UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Willy Glen Santos

ESTUDO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ELETRÔNICA ENTRE POLI(p-FENILENOVINILENO) E CORANTES IÔNICOS EM SOLUÇÃO

Dissertação apresentada ao instituto de química de São Carlos para a obtenção do título de mestre em Ciências (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann

São Carlos

2007

ii

"Pegue um raio de sol e faça-o voar lá onde reina a noite. Pegue um sorriso e doe-o a quem jamais o teve. Descubra a fonte e faça banhar-se quem vive no lodo. Pegue uma lágrima e ponha-a no rosto de quem jamais chorou. Pegue a coragem e ponha-a no ânimo de quem não sabe lutar. Descubra a vida e narrea-a a quem não sabe entendê-la. Pegue a esperança e viva na sua luz. Pegue a bondade e doe-a a quem não sabe doar. Descubra o amor e faça-o conhecer o mundo."

Mahatma Gandhi

Aos meus pais,

Adão e Penha

Por todo amor e dedicação.

Minhas irmãs,

Kênia e Lhanna

Sem elas eu não seria a pessoa que sou.

Agradecimentos

- ✓ Ao prof. Dr. Miguel Neumann pela orientação e paciência.
- À amiga Dra Carla Cristina Cavalheiro pelo apoio técnico e compreensão nos momentos difíceis.
- À amiga Alessandra pela paciência, apoio técnico e ajuda na correção da dissertação.
- À Emanuelle pela ajuda importantíssima nos resultados de fluorescência resolvida no tempo.
- ✓ À minha Família que mesmo longe está ao meu lado.
- ✓ À Ana Paula pelo amor que tanto me motiva.
- ✓ Aos amigos Gaúcho, Chong, Jô e Laís pelo companheirismo e incentivos constantes.
- ✓ Aos colegas do grupo de fotoquímica.
- A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

| LISTA DE FIGURAS | iii |
|--|------|
| LISTA DE TABELAS | v |
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS | vi |
| RESUMO | viii |
| ABSTRACT | ix |
| I INTRODUÇÃO | 10 |
| I.1 – Polímeros Condutores | 11 |
| I.1.1 – Sistema π -conjugado em polímeros condutores | 12 |
| I.1.2 – Estrutura eletrônica de polímeros conjugados | 13 |
| I.1.3 – Poli(p-fenilenovinileno) - PPV | 15 |
| I.2 – Síntese do PPV | 15 |
| I.2.1 – Mecanismo de reação para a formação do PTHT | 16 |
| I.3 – Fundamentos de fotoquímica | 18 |
| I.3.1 – Estados eletronicamente excitados | 22 |
| I.3.2 – Rendimento quântico e tempo de vida | 25 |
| I.3.3 – Determinação do rendimento quântico de fluorescência | 26 |
| I.4 – Teoria da supressão estática e dinâmica | 27 |
| I.5 – Supressores de Fluorescência | 29 |
| I.7 – Fluorescência resolvida no tempo | 31 |
| I.8 – Transferência de energia | 33 |
| I.9 – Estudo fotofísico de polímeros condutores dopados com corantes | 36 |
| II OBJETIVOS | 38 |
| III PARTE EXPERIMENTAL | 40 |
| III.1 – Reagentes utilizados | 41 |
| III.2 – Equipamentos e acessórios | 43 |
| III.3 – Síntese do reagente de partida do Cl-PTHT | 43 |
| III.4 – Síntese do PTHT e Cl-PTHT | 44 |
| III.5 – Adição de corante à solução polimérica | 44 |
| III.6 – Metodologia dos estudos de Fluorescência | 45 |
| IV RESULTADOS E DISCUSSÃO | 46 |
| IV1.1 – Síntese e Caracterização dos Polímeros | 47 |
| IV.1.2 – Modificação da síntese do PTHT | 49 |

SUMÁRIO

| IV.1.3 – Determinação de Espectros de UV-Vis | 52 |
|--|----|
| IV.1.4 – Processo de conversão fotoquímica | 53 |
| IV.2 – Estudos Fotofísicos PPV - Corantes iônicos | 55 |
| IV.2.1 – Espectros de absorção eletrônica | 55 |
| IV.2.2 – Supressão de fluorescência fotoestacionária do PPV | 56 |
| IV.2.3 – Estudo da supressão via mecanismo de Förster | 60 |
| IV.2.4 – Supressão de fluorescência resolvida no tempo | 62 |
| IV.3 – Proposta do mecanismo fotoquímico para os corantes catiônicos | 65 |
| IV.4 – Proposta do mecanismo fotoquímico para os corantes aniônicos | 66 |
| V CONCLUSÕES | 67 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 70 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1 : Deslocalização eletrônica em um sistema π conjugado. | 13 |
|--|----|
| Figura 2: Figura ilustrativa de um sistema com energia proibida (E _{g).} | 14 |
| Figura 3: Esquema elaborado por Wessling para a síntese do PPV. | 16 |
| Figura 4: Esquema da reação de formação do polímero precursor do PPV. | 17 |
| Figura 5: Reações de eliminação térmica no polímero precursor do PPV. | 18 |
| Figura 6: Esquema de transição de energia entre estados. | 20 |
| Figura 7: Banda representativa das transições numa molécula. | 20 |
| Figura 8: Transição eletrônica e o princípio de Franck-Condon. | 21 |
| Figura 9: Diagrama de Jablonsky. | 22 |
| Figura 10: Esquema do equipamento "single photon counting". | 33 |
| Figura 11: Gráfico representativo de uma deconvolução. | 33 |
| Figura 12: Dinâmica da migração de energia: | 36 |
| Figura 13: Esquema das reações envolvidas na síntese do PTHT. | 47 |
| Figura 14: Esquema de reações. | 48 |
| Figura 15: Esquema das reações envolvidas na síntese do Cl-PTHT. | 49 |
| Figura 16: Espectro de emissão de fluorescência. | 50 |
| Figura 17: Esquema de reação dos mecanismos de E1 e S_N 1. | 50 |
| Figura 18: Espectro de emissão de fluorescência do PPV. | 51 |
| Figura 19: Espectro de absorção do polímero em água. | 52 |
| Figura 20: Esquema de conversão fotoquímica e térmica do PTHT. | 53 |
| Figura 21: Espectros de FTIR do PTHT. | 54 |
| Figura 22: Espectros de absorção do polímero, Basic Blue e Safranina | 55 |
| Figura 23: Espectros de absorção do polímero, Eosina e Resazurina | 56 |
| Figura 24: Supressão de fluorescência do PPV pela Safranina-O. | 57 |
| Figura 25: Supressão de fluorescência do PPV pelo Basic Blue 3 | 57 |
| Figura 26: Supressão de fluorescência do PPV pela Resazurina. | 59 |
| Figura 27: Supressão de fluorescência do PPV pela Eosina-Y. | 59 |
| Figura 28: Sobreposição dos espectros. | 60 |
| Figura 29: Decaimento do polímero na presença dos corantes catiônicos. | 62 |
| Figura 30: Decaimento do polímero na presença dos corantes aniônicos. | 62 |
| Figura 31: Curva de Stern-Volmer para o sistema PPV-BB. | 63 |
| Figura 32: Curva de Sern-Volmer para o sistema PPV-Rz. | 64 |

iv

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1: Intervalo tempo correspondente a cada processo físico. | 24 |
|--|----|
| Tabela 2: Etapas de reação de uma molécula. | 25 |
| Tabela 3: Fluoróforos e alguns de seus respectivos supressores | 30 |
| Tabela 4: Procedência dos corantes utilizados. | 42 |
| Tabela 5: Classificação dos grupos químicos de polímeros. | 54 |
| Tabela 6: Valores de K_{sv} e k_q | 58 |
| Tabela 7: Recobrimento espectral. | 61 |
| Tabela 8: Valores de k _q para a fluorescência resolvida no tempo e estacionária | 64 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| 8 | Coeficiente de extinção molar |
|---------|---|
| π | Orbital pi ligante |
| π^* | Orbital pi antiligante |
| σ | Orbital sigma ligante |
| σ* | Orbital sigma antiligante |
| BB | Basic Blue-3 |
| E_1 | Eliminação de primeira ordem |
| Eg | Intervalo entre níveis de energia |
| Eoy | Eosina-Y |
| FTIR | Infravermelho com transformada de Fourier |
| НОМО | Orbital molecular ocupado de mais alta energia |
| LCD | Display de cristal líquido |
| LED | Display eletroluminescente |
| LUMO | Orbital molecular desocupado de mais baixa energia |
| MEH-PPV | poli(2-metóxi-5-(2-etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno) |
| NBS | N-bromo succinimida |
| OLED | Organic LED |
| PA | Poli-acetileno |
| PPV | Poli(p-fenilenovinileno) |
| PPV-BB | PPV na presença de Basic Blue-3 |
| PPV-Eoy | PPV na presença de Eosina-Y |
| PPV-Rz | PPV na presença de Resazurina |
| PPV-Sf | PPV na presença de Safranina-O |
| Rz | Resazurina |

| Sf | Safranina-O |
|-----------------------------------|---|
| S ₀ , S ₁ , | Estados singlete |
| S _{N1} | Substituição nucleofílica de primeira ordem |
| $T_0, T_1,$ | Estados triplete |
| THF | Tetrahidrotiofeno |
| UV-Vis | Ultravioleta-visível |

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a síntese fotoquímica do Poli(p-fenilenovinileno) (PPV) e a transferência de energia deste polímero para corantes iônicos tais como Basic Blue 3 (BB), Safranina-O (Sf), Eosina-Y (Eoy) e Resazurina (Rz).

Na síntese do precursor do PPV, observou-se que o prolongamento do tempo de adição de NaOH no processo de polimerização resultou na inibição do mecanismo S_N1 , evitando a propagação dos polímeros hidrolisados. Medidas de FTIR e emissão de fluorescência mostraram que o processo de conversão do PTHT em PPV por via fotoquímica também gera polímeros oxidados, assim como na conversão térmica.

Espectros de absorção eletrônica do polímero-corante aniônico mostraram que as bandas do corante estão deslocadas para regiões de menor energia, sugerindo a formação de um complexo no estado fundamental. No caso do polímero-corante catiônico, nenhuma mudança espectral é observada.

Os espectros de fluorescência estacionária e resolvida no tempo indicaram que a transferência de energia ocorre do estado excitado do polímero para o estado fundamental do corante via mecanismo de Förster. No caso do sistema polímero-corante aniônico, a transferência de energia ocorre no estado fundamental das espécies.

A constante de supressão dinâmica do sistema PPV-BB foi determinada e comparada com a constante de supressão estática, demonstrando que a supressão do PPV pelo corante não ocorre apenas pelo mecanismo do tipo Förster, mas também pela supressão estática.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the photochemical synthesis of poly(pphenylene vinylene) (PPV) and the energy transfer process evolving PPV and ionic dyes, such as Basic Blue-3, Resazurin, Eosin-Y, Safranin.

It was observed that, in the synthesis of PPV precursor, the addition of NaOH in lager time intervals resulted in the inhibition of S_N1 mechanism, avoiding the propagation of hydrolyzed polymers. FTIR and fluorescence emission measurements showed that the photochemical conversion from PTHT to PPV also generated oxidized polymers, as in thermal conversion.

Electronic absorption of the system polymer-anionic dye revealed a red shift, suggesting the presence of complex species in the ground state. No structural changes or shifts were observed in the system polymer-cationic dye.

Steady-state and time resolved fluorescence revealed that energy transfer occurs from the polymer excited-state to dye ground state, by Förster mechanism. For polymeranionic dye system, energy transfer occurs in ground state of both species.

Dynamic quenching constant of PPV-Basic Blue-3 was determinated and compared with the static quenching constant. In this case, the quenching of fluorescence occurs by Förster energy transfer and also static quenching.

I INTRODUÇÃO

I.1 – Polímeros Condutores

Materiais orgânicos eletroluminescentes vem sendo alvo de grande interesse na comunidade científica; a grande aplicabilidade dos componentes eletrônicos na indústria de componentes eletrônicos é um exemplo da importância econômica e científica dessa classe de polímeros ⁽¹⁾.

O desenvolvimento experimental dos polímeros condutores teve início no século 20. A idéia de associar características elétricas dos metais com características mecânicas dos polímeros ocorreu por volta de 1955, pela incorporação de agentes com carga, produzindo assim polímeros condutores extrínsecos. Estes são assim chamados devido à condutividade causada pelo agente de carga ⁽²⁾.

Por volta de 1975, um novo conceito de polímero condutor foi descoberto acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa, do instituto tecnológico de Tóquio. Surgia então uma nova classe de polímero, polímeros intrínsecos, que não precisa da incorporação de cargas para a condução de eletricidade ⁽³⁾.

A condutividade elétrica dos polímeros foi primeiramente explicada com base no modelo de bandas, semelhante aos semicondutores inorgânicos. Num cristal, como em um polímero, a interação da cela unitária com todos os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos de mais alta energia constituem a banda de valência e os níveis eletrônicos desocupados de mais baixa energia, à banda de condução. Estas são separadas por uma faixa de energia proibida chamada *band-gap* ⁽⁴⁻⁷⁾.

No caso do poliacetileno, a oxidação remove elétrons do topo da banda de valência e a redução adiciona elétrons na banda de condução. Isso forma bandas semipreenchidas, como no caso dos metais. No entanto, este modelo não explica o fato de que a condutividade está associada aos portadores de carga de spin zero e não a elétrons deslocalizados.

Da mesma forma que em qualquer sólido, em um polímero o processo de ionização resulta na criação de uma lacuna na banda de valência. Neste caso, três observações podem ser feitas ⁽⁴⁻⁷⁾:

- ✓ Por definição, nenhuma relaxação vibracional ou geométrica deve acontecer na cadeia polimérica.
- A carga positiva gerada permanece deslocalizada sobre toda a cadeia polimérica.
- A presença de lacunas na banda de valência confere o caráter condutor ao polímero.

Desde a descoberta do poliacetileno, o primeiro polímero condutor intrínseco, foi mostrado que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade. Desta forma, vêm sendo alvo de pesquisas outros polímeros condutores como o poli(p-fenileno vinileno), Polianilina, polipirrol ⁽³⁾.

I.1.1 – Sistema π-conjugado em polímeros condutores

A alternância das ligações simples (σ) e duplas (π) ao longo da estrutura molecular de polímeros orgânicos é responsável pela condução ^(8, 9). Um sistema polimérico conjugado é composto de cadeias conjugadas de diferentes comprimentos de conjugação. O tamanho de um segmento conjugado "n" é adequadamente definido como o número de repetições não interrompidas das ligações simples e duplas alternadas ao longo da molécula ^(8, 9).

Nos sistemas π -conjugados, os elétrons dos orbitais π da molécula possuem grande mobilidade ao longo dos segmentos conjugados. Isto permite o deslocamento da carga, de modo que a mesma não possa ser identificada como fazendo parte de um único sítio molecular. A Figura 01 mostra a deslocalização eletrônica em um sistema π conjugado ^(10, 11).



Figura 1: Deslocalização eletrônica em um sistema π conjugado.

As propriedades ópticas e elétricas de polímeros surgem da natureza conjugada destas macromoléculas. As formas como os orbitais moleculares interagem determina a estrutura eletrônica.

I.1.2 – Estrutura eletrônica de polímeros conjugados (40-44).

Em sólidos, a idéia de estado atômico ou molecular localizado deixa de existir. Os orbitais nos átomos ou moléculas adjacentes passam a interagir tão fortemente que os orbitais do sistema agora são descritos como estendidos sobre um conjunto de átomos, ao invés de ser localizado sobre um átomo ou molécula específica ^(10, 12, 13). Uma conseqüência é a quebra de degenerescência e a formação de um contínuo de níveis de energia possíveis, formando bandas. O perfil das bandas de energia depende das distâncias interatômicas e da natureza da ligação química. Cada banda representa uma enorme quantidade de estados eletrônicos permitidos. Os níveis mais altos ocupados formam a banda de valência, os mais baixos desocupados formam a banda de condução. Entre estas bandas de energia permitidas existe uma região de energia não acessível aos elétrons, chamada banda ou lacuna de energia proibida, também conhecida pelo termo "gap". Dependendo da ocupação eletrônica e da energia de gap, os polímeros podem ser classificados como isolantes, semicondutores ou condutores ⁽¹³⁾.



Figura 2: Figura ilustrativa de um sistema com energia proibida $(E_g)^{(13)}$.

A excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução produz no sistema um estado excitado. O elétron excitado deixa uma vacância, um centro carregado positivamente na banda de valência. Ambos o elétron e a vacância podem se mover livremente mesmo que exista uma interação coulômbica entre eles ⁽⁴⁵⁾. A desativação destas espécies da banda de condução para a banda de valência pode acontecer através de dois tipos, via não radiativa e via radiativa ⁽¹¹⁻¹³⁾.

Estados eletrônicos excitados têm tempos de vida curto. Em geral, vários processos radiativos e não radiativos, competitivos entre si, são responsáveis pela dissipação do excesso de energia ganho durante a excitação ⁽¹⁴⁾. A importância relativa de cada processo de desativação é altamente dependente da estrutura molecular envolvida, bem como das moléculas vizinhas ^(14, 15).

I.1.3 – Poli(p-fenilenovinileno) - PPV

Atualmente existe um grande interesse nos polímeros derivados do PPV, mas que sejam solúveis, sendo que um dos mais estudados é o MEH-PPV, poli(2-. metóxi-5-(2-etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno), que possui substituintes no anel aromático que lhe confere a solubilidade em solventes orgânicos, facilitando a sua processabilidade ^(16, 17). A desvantagem destes polímeros é a sua instabilidade frente aos processos de oxidação ⁽¹⁸⁾.

O PPV é um polímero de fácil obtenção química. A síntese, a partir de seu precursor, permite uma grande facilidade de manipulação. O polímero, na ausência de dopantes, é um material eletro- e foto-luminescente ⁽¹⁹⁻²¹⁾, porém, nestas condições possui baixa condutividade. Pode-se conseguir um aumento da condutividade do polímero pela dopagem com aceptores de elétrons, tais como iodo, FeCl₃, SO₃, AsF₅, corantes catiônicos etc. ou doadores de elétrons como os metais alcalinos ^(33, 43, 51, 56-60), corantes aniônicos etc.

O PPV é um polímero insolúvel. Suporta temperaturas de até 200 °C em atmosfera ambiente, e temperaturas de 400 °C sob atmosfera inerte sem que haja degradação.

I.2 – Síntese do PPV

A síntese do PPV pode ser feita por métodos tais como reação de Wittig ^(22, 23, 24), que produz uma mistura de materiais nas formas *cis* e *trans* com baixo peso molecular. A reação de Heck ⁽²⁵⁾, para a vinilação de haleto orgânico, é bastante utilizada para a obtenção de derivados *mono* e *bis* substituídos no anel. Nesta reação, utiliza-se o paládio como catalisador, no entanto a reação mais utilizada é a do método Wessling ⁽²⁶⁾.

O método Wessling ⁽²⁶⁾ é o mais conveniente e mais utilizado para a síntese do PPV, pois permite uma variação de monômeros e facilita a processabilidade através de um polímero precursor. A reação de sal de sulfônio do bis(clrorometil)benzeno (a), a 0 °C em solvente polar e em NaOH 0,5 M, produz um polímero precursor (b) solúvel em água, como mostrado na Figura 03.



Figura 3: Esquema elaborado por Wessling para a síntese do PPV⁽²⁶⁾.

A diálise da solução precursora remove o sal formado (NaCl), monômeros e oligômeros remanescentes. Após a purificação o produto desejado, a solução do polímero precursor pode ser facilmente convertida em PPV (c), por aquecimento.

I.2.1 – Mecanismo de reação para a formação do PTHT ou polímero precursor do PPV.

Partindo-se do sal de sulfônio, a reação com hidróxido de sódio promove a formação de um ilídio que libera uma molécula de THT por eliminação-1,6 e forma o polímero precursor do PPV, por uma reação de adição.

Um ilídio é um sal interno formado pela remoção de um próton de um carbono adjacente a um heteroátomo positivamente carregado. Alguns dos ilídios de enxofre são reagentes importantes em sínteses. A participação dos orbitais d contribui na estabilização dos ilídios. A seqüencia de eventos, mostrada na Figura 04, está bem explicada no trabalho de Wessling ⁽²⁶⁾ e Lathi ⁽²⁷⁾.



Figura 4: Esquema da reação de formação do polímero precursor do PPV^(28, 29).

A temperatura é um fator muito importante neste tipo de reação, pois determina principalmente as quantidades relativas de produto de eliminação e de substituição. Geralmente, temperaturas mais altas favorecem a eliminação E1.

Em uma análise rigorosa da formação do PPV, observa-se a formação de um copolímero, como o mostrado na Figura 5, onde o polímero precursor I se transforma em um intermediário, íon carbônio II, produzindo o PPV (polímero III), por um mecanismo E1, perdendo uma molécula de HCl. Os outros dois polímeros formados provêm da substituição nucleofílica S_N1 que, na presença de água ou metanol, pode gerar o polímero IV, com um grupo hidroxila A altas temperaturas e na presença de oxigênio, este pode gerar um polímero carbonilado ⁽³⁰⁾ V.



Figura 5: Reações de eliminação térmica no polímero precursor do PPV⁽³⁰⁾.

No trabalho aqui apresentado, a condição de temperatura entre 20 e 30°C leva a formação de PPV em matriz de PTHT.

I.3 – Fundamentos de fotoquímica^(14, 15)

A luz se propaga no espaço em forma de energia, manifestando ao mesmo tempo características ondulatórias e de partículas.

A absorção de luz é quantizada, que depende da estrutura das espécies moleculares envolvidas. Para que a absorção possa acontecer, a radiação deve possuir uma energia apropriada. Sua energia deve ser igual à diferença de energia entre o estado fundamental e um dos estados excitados da molécula absorvente.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hv = \frac{hc}{\lambda} = hc\overline{v}$$

Na qual:

v = Freqüência da radiação;

h = Constante de Planck;

c = Velocidade da luz;

 λ = Comprimento de onda;

 $\overline{\nu}$ = Número de onda.

A possibilidade de uma molécula ser excitada a um nível eletrônico superior pela absorção de energia radiante em um determinado comprimento de onda é medida pelo coeficiente de absorção molar, ε; sendo este determinado pela lei de Lambert Beer:

$$\varepsilon = \frac{A}{bC}$$

Em que,

b = Caminho ótico percorrido pela radiação;

C = Concentração molar;

A = Absorbância da solução.

O coeficiente de absorção molar (ε) é função da freqüência da radiação empregada e pode ser definido como a probabilidade de transição. Como as moléculas têm a capacidade de absorver energia radiante em várias freqüências, devido aos seus vários níveis quânticos, dos valores de ε obtém-se o espectro de absorção da molécula. A Figura 06 abaixo retrata possíveis transições energéticas.



Figura 6: Esquema de transição de energia entre estados.

Os espectros de moléculas são compostos por bandas, que em meio condensado geralmente perdem a estrutura, devido à interação da molécula com o solvente, Figura 07.



Figura 7: Banda representativa das transições numa molécula.

Cada banda que aparece no espectro esta relacionada com os diferentes tipos de transições que ocorrem na molécula. Os processos freqüentemente estudados são $\pi \to \pi^* \text{ e } n \to \pi^*$. As bandas referentes a estas transições aparecem no intervalo de 200 - 700 nm. De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, as transições $\pi \to \pi^*$ são mais intensas e geralmente aparecem em comprimentos de onda menores do que as transições $n \to \pi^*$.

A probabilidade de transição sob todo um intervalo de comprimento de onda pode ser expressa através de uma quantidade teórica chamada força do oscilador. Esta força, *f*, segundo a teoria clássica da absorção de luz, está relacionada com a absortividade molar.

$$f = 4,3.10^{-9} \int \mathcal{E}d\,\overline{\mathcal{V}}$$

Experimentalmente, $\int \varepsilon d\overline{v} \dot{\varepsilon} d\overline{v}$ é a área sob a curva do espectro de absorção da molécula dado em número de onda. Para absorções fortes *f* tende à unidade.

Normalmente, moléculas orgânicas a temperatura ambiente se encontram no nível vibracional zero do seu estado eletrônico fundamental. O tempo que a molécula leva para absorver a energia do fóton é suficientemente curto (10⁻¹⁵ segundos) para que a distância internuclear permaneça praticamente constante durante a absorção, já que as vibrações moleculares em moléculas orgânicas ocorrem em tempos maiores (10⁻¹³ segundos). Estas observações são a bases qualitativas do princípio de Franck-Condon, como mostrado na Figura 08.



Figura 8: Transição eletrônica e o princípio de Franck-Condon.

I.3.1 – Estados eletronicamente excitados

A luz absorvida por uma molécula pode gerar inúmeros processos intra e intermoleculares de liberação de energia absorvida, os quais são representados no diagrama de Jablonsky⁽¹⁴⁾, Figura 09.



Figura 9: Diagrama de Jablonsky demonstrando os processos fotofísicos possíveis.

No diagrama, os estados eletrônicos são representados por linhas grossas e os níveis vibracionais pertencentes a cada estado eletrônico são representados por linhas finas. Os símbolos S_0 , S_1 , S_n , representam o estado fundamental e os estados excitados, respectivamente. Os estados singlete são caracterizados por spins antiparalelos. Os símbolos T_1 , T_2 , T_n , representam os estados triplete de elétrons com spins paralelos.

A excitação é representada pela promoção de um elétron do estado fundamental, S₀, para um estado eletrônico superior (A). Os processos não radioativos, conversão interna (CI) e cruzamento entre sistemas (CS), são representados pelas linhas onduladas. Os processos radioativos (absorção, fluorescência e fosforescência) são representados por linhas retas. Após a excitação, todos os processos que contribuem para a desativação do estado competem entre si. Um elétron que é excitado a um nível vibracional superior do estado excitado tende preferencialmente a dissipar esse excesso de energia descendo até o nível vibracional zero do estado excitado correspondente. Isso se dá através de colisões com as moléculas de solvente. Esse processo é chamado de relaxação vibracional, que é normalmente mais rápido do que os processos intramoleculares envolvendo transições entre estados eletrônicos.

A conversão interna é a transição não radiativa entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade, ou seja, singlete-singlete ou triplete-triplete. A eficiência deste processo depende da diferença de energia entre os níveis vibracionais zero dos estados eletrônicos. Quanto menor a diferença de energia entre os estados, maior a probabilidade de acoplamento entre os níveis vibracionais dos dois estados.

O cruzamento entre sistemas é a transição não radiativa entre estados de diferentes multiplicidades. Os processos que envolvem inversão de spin são rigorosamente proibidos pela mecânica quântica, quando não se leva em consideração a interação spin-orbital. Então, para o cruzamento entre sistemas ocorrer, o fator de acoplamento entre os níveis vibracionais e o fator de inversão deve ser levado em consideração.

Nos estudos da mecânica quântica, um processo que envolve mudança de momento angular de spin deve ser acompanhado de mudança de momento angular do orbital, acoplamento spin-orbital. As transições $n \rightarrow \pi^*$ são mais favoráveis para o cruzamento entre sistemas do que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, já que na primeira existe uma mudança de momento angular orbital que poderá estar acoplado com o momento de spin.

23

Devido ao fator de spin, a absorção $S_0 \rightarrow T_1$ apresenta valores de ϵ pequenos e é difícil de ser observada.

A fluorescência é um processo que envolve transição entre estados de mesma multiplicidade, acompanhado de emissão de luz. Em fase condensada, a velocidade de relaxação vibracional e eletrônica nos estados excitados é muito alta comparada à velocidade de emissão. Como resultado, a emissão irá ocorrer a partir do nível vibracional zero do estado excitado mais baixo.

A fosforescência envolve transições entre estados com multiplicidades diferentes, acompanhado de emissão de luz. Devido à inversão de spin que ocorre no processo, a velocidade de emissão de fosforescência é lenta comparada com a velocidade de fluorescência. Por ser um processo lento, a fosforescência é muito afetada pelo meio, sendo difícil sua observação a temperatura ambiente.

Todos os processos de desativação intramolecular para moléculas orgânicas típicas estão relacionados na Tabela 01:

| Processo | Intervalo de velocidade (s ⁻¹) |
|--------------------------------|--|
| Conversão interna (CI) | $k_{CI} = 10^{11} \cdot 10^{14} (S_2 \rightarrow S_1)$ $k_{CI} = 10^5 \cdot 10^8 (S_1 \rightarrow S_0)$ |
| Cruzamento entre sistemas (CS) | $k_{CS} = 10^{-1} - 10^4$ |
| Fluorescência (F) | $k_{CS} = 10^7 - 10^9$ |
| Fosforescência (P) | $k_p = 10^{-1} - 10^4$ |

Tabela 1: Intervalo tempo correspondente a cada processo físico⁽¹⁵⁾.

I.3.2 – Rendimento quântico e tempo de vida

Na ausência de reações fotoquímicas e supressão bimolecular, as seguintes etapas de reação mostradas na Tabela 02 descrevem os caminhos de desativação de uma molécula que é excitada ao seu estado singlete de energia mais baixa.

| Processo | Etapa | Velocidade |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| $hv + S_0 \rightarrow S_1$ | Excitação | I * |
| $S_1 \rightarrow S_0 + hv'$ | Fluorescência | $k_{f}[S_{1}]$ |
| $S_1 \rightarrow S_0 + calor$ | Conversão Interna | $k_{CI}[S_1]$ |
| $S_1 \rightarrow T_1 + calor$ | Cruzamento entre sistemas | $k_{CS}\left[S_{1}\right]$ |
| $T_1 \rightarrow S_0 + hv''$ | Fosforescência | $k_p[T_1]$ |

Tabela 2: Etapas de reação de uma molécula^(14, 15).

^{*} I é a velocidade de absorção da molécula luminescente.

O rendimento quântico de cada processo, Φ , é simplesmente a razão entre a velocidade do processo de interesse e a velocidade de desativação total do estado excitado. Logo, a equação para o rendimento quântico para o processo de fluorescência será:

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{CI} + k_{CS}}$$
Equação 01

No caso do rendimento quântico de fosforescência, este não depende somente da razão entre a velocidade de fosforescência e a velocidade de desativação total de T_1 , mas também do rendimento quântico de conversão do estado singlete ao estado triplete, Φ_{CS} , que é a probabilidade de T_1 ser formado a partir de S_1 .

$$\Phi_p = \Phi_{CS} = \frac{k_p}{k_p + k_{CS}}$$
Equação 02

O tempo de vida, τ , é o tempo médio de existência do estado excitado. O tempo de vida de um estado excitado é definido como o inverso da soma de todas as velocidades que desativam o estado. O tempo de vida do estado singlete é dado por:

$$\tau_s = \frac{1}{k_f + k_{CI} + k_{CS}}$$
 Equação 03

O tempo de vida dado desta maneira é definido como tempo de vida experimental. Se o único caminho para desativação do estado excitado fosse a emissão, o tempo de vida singlete seria dado por:

$$\tau_{s} = \tau_{f}^{o} = \frac{1}{k_{f}}$$
 Equação 04

O tempo de vida definido desta maneira é chamado de tempo de vida radiativo, que pode ser considerado como o tempo de vida máximo que a espécie excitada pode existir.

Substituindo as equações 4 e 3 em 1, obtém-se o rendimento quântico de fluorescência.

$$\Phi_f = \frac{\tau_s}{\tau_f^o}$$
Equação 05

I.3.3 – Determinação do rendimento quântico de fluorescência do polímero⁽¹⁴⁾

A determinação do rendimento quântico de fluorescência de uma molécula pode ser feita através de uma substância padrão (com rendimento quântico de fluorescência conhecido).

O comprimento de onda de excitação da substância padrão e do polímero (rendimento quântico desconhecido) devem ser o mesmo; os espectros de emissão de fluorescência obtidos devem ser agrupados com as absorbâncias e então avaliados através da seguinte relação:

$$\Phi_D = \Phi_s \frac{A^a A b s^s}{A^s A b s^a}$$
 Equação 24

Onde, $\Phi_D e \Phi_s$ são os rendimentos quânticos de fluorescência do polímero e do padrão, respectivamente; $A^a e A^s$ são as áreas sob os espectros de emissão da amostra e padrão, respectivamente; Abs^s e Abs^a são os valores de absorbância do padrão e da amostra, respectivamente.

I.4 – Teoria da supressão estática e dinâmica ^(14, 15)

A supressão de fluorescência pode ocorrer através de duas maneiras:

a) A formação de um íon-par não fluorescente entre o supressor e fluoróforo no estado fundamental, caracteriza desta forma a supressão estática:

$$[F] + [Q] \stackrel{k_s}{\longleftarrow} [FQ]$$

b) Devido ao encontro entre a molécula fluorescente excitada e o supressor, a molécula excitada volta ao estado fundamental sem a emissão de radiação; este processo é denominado supressão dinâmica.

$$[F^*] + [Q] \xrightarrow{k_D} [F] + [Q]$$

Na teoria da supressão estática, esta pode ocorrer pela formação de um complexo não fluorescente entre o fluoróforo e o supressor. Este complexo ao absorver luz, imediatamente retorna ao estado fundamental sem emissão de fóton.

Pode-se obter a dependência da intensidade de fluorescência a partir da constante de associação na formação do complexo. Sendo a constante determinada pela equação 09.

$$K_{s} = \frac{[F - Q]}{[F][Q]}$$
Equação 09

[F-Q] é a concentração do complexo,

[F] é a concentração do fluoróforo não complexado,

[Q] é a concentração do supressor.

Se as espécies complexadas não são fluorescentes, então a fração fluorescente remanescente, F/F_0 , é obtida pela fração de fluoróforos totais que ainda não complexaram, $f=F/F_0$.

$$[F]_0 = [F] + [F - Q]$$
Equação 10

Utilizando a equação 10 na equação 09, temos:

$$Ks = \frac{[F]_0 - [F]}{[F][Q]} = \frac{[F]_0}{[F][Q]} - \frac{1}{[Q]}$$
Equação 11

Substituindo a intensidade de fluorescência pela concentração do fluoróforo, e rearranjando a equação 11, temos:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_s[Q]$$
 Equação 12

A dependência de F_0/F com [Q] é linear e é idêntica para a supressão dinâmica, exceto que a constante de supressão, K_{D_s} é agora a constante de associação, K_s . Num sistema onde ocorrem ambos os processos de supressão, estático e dinâmico, a intensidade relativa de fluorescência é descrita pela equação 13.

$$\frac{F_0}{F} = \left(1 + K_s[Q]\right)\left(1 + K_D[Q]\right)$$
 Equação 13

Após a absorção de luz e na presença do supressor, o fluoróforo no estado excitado pode formar um complexo luminescente com o supressor ou com outra molécula fluorescente. Tais complexos recebem o nome de exciplexo e excímero respectivamente. O processo de decaimento para o estado fundamental destas espécies ocorre como no esquema a seguir:

$$S^* \rightarrow S + h\nu$$
 (emissão do monômero)
 $S^* + S \rightarrow [SS]^* \rightarrow S + S + h\nu$ ' (emissão do excímero)
 $S^* + Q \rightarrow [SQ]^* \rightarrow S + Q + h\nu$ ' (emissão do exciplexo)

I.5 – Supressores de Fluorescência

Uma grande variedade de substâncias atua como supressores de fluorescência; um dos supressores mais conhecidos é o oxigênio molecular, com a capacidade de suprimir uma grande variedade de fluoróforos conhecidos. Dependendo do tipo de investigação a qual submetemos uma amostra, existe a necessidade da remoção do oxigênio dissolvido da amostra para se obter medidas confiáveis do rendimento quântico de fluorescência ou tempo de vida.

O mecanismo pela qual o oxigênio suprime a fluorescência tem sido assunto de debate; o mecanismo aceitável é que o oxigênio paramagnético causa o cruzamento intersistema dos fluoróforos para o estado triplete. Em solução, o longo tempo de vida dos tripletes é completamente suprimido; impedindo a observação da fosforescência.

Aminas aromáticas e alifáticas também são eficientes supressores dos mais variados compostos aromáticos; por exemplo: a fluorescência do antraceno é efetivamente suprimida pela dietilanilina. Outros tipos de fluoróforos e seus respectivos supressores estão mostrados na Tabela 03:

| Supressor | Fluoróforo |
|------------------------|-------------------------------|
| Acrilamida | Triptofano |
| Aminas | Antraceno, perileno |
| Aminas | Carbazola |
| Halogênios | Antraceno, Naftaleno |
| Peróxido de hidrogênio | Triptofano |
| Óxido nítrico | Naftaleno, pireno |
| Olefinas | Pireno |
| Peróxidos | Dimetilnaftaleno |
| Piridina | Carbazol |
| Quinonas | Hidrocarbonetos aromáticos |
| Succininida | Triptofano |
| Tiocianato | Antraceno, 5,6-benzoquinolina |

Tabela 3: Fluoróforos e alguns de seus respectivos supressores ⁽¹⁴⁾.

O mecanismo de supressão de fluorescência pode envolver a transferência de elétrons, o cruzamento entre sistemas ou a transferência de energia.

I.6 – Derivação da equação de Stern-Volmer^(14, 15)

A equação de Stern-Volmer é usada para determinar as constantes de supressão. A intensidade de fluorescência é proporcional à concentração do fluoróforo no estado excitado, F^* . Sob condição de iluminação constante, as espécies excitadas fluorescentes são constantes, desta forma, $d[F^*]/dt = 0$.

Na ausência do supressor, a equação que descreve o comportamento de $[F^*]$ será:

$$\frac{d[F^*]}{dt} = f(t) - \gamma [F^*]_0 = 0 \qquad \text{Equação 14}$$

Na presença de supressor,

$$\frac{d[F^*]}{dt} = f(t) - (\gamma + \kappa_q[Q])[F^*] = 0 \qquad \text{Equação 15}$$

A qual f(t) é uma função da constante de excitação, $\gamma = \tau_0^{-1}$ é a velocidade de decaimento do fluoróforo na ausência do supressor, $k_q[Q]$ representa o processo de decaimento na presença do supressor.

A equação de Stern-Volmer é obtida pela divisão das equações na ausência e presença de supressor.

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\gamma + \kappa[Q]}{\gamma} = 1 + \kappa \tau_0[Q] = 1 + \kappa_D[Q]$$
Equação 16

Sabendo que F/F_0 é proporcional à razão dos tempos de vida na presença e ausência do supressor, τ/τ_0 . Então a equação final para os tempos de vida torna-se:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \kappa_D[Q]$$
 Equação 17

I.7 – Fluorescência resolvida no tempo^(31, 32)

O tempo médio que uma molécula permanece no estado excitado antes de retornar ao estado fundamental é o tempo de vida de uma substância fluorescente. Os valores de tempo de vida podem revelar a freqüência de encontros colisionais com
agentes supressores, assim como a velocidade de transferência de energia e reações de estados excitados.

Análises dos tempos de vida e formas de decaimento de fluorescência podem informar sobre as taxas de decaimento do estado eletrônico singlete e algumas interações físico-químicas entre as espécies.

A técnica de "single photon counting" é uma das mais utilizadas atualmente na determinação dos tempos de vida das espécies. O princípio desta técnica baseia-se no conceito de que a distribuição de probabilidade de emissão de um fóton, após o evento de excitação de uma amostra fluorescente, é proporcional à distribuição de intensidade de fluorescência no tempo para os fótons emitidos. Através da contagem sucessiva de fótons, pode-se construir um histograma que representa esta probabilidade de distribuição. Desta forma, cada contagem individual de fóton detectado deve estar vinculada, no máximo, a um pulso de excitação; sendo o histograma, o resultado aditivo de um grande número de pulsos de excitação da amostra.

Os limites de sensibilidade da técnica são determinados pela intensidade do pulso de excitação e pelas características do sistema óptico e de fotodetecção, bem como pelas propriedades inerentes da absorção do sistema químico escolhido e das espécies transientes eventualmente geradas.

Experimentalmente, existem duas modalidades distintas de operar o sistema de fotólise por pulso. Na espectroscopia de pulso, registra-se o espectro de absorção do transiente numa determinada faixa de comprimento de onda num tempo determinado. No modo cinético, o decaimento da absorbância do estado excitado ou intermediário químico é monitorado num único comprimento de onda em função do tempo após o pulso. As figuras abaixo mostram o esquema de um single photon counting e o gráfico de uma amostra de análise respectivamente.



Figura 10: Esquema do equipamento "single photon counting".



Figura 11: Gráfico representativo de uma deconvolução dos resultados adquiridos por "single photon counting"

I.8 – Transferência de energia ^(14, 15, 32-34)

Seja teoricamente ou experimental mente, transferências de energia eletrônica de estados singlete e triplete são de grande interesse na fotoquímica, fotobiologia, espectrometria molecular e outros.

Transferência radiativa (mecanismo trivial): O mecanismo radiativo de transferência de energia pode ser representado por:

$$D + h\nu \rightarrow D^*$$
 $D = Doador$
 $D^* \rightarrow D + h\nu'$
 $A + h\nu' \rightarrow A^*$ $A = Aceptor$

O mecanismo acima mostra que se o aceptor absorver na região de comprimento na qual o doador emita, esse processo de transferência pode se tornar importante (do ponto de vista da eficiência do processo). A eficiência do processo é determinada pelo rendimento quântico de emissão de "D" e da densidade óptica do comprimento de onda de emissão do doador.

A transferência de energia por mecanismo trivial é caracterizada por (a) mudança no espectro de emissão do doador (efeito de filtro interno), (b) invariância do tempo d e vida do doador, (c) dependência com a viscosidade do meio, (d) geometria da cela.

Transferência ressonante (transferência a longas distancia): Transferência de energia pode ocorrer a grandes distancias 50-100 Å. Enquanto o mecanismo trivial para transferência de energia não envolve intereção entre aceptor-doador nem mudanças no tempo de vida do doador, o mecanismo de transferência ressoante é dependente das interações entre o aceptor-doador a grandes distancias (interação dipolo-dipolo) e o tempo de vida do doador é menor.

Considerando que a interação de energia pode ser relatada com uma função dos momentos de transição, Förster desenvolveu uma expressão quantitativa para a velocidade de transferência de energia combinado as interações dipolo-dipolo; em termo experimentais, a expressão torna-se:

$$\kappa_{D^* \to A} = \frac{9000 \ln 10}{128\pi^5 N} \frac{\mathrm{K}^2 \Phi_D}{n^4 \zeta_D R^6} \int_0^\infty F_{D(\bar{\nu})} \mathcal{E}_{A(\bar{\nu})} \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \qquad \text{Equação 23}$$

Na qual:

n é o índice de refração do solvente (água = 1,33);

K é um fator de orientação: será $(2/3)^{1/2}$ para distribuição randômica em solução;

 $\Phi_{\rm D}$ é o rendimento quântico de emissão do doador;

 ζ_D é o tempo de vida de emissão do doador;

R é a distancia entre as moléculas de doador e aceptor corrigida e normalizada;

 $\boldsymbol{\epsilon}_{A(\boldsymbol{v})}$ é a distribuição espectral de absorção do aceptor;

N é o número de Avogadro;

v é o número de onda das transições.

Se a absorção do aceptor é fraca, R_0 torna-se igual ao diâmetro de colisão cinético (< 20 Å) e a colisão é suficientemente rápida, a velocidade de transferência de energia singlete-singlete torna-se limitada difusionalmente e a expressão de Förster perde a validade. Assim, a constante difusional será o valor máximo de transferência; logo a velocidade de transferência será governada pela velocidade de difusão.

A velocidade específica de uma reação bimolecular controlada difusionalmente é representada pela equação 07.

$$k_{dif} = \frac{8RT}{3000\eta}$$
equação 07

Na qual: η é a viscosidade do solvente.

Em um sistema aquoso à 20°C, a constante difusional para um sistema neutro será de 10^9 - 10^{10} M⁻¹s⁻¹.

I.9 – Estudo fotofísico de polímeros condutores dopados com corantes

O conceito de tamanho de conjugação tem papel importante nos estudos de polímeros conjugados. Muitas das propriedades do espectro de emissão são determinadas por este parâmetro e, portanto, podem ser relacionadas com as propriedades de sistemas mais simples (os oligômeros) ^(35, 36).

Quando um polímero com alto grau de conjugação é excitado até a banda de condução, as energias das espécies excitadas podem migrar para de níveis conjugados de menor tamanho (com menor nível de energia). A migração continua acontecendo até que este encontre seu menor nível; o mesmo pode acontecer na transferência de energia entre o doador (polímero) e um aceptor (corante). A Figura 12 mostra as transferências de energia entre os sistemas intermoleculares e intramoleculares.



Figura 12: Dinâmica da migração de energia: (**a**) entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica ou entre cadeias conjugadas; (**b**) entre um polímero (doador) e um corante (aceptor)⁽³⁵⁾.

Em transferência de energia, os processos intermoleculares de migração de energia podem ser responsáveis por grande parte das perdas não radiativas, já que a excitação durante o processo migratório intra- e intercadeias pode ser suprimida por centros supressores de luminescência (corante). Trabalhos nesta área estão em fase de estudo na comunidade científica, devido a aplicabilidade destes materiais em sistemas condutores/emissores de luz. No trabalho de Tanikagi ⁽³⁷⁾, foi estudada a dopagem do PPV por corantes; neste estudo o autor sugere que a supressão da fotoluminescência é devido à dissociação dos éxcitons gerados no PPV.

O estudo desenvolvido por Brunner⁽³⁸⁾ mostra que a eficiência de transferência de energia de excitação de um polímero desordenado para um corante será maior se o corante for disperso no polímero.

Yu ⁽³⁶⁾ estudou a eficiência de transferência de energia em diferentes sistemas de blendas de polímeros condutores (PVK, PTEH, PDHFHPPV etc.). Neste trabalho foi constatado que as transferências em diferentes pares doador/aceptor não seguem a seqüência do raio de Förster, particularmente se o aceptor tem tempos de vida longos. **II OBJETIVOS**

Dada a grande dificuldade de obtenção do PPV em meio líquido, o trabalho aqui presente teve como objetivo principal o estudo fotofísico de segmentos poliméricos de PPV em matriz de PTHT, em água.

Alguns trabalhos de polímeros condutores com corantes adsorvidos demonstraram supressão de fluorescência do PPV por mecanismos fotofísicos e fotoquímicos ainda não totalmente elucidados. Assim, o trabalho aqui presente também pretendeu estudar:

- ✓ A conversão fotoquímica do PTHT em PPV
- ✓ A transferência de energia entre PPV e corantes iônicos;
- Os mecanismos fotofísicos dos sistemas polímero corante catiônico e polímero corante aniônico.

III PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – Reagentes utilizados

Foram utilizados os seguintes solventes para a síntese dos produtos: metanol (Sigma), etanol (Synth), acetona (Synth), tetracloreto de carbono (Synth), clorofórmio (Synth).

Os seguintes reagentes de síntese foram utilizados sem tratamento prévio: N-Bromosuccinimida (Aldrich), peróxido de benzoíla (Aldrich), 2-cloro-p-xileno (Aldrich), α , α '-dicloro-p-xileno (Aldrich), tetrahidrotiofeno (Aldrich), ácido clorídrico (Synth), hidróxido de sódio (Mallinckrodt).

Utilizaram-se corantes da Merck de grau espectroscópico e da Sigma-Aldrich "Certified by BSC". A Tabela 04 mostra os corantes utilizados neste trabalho e seus respectivos métodos de purificação e estrutura.

| Corante | Método de Purificação | Estrutura |
|---------------------------|--|---|
| Basic Blue 3 (Aldrich) | Cristalização em methanol- clorofórmio | $\begin{array}{c c} & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ H_{3}C \\ & & & \\ H_{3}C \\ & & \\ H_{3}C \\ & & \\ & & \\ CH_{3} \end{array}$ |
| Safranina-O: (Sigma) | | H_2N N^+ NH_2 H_3C N CH_3 |
| Resazurina: (Aldrich) | | O O O O O O O O O O O O O O O O O O O |
| Eosina Y: (Aldrich) | | Br NaO Br Br Br Br Br |

Tabela 4: Procedência dos corantes utilizados.

III.2 – Equipamentos e acessórios

As análises de UV/Visível foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi modelo U – 2000. A região de análise foi de 900nm a 200nm, com velocidade de varredura de 400 nm/min.

Os estudos de fluorescência dos polímeros e corantes foram feitos em um fluorímetro Hitachi F4500.

O Liofilizador Edwards – Freeze Dryer Modula foi utilizado para a remoção de água da solução do polímero precursor para fins de estudos espectroscópicos na região de infravermelho.

As análises de infravermelho foram realizadas em espectrofotômetro com transformada de Fourrier Bomem, modelo MB - 100. As análises foram feitas com média de 16 varreduras, na região de 300 a 4000 cm⁻¹.

Medidas de fluorescência resolvida no tempo foram realizadas em um equipapento de "single photon counting".

III.3 – Síntese do reagente de partida do Cl-PTHT.

A síntese do reagente de partida do precursor do Cl-PPV foi feita a partir da reação de 0,017 mols de 2-cloro-p-xileno com 0,034 mols de N-Bromosuccinimida, NBS, na presença de peróxido de benzoíla e CCl₄ como solvente. Adicionou-se aproximadamente 2mg de peróxido de benzoíla sob agitação e iluminação de uma lâmpada incandescente de 250 W por 12 horas.

A solução foi filtrada e o solvente foi evaporado até secura. Por fim recristalizou-se o produto com etanol. O produto de síntese, 2-Cloro- α , α '-dibromo-p-xileno apresentou um rendimento de 40 %.

III.4 – Síntese do PTHT e Cl-PTHT

Para a síntese do precursor do PPV, foi realizada a reação de 3,00 g de α , α 'dicloro-p-xileno 98% com 3,4 mL de Tetrahidrotiofeno 99% em 75 mL de metanol como solvente. O sistema permaneceu sob refluxo a 55°C durante 16 horas. O produto obtido, p-xileno bis(cloreto de tetrahidrotiofeno), foi recristalizado em acetona fria e constituiu no produto de partida para a síntese do polímero precursor.

O precursor foi preparado pela polimerização do p-xileno bis(cloreto de tetrahidrotiofeno) na presença de hidróxido de sódio 0,4 mol/L, a temperatura de aproximadamente 1°C em atmosfera de nitrogênio.

A solução resultante contendo o precursor foi neutralizada com solução de ácido clorídrico até pH = 7,0 para o término da reação de polimerização. O polímero obtido foi dializado em saco de diálise com faixa de exclusão abaixo de 16000 Da; o progresso da diálise foi acompanhado por medidas de fluorescência na região de 490 nm, até que as medidas apresentassem baixa intensidade, indicando baixa concentração de polímero.

Após a diálise que durou de cinco a seis semanas, a solução polimérica foi armazenada em recipientes de vidro e mantida à baixa temperatura, $2 - 5^{\circ}$ C.

III.5 – Adição de corante à solução polimérica

Diferentes concentrações de corante, $10^{-7} - 5.10^{-5}$ M, foram adicionadas à solução de PTHT, 0,6.mg.L⁻¹. Todas as soluções foram preparadas no momento das análises fotoquímicas.

III.6 - Metodologia dos estudos de Fluorescência

As análises de fluorescência foram feitas após medidas de absorção dos corantes e do polímero. Através destas medidas, escolheu-se o comprimento de onda de máxima absorção e que não sobrepusesse as bandas de emissão e absorção do polímero, a fim de se evitar o efeito trivial.

As soluções poliméricas do PTHT foram preparadas em água destilada a partir da solução estoque de concentração de 0,6 g/L.

As medidas foram realizadas em celas de quartzo a aproximadamente 25°C. A cada solução de estudo foi aumentada a concentração de corante; estas foram agitadas e em seguida foram realizadas as medidas de emissão de fluorescência e absorção eletrônica.

IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV1.1 - Síntese e Caracterização dos Polímeros

A preparação dos polímeros PPV e Cl-PPV envolvem inicialmente a preparação de seus respectivos precursores Cl-PTHT e PTHT. A rota sintética para a preparação destes precursores é mostrada nas Figuras 13 e 14.

✓ Síntese do PTHT

A síntese do PTHT envolve duas etapas de reação, chamada rota do sal de sulfônio ou de Wessling⁽²⁶⁾. A primeira etapa desta rota consiste na preparação do reagente de partida, p-xileno bis(cloreto de tetrahidrotiofeno), sendo este preparado através da reação de α , α '-dicloro-p-xileno e Tetrahidrotiofeno (THT) (Figura 13a).

A segunda etapa da síntese do PTHT envolve o processo de polimerização do monômero, p-xileno bis(cloreto de tetrahidrotiofeno). A polimerização é realizada em meio básico em temperaturas próximas a 0 °C. O esquema da reação de síntese do PTHT é mostrado na (Figura 13b).



Figura 13: Esquema das reações envolvidas na síntese do PTHT.

✓ Síntese do Cl-PTHT

A síntese do Cl-PTHT envolve três etapas de reação, sendo que a primeira etapa consiste na preparação do 2-Cloro- α , α '-dibromo-p-xileno. Este foi sintetizado a partir da reação de 2-cloro-p-xileno com N-Bromosuccinimida, segundo método descrito por Fernandes ⁽²⁸⁾ e apresentado na Figura 14. Esta reação ocorreu na presença de peróxido de benzoíla com iluminação da solução com uma lâmpada incandescente de 500 W por um período de 12 horas.

O produto da síntese, 2-Cloro- α, α '-dibromo-p-xileno, apresentou um rendimento de 40 %.





Figura 14: Esquema das reações envolvidas na bromação do reagente de partida do precursor do Cl-PPV.

Para obtenção de um rendimento superior a 40% na síntese do 2-Cloro- α , α 'dibromo-p-xileno foram realizadas modificações experimentais na reação sintética. O rendimento de 81 % foi obtido quando a temperatura da reação foi aumentada para 65 °C, o NBS foi utilizado em excesso e o tempo de exposição à luz visível foi prolongado para 16 horas.

As próximas duas etapas para a síntese do Cl-PTHT consistem na rota de Wessling⁽²⁶⁾, Figura 15. O 2-cloro-p-xileno bis(cloreto de tetrahidrotiofeno) é formado através da reação entre o 2-Cloro- α , α '-dibromo-p-xileno e o THT. Após a síntese do monômero, 2-cloro-p-xileno bis(cloreto de tetrahidrotiofeno), este foi polimerizado para a formação do Cl-PTHT.

2-cloro-α,α'-dibromo-p-xileno

Β̈́r

Br

Etapa 1

p-xileno bis(cloreto de tetrahidrotiofeno)



p-xileno bis(cloreto de tetrahidrotiofeno)

CI-PTHT

Figura 15: Esquema das reações envolvidas na síntese do Cl-PTHT.

IV.1.2 – Modificação da síntese do PTHT

Inicialmente o PTHT foi sintetizado utilizando-se o método proposto por Fernandes ^(28, 29). O processo de polimerização do PTHT foi realizado com tempo de hidrólise de até 20 minutos.

Utilizou-se a análise por fluorescência para se avaliar a formação de PPV e outros polímeros fluorescentes, uma vez que o PTHT não emite.

Após o processo de polimerização do PTHT foram obtidos espectros de fluorescência do produto da síntese. É possível observar através destes espectros mostrados na Figura 16, a presença de bandas de fluorescência, com máximos de emissão em 408, 442, 490 e 520 nm. As bandas com máximos em 490 e 520 nm caracterizam a formação de oligômeros de PPV. Por outro lado, as bandas centradas em 408 e 442 nm podem ser atribuídas a outros polímeros que tiveram incorporação de

CI

grupos "-OR" durante o processo de síntese. Os resultados obtidos estão de acordo com os descritos na literatura^(37, 39, 40).



Figura 16: Espectro de emissão de fluorescência do PPV obtido com tempo de hidrólise de 20 min. $\lambda_{ex} = 360$ nm.

Os oligômeros de PPV são provenientes de um processo que envolve um mecanismo de eliminação **E1**, enquanto que a formação dos outros polímeros acontece através de um mecanismo de substituição nucleofílica, $S_N 1^{(28)}$ (Figura 17).



Figura 17: Esquema de reação dos mecanismos de E1 e S_N1.

Sabe-se que o mecanismo **E1** para formação de PPV é favorecido pelo aumento da temperatura ^(28, 29). Entretanto, o aumento da temperatura também favorece a formação de grandes quantidades de PPV reticulados, que precipitam em solução aquosa.

Na tentativa de: i) se obter PPV em solução aquosa com o menor grau de reticulamento, e ii) inibir o mecanismo S_N1 , que produz outros polímeros adotou-se um procedimento experimental que envolve temperaturas mais brandas (25 °C) e um aumento do tempo de adição de NaOH 0,4 M.

O aumento do tempo de adição de NaOH no processo de polimerização (síntese do PTHT) resultou na inibição do mecanismo S_N1 , evitando a propagação dos polímeros hidrolisados. Por outro lado, mantendo-se a temperatura em 25 °C foi possível evitar a formação de PPV reticulado.

A Figura 18 apresenta o espectro de fluorescência do produto da síntese do PTHT com tempo de hidrólise de 90 minutos.



Figura 18: Espectro de emissão de fluorescência do PPV obtido com tempo de hidrólise de 90 min.

IV.1.3 – Determinação de Espectros de UV-Vis da solução polimérica

Como o precursor usado para a obtenção do polímero PPV é o PTHT, que não fluoresce, se fez necessário utilizar as técnicas de UV-Vis para detectar sua presença. Em princípio se pode considerar que a solução obtida da síntese descrita acima contém cadeias de PTHT, PPV e PTHT parcialmente convertidas em PPV (copolímeros).

Para obter os espectros, a solução polimérica obtida a partir da síntese do PTHT foi liofilizada, obtendo-se uma mistura mais concentrada dos polímeros a partir da qual foram preparadas as soluções estoque.



Figura 19: Espectro de absorção do polímero em água, destacando a região de absorção dos diferentes polímeros.

A Figura 19 apresenta os espectros de absorção da solução polimérica, nos quais se podem observar bandas com máximos em 320 e 376 nm, correspondentes às espécies, PTHT e PPV, respectivamente ⁽⁴⁰⁾, confirmando a existência destas espécies em solução.

IV.1.4 – Processo de conversão fotoquímica do polímero precursor em PPV

O método de conversão térmica apresenta a desvantagem de gerar vários produtos de oxidação que são incorporados na cadeia polimérica, gerando polímeros com propriedades opto - eletrônicas indesejadas ^(41,42). Shah ⁽³⁰⁾ mostrou que a pirólise não é o único processo para a conversão do polímero precursor em PPV. Foi mostrado que esta conversão também pode ser realizada fotoquimicamente ^(40, 43, 44). O esquema de conversão fotoquímica está mostrado na Figura 20:



Figura 20: Esquema de conversão fotoquímica e térmica do PTHT (polímero precursor) em PPV.

A Figura 21 apresenta os espectros de FTIR da solução polimérica após diferentes tempos de irradiação.

Analisando os espectros de infravermelho, observa-se que a solução polimérica contendo o polímero PTHT possui algumas cadeias do PPV. As bandas em 555, 833, 965 e 1512 cm⁻¹ confirmam a presença de grupos característicos do PPV na solução, antes do processo de conversão fotoquímica. Comparando os espectros de FTIR obtidos antes e após a irradiação, pode-se afirmar que o PTHT está sendo convertido em PPV. Porém, o processo de oxidação observado no tratamento térmico ⁽³⁰⁾ também ocorre no tratamento fotoquímico. A oxidação acompanhada pela banda de C = O, na região de 1690 cm⁻¹, define a presença e aumento de grupos carboxílicos, no decorrer da irradiação.



Figura 21: Espectros de FTIR do PTHT em tempos distintos de irradiação no UV.

A Tabela 05 sumariza os principais grupos químicos que indicam conversão do PTHT em PPV.

| Polímero | Número de onda (cm ⁻¹) | Grupo químico característico | |
|---------------------|---------------------------------------|--|--|
| PTHT 410-680 | | C – S, estiramento | |
| | 555 | Banda "anel do p-fenileno" fora do plano | |
| | 833 | Banda "p-fenileno C-H" fora do plano | |
| PPV | 965 | Banda "Trans-vinileno C-H" fora do | |
| | 705 | plano | |
| | 1512 | Estiramento do anel | |
| Polímero degradado | 1690 | Deformação axila de C=O | |

Tabela 5: Classificação dos grupos químicos de polímeros.

IV.2 – Estudos Fotofísicos das interações entre PPV e corantes iônicos

O efeito de polímero condutor do PPV é induzido por dopantes de diferentes tipos ^(45, 46). Entre estes estão incluídos vários corantes. Desta forma, foi realizado um estudo fotofísico para avaliar as interações de sistemas que envolvem PPV em conjunto com –corantes de diferentes tipos.

IV.2.1 – Espectros de absorção eletrônica do polímero na presença de corantes aniônicos e catiônicos

Estudos fotoquímicos de polímeros condutores na presença de corantes ressaltam a capacidade dos corantes interagirem quimicamente com o estado fundamental do polímero ^(16, 47). Para avaliar estas interações corante-polímero é utilizada espectroscopia de UV-Vis.

As Figuras 22 e 23 apresentam os espectros de absorção dos corantes catiônicos (Basic Blue-3 e Safranina-O) e dos corantes aniônicos (Resazurina e Eosina-Y) na presença do polímero PPV.



Figura 22: (a) Espectros de absorção do polímero, corante e a solução de polímero com Basic Blue 3. [Polímero] = 0,6 mg.L⁻¹, [cor] = 1×10^{-5} mol.L⁻¹. (b) Espectros de absorção do polímero, corante e a solução de polímero com Safranina-O. [Polímero] = 0,6 mg.L⁻¹, [cor] = 1×10^{-5} mol.L⁻¹.

Os espectros de absorção dos corantes catiônicos na presença do PPV mostram que a banda de absorção do Basic Blue-3 entre 500 – 300 nm e a banda de absorção da

Safranina-O entre 400-600 nm não são deslocadas, quando comparadas com as bandas de absorção dos corantes na ausência do polímero.

Entretanto, no sistema composto pelos corantes aniônicos na presença do PPV, as bandas de absorção da Resazurina entre 500 - 650 nm e a banda da Eosina-Y entre 450 - 500 nm são deslocadas para o vermelho, para regiões de maior energia. Este efeito indica a formação de um complexo no estado fundamental.



Figura 23: (a) Espectros de absorção do polímero, corante e a solução de polímero com Eosina. [Polímero] = 0,6 mg.L⁻¹, [cor] = 1×10^{-5} mol.L⁻¹. (b) Espectros de absorção do polímero, corante e a solução de polímero com Resazurina. [Polímero] = 0,6 mg.L⁻¹, [cor] = 1.10^{-5} mol.L⁻¹.

IV.2.2 - Supressão de fluorescência fotoestacionária do PPV

Os espectros de fluorescência e gráficos de Stern-Volmer do polímero na ausência e presença dos corantes catiônicos (Basic Blue 3 e Safranina-O) e aniônicos (Eosina e Resazurina) são apresentados nas Figuras 24, 25, 26 e 27.



Figura 24: (a) Supressão de fluorescência do PPV pelo corante catiônico, Safranina-O, a diferentes concentrações; [polímero] = 0,6 mg.L⁻¹; λ_{exc} = 360nm. (b) Curva de Stern-Volmer para o sistema PPV-Saf; λ_{em} = 490 nm.



Figura 25: (a) Supressão de fluorescência do PPV pelo corante catiônico, Basic Blue 3, em diferentes concentrações; λ_{exc} = 360nm. (b) Razão das intensidades de fluorescência em função da concentração do Basic Blue 3, λ_{em} = 490 nm.

Como pode ser observado na Figura 24a, a intensidade de emissão de fluorescência do PPV diminui com o aumento da concentração de Safranina-O.

A linearidade da curva do gráfico Stern-Volmer apresentado na Figura 24b mostra que a supressão de fluorescência acontece apenas pelo efeito de desativação do estado excitado, indicando que a supressão pode ser dinâmica.

A supressão de emissão de fluorescência do PPV pelo corante Basic Blue-3 (Figura 25a e b) apresenta o comportamento semelhante ao sistema composto pelo PPV- Sf.

A Tabela 6 apresenta os resultados para as constantes de Stern-Volmer (K_{SV}) e os valores das constantes bimoleculares de supressão (kq), considerando o tempo de vida do PPV, τ_0 = 8,71.10⁻¹⁰s.

| Corante | K _{sv} (M ⁻¹) | kq (M ⁻¹ s ⁻¹) |
|--------------|---------------------------------------|--|
| Safranina-O | $1,2 \times 10^{5}$ | 1,36×10 ¹⁴ |
| Basic Blue 3 | $1,7{\times}10^{4}$ | 1,93×10 ¹³ |

Tabela 6: Valores de K_{sv} e k_q para os processos de supressão de fluorescência estacionária, $\tau_0 = 8,71.10^{-10}$ -s.

As constantes de supressão mostram que o sistema PPV-Sf apresenta valores na ordem de 10 vezes maior que o sistema PPV-BB, indicando que a Safranina-O suprime a emissão de fluorescência do PPV mais eficientemente que o Basic Blue 3.

Os espectros de fluorescência do PPV em diferentes concentrações de Eosina Y e Resazurina e os respectivos gráficos de Stern-Volmer estão apresentados nas figuras (Figuras 26a,b e 27a,b).



Figura 26: (a) Espectro de emissão de fluorescência do PPV em diferentes concentrações de Resazurina, λ_{exc} = 360nm. (b) Razão das intensidades de fluorescência em função da concentração de Resazurina, λ_{em} = 490 nm.



Figura 27: (a) Supressão de fluorescência do PPV pelo corante aniônico, Eosina-Y, em diferentes concentrações do corante, λ_{exc} = 360 nm. (b) Razão das intensidades de fluorescência em função da concentração de Eosina-Y, λ_{em} = 490 nm.

A constante de supressão bimolecular (k_q), $1,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, do sistema PPV-Rz é da ordem da constante difusional (k_{dif}). Esta supressão é possivelmente ocasionada por apenas um efeito de desativação, do tipo colisional.

Entretanto, para a supressão do PPV pela Eosina-Y, a curva de Stern-Volmer apresenta um desvio positivo. Este desvio pode ser ocasionado pela combinação de supressões estática e dinâmica. O efeito da supressão estática pode ser atribuído à formação do complexo entre o PPV e a Eosina-Y no estado fundamental. Além disso, pode ocorrer um aumento da atração coulômbica entre o PPV e a Eosina-Y, pois a mesma apresenta duas cargas negativas, favorecendo a supressão.

Por outro lado, a Resazurina, mesmo sendo aniônica possui apenas um sítio de carga negativa, não tendo o mesmo grau de interação coulômbica. Desta forma, a Resazurina apresenta apenas o efeito de supressão estática.

IV.2.3 - Estudo da supressão via mecanismo de Förster

A teoria de Förster pode ser aplicada a um processo de transferência de energia entre o doador (polímero) e o receptor (corante).

Esta teoria explica que a faixa de recobrimento espectral entre as duas bandas, emissão do polímero com a absorção do corante, é diretamente proporcional à transferência de energia entre as espécies.

A Figura 34 apresenta a sobreposição dos espectros de emissão do PPV com os espectros de absorção dos corantes.



Figura 28: Sobreposição dos espectros de emissão do PPV com os espectros de absorção dos corantes.

A partir dos espectros da Figura 34 foram calculados os valores do recobrimento espectral para os diferentes sistemas estudados, conforme tabela 7.

| | Recobrimento espectral (cm⁻¹) | |
|----------------|--|--|
| Corante | $J = \int_{0}^{\infty} F_{D(\overline{\nu})} \mathcal{E}_{A(\overline{\nu})} \frac{d\overline{\nu}}{\overline{\nu}^{4}}$ | |
| Basic Blue – 3 | 7,95×10 ⁻¹⁴ | |
| Safranina – O | 1,45×10 ⁻¹³ | |
| Eosina | 1,94×10 ⁻¹³ | |
| Resazurina | 8,49×10 ⁻¹⁴ | |

Tabela 7: recobrimento espectral da banda de emissão do polímero com a banda de absorção do corante.

Observa-se para os corantes catiônicos, um maior recobrimento espectral da Safranina-O-, quando comparado ao Basic Blue-3. Para os corantes aniônicos, a Eosina-Y apresenta maior recobrimento do que a Resazurina.

Analisando os sistemas estudados (PPV-corantes catiônicos) pela teoria de Förster, observa-se que a Safranina-O apresenta maior sobreposição espectral do que o Basic Blue-3. Isto indica uma menor transferência de energia entre o polímero e o Basic Blue-3. Estes resultados estão de acordo com os estudos anteriores de supressão, que indicaram uma menor constante de supressão de fluorescência estacionária para o Basic Blue-3 em relação à Safranina-O.

A intensidade de radiação suprimida e o recobrimento espectral das absorções dos corantes aniônicos com a emissão do polímero são maiores para Eosina-Y do que para a Resazurina. Como a Eosina apresenta desvio positivo nos gráficos de Stern-Volmer, não é possível aplicar a teoria de Förster para explicar as diferenças nas constantes de velocidade de supressão para os corantes aniônicos.

IV.2.4 - Supressão de fluorescência resolvida no tempo

As Figuras 29 e 30 referem-se às medidas resolvidas no tempo do PPV na presença dos corantes estudados.



Figura 29: (a) Decaimento de fluorescência do polímero na presença de Basic Blue-3 em água. $\lambda_{ex} = 400$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm, $\chi^2 = 1,015$. (b) Decaimento de fluorescência do polímero na presença de Safranina-O em água. $\lambda_{ex} = 400$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm, $\chi^2 = 1,185$



Figura 30: (a) Decaimento de fluorescência do polímero na presença de Eosina-Y, em água. $\lambda_{ex} = 400$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm, $\chi^2 = 0.972$. (b) Decaimento de fluorescência do polímero na presença de Resazurina em água. $\lambda exc = 400$ nm, λ em = 490 nm, $\chi^2 = 1.171$.

A forma do decaimento do polímero para o estado fundamental é a mesma quando na presença dos diferentes corantes. Este decaimento é biexponencial para todas as análises de fluorescência resolvida no tempo, que corresponde a dois transientes diferentes, $\tau_1 \in \tau_2$, provenientes de duas estruturas conformacionais do polímero ⁽⁴⁸⁻⁵¹⁾.

Foram também determinados os tempos de vida do polímero em função do aumento da concentração dos corantes Basic Blue-3 e Resazurina.

As curvas de Stern-Volmer para os sistemas Basic Blue-3 - polímero são mostradas na Figura 31.



Figura 31: Curva de Stern-Volmer para o sistema de supressão do PPV em função do aumento da concentração do corante Basic Blue 3. τ_1 e τ_2 são os tempos de vida do decaimento biexponencial de fluorescência.

No gráfico da Figura 31 observa-se supressão do polímero com a adição do Basic Blue 3, indicando que o processo de supressão dinâmica está ocorrendo. Esta supressão acontece para as duas conformações do polímero, representados aqui, como a participação de cada função de decaimento (τ_1 e τ_2). Provavelmente, uma das conformações do polímero propicia uma melhor aproximação do corante perante o grupo cromóforo, aumentando a eficiência na transferência de energia ressonante; conseqüentemente, maior valor do coeficiente angular da reta (K_{sv}).

A Tabela 9 mostra os valores de k_q , nos processos de supressão de fluorescência estacionário e resolvido no tempo.

| Corante | k _q | k _{q1} | k _{q2} |
|--------------|--|---|---|
| | (Estacionário) | (Resolvido no tempo) | (Resolvido no tempo) |
| Basic Blue-3 | $1,9.10^{13} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | $5,5.10^{12} \mathrm{M}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$ | $7,3.10^{11} \mathrm{M}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$ |

Tabela 8: valores de k_q para a fluorescência resolvida no tempo e estacionária.

Comparando os resultados de k_q , observa-se que o valor da constante (estacionária) é maior que a constante de supressão resolvida no tempo. Isto implica que o processo de supressão observado no sistema de fluorescência estacionaria é composto por dois processos de supressão (dinâmico e estático). Desta forma, o valor determinado para k_q pelo método estacionário envolve a contribuição dos processos de supressão dinâmico e estático.

As curvas de Stern-Volmer para o sistema Resazurina - polímero são mostradas na Figuras 32.



Figura 32: Curva de Sern-Volmer para o sistema de supressão do PPV em função do aumento da concentração do corante Resazurina.

Observa-se na Figura 32 um desvio negativo da curva (τ_1) que pode ser entendido como a participação das frações de diferentes espécies no tempo de decaimento do processo de supressão da emissão do polímero (τ) pelo corante.

Desta maneira, com adição de Resazurina, os grupos cromóforos não suscetíveis à supressão do corante fazem com que o valor de τ seja maior que o esperado levando à diminuição τ_o / τ .

Quando o sistema possui um polímero com diferentes conformações como no caso do PPV ⁽⁴⁸⁻⁵¹⁾, uma das classes de polímero pode não ser suprimida pelo corante, devido a efeitos de impedimento estérico, o que pode explicar que (τ_2) não apresenta variação.

IV.3 - Proposta do mecanismo fotoquímico para os corantes catiônicos

Os espectros de absorção para os corantes Basic Blue 3 e Safranina-O mostram que não há nenhuma modificação no perfil, deslocamento ou formação de novas bandas. Sugerindo desta forma, que a supressão observada com estes corantes deve acontecer na espécie excitada do polímero.

A sobreposição dos espectros de emissão do polímero com o de absorção dos corantes catiônicos mostra que a supressão da emissão de fluorescência do polímero pode ocorrer pela transferência de energia no estado excitado do polímero para o estado fundamental do corante, via mecanismo de Förster.

Nos cálculos de kq, observou-se que existe a supressão estática, além da supressão dinâmica, do sistema polímero - corantes catiônicos.

Portanto, o mecanismo proposto para os processos de transferência de energia e outros processos de desativação do estado excitado do PPV será representado da seguinte forma:



Figura 33: Esquema do mecanismo fotofísico entre PPV (P) e corantes catiônicos (C). $\mathbf{k_f}$ - constante de desativação do estado excitado por fluorescência; $\mathbf{k_{nr}}$ – constante de desativação do estado excitado por processos não radiativos; $\mathbf{k_{ET}}$ – constante de transferência de energia entre o polímero e o corante.

IV.4 - Proposta do mecanismo fotoquímico para os corantes aniônicos

As variações dos espectros de absorção para os corantes aniônicos (Eosina e Resazurina) na presença de PPV indicam a formação de um complexo no estado fundamental. Esse complexo entre o polímero e corante, no estado fundamental, pode gerar espécies não excitadas, fazendo com que o sistema não emita fluorescência.

O mecanismo para os processos fotofísicos não será aqui esquematizado, devido às diferentes possibilidades de interação dos corantes aniônicos no estado fundamental e excitado do polímero. **V CONCLUSÕES**
Neste trabalho foram realizadas modificações na etapa de polimerização do PTHT, nas quais o prolongamento no tempo de adição de NaOH em temperatura brandas (até 25 °C) contribuiu para a formação de PPV na cadeia polimérica de PTHT. A presença de segmentos de PPV em matriz de PTHT possibilitou os estudos fotofísicos em meio líquido, uma vez que o PPV quando isolado é insolúvel.

Medidas de FTIR e emissão de fluorescência mostraram que a incorporação de grupos químicos indesejados acontece na polimerização do PTHT e nos processos de conversão fotoquímica do PTHT em PPV, gerando polímeros oxidados, assim como na conversão térmica.

Nos estudos fotofísicos do sistema PPV – corante catiônico, os espectros de absorção do PPV na presença e ausência dos corantes catiônicos não mostraram diferenças espectrais.

No sistema PPV- Eosina, a curva de Stern-Volmer mostrou que a supressão acontece por dois processos, estático e dinâmico. Na curva de Stern-Volmer do sistema PPV-Resazurina, apenas a supressão estática está ocorrendo.

Os decaimentos de fluorescência resolvida no tempo mostraram que as espécies excitadas possuem uma dinâmica bi-exponencial. Isto pode indicar a presença de um polímero com duas conformações estruturais, sendo que os decaimentos de cada conformação tática acontecem em tempos distintos, com contribuição de aproximadamente 58% para τ_1 e 42% para τ_2 .

Comparando os resultados de k_q da fluorescência estacionária e resolvida no tempo do sistema PPV-BB, observou-se que o valor de k_q estacionária é maior que a constante de fluorescência resolvida no tempo. Desta forma, o processo de supressão de fluorescência do PPV acontece por dois processos de supressão (dinâmico e estático). Analisando o sistema PPV-corante catiônico, pela teoria de Förster, observa-se que a maior supressão do PPV-Sf em relação ao sistema PPV-BB acontece pela maior sobreposição espectral da emissão de fluorescência do PPV com a absorção do corante Safranina-O.

A constante de supressão dinâmica do sistema PPV-BB foi determinada e comparada com a constante de supressão estática, demonstrando que a supressão do PPV pelos corantes não ocorre apenas pelo mecanismo do tipo Förster, mas também pela supressão estática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) ROTHBERG, L.T.; LOVINGER A.J. Status and prospects for organic electroluminescence. Journal of Materials Research, v. 11, n. 2, p. 3174-3187, 1996.

(2) BURROUGHES, J.H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Ligth-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539-541, 1990.

(3) CHIANG, C. K; FINCHER, C. R. J.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J. Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letter**. v.39, p.1098, 1977.

(4) EPSTEIN, A.J.; YANG, Y. Polymeric and Organic Electronic Materials: From Scientific Curiosity to Application. **MRS Bulletin**, v. 22, n. 6, p. 13, 1997.

(5) TANG, C.W.; VANSLYKE, S.A.; Organic Electroluminescent Diodes. **Applied Physical Letter**, 51 p. 913, 1987.

(6) KOEZUKA, H.; TSUMURA, A.; ANDO, T. Field-Effect Transistor with Polythiophene Thin-Film. **Synthetic Methods**, v. 18, p. 699, 1987.

(7) TSUMURA, A.; KOEZUKA, H.; ANDO. Y.; Polythiophene Field-Effect Transistor – Its Characteristics and Operation Mechanism. **Synthetic Methods**, v. 25, p. 11, 1988.

(8) YOU, Z. Z.; DONG, J. Y. Electrical and optical characteristics of polymer lightemitting devices with surface-treated indium-tin-oxide electrodes. **Microelectronics Journal**, v. 38, p. 108-113, 2007.

(9) TRAD H.; LTAIEF, A.; MAJDOUB, M.; BOUAZIZI, A.; DAVENAS, J. Effect of the side chain length on the optical and electrical properties of soluble PPV derivatives. **Materials Science and Engineering**: *C*, v. 26, p. 340-343, 2006.

(10) RUNQING, O.; GUANGCHUN, C.; ROSARIO, A. G.; ROBERT, J. S. Effect of stretching on the structure and electrical conductivity of doped and undoped poly(phenylene vinylene) thin films. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1728-1735, 2006.

(11) SANTOS, L. F.; BIANCHI, R. F.; FARIA, R. M. Electrical properties of polymeric light-emitting diodes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 338-340, p. 590-594, 2004.

(12) CHO, J.; CHAR, K.; KIM, S. Y.; HONG, J. D.; KIM, D. Y.; LEE, K B. Change in electrical characteristics of poly(p-phenylene vinylene)-based self-assembled devices by addition of ionic salt to poly(sodium 4-styrenesulfonate). **Synthetic Metals**, v. 124, p. 415-419, 2001.

(13) CHANDROSS, M.; GUO, F.; MAZUMDAR, S. Excitons and biexcitons in poly(para-phenylenevinylene). **Synthetic Metals**, v. 69, p. 625-628, 1995.

(14) LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. New York: Plenum, 1999. p. 238-380.

(15) TURRO, N. J.; **Modern Molecular Photochemistry**.California: University Science Books, 1978. p. 296-324.

(16) KAZIM, S.; ZULFEQUAR, M.; HAQ, M. M.; BHATNAGAR, P. K.; HUSAIN, M. Electrical and optical properties of thin films based on poly [2-methoxy-5 (2'-ethyl hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] doped with acridine orange dye with possible photovoltaic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, p. 1462-1466, 2007.

(17) ZHAO, Q.; XIN, Y.; HUANG, Z.; LIU, S.; YANG, C.; LIUSING, Y. poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] as shell to fabricate the highly fluorescent nanofibers by coaxial electrospinning. **Polymer**, v. 48, p. 4311-4315, 2007.

(18) YOUNGKU, S.; STUCKLESS, J. T. Photoexcitation quenching and interfacial electronic structures of photo-oxidized MEH-PPV film on gold studied using two-photon photoemission spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, no prelo.

(19) PRELIPCEANU, M. et al. Study of thermal conversion and patterning of a new soluble poly (p-phenylenevinylene) (PPV) precursor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, no prelo.

(20) ZHANG, T. Investigation into luminescent dynamics in solid-state cathodoluminescence structure. **Chemical Physics Letters**, v. 437, p. 248-252, 2007.

(21) CHAIEB, A. Characterization of model luminescent PPV analogues with donating or withdrawing groups. **Optical Materials**, no prelo.

(22) FERNADES M. R. **Estudo espectroscópico do Poli(p-fenilenileno-vinileno)**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Químcia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

(23) BRÉDAS, J.L. CHANCE, R.R. BAUGHMAN, R.H. Abinitio effective hamiltonian study of the eletronic-properties os conjugated polymers. **Journal of Chemical Physics**, v. 76, p. 3673, 1982.

(24) WNEK, G. E.; Chien, J. C. W.; Karasz, F. E.; Lillya, C. P. Electrically conducting derivative of poly(p-phenylene vinylene). **Polymer**, v.20, p.1441, 1979.

(25) HECK, R. F. Palladium-Catalyzed Vinylation of Organic Halides. **Organic Reactions**, v. 27, p. 345, 1982.

(26) WESSLING, R. A. The polimerization of Xylene Bisdialkyl Sulfonium Salts. Jornal of Polymer Science: Polymer Symposium; v. 72, p. 55, 1985.

(27) LATHI, P.M.; Modarelli, D. A.; Denton, F. R.; Lenz, R. W.; Karasz F. E.; Polymerization of α, α' -Bis(dialkylsulfonio)-para-xylene dihalides via para-xylene

intermediates – evidence for a nonradical mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, p. 7258, 1988.

(28) FERNADES M. R. **Síntese e caracterização espectroscópica de materiais orgânicos para eletrônica molecular.** Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

(29) FERNADES M. R. **Estudo espectroscópico do Poli(p-fenilenileno-vinileno)**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Químcia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

(30) SHAH, H. V.; MCGHIE, A. R.; ARBUCKLE, G. A. Study of the Thermal elimination Resction in a Poly(p-phenylene vinylene) Precursor. **Thermochimica Acta**, v. 287, p. 319, 1996.

(31) CLINE LOVE, L. J.; SHAVER, L.A. Critical evaluation of lifetime measurements via reiterative convolution using simulated and real multiexponential fluorescence decay curves. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 154-159, 1980.

(32) ADAMS, S.; ADOLF, D. B. Viscosity Dependence of the Local Segmental Dynamics of Anthracene-Labeled 1,2-Polybutadiene in Dilute Solution. **Macromolecules**, v. 31, p. 5794-5799, 1998.

(33) EDIGER, M. D.; FAYER, M. D. Electronic excited state transport among molecules distributed randomly in a finite volume. **Jornal of Chemical Physics**, v. 78, p. 2518-2524, 1983.

(34) OLIVEIRA, H. P. M.; GEHLEN, M. H. Electronic energy transfer between fluorescent dyes with inter- and intramicellar interactions. **Chemical Physics**, v. 290, p 85-91, 2003.

(35) SON, S; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A. J.; GALVIN, M. E. Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(p-phenylene-vinylene). **Science**, v. 269, p. 376, 1993.

(36) YU, J. W.; KIM, J. K.; KIM, D. Y.; KIM, C.; SONG, N. W.; KIM, D. Prediction of efficient energy transfer in emissive polymer blends base don Förster radius and the excited state lifetime of acceptors. **Current Applied Physics**, v. 6; p. 59-65, 2006.

(37) TANIGAKI, N.; MOCHIZUKI, H.; MO, X.; MIZOKURO, T.; HIRAGA, T.;
TAIMA, T.; YASE, K. Dye Doping of Poly(p-phenylenevinylene)s by vapor transportation for photovoltaic Application. Japanese Journal of Applied Physics, v. 44, p. 630-632, 2005.

(38) BRUNNER, K.; HAARE, J. E. H. V.; VOSS, L. B. M. W.; SCHOO, H. F. M.; HOFSTRAAT, J. W.; DIJKEN, A. V. Mechanistic Study of Excitation Energy Transfer in dye-Doped PPV Polymers. **Journal of Physical. Chemistry B**, v 106, p.6834-6841, 2002.

(39) KANG, I. N.; SHIM, H. K. Yellou-Light-Emitting Fluorine-Substituted PPV Derivative. **Chemistry Materials**, v. 9, p. 746-749, 1997.

(40) WÉRY, J.; DULIEU, B.; BULLOT, J.; BAÏTOUL, M.; DENIARD, P.; BUISSON, J. P. Characterization of photochemically converted poly(para-phenylene vinylene). **Polymer**, v. 40, p. 519-523, 1999.

(41) BRADLEY, D. D. C.; EVANS, G. P.; FRIEND, R. H. Characterisation of poly (phenylenevinylene) by infrared and optical absorption. **Synthetic Metals**, v. 17, p. 651-656, 1987.

(42) BROWN, A. R.; GREENHAM, N.C; BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; BURN, P. L.; KRAFT, A.; HOLMES, A. B. Electroluminescence from multilayer conjugated polymer devices: spatial control of excitation formation and emission chemical. **Chemical Physics letters**, v. 200, p. 46, 1992.

(43) WÉRY, J.; DULIEU, B.; LAUNAY, E.; BULLOT, J.; BAÏTOUL, M.; BUISSON, J. P. Photochemical conversion of poly-p-phenylene vinylene. **Synthetic Metals**, v. 84, p. 277-278, 1997.

(44) BRADLEY, D. D. C. Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 20, p. 1389, 1987.

(45) LIAO, L.; PANG, Y. Effect of iodine-Catalyzed isomerization on the optical properties of poly[(1,3-phenylenevinylene)]s.**Macromolecules**, v. 35, p. 6055, 2002.

(46) VELDMAN, D.; BASTIAANSEN, J. J. A. M.; LANGEVELD-VOSS, B. M. W.; SWEELSSEN, J.; KOETSE, M. M.; MESKERS, S. C. J.; JANSSEN, R. A. J. Photoinduced charge and energy transfer in dye-doped conjugated polymers. **Thin Solid Films**, v. 511-512, p. 581-586, 2006.

(47) ROHATZI-MUKHERJEE, K. K. Electrical and optical properties of thin films based on poly [2-methoxy-5 (2'-ethyl hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] doped with acridine orange dye with possible photovoltaic applications. **Fundamentals of photochemistry.** Nova Delhi: Wiley Eastern, 1992, p. 371.

(48) MABROUK, A.; AYACHI, S.; ZAID, B.; BUISSON, J. P.; MOLINIÉ, P.; ALIMI, K. About some properties of new poly(phenylene vinylene) derivatives: PPVether and C_{1-4} PPV-either. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 2121, 2003.

(49) HRENAR, T.; MITRIC, R.; MEIC, Z.; MÉIER, H.; STALMACH, U.
Vibrational spectra and DFT calculations of PPV-oligomers. Molecular Structure, v. 661-662, p. 33-40, 2003.

(50) DAVEY, A. P.; DRURY, A.; MAIER, S.; BYRNE, H. J.; BLAU, W. J. Synthesis and optical properties of Phenylene-vinylene copolymers. **Synthetic Metals**, v. 103, p. 2478, 1999.

(51) MOLLAY, B.; LEMMER, U.; KERSTING, R.; MAHRT, R. F.; KURZ, H.; KAUFFMANN, H. F.; BÄSSLER, H. Dynamics of singlet excitations in conjugated polymers: poly(phenylenevinylene) and poly(phenylphenylenevinylene). **Physical Review B**, v. 50, n. 15, 1994.