UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos
Escola de Engenharia de São Carlos

Preparação e Caracterização de Polímeros Conjugados com Propriedades Crômicas

Vanessa Cristina Gonçalves

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dra. Débora Terezia Balogh

São Carlos
2006

USP/IFSC/SBI
8-2-001729

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Gonçalves, Vanessa Cristina

Preparação e Caracterização de Polímeros Conjugados com Propriedades Crômicas / Vanessa Cristina Gonçalves. – São Carlos, 2006.

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/ Instituto de Física de São Carlos/ Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2006.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Dr. Débora Terezia Balogh

1. Polímeros Condutores. 2. Politiofeno. 3.Azobenzeno. 4.Cromismo. I. Título.

Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos, SP • Fone (16)3373-9889 Fax (16) 3373-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ***VANESSA CRISTINA GONÇALVES****, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 06/03/2006.*

COMISSÃO JULGADORA:

Dra. Débora Terezia Balogh (Orientadora e Presidente) – IFSC/USP

Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars – UNICAMP

Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen – IQSC/USP

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

DEDICATÓRIA

Ao longo desses dois anos muitas pessoas
contribuíram para a realização deste trabalho.
Compartilho com todas a alegria de vê-lo finalizado...

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus pelas minhas conquistas.

Agradeço especialmente à minha família, meus pais Rosa e José e meus irmãos Ana, Cláudio e Gilberto, pelos preciosos momentos de descontração, pelo estímulo, apoio incondicional e, principalmente, aos meus pais pelo exemplo de perseverança.

Á minha orientadora, Dra Débora Terezia Balogh, pela disposição em transmitir seus conhecimentos que foi muito importante para a realização desse trabalho e para o meu desenvolvimento como pesquisadora. Também pelo apoio, amizade, confiança e paciência ao longo desses anos.

Ao Prof. Roberto M. Faria por ter me apresentado o Grupo de Polímero, o qual já faço parte há 5 anos.

Aos outros professores do Grupo, Osvaldo Novais de Oliveira Jr, Paulo Miranda e Débora Gonçalves, pela amizade.

Aos técnicos Ademir, José Roberto e Níbio e a secretária Rosangela pelos serviços prestados com eficiência e bom humor.

Ao John Paul Hempel Lima pelas constantes discussões que muito contribuíram para esse trabalho e, também, pelo carinho e dedicação que tem demonstrado ao longo de nossa convivência.

À Rafaela e à Juliana pela amizade e companhia.

Á todos amigos do Grupo de Polímeros pela ótima convivência.

Á FAPESP pelo apoio financeiro.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Sumário

LISTA DE FIGURAS ..... **III**

LISTA DE TABELAS ..... **VI**

LISTA DE EQUAÇÕES ..... **VII**

LISTA DE ABREVIATURAS ..... **VIII**

LISTA DE SÍMBOLOS ..... **IX**

RESUMO ..... **X**

ABSTRACT ..... **XI**

APRESENTAÇÃO ..... **XII**

1. INTRODUÇÃO. **1**

1.1. POLÍMEROS CONDUTORES: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES. 1

1.1.1. Cromismo. *5*

1.1.2. O politiofeno e seus derivados. *8*

1.2. AZOBENZENOS E AZOPOLÍMEROS. 11

1.2.1. Armazenamento Óptico. *15*

1.3. INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS UTILIZADAS. 17

1.3.1. Cromatografia de exclusão por tamanho de alta performance (HPSEC). *17*

1.3.2. Análise Térmica. *19*

1.3.2.1. Termogravimetria (TG). 20

1.3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). 20

1.3.3. Espectroscopia de Luminescência. *22*

2. MATERIAIS E MÉTODOS. **26**

2.1. SÍNTESE DO MONÔMERO TIOFÊNICO AZO-FUNCIONALIZADO, 3-{2-[4-(4'-NITROFENILAZO)-N-ETIL-N-FENILAMINO]ETIL}TIFENOACETATO (3-*AZT*). 26

2.1.1. Esterificação catalisada por aminopiridina. *27*

2.2. SÍNTESE DOS DERIVADOS DO POLITIOFENO. 29

2.2.1. Síntese dos polímeros utilizando CH_3NO_2 / CCl_4. ..... *30*

2.2.2. Preparo de filmes poliméricos. *32*

2.2.2.1. Limpeza do substrato. 32

2.2.2.2. Deposição dos filmes por centrifugação (*Spin coating*). 33

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MONÔMEROS E POLÍMEROS SINTETIZADOS. 34

2.3.1. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis). *34*

2.3.2. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR). *35*

2.3.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^1H- e ^{13}C- RMN). *35*

2.3.4. Análise Elementar. *36*

2.3.5. Cromatografia de Exclusão por Tamanho de Alta Performance (HPSEC). *37*

2.3.6. Análise Térmica. *37*

2.3.6.1. Termogravimetria (TG). 37

2.3.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). 37

2.3.7. Espectroscopia de Luminescência. *38*

2.4. ESTUDO DAS PROPRIEDADES CRÔMICAS DOS POLÍMEROS. 38

2.4.1.1. Termocromismo. 38

2.4.1.2. Cinética do Termocromismo. 40

2.4.1.3. Solvatocromismo. 40

2.4.1.4. Análise da influência da concentração de HCl nos espectros de absorção dos derivados tiofênicos. 41

2.4.2. Armazenamento Óptico. *42*

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES. **44**

3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MONÔMERO TIOFÊNICO 3-AZT. 44

3.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DO POLITIOFENO. 53

3.2.1. Síntese dos derivados do politiofeno utilizando CH_3NO_2 / CCl_4. ..... *53*

3.2.2. Caracterização dos derivados politiofênicos sintetizados. *55*

3.2.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR). 55

3.2.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^{1}H RMN). 58

3.2.2.3. Análise Elementar. 62

3.2.2.4. Cromatografia de Exclusão por Tamanho de Alta Performance (HPSEC). 63

3.2.2.5. Termogravimetria (TG). 66

3.2.2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). 68

3.2.2.7. Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis). 69

3.2.2.8. Fotoluminescência. 73

3.2.3. Estudo das Propriedades Crômicas dos Derivados do Politiofeno. *76*

3.2.3.1. Termocromismo. 77

3.2.3.2. Cinética de termocromismo. 87

3.2.3.3. Solvatocromismo. 91

3.2.3.4. Medidas de UV-Vis das soluções poliméricas com a variação da concentração de HCl na solução. 98

3.2.4. Estudos de Memória Óptica: Birrefringência Fotoinduzida. *101*

4. CONCLUSÕES. **105**

5. ANEXOS. **107**

ANEXO A: ESPECTROS DE FTIR DAS FASES 1 E 2 DAS COLUNAS DE PURIFICAÇÃO DO MONÔMERO 3-AZT. 107

ANEXO B: ESPECTROS DE ^{1}H RMN DAS FASES 1 E 2 DAS COLUNA DE PURIFICAÇÃO. 108

6. BIBLIOGRAFIA. **110**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Escala de condutividade. 3

Figura 1.2: Estruturas de alguns tipos mais comuns de polímeros condutores. 3

Figura 1.3: Estrutura de um dispositivo orgânico emissor de luz em (a) e fotoluminescência de um derivado do PPV em (b). 4

Figura 1.4: Esquema de uma molécula azoaromática. D e R são grupos doadores e receptores de elétrons. 11

Figura 1.5: Isomerização do azobenzeno. A forma *cis* é também denominada forma Z, e a *trans* chamada de forma E. 13

Figura 1.6: Processo de orientação reversível fotoinduzido em grupos azobenzênicos. 17

Figura 1.7: Termograma de DSC de uma amostra polimérica. 21

Figura 1.8: Diagrama parcial de energia de um sistema fotoluminescente. 24

Figura 2.1: Esquema da reação de esterificação catalisada por aminopiridina para a síntese do monômero tiofênico azosubstituído (3-AzT). 27

Figura 2.2: Estrutura dos homopolímeros derivados do politiofeno pretendidos. 31

Figura 2.3: Aparato experimental utilizado nas medidas de armazenamento óptico. 43

Figura 3.1: Análise por cromatografia de camada delgada (CCD) do produto da reação de esterificação, na qual foi utilizado como eluente diclorometano/ hexano (9/1, em volume). 45

Figura 3.2: Espectros de FTIR das fases 3 e 4 isoladas durante a purificação, do corante DR1 e do ácido 3-tiofenoacético obtidos na forma de filmes sobre janelas de NaCl. 47

Figura 3.3: Espectro de ^{1}H RMN da fase 3 isolada durante a purificação do produto da reação de esterificação e a possível correlação entre seus sinais com os prótons do monômero tiofênico pretendido. 48

Figura 3.4: Espectro de ^{1}H RMN da fase 4 isolada durante a purificação do produto da reação de esterificação e a possível correlação entre seus sinais com os prótons do monômero tiofênico pretendido. 50

Figura 3.5: Espectro de ^{13}C RMN (DEPT) da fase 4 isolada durante a purificação do produto da reação de esterificação. 51

Figura 3.6: Espectros de FTIR do monômero 3-OT e da fração solúvel do produto da reação de polimerização, POT-1, obtidos sobre janelas de NaCl. 55

Figura 3.7: Espectros de FTIR das frações solúveis do PAzT-1 e do COP, obtidos sobre a janela de NaCl. 56

Figura 3.8: Espectro de ^{1}H RMN do POT-1. 59

Figura 3.9: Tipos de ligações entre os anéis tiofênicos possíveis de serem formadas durante a reação de polimerização. 59

Figura 3.10: Espectro de ^{1}H RMN do PAzT-1, a estrutura do composto e a numeração dos sinais correspondentes foram apresentados na Figura 3.3. 60

Figura 3.11: Espectro de ^{1}H RMN do COP, as numerações dos sinais são relativas a estrutura do POT apresentada na Figura 3.8. 61

Figura 3.12: Distribuições de massa molar obtidas por HPSEC.(a) POT- 1 e 2, (b) PAzT-1 e 2, e (c) COP. 64

Figura 3.13: Termogramas de TG e curva diferencial (dM/ dT) do POT-1, PAzT-1 e COP....67

Figura 3.14: Termogramas de DSC dos polímeros PAzT-1, POT-1 e COP. 68

Figura 3.15: Espectros de UV-Vis do corante DR1, do monômero 3-AzT e do polímero PAzT-1, em clorofórmio. 70

Figura 3.16: Espectros de Uv-vis. POT-2, PAzT-1, COP e de um mistura dos polímeros POT-2 e PAzT-1 (0,75: 0,25, mol), em tolueno. 71

Figura 3.17: Espectros de UV-Vis dos polímeros (a) PAzT-1, (b) POT-2 e (c) COP em solução de clorofórmio e na forma de filmes obtidos pelo método *spin coating*. 72

Figura 3.18: Espectros de emissão (fotoluminescência) do filme de PAzT-1 para diferentes comprimentos de onda de excitação. 74

Figura 3.19: Espectros de emissão (fotoluminescência) do filme de POT-2 para diferentes comprimentos de onda de excitação. 74

Figura 3.20: Espectros de emissão (fotoluminescência) do filme de COP para diferentes comprimentos de onda de excitação. 75

Figura 3.21: Estudo da propriedade termocrômica do PAzT em solução de DMF, 0,012 mg/ mL. 77

Figura 3.22: Estudo da propriedade termocrômica do PAzT em solução de tolueno, 0,018 mg/ mL..78

Figura 3.23: Estudo da propriedade termocrômica do PAzT em solução de tolueno, 0,040 mg/ mL..78

Figura 3.24: Estudo da propriedade termocrômica do POT em solução de tolueno, 0,200 mg/ mL. ..81

Figura 3.25: Estudo da propriedade termocrômica do COP em solução de tolueno, 0,120 mg/ mL. ..81

Figura 3.26: Espectros de UV-Vis do PAzT-1 em DMF, durante o aquecimento e o resfriamento dessa solução. 82

Figura 3.27: Estudo da propriedade termocrômica do PAzT-1 na forma de filme com espessura de 30 nm 84

Figura 3.28: Estudo da propriedade termocrômica do POT-2 na forma de filme com espessura de 40 nm. 84

Figura 3.29: Estudo da propriedade termocrômica do COP na forma de filme com espessura de 12 nm 85

Figura 3.30: Variação da temperatura do filme do POT-2 para as diferentes análises cinéticas em função do tempo. 88

Figura 3.31: Análise cinética do termocromismo no filme do POT-2 utilizando-se a cinética de primeira ordem. 89

Figura 3.32: Análise cinética do termocromismo no filme do COP utilizando-se a cinética de primeira ordem. 89

Figura 3.33: Espectro de UV-Vis do PAzT- 1 em diferentes solventes. 91

Figura 3.34: Espectro de UV-Vis do POT- 2 em diferentes solventes. 92

Figura 3.35: Espectro de UV-Vis do COP em diferentes solventes.....92

Figura 3.36: Comprimento de onda de máxima absorção para os polímeros PAzT-1, POT-2 e COP em função do parâmetro de polaridade normalizado de Reichardt para os solventes utilizados nas medidas de solvatocromismo. 95

Figura 3.37: Espectros de UV-Vis dos polímeros em soluções de THF/ hexano com 0, 25, 50, 75 e 100% de hexano em volume.....96

Figura 3.38: Comprimentos de onda de máxima absorbância em função da fração volumétrica de THF nas misturas.....97

Figura 3.39: Espectros de UV-Vis de uma solução do PAzT-1 em THF/ água (1:1) para diferentes concentrações de HCl em solução. 98

Figura 3.40: Espectros de UV-Vis de uma solução do POT-2 em THF/ água (1:1) para diferentes concentrações de HCl em solução. 99

Figura 3.41: Espectros de UV-Vis de uma solução do COP em THF/ água (1:1) para diferentes concentrações de HCl em solução. 99

Figura 3.42: Possível protonação da cadeia lateral azo-funcionalizada proposto por *Marino et al.*...100

Figura 3.43: Curvas de birrefringência fotoinduzida do PAzT-1 em diferentes intensidades do laser de escrita.....102

Figura 3.44: Dependência da birrefringência máxima e do tempo caracteristico (a) e, da birrefringência residual (b) em relação a intensidade do laser de escrita para o filme do PAzT-1. 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Informações relativas as reações de síntese do monômero 3-AzT. 28

Tabela 2.2: Informações referentes a cada uma das reações de polimerização utilizando o método proposto por Fraleoni Morgera. 32

Tabela 2.3: Soluções utilizadas no estudo das propriedades termocrômicas dos polímeros. 39

Tabela 2.4: Concentração das soluções utilizadas no estudo das propriedades solvatocrômicas dos polímeros sintetizados. 41

Tabela 3.1: Atribuições das bandas dos espectros de FTIR do ácido 3-tiofenoacético, do corante DR1 e das fases 3 e 4 47

Tabela 3.2: Prótons observados na fase 3 isolada durante a purificação do produto da reação de esterificação com os respectivos deslocamentos químicos (δ) e áreas sob os sinais. 49

Tabela 3.3: Resultados da análise elementar de C, H, N e S para as fases 3 e 4 de uma purificação em coluna de sílica gel. 52

Tabela 3.4: Resultados obtidos nas reações de polimerização, onde o rendimento total representa a fração solúvel e insolúvel de cada reação. 53

Tabela 3.5: Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de FTIR do 3-OT, do POT-1, do PAzT-1 e do COP. 56

Tabela 3.6: Porcentagens relativas de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos produtos das reações de polimerização POT-1, PAzT-1 e COP obtidos por análise elementar. 62

Tabela 3.7: Quadro comparativo dos valores de massas molares médias, ponderal e numérica, da polidispersividade e do grau de polimerização médio numérico (GP_n) obtidos por HPSEC para o POT-1 e 2, PAzT-1 e 2 e COP 64

Tabela 3.8: Comprimentos de onda de máxima absorção dos polímeros POT-2, PAzT-1 e COP em solução de clorofórmio e na forma de filmes. 73

Tabela 3.9 : Coeficientes para a variação da absorbância em um comprimento de onda determinado e para o comprimento de onda de máxima absorbância dos polimeros em solução. 82

Tabela 3.10: Coeficientes lineares e angulares para a variação da absorbância em um comprimento de onda determinado e para o comprimento de onda de máxima absorbância dos polímeros na forma de filmes. 85

Tabela 3.11: Valores das constantes de velocidades ou taxa de resposta termocrômica dos polímeros POT-2 e COP, na forma de filmes, para os comprimentos de onda que apresentaram variações na absorbância maiores que 5% 90

Tabela 3.12: Comprimentos de onda de máxima absorção dos polímeros PAzT-1, POT-2 e COP em diferentes solventes e, as propriedades relativas a cada solventes onde (V) é o volume molar, (δ) é o parâmetro de solubilidade total a 25°C, (ε) constante dielétrica e (E_t^N) é o parâmetro da polaridade do solvente normalizado de Reichardt 94

Tabela 3.13: Comprimentos de onda de máxima absorbância para os polímeros PAzT-1, POT-2 e COP em misturas de THF/ hexano. 96

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1: "*Spot test*" para a determinação de íons ferro (III). 31
Equação 2.2: Cálculo da birrefringência fotoinduzida. 43
Equação 3.1: Lei de velocidade para um processo de primeira ordem. 87

LISTA DE ABREVIATURAS

3-AzT – 3-{2-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etil}tiofenoacetato

3-OT – 3-octiltiofeno

^{13}C RMN – Ressonância magnética nuclear de carbono

^{1}H RMN – Ressonância magnética nuclear de próton

CCD – Cromatografia de camada delgada

COP – Copolímero do 3-AzT e 3-OT

DCC – diciclohexilcarbodiimida

DEPT – *Distortionless enhancement by polarization transfer*

DHU – Diciclohexiluréia

DMF – Dimetilformamida

DMAP – 4-Dimetilaminopiridina

DR1 – *Disperse Red 1*

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*

GP_n – Grau de polimerização médio numérico

HPSEC – Cromatografia de exclusão por tamanho de alta performance

LED – *light emmiting diode*

MMUR – massa molar da unidade repetitiva

PAzT – Poli(*3-{2-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etil}tiofenoacetato)*

PIC – Polímero intrinsecamente condutor

POT – Poli(3-octiltiofeno)

REDOX – Reação de óxido redução

TG – Termogravimetria

THF – Tetrahidrofurano

TMS – Tetrametilsilano

UV-Vis – Espectroscopia no ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

A_o – Absorbância inicial

A_∞ - Absorbância no tempo final

A_t – Absorbância no tempo *t*

CL - Coeficiente linear

CA – Coeficiente angular

ΔH – Variação de entalpia

Δm – Variação de massa

Δn – Birrefringência

δ – Deformação angular simétrica

ε - Constante dielétrica

E_T^N - Parâmetro da polaridade do solvente normalizado de Reichardt

k - Constante de velocidade

λ – Comprimento de onda

$\lambda_{MÁX}$ – Comprimento de onda de máxima absorção

$\overline{M}_w$ - Massa molar ponderal média

$\overline{M}_n$ - Massa molar numérica média

$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ - Polidispersividade

T – Temperatura

t – Tempo

Ti – Temperatura inicial de decomposição

T_f - Temperatura final de decomposição

Tg – Temperatura de transição vítrea

Tm – Temperatura de fusão

V - Volume molar

ν_{as} – Deformação axial assimétrica

ν_s – Deformação axial simétrica

RESUMO

Derivados do politiofeno são promissores para obtenção de sensores ópticos devido as suas propriedades crômicas, enquanto que polímeros azosubstituídos (azopolímeros) têm sido estudados para várias aplicações, tal como memórias ópticas. Neste trabalho procurou-se unir as propriedades dos derivados politiofênicos as dos azopolímeros através da preparação de um polímero tiofênico azosubstituído, obtido pela funcionalização do monômero tiofênico com um grupo azobenzênico. Para fins de comparação, foram também sintetizados um derivado polialquiltiofeno, o poli(3-octiltiofeno), e um copolímero formado a partir da união dos monômeros 3-octiltiofeno e do tiofeno azosubstituído. A obtenção do monômero azosubstituído foi feita a partir de uma reação de esterificação entre o ácido 3-tiofeno acético e o corante comercial vermelho disperso 1 (*disperse red 1*, DR1), ao passo que o monômero alquilado foi adquirido comercialmente. Os polímeros foram sintetizados por polimerização oxidativa com cloreto férrico e caracterizados químico-estruturalmente pelas técnicas de FTIR, ^{1}H RMN, análise elementar, HPSEC e análise térmica (TG e DSC). Dessas análises comprovou-se a formação dos homopolímeros, mas não foi possível confirmar a formação do copolímero e ainda para esse caso, obteve-se uma menor quantidade de unidades azosubstituídas do que a pretendida. A análise da fotoluminescência destes materiais mostrou a influência do tipo de cadeia lateral na intensidade e no formato do espectro de emissão desses polímeros. A espectroscopia de UV-Vis foi utilizada para o estudo de suas propriedades crômicas, sendo observada a presença de termo- e solvatocromismo. O termocromismo foi analisado em solução e na forma de filmes e o solvatocromismo em soluções de solventes puros e em misturas de THF/ n-hexano com diferentes proporções. Esses polímeros também apresentaram alterações em seus espectros de absorção como resposta à variação do pH da solução. A birrefringência fotoinduzida, técnica de estudo visando a aplicação dos polímeros em memórias ópticas, somente foi observada para o homopolímero azosubstituído. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o politiofeno azosubstituído é um candidato promissor para elemento ativo em uma série de aplicações, tais como sensores de diversos tipos e em dispositivos de marcação oculta.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

ABSTRACT

Polythiophene derivatives are promising for optical sensors due to their chromic properties while azofunctionalized polymers have been used in several applications such as optical memories. In this work, an azosubstituted polythiophene was prepared by the functionalization of the thiophenic monomer with an azobenzene moiety in order to combine the polythiophene properties with those from the azopolymers. For the sake of comparison, a polyalkylthiophene, the poly(3-octylthiophene), and a copolymer of 3-octylthiophene and the azothiophene were synthesized. The azosubstituted monomer was synthesized by the esterification reaction of 3-thiopheneacetic acid and the commercial dye Disperse Red 1 (DR1), while the alkyl thiophene monomer was purchased. The polymers were prepared by oxidative polymerization reactions with ferric chloride and characterized chemically and structurally using FTIR, ^{1}H NMR, elemental analysis and thermal analysis (TG and DSC) techniques. From these analyses, the formation of homopolymers was confirmed, but it was not possible to confirm the formation of the copolymer. In the latter, the amount of azosubstituted units was smaller than expected. The analysis of the polymers photoluminescence showed the influence of the side chain in the intensity and shape of the emission spectra. UV-Vis spectroscopy was used to study the polymer chromic properties which showed thermo- and solvatochromism. Thermochromism was analyzed in solution and in thin solid films and the solvatochromism was studied in pure solvent solutions and mixtures of THF/hexane in different ratios. These polymers also had their absorption spectra affected by changing the concentration of a protonic acid (HCl) solution. Photoinduced birefringence, aiming at optical memories applications, was only observed for the azosubstituted homopolymer. The overall results indicate that the azosubstituted polythiophene is promising as active material for several applications, such as different types of sensors and security-labeling devices

APRESENTAÇÃO

Os plásticos inteligentes (*smart plastics*) conhecidos desde a década de 70, têm atraído crescente interesse devido ao seu grande potencial de aplicações, principalmente na área de sensores. Tais materiais constituem uma geração de polímeros capazes de detectar e amplificar informações físicas e químicas transformando-as em sinais ópticos e/ou elétricos.

Os polímeros condutores têm-se sobressaído entre os diversos tipos de materiais inteligentes. A síntese e as caracterizações desses polímeros, em particular daqueles que também possuem as propriedades de luminescência, vêm sendo realizadas no Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" desde a década de 1990. Entretanto, outras linhas de pesquisa também são desenvolvidas nesse Grupo, destacando-se o estudo dos azopolímeros, uma vez que os mesmos apresentam propriedades fotocrômicas e ópticas não-lineares.

Dentro da filosofia de desenvolvimento de novos materiais "inteligentes", propusemos neste trabalho a preparação e caracterização de polímeros que possuem tanto características fotocrômicas quanto luminescentes: os politiofenos com cadeias laterais azobenzênicas.

Além do desenvolvimento do processo de síntese desta nova classe de materiais e a caracterização das propriedades já tradicionalmente exploradas no Grupo de Polímeros, luminescência e fotocromismo, foi proposto o estudo de algumas de suas possíveis propriedades crômicas. Dentre os tipos de cromismo encontrados nos materiais, propusemos o estudo das variações do espectro de absorção da luz em função da variação da temperatura (termocromismo), do solvente

(solvatocromismo) e da concentração de um ácido protônico em solução visando tanto a aplicação desses materiais em sensores como em dispositivos opto-eletrônicos.

O presente trabalho foi divido em seis capítulos, sendo as figuras e as tabelas enumeradas de acordo com os capítulos. O capítulo 1 traz uma introdução sobre os polímeros conjugados e azosubstituídos, especialmente os politiofenos azosubstituídos, e algumas de suas propriedades, tais como termocromismo, solvatocromismo e birrefringência fotoinduzida. O capítulo 2 descreve os métodos utilizados para a síntese do monômero tiofênico azosubstituído e dos polímeros derivados do politiofeno e as técnicas utilizadas para suas caracterizações. Também apresenta os métodos dos preparos das soluções e dos filmes utilizados para o estudo das propriedades ópticas dos polímeros sintetizados. Já o capítulo 3 apresenta os resultados das sínteses realizadas neste trabalho, as caracterizações dos seus produtos e o estudo das suas propriedades ópticas. As conclusões obtidas foram apresentadas no quarto capítulo e, no quinto e sexto capítulo têm-se os anexos e as referências bibliográficas.

OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é preparar e caracterizar polímeros conjugados com propriedades crômicas, em especial os derivados de politiofeno, com um grupo azobenzênico na cadeia lateral, visando sua utilização em sensores e outros dispositivos opto-eletrônicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar derivados do politiofeno, sendo pelo menos um deles contendo um grupo azobenzênico na cadeia lateral.
- Caracterizar os polímeros sintetizados do ponto de vista químico-estrutural, por técnicas espectroscópicas e de análise térmica.
- Verificar a existência das propriedades solvatocrômicas destes materiais em função de diferentes propriedades dos solventes.
- Estudar as propriedades termocrômicas destes materiais, em solução e no estado sólido na forma de filmes, determinando sua faixa de operação e estudar a cinética da mudança de cor com a variação da temperatura.
- Estudar a influência de diferentes concentrações de ácido clorídrico no espectro de absorção das soluções dos polímeros sintetizados.
- Verificar se há influência do tipo de cadeia lateral nos espectros de emissão dos polímeros sintetizados.
- Verificar a existência de propriedades fotocrômicas nos polímeros contendo o grupo azobenzênico na cadeia lateral.

1. Introdução.

Atualmente existe no mercado uma grande variedade de polímeros sintéticos, cujas aplicações são dependentes de suas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, entre outras, podendo ser utilizados para a obtenção de tecidos, medicamentos, embalagens, meios de transporte, comunicações e armazenamento de informações[1].

No entanto, o potencial de uso desses materiais ainda está longe de ser esgotado, uma vez que novos polímeros com propriedades específicas têm sido constantemente desenvolvidos. Como por exemplo, o descobrimento e o desenvolvimento desde a década de 70 dos chamados plásticos inteligentes (*smart plastics*), que constituem uma nova geração de polímeros capazes de detectar e amplificar informações químicas e físicas transformando-as em sinais ópticos e/ou elétricos[2]. Dentre os tipos de polímeros inteligentes destaca-se a classe dos polímeros condutores.

1.1. Polímeros Condutores: Propriedades e Aplicações.

As propriedades semicondutoras de materiais orgânicos contendo duplas ligações conjugadas são conhecidas desde a metade do século XX, porém apenas na

década de 70, Shirakawa, Heeger e MacDiarmid descobriram as propriedades de condução em polímeros conjugados.

Heeger e seus colaboradores verificaram que o tratamento do poliacetileno (polímero conjugado) com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza, alcançando até mesmo valores de condutividade do cobre metálico ($10^6 Scm^{-1}$). Esse tratamento, denominado "dopagem" em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa, fazendo surgir a área dos "polímeros intrinsecamente condutores" (PIC) ou "polímeros conjugados" [3, 4, 5].

Os polímeros conjugados são caracterizados pela presença de uma extensa região na cadeia carbônica de alternância entre ligações simples e duplas. Sua estrutura eletrônica é descrita em termos da sobreposição de orbitais p_z provenientes da hibridação sp^2 dos seus átomos. Assim, a ligação σ (formada pela sobreposição dos orbitais sp^2) une os átomos de carbono na cadeia polimérica principal, enquanto as ligações π (formadas pela sobreposição dos orbitais p_z) dão origem a elétrons deslocalizados, que podem mover-se ao longo do segmento conjugado.

Essa deslocalização eletrônica, possibilitada pela estrutura conjugada dos polímeros, confere aos mesmos suas propriedades de condução após a dopagem[6]. A Figura 1.1 ilustra a posição, com relação à condutividade, em que se encontram os polímeros conjugados em uma escala que vai desde os isolantes até os condutores[5].

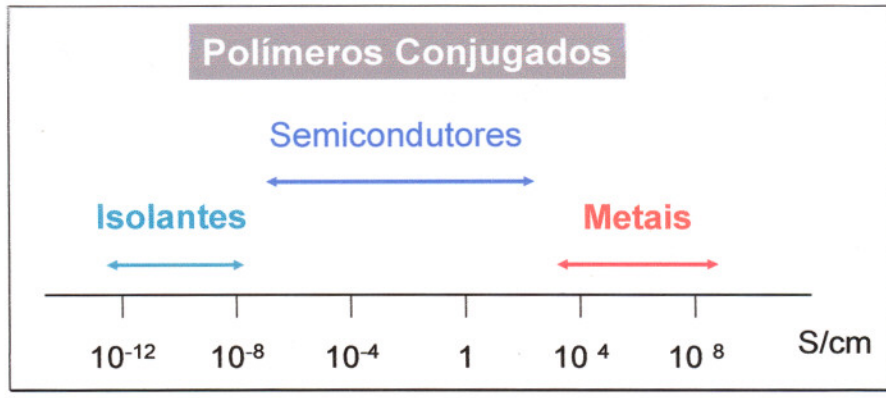


Figura 1.1: Escala de condutividade.

Embora o poliacetileno tenha sido o primeiro polímero condutor a ser sintetizado e estudado, a necessidade de superar suas limitações, tais como as instabilidades térmica e ambiental, levou a investigação e o desenvolvimento de outros polímeros conjugados. Assim, os polímeros heterocíclicos, como o polipirrol, o politiofeno, a polianilina e seus derivados adquiriram elevada importância.

A Figura 1.2 ilustra as estruturas de alguns dos tipos mais comuns de polímeros condutores.

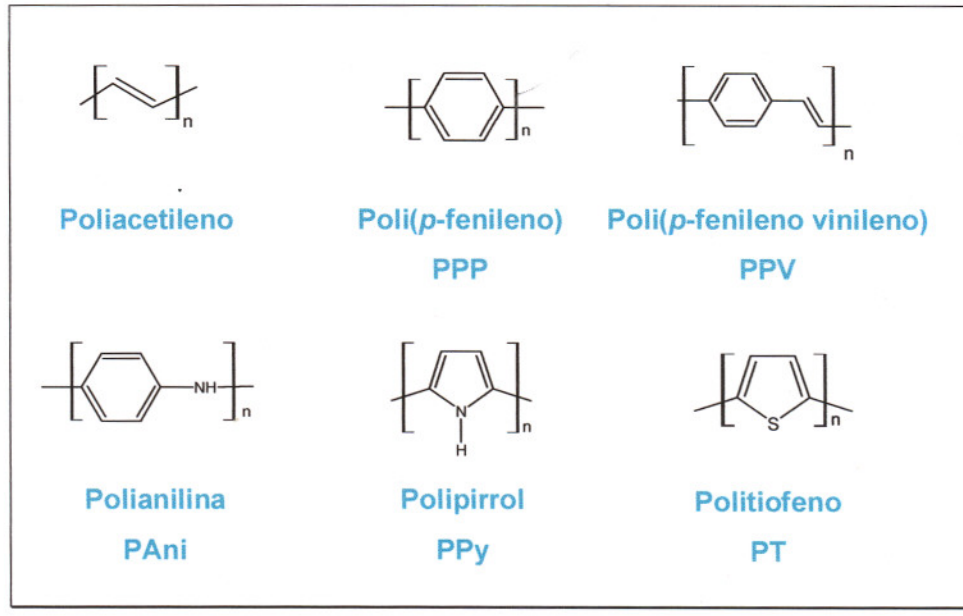
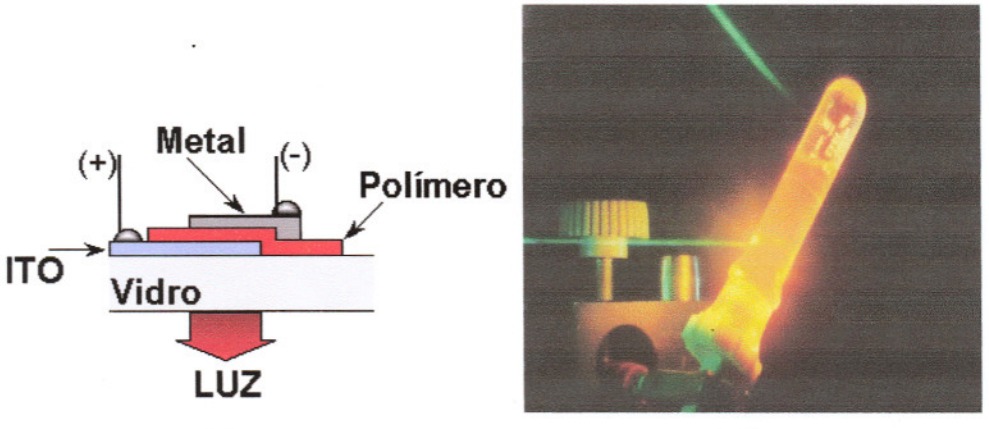


Figura 1.2: Estruturas de alguns tipos mais comuns de polímeros condutores.

Dentre as aplicações dos polímeros conjugados, as de maior interesse comercial são os dispositivos poliméricos emissores de luz e os sensores dos mais variados tipos, tais como sensores óticos que muitas vezes fazem uso das propriedades crômicas apresentadas por alguns desses polímeros[7].

Já os dispositivos poliméricos emissores de luz, PLEDs, se baseiam nas propriedades de eletroluminescência (emissão de luz produzida a partir da condução de energia elétrica através do material luminescente) apresentadas por alguns desses polímeros, tais como o poli(*p*-fenileno vinileno) e seus derivados.

A fotoluminescência (emissão de luz gerada pela excitação por radiação) de um derivado do PPV e a estrutura básica de um PLED estão ilustradas na Figura 1.3. Esse dispositivo tem uma estrutura chamada de "sanduíche" que é caracterizada pela presença de um filme fino do material emissor depositado sobre um substrato condutor semitransparente (geralmente de óxido de estanho e índio, ITO) e coberto por um eletrodo metálico evaporado[8].



(a) (b)

Figura 1.3: Estrutura de um dispositivo orgânico emissor de luz em (a) e fotoluminescência de um derivado do PPV em (b)[9].

1.1.1. Cromismo.

Cromismo é uma alteração reversível na cor de substâncias orgânicas e inorgânicas produzida por algum estímulo físico ou químico[10], cujas alterações mais interessantes do ponto de vista de aplicações são aquelas que ocorrem na região visível do espectro de absorção, uma vez que podem ser utilizados em sensores ópticos de variados tipos.

Diferentes materiais apresentam essas propriedades crômicas. No entanto, novos materiais têm sido constantemente estudados e desenvolvidos devido a sua grande gama de possíveis aplicações, destacando-se nos sistemas orgânicos a classe dos polímeros conjugados[11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

Vários tipos desses polímeros têm sido citados na literatura como possuindo propriedades crômicas, seja em solução ou no estado sólido, tais como os derivados do poli-(*p*-fenileno-vinileno)[18, 22], da polianilina[19, 23] e, principalmente, os derivados do polidiacetileno[13, 14, 24, 25, 26, 27, 28] e do politiofeno[41, 12, 15, 16, 17, 20, 21, 29, 30], que têm apresentado efeitos crômicos mais pronunciados.

As propriedades crômicas são classificadas de acordo com o estímulo que as originam, tendo-se:

i-) Termocromismo: alteração no espectro de absorção do composto induzido por alterações na temperatura, podendo ser aplicado na fabricação de sensores ópticos de temperatura e o controle da insolação das células solares.

A origem desta propriedade nos polímeros conjugados tem sido atribuída a transição entre as formas planar e não-planar da sua cadeia conjugada. Essa hipótese

está baseada na relação que existe entre a conformação da cadeia principal e a estrutura eletrônica da macromolécula conjugada. Uma torção resulta na diminuição da extensão da conjugação, que é caracterizada pelo deslocamento para o azul (*blueshift*) do seu espectro de absorção[11]. A ocorrência de tais torções são atribuídas a um balanço entre as repulsões devido a impedimentos estéricos existentes na cadeia do polímero, cuja intensidade é dependente do tipo de substituinte lateral[67], e as interações inter- e intramoleculares geradas pelo enovelamento da mesma[29].

ii-) Solvatocromismo: caracteriza-se por uma mudança no espectro de absorção induzida pela alteração na "qualidade" (polaridade) do solvente. Como para o termocromismo, esse efeito do solvente no caso dos polímeros conjugados foi atribuído principalmente a alterações na conformação da macromolécula conjugada. No entanto, também pode ser conseqüência de interações específicas entre as moléculas do solvente e do polímero ou de sua cadeia lateral[7].

iii-) Piezocromismo: cromismo causado por alterações na pressão externa, que foi observado em politiofenos, polidiacetilenos e polisiloxanos. Neste caso, a pressão atua nas macromoléculas diminuindo as distâncias entre suas cadeias e, conseqüentemente, aumentando as interações intermoleculares[7].

iv-) Ionocromismo: alteração de cor produzida pela presença de íons, que foi observado principalmente em derivados do politiofeno. Neste caso, essas alterações são atribuídas a "complexação" de íons com a cadeia lateral, que podem levar a torções na cadeia principal[7].

v-) Fotocromismo: é uma mudança reversível na cor causada pela exposição a radiação eletromagnética, na qual é esperado que a ordem (ou desordem) da cadeia

lateral seja induzida fotoquimicamente. Um exemplo dessa indução nas cadeias laterais pode ser observado pela introdução de substituintes azobenzênicos fotoisomeráveis em derivados do politiofeno. Uma vez que a transição *trans-cis* da cadeia lateral fotoativa não somente modifica sua propriedade de absorção mas, também a propriedade óptica associada a cadeia conjugada, levando a um efeito fotocrômico duplo[7].

vi-) *Eletrocromismo:* variação reversível da cor como resultado de uma reação eletroquímica. Os materiais eletrocrômicos são conhecidos desde 1968, tendo como principais representantes os filmes de óxidos metálicos e os polímeros condutores. É uma forma de cromismo com grande potencial de aplicação comercial, incluindo a obtenção de displays, espelhos e janelas inteligentes e armazenamento de dados computacionais[10].

vii-) *Biocromismo:* é uma mudança reversível na cor causada pela interação específica de parte da macromolécula com agentes químicos ou bioquímicos. Sensores promissores desse tipo de cromismo têm sido fabricados a partir de polidiacetilenos funcionalizados[11].

Assim, muitos estímulos externos (calor, pressão, luz, solvente, agentes químicos, etc) podem ser monitorados qualitativa ou quantitativamente a partir de alterações nas propriedades ópticas dos polímeros conjugados, o que confere aos mesmos um vasto campo de aplicações na área de sensores, gerando interesse dos grupos de pesquisa no desenvolvimento e caracterização de novos materiais crômicos.

1.1.2. O politiofeno e seus derivados.

O politiofeno e seus derivados constituem uma classe de polímeros condutores que também apresenta as propriedades de luminescência e cromismo, sendo esta última mais pronunciada nestes materiais do que a obtida em outros polímeros condutores.

Os derivados do politiofeno são obtidos pela substituição nas posições 3- e/ ou 4- do anel tiofênico. Essas substituições resultam na obtenção de materiais com propriedades diferenciadas, que são conseqüência da união das propriedades da cadeia conjugada e as dos substituintes[31, 32, 33, 34].

É possível encontrar na literatura inúmeros derivados do politiofeno devido a relativa facilidade de substituição do anel tiofênico e sua simplicidade de polimerização quando comparado aos outros polímeros conjugados. Os poli(3-alquiltiofeno)s são os derivados mais explorados, principalmente quanto as suas propriedades crômicas[35, 36, 37, 38] mas, também pode se encontrar os poli(3-ariltiofeno)s, como por exemplo o poli(3-feniltiofeno)[34], os poli(3-alcoxi-tiofeno)s[39, 40], os poli(3-alquilhidroxitiofeno)s[41, 42] e os poli(3-alquilestertiofeno)s[43, 44, 45]. Contudo, os derivados mais recentemente sintetizados são chamados de politiofenos azosubstituídos, que representam um tipo de polímero conjugado ainda pouco explorado quanto suas propriedades.

A obtenção de materiais poliméricos a partir de derivados do tiofeno vem sendo realizada desde 1950[46]. Ao longo desses anos tais derivados têm sido essencialmente obtidos a partir de dois métodos de polimerização, isto é, polimerização eletroquímica e química.

A polimerização eletroquímica é caracterizada pela formação de oligômeros de estrutura definida, com baixos rendimentos e solubilidade. O aperfeiçoamento desse tipo de polimerização e a necessidade de obtenção de derivados solúveis foram a base para o desenvolvimento dos métodos químicos de polimerização [34, 47].

Vários métodos químicos são conhecidos para a polimerização dos derivados do politiofeno[34, 48, 49, 50, 51] dentre eles o de maior importância foi sugerido por *Sugimoto et al.* em 1986. Esse método consiste na polimerização oxidativa de tiofenos 3-substituídos, na qual o monômero e um haleto metálico tal como o cloreto férrico ($FeCl_3$) são misturados em clorofórmio na temperatura ambiente, na proporção de 1:4 em mol, respectivamente[52].

Os polímeros obtidos a partir desta reação caracterizam-se pela solubilidade em solventes orgânicos comuns e massas molares médias mais elevadas do que as obtidas na polimerização eletroquímica[52]. Entretanto, também é observada uma conversão incompleta do monômero, o que resulta na obtenção de baixos rendimentos reacionais[53, 54].

Niemi et al. analisaram a reação proposta por Sugimoto obtendo uma explicação plausível para a necessidade da estequiometria molar de 1:4 (monômero/ oxidante). Foi demonstrado que os sítios ativos da reação de oxidação são os íons ferro(III) na superfície do cristal. Tais íons apresentam caráter de ácido de Lewis devido à presença de um orbital livre. O cloreto férrico solúvel em clorofórmio é inerte na reação de polimerização por estar na forma dimérica caracterizada pela ausência de orbitais livres[52]. E, ainda, uma outra fração do cloreto férrico é dita ser necessária para a neutralização do ácido clorídrico proveniente da reação de

polimerização, resultando possivelmente na complexação caracterizada pela formação de $FeCl_4^-$.

Assim, a forma de dispersão do haleto metálico, que determina a área de contato entre o mesmo e a mistura reacional, parece influenciar a taxa de conversão monomérica uma vez que altera a quantidade de sítios reacionais ativos na reação de polimerização oxidativa.

Essa proposição levou os pesquisadores a estudar o uso de diferentes solventes ou misturas de solventes e métodos de adição dos mesmos nesta reação, objetivando-se o aumento do seu rendimento pela obtenção de uma maior dispersão do haleto metálico no meio reacional [53, 54, 55, 56, 57, 58].

Os melhores resultados obtidos até agora, quanto aos rendimentos reacionais, consistem na polimerização oxidativa utilizando a precipitação *in situ* de $FeCl_3$ a partir de uma mistura de solvente/ não-solvente (CH_3NO_2/ CCl_4). Neste caso, além do aumento da conversão monomérica, também foi verificado uma maior solubilidade do produto final deste tipo de reação do que os obtidos para a polimerização usando uma suspensão de $FeCl_3$ em clorofórmio, principalmente para a síntese dos derivados azosubstituídos[53, 54, 58].

Outros fatores também parecem influenciar os rendimentos reacionais deste tipo de polimerização tal como o tipo de substituinte lateral do anel tiofênico, que produzem efeitos eletrônicos e estéricos sobre o mesmo[31, 34]. O efeito eletrônico pode ser explicado pela característica doadora ou receptora de elétrons do substituinte, que provoca uma ativação ou desativação do anel tiofênico frente à reação de polimerização oxidativa ou, devido à ocorrência de competição no processo de

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

polimerização pela presença de grupos REDOX mais ativos que o anel tiofênico em outras partes da estrutura monomérica. O efeito estérico é caracterizado pelo desfavorecimento energético da ligação entre os anéis devido à presença de grupos laterais volumosos[59].

1.2. Azobenzenos e Azopolímeros.

O termo azobenzeno tem sido utilizado na literatura para descrever uma ampla variedade de materiais que possuem em comum na sua estrutura uma ligação N=N entre anéis aromáticos. Estes compostos podem apresentar vários tipos de substituição nos anéis aromáticos, mas geralmente aqueles com terminações doadoras e receptoras de elétrons são os mais utilizados em dispositivos ópticos devido à presença de um momento de dipolo permanente [60]. Um exemplo de estrutura de azobenzenos está demonstrado na Figura 1.4.

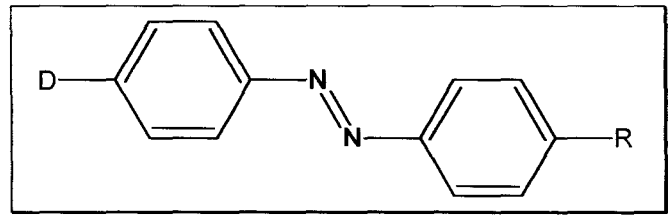


Figura 1.4: Esquema de uma molécula azoaromática. D e R são grupos doadores e receptores de elétrons.

Quanto a classificação de acordo com o ordenamento energético das transições n - π^* e π - π^*, características destes materiais[60], os compostos azobenzênicos são divididos em três classes:

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

i-) Compostos do tipo azobenzeno: caracterizados por uma banda de absorção de baixa intensidade correspondente a transição n - π^*, na região do visível, e uma banda de absorção π - π^* de maior intensidade na região do ultravioleta.

ii-) Compostos do tipo aminoazobenzeno: que podem ser obtidos pela substituição *orto* ou *para* do grupo azobenzeno com um grupo amina. Esta substituição faz com que a banda de transição π - π^* seja deslocada para a região do visível. Assim, esses compostos são caracterizados pela grande proximidade e até mesmo sobreposição) das bandas de transição n - π^* e π - π^*.

iii-) Compostos do tipo pseudo-estilbenos: são obtidos pela substituição *orto* ou *para* do grupo azobenzeno com grupos doador/ receptor de elétrons (*push-pull*). Estes compostos são caracterizados por um aumento do caráter de transferência de carga da transição π - π^*, que desloca a banda de absorção correspondente para a região do vermelho, "encobrindo" a banda de transição n - π^*.

Os compostos azobenzênicos e seus derivados são caracterizados pela presença de conformações moleculares com energias distintas, as formas *cis* e *trans* ilustradas na Figura 1.5, que são chamados de isômeros conformacionais. Esses isômeros têm a mesma massa molar, mas estruturas espaciais e propriedades físicas e químicas diferentes.

A forma *trans* é termodinamicamente mais estável sendo, portanto, a conformação predominantemente adotada pelos cromóforos a temperatura e luz ambiente. Contudo, se radiação ultravioleta é aplicada, o equilíbrio é alterado, e um número maior de isômeros *cis* é observado.

Esses isômeros *cis* são estáveis a baixas temperaturas e no escuro, mas tendem a serem revertidos lentamente a forma *trans* segundo uma cinética de primeira ordem[61]. Este processo de conversão entre *trans-cis-trans* dos cromóforos azobenzênicos induzido pela irradiação com luz em um determinado comprimento de onda é denominado fotoisomerização, sendo responsável pelo grande número de possíveis aplicações desses materiais.

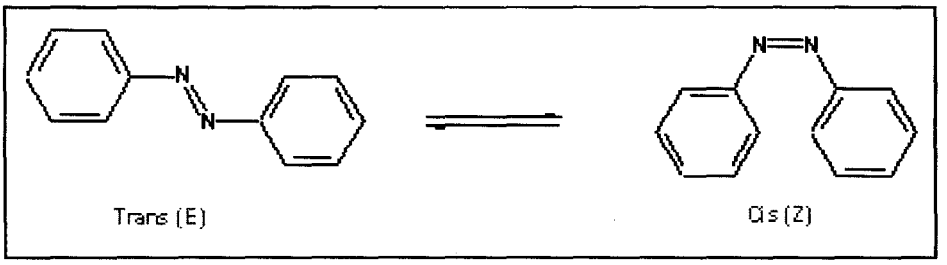


Figura 1.5: Isomerização do azobenzeno. A forma *cis* é também denominada forma Z, e a *trans* chamada de forma E.

Um importante avanço nos estudos das propriedades de fotoisomerização desses materiais foi a incorporação dos mesmos em estruturas poliméricas, o que pode ser realizado de diferentes maneiras.

A simples mistura física dos cromóforos ao polímero é chamada de sistema "*guest-host*". Neste sistema os cromóforos azobenzênicos apresentam elevada mobilidade, orientando-se facilmente pela ação da luz ou do campo aplicado. Entretanto, devido essa ampla liberdade de movimentação, as orientações nesses sistemas apresentam um curto tempo de vida.

Uma maior estabilidade da orientação dos cromóforos pode ser obtida pela ligação química dos mesmos às estruturas poliméricas, o que pode levar a uma diminuição da sua facilidade de orientação. Neste caso, os cromóforos azobenzênicos

podem ser ligados de diferentes maneiras aos polímeros, obtendo-se os materiais conhecidos como azopolímeros.

De acordo com a posição do grupo azo, tais azopolímeros podem ser classificados como de cadeia principal ("*main-chain*") ou de cadeia lateral ("*side-chain*"). E, ainda, nos polímeros entrecruzados, os cromóforos podem fazer parte da cadeia como uma ramificação ("*side-chain crosslinked*") ou do próprio entrecruzamento ("*crosslinked*").

Desde a década passada, a fotoisomerização reversível dos cromóforos azobenzênicos tem sido extensivamente estudada em vários tipos de azopolímeros, tais como poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, polisilanos e polisiloxanos[62]. No entanto, pouca atenção tem sido dada aos azopolímeros conjugados[63].

As azosubstituições de polímeros conjugados tais como poliacetileno, poli(*p*-fenileno vinileno)[64], polipirrol[65] e polianilina[66] já foram reportadas na literatura mas, os trabalhos mais significativos e numerosos são relativos a azosubstituição do politiofeno[42, 53, 54, 57, 63, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77].

Os politiofenos azo-funcionalizados são interessantes devido a sua relativa facilidade de obtenção, a união das propriedades de óptica não-linear de terceira ordem da cadeia conjugada com as de segunda ordem do cromóforo azobenzênico[31], a manutenção das propriedades fotocrômicas do azobenzeno quando enxertado nas cadeias do politiofeno[68] e devido ao comportamento eletroquímico peculiar, que resulta da combinação da eletroatividade da cadeia conjugada com os grupos eletroativos da cadeia lateral[31].

Os azopolímeros, tanto de cadeia polimérica conjugada como não-conjugada, possuem um vasto campo de aplicações em dispositivos ópticos e eletro-ópticos, tais como dispositivos de chaveamento óptico, armazenamento óptico, fotoinscrição de grades de relevo, hologramas, moduladores ópticos e, recentemente, motores monomoleculares[61].

1.2.1. Armazenamento Óptico.

Conforme descrito na seção anterior, os azobenzenos apresentam muitas aplicações no campo da fotônica devido a sua propriedade de fotoisomerização. Uma dessas aplicações, a memória óptica, é conseqüência da fotoisomerização acompanhada de reorientações moleculares, que pode ser analisada através de medidas de birrefringência oticamente induzida. A birrefringência é, por definição, a diferença entre os índices de refração para as duas componentes em que pode ser separada a luz linearmente polarizada[78].

A polarização é uma propriedade das ondas eletromagnéticas, inclusive da luz, que confina a onda em um único plano de vibração. Uma polarização linear é obtida quando a onda fica em um mesmo plano, podendo ser horizontal, vertical ou inclinado. Já a combinação de duas ondas linearmente polarizadas, uma vertical e outra horizontal, defasadas em 90° resultam em uma polarização circular[79].

A birrefringência é induzida em materiais azobenzênicos, tais como os azopolímeros, por uma série de ciclos de isomerização *trans – cis – trans* que são fotoquimicamente ativados por um laser de polarização linear chamado de feixe ou

laser de escrita. Tais moléculas sofrem reorientações durante esses vários ciclos que resultam em alterações na orientação de seus momentos de dipolo[80].

Aqueles cromóforos que se orientam com momento de dipolo perpendicular a polarização do feixe de escrita não serão mais afetados. Isto ocorre, pois a probabilidade de absorção da luz linearmente polarizada pelos cromóforos é dada por $cos^2\theta$ (regra de ouro de Fermi), onde θ é o ângulo formado entre a polarização da luz e o dipolo da molécula. Assim, quando o momento de dipolo da molécula assume uma orientação perpendicular ($\theta = 90^0$), os cromóforos não absorvem a luz polarizada ($cos^2 90 = 0$).

Após vários ciclos de isomerização, haverá um excesso de cromóforos orientados perpendicularmente a polarização do laser, com isto, o índice de refração do meio diminui na direção paralela e aumenta na direção perpendicular à polarização da luz, o que causa a birrefringência.

Quando a fonte de luz é desligada ocorre a relaxação molecular, entretanto um número considerável de moléculas mantém sua orientação, tendo-se a birrefringência estável (armazenamento ótico). Esta birrefringência é detectada pela mudança de transmitância de um feixe de luz (feixe de leitura) orientado a 45° em relação ao de escrita, que passa através de polarizadores cruzados e, poderá ser eliminada pela incidência de luz circularmente polarizada ou aquecimento da amostra. Um esquema representativo dos processos de orientação dos cromóforos (escrita) e desordenamento (apagamento) está ilustrado na Figura 1.6.

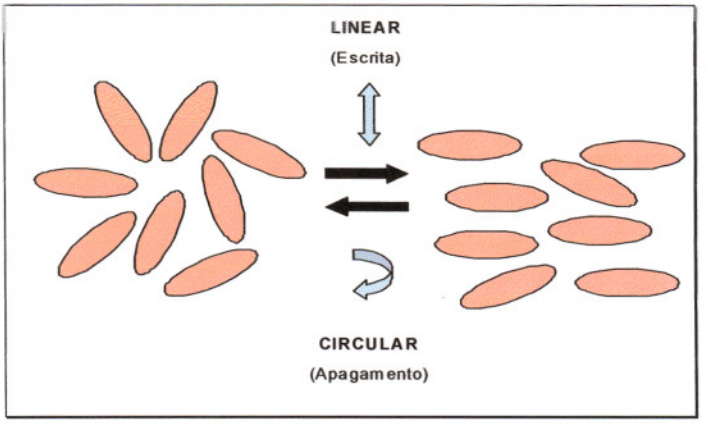


Figura 1.6: Processo de orientação reversível fotoinduzido em grupos azobenzênicos.

1.3. Introdução às técnicas utilizadas.

Algumas técnicas de caracterização químico-estrutural foram utilizadas neste trabalho, sendo essa secção dedicada à descrição sucinta das técnicas de análise, geralmente não abordadas em cursos de graduação.

1.3.1. Cromatografia de exclusão por tamanho de alta performance (HPSEC).

Os produtos de uma reação de polimerização são geralmente caracterizados pela presença de frações com diferentes tamanhos de cadeias, o que resulta em uma distribuição de massas molares, ou seja, uma polidispersão. Dessa forma, apenas valores médios de massas moleculares podem ser especificados para os polímeros.

Alguns tipos de massas moleculares que podem ser definidas para essas amostras poliméricas, mas as mais freqüentemente utilizadas são a massa molecular média numérica ($\overline{M}_n$), e a massa média ponderal ($\overline{M}_w$)[84].

Considerando uma determinada amostra de um polímero e, supondo que de alguma forma ela poderia ser completamente fracionada, cada fração separada consistiria de um número específico de moléculas, N_i, com uma única massa molecular, M_i. O número total de moléculas na amostra original é especificado por ΣN_i, o qual abrange todos os possíveis valores da variável i. A massa de N_i moléculas de massa molecular M_i é dada pelo produto $N_i M_i$ e $\Sigma N_i M_i$ é a massa total da amostra original.

A massa molecular média numérica, $\bar{M}_n$, é a massa total da amostra divida pelo número total de moléculas ($\bar{M}_n = \Sigma N_i M_i / \Sigma N_i$). O peso de cada fração é dado por $w_i = N_i M_i$, e a massa molecular média ponderal, $\bar{M}_w$, é dada por $\bar{M}_w = \Sigma w_i M_i / \Sigma w_i$ [81].

A cromatografia de exclusão por tamanho de alta performance, HPSEC *(High Perfomance Size Exclusion Chromatography)*, é uma forma de cromatografia líquida na qual as moléculas são separadas de acordo com seu tamanho molecular, ou mais precisamente de acordo com o volume hidrodinâmico da molécula. O ensaio envolve a injeção de uma solução diluída do polímero dentro de um fluxo contínuo de solvente, passando através de uma coluna que contém partículas de gel poroso empacotadas.

A separação ocorre pela penetração de moléculas de tamanhos diferentes (diferentes volumes hidrodinâmicos) dentro dos poros. Como as moléculas pequenas têm a habilidade de permear mais facilmente através dos poros do gel, do que as moléculas maiores, suas velocidades de passagem através da coluna serão maiores [84].

Como a técnica de HPSEC separa as moléculas de acordo com o seu volume hidrodinâmico, este método não é considerado absoluto na determinação de massa molar, surgindo a necessidade do sistema ser calibrado por padrões monodispersos de massa molecular conhecida e idealmente de mesma estrutura química que a amostra a ser analisada.

Existem poucos padrões comerciais disponíveis sendo geralmente utilizados padrões de poliestireno monodisperso, para os quais são anotados os tempos de retenção na coluna. Podendo-se, então, construir uma curva de calibração, que correlaciona os valores de massa molar com o de tempo de retenção dos padrões no sistema cromatográfico.

A partir da curva de calibração e dos tempos de retenção das amostras obtidos por HPSEC pode-se obter os valores médios de massa molar dos polímeros sintetizados.

1.3.2. Análise Térmica.

Análise térmica é definida como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade da amostra é monitorada em função do tempo ou da temperatura enquanto a temperatura da amostra, em uma atmosfera específica, é variada de forma controlada e programada[84, 82].

Existem vários métodos de análises térmicas, que diferem entre si nas propriedades acompanhadas e nos programas de temperatura utilizados. Dentre esses, os materiais poliméricos são principalmente caracterizados por Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

1.3.2.1. Termogravimetria (TG).

A Termogravimetria (TG) permite acompanhar a variação de massa da amostra em função da temperatura (no modo de varredura) ou do tempo em uma determinada temperatura (no modo isotérmico)[84, 82, 83].

Essa técnica de análise é usada para caracterizar a estabilidade térmica e a decomposição de compostos sob diferentes condições, fornecendo informações sobre suas reações de decomposição e oxidação e de processos físicos como sublimação, vaporização e desorção. Contudo, uma das mais importantes aplicações dos métodos termogravimétricos está no estudo dos mecanismos de decomposição de polímeros.

Os instrumentos de termogravimetria consistem em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga e um sistema de manejo de dados. E, os resultados obtidos com esta análise, chamados de termogramas, apresentam geralmente a variação da massa (Δm) em porcentagem em seu eixo vertical e, no eixo horizontal, a temperatura (T) ou tempo (t).

A decomposição de polímeros é caracterizada por duas temperaturas, T_i e T_f, que são chamadas de temperatura inicial e final de decomposição, respectivamente. Onde, T_i é a menor temperatura na qual a variação da massa inicial pode ser detectada e, T_f representa a menor temperatura no qual o processo responsável pela variação da massa tornou-se completo.

1.3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e na referência são medidas como

função da temperatura da amostra, enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura controlada[83, 84].

É a mais difundida técnica de análise térmica para a caracterização de polímeros, outros materiais orgânicos e alguns materiais inorgânicos, pois fornece informações qualitativas e quantitativas a respeito de processos exotérmicos e endotérmicos, bem como eventos que envolvem mudanças na capacidade calorífica dos materiais.

O fluxo diferencial de calor para as transições e/ ou reações endotérmicas e exotérmicas em um polímero são registrados em termogramas como o que está apresentado na Figura 1.7. A variação inicial no gráfico é devido a transição vítrea caracterizada pela temperatura de transição vítrea (*Tg*).

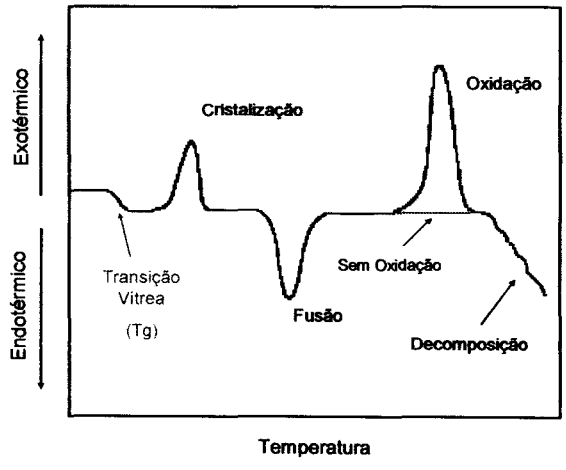


Figura 1.7: Termograma de DSC de uma amostra polimérica[84].

Abaixo da *Tg*, o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra por mudanças conformacionais, ou seja, ele está no seu estado vítreo caracterizado por apresentar-se duro, rígido e quebradiço. Acima da *Tg*, as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem

mobilidade, contudo, essa transição não é acompanhada por absorção ou liberação de calor, ou seja, não há variação de entalpia ($\Delta H = 0$). Entretanto, a capacidade calorífica do estado borrachoso é diferente daquela do estado vítreo, o que resulta em um deslocamento da linha de base, conforme está ilustrado na figura acima.

A formação de cristais é responsável pelo primeiro pico exotérmico ilustrado na Figura 1.7. O segundo pico é endotérmico e envolve a fusão de microcristais. Neste ponto, correspondente a temperatura de fusão cristalina (*Tm*), a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento. Ocorre, então, uma transição de estado borrachoso para o estado viscoso (fundido).

Já o terceiro pico corresponde a oxidação exotérmica do polímero, sendo encontrado somente se o aquecimento é efetuado na presença de ar ou oxigênio e, a variação final resulta da decomposição endotérmica do material.

1.3.3. Espectroscopia de Luminescência.

A *luminescência* é a propriedade de emissão de luz que alguns materiais orgânicos apresentam quando relaxam de um estado de mais alta energia (excitado) para um estado de mais baixa energia. O espectro de emissão desses materiais pode, então, ser utilizado para a obtenção de informações qualitativas e/ ou quantitativas a seu respeito[84].

Dependendo do tipo de energia utilizado na excitação, o fenômeno da luminescência recebe diferentes denominações:

i-) *Fotoluminescência:* gerada pela excitação por radiação ultravioleta-visível, englobando a fosforescência e fluorescência;

ii-) *Radioluminescência:* gerada pela radiação de substâncias radioativas;

iii-) *Catodoluminescência:* gerada por bombardeamento de elétrons em alta velocidade;

iv-) *Quimio* e *Eletroquimioluminescência:* resultado de reações químicas e eletroquímicas;

v-) *Triboluminescência:* gerada pela fricção entre dois materiais;

vi-) *Eletroluminescência:* a luz é produzida a partir da condução de energia elétrica através do material luminescente.

A Figura 1.8 ilustra um diagrama parcial de níveis de energia de uma molécula fotoluminescente típica. Através da excitação com luz ultravioleta ou visível, é possível promover transições de elétrons do estado fundamental para diversos níveis vibracionais do estado excitado, processo conhecido por absorção.

A molécula, nesse estado altamente energético, pode perder o excesso de energia através da rápida desativação térmica, que ocorre no intervalo de 10^{-13} a 10^{-12} segundos. Esse processo é denominado de relaxação vibracional, quando a molécula perde energia vibracional dentro de um dado estado eletrônico, ou conversão interna, quando a molécula passa por uma transição não-radiativa de um estado eletrônico excitado de maior energia para outro de menor energia.

Já a fluorescência, é o decaimento radiativo de elétrons do nível vibracional de menor energia do estado excitado para os diversos níveis vibracionais do estado

fundamental. Essa transição, que se dá entre os estados excitado e fundamental de mesma multiplicidade (singleto), ocorre entre 10^{-11} a 10^{-7} segundos após a excitação, e é uma das mais importantes transições em materiais fotoluminescentes[85].

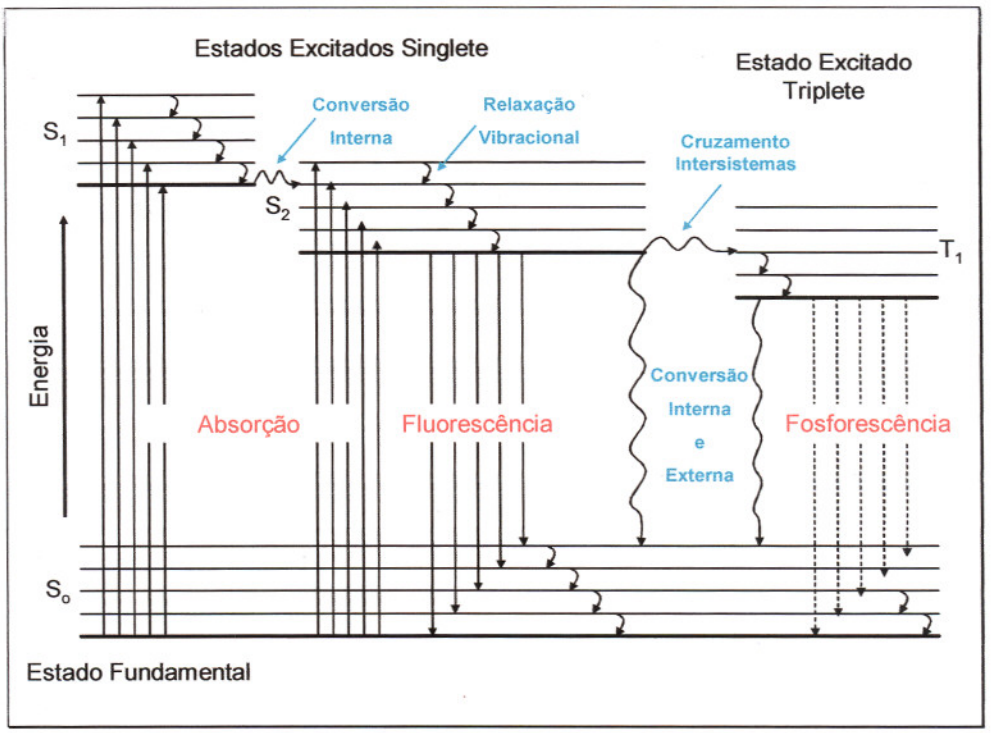


Figura 1.8: Diagrama parcial de energia de um sistema fotoluminescente[84].

Os elétrons podem também decair do estado singleto excitado mais baixo (S_1) para um estado tripleto excitado de menor energia (T_1), de diferente multiplicidade. Esse processo é denominado cruzamento intersistemas, e compete com a fluorescência. O cruzamento intersistemas é acompanhado por uma mudança no spin eletrônico (transição proibida). Embora sendo menos provável que um processo vibracional singleto-singleto, sua taxa é comparável ao processo de fluorescência, que é uma transição permitida.

Uma vez que os elétrons populam o estado T_1, também ocorrerá a relaxação interna. Esses elétrons ainda podem retornar para o estado singleto fundamental

através de uma conversão interna e externa ou emitindo luz. A emissão de luz que acompanha a transição de T_1 para S_0 também é proibida, mas ocorre sendo caracterizada por uma longa duração (10^{-4} - 10s). Esse processo é denominado fosforescência.

Os vários instrumentos construídos para medir a luminescência são semelhantes aos encontrados em fotômetros e espectrofotômetros de absorção no ultravioleta/ visível. Contudo, embora a fotoluminescência da amostra se propague em todas as direções, ela é observada de modo mais conveniente em ângulo reto em relação ao feixe de excitação.

O resultado obtido é um gráfico de intensidade de fotoluminescência em função do comprimento de onda de emissão, conhecido como espectro de emissão de fotoluminescência. Uma característica importante do espectro de emissão dos compostos luminescentes é que eles se encontram deslocados em relação ao espectro de absorção dos mesmos. Esse deslocamento, que geralmente varia entre 50 e 70 nm, é denominado deslocamento de Stokes e é conseqüência de perdas não-radiativas envolvidas no processo de luminescência [86].

2. Materiais e Métodos.

Este capítulo aborda as metodologias de síntese e caracterizações utilizadas neste trabalho. Para isso está dividido em três itens, o primeiro deles corresponde a síntese e caracterização de um monômero tiofênico azosubstituído, que será utilizado na segunda parte, juntamente com um derivado tiofênico alquilado comercial, para a obtenção e caracterização de dois homopolímeros e um copolímero.

As propriedades ópticas desses polímeros sintetizados, tais como as propriedades crômicas e de birrefringência, serão abordadas no terceiro e último item.

2.1. Síntese do monômero tiofênico azo-funcionalizado, 3-{2-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etil}tifenoacetato (3-*AzT*).

A funcionalização do anel tiofênico com um grupo azobenzênico pode ser feita a partir de uma reação de esterificação do ácido 3-tiofenoacético, com o corante comercial DR1. Alguns possíveis métodos para a realização desta reação são encontrados na literatura[87], no entanto, apenas o catalisado por aminopiridina foi utilizado neste trabalho, por se tratar de um método mais simples e que tem apresentado na literatura melhores rendimentos reacionais.

2.1.1. Esterificação catalisada por aminopiridina.

Este método de esterificação consiste no tratamento de um álcool e um ácido carboxílico na presença de um agente desidratante e um catalisador[63]. Um dos agentes desidratantes utilizados nesta reação é a diciclohexilcarbodiimida (DCC), que é convertida no processo de esterificação a diclohexiluréia (DHU)[88], e o catalisador geralmente empregado é a 4-dimetilaminopiridina (DMAP)[89, 90].

O procedimento para a sua realização consiste em apenas uma etapa conforme ilustrado na Figura 2.1. Para isso, inicialmente, prepara-se uma solução contendo 2,0 g (6,36 mmol) de DR1, 0,90 g (6,4 mmol) de ácido 3-tiofenoacético e 0,080 g (0,64 mmol) de DMAP em 20ml de diclorometano seco. A essa solução adiciona-se, em atmosfera de N_2, 3,58 g (17,4 mmol) de DCC dissolvidos em 100mL de diclorometano seco.

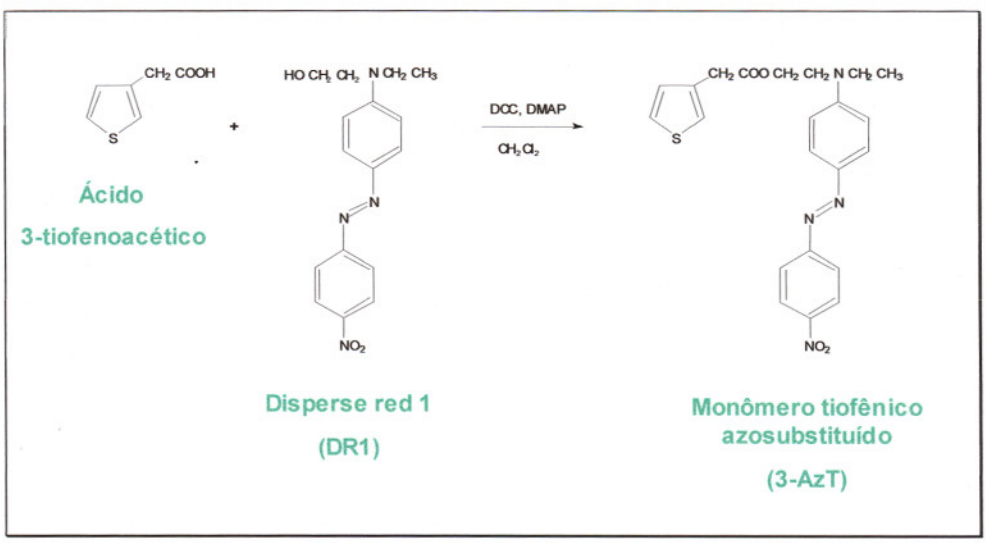


Figura 2.1: Esquema da reação de esterificação catalisada por aminopiridina para a síntese do monômero tiofênico azosubstituído (3-AzT).

A mistura reacional é agitada magneticamente por 24 horas a temperatura ambiente em recipiente fechado e, a evolução da reação é monitorada por cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando como adsorvente a sílica gel 60 e como eluente diclorometano/ hexano na proporção volumétrica de 9:1, respectivamente.

Após as 24 horas, uma primeira filtração é realizada para a eliminação da diclohexiluréia que foi precipitada durante a reação, seguida por um procedimento de "lavagem" do filtrado para a precipitação da mesma remanescente.

A "lavagem" é realizada com 50 mL de água (procedimento repetido 3 vezes), 50 mL de uma solução de ácido acético 5% (3 vezes) e, novamente, com 50 mL de água, que é seguida de uma nova filtração. O filtrado é seco com $MgSO_4$ e o solvente evaporado.

Foram realizadas quatro reações de esterificação utilizando-se esse método de síntese. As informações correspondentes a cada uma das reações foram apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Informações relativas as reações de síntese do monômero 3-AzT.

Reação	Massa Ácido 3-tiofenoacético (g)	Massa DR1 (g)	Massa DCC (g)	Massa DMAP (g)
1	0,9097	2,0082	3,6007	0,0835
2	1,3527	3,2677	5,8773	0,1237
3	1,6198	3,9373	6,0674	0,1389
4	1,4514	3,5518	5,7644	0,1265

O sólido obtido após a evaporação do solvente é purificado por cromatografia de adsorção em coluna de sílica gel. Nesse método de purificação, o produto é "passado" por uma coluna de sílica gel com ajuda de um fluxo de solvente apropriado. Os vários compostos existentes no produto interagem de forma diferente com a sílica e com o solvente. Assim, os compostos mais polares tendem a permanecer mais tempo interagindo com a sílica e os menos polares com o solvente, gerando a separação[84].

A coluna utilizada para a purificação dos produtos das reações de esterificação tem 5 cm de diâmetro e 85 cm de altura, com capacidade aproximada de separação para o produto dessa reação de 3,0g. O adsorvente utilizado foi a sílica gel 60 e o eluente foi uma mistura de diclorometano/ hexano na proporção volumétrica de 9:1.

Ao final das separações, as frações da coluna foram concentradas em um evaporador rotativo até a retirada de quase todo o solvente. Depois as soluções concentradas das fases foram transferidas para béqueres com a ajuda de um pouco de acetona, que foi evaporada posteriormente. Os sólidos foram secos em dessecador até massa constante e, posteriormente, caracterizados.

2.2. Síntese dos derivados do politiofeno.

Alguns métodos químicos de polimerização oxidativa, tais como aquela em que é utilizado $FeCl_3$ cristalino[52], na qual o solvente é clorofórmio, e a polimerização oxidativa com $FeCl_3$ precipitado *in situ*[58], realizada em uma mistura CH_3NO_2 / CCl_4,

foram testadas para a realização das polimerizações pretendidas neste trabalho. Contudo, apenas os resultados obtidos para as polimerizações utilizando CH_3NO_2 / CCl_4 que foi proposto por *Fraleoni Morgera et al.*[53, 54] e o estudo das propriedades dos polímeros obtidos por este método serão apresentados neste trabalho, uma vez que os produtos das outras reações caracterizaram-se pela formação de produtos de baixas massas molares médias, baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns e baixos rendimentos reacionais.

2.2.1. Síntese dos polímeros utilizando CH_3NO_2 / CCl_4.

No procedimento proposto por *Fraleoni Morgera et al.*, 2 mmol do monômero tiofênico são colocados no frasco de reação e dissolvidos em 45 mL de nitrometano (CH_3NO_2), sob fluxo de nitrogênio (N_2). Após a solubilização do monômero, 8,0 mmol de cloreto férrico ($FeCl_3$) são adicionados de uma só vez à solução com o auxílio de um sistema para a adição de sólidos.

Essa mistura é agitada por 1 hora e, então, 180 mL de tetracloreto de carbono (CCl_4) são acrescentados para promover a precipitação do $FeCl_3$. Após 3 horas, essa mistura reacional é adicionada a 1,0 L de metanol (CH_3OH) e deixada em repouso por 24 horas. O sólido precipitado é filtrado e lavado com metanol para remover completamente os íons ferro (III).

A ausência de íons ferro (III) pode ser comprovada por "*spot test*"[91], no qual uma gota da solução em teste, contendo a amostra polimérica dissolvida, e uma gota de um reagente específico para a substancia a ser determinada são colocados a uma certa distancia em um papel de filtro.

O reagente utilizado na determinação do íon ferro III é uma solução aquosa de ferrocianeto de potássio, cuja presença é comprovada pelo aparecimento de uma coloração azul. A reação envolvida no "*spot test*" para a determinação de íons ferro (III) está apresentada na Equação 2.1.

Equação 2.1: "*Spot test*" para a determinação de íons ferro (III)[91].

$$\mathbf{K_4Fe(CN)_6 + FeCl_3 \rightarrow 3KCl + \underbrace{KFe[Fe(CN)_6]}_{\text{Azul da Prússia}}}$$

A síntese dos homopolímeros e do copolímero utilizando-se esse método de polimerização foram feitas a partir do monômero tiofênico azosubstituído (3-AzT), obtido na reação de esterificação descrita no item anterior, e do monômero 3-octiltiofeno (3-OT), que é um produto comercial fornecido pela Aldrich. As estruturas dos homopolímeros pretendidos foram apresentadas na Figura 2.2, contudo a estrutura do copolímero não foi exibida uma vez que deve ser formada pela união das estruturas dos homopolímeros apresentados.

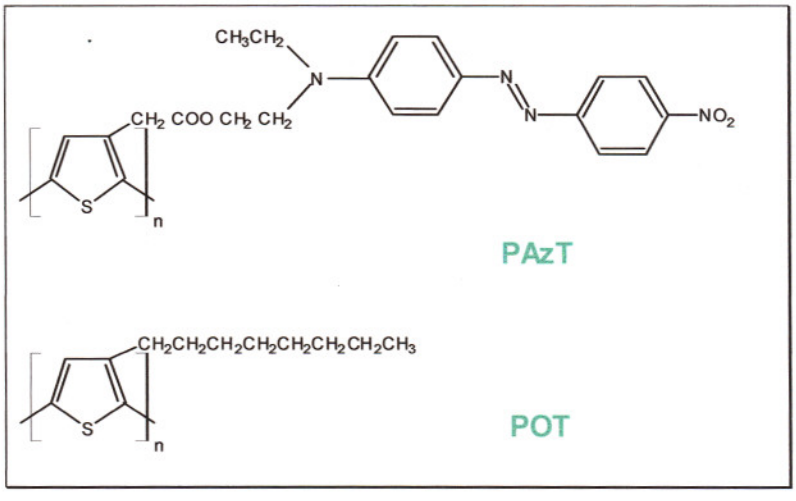


Figura 2.2: Estrutura dos homopolímeros derivados do politiofeno pretendidos.

A Tabela 2.2 apresenta as informações referentes a cada um das reações de polimerização realizadas neste trabalho. Os maiores valores de massa de $FeCl_3$ utilizados nas segundas reações de preparo do POT e do PAzT são atribuídos a observação de que aproximadamente 20% da massa do mesmo fica retido no sistema de adição de sólidos.

Tabela 2.2: Informações referentes a cada uma das reações de polimerização utilizando o método proposto por Fraleoni Morgera. Onde, PAzT, POT e COP representam os produtos das reações de polimerização em que foram utilizados os monômeros 3-AzT, 3-OT e uma mistura dos dois em determinada proporção, respectivamente.

Reação	Abreviatura	Monômero Utilizado	Massa do Monômero (g)	Massa de $FeCl_3$ (g)
1	POT-1	3-OT	0,3927 (0,42 mL)	1,5168
2	POT-2	3-OT	0,3927 (0,42 mL)	1,8776
3	PAzT-1	3-AzT	0,8806	1,6013
4	PAzT-2	3-AzT	0,8847	2,0088
5	COP-1	(a) 75% (mol) 3-OT (b) 25% (mol) 3-AzT	(a) 0,2945g (0,32mL) (b) 0,2222g	1,7985

Após a comprovação da ausência de cloreto férrico, os produtos dessas reações de polimerização foram caracterizados químico-estruturalmente e, utilizados para o estudo de suas propriedades ópticas na forma de filmes ou em solução.

2.2.2. Preparo de filmes poliméricos.

2.2.2.1. Limpeza do substrato.

Para a obtenção de filmes poliméricos com maior homogeneidade é necessária à realização de uma prévia limpeza das lâminas de vidro nas quais as

soluções serão depositadas. O método de limpeza utilizado neste trabalho é conhecido por Método RCA, que resulta na obtenção de lâminas com características hidrofílicas.

Esse procedimento pode ser dividido em duas etapas, a hidrofilização ácida e a hidrofilização básica, mas apenas a primeira foi utilizada neste trabalho.

A escolha da hidrofilização ácida para a limpeza das lâminas foi baseada em teste, nos quais foram obtidos filmes do derivado politiofênico azosubstituído sobre lâminas submetidas a diferentes métodos de limpeza, sendo escolhido o método que resultava na obtenção de filmes com maior homogeneidade.

Então, para a hidrofilização ácida, as lâminas inicialmente submetidas a uma limpeza com água e detergente, foram colocadas dentro de uma solução ainda fria constituída por 6 partes (em volume) de água Milli-Q, 1 parte de ácido clorídrico concentrado (37%) e 1 parte de peróxido de hidrogênio não estabilizado, que foram acrescentados nessa ordem.

Essa solução foi aquecida a 75-80°C e mantida nessa temperatura por 10 minutos. Após esse tempo, as lâminas foram enxaguadas com água Milli-Q por 1 minuto e depois colocadas em um recipiente com a mesma por mais 10 minutos, para um enxágüe adicional, sendo posteriormente secas com álcool isopropílico à quente.

2.2.2.2. Deposição dos filmes por centrifugação (*Spin coating*).

As soluções dos polímeros sintetizados em clorofórmio foram utilizadas para o preparo dos filmes, sendo previamente filtradas em filtros de seringa desmontáveis de porosidade 0.45μm (Millipore) para a separação das frações insolúveis. As

concentrações das soluções foram obtidas descontando-se a massa da fração insolúvel retida no filtro de cada amostra, resultando em 2,5; 3,9; 1,3 mg/mL para os polímeros POT-2, PAzT-1 e COP, respectivamente.

O método utilizado para a obtenção dos filmes é chamado de método *spin coating* de deposição. *Spin coating* é um método simples utilizado para a obtenção de filmes finos e uniformes a partir de um equipamento chamado *spinner*. O substrato ao qual o filme será depositado é preso ao *spinner* por sucção. O polímero dissolvido em um solvente, geralmente volátil, é depositado sobre o substrato, que é rotacionado pelo *spinner* a velocidade, aceleração e tempo controlados.

A força centrífuga espalha a solução pela lâmina e expulsa o material em excesso. O solvente é evaporado durante a rotação, contudo, ao final do processo, os filmes são colocados durante 12 horas em estufa sob vácuo a temperatura ambiente, para a evaporação do solvente remanescente.

2.3. Caracterização dos monômeros e polímeros sintetizados.

2.3.1. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis).

As caracterizações da absorção molecular nas regiões do ultravioleta e do visível (UV-Vis) dos compostos foram realizadas no espectrofotômetro Hitachi U-2001 pertencente ao Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" (IFSC/ USP).

Foram feitas medidas UV-Vis do corante DR1 e do monômero 3-AzT em clorofórmio, dos polímeros POT-2, PAzT-1 e COP em tolueno e clorofórmio e na

forma de filmes sobre vidro e, também, de uma mistura do PAzT-1 e POT-2 na proporção molar de 25 e 75%, respectivamente, em tolueno.

2.3.2. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR).

As medidas de absorção na região do infravermelho, dos monômeros e dos polímeros, foram realizadas com os objetivos de determinar a pureza e caracterizar a estrutura química dos produtos das sínteses realizadas neste trabalho e de seus subprodutos. As fases obtidas na purificação do monômero em coluna de sílica gel também foram caracterizadas por FTIR.

Tais análises foram realizadas para as amostras na forma de filmes depositados sobre janelas de NaCl obtidos a partir da evaporação de suas soluções em clorofórmio, em um equipamento Nicolet Nexus 470 pertencente ao Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" (IFSC/ USP), no modo de transmissão. No caso dos polímeros somente as fases solúveis foram caracterizadas, por serem as frações utilizadas nos estudos de suas propriedades.

2.3.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^{1}H- e ^{13}C- RMN).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton foi utilizada para comprovar a estrutura química dos produtos das reações de esterificação purificados (monômeros) e das polimerizações. As fases obtidas na purificação do monômero em coluna de sílica gel também foram caracterizadas, sendo apenas uma

delas caracterizadas por ^{13}C RMN, DEPT (*Distortionless enhancement by polarization transfer*).

Essas análises foram realizadas em amostras dissolvidas em clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) em um equipamento Bruker AC – 200MHz, pertencente à Central de Análises Químicas (IQSC/USP) e em 400MHz (DQ-UFSCar), sendo que os deslocamentos químicos foram observados em relação ao padrão TMS (tetrametilsilano).

2.3.4. Análise Elementar.

Esta técnica foi utilizada para a determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio presentes nos monômeros purificados e nos polímeros. As análises foram feitas em um equipamento Carlo Erba acoplado a uma coluna de separação cromatográfica em fase gasosa com detector de condutividade térmica, pertencente a Central Analítica do Instituto de Química de São Paulo (Ca/IQ – USP).

No caso dos produtos das reações de polimerização foram apenas determinadas as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o PAzT-1, POT-1 e o COP.

2.3.5. Cromatografia de Exclusão por Tamanho de Alta Performance (HPSEC).

As distribuições de massas molares dos produtos das cinco reações de polimerização foram obtidas por Cromatografia de Exclusão por Tamanho, HPSEC. Essas análises foram realizadas em um equipamento Agilent 1100 pertencente ao Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" (IFSC/ USP), com detector de índice de refração, possuindo duas colunas *pLgel mixed* C e B em série e padrões de poliestireno com massas molares entre 168 e 5.000.000 g/mol. O volume de injeção utilizado foi de 50 μL para amostras na concentração de 1 mg/ mL e THF como eluente, com o fluxo de 1 mL/ min a 35°C.

2.3.6. Análise Térmica.

2.3.6.1. Termogravimetria (TG).

Para o estudo da decomposição térmica dos polímeros, 5,3 mg do PAzT-1, 4,7 mg do POT-1 e 5,5 mg do COP na forma de pó, foram utilizados em análises termogravimétricas. Essas análises foram realizadas em um equipamento Netzsch TG-209 pertencente ao Grupo de Crescimento de Cristais (IFSC/USP), com taxa de aquecimento de 10°C/ min da temperatura ambiente até 980°C sob fluxo de N_2.

2.3.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Os polímeros PAzT-1, POT-1 e COP foram colocados em cadinhos de alumínio e analisados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Para isso,

foram feitas duas corridas para cada amostra a 10°C/ min., a primeira de 25 a 100°C permanecendo a essa temperatura durante 10 minutos e, a segunda de 25 a 200°C.

Essas análises foram realizadas utilizando-se um equipamento TA2960 pertencente ao Grupo de Crescimento de Cristais (IFSC/USP).

2.3.7. Espectroscopia de Luminescência.

Os filmes dos polímeros PAzT-1, POT-2 e COP foram utilizados em medidas de fotoluminescência, que foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu RC5301 pertencente ao Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" (IFSC/ USP).

Seus espectros de emissão foram obtidos a partir da excitação em diferentes comprimentos de onda (420 – 540 nm), utilizando-se um filtro de excitação que "cortava" comprimentos de onda abaixo de 400 nm. A abertura da fenda de excitação (*slit*) utilizada foi de 5 para todos os filmes poliméricos e, a de emissão foi de 20 para o PAzT-1 e 3 para o POT-2 e COP.

2.4. Estudo das Propriedades Crômicas dos Polímeros.

2.4.1.1. Termocromismo.

O estudo das possíveis propriedades termocrômicas dos polímeros foi feito pela obtenção de seus espectros de absorção no UV-Vis, na forma de soluções e de filmes, para diferentes temperaturas no intervalo entre 5 a 70°C. A variação de

temperatura foi realizada utilizando-se um banho termostático Neslab RTE-111 acoplado ao suporte de amostras do espectrofotômetro.

Diferentes soluções poliméricas foram preparadas para o estudo das propriedades termocrômicas do mesmo, conforme está apresentado na Tabela 2.3. Já os filmes utilizados do PAzT-1, do POT-2 e do COP foram obtidos por *spin coating* conforme descrito no item 2.2.2.2. No caso do termocromismo em solução, a variação do espectro de absorção do solvente foi "descontada" da amostra utilizando-se uma cubeta com solvente no feixe de referência.

Tabela 2.3: Soluções utilizadas no estudo das propriedades termocrômicas dos polímeros.

Polímero	**Solvente**	**Concentração (mg/ mL)**
PAzT-1	DMF	0,012
PAzT-1	Tolueno	0,018
PAzT-1	Tolueno	0,040
POT-1	Tolueno	0,200
COP-1	Tolueno	0,120

Após o estudo das propriedades termocrômicas em filmes, os mesmos foram submetidos a medidas de perfilometria para a determinação de suas espessuras. Essas medidas foram realizadas em um perfilômetro Talystep pertencente ao Grupo de Crescimento de Cristais (IFSC/USP).

O Perfilômetro é um aparelho utilizado na avaliação da textura das superfícies, que é composto por uma bobina móvel sensível que atravessa a superfície exibindo o perfil da mesma em ampliações verticais de até 50.000 vezes. Para as medidas de espessura, utilizou-se uma agulha com a qual fez-se um risco na amostra para que a ponta da bobina pudesse alcançar a lâmina de vidro. Assim, a

bobina vasculha a superfície de forma que quando atinge a lâmina tem-se a diferença de altura entre o filme de polímero e a lâmina de vidro.

2.4.1.2. Cinética do Termocromismo.

Os filmes do POT-2 e COP utilizados no estudo das propriedades termocrômicas dos polímeros sintetizados também foram submetidos a determinação de seus tempos de respostas a variação da temperatura, que depende da troca de calor entre o sistema de aquecimento e o filme, aqui chamado de cinética de termocromismo.

Para isso, os filmes foram resfriados a uma temperatura de 10°C e colocados no compartimento do UV-Vis no qual o banho estava a 70°C, sendo medidas as absorbâncias em determinados comprimentos de onda e as temperaturas do filme em intervalos de tempo definidos, utilizando um termômetro digital de contato preso a lamina de vidro no qual o filme polimérico estava depositado.

2.4.1.3. Solvatocromismo.

Dois métodos diferentes podem ser utilizados para analisar a influência dos solventes nos espectros de absorção de polímeros, ou seja, em soluções de diferentes solventes puros ou com a obtenção de mistura de solventes.

O estudo do solvatocromismo dos polímeros PAzT-1, POT-2 e COP em solventes puros foram realizados a partir da obtenção de seus espectros de absorção no UV-Vis. As soluções utilizadas em tais análises foram apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Concentração das soluções utilizadas no estudo das propriedades solvatocrômicas dos polímeros sintetizados.

Solvente	Concentração (mg/ mL)		
	PAzT-1	POT-2	COP
Hexano	0,070	0,300	0,150
Ciclohexano	0,110	0,200	0,150
Tolueno	0,020	0,067	0,067
Dioxano	0,100	0,150	0,300
1-butanol	0,030	*	*
THF	0,016	0,043	0,028
Clorofórmio	0,016	0,050	0,062
Acetonitrila	0,018	*	*
DMF	0,050	*	*

*Os polímeros mostraram-se insolúveis nestes solventes e, portanto, não puderam ser analisados.

Já o estudo do solvatocromismo em mistura consiste em registrar a variação da absorção da solução polimérica quando um outro solvente de diferente polaridade é adicionado a mesma. Neste trabalho, utilizou-se misturas THF/ hexano com 0, 25, 50, 75, 100 % de THF (em volume) para um volume total de 2,0 mL de solução. As concentrações dos polímeros nessas soluções foram de 0,020, 0,015 e 0,012 mg/ mL para o PAzT-1, POT-2 e COP, respectivamente.

2.4.1.4. Análise da influência da concentração de HCl nos espectros de absorção dos derivados tiofênicos.

Soluções com concentrações de 0,019, 0,020 e 0,025mg/ mL do PAzT-1, POT-2 e COP, em THF/ água na proporção inicial de 1:1 (v/v), foram utilizadas para medidas de UV-Vis com diferentes concentrações HCl nas soluções.

2.4.2. Armazenamento Óptico.

O estudo do armazenamento óptico dos filmes poliméricos do PAzT-1 e COP foram feitos através de medidas de birrefringência opticamente induzida, realizadas em colaboração com Grupo de Fotônica (IFSC/USP). Tais experimentos foram realizados no Laboratório de Óptica Não-Linear em conjunto com o aluno Marcos R. Cardoso.

A Figura 2.3 ilustra o aparato experimental utilizado nessas medidas. Inicialmente, a amostra é irradiada com um feixe de leitura (vermelho) produzido por um laser Hélio-Neônio com potencia de 0,5mW, que inicialmente não atinge o detector devido aos polarizadores cruzados. Posteriormente, é ligado um feixe de escrita (verde) produzido por um laser Ar^+ com potencia variável, linearmente polarizado com um ângulo de 45° em relação ao feixe de leitura e incidente no mesmo ponto da amostra.

O feixe de escrita produz reorientações moleculares, resultando em birrefringência, que a altera transmissão do feixe de leitura fazendo com que o mesmo passe a atingir o detector.

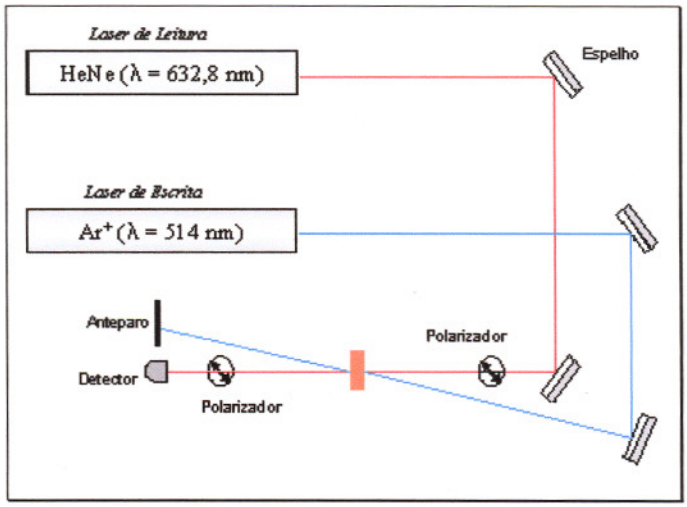


Figura 2.3: Aparato experimental utilizado nas medidas de armazenamento óptico.

A birrefringência fotoinduzida na amostra pode ser calculada a partir da Equação 2.2. Onde, I_o é a intensidade do feixe de leitura incidente, I corresponde a intensidade do feixe no detector, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e d é a espessura da amostra.

Equação 2.2: Cálculo da birrefringência fotoinduzida[92].

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d . sen\left(\sqrt{\frac{I}{I_0}}\right)}$$

3. Resultados e Discussões.

3.1. Síntese e Caracterização do monômero tiofênico 3-AzT.

Os produtos das reações de esterificação foram purificados conforme descrito por cromatografia de adsorção em coluna de sílica gel, utilizando-se uma mistura de diclorometano/ hexano na proporção de 9:1 em volume.

Essas purificações se caracterizaram pela presença de cinco fases distinguíveis, que também eram observadas por cromatografia de camada delgada. Um exemplo de análise por cromatografia de camada delgada foi apresentado na Figura 3.1.

A última fase observada na figura (Fase 5) fica retida na coluna, não podendo ser coletada durante a passagem do eluente pela mesma. Esta fase corresponde ao corante DR1 remanescente da reação de esterificação, que fica retido devido ao grupo hidroxila presente em sua estrutura que interage fortemente com a sílica gel.

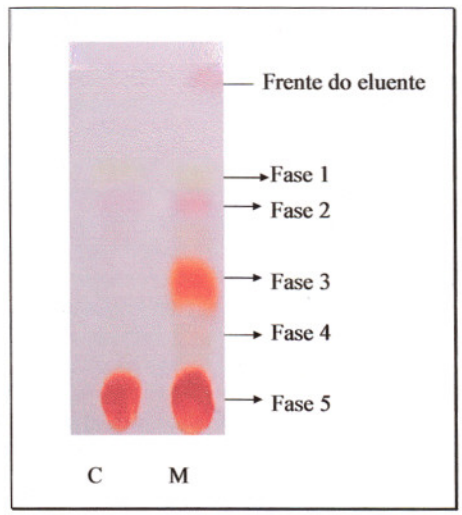


Figura 3.1: Análise por cromatografia de camada delgada (CCD) do produto da reação de esterificação, na qual foi utilizado como eluente diclorometano/ hexano (9/1, em volume). Onde C e M representam as corridas referentes ao corante DR1 e ao produto da reação de esterificação, respectivamente.

Conforme pode ser observado na Figura 3.1, as fases 1 e 2 estão presentes nas "corridas" do corante DR1 e do produto da reação de esterificação e, por isso, foram consideradas como sendo impurezas do corante DR1 que são conservadas durante a reação de esterificação.

Os espectros de FTIR e ^{1}H RMN dessas fases foram obtidos e apresentados nos Anexos A e B, respectivamente. Seus espectros de FTIR são caracterizados pela presença de bandas de deformação axial de C-H alifáticos (dos grupos CH_3 e CH_2), que ocorrem na região entre 3000 e 2840 cm^{-1}, por bandas de deformação axial simétrica e assimétrica da ligação N=O pertencente ao grupo NO_2 ligado a um anel aromático, que aparecem por volta de 1320 e 1520 cm^{-1}, e de deformação axial do grupo C=O observadas em 1758 e 1729 cm^{-1} para as fases 1 e *2*, respectivamente.

Já seus espectros de ^{1}H RMN se caracterizaram pela presença de sinais correspondentes a prótons ligados a carbonos alifáticos (0-5 ppm) e aromáticos (5-10

ppm). No entanto, as suas estruturas não puderam ser determinadas apenas por estas análises.

As fases 3 e 4 somente foram observadas nas "corridas" dos produtos das reações de esterificação. Os espectros de FTIR dessas fases isoladas foram apresentados na Figura 3.2, que também contem os espectros do corante DR1 e do ácido 3-tiofenoacético. As atribuições correspondentes à esses espectros foram apresentadas na Tabela 3.1.

É importante observar que foram apresentados apenas os espectros correspondentes a uma única separação de uma das reações realizadas, uma vez que os espectros das demais fases obtidas em separações posteriores da mesma reação e de outras se assemelharam aos apresentados.

As fases 3 e 4 são caracterizadas pelo aparecimento de bandas em 1735 e 1737 cm^{-1}, respectivamente, característica de deformação axial de C=O de éster e em 1330 e 1510 cm^{-1}, características de deformação axial de N=O (do grupo NO_2) ligado a um anel aromático presente na estrutura do corante DR1. Mas, se diferenciam pelo aparecimento de bandas em 1236 e 1048 cm^{-1} na fase 4 que não estão presentes na *fase 3* e, uma variação das contribuições relativas das bandas em 859 e 829 cm^{-1}.

A banda em 1236 cm^{-1} presente na fase 4 pode estar relacionada a deformação da ligação CH_2-S[93], no entanto, as outras diferenças são difíceis de serem correlacionadas com possíveis alterações na estrutura do monômero pretendido.

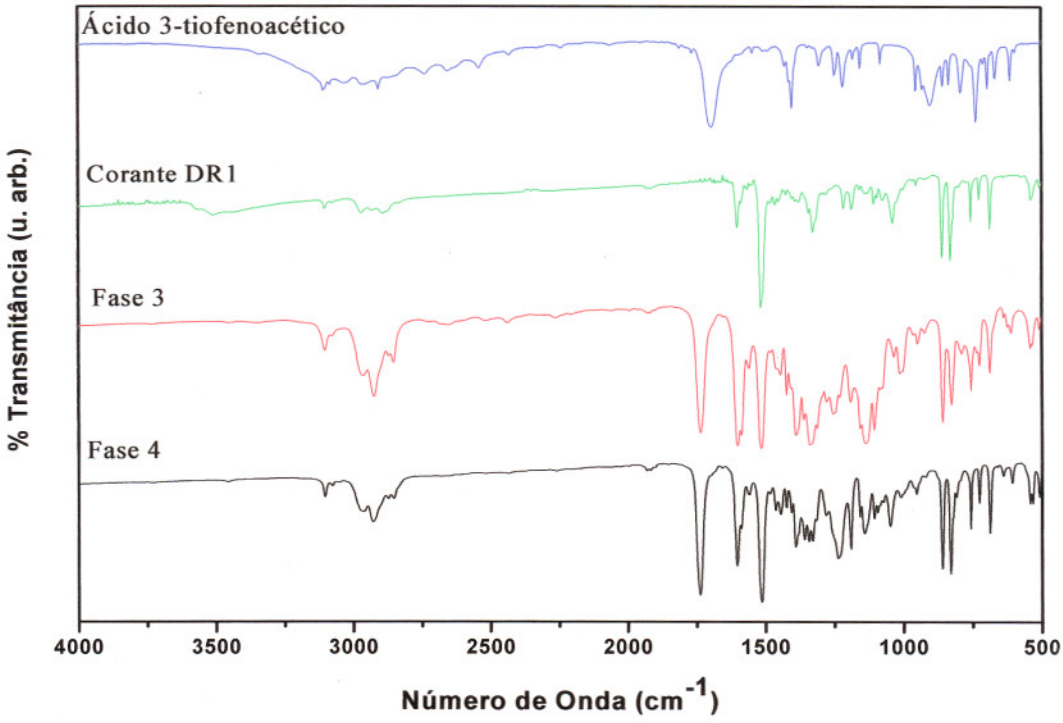


Figura 3.2: Espectros de FTIR das fases 3 e 4 isoladas durante a purificação, do corante DR1 e do ácido 3-tiofenoacético obtidos na forma de filmes sobre janelas de NaCl.

Tabela 3.1: Atribuições das bandas dos espectros de FTIR do ácido 3-tiofenoacético, do corante DR1 e das fases 3 e 4 (Figura 3.2), onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica e δ é a deformação angular simétrica[93]

Número de Onda (cm^{-1})				Atribuição das Bandas
Ácido 3-tiofenoacético	DR1	Fase 3	Fase 4	
-	686	688	686	δ (fora do plano) C-C
737	755	756	756	δ (fora do plano) C-H (Ar)
-	859	858	859	ν C-N (Ar-NO_2)
-	1327	1339	1342	ν N=O (Ar-NO2)
-	1385	1389	1390	δ_s CH_3
-	1516	1515	1514	ν N=O (Ar-NO_2)
-	1601	1601	1603	ν C=C (Ar)
1688	-	-	-	ν C=O (de ácido)
-	-	1735	1737	ν C=O (de éster)
-	2890	2853	2852	ν_s CH_2, ν_s CH_3
2904	2929	2924	2928	ν_{as} CH_2
-	2969	2963	2962	ν_{as} CH_3
3027 3098	3102	3103	3103	ν C-H (ar)
-	3506	-	-	ν O-H (de álcool)
3447	-	-	-	ν O-H (de ácido)

Obteve-se também os espectros de ^{1}H RMN dessas fases. O espectro da fase 3 foi apresentado na Figura 3.3, simultaneamente com a possível correlação entre os sinais e os prótons presentes na estrutura do monômero pretendido. A Tabela 3.2 apresenta os deslocamentos químicos dos sinais observados nessa figura, bem como as áreas sob os picos, que é uma medida indireta do número de prótons na molécula que gera o sinal.

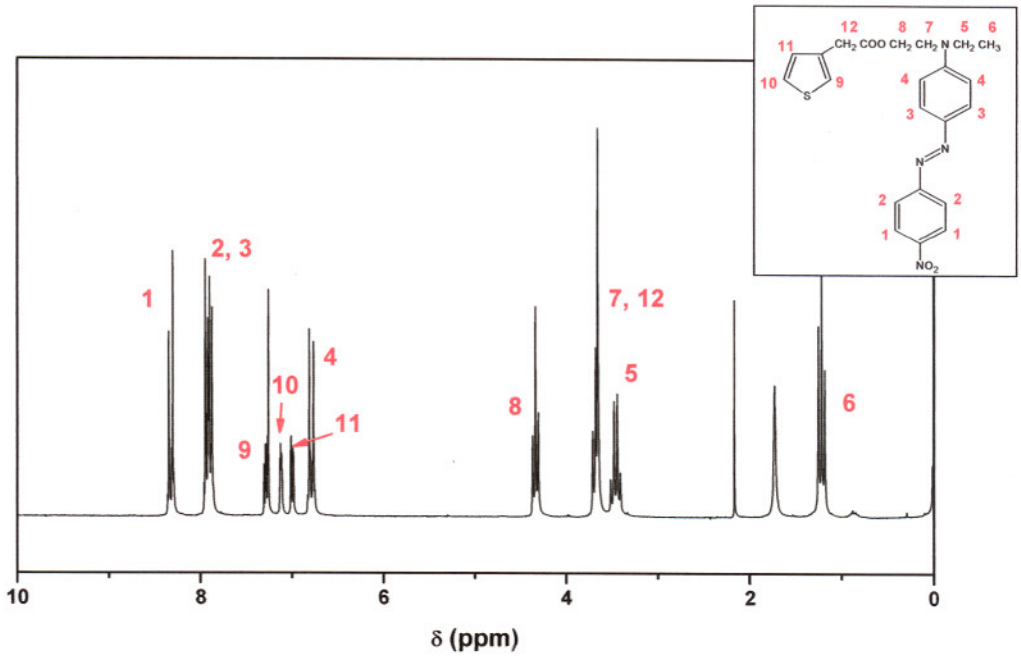


Figura 3.3: Espectro de ^{1}H RMN da fase 3 isolada durante a purificação do produto da reação de esterificação e a possível correlação entre seus sinais com os prótons do monômero tiofênico pretendido.

A análise do espectro de ^{1}H RMN da fase 3 comprovou a formação do monômero esterificado pretendido, uma vez que os deslocamentos químicos e as áreas sob os picos estão de acordo com a estrutura do mesmo e com os resultados de FTIR obtidos para essa fase.

Tabela 3.2: Prótons observados na fase 3 isolada durante a purificação do produto da reação de esterificação com os respectivos deslocamentos químicos (δ) e áreas sob os sinais, observados na Figura 3.3.

Próton	Número esperado de hidrogênio	Área	δ (ppm)
1	2	2,3	8,3
2, 3	4	4,8	7,9
4	2	2,4	6,8
5, 7	4	4,8	3,7
6	3	4,3	1,2
8	2	2,4	4,3
9	1	1,5	7,2
10	1	0,9	7,1
11	1	1,0	7,0
12	2	2,6	3,4
$CHCl_3$ residual	-	-	7,2
H_2O residual	-	-	1,7
Impureza não determinada	-	-	2,1

O espectro ^1H RMN da fase (Figura 3.4) apresentou diferenças significativas em relação ao da fase 3, como a presença de um sinal em 2,06 ppm na região alifática e, na região aromática, a diminuição em relação a fase 3 dos sinais em 7,0, 7,1 e 7,2 ppm (sinais 9, 10 e 11, Figura 3.3) atribuídos ao prótons ligados ao anel tiofênico.

Esse resultado indica uma possível diminuição da contribuição dos prótons ligados ao anel tiofênico em relação aos ligados aos anéis benzênicos. Por FTIR, foram observadas alterações no espectro dessa fase que poderiam ser atribuídas a formação da ligação CH_2-S, o que pode explicar a alteração observada nesta análise. Assim, a presença do sinal em 2,06 ppm nesse espectro de ^1H RMN pode ser uma conseqüência da formação dessa ligação.

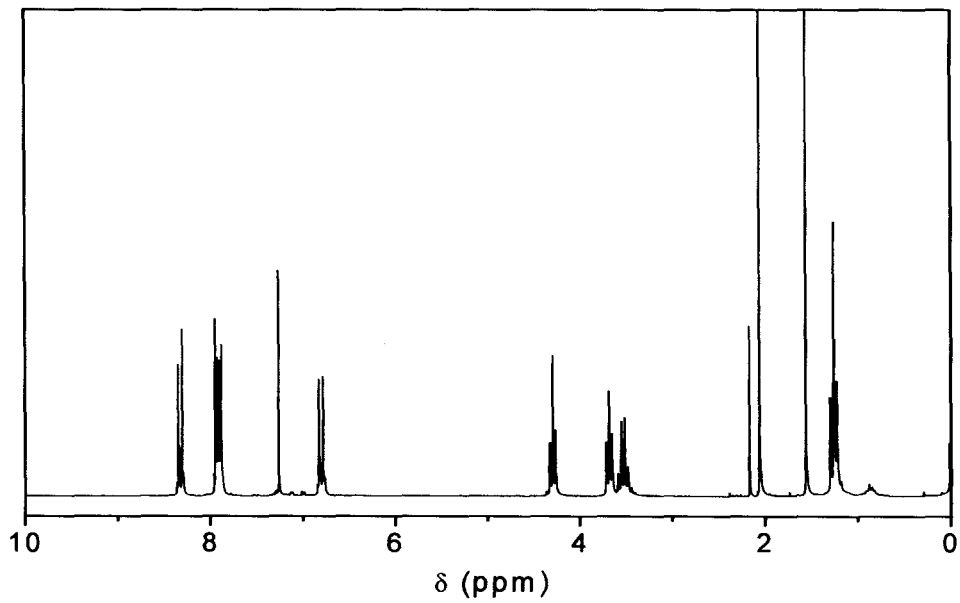


Figura 3.4: Espectro de ^{1}H RMN da fase 4 isolada durante a purificação do produto da reação de esterificação e a possível correlação entre seus sinais com os prótons do monômero tiofênico pretendido.

Para a melhor caracterização da fase 4, obteve-se seu espectro de ^{13}C RMN (DEPT). Esse espectro, apresentado na Figura 3.5, caracterizou-se pela presença de dois sinais correspondentes ao grupo CH_3, 12 e 20 ppm, um a mais que o esperado considerando-se a estrutura do monômero azo-funcionalizado. Ainda, na região alifática do espectro têm-se quatro sinais correspondentes ao grupo CH_2 (29 a 61 ppm) e, na parte aromática do espectro, outros quatro sinais que foram atribuídos aos grupos C-H do anel benzênico (110 a 130 ppm).

A ausência de sinais correspondentes aos C-H do anel tiofênico pode ser uma confirmação dos resultados obtidos nas análises de FTIR e ^{1}H RMN e, portanto, esta fase foi considerada como sendo um subproduto da reação de esterificação.

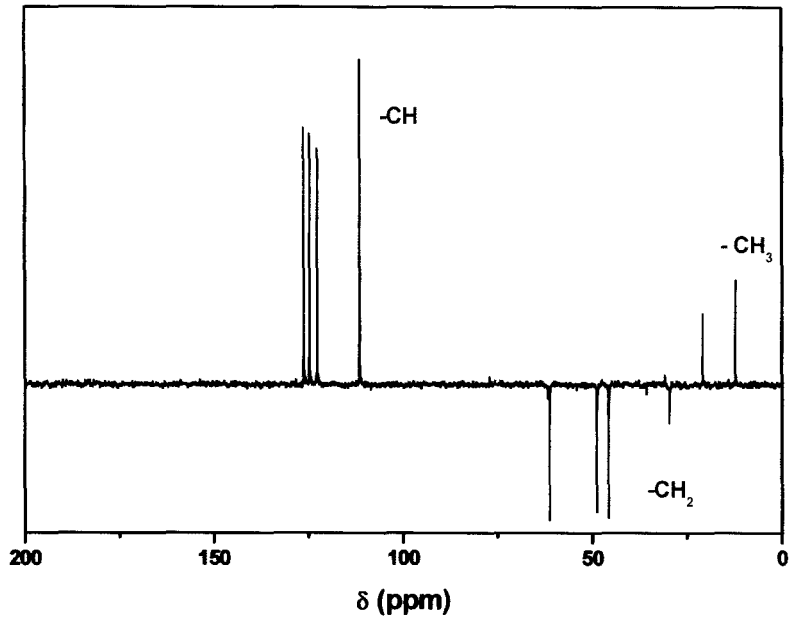


Figura 3.5: Espectro de ^{13}C RMN (DEPT) da fase 4 isolada durante a purificação do produto da reação de esterificação.

As fases 3 e 4 também foram submetidas a análise elementar de C, H, N e S, cujos resultados referentes a apenas uma purificação foram apresentados na Tabela 3.3.

As porcentagens elementares obtidas para a fase 3 estão próximas das calculadas (teóricas) para o monômero tiofênico azosubstituído, considerando-se a imprecisão da técnica como sendo de 0,3%. Já a fase 4 apresentou maiores porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e, principalmente, enxofre do que a esperada para o monômero 3-AzT.

Neste caso, apesar de serem verificadas menores contribuições relativas dos sinais correspondentes aos prótons do anel tiofênico no espectro de ^{1}H RMN dessa fase, a análise elementar comprovou que o mesmo está presente nessa amostra e, ainda, com uma porcentagem superior a esperada para o monômero tiofênico pretendido.

Tabela 3.3: Resultados da análise elementar de C, H, N e S para as fases 3 e 4 de uma purificação em coluna de sílica gel.

Amostra	% Obtida			
	C	H	N	S
Fase 3	60,37	4,99	12,73	7,03
Fase 4	61,20	6,04	14,29	15,07
Calculada para o monômero 3-AzT	60,20	5,0	12,80	7,30

Portanto as fases 3 obtidas nas purificações dos produtos das reações de esterificação apresentaram estrutura química mais semelhante à do monômero tiofênico azosubstituído pretendido do que a fase 4 e, por isso, foram isoladas e utilizadas como monômeros nas reações de polimerização.

O método de esterificação catalisado por aminopiridina mostrou ser um método eficaz no preparo do monômero tiofênico azosubstituído, uma vez que os rendimentos totais dessas reações, considerando-se a reação propriamente dita e o método de purificação, foram de aproximadamente 55%. Esse método de esterificação destaca-se também por sua simplicidade frente a outros métodos comuns de esterificação, como por exemplo, a realizada a partir do cloreto de acila.

No entanto, a formação de um subproduto ou uma mistura de subprodutos também foi confirmada pela presença da fase 4, com rendimento final de aproximadamente 5% e cuja estrutura não foi determinada neste trabalho. A formação deste subproduto não foi referenciada na literatura para este tipo de reação, podendo ser resultado de reações paralelas com o próprio ácido 3-tiofenoacético ou com alguma impureza não determinada que pode estar presente no meio reacional.

3.2. Síntese e caracterização dos derivados do politiofeno.

Três derivados do politiofeno, sendo um azosubstituído, um alquilado e um copolímero a partir de ambos os monômeros, foram sintetizados com o objetivo de se comparar a influência da cadeia lateral azobenzênica sobre a síntese do politiofeno e suas propriedades.

3.2.1. Síntese dos derivados do politiofeno utilizando CH_3NO_2 / CCl_4.

As reações de polimerização (homo- e copolimerização), foram realizadas como descrito no item 2.2.1. Após a precipitação e a "lavagem" com metanol de seus produtos, a ausência de íons ferro (III) foi comprovada e os sólidos resultantes foram secos em estufa à vácuo a temperatura ambiente. As reações de homopolimerizações foram feitas em duplicatas para melhor caracterização do método de polimerização oxidativa com cloreto férrico.

As massas obtidas e o rendimento total, que representa as frações solúveis e insolúveis, bem como a fração solúvel de cada reação estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Resultados obtidos nas reações de polimerização, onde o rendimento total representa a fração solúvel e insolúvel de cada reação, ou seja, o sólido obtido após a precipitação.

Reação	Abreviatura	Massa do produto obtido (g)	Rendimento Total (%, em massa)	Fração solúvel em $CHCl_3$ (%, em massa)
1	POT-1	0,1520	38	71
2	POT-2	0,3899	99	77
3	PAzT-1	0,0980	11	90
4	PAzT-2	0,2033	23	54
5	COP	0,2164	42	10

Maiores valores de rendimento total foram obtidos para as polimerizações do POT e do COP, do que para as do PAzT. Os baixos rendimentos obtidos nas polimerizações dos monômeros azosubstituídos têm sido reportados na literatura, sendo atribuídos a menor reatividade de tais monômeros devido aos efeitos eletrônicos e estéricos impostos pelo grupo azobenzênico sobre o anel tiofênico, conforme discutido na introdução deste trabalho[53, 54, 56].

A presença de frações insolúveis também é uma característica das reações de polimerização oxidativa de derivados do tiofeno, principalmente os azosubstituídos. A quantificação dessas frações nos produtos das reações de polimerização realizadas neste trabalho foi feita a partir da solubilização dos mesmos em clorofórmio, seguida pela pesagem da fração residual insolúvel obtida após filtragem dessas soluções em filtros de seringa desmontáveis com porosidade de 0.45μm (Millipore).

Foi observado que o homopolímero alquilado (POT) apresentou uma maior solubilidade em clorofórmio do que o homopolímero azosubstituído (PAzT) e o COP, respectivamente.

A síntese do copolímero contendo unidades azo- e alquilsubstituídas foi realizada neste trabalho pois foi apresentada na literatura como uma alternativa para a síntese de politiofenos azosubstituídos com massas moleculares mais elevadas[54]. No entanto, a baixa solubilidade encontrada para o COP, sendo até mesmo inferior as obtidas para os homopolímeros azosubstituídos, parece ser uma limitação prática dessa alternativa.

3.2.2. Caracterização dos derivados politiofênicos sintetizados.

3.2.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).

Os espectros de FTIR do monômero 3-octiltiofeno (3-OT) e do POT-1 estão apresentados na Figura 3.6. Esses espectros se caracterizaram pela presença de bandas de deformações axiais dos grupos metila e metileno, na região de 2840 a 3000 cm^{-1}, e da deformação angular simétrica do grupo metila em 1454 cm^{-1}.

As atribuições das principais bandas observadas nesses espectros estão na Tabela 3.5. O espectro do POT-2 não foi apresentado por ser semelhante ao do POT-1.

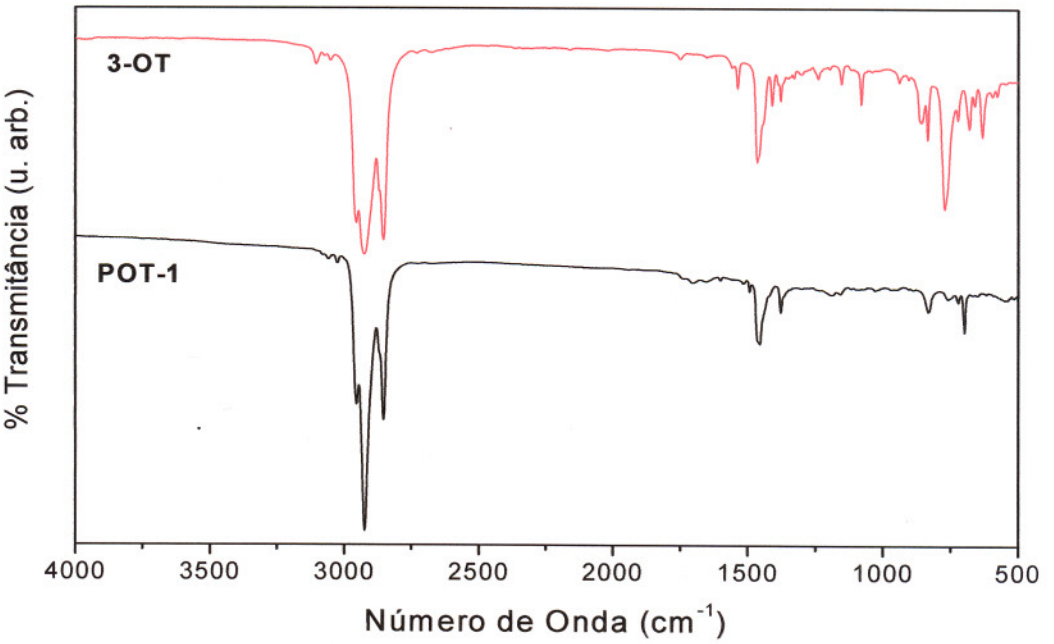


Figura 3.6: Espectros de FTIR do monômero 3-OT e da fração solúvel do produto da reação de polimerização, POT-1, obtidos sobre janelas de NaCl.

Os espectros de FTIR do PAzT-1 e do COP estão ilustrados na Figura 3.7, sendo que o espectro de FTIR do monômero 3-AzT foi apresentado na Figura 3.2, chamado de fase 3, e o do PAzT-2 não foi apresentado por ser semelhante ao do

IESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

PAzT-1. As atribuições das principais bandas observadas nessa figura também estão na Tabela 3.5.

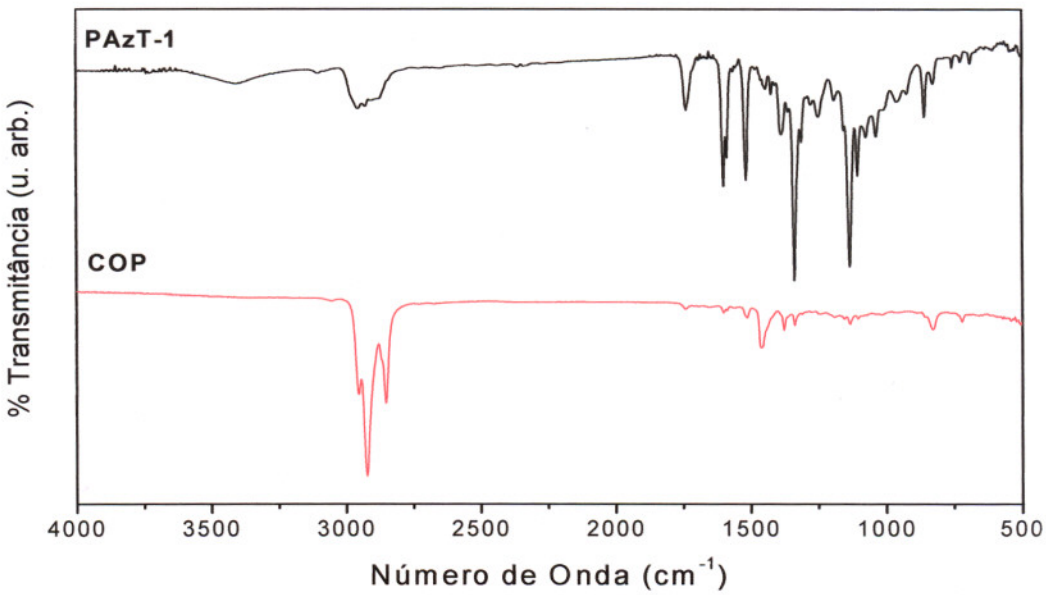


Figura 3.7: Espectros de FTIR das frações solúveis do PAzT-1 e do COP, obtidos sobre a janela de NaCl.

Tabela 3.5: Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de FTIR do 3-OT, do POT-1, do PAzT-1 e do COP, Figura 3.6 e Figura 3.7, onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica, δ é a deformação angular e ρ é a deformação angular assimétrica no plano[93, 94, 95].

Número de Onda (cm^{-1})				Atribuição das Bandas
3-OT	POT-1	PAzT-1	COP	
722	721	-	721	δ (fora do plano) C-H, anel benzênico ρ CH_2
771	-	-	-	-CH=CH- (Tiofenos Monosubstituídos)
834	831	857	828	δ (fora do plano) C-H, anel tifênico
1079	-	1071	-	δ (no plano) C-H, anel tiofênico
-	-	1337	1338	ν N=O (Ar-NO_2)
1377	1377	1385	1377	δ_s (CH_3)
1464	1454	-	1462	δ_{as} (CH_3)
-	-	1516	1514	ν N=O (Ar-NO_2)
-	-	1587 1599	1604	ν C=C, anel benzênico
-	-	1737	1735	ν C=O (de éster)
2854	2853	-	2853	ν_s CH_2, ν_s CH_3
2935	2923	2926	2923	ν_{as} CH_2
2955	2954	2953	2954	ν_{as} CH_3
3105	-	3106	-	ν (=C-H), anel tiofênico

O espectro do PAzT-1 caracteriza-se pela presença de bandas de deformação de C=O do grupo éster em 1735 cm^{-1}, de N=O do grupo nitro ligado ao anel aromático em 1337 e 1516 cm^{-1}, que também estão presentes na estrutura do monômero 3-AzT.

Já o espectro do COP apresenta contribuições relativas elevadas das bandas de deformação axial de C-H alifáticos (dos grupos CH_2 e CH_3) na região de 2840 a 3000 cm^{-1}, sendo principalmente atribuídas as unidades alquiladas (3-OT) presentes na amostra do copolímero. No entanto, também é possível observar bandas com menor intensidade das deformações característica do C=O característico de éster, em 1735cm^{-1}, e do grupo N=O ligado ao anel aromático, em 1338 e 1514 cm^{-1}, que são característicos das unidades azosubstituídas (3-AzT).

As diferenças nas proporções relativas entre as bandas características do COP de ambas as unidades monoméricas indicam a presença das mesmas em diferentes concentrações na amostra polimérica, sendo a menor fração atribuída a unidade 3-AzT. No entanto, a formação do copolímero, ou seja, a presença de unidades 3-AzT e 3-OT em uma mesma cadeia polimérica não pode ser comprovada por FTIR, uma vez que a ligação entre os meros do copolímero são semelhantes a aquelas entre os meros dos homopolímeros.

Essas análises de FTIR dos produtos das reações de polimerização também podem ser utilizadas para comprovar a formação das macromoléculas, que é evidenciada pela ausência nos seus espectros de uma banda de deformação em 771cm^{-1}. Essa banda, que pode ser observada no espectro do monômero 3-OT, é atribuída a deformação em fase de C-H fora do plano do único grupo -CH=CH- de um anel tiofênico monosubstituído.

3.2.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^{1}H RMN).

A Figura 3.8 apresenta o espectro de ^{1}H RMN do POT-1 e a correlação entre os seus sinais e a estrutura do polímero pretendido. Na parte aromática desse espectro observa-se a presença de um único pico pouco definido que foi atribuído ao hidrogênio ligado ao anel tiofênico (sinal 5) e, na sua parte alifática, tem-se 4 picos. O primeiro deles em 0,9 ppm (sinal 1) foi atribuído aos três átomos de hidrogênio do grupo CH_3 da cadeia lateral. Já os dois hidrogênios pertencentes ao grupo CH_2 ligado diretamente no anel tiofênico foram atribuídos aos dois picos correspondentes ao sinal 4, que aparecem em 2,0 e 2,8 ppm.

A presença desses dois picos pode ser uma conseqüência da baixa regioregularidade do polímero obtido, ou seja, durante a propagação da cadeia dois tipos de ligações entre os anéis tiofênicos teriam sido formadas: cabeça-cauda (HT, *head-to-tail*) e cabeça-cabeça (HH), conforme ilustrado na Figura 3.9, o que conferia aos prótons do sinal 4 diferentes ambientes químicos na molécula.

Os seis grupos CH_2 remanescentes apresentam sinais em 1,2 e 1,6 ppm. A relação entre as áreas destes picos não pode ser utilizada para suas atribuições devido a sobreposição de um sinal água residual no solvente deuterado, que dificulta suas integrações com precisão. No entanto, baseando-se em espectros de ^{1}H RMN do poli(3-octiltiofeno) encontrados na literatura, o pico em 1,6 ppm foi atribuído aos hidrogênios do grupo CH_2 (sinal 3) e o pico em 1,2 ppm aos 10 hidrogênios restantes (sinal 2)[95].

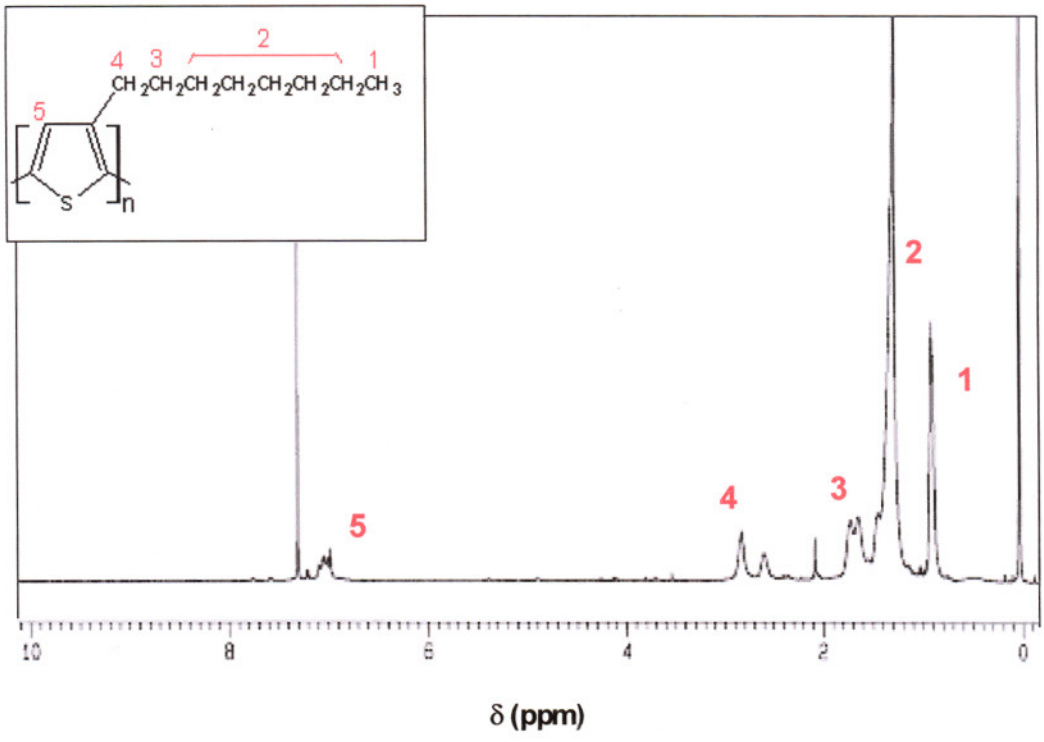


Figura 3.8: Espectro de ^{1}H RMN do POT-1.

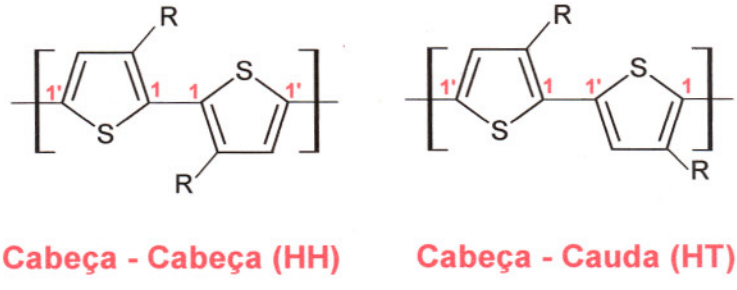


Figura 3.9: Tipos de ligações entre os anéis tiofênicos possíveis de serem formadas durante a reação de polimerização.

O espectro de ^{1}H RMN do PAzT-1 foi apresentado na Figura 3.10. Pode-se observar um alargamento dos sinais desse espectro quando comparado ao apresentado na Figura 3.3, que corresponde ao monômero azo-funcionalizado (3-AzT), o que é uma possível indicação da ocorrência da reação de polimerização.

A parte aromática desse espectro caracteriza-se pela presença dos sinais 1, 2, 3 e 4 (Figura 3.3) correspondentes aos prótons ligados nos anéis benzênicos e de um

único pico pouco definido que foi atribuído ao hidrogênio ligado ao anel tiofênico (sinal 11). Os outros sinais do anel tiofênico (sinais 9 e 10, Figura 3.3) não foram observados devido aos mesmos serem removidos durante a reação de polimerização e, ainda, os prótons pertencentes a parte alifática do espectro (sinais 5, 6, 7, 8, 12) são semelhantes ao do monômero 3-AzT.

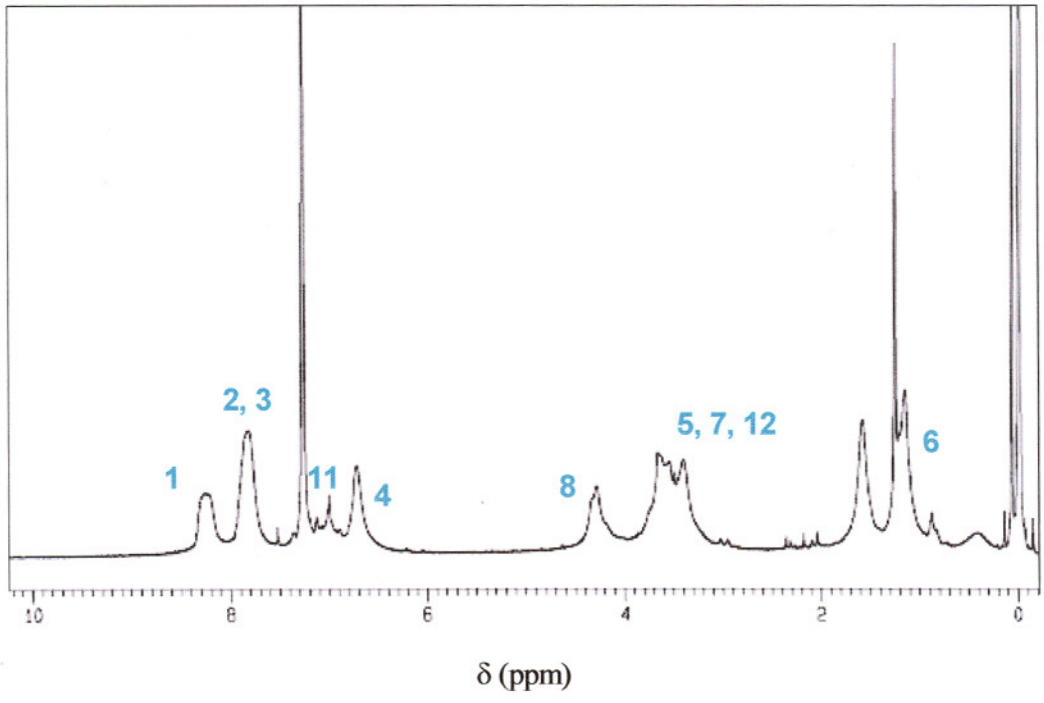


Figura 3.10: Espectro de ^{1}H RMN do PAzT-1, a estrutura do composto e a numeração dos sinais correspondentes foram apresentados na Figura 3.3.

Já o espectro de ^{1}H RMN do COP, apresentado na Figura 3.11, mostrou-se semelhante ao do POT-1, por isso, a numeração dos sinais apresentada é relativa a estrutura do mesmo que foi ilustrada na Figura 3.8. Assim, a formação do copolímero não pode ser comprovada devido a ausência de sinais relativos ao monômero azosubstituído nesse espectro. Essa ausência de sinais relativos a prótons presentes no monômero azosubstituído pode ser uma conseqüência da baixa

concentração das mesmas nessa amostra polimérica quando comparado as unidades alquiladas.

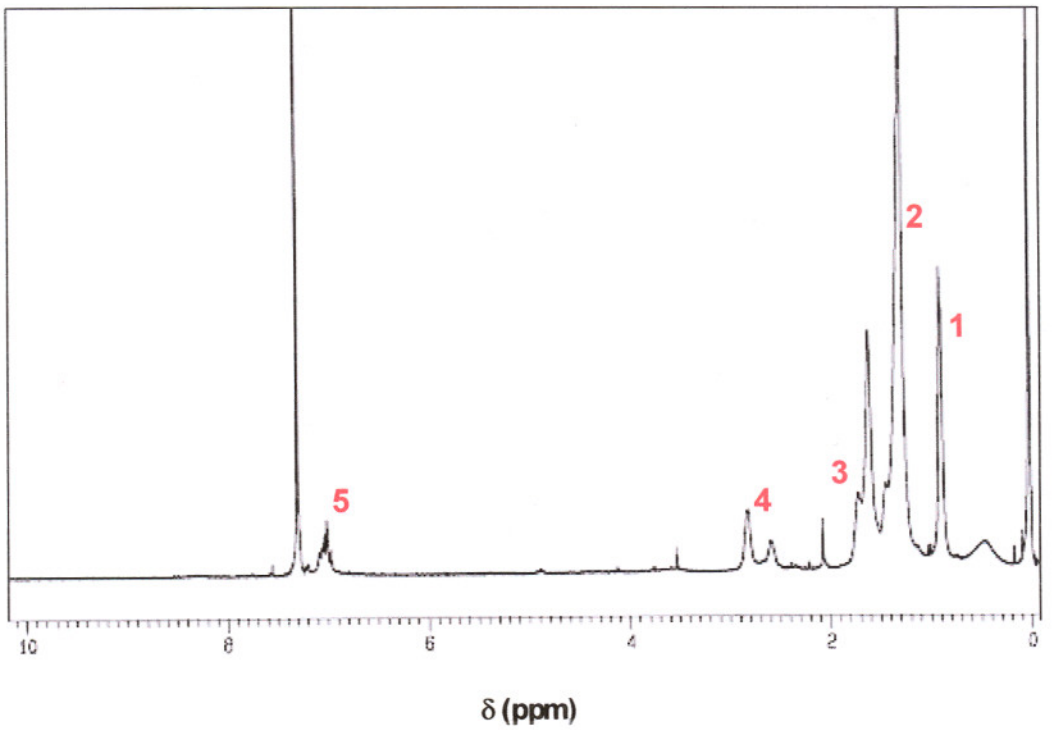


Figura 3.11: Espectro de ^{1}H RMN do COP, as numerações dos sinais são relativas a estrutura do POT apresentada na Figura 3.8.

Portanto, as polimerizações dos POT-1, PAzT-1 e COP foram comprovadas pela análise de ^{1}H RMN devido a ausência de sinais de hidrogênios ligados ao anel tiofênico nas posições 2 e 5 e, ainda, no caso da reação de copolimerização não pode ser verificada a presença de unidades repetitivas azo-funcionalizadas na cadeia polimérica, não sendo comprovada a formação do copolímero.

Já os espectros do POT-2 e PAzT-2 não foram apresentados neste trabalho por serem semelhantes aos obtidos para o POT-1 e o PAzT-1, respectivamente.

3.2.2.3. Análise Elementar.

Apenas os produtos das primeiras reações de homopolimerizações e da copolimerização foram caracterizados por análise elementar de C, H e N, uma vez que os POT-2 e PAzT-2 apresentaram os mesmos resultados que o POT-1 e PAzT-1, respectivamente, nas análises de FTIR e ^{1}H RMN.

As porcentagens elementares de C, H e N nessas amostras poliméricas foram apresentadas na Tabela 3.6. Os resultados obtidos para o POT-1 e PAzT-1 apresentaram variações representativas nas porcentagens experimentais quando comparadas às teóricas, no entanto, essas diferenças não puderam ser atribuídas a impurezas presentes nas amostras, pois as mesmas não foram observadas nos espectros de FTIR e ^{1}H RMN desses compostos.

Tabela 3.6: Porcentagens relativas de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos produtos das reações de polimerização POT-1, PAzT-1 e COP obtidos por análise elementar.

Amostra	% C		% H		% N	
	Teórica	Experimental	Teórica	Experimental	Teórica	Experimental
PAzT-1	60,55	56,57	4,59	4,63	12,84	10,53
POT-1	74,22	73,57	9,28	9,09	0	0,90
COP	68,17	72,03	7,26	8,73	5,50	1,47

Na análise elementar do COP, fração solúvel e insolúvel, obteve-se uma diferença de 73% entre os valores de nitrogênio calculado e o obtido experimentalmente. Esta diferença foi atribuída a uma menor fração de unidades azosubstituídas no COP do que aquela utilizada na reação de copolimerização, pois apenas tais unidades apresentam nitrogênio em sua estrutura.

Então, a proporção da unidade azo-funcionalizada no copolímero, em massa, foi recalculada a partir do valor experimental de nitrogênio, obtendo-se uma porcentagem aproximada de 6,7% para a mesma. Enquanto que, sua porcentagem

molar experimental ficou em torno de 3,1%, valor inferior ao de 25% pretendido na reação de copolimerização.

Esse resultado confirma a menor reatividade do anel tiofênico azosubstituído quando comparado ao alquilado na reação de polimerização oxidativa, ou seja, comprova a influência do tipo de cadeia lateral nos resultados desse tipo de polimerização.

3.2.2.4. Cromatografia de Exclusão por Tamanho de Alta Performance (HPSEC).

As determinações das massas moleculares médias das frações solúveis dos produtos das reações de polimerização foram feitas por HPSEC, cujas distribuições de massa molar obtidas estão apresentadas nas Figura 3.12 (a, b, c).

Os valores de massa molar ponderal média ($\bar{M}_w$), da massa molar numérica média ($\bar{M}_n$) e da polidispersividade ($\bar{M}_w$ /$\bar{M}_n$) desses produtos estão mostrados na Figura 3.12. Nesta tabela também estão apresentados os valores do grau de polimerização médio numérico (GP_n) obtido por $\bar{M}_n$/ MMUR, onde MMUR representa as massas molares para as unidades repetitivas que são 194,36, 436,52 e 201,50 g/mol para o 3-OT, 3-AzT e 3-OT (96,9%)/ 3-AzT (3,1%), conforme calculado na análise elementar, respectivamente. Em todos os casos, os valores foram calculados incluindo os "picos" de baixa massa molar, mesmo no caso em que a resolução dos picos permitia o cálculo de cada pico individual.

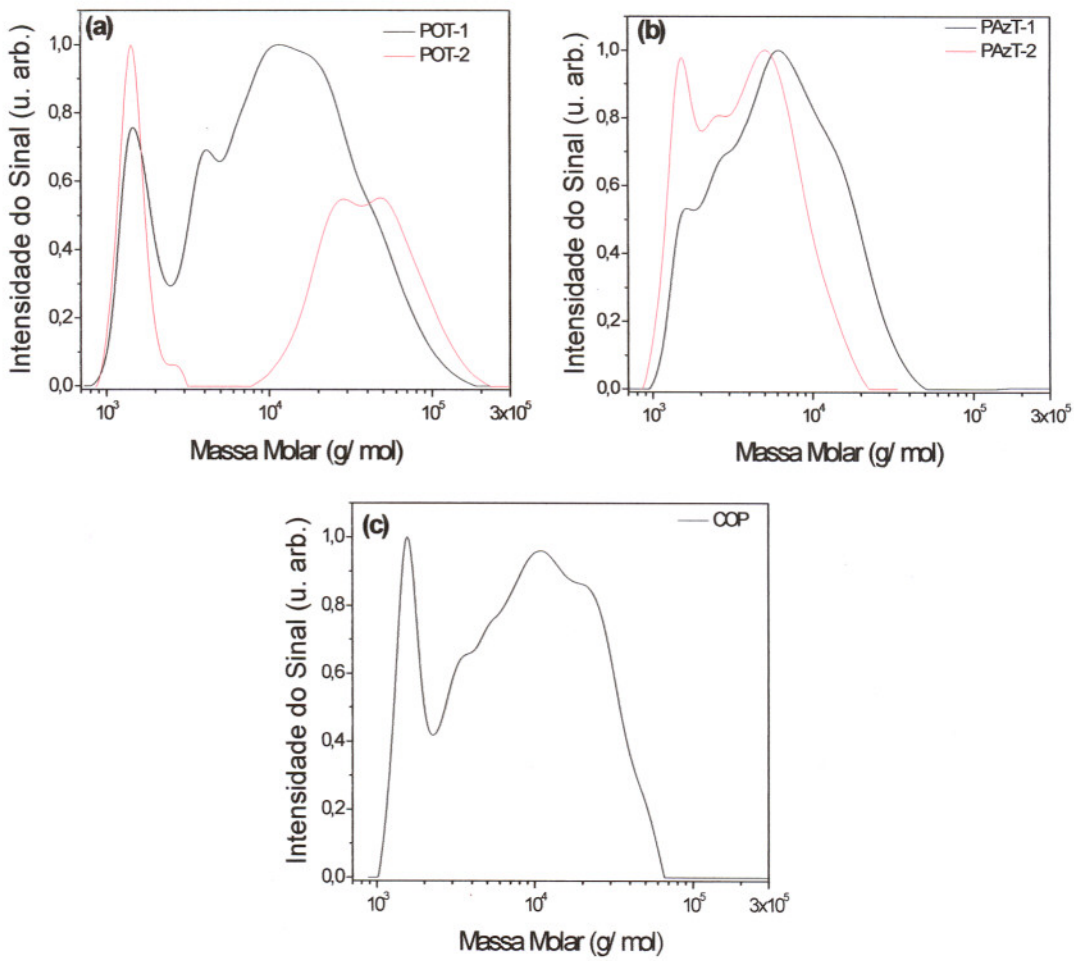


Figura 3.12: Distribuições de massa molar obtidas por HPSEC.(a) POT- 1 e 2, (b) PAzT-1 e 2, e (c) COP.

Tabela 3.7: Quadro comparativo dos valores de massas molares médias, ponderal e numérica, da polidispersividade e do grau de polimerização médio numérico (GP_n) obtidos por HPSEC para o POT-1 e 2, PAzT-1 e 2 e COP.

Reação	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	GP_n
POT-1	5.550	17.900	3,2	28,0
POT-2	4.100	33.600	8,1	21,0
PAzT-1	4.450	9.100	2,0	10,0
PAzT-2	2.900	4.600	1,6	6,6
COP	4.900	12.600	2,6	24,0

Similaridades podem ser observadas no formato das distribuições de massa molar apresentadas para os diferentes polímeros, a principal delas é a presença de "picos" e/ ou "ombros" na região de massa molecular em torno de 1.500 g/mol, que

são de maior importância nas amostras do POT e COP. A ausência de monômeros remanescentes também foi observada em todas as amostras, indicando que os processos de precipitação e "lavagem" são eficientes para a remoção dos mesmos, mas ineficientes para a remoção de frações de baixa massa molar.

As duas reações de polimerização do 3-OT resultaram em valores de massas moleculares distribuídas no intervalo entre 1.000 e 300.000 g/mol. Apesar do maior valor de massa molecular média ponderal obtido para o POT-2, a reação de preparo do POT-1 foi considerada mais eficiente, pois resultou na obtenção de uma menor quantidade relativa de frações de baixo massa molar e menor polidispersividade.

Os valores de massa molecular ($\overline{M}_w$) obtidos para os POT-1 e 2 foram da mesma ordem de grandeza dos encontrados na literatura, que varia de 30.000 a 70.000 g/mol[94, 96]. Neste caso, é necessário observar que essa comparação tem apenas caráter exploratório, pois os valores de massas moleculares médios obtidos por HPSEC são sensíveis às condições experimentais utilizadas e, também, porque os valores obtidos para o POT neste trabalho seriam maiores se os picos na região de 1.500 g/mol não fossem considerados no cálculo das suas massas moleculares.

Já as reações de polimerização dos monômeros tiofênicos azosubstituídos, 3-AzT apresentaram massas moleculares ($\overline{M}_w$) menores que 10.000 g/mol. Esses valores estão de acordo com os da literatura para homopolímeros politiofênicos azosubstituídos que geralmente variam entre 4.000 e 20.000 g/mol[54, 74] mas, é inferior ao obtido por *Aubertin et al.* para o homopolímero de mesma estrutura do PAzT, cujo valor da massa ponderal média foi de aproximadamente 47.000 g/mol[63].

O produto da reação de copolimerização apresentou um valor intermediário de massa média ponderal ($\overline{M}_w$) dos obtidos para o POT e o PAzT. Se a formação do copolímero pudesse ter sido confirmada pelas técnicas de FTIR e ^{1}H RMN, poderíamos concluir que a proposta de se sintetizar copolímeros para a obtenção de polímeros azosubstituídos com maiores massas moleculares é valida. Contudo, é importante observar que a baixa solubilidade do COP, apresentada no item 3.2.1, parece ser uma limitação prática para essa alternativa.

Os números de unidades repetitivas, dado pelos graus de polimerização numérico (GP_n) também fornecem informações importantes a respeito da influência da cadeia lateral sobre a capacidade de polimerização do anel tiofênico, uma vez que os PAzTs, ditos serem menos reativos, apresentam valores de GP_n inferiores à metade dos obtidos para os POTs e o COP.

Assim, o método de polimerização proposto por *Fraleoni Morgera et al.* mostrou-se eficaz na obtenção de derivados do politiofeno alquilado e azosubstituído. No entanto, métodos de fracionamento de seus produtos ainda devem ser desenvolvidos para a eliminação das frações de baixa massa molar.

3.2.2.5. Termogravimetria (TG).

A Figura 3.13 traz os termogramas de TG e a curva diferencial resultante (dM/ dT) dos polímeros POT-1, PAzT-1 e COP. As determinações das suas temperaturas iniciais de decomposição foram feitas pelo método das tangentes.

A curva de decomposição do POT-1 apresentou temperatura inicial de decomposição (T_i) em 441°C, atingindo 50% de decomposição em 487°C. O COP

apresentou uma curva de decomposição com aspecto intermediário entre o POT-1 e o PAzT-1, com temperatura inicial de decomposição de 438°C, também atingindo 50% de decomposição em 487°C. Essas duas curvas continuam a cair suavemente até 900°C, temperatura final de análise, onde ainda restam 11 e 20% da massa total do POT-1 e COP, respectivamente. Uma maior semelhança de comportamento da curva diferencial (dM/ dT) do COP em relação ao POT-1 pode ser verificado, uma vez que ambos apresentaram maior eficiência na quebra de suas cadeias, ou seja, decomposição máxima em aproximadamente 480°C.

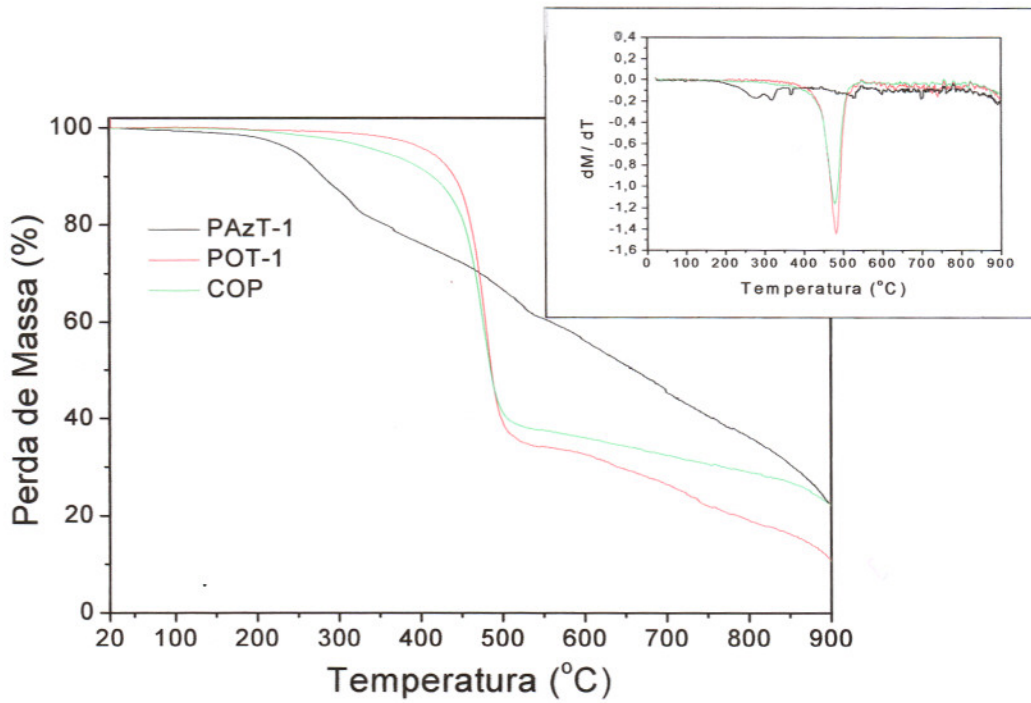


Figura 3.13: Termogramas de TG e curva diferencial (dM/ dT) do POT-1, PAzT-1 e COP.

No caso do PAzT-1, o termograma é caracterizado por uma ligeira perda de massa de aproximadamente 1% no intervalo de temperatura de 50-200°C. A temperatura inicial de decomposição obtida para esse polímero foi de 230°C. Entretanto, apesar da sua decomposição ser iniciada em uma temperatura mais baixa

que os outros polímeros, sua curva de decomposição apresenta um decaimento mais suave chegando a 50% em 660°C, sendo que a porcentagem residual em 900°C foi de 20%.

Assim, esta análise comprovou a influência do tipo de cadeia na estabilidade térmica dos derivados do politiofeno, de forma que o derivado azosubstituído deve ser utilizado em temperaturas mais baixas do que os derivados alquilados para que o mesmo não sofra qualquer tipo de decomposição.

3.2.2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Figura 3.14 ilustra os termogramas de DSC, da segunda corrida, obtidos para o POT-1, PAzT-1 e COP.

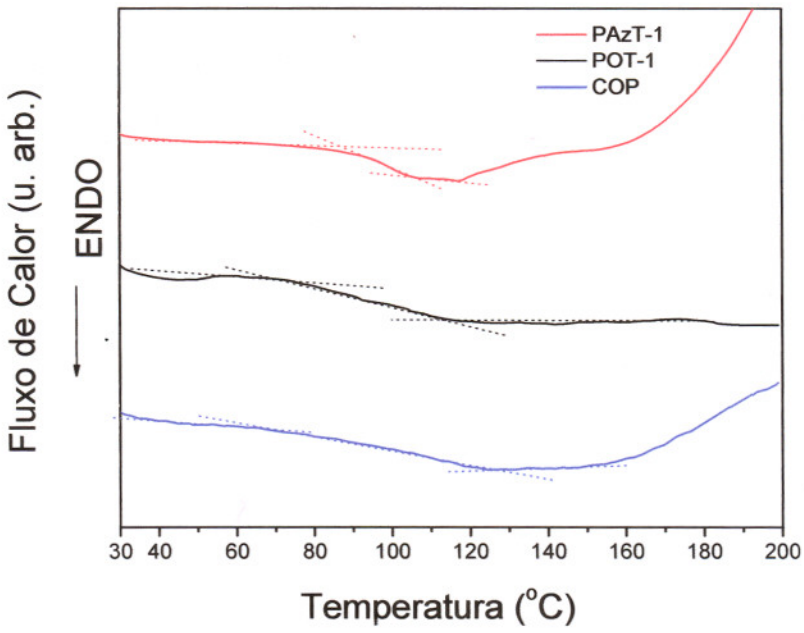


Figura 3.14: Termogramas de DSC dos polímeros PAzT-1, POT-1 e COP.

As transições vítreas dos polímeros sintetizados apareceram em faixas largas de temperatura, principalmente para o POT-1 e o COP. Tal fato pode ser uma

conseqüência dos maiores valores de polidispersividade obtidos para esse polímeros em relação ao PAzT-1, conforme apresentado no item 3.2.2.4 deste trabalho. Essas largas faixas de transição dificulta o cálculo das Tg com precisão, podendo ser encontradas em torno de 96, 95 e 97°C para o PAzT-1, POT-1 e COP, respectivamente.

A ausência de transições de primeira ordem indica que tais polímeros são amorfos, o que está de acordo com as medidas de DSC do POT cujas temperaturas de transição vítrea foram apresentadas na literatura entre 160 e 175°C[97] e do PAzT que foi obtida por *Aubertin et al.* em 102°C[63].

Os termogramas de DSC do PAzT-1 e do COP também são caracterizados por um aumento do fluxo de calor após atingirem a temperatura de 160°C. Esse resultado pode apenas estar relacionado a uma variação da linha de base do aparelho de medida, no entanto, também pode ser conseqüência de processos de degradação dos mesmos, uma vez que o PAzT-1 apresentou uma perda de massa quando analisado por termogravimetria de aproximadamente 1% em temperaturas menores que 200°C (Figura 3.13).

3.2.2.7. Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis).

Os espectros de UV-Vis foram obtidos para o corante *disperse red 1* (DR1), o monômero azo-funcionalizado (3-AzT) e o PAzT-1 em soluções de clorofórmio, sendo apresentados na Figura 3.15. Não há alterações significativas nos espectros desses compostos, indicando que os cromóforos inicialmente presentes no DR1 não foram significativamente afetados pelas reações de formação do monômero e do polímero.

A banda observada em menores comprimentos de onda é devido à transição π-π^* do isômero *trans* da estrutura azobenzênica, enquanto que a banda de maior intensidade e que aparece em maiores comprimentos de onda pode ser devida à sobreposição das transições eletrônicas n-π^* e da transição π-π^* da cadeia conjugada do politiofeno no espectro do produto da reação de polimerização.

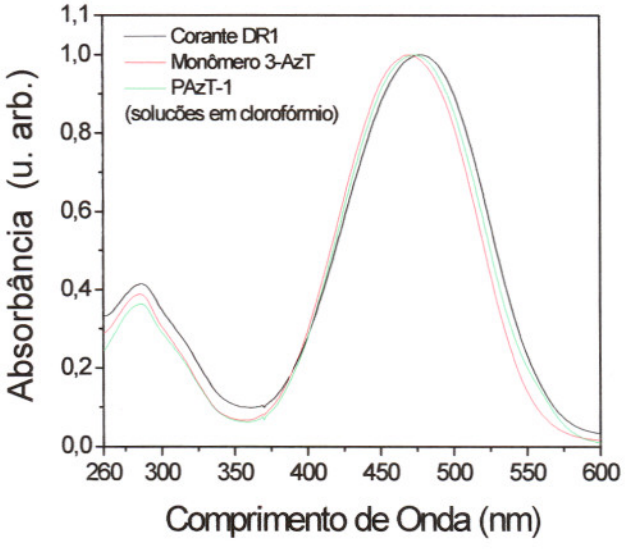


Figura 3.15: Espectros de UV-Vis do corante DR1, do monômero 3-AzT e do polímero PAzT-1, em clorofórmio.

Para efeitos de comparação, a Figura 3.16 ilustra os espectros de UV-Vis dos polímeros POT-2, PAzT-1, COP e de uma mistura do POT-2 e PAzT-1 na proporção de 0,25: 0,75 em mol, respectivamente, em soluções de tolueno. Essas soluções dos polímeros puros em tolueno serão utilizadas posteriormente para o estudo das suas propriedades termocrômicas.

Pode ser observado que o espectro da mistura apresenta um formato semelhante aos espectros dos polímeros puros e do copolímero, com um máximo de absorção em 446 nm, que diferiu do valor apresentado pelo copolímero cujo máximo

foi em 426 nm. Já os comprimentos de onda de máxima absorção do POT-2 e PAzT-1 foram em 416 e 461 nm, respectivamente.

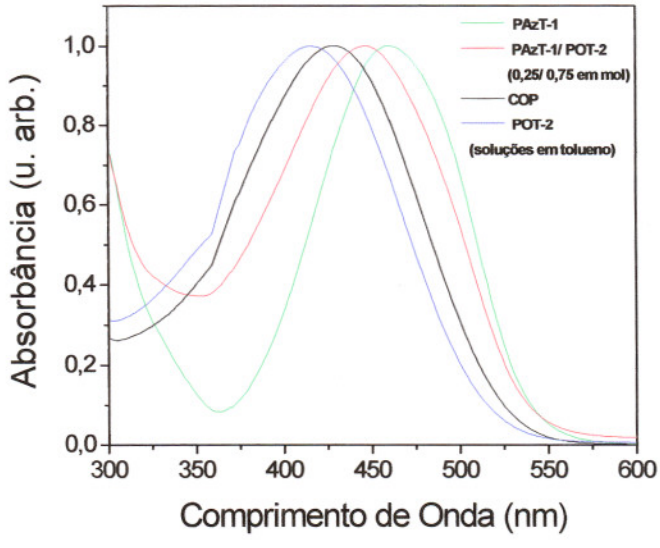


Figura 3.16: Espectros de Uv-vis. POT-2, PAzT-1, COP e de um mistura dos polímeros POT-2 e PAzT-1 (0,75: 0,25, mol), em tolueno.

Essa diferença nos comprimentos de onda de máxima absorção entre a mistura dos homopolímeros e o copolímero também pode ser um indicativo da presença de uma menor quantidade de unidades azosubstituídas na solução do copolímero do que aquela utilizada para a reação de copolimerização, conforme também demonstrado na análise elementar do mesmo.

Outra característica importante do espectro de absorção dessa mistura foi a ausência de alterações de seu formato em relação ao espectro de absorção do copolímero, como por exemplo, o aparecimento de "ombros". Tais ombros poderiam caracterizar a presença do dois homopolímeros na amostra, que seriam úteis para a comprovação da formação do copolímero na amostra do COP e não de uma mistura de homopolímeros.

A Figura 3.17 (a, b, c) apresenta os espectros de UV-Vis dos polímeros em solução de clorofórmio e na forma de filmes obtidos a partir dessas soluções pelo método *spin coating*, cujos comprimentos de onda de máxima absorção dos polímeros em solução de clorofórmio e na forma de filmes foram apresentados na Tabela 3.8.

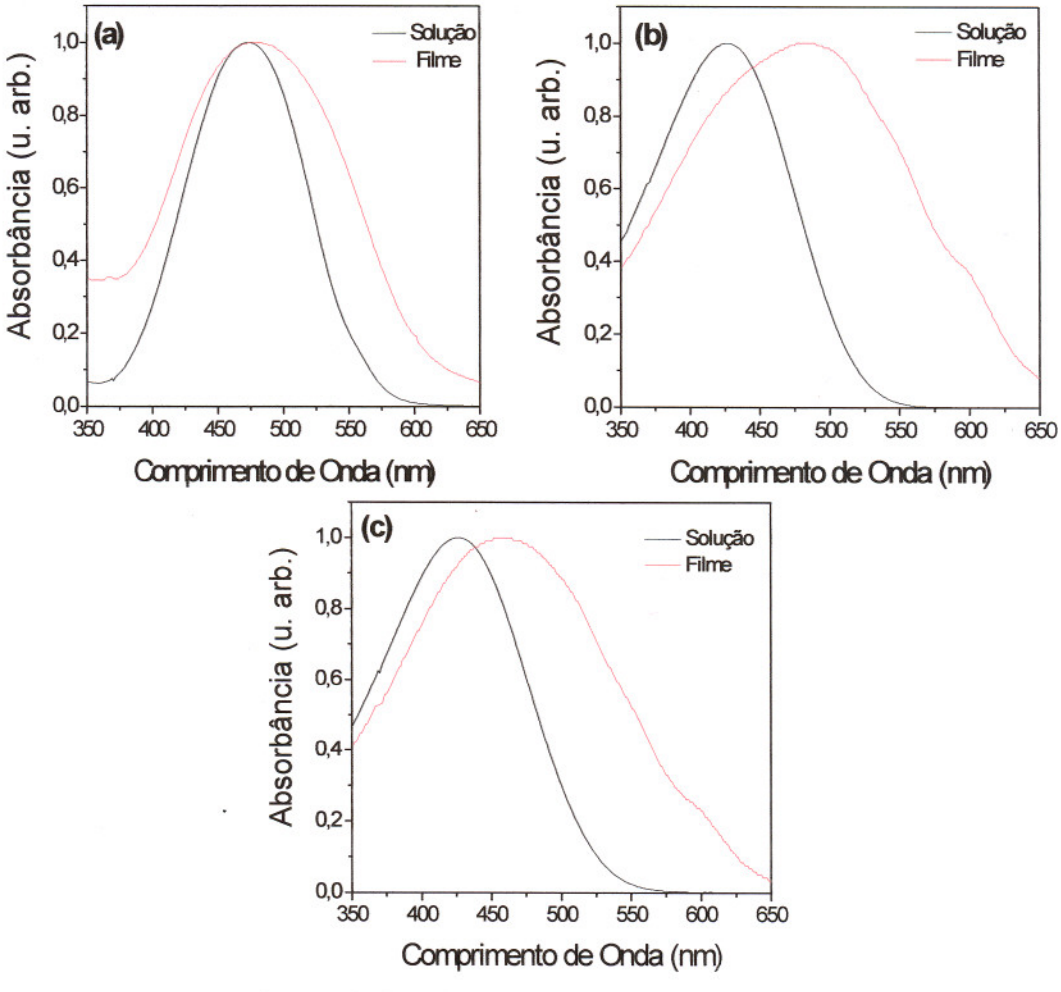


Figura 3.17: Espectros de UV-Vis dos polímeros (a) PAzT-1, (b) POT-2 e (c) COP em solução de clorofórmio e na forma de filmes obtidos pelo método *spin coating*.

Tabela 3.8: Comprimentos de onda de máxima absorção dos polímeros POT-2, PAzT-1 e COP em solução de clorofórmio e na forma de filmes.

Polímero	Solução (clorofórmio)	Filme
PAzT-1	472	473-484
POT-2	425	476-490
COP	426	452-465

Como pode ser observado houve um alargamento das bandas de absorção dos polímeros quando na forma de filmes. Também há um deslocamento dos comprimentos de onda de máxima de absorção dos filmes em relação aos das soluções de clorofórmio para maiores comprimentos de onda. Esse deslocamento é mais significativo para o POT-2 e o COP do que para o PAzT-1.

Deslocamentos e alargamentos das bandas de absorção de filme poliméricos em relação a suas soluções têm sido atribuídos na literatura a alterações na conformação das cadeias conjugadas e/ou ao aumento de interações entre as mesmas devido a obtenção dos filmes sólidos.

3.2.2.8. Fotoluminescência.

Os espectros de fotoluminescência dos filmes do PAzT-1, POT-2 e COP foram obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação, sendo apresentados nas Figura 3.18, Figura 3.19 e Figura 3.20, respectivamente. É importante observar que formato dos espectros obtidos para os três filmes poliméricos não são a imagem especular de seus espectros de absorção, obtidos por UV-Vis (Figura 3.17).

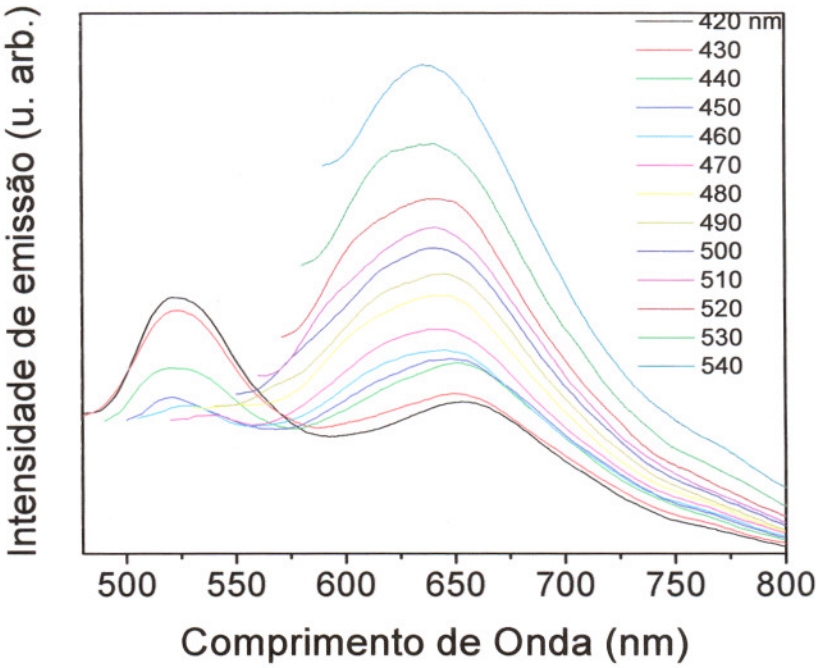


Figura 3.18: Espectros de emissão (fotoluminescência) do filme de PAzT-1 para diferentes comprimentos de onda de excitação, sendo que os espectros de emissão foram registrados a partir de 40 nm acima do comprimento de onda de excitação.

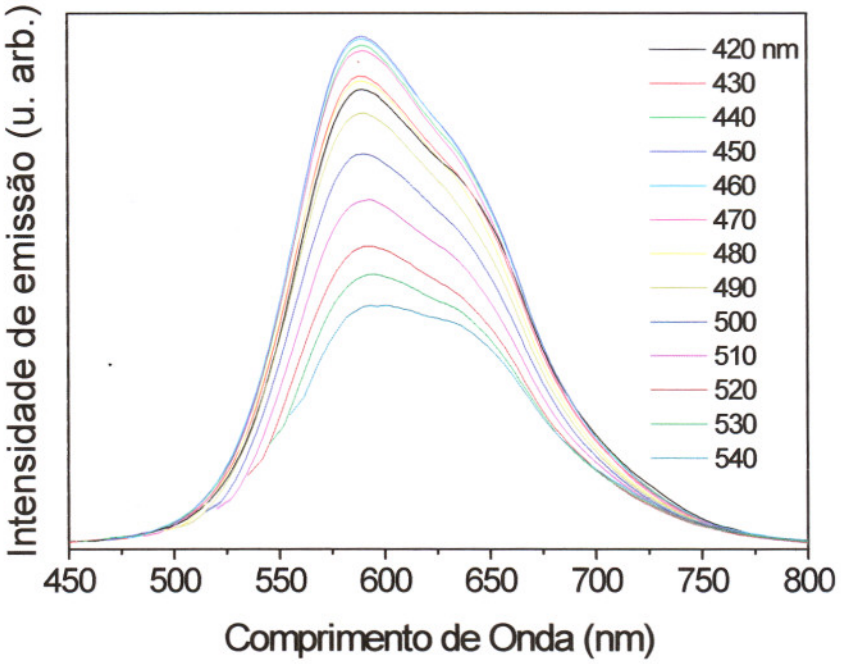


Figura 3.19: Espectros de emissão (fotoluminescência) do filme de POT-2 para diferentes comprimentos de onda de excitação, sendo que os espectros de emissão foram registrados a partir de 30 nm acima do comprimento de onda de excitação.

USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

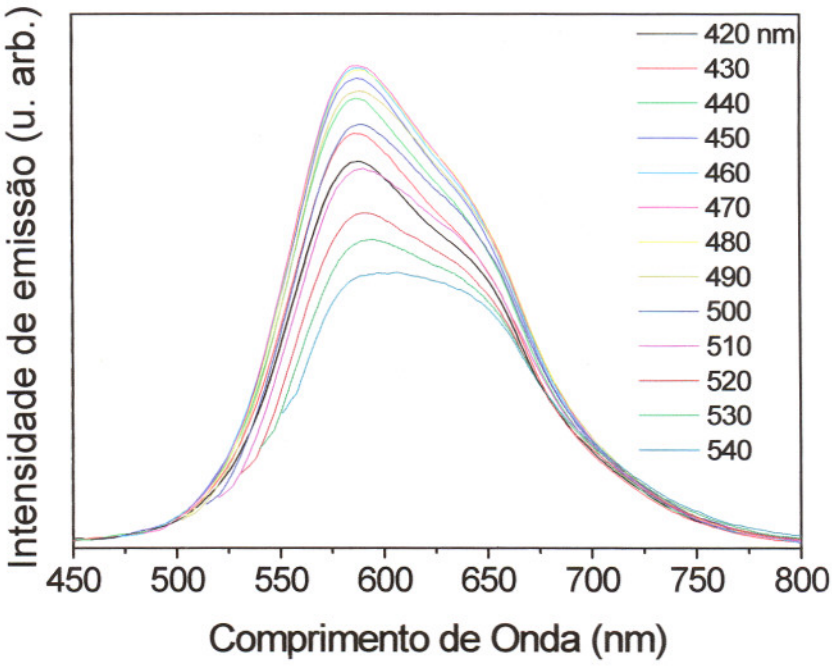


Figura 3.20: Espectros de emissão (fotoluminescência) do filme de COP para diferentes comprimentos de onda de excitação, sendo que os espectros de emissão foram registrados a partir de 30 nm acima do comprimento de onda de excitação.

Os filmes do POT-2 e COP apresentaram curvas de emissão caracterizadas pela presença de dois "ombros" em um único pico de emissão. Esse tipo de formato da curva de emissão é comum para os polímeros, sendo que o segundo pico, geralmente de menor intensidade, vem sendo relacionado à desordem do material e a presença de segmentos com diferentes extensões de conjugação[98, 99].

Os máximos de emissão dos filmes do POT-2 e do COP encontram-se na região de 585 e 589 nm, respectivamente, não sendo influenciados pela variação do comprimento de onda de excitação.

O PAzT-1 apresentou uma menor eficiência do processo de fotoluminescência caracterizada por menores valores da intensidade de luminescência, que resultaram na necessidade de uso da fenda de emissão maior do que as utilizadas para os outros

polímeros. E, ainda, os espectros de emissão do polímero PAzT-1 apresentaram um comportamento diferenciado em relação ao POT-2 e COP, principalmente nos comprimentos de onda de excitação entre 420 e 450 nm. Para essas excitações, as curvas de emissão foram caracterizadas pela presença de dois picos, um na região de 500 nm e outro de maior intensidade por volta de 640 nm.

Esse tipo de curva de emissão observado para o PAzT-1 ainda não foi reportado na literatura para derivados politiofênicos azosubstituídos. No entanto, pode ser atribuído a transferência de energia entre a cadeia conjugada e o substituinte lateral ou a absorção da emissão da cadeia conjugada pelo substituinte, uma vez que o espectro de absorção desse polímero, apresentado na Figura 3.17, é caracterizado pela sobreposição das transições eletrônicas n-π^* da estrutura azobenzênica e da transição π-π^* da cadeia conjugada do politiofeno.

Portanto essas análises de fotoluminescência dos polímeros sintetizados permitiram comprovar a influência da cadeia lateral do anel tiofênico sobre a propriedade de emissão do polímero. Contudo, os efeitos observados no formato da sua curva de emissão do PAzT-1 devem ser ainda mais bem explorados.

3.2.3. Estudo das Propriedades Crômicas dos Derivados do Politiofeno.

Os derivados do politiofeno são principalmente explorados na literatura por suas propriedades crômicas, tais como o termocromismo e o solvatocromismo. Neste trabalho foi proposto o estudo dessas propriedades em um tipo de derivado politiofênico ainda pouco explorado, o azosubstituído. No entanto, para uma melhor

análise dos resultados obtidos, o poli(3-octiltiofeno) e o copolímero sintetizados também foram utilizados nesses estudos.

3.2.3.1. Termocromismo.

Existem duas maneiras de se estudar as propriedades termocrômicas de polímeros, isto é, em solução e no estado sólido na forma de filmes. Assim, para se determinar a influência do tipo de solvente e da concentração polimérica no termocromismo em solução, preparou-se soluções do PAzT-1 em diferentes condições.

As Figura 3.21, Figura 3.22 e Figura 3.23 (a) apresentam os espectros de UV-Vis dos PAzT-1 em DMF (0,012 mg/mL) e tolueno (0,018 e 0,040 mg/ mL) e em (b) tem-se as variações da absorbância em um comprimento de onda específico e do comprimento de onda de máxima absorbância ($\lambda_{MÁX}$) em função da temperatura para essas soluções.

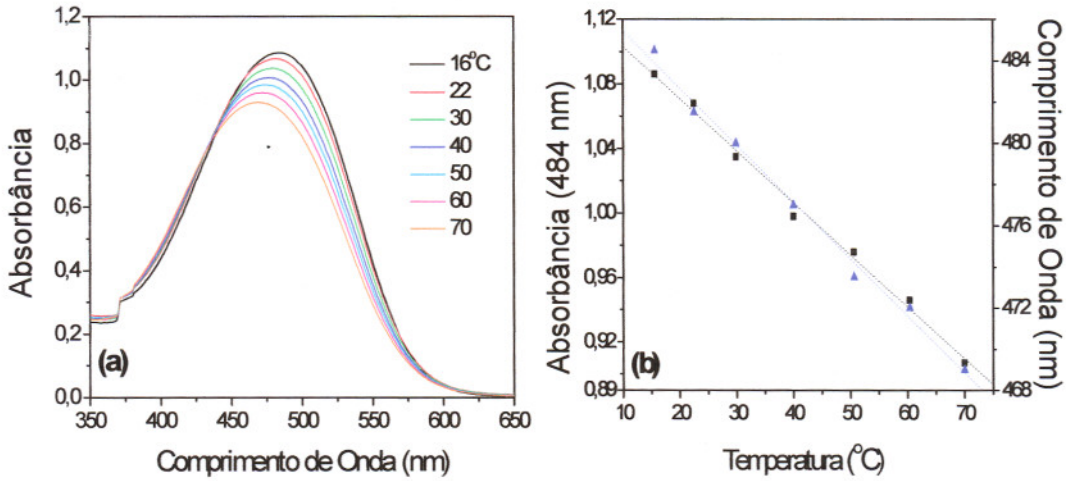


Figura 3.21: Estudo da propriedade termocrômica do PAzT-1 em solução de DMF, 0,012 mg/ mL. (a) Espectros de UV-Vis do polímero em diferentes temperaturas e (b) Variação da absorbância em 484nm (■) e do comprimento de onda de máxima absorção (▲) em função da temperatura.

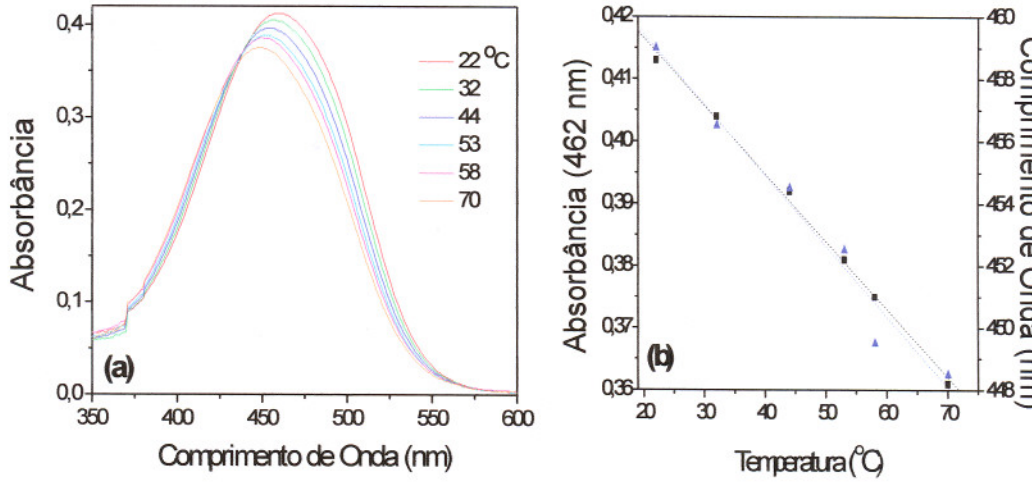


Figura 3.22: Estudo da propriedade termocrômica do PAzT-1 em solução de tolueno, 0,018 mg/ mL. (a) Espectros de UV-Vis do polímero em diferentes temperaturas e (b) Variação da absorbância em 462 nm (■) e do comprimento de onda de máxima absorção (▲) em função da temperatura.

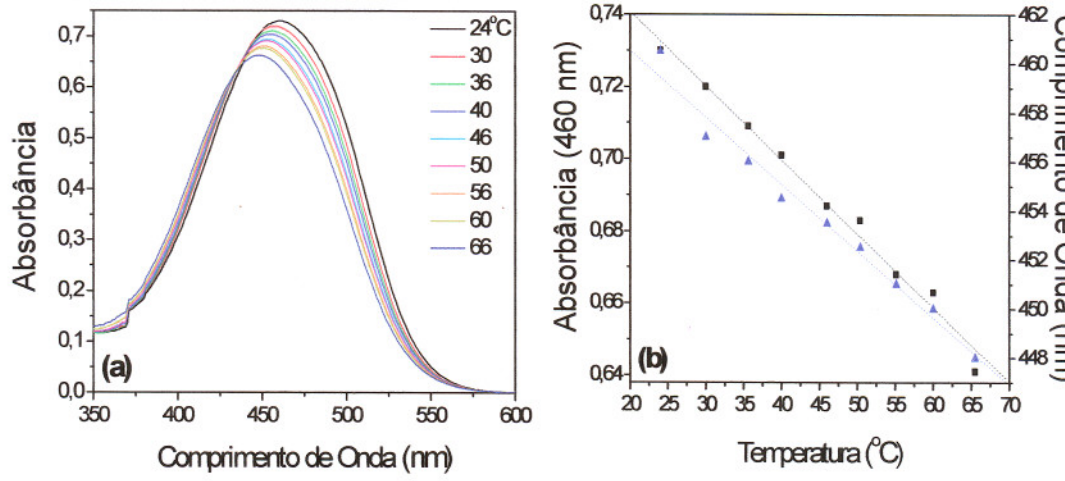


Figura 3.23: Estudo da propriedade termocrômica do PAzT-1 em solução de tolueno, 0,040 mg/ mL. (a) Espectros de UV-Vis do polímero em diferentes temperaturas e (b) Variação da absorbância em 460 nm (■) e do comprimento de onda de máxima absorção (▲) em função da temperatura.

A presença de propriedades termocrômicas no PAzT-1 foi claramente observada nestas figuras, uma vez que a variação da temperatura (informação física) resultou em alterações na intensidade de absorção e no comprimento de onda de máxima absorção (sinais ópticos) desse polímero. Assim, o aumento da temperatura resultou em um deslocamento contínuo (monotônico) do comprimento de onda de

máxima absorção para o azul (*blueshift*), ou seja, para menores comprimentos de onda, que é seguido por uma diminuição da absorbância para todas as condições analisadas.

Os decaimentos tanto da absorbância quanto do comprimento de onda de máxima absorbância gerado pelo aumento da temperatura das soluções apresentaram relações lineares com a mesma, conforme pode ser observado pelas linhas tracejadas nos itens (b) das figuras anteriores. Tais linearidades podem ser expressas pelas os valores dos coeficientes lineares (*CL*) e angulares (*CA*) das melhores retas que unem os pontos experimentais, que estão apresentados na Tabela 3.9.

Os coeficientes angulares da absorbância e do $\lambda_{MÁX}$, que exprimem a magnitude da resposta termocrômica, apresentaram a mesma ordem de grandeza para todas as soluções do PAzT-1, sendo ainda, os valores dos coeficientes angulares de $\lambda_{MÁX}$ idênticos. O que indica que o tipo de solvente utilizado e a concentração polimérica interferem de maneira menos expressiva nessa propriedade do que no decaimento da absorbância, o qual apresentou uma maior variação.

Contudo, o coeficiente angular da variação de absorbância apresentou-se diferente para as três soluções analisadas. Uma dependência em relação a concentração polimérica foi observada para as soluções de PAzT-1 em tolueno, sendo que a duplicação do valor da concentração resulta no mesmo efeito sobre o valor da constante. Tal dependência das respostas termocrômicas em relação a concentração polimérica não foi verificada por *Faid et al.* para soluções com concentração entre 10^{-4} a 10^{-6} mol/ L[100].

O efeito do tipo de solvente sobre a magnitude do coeficiente angular da absorbância também pode ser verificado nas soluções do PAzT-1 em DMF (0.018 mg/ mL) e em tolueno (0.012 mg/mL), onde o primeiro foi cerca de três vezes maior do que o observado para segundo. Este resultado sugere que o tipo de solvente utilizado tem maior influência do que a concentração polimérica sobre o decaimento da absorbância induzida pela variação da temperatura.

A influência do tipo de solvente sobre a magnitude das respostas termocrômicas pode ser explicada pelas propriedades solvatocrômicas deste material, que serão apresentadas no item 3.2.3.3 deste trabalho.

Os polímeros POT-2 e COP também foram analisados quanto a suas propriedades termocrômicas em tolueno, cujos espectros de UV-Vis em diferentes temperaturas estão apresentados nas Figura 3.24 e Figura 3.25 (a), respectivamente. As variações da absorbância em um comprimento de onda específico e do comprimento de onda de máxima absorbância foram apresentadas em (b).

Os comportamentos termocrômicos destes polímeros se assemelharam ao obtido para o PAzT-1. Assim, a linearidade também foi expressa pelos valores de coeficientes lineares (*CL*) e angulares (*CA*), apresentados na Tabela 3.9.

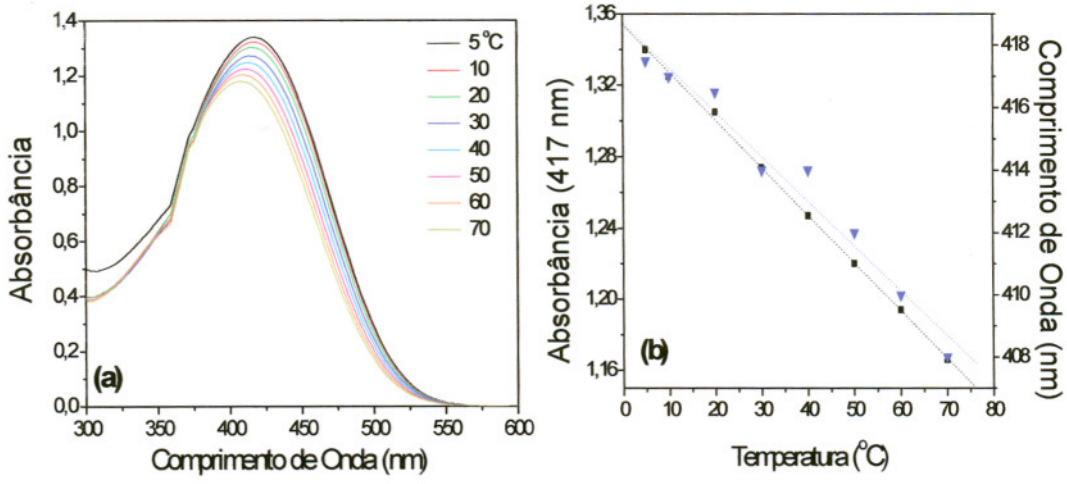


Figura 3.24: Estudo da propriedade termocrômica do POT-2 em solução de tolueno, 0,200 mg/ mL. (a) Espectros de UV-Vis do polímero em diferentes temperaturas e (b) Variação da absorbância em 417 nm (■) e do comprimento de onda de máxima absorção (▲) em função da temperatura.

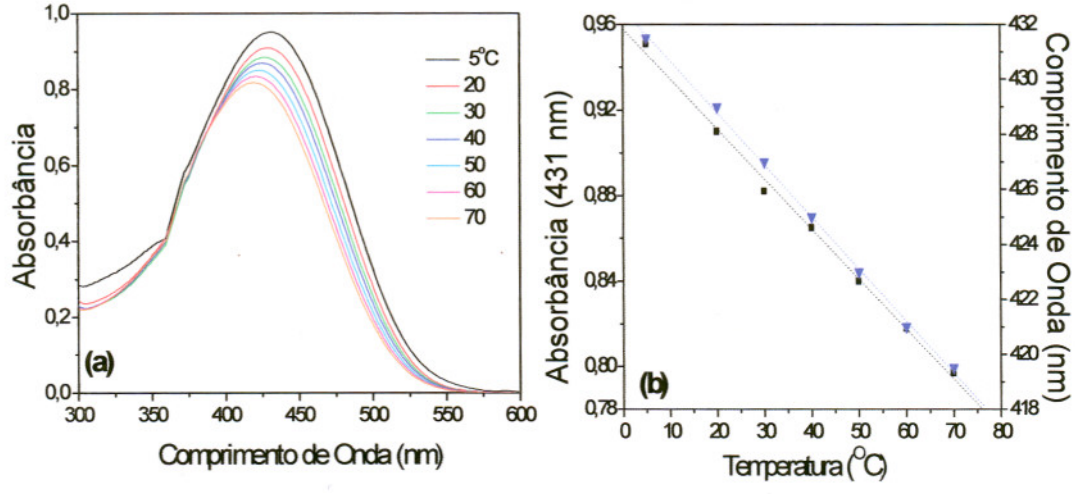


Figura 3.25: Estudo da propriedade termocrômica do COP em solução de tolueno, 0,120 mg/ mL. (a) Espectros de UV-Vis do polímero em diferentes temperaturas e (b) Variação da absorbância em 417nm (■) e do comprimento de onda de máxima absorção (▲) em função da temperatura.

Os coeficientes angulares obtidos para o POT-2 e COP tiveram mesma ordem de grandeza do que os do PAzT-1, no entanto, os decaimentos do $\lambda_{MÁX}$ foram em média 40% menores do que os obtidos para o polímero azosubstituído.

Essas alterações no coeficiente angular do $\lambda_{MÁX}$ podem ser atribuídas a diferenças na eficiência das propriedades termocrômicas originadas pelo tipo de

cadeia lateral, uma vez que conforme discutido anteriormente, o tipo de solvente e a concentração polimérica não exercem influência sobre tal propriedade.

Tabela 3.9 : Coeficientes para a variação da absorbância em um comprimento de onda determinado e para o comprimento de onda de máxima absorbância dos polimeros em solução.

Polímero	Solvente	Concentração Polimérica (mol/L)	Absorbância		$\lambda_{MÁX.}$	
			CL	CA ($^oC^{-1}$)	CL (nm)	CA(nm/$^oC^{-1}$)
PAzT-1	DMF	$2,7 \times 10^{-5}$	1,1354	-0,0032	488,2	-0,2764
PAzT-1	Tolueno	$4,1 \times 10^{-5}$	0,4384	-0,0011	464,0	-0,2724
PAzT-1	Tolueno	$9,1 \times 10^{-5}$	0,7818	-0,0020	466,0	-0,2725
POT-1	Tolueno	$1,0 \times 10^{-3}$	1,3543	-0,0027	418,7	-0,1435
COP	Tolueno	$0,6 \times 10^{-3}$	0,9581	-0,0023	432,6	-0,1896

Outro aspecto importante da propriedade termocrômica desses polímeros em solução é a sua reversibilidade, com alguma histerese. Como exemplo, estão apresentados na Figura 3.26 os espectros de UV-Vis do PAzT-1 em DMF obtidos em 30 e 40°C, durante o aquecimento até 70°C, e em 35°C após o resfriamento dessa solução.

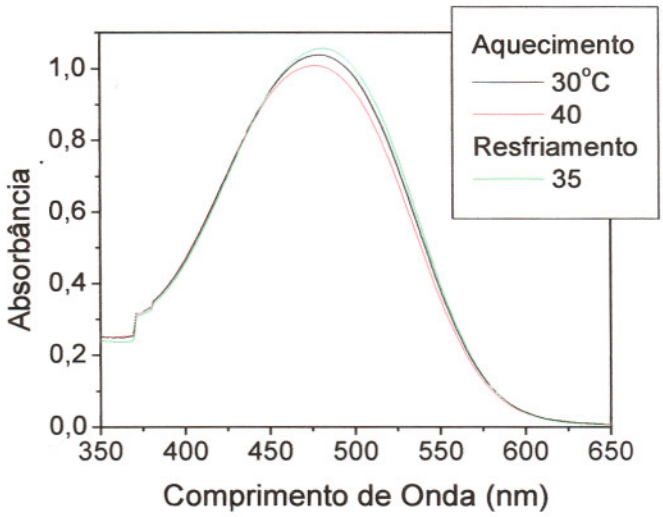


Figura 3.26: Espectros de UV-Vis do PAzT-1 em DMF, durante o aquecimento e o resfriamento dessa solução.

As propriedades termocrômicas desses materiais no estado sólido também foram caracterizadas com os mesmos na forma de filmes com espessuras conhecidas. Os espectros de absorção dos filmes do PAzT-1, POT-2 e COP em função da temperatura foram apresentados nas Figura 3.27, Figura 3.28 e Figura 3.29 (a), respectivamente.

O termocromismo observado em estado sólido para o PAzT-1 foi caracterizado por pequenos decaimentos da absorbância e do $\lambda_{MÁX}$, sendo estes menores do que os obtidos para o mesmo em solução e para o POT-1 e o COP na forma de filmes. E, ainda, as respostas termocrômicas do POT-1 e COP na forma de filmes foram mais significativas do que suas respostas em solução.

A absorbância em um comprimento de onda específico e o $\lambda_{MÁX}$ em função da temperatura para esses polímeros na forma de filmes foram apresentados nas Figura 3.27, Figura 3.28 e Figura 3.29 (b). Os ajustes lineares para os polímeros em estado sólido foram menos eficazes do que os obtidos paras as soluções, contudo, os coeficientes lineares e angulares foram demonstrados para a comparação com os das soluções (Tabela 3.10).

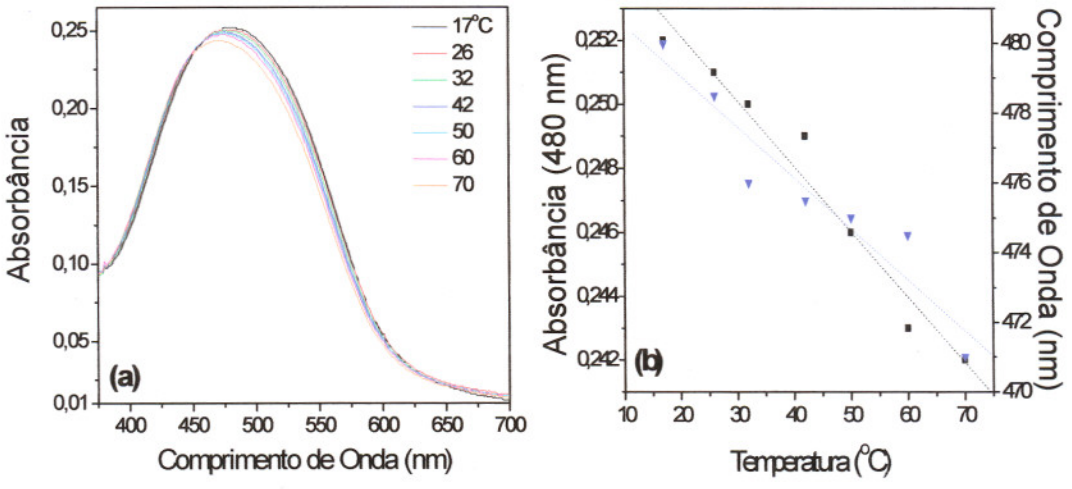


Figura 3.27: Estudo da propriedade termocrômica do PAzT-1 na forma de filme com espessura de 30 nm (a) Espectros de UV-Vis do polímero em diferentes temperaturas e (b) Variação da absorbância em 480nm (■) e do comprimento de onda de máxima absorção (▼) em função da temperatura.

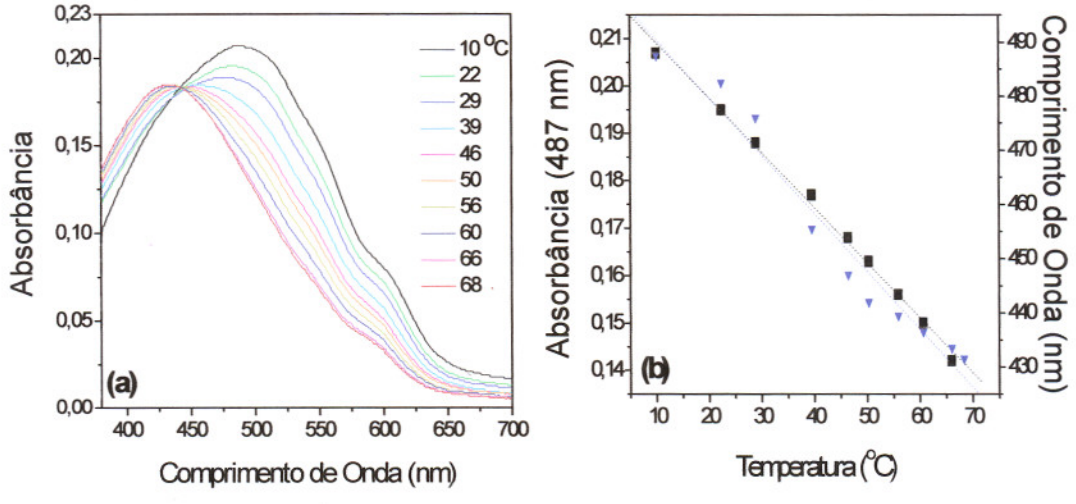


Figura 3.28: Estudo da propriedade termocrômica do POT-2 na forma de filme com espessura de 40 nm (a) Espectros de UV-Vis do polímero em diferentes temperaturas e (b) Variação da absorbância em 487nm (■) e do comprimento de onda de máxima absorção (▼) em função da temperatura.

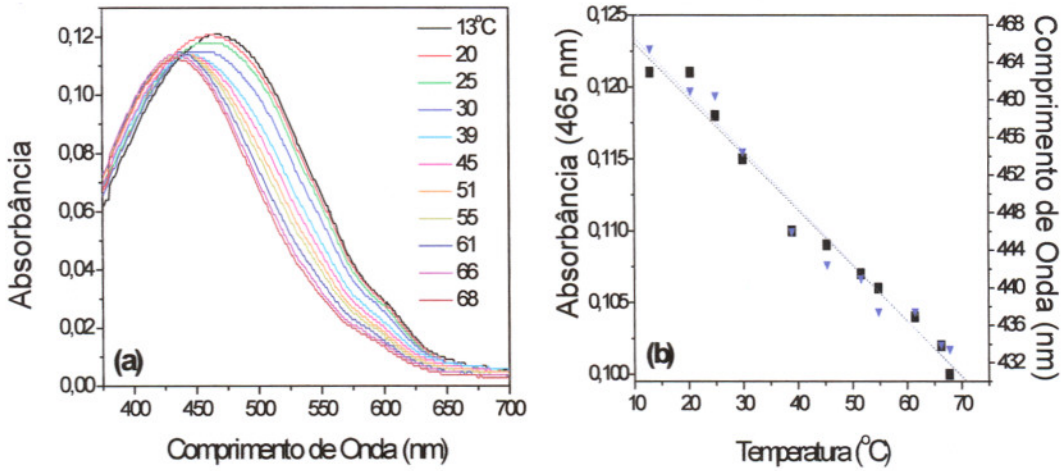


Figura 3.29: Estudo da propriedade termocrômica do COP na forma de filme com espessura de 12 nm (a) Espectros de UV-Vis do polímero em diferentes temperaturas e (b) Variação da absorbância em 465nm (■) e do comprimento de onda de máxima absorção (▼) em função da temperatura.

A diminuição da linearidade pode ser atribuída a presença de pontos isobésticos, que podem ser mais bem observados nos espectros de UV-Vis dos filmes do POT-2 e COP. Esses pontos isobésticos aparecem em 451, 445 e 435 nm para o PAzT-1, POT-2 e COP, respectivamente, e tem sido atribuídos à coexistência de duas estruturas conformacionais distintas (cromóforos).

Tabela 3.10: Coeficientes lineares e angulares para a variação da absorbância em um comprimento de onda determinado e para o comprimento de onda de máxima absorbância dos polímeros na forma de filmes.

Polímero	Espessura do Filme (nm)	Absorbância		$\lambda_{MÁX.}$	
		CL	CA ($^{o}C^{-1}$)	CL (nm)	CA ($nm/^{o}C^{-1}$)
PAzT-1	30	0,2562	$-2,04 \times 10^{-4}$	482,0	-0,1461
POT-2	40	0,2208	-0,0011	501,1	-1,0701
COP	12	0,1270	$-3,87 \times 10^{-4}$	472,7	-0,6033

A magnitude da resposta termocrômica do POT-2 na forma de filme, obtida a partir dos coeficientes angulares de decaimento da absorbância e do $\lambda_{MÁX}$, foi maior do que as observadas para os filmes do COP e PAzT-1, respectivamente. A

reversibilidade das propriedades termocrômicas também foi comprovada para os filmes poliméricos, com menor histerese do que as das soluções.

É importante observar que estes efeitos ópticos presente tanto em solução quanto no estado sólido nos três polímeros analisados foram observados em temperaturas abaixo das suas temperaturas de transição vítrea (Tg) apresentadas na Figura 3.14.

Como foi discutido na introdução deste trabalho, as propriedades termocrômicas de polímeros conjugados têm sido relacionadas a "transição" entre as conformações planar (mais conjugada) e não-planar (menos conjugada) da cadeia polimérica induzidas pela variação da temperatura[12]. Muitas explicações foram propostas com o intuito de atribuir a origem deste fenômeno óptico (cristalização, agregação, interações estéricas termicamente induzidas, etc) mas, uma descrição estrutural concisa dos parâmetros envolvidos ainda não foi obtida[97, 100].

As diferenças nos mecanismos do termocromismo observados para os polímeros no estado sólido e em solução foram reportadas em literatura. O termocromismo caracterizado pela presença de um ponto isobéstico pode ser definido como um equilíbrio entre duas fases distintas e, por isso, é chamado de efeito cooperativo e/ ou defeito rotacional deslocalizado, caracterizado pela rotação simultânea de uma longa seqüência de unidades tiofênicas. Já o termocromismo monotônico não pode ser descrito como um equilíbrio somente entre duas fases distintas mas como uma modificação contínua na cadeia conjugada principal que leva a torsões, neste caso tem-se a formação de defeitos localizados[20].

Respostas termocrômicas de compostos azobenzênicos ligados a cadeias poliméricas não conjugadas, no estado sólido, também já foram reportadas em literatura. Neste caso, as propriedades termocrômicas foram associadas a mudanças de organização das cadeias laterais geradas por alterações na temperatura [101, 102]. Assim, as respostas termocrômicas observadas para o PAzT podem ser uma conseqüência não só da alteração conformacional da cadeia polimérica conjugada mas também das alterações dos arranjos das cadeia laterais.

3.2.3.2. Cinética de termocromismo.

As medidas cinéticas foram realizadas conforme descrito no item 2.4.1.2 apenas para os filmes de POT-2 e COP, pois foram os que apresentaram melhores respostas termocrômicas. A resposta termocrômica, neste caso, não depende somente do tempo de resposta do filme a variação da temperatura, mas também da troca de calor entre o filme e o sistema, incluindo o contato do vidro com o "*holder*" (recipiente da amostra). Assim, os resultados numéricos obtidos serão válidos apenas para esse sistema em que foram realizadas as medidas.

Esses resultados foram tratados com o auxílio de diferentes leis cinéticas para a obtenção das constantes de velocidade das respostas termocrômicas (k). Observou-se que a lei de velocidade que rege os processos de primeira ordem, cuja forma logarítmica está apresentada na Equação 3.1, era a que melhor representavam os resultados sendo, então, utilizada para a análise de tais dados.

Equação 3.1: Lei de velocidade para um processo de primeira ordem.

$$\ln [(A_t - A_\alpha) / (A_o - A_\alpha)] = -kt$$

Onde, A_0 é a absorbância inicial do filme, A_∞ é a absorbância no tempo final e A_t é a absorbância no tempo *t*.

A Figura 3.30 ilustra as variações de temperatura do filme do POT-1, inicialmente a 10°C, que foi utilizado para diferentes análises cinéticas, sendo colocado no compartimento do UV-Vis a 70°. Foi observado que para todas as medidas realizadas a temperatura do filme ficou constante em aproximadamente 400 segundos.

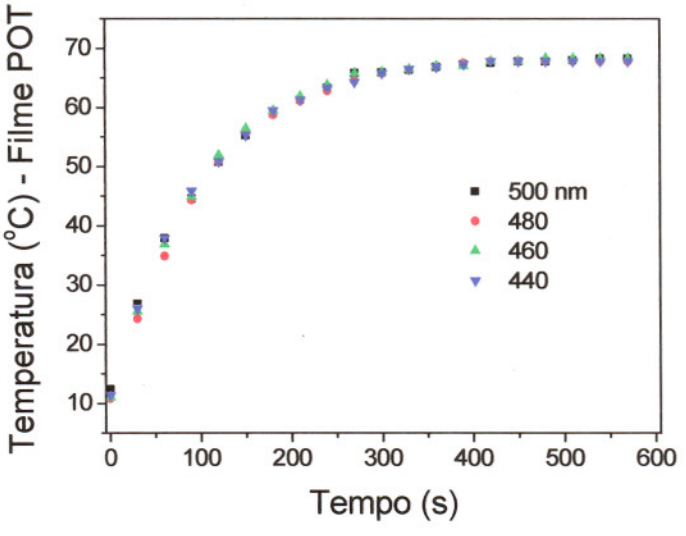


Figura 3.30: Variação da temperatura do filme do POT-2 para as diferentes análises cinéticas em função do tempo.

Diferentes comprimentos de onda foram estudados para o POT-2 e o COP, sendo que apenas os comprimentos de onda com variações da absorbância acima de 5% estão apresentados nas Figura 3.31 e Figura 3.32, respectivamente.

Pode-se observar que as absorbâncias nos comprimentos de onda analisados ficaram constantes em intervalos de tempo menores que 70 segundos. Isto indica que o filme polimérico apresenta uma troca de calor com o sistema mais rápida do que a

da lâmina de vidro, no qual a temperatura foi medida e sobre a qual o filme foi depositado.

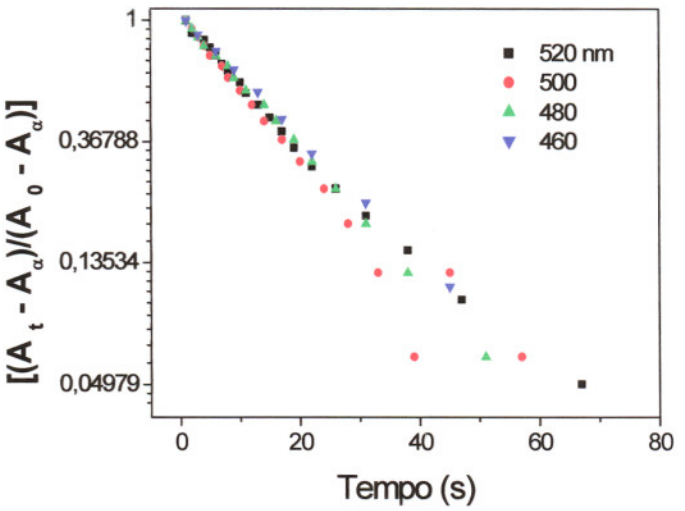


Figura 3.31: Análise cinética do termocromismo no filme do POT-2 utilizando-se a cinética de primeira ordem.

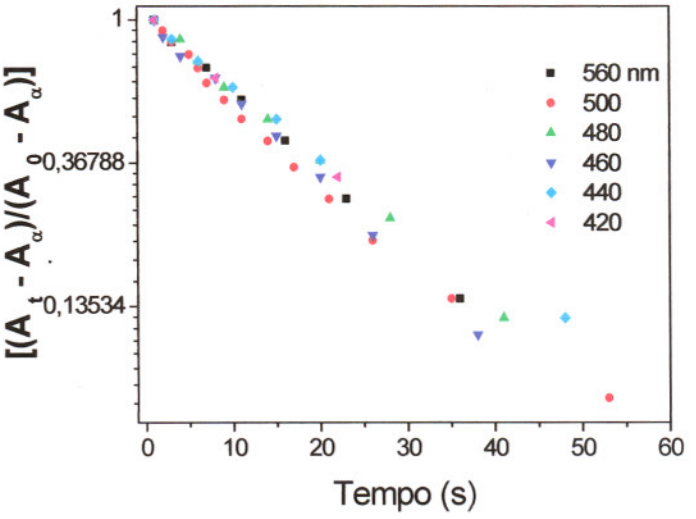


Figura 3.32: Análise cinética do termocromismo no filme do COP utilizando-se a cinética de primeira ordem.

Ambos os polímeros apresentaram uma cinética de primeira ordem para todos os comprimentos de onda analisados. As constantes de velocidades ou taxas de

respostas termocrômicas (k), obtidas a partir da inclinação das retas, foram determinadas para cada um dos comprimentos de onda analisados e os resultados foram apresentados na Tabela 3.11. Uma maior constante de velocidade significa que a absorção no comprimento de onda determinado em função do tempo cai mais rapidamente do que para os outros comprimentos de onda analisados, ou seja, apresenta uma resposta a variação da temperatura mais rápida.

Tabela 3.11: Valores das constantes de velocidades ou taxa de resposta termocrômica dos polímeros POT-2 e COP, na forma de filmes, para os comprimentos de onda que apresentaram variações na absorbância maiores que 5%.

Comprimento de Onda (nm)	**Constante de Velocidade - k ($x\ 10^{-3}\ seg^{-1}$)**	
	POT-2	**COP**
560	-	-55.4
520	-60,4	-
500	-67,2	-52,2
480	-55,3	-51,5
460	-50,0	-58,3
440	-	-43.8
420	-	-31.6

Os valores obtidos para as taxas de respostas termocrômicas apresentaram a mesma ordem de grandeza para ambos os polímeros e os comprimentos de onda analisados. Contudo, o comprimento de onda utilizado nestas análises parece influenciar essas taxas, assim, as maiores variações por unidade de tempo foram obtidas para os λ próximos aos de máxima absorbância a 10°C, que são 500 e 460nm para o POT-2 e COP, respectivamente.

Esses resultados permitiram caracterizar a velocidade da resposta termocrômica do POT-2 e COP como sendo rápida. Assim, a presença das propriedades termocrômicas nos polímeros sintetizados e a velocidade elevada de

resposta obtida para o POT-2 e COP tornam esses materiais passíveis de serem utilizados como camada ativa em sensores de temperatura.

3.2.3.3. Solvatocromismo.

As propriedades solvatocrômicas dos polímeros conjugados têm sido estudadas por UV-Vis em solventes puros e em misturas de solventes. Os espectros de absorção de UV-Vis para os polímeros sintetizados neste trabalho, PAzT-1, POT-2 e COP, em diferentes solventes puros foram obtidos e estão apresentados nas Figura 3.33, Figura 3.34 e Figura 3.35, respectivamente. O polímero PAzT-1 pode ser analisado em um maior número de solventes puros devido sua boa solubilidade em uma escala mais ampla de polaridade dos solventes.

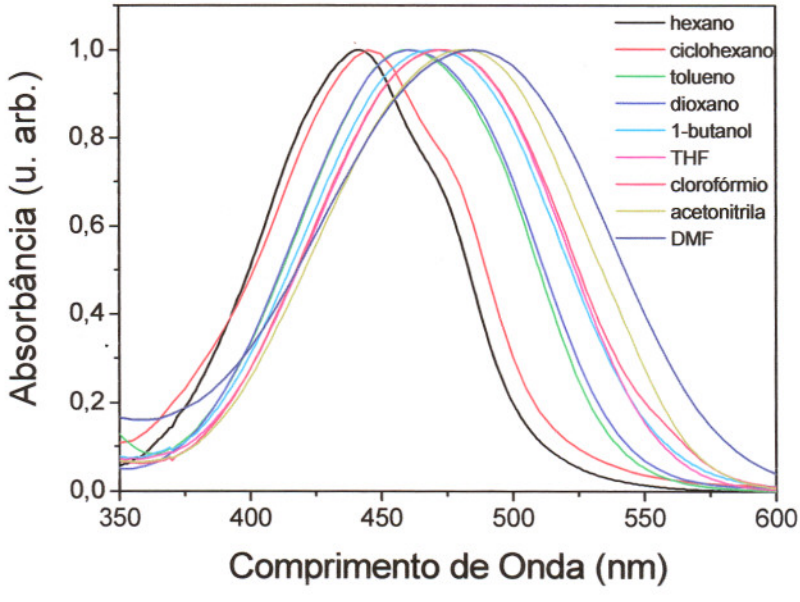


Figura 3.33: Espectro de UV-Vis do PAzT- 1 em diferentes solventes.

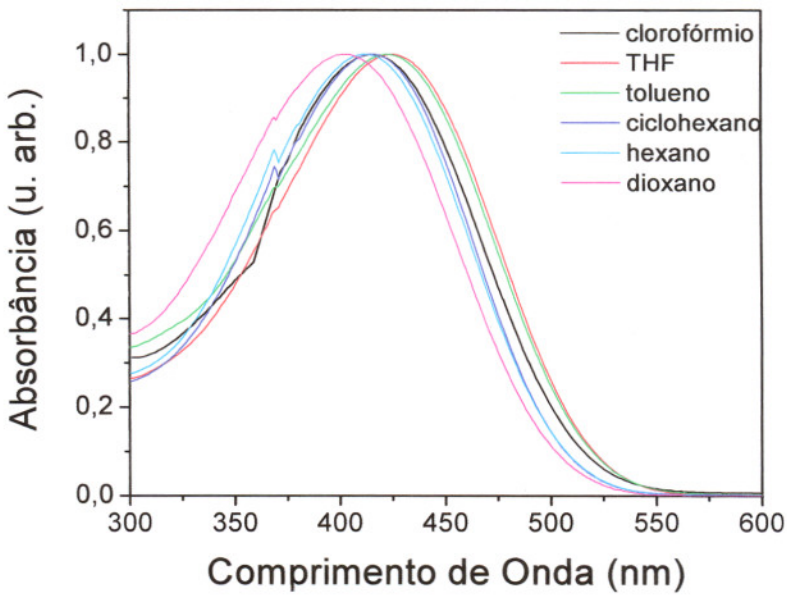


Figura 3.34: Espectro de UV-Vis do POT- 2 em diferentes solventes.

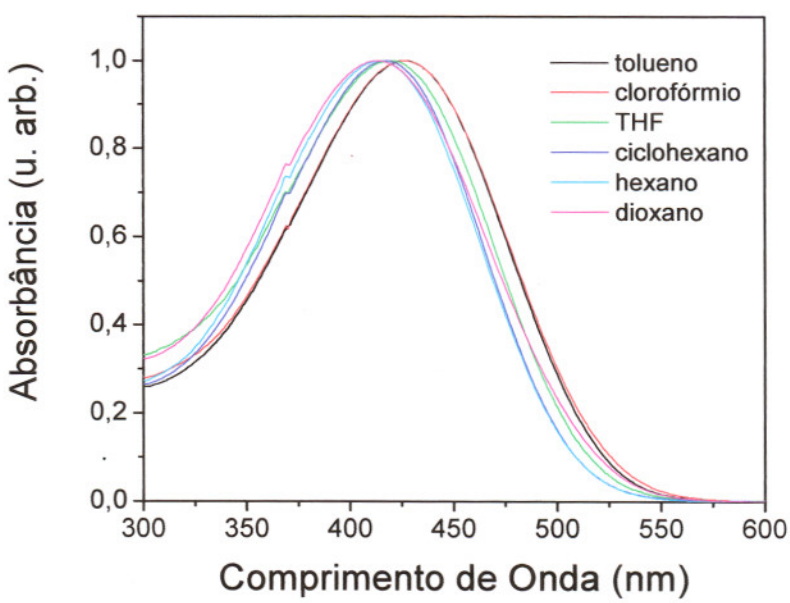


Figura 3.35: Espectro de UV-Vis do COP em diferentes solventes.

Variações de coloração mais significativas foram obtidas para o PAzT-1, cujo comprimento de onda de máxima absorção apresentou deslocamento de 30nm

quando o solvente foi alterado de n-hexano para clorofórmio ou THF, enquanto que para os POT-1 e COP esse deslocamento foi apenas de aproximadamente 5nm.

A variação de coloração do vermelho para o amarelo com a diminuição da polaridade do solvente, chamada de solvatocromismo positivo, é observada com maior distinção nesse polímero do que nas soluções do POT-2 e COP. Este tipo de solvatocromismo tem sido associado a alterações na conformação da cadeia polimérica principal e a capacidade de solvatação da cadeia lateral pelo solvente[7].

As alterações na conformação da cadeia principal são devido as diferentes interações entre o solvente utilizado no preparo da solução e a mesma. Assim, solventes com elevada capacidade de solvatação da cadeia polimérica favorecem a sua rotação devido ao aumento dos graus de liberdade, resultando na diminuição da extensão de sua conjugação, como observado nos estudos termocrômicos para temperaturas elevadas. E, solventes com menor capacidades de solvatação da cadeia polimérica são incapazes de solvatar totalmente as mesmas dificultando a ocorrência de rotações, fato caracterizado pela maior extensão da conjugação, como observado em baixas temperaturas nas medidas termocrômicas.

O PAzT-1, como mencionado anteriormente, é caracterizado por boa solubilidade em uma escala maior de solventes e, além disso, a cadeia lateral também apresenta propriedades solvatacrômicas[103, 104] que se adicionam as da cadeia principal conjugada conferindo uma maior variação de coloração.

Os comprimentos de onda de máxima absorção para os três polímeros e algumas das propriedades utilizadas para a caracterização dos solventes estão apresentados na Tabela 3.12. Nenhuma correlação foi encontrada entre os valores de $\lambda_{MÁX}$ obtidos e os parâmetros de solubilidade (δ) ou a constante dielétrica dos

solventes. De acordo com Reichardt *et al.*[106] o solvatocromismo depende da capacidade de solvatação do solvente, a qual envolve interações entre os cromóforos e as moléculas do solvente que não podem ser descritas quantitativamente por apenas um único parâmetro físico. Ele estabeleceu um outro parâmetro empírico chamado de E_T, o qual é adimensional e varia de 0 (tetrametilsilano) a 1 (água).

Tabela 3.12: Comprimentos de onda de máxima absorção dos polímeros PAzT-1, POT-2 e COP em diferentes solventes e, as propriedades relativas a cada solventes onde (V) é o volume molar, (δ) é o parâmetro de solubilidade total a 25°C, (ε) constante dielétrica [105] e (E_t^N) é o parâmetro da polaridade do solvente normalizado de Reichardt[106].

Solvente	E_T^N	δ	ε	V (cm^3/ mol)	$\lambda_{MÁX.}$ (nm)		
					PAzT-1	POT-2	COP
n-Hexano	0,009	7,3	1,89	131,6	444	427	414
Ciclohexano	0,006	8,2	2,02	108,7	447	415	417
Tolueno	0,099	8,9	2,38	106,8	460	416	426
Dioxano	0,164	10	2,22	85,7	460	412	414
THF	0,207	9,1	7,52	81,7	472	423	420
Clorofórmio	0,259	9,3	4,81	80,7	472	425	426
DMF	0,386	12,1	38,25	77	485	-	-
Acetonitrila	0,494	11,9	36,64	52,6	482	-	-
1-butanol	0,586	11,4	-	91,5	470	-	-

Os valores de comprimento de onda de máxima absorção das soluções em função do parâmetro de polaridade normalizado de Reichardt (E_T^N) dos solventes utilizados foram apresentados na Figura 3.36. Os polímeros POT-2 e COP apresentaram uma distribuição aparentemente aleatória do $\lambda_{MÁX}$ em função E_T^N, contudo, o PAzT-1 apresentou uma relação com um ponto de máximo obtido para sua solução em DMF.

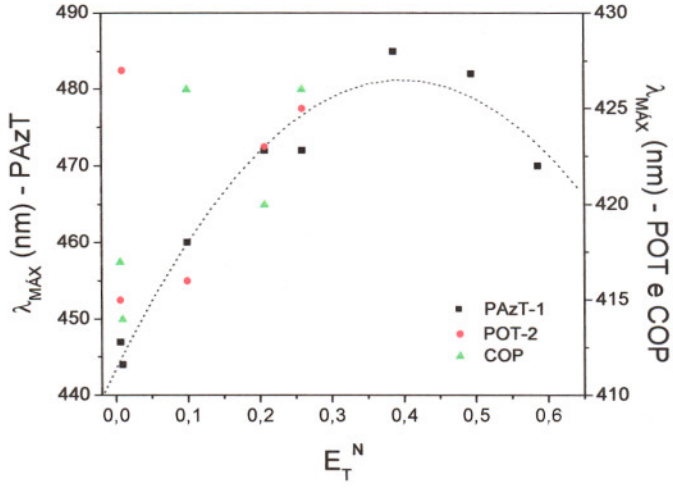


Figura 3.36: Comprimento de onda de máxima absorção para os polímeros PAzT-1, POT-2 e COP em função do parâmetro de polaridade normalizado de Reichardt para os solventes utilizados nas medidas de solvatocromismo.

Na Figura 3.37 tem-se o estudo das propriedades solvatocrômicas dos polímeros, em (a) PAzT-1, (b) POT-2 e (c) COP, para misturas THF/ n-hexano com diferentes proporções. Foram obtidos deslocamentos dos $\lambda_{MÁX}$ para os três polímeros com o aumento da fração volumétrica de n-hexano nas misturas, contudo, o efeito da adição do n-hexano foi mais pronunciado para o PAzT-1, que conforme discutido anteriormente apresenta melhores propriedades solvatocrômicas do que os polímeros POT-2 e COP.

Os comprimentos de onda de máxima absorção para os polímeros nas diferentes misturas foram apresentados na Tabela 3.13. Um gráfico desses valores em função das frações volumétricas de THF nas mesmas está apresentado na Figura 3.38.

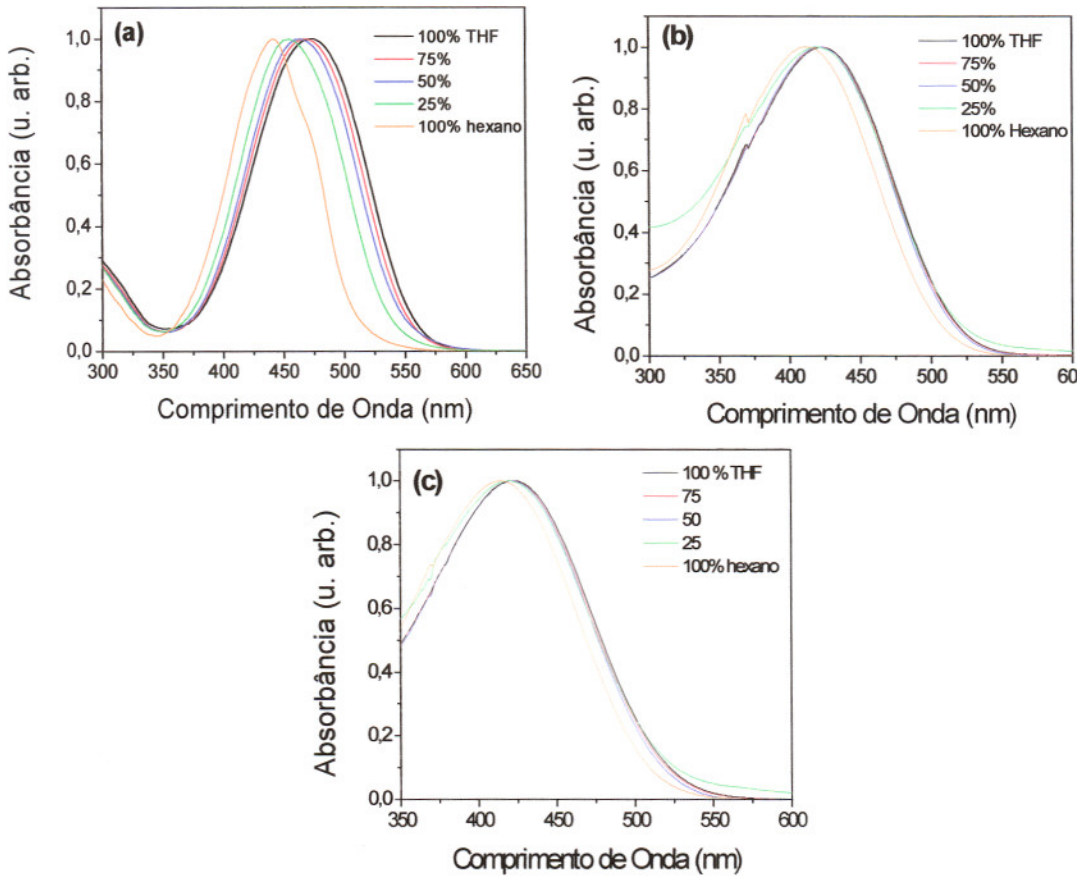


Figura 3.37: Espectros de UV-Vis dos polímeros em soluções de THF/ hexano com 0, 25, 50, 75 e 100% de hexano em volume. (a) PAzT-1, (b) POT-2 e (c) COP.

Tabela 3.13: Comprimentos de onda de máxima absorbância para os polímeros PAzT-1, POT-2 e COP em misturas de THF/ hexano.

% THF	$\lambda_{MÁX.}$ (nm)		
	PAzT-1	POT-2	COP
100	472	424-422	425-420
75	470	424-423	424-420
50	465	422	423-420
25	455	421	421-419
0 (100% hexano)	444	412	416-413

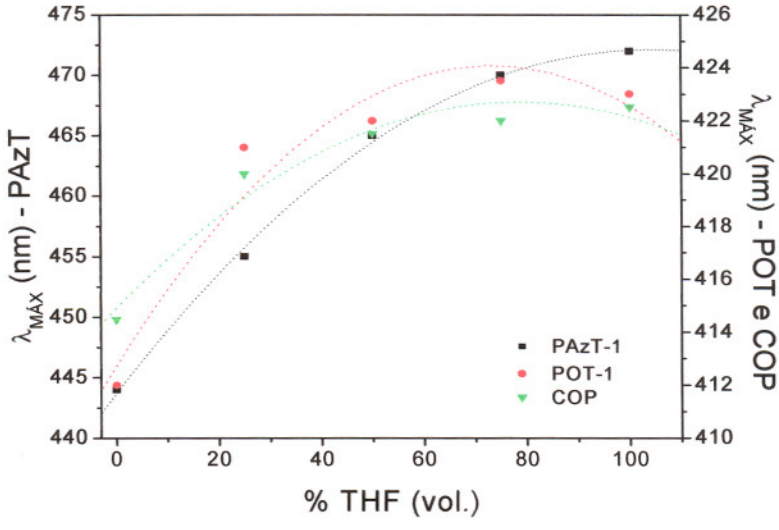


Figura 3.38: Comprimentos de onda de máxima absorbância em função da fração volumétrica de THF nas misturas.

Também foram feitos testes com o preparo de filmes a partir de uma solução do PAzT-1 em n-hexano. O solvente utilizado influencia as propriedades crômicas não só pelo fenômeno do solvatocromismo, mas também pelo fato de os polímeros condutores serem utilizados no estado sólido geralmente na forma de filmes, os quais são obtidos a partir de soluções e a morfologia do filme guardar uma certa "memória" daquela adotada em solução, mesmo após o solvente ser retirado do sistema[107].

Esses filmes foram caracterizados apenas por UV-Vis, não sendo observadas variações representativas em relação aos filmes obtidos a partir de soluções em clorofórmio. Contudo, em trabalhos futuros esses filmes devem ser caracterizados por AFM (*Atomic Force Microscopy*) para a verificação da influência do tipo de solvente utilizado no preparo do filme sobre a sua morfologia.

3.2.3.4. Medidas de UV-Vis das soluções poliméricas com a variação da concentração de HCl na solução.

A influência da concentração de HCl nas soluções poliméricas do PAzT-1, POT-2 e COP em THF/ água (1:1) foram caracterizadas por UV-Vis, cujos espectros de absorção estão apresentados nas Figura 3.39, Figura 3.40 e Figura 3.41 (a), respectivamente.

Variações do comprimento de onda de máxima absorbância para o vermelho (*redshift*) foram verificadas para todos os polímeros devido ao aumento da concentração de HCl em solução de 0 a 180,0 mmol/L. Esses deslocamentos estão apresentados nas Figura 3.39, Figura 3.40 e Figura 3.41 (b), para os polímeros PAzT-1, POT-2 e COP, que também ilustram as variações das absorções em um comprimento de onda específico para as diferentes concentrações de HCl.

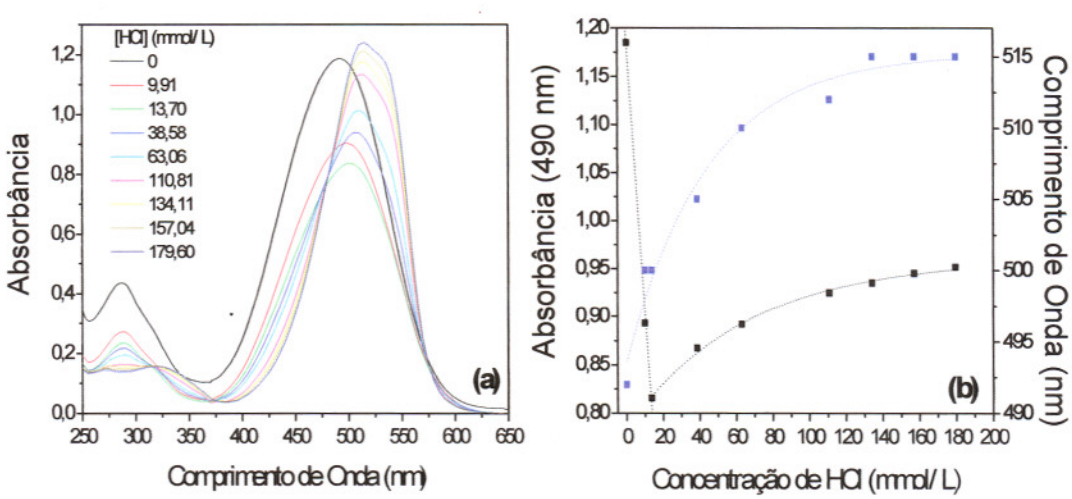


Figura 3.39: Espectros de UV-Vis de uma solução do PAzT-1 em THF/ água (1:1) para diferentes concentrações de HCl em solução em (a) e, variação da absorbância em 490nm (■) e do comprimento de onda de máxima absorbância (▼) em (b).

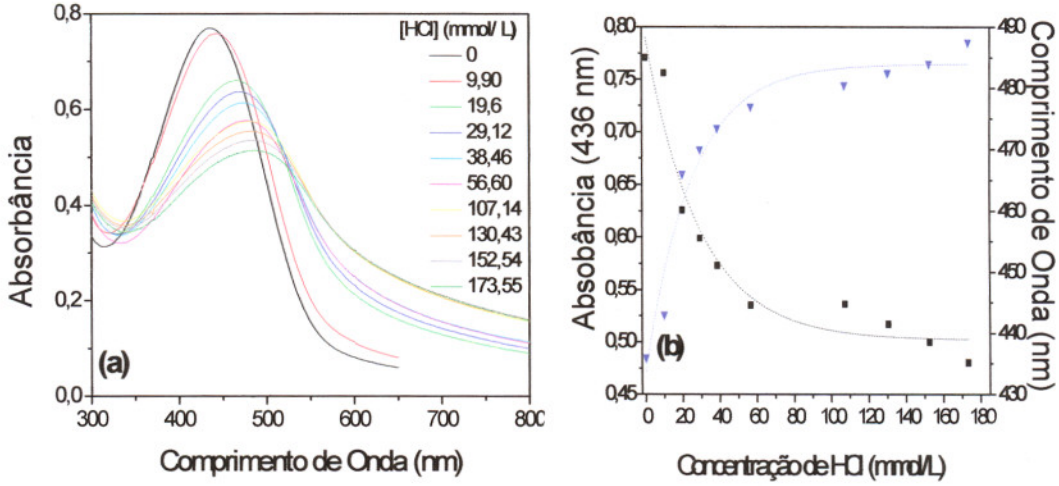


Figura 3.40: Espectros de UV-Vis de uma solução do POT-2 em THF/ água (1:1) para diferentes concentrações de HCl em solução em (a) e, variação da absorbância em 436 nm (■) e do comprimento de onda de máxima absorbância (▼) em (b).

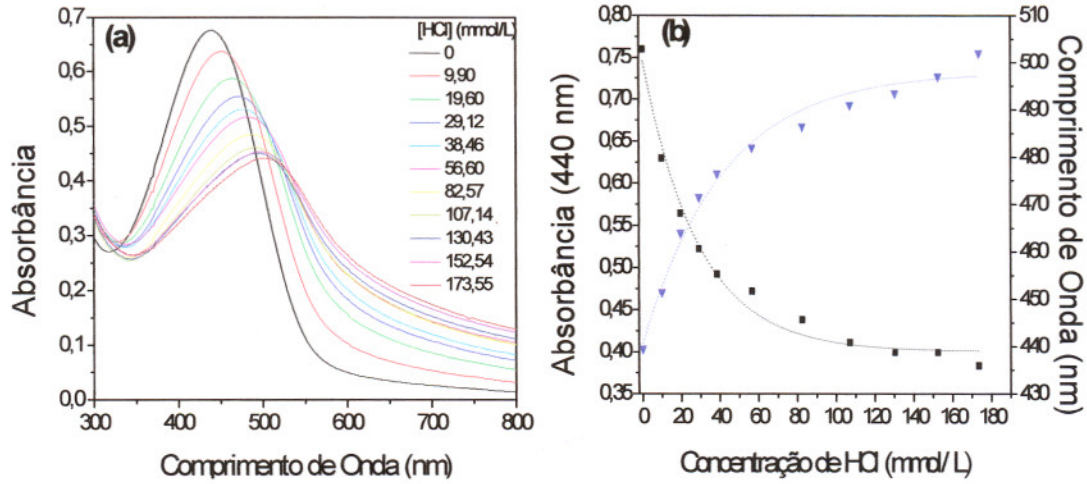


Figura 3.41: Espectros de UV-Vis de uma solução do COP em THF/ água (1:1) para diferentes concentrações de HCl em solução em (a) e, variação da absorbância em 436 nm (■) e do comprimento de onda de máxima absorbância (▼) em (b).

Os deslocamentos dos $\lambda_{MÁX}$ observados para os polímeros POT-2 e COP foram de aproximadamente 60 nm, enquanto que o do PAzT-1 foi de apenas 30 nm. Contudo, o comportamento da absorbância em um determinado comprimento de onda do PAzT-1 se diferenciou dos demais pela presença de duas etapas. A etapa inicial corresponde a um decaimento da absorbância, enquanto que a segunda etapa foi caracterizada pelo aumento da mesma.

IESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

Os resultados apontam para a presença de dois processos, sendo um devido a protonação da cadeia principal conjugada, caracterizado pelo deslocamento do máximo de absorção para maiores comprimentos de onda, com decaimento da absorbância, presente em todos os polímeros sintetizados. Esse processo é comumente chamado de dopagem. Estudos demonstraram que ácidos protônicos (ácidos de Brönsted) são dopantes efetivos para uma variedade de polímeros conjugados. Diferentes mecanismos têm sido propostos para esse tipo de dopagem, sendo o mais conhecido aquele onde, no caso do HCl, o hidrogênio é incorporado na cadeia polimérica (protonação) e o íon cloreto fica próximo a mesma, resultando no aumento da condutividade do material e na alteração do seu espectro de absorção[108].

O outro processo é devido a protonação da cadeia lateral do PAzT, conforme proposto para o DR1 por *Marino et al.* (Figura 3.42)[109]. Tal fato foi comprovado pela adição de HCl a uma solução de DR1 em THF/ água, que originou um deslocamento do comprimento de onda de sua máxima absorbância para maiores valores e um aumento da máxima absorbância.

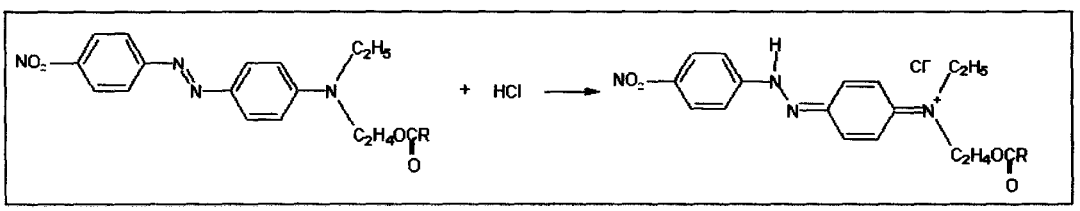


Figura 3.42: Possível protonação da cadeia lateral azo-funcionalizada proposto por *Marino et al.*

Após 12 horas da realização dessas medidas verificou-se a ausência de coloração na solução do PAzT-1 utilizada em tais medidas, possivelmente devido à degradação da estrutura correspondente ao DR1 na cadeia lateral do polímero, uma vez que mesmo após a adição de solução básica não houve o reaparecimento da

coloração dessa solução. Já os polímeros POT-2 e COP não apresentaram tal degradação, sendo caracterizados pela permanência da coloração de suas soluções. Contudo, a reversibilidade desta propriedade para esses polímeros ainda não foi testada.

As influências da concentração de HCl observadas nos espectros de absorção no UV-Vis dos polímeros sintetizados são resultados promissores para a aplicação dos mesmos como sensores qualitativos e/ ou quantitativos para ácidos.

3.2.4. Estudos de Memória Óptica: Birrefringência Fotoinduzida.

Filmes dos polímeros PAzT-1 e COP foram analisados em medidas de birrefringência fotoinduzida. Após essas medidas os filmes tiveram suas espessuras determinadas por perfilometria, obtendo os valores de 30 e 12 nm para o PAzT-1 e COP, respectivamente. O filme do POT não foi analisado por não conter estruturas azobenzênicas que são responsáveis pela propriedade de birrefringência.

Os filmes do COP não apresentaram sinal de birrefringência fotoinduzida no intervalo de intensidade do laser de escrita entre 0,7 – 7,4 mW. Esse resultado pode ser uma conseqüência da baixa fração molar de meros azosubstituídos no copolímero, que é de aproximadamente 3% em mol segundo os resultados da análise elementar do mesmo. *Brow et al.* obteve resultados semelhantes para os copolímeros P(DR1A-co-MMA) e P(DR1M-co-MMA) nos quais a máxima birrefringência obtida foi menor que 0,01 em copolímeros com frações molares da unidade azosubstituída menores que 10%[110].

Os sinais de birrefringência fotoinduzida, calculada a partir da Equação 2.2, do filme do PAzT-1 para diferentes intensidades do laser de escrita foram apresentados na Figura 3.43. O laser de escrita é ligado no ponto A. Inicialmente não há sinal no detector devido aos polarizadores cruzados, mas com a fotoindução da birrefringência no filme, os azocromóforos tendem a ficar perpendicular à polarização do feixe de escrita, aumentando o sinal transmitido até atingir a saturação. O laser de escrita é desligado no ponto B e o sinal de leitura diminui devido à relaxação dos cromóforos azobenzênicos. Apesar da relaxação, um número considerável de moléculas permanece orientadas, exibindo a birrefringência residual (ponto C). Não foram encontrados na literatura dados sobre birrefringência fotoinduzida em polímeros azotiofênicos, razão pela qual os dados não puderam ser comparados.

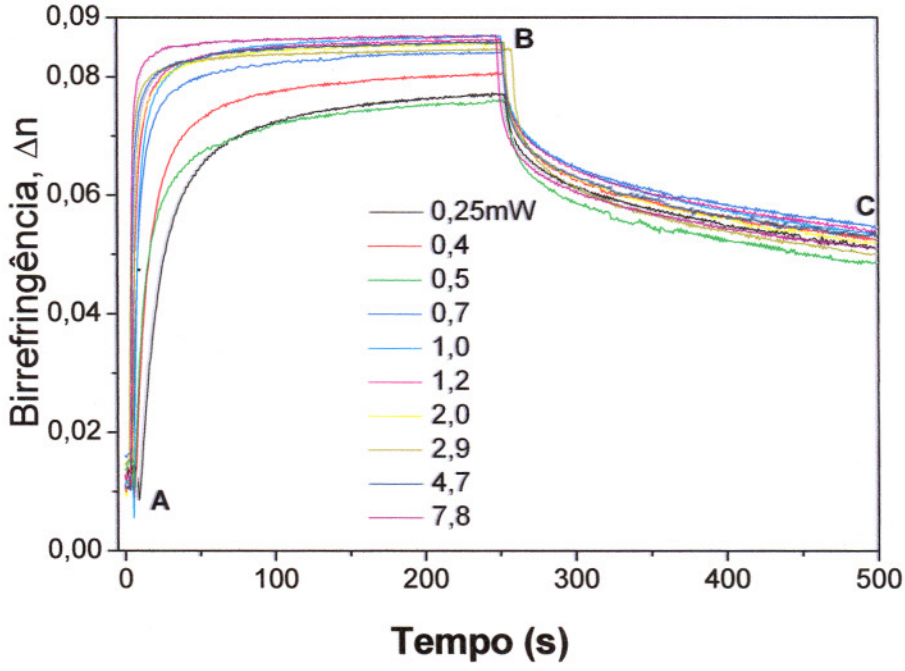


Figura 3.43: Curvas de birrefringência fotoinduzida do PAzT-1 em diferentes intensidades do laser de escrita.

A Figura 3.44 (a) mostra a dependência da birrefringência máxima e do tempo para atingir 50% do sinal (tempo característico) em função da intensidade do laser de escrita. A máxima birrefringência fotoinduzida aumenta com o aumento da intensidade do laser, de forma não linear. Com isso seu valor tende a uma saturação, que ocorre nesta amostra em valores de intensidade acima de 1 mW.

O tempo característico diminui drasticamente com o aumento da intensidade do laser. Isso ocorre porque com o aumento da potência, o laser pode excitar mais moléculas por unidade de tempo, levando à saturação mais rapidamente.

Outro parâmetro importante é a birrefringência residual, que corresponde à fração de birrefringência que a amostra apresenta no ponto C, relativa à birrefringência máxima. Os valores de birrefringência residual para o filme do PAzT-1 em função da intensidade do laser de escrita estão ilustrados na Figura 3.44 (b). O PAzT-1 apresentou valores de birrefringência residual entre 58 – 65%, sendo que os menores valores foram obtidos para as maiores intensidades do laser de escrita.

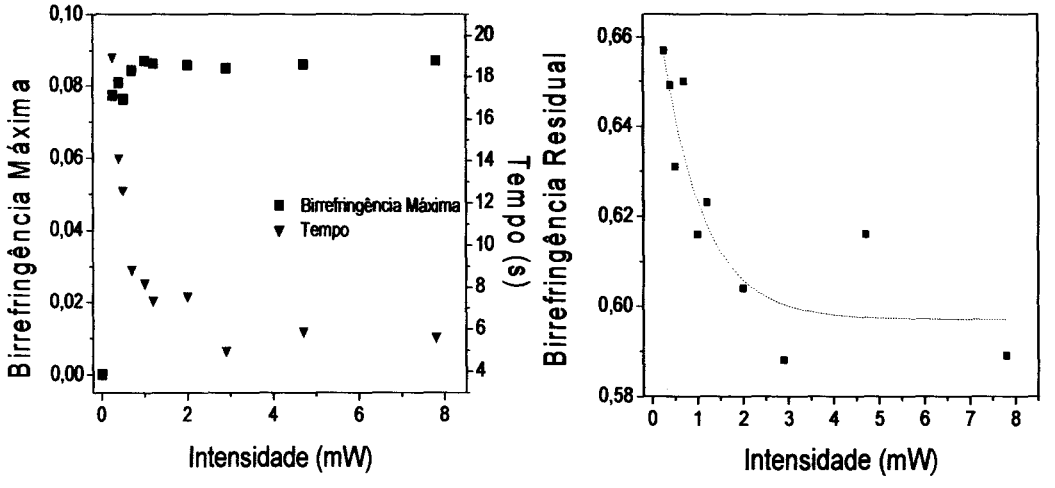


Figura 3.44: Dependência da birrefringência máxima e do tempo caracteristico (a) e, da birrefringência residual (b) em relação a intensidade do laser de escrita para o filme do PAzT-1.

Esses valores obtidos são relativamente altos, podendo ser dito que a birrefringência é estável. Do ponto de vista tecnológico, filmes com sinais residuais elevados são promissores para a utilização em dispositivos baseados no armazenamento óptico de informações.

4. Conclusões.

Neste trabalho foram sintetizados três derivados do politiofeno a partir do método químico de polimerização, sendo um deles azosubstituído (PAzT), um alquilado (POT) e um copolímero. Esses polímeros apresentaram massas molares semelhantes às observadas na literatura para os derivados politiofênicos de cadeia lateral alquilada e azosubstituídas e, se caracterizaram pela razoável solubilidade em solventes orgânicos comuns. Embora a formação do copolímero a partir de ambos os monômeros não ainda não tenha sido comprovada pelas técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho, algumas de suas propriedades apontam para a presença de ambos em sua estrutura, com baixa concentração de grupos azo.

Tais polímeros foram utilizados para o estudo de suas propriedades crômicas. O PAzT apresentou um maior efeito termocrômico em solução do que o POT e o COP. Este efeito é caracterizado por uma maior influência do tipo de solvente e da concentração da solução sobre os valores de absorbância do que sobre o comprimento de onda de máxima absorbância.

Uma mudança de mecanismo nas propriedades termocrômicas dos filmes do POT e COP em relação as suas propriedades em solução foi observada, sendo que o maior efeito termocrômico foi obtido para o POT na forma de filme.

No caso das propriedades solvatocrômicas, o PAzT apresentou um maior efeito tanto nas medidas realizadas para solventes puros como para as misturas de THF/n-hexano. Isto é devido a sua maior solubilidade em uma ampla escala de solventes e, principalmente, a união das propriedades solvatocrômicas da cadeia polimérica conjugada com as da cadeia lateral azobenzênica.

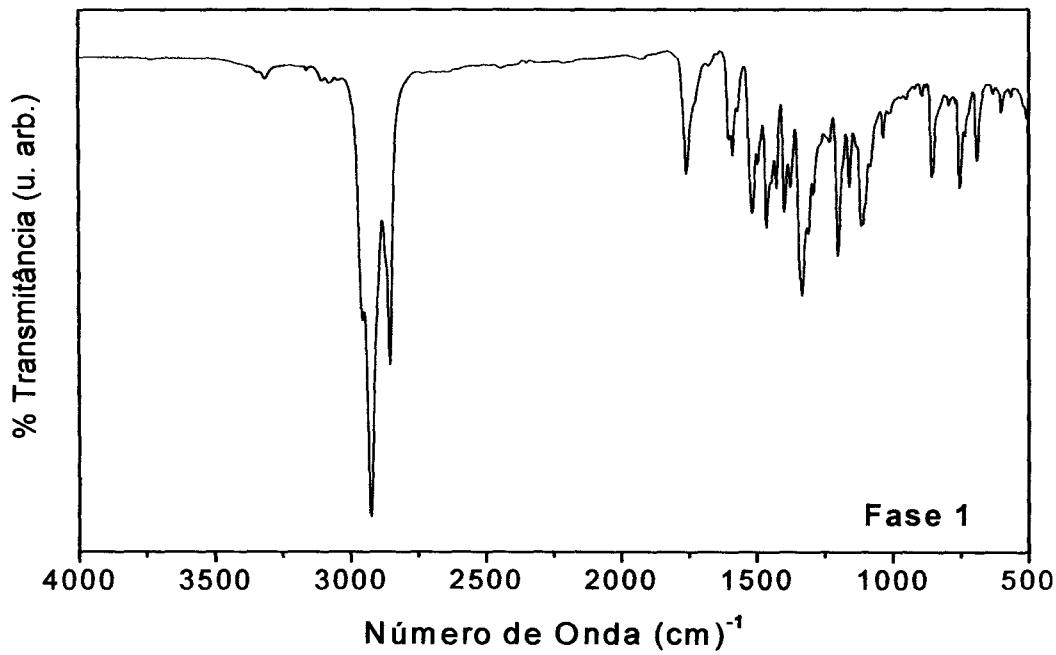
A presença da cadeia lateral azobenzênica também permitiu um comportamento diferenciado do PAzT em relação ao POT e COP no estudo da influência da concentração de ácido sobre seus espectros de absorção, uma vez que os compostos azobenzênicos podem sofrer protonação em presença de ácidos minerais, o que não ocorre com as cadeias laterais alquiladas. Contudo, os três polímeros apresentaram respostas crômicas mensuráveis para as modificações na concentração do ácido em solução, podendo ser utilizados em sensores para determinações qualitativas e quantitativas do mesmo.

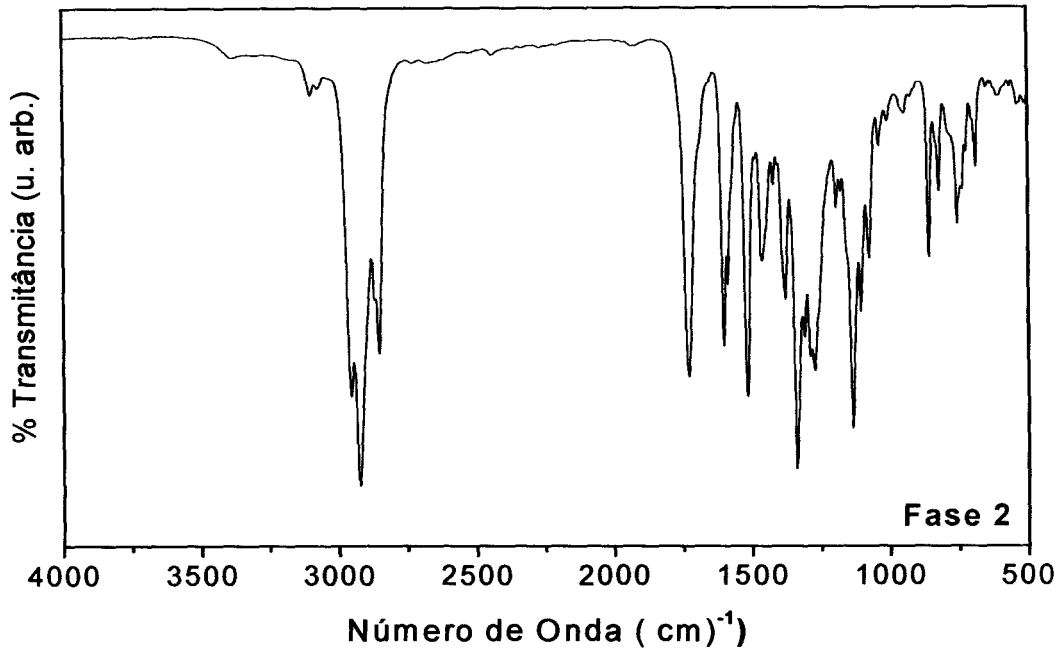
A propriedade de memória óptica foi analisada com sucesso a partir de medidas de birrefringência fotoinduzida para o polímero PAzT. No entanto, tal propriedade não pode ser observada no polímero COP provavelmente devido a presença de poucas estruturas azobenzênicas em sua cadeia.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o politiofeno azosubstituído é um candidato bastante promissor a elemento ativo em uma série de aplicações tais como sensores de diversos tipos e dispositivos de marcação oculta.

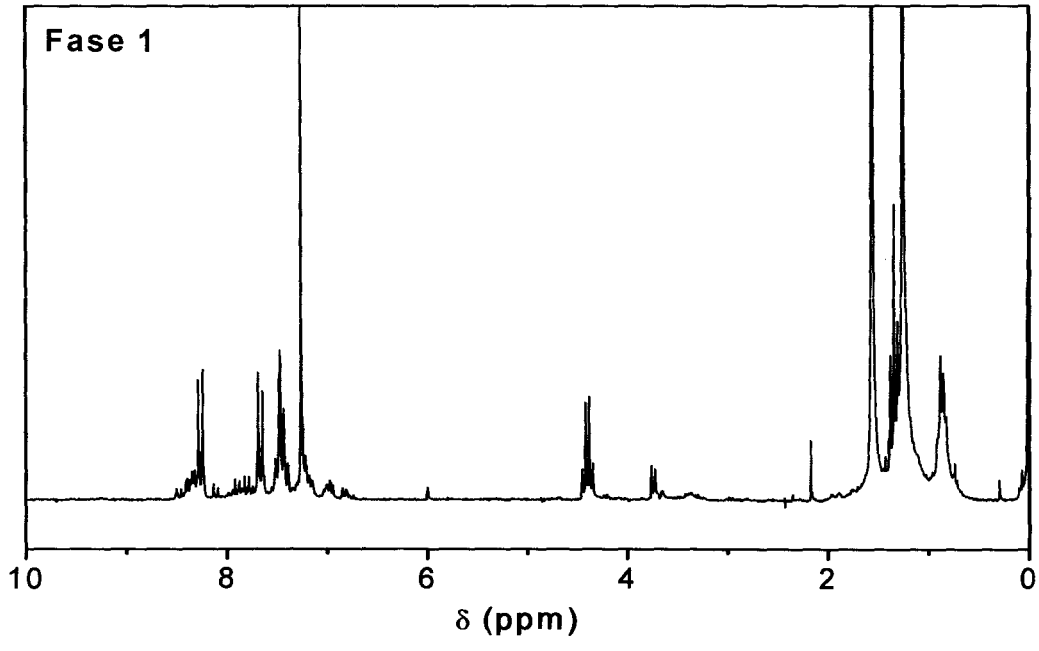
5. Anexos.

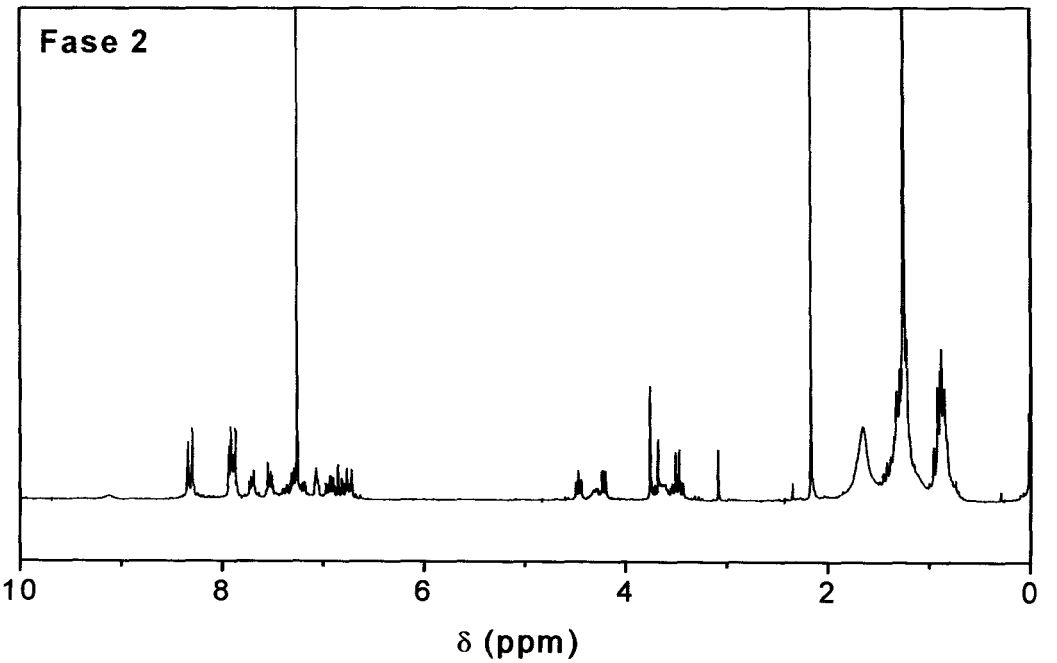
Anexo A: Espectros de FTIR das fases 1 e 2 das colunas de purificação do monômero 3-AzT.





Anexo B: Espectros de ^{1}H RMN das fases 1 e 2 das coluna de purificação.




Fase 2
10
8
6
4
2
0
δ (ppm)

6. Bibliografia.

[1] De PAOLI, M.A. – *Polímeros Sintéticos.* Quím. Nova **24** (2001), 5-8.

[2] De PAOLI, M.A. – *Plásticos inteligentes.* Quím. Nova **24** (2001), 9-12.

[3] CHIANG, C.K.; Fincher Jr, C.R.; Park, Y.W.; Heeger, A.J.; Shiarakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C.; MacDiardimid, A.G. – *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene.* Phys. Rev.Lett. **39** (1977), 1098-1101.

[4] GIROTTO, E.M.; De Paoli, M.A. - *Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos.* Quím. Nova **22** (1999), 358-368.

[5] MAIA, D. J. et al. - *Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras.* Quím. Nova **23** (2000), 204-215.

[6] BLYTHE, A.R. – *Electrical properties of polymers.* Oxford 1979, The Aldem Press.

[7] LECLERC, M. – *Optical and electrochemical transducers based on functionalized conjugated polymer.* Adv. Mater. **11** (1999), 1491-1498.

[8] FRIEND, R.H.; Gymer, R.W. – *Electrolumescence in conjugated polymers.* Nature **397,** 1999, 121-128.

[9] BIANCHI, R. F. – *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos.* Tese (Doutorado), 2002, IFSC/USP.

[10] http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/Chromism.pdf , em 04/01/2006.

[11] LEVESQUE, I.; Leclerc, M. – *Chromism in polythiophene derivatives.* Synth, Met. **84** (1997), 203-204.

[12] BERTINELLI, F.; Bizzarri, P. C.; Della-Casa, C.; Lanzi, M. – *Solvent and temperature effects on the chromic behavior of poly[3-(10-hydroxydecyl)-2,5-thienylene].* Synth. Met. **122** (2001), 267-273.

[13] KODALI, N.B.; Kim, W.; Kumar, J.; Tripathy, S.K.; Tawar, S.S. – *Unusually low energy electronic transitions in poly(diacetylene) solutions: solvate- and thermochromic behavior of poly(1,4-bis(3-quinolyl)buta-1,3-diyne).* Macromolecules **27** (1994), 6612-6619.

[14] KUO, T.; O'Brien, D.F. – *Synthesis and properties of diacetylenic glutamate lipid monomer and polymer: thermochromic polydiacetylene free-standing films.* Macromolecules **23** (1990), 3235-3230.

[15] LECLERC, M.; Levesque, I.; Goldenberg, L.; Petty, M.C. - *Processing induced chromism in thin films of polythiophene derivatives.* Macromol. Rapid. Comm. **18** (1997), 733-737.

[16] LECLERC, M.; Dufresne, G.; Blodin, P.; Bouchard, J.; Belletete, M.; Durocher, G. – *Molecular design of chromic functionalized conjugated polymers.* Synth. Met. **119** (2001), 45-48.

[17] LEE, S.J.; Kim, J.H.; Lee, H. – *Reversible thermochromism and luminescence in copolymers of 3-alkylthiophene.* Synth. Met. **121** (2001), 1691-1692.

[18] LIANG, W.; Karasz, F. – *Solid state thermochromic transition in poly(2-methoxyphenylene-vinylene).* Polymer **34** (1993), 2702-2706.

[19] MASTERS, J.G.; Ginder, A.G.; MacDiarmid, A.J. Epstein – *Thermochromism in the insulating forms of polyaniline.* J. Chem. Phys. **96** (1992), 4768-4778.

[20] ROUX, C.; Leclerc, M. - *Thermochromic properties of polythiophene derivatives: formation of localized and delocalized conformational defects.* Chem. Mater. **6** (1994), 620-624.

[21] YANG, C; Orfino, F. P.; Hold Croft, S. – *A phenomenological model for predicting thermochromism of regioregular and nonregioregular poly(3-alkylthiophene).* Macromolecules **29** (1996), 6510-6517.

[22] CHEN, S. A.; Chang, E. C. – *Structure and properties of cyano-substituted poly(2,5-dialkoxy-p-phenylene vinylene)s.* Macromolecule **31** (1998), 4899-4907.

[23] ZHENG, W.Y.; Levon, K; Lasso, J.; Osterholm, J.E. – *Characterization and solid-state properties of processable N-alkylated polyanilines in the neutral state.* Macromolecules **27** (1994), 7754-7768.

[24] BECKHAM, H.W.; .Rubner, M.F - *Mechanical properties of diacetylene functionalized polyamides.* Polymer **32** (1991), 1821-1825.

[25] BECKHAM, H.W.; M.F. Rubner – *On the origin of thermochromism in cross-polymerized diacetylene-functionalized polyamides.* Macromolecules **26** (1993), 5198-5201.

[26] HAMMOND, P.; Rubner, M.F. – *Thermochromism in liquid crystalline polydiacetylenes.* Macromolecules **30** (1997), 5773-5782.

[27] HANKIN, S.H.W.; Downey, M.J.; Sandman, D.J. – *On the structural origins of solid-state urethane polydiacetylene thermochromism: thermal and structural properties of IPUDO monomer and polymer.* Polymer **33** (1992), 5098-5201.

[28] LIO, A.; Reichert, A.; Nagy, J.O.; Salmeron, M.; Charych, D.H. – *Atomic force microscope study of chromatic transitions in polydiacetylene thin films.* J. Vac. Sci. Technol. B. **14** (1996), 1481- 1485.

[29] DUFRESNE, G.; Bouchard, J. Belletete, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. - *Thermochromic and solvatochromic conjugated polymers by design.* Macromolecules, **33** (2000), 8252 - 8257.

[30] LEVESQUE, I.; Leclerc, M. – *Chromism in polythiophene derivatives.* Synth, Met. 84 (1997), 203-204.

[31] ZAGORSKA, M.; Kulszewicz-Bajer, I.; Pron, A.; Sukiennik, J. – *Preparation and Spectroscopic and Spectroelectrochemical characterization of copolymers of 3-alkylthiophenes and thiophenes functionalized with an azo chromophore.* Macromolecules, **31** (1998), 9146-9153.

[32] CHEN, S.; Ni, J.M. – *Structure Properties of conjugated conductive polymers.* Macromolecules **25** (1992), 6081-6089.

[33] CHAN, H. S. – *Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers.* Prog. Polym. Sci. **23** (1998), 1167-1231.

[34] RONCALI, J. - *Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization and applications.* Chem. Rev. **92** (1992), 711-738.

[35] YANG, C.; Orfino, F.P.; Holdcroft, S. – *A phenomenological model for predicting thermochromism of regioregular and nonregioregular poly(3-alkylthiophenes).* Macromolecules, **29** (1996) 6510-6517.

[36] LEE, S.J.; Kim, J.H.; Lee, H. – *Reversible thermochromism and luminescence in copolymers of 3-alkylthophene.* Synth. Met., **121** (2001) 1691-1692.

[37] CAMURLU, P.; Cirpan, A.; Toppare, L. – *Synthesis, characterization, and eletrochromic properties of conducting poly(hexanedioic acid bis-(2-thiphen-3-yl-ethyl ester) and its copolymer with thiophene.* Synth. Met. **146** (2004), 91-97.

[38] NICHO, M.E.; Hu, H.; López-Mata, C. – *Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device.* Solar Energ. Mat. Sol. Cells. **82** (2004), 105-1118.

[39] HU, X.; Xu, L. – *Structure ad properties of 3-alkoxy substituted polythiophene synthesized at low temperature.* Polymer, **41** (2000) 9147-9154.

[40] KOECKELBERGHS, G.; Vangheluwe, M.; Samyn, C. – *Regioregular poly(3-alkoxythiphene)s: toward soluble, chiral conjugated polymers with a stable oxidized state.* Macromolecules, **38** (2005) 5554-5559.

[41] BERTINELLI, F.; Della Casa, C. – *Solvatochromism in poly[3-(10-hidroxydecyl)]thiophene: a spectrokinetic study of the conformational transition.* Polymer, **24** (1996) 5469-5475.

[42] DELLA CASA, C.; Costa Bizarri, P.; Salatelli, E.; Betinelli, F. – *Properties of a hidroxydecyl-functionalized polythiophene synthesized by iron trichoride route.* Advanced Materials, **7** (2004) 1005-1009.

[43] COSTA BIZARRI, P.; Andreani, F.; Della Casa, C.; et al. – *Ester-functionalized poly(3-alkylthienylene)s: substituint effects on the polymerization with $FeCl_3$.* Synth. Met., **75** (1995) 141-147.

[44] KANG, T.J.; Kim, J.Y.; Kim, K.J.; et al. – *Photoluminescence properties of various polythiophene derivates.* Synth. Met., **69** (1995) 377-378.

[45] CAMURLU, P.; Cirpan, A.; Toppare, L. – *Conducting polymers of octanoic acid 2-thiphen-3-yl-ethyl ester and their electrochromic properties.* Materials Chemistry and Physics, **92** (2005) 413-418.

[46] MEISEL, S.L.; Jhonson, G.C.; Hartough, H.D. - *Polymerization of Thiophene and Alkylthiophenes.* J. Am. Chem. Soc. **72** (1950), 1910 - 1912.

[47] HOTTA, S. – *Molecular Conductive Materials: Polythiophenes and Oligothiophenes.* Handbook oh Organic Conductive Molecules and Polymers **2**, v.8, (1997), 310-358.

[48] TOSHIMA, N.; Hara, S. – *Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers.* Prog. Polym. Sci. **20** (1995), 155-183.

[49] McMULLOUGH, R.D.; Lowe, R.d.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. – *Design, synthesis and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes).* J. Org. Chem. **58** (1993), 904-912.

[50] BARBARELLA, G.; Zambianchi, M. Bongini, A. – *Regioseletive oligomerization of 3-(alkylsulfanyl)thiophenes with ferric chloride.* J. Org. Chem. **61** (1996), 8285-8292.

[51] ANDERSSON, M.R; Selse, D.; Berggren, M.; Österholm, J.E. – *Regioseletive polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with $FeCl_3$.* Macromolecules **27** (1994), 6503-6506.

[52] NIEMI, V.M.; Knuuttila, P.; Österholm, J.E. – *Polymerization of 3-alkylthiophenes with $FeCl_3$.* Polymer **33** (1992), 1559-1562.

[53] FRALEONI-MORGERA, A.; Della-Casa, C.; Lanzi, M.; Costa-Bizarri, P. – *Investigation on different procedures in the oxidative copolymerization of a dye-functionalized thiophene with 3-hexylthiophene.* Macromolecules **36** (2003), 8617-8620.

[54] FRALEONI-MORGERA, A.; Della-Casa, Costa-Bizarri, P.; C.; Lanzi, M.; Missiroli, A. – *Completely soluble azo-dye-substituted thiophenic copolymers through proper molecular design.* Macromolecules **38** (2005), 3170-3175.

[55] LANZI, M.; Paganin, L.; Fraleoli, A. – *Facile synthesis of soluble multifunctional polyalkylthiophenes.* Macromol. Rapid. Commun. **23** (2002), 630-633.

[56] DELLA CASA, C.; Fraleoni, A.; Costa Bizarri, P.; Lanzi, M. – *New 3-alkylthiophene copolymers functionalized with NLO chromophore.* Synth. Met. **124** (2001), 467-470.

[57] DELLA CASA, C.; Costa Bizarri, P.; Lanzi, M. – *Monomers of 3-alkyl-substituted thiophene: synthetic routes for the functionalization with non-linear optical chromophores.* Synth. Met. **138** (2001), 409-417.

[58] COSTA BIZZARRI, P.; Andreani, F.; Della Casa, C.; Lanzi, M.; Salatelli, E. – *Ester-funcionalized poly(3-alkylthienylene)s: substituint effects on the polymerization with $FeCl_3$.* Synth. Met. **75** (1995), 141-147.

[59] SOLOMONS, T.W.G; Fryhle, C. B. – *Química Orgânica 1.* 7 ed., John Wiley & Sons Ltd. (2001), 645 p.

[60] RAU, H. – *Azo compounds in photochemistry: molecules and systems. Elsevier* Science Publishers B.V. (1990), Cap. 4.

[61] ZUCOLOTTO, V. – *Compósitos poliméricos nanoestruturados de azocorantes, ftalocianinas e polímeros luminescentes.* Tese (Doutorado) 2003, IFSC/USP.

[62] XIE, S.; Natansonhn, A.; Rochon, P. – *Recent Developments in Aromatic Azo Polymers Research.* Chem. Mater. **5** (1993), 403 -411.

[63] AUBERTIN, F.; Zhao, Y. – *Synthesis of Azobenze-Containing Polythiophenes and Photoinduced Anisotropy.* J. Pol. Sc. – Pol. Chem.. **42** (2004), 3445-3455.

[64] MATSUI, T; Ozaki, M.; Fuji, A.; Onoda, M. – *Novel properties of conducting polymers containing azobenzene moieties in side chain.* Synth. Met. **119** (2001), 599-600.

[65] CHEN, Y.; Harrison, W. T. A.; Imrie, C. T.; Ryder, K. S. - *Pyrrole and polypyrrole-based liquid crystals containing azobenzene mesogenic groups.* J. Mater. Chem. **12** (2002), 579 - 585

[66] LONG, Y.; Chen, Z. – *Synthesis and electrical properties of freestanding film of azobenzene side-chain polyaniline.* J. Appl. Phys. **84** (2004), 1898-1900.

[67] CHITTIBABU, K.G.; Li, L.; Kamath, M.; Kumar, J.; Tripathy, S.K. – *Synthesis and properties of a novel polythiophene derivative with a side-chain NLO chromophore.* Chem. Mater. **6** (1994), 475-480.

[68] LEVESQUE, I.; Leclerc, M. – *Novel Dual Photochromism in Polythiophene Derivatives.* Macromolecules **30** (1997), 4347-4352.

[69] MOCHIZUKI, H.; Nabeshima, Y.; Kitsunai, T.; Kanazawa, A. – *Photochemical control of conductivity of polythiophenes with photochromic moieties.* J. Mater. Chem. **9** (1999), 2215-2219.

[70] ZAGORSKA, M.; Kulszewicz-Bajer, I.; et al. – *Polythiophenes functionalized with Disperse Red 1 chromophore.* Synth. Met.**102** (1998), 1141-1142.

[71] DELLA CASA, C.; Fraleoni, A.; Costa Bizarri, P.; Lanzi, M. – *New 3-alkylthiophene copolymers functionalized with NLO chromophore.* Synth. Met. **124** (2001), 467-470.

[72] PIZZOFERRATO, R.; Sarcinelli, F.; Angeloni, M.; et al. – *Optical characterization of akyl-thiophenic monomers functionalized with second-order nonlinear chromophores.* Chem. Phys. Lett. **343** (2001), 205-211.

[73] ZHAO, X; Hu, X.; Yue, C.Y.; Xia, X.; Gan, L. H. – *Synthesis, characterization and dual photochroic properties of azo-substituted polythiophenes derivatives.* Thin Sol. Films. **417** (2002), 95-100.

[74] GAN, L. H.; Xia, X.; Cham, C. Y.; Hu, X.; Zhao, X. – *Synthesis, Characterization and properties of Azobenzene Side-chain Polythiophene.* Polym. Adv. Techn. **14** (2003), 260-265.

[75] ZHAO, X.Y.; Hu, X.; Zheng, P.J.; Gan, L.H.; Lee, C.K.P. – *Synthesis and characterization of polythiophenes with liquid crystalline azobenzene as side chains.* Thin Solid Films **477** (2005), 88-94.

[76] ZHAO, X.Y.; Niu, Y.H.; Hu, X. – *Photochemical control of photoluminescence property of photoactive polythiophenes.* J. Pol. Sci. B **43** (2005), 1421-1432

[77] ZHAO, X. – *Synthesis, characterization and structure dependence of thermochromism of polythiophenes derivatives.* J. Mat. Sci. **40** (2005) 3423-3428.

[78] CARDOSO, M.R. – *Estudo da birrefringência fotoinduzida por um e dois fótons em compostos azoaromáticos da família Salem.* Dissertação (Mestrado), 2005, IFSC/USP.

[79] http://paginas.terra.com.br/lazer/py4zbz/antenas/polarizacao.htm, em 05/01/2006.

[80] HO, M.S.; Natansohn, A.; Rochon, P. - *Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 9. Copolymers Containing Two Types of Azobenzene Side Groups.* Macromolecules **29** (1996), 44 - 49.

[81] CAMPBELL, I.M. - *Introduction to synthetic polymers.* 2ed. New York, Oxford University Press (2000).

[82] HAINES, P.J. – *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems.* 1ed. Chapman & Hall (1995), 286p.

[83] HATAKEYAMA, T.; Quinn., F. X. – *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science.* 2 ed., John Wiley & Sons Ltd. (1999), 180 p.

[84] SKOOG, D.A; Holler, F.J.; Nieman, T.A. – *Princípios de Análise Instrumental.* 5 ed., Bookman. (2002) 836 p.

[85] POPE, M. - *Electronic process in organic crystals and polymer.* 2ªed., Oxford Press (1999).

[86] ZOPPI, R.A. - *Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores.* Quim. Nova **16** (1993), 560-569.

[87] HASLAN, E. – *Recent developments in methods for the esterification and protection of the carboxyl group.* Tetrahedron **36** (1980), 2409-2433.

[88] MARCH, J. – *Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanisms and structure.* A Willey Interscience Publication (1992), 4th Edition.

[89] SCRIVEN, E.F. - *4-Dialkylaminopyridines: super acylation catalysts.* Chem. Soc. Rev. **13** (1983), 129-161.

[90] HASSNER, A.; Alexanian, V. – *Direct room temperature esterification of carboxylic acids.* Tetrahedron Lett. **46** (1978), 4475-4478.

[91] FEIGL, F.; Anger, V. – *Spot tests in inorganic analysis.* ElsevierPublishing Company (1972), 275 p.

[92] ZUCOLOTTO, V.; Mendonça, C. R.; dos Santos Jr., D. S.; Balogh, D. T.; et al. - *The influence of electrostatic and H-bonding interactions on the optical storage of layer-by-layer films of an azopolymer.* Polymer **43** (2002), 4645-4650.

[93] COLTHUP, N.B.; Wiberley, S.E.; Daly, L.H. – *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.* Academic Press International Edition (1964), 191-422.

[94] QIAO, X.; Wang, X.; Mo, Z. – *The effects of different alkyl substitution on the structures and properties of poly(3-alkylthiophenes).* Synth. Met. **118** (2001), 89-95.

[95] NICHO, M.E.; Hu, H.; Lopez Mata, C.; Escalante, J. – *Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells **82** (2004), 105-118.

[96] ZEN, A.; Saphiannikova, M.; Neher, D.; Asawapirom, U.; Scherf, U. – *Comparative study of the field-effect mobility of a copolymer and a binary blend based on poly(3-alkylthiphene)s.* Chem. Mater. **17** (2005), 781-786.

[97] YANG, C; Orfino, F. P.; Hold Croft, S. – *A phenomenological model for predicting thermochromism of regioregular and nonregioregular poly(3-alkylthiophene).* Macromolecules **29** (1996), 6510-6517.

[98] BRADLEY, D.DC., Grell, M.; Grice, A.; et al. – *Polymer light emission: control of properties through chemical structure and morphology.* Opt. Mat. **9** (1998), 1-11.

[99] HUSER, T.; Yang, M. – *Solvent-related conformational changes and aggregation of conjugated polymers studied by single molecule fluorescence spectroscopy.* J. Photchem. Photobiol. A **144** (2001), 43-51.

[100] FAID, K.; Fréchette, M.; et al. – *Chromic phenomena in regioregular and nonregioregular polythiophene derivatives.* Chem. Mater. **7** (1995), 1390-1396.

[101] LABARTHET, F.L.; Freuberg, S.; pellerin, C.; et al. – *Spectroscopic and optical characterization of a series of azobenzene-containing side-chain liquid crystalline polymers.* Macromolecules **33** (2000), 6815-6823.

[102] FREIBERG, S.; Labarthet, F.L.; Rochon, P.; Natansohn, A. – *Synthesis and characterization of a series of azobenzene-containing side-chain liquid crystalline polymers.* Macromolecules **36** (2000), 2680 - 2688.

[103] PHILIP, B.; Sreekumar, K. – *Optically active poly(ester-amide)s: synthesis and characterization.* Polym. Int. **50** (2001), 1318-1323.

[104] LEE, T.S.; Ahn, h.; Park, W.H.; et al. – *Synthesis and optical properties of an azoaromatic, chromophore-functionalized, oligomeric polyelectrolyte.* J. Polym. Sci A **41** (2003) 1196-1201.

[105] BARTON, A.F.M. – *Solubility Parameters.* Chem. Rev. **75** (1975), 731-753.

[106] REICHARDT, C. – *Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators.* Chem. Rev. *94* (1994), 2319-2358.

[107] NGUYEN, T.Q.; Martini, I. B.; Liu, J.; Schwartz, B. J. - *Controlling Interchain Interactions in Conjugated Polymers: The Effects of Chain Morphology on Exciton-Exciton Annihilation and Aggregation in MEH-PPV Film.s* J. Phys. Chem. B **104** (2000) 237-255.

[108] HAN, C.C.; Elsenbaumer, R.L. – *Protonic acids: generally applicable dopants for conducting polymers.* Synth. Met. **30** (1989), 123-131.

[109] MARINO, I.G.; Bersani, D.; Lottici, P.P.; Tosini, L.; Montenero, A. – *Raman investigation of protonation of DR1 molecules in silica or ORMOSILs matrices by the sol-del techniques.* J. Raman Spectrosc. **31** (2000), 555-558.

[110] BROWN, D.; Natansohn, A.; Rochon, P. – *Azo polymers for reversible optical storage.* Macromolecules **28** (1995), 6116-6123.