $DP = 13.8$.

7d (PTBT-60)

Seguindo o procedimento geral, à partir de 1.4 mmol dos compostos **6d** e **6a** o polímero foi obtido. Dados de GPC: $M_n = 9,960$, $M_w = 11,977$, $PDI = 1.2$, $DP = 10.0$.

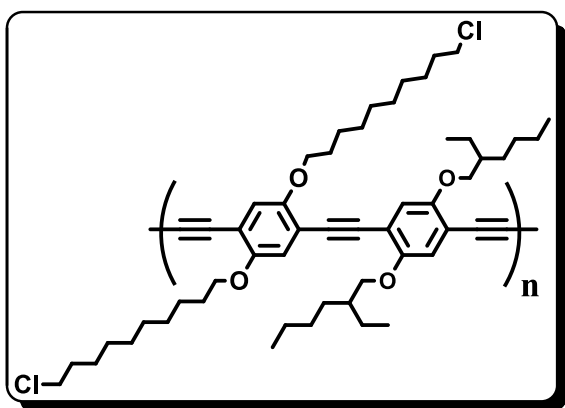
7e (PTBT-59)

Seguindo o procedimento geral, à partir 0.6 mmol dos compostos **6d** e **6b** o polímero foi obtido. Dados de GPC: $M_n = 13,736$, $M_w = 41,181$, $PDI = 2.99$, $DP = 16.4$.

Polímeros sintetizados via reação de Sonogashira

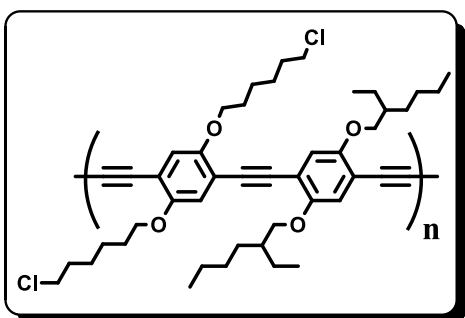
Procedimento Geral: Em um balão tritubulado, sob atmosfera de Argônio, os derivados dibromos, CuI (0.04 eq.) e Pd(PPh₃)₄ (0.04 eq) foram dissolvidos numa mistura de tolueno seco e DIPA (2:1). A solução foi agitada por 4 dias à 80°C e ao abrigo da luz. O polímero obtido foi purificado por precipitação em metanol seguido de repouso por 4 dias. O solvente foi removido por centrifugação e o produto final foi seco sob vácuo.

8a (PPE-17)



Seguindo o procedimento geral, à partir do derivado dibromo **3a'c** (0.6 mmol, 1 eq), e o composto **3c**. Dados de GPC: Mn = 14,500, Mw = 31,800, PDI = 2.19, DP_n = 35.

8b (PPE-31)



Seguindo o procedimento geral, à partir do derivado dibromo **3a'b** (0.6 mmol, 1 eq), e o composto **3c**. Dados de GPC: Mn = 14.000, Mw = 19.000, PDI = 1,37, DP_n = 24

Principais polieletrólitos sintetizados

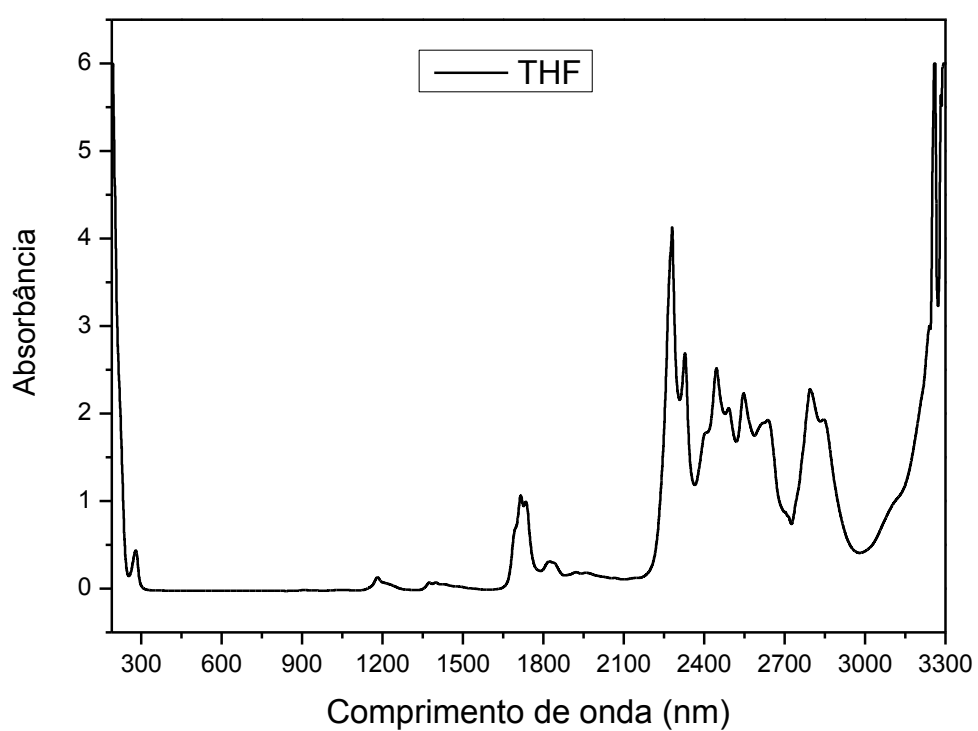
Cc1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)Oc4ccc(cc4)Oc5ccc(cc5)Oc6ccc(cc6)Oc7ccc(cc7)Oc8ccc(cc8)Oc9ccc(cc9)Oc10ccc(cc10)Oc11ccc(cc11)Oc12ccc(cc12)Oc13ccc(cc13)Oc14ccc(cc14)Oc15ccc(cc15)Oc16ccc(cc16)Oc17ccc(cc17)Oc18ccc(cc18)Oc19ccc(cc19)Oc20ccc(cc20)Oc21ccc(cc21)Oc22ccc(cc22)Oc23ccc(cc23)Oc24ccc(cc24)Oc25ccc(cc25)Oc26ccc(cc26)Oc27ccc(cc27)Oc28ccc(cc28)Oc29ccc(cc29)Oc30ccc(cc30)Oc31ccc(cc31)Oc32ccc(cc32)Oc33ccc(cc33)Oc34ccc(cc34)Oc35ccc(cc35)Oc36ccc(cc36)Oc37ccc(cc37)Oc38ccc(cc38)Oc39ccc(cc39)Oc40ccc(cc40)Oc41ccc(cc41)Oc42ccc(cc42)Oc43ccc(cc43)Oc44ccc(cc44)Oc45ccc(cc45)Oc46ccc(cc46)Oc47ccc(cc47)Oc48ccc(cc48)Oc49ccc(cc49)Oc50ccc(cc50)Oc51ccc(cc51)Oc52ccc(cc52)Oc53ccc(cc53)Oc54ccc(cc54)Oc55ccc(cc55)Oc56ccc(cc56)Oc57ccc(cc57)Oc58ccc(cc58)Oc59ccc(cc59)Oc60ccc(cc60)Oc61ccc(cc61)Oc62ccc(cc62)Oc63ccc(cc63)Oc64ccc(cc64)Oc65ccc(cc65)Oc66ccc(cc66)Oc67ccc(cc67)Oc68ccc(cc68)Oc69ccc(cc69)Oc70ccc(cc70)Oc71ccc(cc71)Oc72ccc(cc72)Oc73ccc(cc73)Oc74ccc(cc74)Oc75ccc(cc75)Oc76ccc(cc76)Oc77ccc(cc77)Oc78ccc(cc78)Oc79ccc(cc79)Oc80ccc(cc80)Oc81ccc(cc81)Oc82ccc(cc82)Oc83ccc(cc83)Oc84ccc(cc84)Oc85ccc(cc85)Oc86ccc(cc86)Oc87ccc(cc87)Oc88ccc(cc88)Oc89ccc(cc89)Oc90ccc(cc90)Oc91ccc(cc91)Oc92ccc(cc92)Oc93ccc(cc93)Oc94ccc(cc94)Oc95ccc(cc95)Oc96ccc(cc96)Oc97ccc(cc97)Oc98ccc(cc98)Oc99ccc(cc99)Oc100ccc(cc100)Oc101ccc(cc101)Oc102ccc(cc102)Oc103ccc(cc103)Oc104ccc(cc104)Oc105ccc(cc105)Oc106ccc(cc106)Oc107ccc(cc107)Oc108ccc(cc108)Oc109ccc(cc109)Oc110ccc(cc110)Oc111ccc(cc111)Oc112ccc(cc112)Oc113ccc(cc113)Oc114ccc(cc114)Oc115ccc(cc115)Oc116ccc(cc116)Oc117ccc(cc117)Oc118ccc(cc118)Oc119ccc(cc119)Oc120ccc(cc120)Oc121ccc(cc121)Oc122ccc(cc122)Oc123ccc(cc123)Oc124ccc(cc124)Oc125ccc(cc125)Oc126ccc(cc126)Oc127ccc(cc127)Oc128ccc(cc128)Oc129ccc(cc129)Oc130ccc(cc130)Oc131ccc(cc131)Oc132ccc(cc132)Oc133ccc(cc133)Oc134ccc(cc134)Oc135ccc(cc135)Oc136ccc(cc136)Oc137ccc(cc137)Oc138ccc(cc138)Oc139ccc(cc139)Oc140ccc(cc140)Oc141ccc(cc141)Oc142ccc(cc142)Oc143ccc(cc143)Oc144ccc(cc144)Oc145ccc(cc145)Oc146ccc(cc146)Oc147ccc(cc147)Oc148ccc(cc148)Oc149ccc(cc149)Oc150ccc(cc150)Oc151ccc(cc151)Oc152ccc(cc152)Oc153ccc(cc153)Oc154ccc(cc154)Oc155ccc(cc155)Oc156ccc(cc156)Oc157ccc(cc157)Oc158ccc(cc158)Oc159ccc(cc159)Oc160ccc(cc160)Oc161ccc(cc161)Oc162ccc(cc162)Oc163ccc(cc163)Oc164ccc(cc164)Oc165ccc(cc165)Oc166ccc(cc166)Oc167ccc(cc167)Oc168ccc(cc168)Oc169ccc(cc169)Oc170ccc(cc170)Oc171ccc(cc171)Oc172ccc(cc172)Oc173ccc(cc173)Oc174ccc(cc174)Oc175ccc(cc175)Oc176ccc(cc176)Oc177ccc(cc177)Oc178ccc(cc178)Oc179ccc(cc179)Oc180ccc(cc180)Oc181ccc(cc181)Oc182ccc(cc182)Oc183ccc(cc183)Oc184ccc(cc184)Oc185ccc(cc185)Oc186ccc(cc186)Oc187ccc(cc187)Oc188ccc(cc188)Oc189ccc(cc189)Oc190ccc(cc190)Oc191ccc(cc191)Oc192ccc(cc192)Oc193ccc(cc193)Oc194ccc(cc194)Oc195ccc(cc195)Oc196ccc(cc196)Oc197ccc(cc197)Oc198ccc(cc198)Oc199ccc(cc199)Oc200ccc(cc200)Oc201ccc(cc201)Oc202ccc(cc202)Oc203ccc(cc203)Oc204ccc(cc204)Oc205ccc(cc205)Oc206ccc(cc206)Oc207ccc(cc207)Oc208ccc(cc208)Oc209ccc(cc209)Oc210ccc(cc210)Oc211ccc(cc211)Oc212ccc(cc212)Oc213ccc(cc213)Oc214ccc(cc214)Oc215ccc(cc215)Oc216ccc(cc216)Oc217ccc(cc217)Oc218ccc(cc218)Oc219ccc(cc219)Oc220ccc(cc220)Oc221ccc(cc221)Oc222ccc(cc222)Oc223ccc(cc223)Oc224ccc(cc224)Oc225ccc(cc225)Oc226ccc(cc226)Oc227ccc(cc227)Oc228ccc(cc228)Oc229ccc(cc229)Oc230ccc(cc230)Oc231ccc(cc231)Oc232ccc(cc232)Oc233ccc(cc233)Oc234ccc(cc234)Oc235ccc(cc235)Oc236ccc(cc236)Oc237ccc(cc237)Oc238ccc(cc238)Oc239ccc(cc239)Oc240ccc(cc240)Oc241ccc(cc241)Oc242ccc(cc242)Oc243ccc(cc243)Oc244ccc(cc244)Oc245ccc(cc245)Oc246ccc(cc246)Oc247ccc(cc247)Oc248ccc(cc248)Oc249ccc(cc249)Oc250ccc(cc250)Oc251ccc(cc251)Oc252ccc(cc252)Oc253ccc(cc253)Oc254ccc(cc254)Oc255ccc(cc255)Oc256ccc(cc256)Oc257ccc(cc257)Oc258ccc(cc258)Oc259ccc(cc259)Oc260ccc(cc260)Oc261ccc(cc261)Oc262ccc(cc262)Oc263ccc(cc263)Oc264ccc(cc264)Oc265ccc(cc265)Oc266ccc(cc266)Oc267ccc(cc267)Oc268ccc(cc268)Oc269ccc(cc269)Oc270ccc(cc270)Oc271ccc(cc271)Oc272ccc(cc272)Oc273ccc(cc273)Oc274ccc(cc274)Oc275ccc(cc275)Oc276ccc(cc276)Oc277ccc(cc277)Oc278ccc(cc278)Oc279ccc(cc279)Oc280ccc(cc280)Oc281ccc(cc281)Oc282ccc(cc282)Oc283ccc(cc283)Oc284ccc(cc284)Oc285ccc(cc285)Oc286ccc(cc286)Oc287ccc(cc287)Oc288ccc(cc288)Oc289ccc(cc289)Oc290ccc(cc290)Oc291ccc(cc291)Oc292ccc(cc292)Oc293ccc(cc293)Oc294ccc(cc294)Oc295ccc(cc295)Oc296ccc(cc296)Oc297ccc(cc297)Oc298ccc(cc298)Oc299ccc(cc299)Oc300ccc(cc300)Oc301ccc(cc301)Oc302ccc(cc302)Oc303ccc(cc303)Oc304ccc(cc304)Oc305ccc(cc305)Oc306ccc(cc306)Oc307ccc(cc307)Oc308ccc(cc308)Oc309ccc(cc309)Oc310ccc(cc310)Oc311ccc(cc311)Oc312ccc(cc312)Oc313ccc(cc313)Oc314ccc(cc314)Oc315ccc(cc315)Oc316ccc(cc316)Oc317ccc(cc317)Oc318ccc(cc318)Oc319ccc(cc319)Oc320ccc(cc320)Oc321ccc(cc321)Oc322ccc(cc322)Oc323ccc(cc323)Oc324ccc(cc324)Oc325ccc(cc325)Oc326ccc(cc326)Oc327ccc(cc327)Oc328ccc(cc328)Oc329ccc(cc329)Oc330ccc(cc330)Oc331ccc(cc331)Oc332ccc(cc332)Oc333ccc(cc333)Oc334ccc(cc334)Oc335ccc(cc335)Oc336ccc(cc336)Oc337ccc(cc337)Oc338ccc(cc338)Oc339ccc(cc339)Oc340ccc(cc340)Oc341ccc(cc341)Oc342ccc(cc342)Oc343ccc(cc343)Oc344ccc(cc344)Oc345ccc(cc345)Oc346ccc(cc346)Oc347ccc(cc347)Oc348ccc(cc348)Oc349ccc(cc349)Oc350ccc(cc350)Oc351ccc(cc351)Oc352ccc(cc352)Oc353ccc(cc353)Oc354ccc(cc354)Oc355ccc(cc355)Oc356ccc(cc356)Oc357ccc(cc357)Oc358ccc(cc358)Oc359ccc(cc359)Oc360ccc(cc360)Oc361ccc(cc361)Oc362ccc(cc362)Oc363ccc(cc363)Oc364ccc(cc364)Oc365ccc(cc365)Oc366ccc(cc366)Oc367ccc(cc367)Oc368ccc(cc368)Oc369ccc(cc369)Oc370ccc(cc370)Oc371ccc(cc371)Oc372ccc(cc372)Oc373ccc(cc373)Oc374ccc(cc374)Oc375ccc(cc375)Oc376ccc(cc376)Oc377ccc(cc377)Oc378ccc(cc378)Oc379ccc(cc379)Oc380ccc(cc380)Oc381ccc(cc381)Oc382ccc(cc382)Oc383ccc(cc383)Oc384ccc(cc384)Oc385ccc(cc385)Oc386ccc(cc386)Oc387ccc(cc387)Oc388ccc(cc388)Oc389ccc(cc389)Oc390ccc(cc390)Oc391ccc(cc391)Oc392ccc(cc392)Oc393ccc(cc393)Oc394ccc(cc394)Oc395ccc(cc395)Oc396ccc(cc396)Oc397ccc(cc397)Oc398ccc(cc398)Oc399ccc(cc399)Oc400ccc(cc400)Oc401ccc(cc401)Oc402ccc(cc402)Oc403ccc(cc403)Oc404ccc(cc404)Oc405ccc(cc405)Oc406ccc(cc406)Oc407ccc(cc407)Oc408ccc(cc408)Oc409ccc(cc409)Oc410ccc(cc410)Oc411ccc(cc411)Oc412ccc(cc412)Oc413ccc(cc413)Oc414ccc(cc414)Oc415ccc(cc415)Oc416ccc(cc416)Oc417ccc(cc417)Oc418ccc(cc418)Oc419ccc(cc419)Oc420ccc(cc420)Oc421ccc(cc421)Oc422ccc(cc422)Oc423ccc(cc423)Oc424ccc(cc424)Oc425ccc(cc425)Oc426ccc(cc426)Oc427ccc(cc427)Oc428ccc(cc428)Oc429ccc(cc429)Oc430ccc(cc430)Oc431ccc(cc431

precipitado duas vezes no éter para purificação completa. O solvente foi removido por centrifugação e o produto final foi seco sob vácuo.

8 ANEXOS

ANEXO A

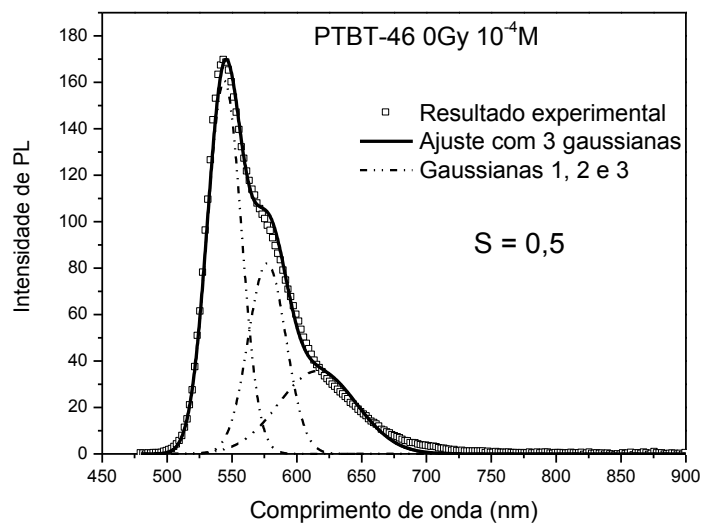
ESPECTRO DE AO DO SOLVENTE THF NO INTERVALO DE 190nm- 3300nm



ANEXO B

Cálculo de Huang-Rhys

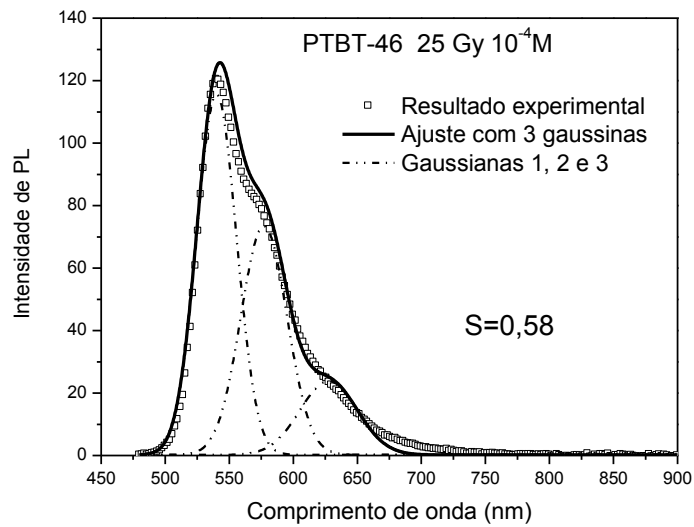
PTBT-46 10⁻⁴M



Data: Data5_B
Model: Gauss
Equation: $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$
Weighting:
y No weighting

Chi²/DoF = 7.27017
R² = 0.9964

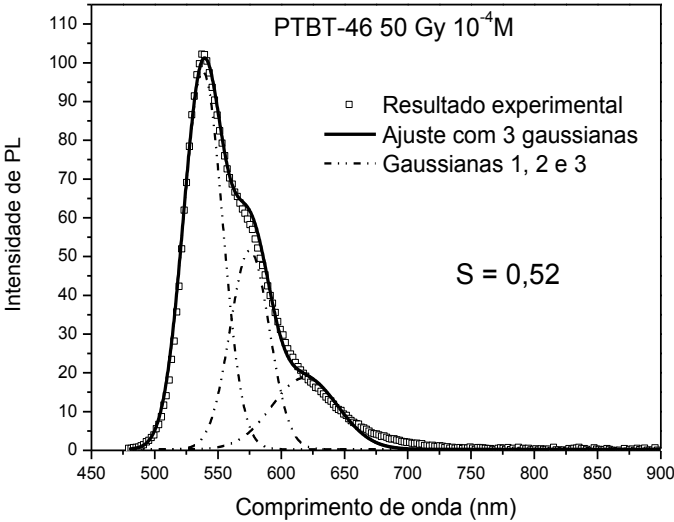
y0	0.02265	±0
xc1	544	±0
w1	25	±0
A1	5300	±0
xc2	577	±0
w2	28	±0
A2	3000	±0
xc3	615.96323	±0.61362
w3	59.50143	±1.22723
A3	2685.05583	±47.96054



Data: Data3_B
Model: Gauss
Equation: $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$
Weighting:
y No weighting

Chi²/DoF = 11.06312
R² = 0.99037

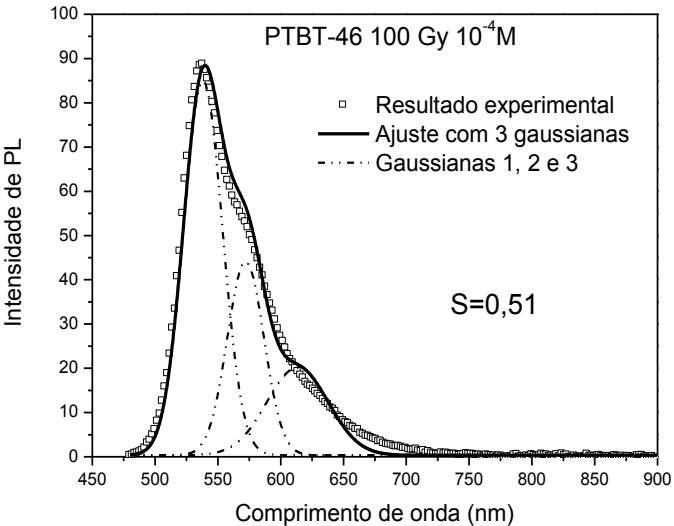
y0	0.22175	±0
xc1	540	±0
w1	30	±0
A1	4500	±0
xc2	577	±0
w2	35	±0
A2	3300	±0
xc3	627.63741	±0.97711
w3	44.01258	±1.95422
A3	1323.27147	±50.88332



Data: Data4_B
Model: Gauss
Equation: $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$
Weighting:
y No weighting

Chi²/DoF = 3.41947
R² = 0.99549

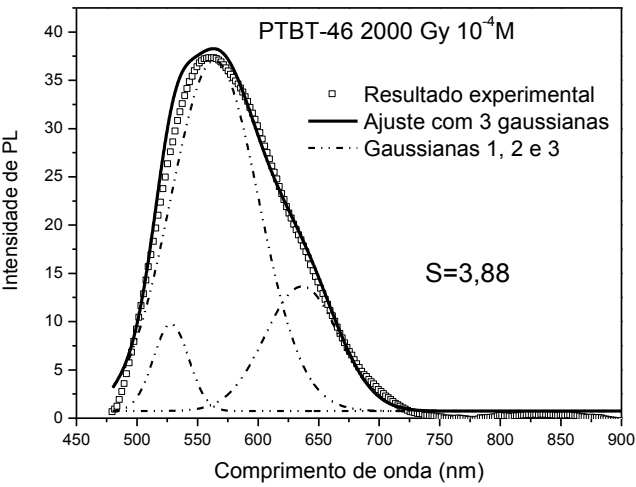
y0	0.27604	±0
xc1	538	±0
w1	30	±0
A1	3800	±0
xc2	575	±0
w2	30	±0
A2	2000	±0
xc3	618.57695	±0.7534
w3	51.34538	±1.50681
A3	1202.23933	±30.55469



Data: Data3_B
Model: Gauss
Equation: $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$
Weighting:
y No weighting

Chi²/DoF = 4.28031
R² = 0.99277

y0	0.35337	±0
xc1	538	±0
w1	30	±0
A1	3300	±0
xc2	572	±0
w2	28	±0
A2	1600	±0
xc3	613.37061	±0.7611
w3	48.20748	±1.52221
A3	1211.30451	±33.12399

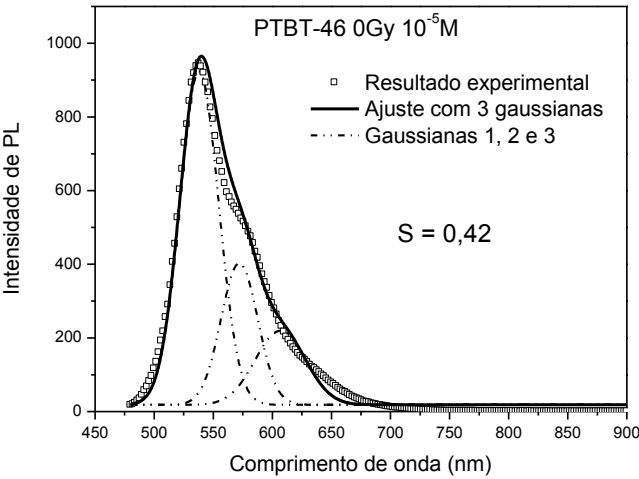


Data: Smoothed1_Data1B
Model: Gauss
Equation: $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$
Weighting:
y No weighting

Chi²/DoF = 1.81664
R² = 0.98989

y0	0.73229	±0
xc1	528	±0
w1	28	±0
A1	330	±0
xc2	564	±0
w2	72	±0
A2	3300	±0
xc3	636.21831	±0.85416
w3	60.39427	±1.70833
A3	985.99296	±24.1535

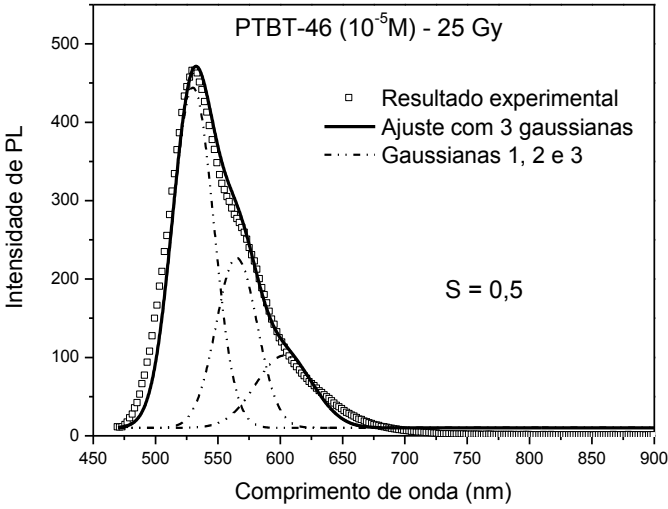
PTBT-46 10^{-5} M



Data: Data1_B
Model: Gauss
Equation: $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$
Weighting:
y No weighting

Chi²/DoF = 696.9984
R² = 0.98953

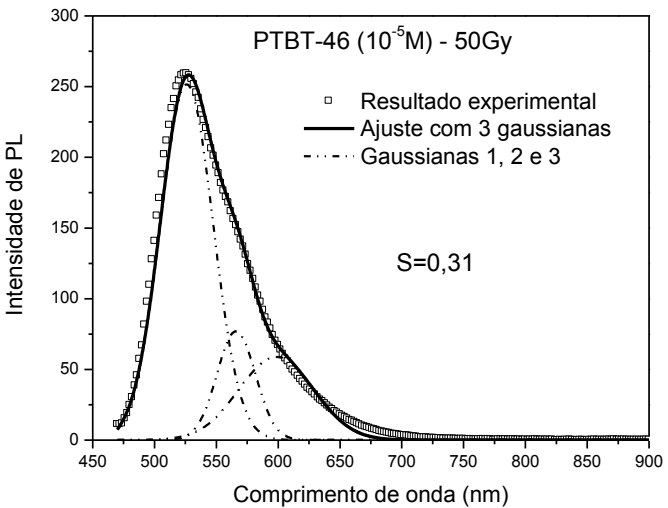
y0	18.29153	±0
xc1	538	±0
w1	32	±0
A1	37500	±0
xc2	572	±0
w2	30	±0
A2	15000	±0
xc3	606.79692	±0.88621
w3	41.87241	±1.77242
A3	10746.26297	±393.93806



Data: Data3_B
Model: Gauss
Equation: $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$
Weighting:
y No weighting

Chi²/DoF = 244.8069
R² = 0.9858

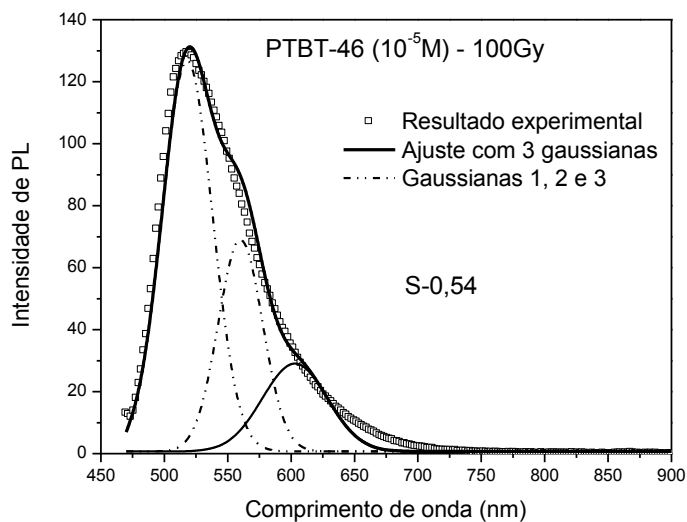
y0	10.0599	±0
xc1	530	±0
w1	32	±0
A1	18000	±0
xc2	565	±0
w2	32	±0
A2	9000	±0
xc3	603.2495	±1.18451
w3	44.91549	±2.36903
A3	5293.62352	±241.80093



Data: Data1_B
Model: Gauss
Equation: $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$
Weighting:
y No weighting

Chi²/DoF = 31.23776
R² = 0.99486

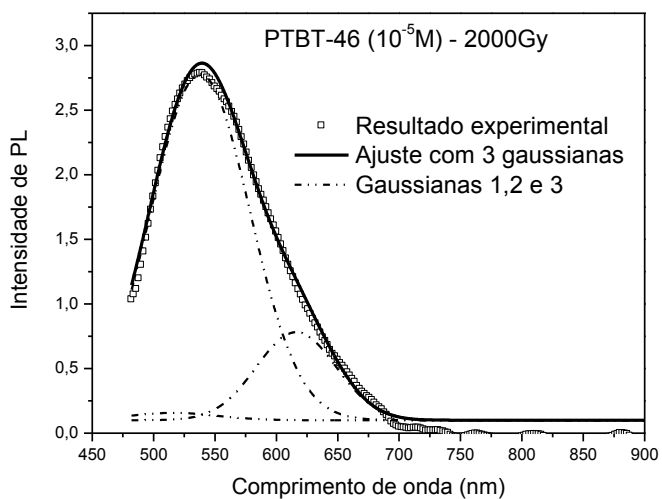
y0	0.1	±0
xc1	526	±0
w1	42	±0
A1	13500	±0
xc2	566	±0
w2	30	±0
A2	3000	±0
xc3	598.50137	±0.77599
w3	60	±0
A3	4456.5644	±81.51133



Data: Data1_B
Model: Gauss
Equation: $y = y_0 + (A/(w \cdot \sqrt{\pi/2})) \cdot \exp(-2 \cdot ((x-x_c)/w)^2)$
Weighting:
y No weighting

Chi²/DoF = 11.58858
R² = 0.99287

y0	0.7	±0
xc1	518	±0
w1	39	±0
A1	6300	±0
xc2	560	±0
w2	34	±0
A2	3000	±0
xc3	603	±0
w3	50.49664	±1.7885
A3	1818.59775	±55.78204



Data: PL_B
Model: Gauss
Equation: $y = y_0 + (A/(w \cdot \sqrt{\pi/2})) \cdot \exp(-2 \cdot ((x-x_c)/w)^2)$
Weighting:
y No weighting

Chi²/DoF = 0.01026
R² = 0.98991

y0	0.1	±0
xc1	516	±0
w1	70	±0
A1	5	±0
xc2	538	±0
w2	80	±0
A2	270	±0
xc3	616.24417	±1.25674
w3	64.41785	±2.51347
A3	55.47382	±1.8745

ANEXO C

Dedução da Lei de Beer-Lambert

A derivação da lei de Beer-Lambert em uma escala molecular é mais interessante que a derivação clássica (indicando que a fração da luz absorvida é proporcional ao número de moléculas absorventes) [43]. Cada molécula tem associada uma área de captura do fóton, chamada de seção transversal de absorção molecular σ , que depende do comprimento de onda. Considere uma camada fina de largura $d\ell$, contendo dN moléculas. Seja S a área de seção transversal do feixe incidente, logo o volume compreendido por esta área S e uma espessura $d\ell$ é $S d\ell$, se esta solução tiver uma concentração c , então o número de moles compreendido neste volume é $c S d\ell$, e o número dN de moléculas será dado por:

$$dN = N_a c S d\ell \quad (\text{A.1})$$

,onde N_a é o número de Avogadro.

A seção transversal de absorção total é a soma de todas as seções transversais moleculares, isto é, σdN . A probabilidade do fóton a ser capturado é então $\sigma dN/S$ que é simplesmente igual a fração da luz absorvida $(-dI/I)$ por esta camada fina:

$$-\frac{dI}{I} = \frac{\sigma dN}{S} \quad (\text{A.2})$$

Substituindo (A.1) em (A.2) obtém-se:

$$-\int_{I_o}^I \frac{dI}{I} = \int_{\ell} \frac{\sigma N_a c S d\ell}{S} \quad (\text{A.3})$$

resolvendo a integração acima obtém-se:

$$\ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = N_a \sigma c \ell \quad (\text{A.4})$$

ou ainda:

$$\log\left(\frac{I}{I_o}\right) = \frac{1}{2,303} N_a \sigma c \ell \quad (\text{A.5})$$

onde ℓ é a largura da solução. Esta equação é formalmente idêntica à equação (16) com

$$\varepsilon = \frac{N_a \sigma}{2,303} \quad (\text{A.6})$$

O uso prático da lei de Beer-Lambert merece atenção. Em geral, a amostra é uma cubeta que contém uma solução, ou um filme em um substrato. A absorbância deve ser característica apenas da espécie absorvente. Consequentemente, é importante para notar que I_o na lei de Beer-Lambert é a intensidade do feixe que incorpora na solução, mas não do feixe incidente I_i na cubeta ou no substrato, e I é a intensidade do feixe que deixa a solução, mas não do feixe que está saindo da cubeta ou do substrato. De fato, existem algumas reflexões nas paredes da cubeta e estas paredes podem também absorver a luz ligeiramente. Além disso, o solvente é suposto para não ter nenhuma contribuição, mas também pode ser parcialmente responsável por uma diminuição na intensidade, por causa do espalhamento e de uma possível absorção.

“Sei o que devo ser e ainda não sou, mas rendo graças a Deus por estar trabalhando, embora lentamente, por dentro de mim próprio, para chegar, um dia, a ser o que devo ser.”

Chico Xavier