

Estudos fotofísicos  
e de modelação molecular  
do poli(ácido acrílico)  
modificado com pireno

Catherine Suenne de Castro

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

2010



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



**Estudos fotofísicos e de modelação  
molecular do poli(ácido acrílico)  
modificado com pireno**

Catherine Suenne de Castro

**Dissertação apresentada para provas de  
Mestrado em Química, ramo de Química  
Avançada**

Orientador: João Sérgio Seixas de Melo

Co-orientador: Alberto Canelas Pais

**Setembro de 2010  
Universidade de Coimbra**

# Índice

|  | <b>Pág</b> |
|--|------------|
| Índice.....  | i          |
| Abreviaturas .....                                       | iv         |
| Resumo .....   | ix         |
| Abstract.....  | xi         |
| Agradecimentos .....                                     | xiii       |
| Capítulo 1:.....   | 1          |
| Introdução .....   | 1          |
| 1.1 Oligómeros .....                                     | 1          |
| 1.2 Polímeros.....                                       | 3          |
| 1.3 Surfactantes.....                                    | 5          |
| 1.4 Interação polímero - surfactante .....               | 9          |
| 1.5 Excímeros e excíplexos.....                          | 10         |
| 1.5.1 Excímeros dinâmicos e estáticos.....               | 12         |
| 1.5.2 Excímeros intramoleculares e intermoleculares..... | 15         |
| 1.6 Pireno.....  | 17         |
| 1.6.1 Micropolaridade .....                              | 18         |
| 1.6.2 Aplicações como sonda fluorescente.....            | 20         |
| 1.7 Parâmetros determinados .....                        | 22         |
| Capítulo 2:.....   | 26         |
| Polímeros, métodos e preparação de amostras .....        | 26         |
| 2.1 Reagentes e solventes .....                          | 26         |
| 2.2 Polímeros.....                                       | 28         |
| 2.2.1 Síntese.....                                       | 30         |
| 2.2.2 Determinação dos graus de marcação.....            | 34         |
| 2.3 Instrumentação.....                                  | 37         |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 2.4     | Preparação de soluções .....                    | 38  |
| 2.5     | Purificação de solventes.....                   | 42  |
| 2.5.1   | Água.....                                       | 42  |
| 2.5.2   | Dioxano.....                                    | 42  |
| 2.5.3   | Metanol.....                                    | 43  |
| 2.6     | Procedimento experimental .....                 | 43  |
| 2.7     | Métodos.....                                    | 44  |
| 2.7.1   | Absorção .....                                  | 44  |
| 2.7.1.1 | Fundamentos teóricos.....                       | 44  |
| 2.7.2   | Fluorescência .....                             | 45  |
| 2.7.2.1 | Fundamentos teóricos.....                       | 45  |
| 2.7.2.2 | Fluorescência de estado estacionário.....       | 47  |
| 2.7.2.3 | Fluorescência de estado dinâmico.....           | 47  |
|         | Capítulo 3:.....                                | 48  |
|         | Oligómeros.....                                 | 48  |
| 3.1     | 1Py(3)1Py .....                                 | 49  |
| 3.1.1   | Fluorescência de estado estacionário.....       | 49  |
| 3.2     | 1Py(10)1Py .....                                | 62  |
| 3.2.1   | Fluorescência de estado estacionário.....       | 63  |
|         | Capítulo 4:.....                                | 68  |
|         | Capítulo 5:.....                                | 112 |
|         | Caracterização estatística da substituição..... | 112 |
| 5.1.    | Introdução.....                                 | 112 |
| 5.2     | Cálculos e resultados .....                     | 114 |
|         | Capítulo 6:.....                                | 120 |
|         | Simulação.....                                  | 120 |
| 6.1     | Introdução.....                                 | 120 |
| 6.1.1   | Centro de massa.....                            | 122 |
| 6.1.2   | Raio de giração .....                           | 123 |
| 6.1.3   | Análise de contacto.....                        | 124 |
| 6.2     | Resultados e discussão .....                    | 125 |
| 7       | Conclusão .....                                 | 133 |

|  |     |
|--|-----|
| Bibliografia .....   | 134 |
| Apêndice .....   | 139 |
| A Outros resultados.....   | 139 |
| B Resolução do esquema cinético de Birks.....                            | 141 |
| C Resolução do esquema cinético envolvendo 2 monómeros e 1 excímero..... | 147 |
| D Programa MatLab (para polímeros).....                                  | 154 |
| E Programa MatLab (para oligómeros) .....                                | 158 |
| F Programa Octave .....  | 162 |
| G Propriedades dos surfactantes .....                                    | 163 |

# Abreviaturas

$a_{ij}$  – Factores pré-exponenciais

$\alpha, \beta, \gamma$  – Frações de luz associadas às excitações das diferentes espécies existentes num dado sistema.

BPD – 1,10-dipirenil decano

BPP – 1,3-dipirenil propano

cac – Concentração de agregação crítica

cmc – Concentração micelar crítica

c.d.o. – Comprimento de onda

Dx – Dioxano

$\Delta\lambda_1$  – Diferença entre os comprimentos de onda correspondentes aos máximos de absorção da transição  $S_0 \rightarrow S_1$  do composto que forma excímero relativamente ao composto parente

$\Delta\lambda_2$  – Diferença entre os comprimentos de onda de intensidade máxima do espectro de excitação colhido na zona do excímero e colhido no monómero

$\Delta U$  – Diferença de energia

$\epsilon$  – Coeficiente de extinção molar

$\epsilon_r$  – Permittividade dielétrica  
E – Dímero pré-formado  
 $E_1$  – Excímero assimétrico  
 $E_2$  – Excímero simétrico  
 $E^*$  - Excímero  
GSD – Dímero no estado fundamental (de *Ground State Dimer*)  
h – Constante de Planck  
I - Intensidade  
 $I_E$  – Intensidade de emissão do excímero  
 $I_F$  – Intensidade de fluorescência  
 $I_M$  – Intensidade de emissão do monómero  
K – Kelvin (unidade de temperatura)  
 $k_a$  – Constante de velocidade de associação do excímero  
 $k_B$  – Constante de Boltzmann  
 $k_d$  – Constante de velocidade de dissociação do excímero  
 $k_E$  – Constante de velocidade de decaimento do excímero  
 $k_M$  – Constante de velocidade de decaimento do monómero  
 $k_M^F$  – Constante de velocidade de decaimento radiativo do monómero  
 $k_E^F$  – Constante de velocidade de decaimento radiativo do excímero  
 $l$  – Percurso óptico



$\lambda$  – Comprimento de onda  
 $\lambda_{em}$  – Comprimento de onda de emissão  
 $\lambda_{em}^{m\acute{a}x}$  – Comprimento de onda de emissão máxima  
 $\lambda_{exc}$  – Comprimento de onda de excitação  
 $m$  – Massa  
 $M$  – Massa total  
 $M_A$  – Monómeros livres/ isolados  
 $MAGRE$  – Monómeros capazes de dar origem a excímero no estado excitado  
 $M_B$  – Monómeros  $MAGRE$   
 $MeOH$  – Metanol  
 $M_R$  – Massa molecular  
 $n$  – Número de partículas  
 $N$  – Número aleatório de ocorrências  
 $N_{agg}$  – Número de agregação  
 $nm$  – Nanómetros  
 $n_{pp}$  – número de contactos pireno – pireno  
 $n_{tp}$  – número de contactos totais  
 $ns$  – Nanosegundos  
 $\mu L$  – Microlitros  
 $MC$  – Monte Carlo  
 $mm$  – Milímetros

$N_{\text{seg}}$  – Número total de segmentos  
 $p$  – Probabilidade de uma dada ocorrência  
PAA – Poli(ácido acrílico)  
 $P_E$  – Razão entre as intensidades máxima e do vale, correspondentes à transição (0,0) do espectro de excitação colhido no máximo de emissão do excímero  
 $P_M$  – Razão entre as intensidades máxima e do vale, correspondentes à transição (0,0) do espectro de excitação colhido no máximo de emissão do monómero  
ps - Picosegundos  
Py – Pireno  
CM – Centro de massa  
CTAB – Brometo de hexadeciltrimetilamônio  
 $C_{12}E_4$  – Tetraetileno glicol  
 $C_{12}E_5$  – Pentaetileno glicol  
 $r$  – posição  
 $r_{CM}$  – posição do centro de massa  
 $R_g$  – Raio de giração  
 $r_i$  – posição do segmento  $i$   
R.P.M – Rotações por minuto  
s - segundos  
SDS – Dodecil sulfato de sódio ou lauril sulfato de sódio

T – temperatura

TCSPC – Contagem de monofotão correlacionada  
temporalmente

$\tau_E$  – Tempo de decaimento do excímero

$\tau_0$  ou  $\tau_M$  – Tempo de decaimento do monómero

U - Energia

u. a. – Unidades arbitrárias

V – volume

$\nu$  – Frequência

1Py(3)1Py – 1,3-dipirenil propano

1Py(10)1Py – 3,10-dipirenil decano

# Resumo

Este trabalho centra-se no estudo fotofísico do poli(ácido acrílico), PAA, com dois diferentes pesos moleculares (2 kg/mol e 450 kg/mol) hidrofobicamente modificado, de modo aleatório, com razões variadas de pireno em vários solventes e meios: metanol, dioxano, misturas de dioxano:água, água (a diferentes valores de pH) e água:surfactante. O estudo foi conduzido recorrendo a técnicas de absorção e de fluorescência em estado estacionário e dinâmico (ns e ps). Como ferramentas adicionais na compreensão de tais sistemas fez-se igualmente uso da simulação computacional e dos dados de fluorescência de dois oligómeros ligando dois pirenos através de cadeias alquílicas de três [1Py(3)1Py] e dez [1Py(10)1Py] átomos de carbono.

Os resultados mostram que o tamanho da cadeia de PAA bem como o grau e lugar de marcação das sondas fluorescentes determinam fortemente o comportamento fotofísico destes compostos. Os estudos de modelação molecular permitiram interpretar estes diferentes comportamentos, nomeadamente indicando que a formação de excímero dos polímeros

modificados com pireno depende essencialmente de encontros a curta distância e que a síntese poderá ser importante na localização dos cromóforos. Por outro lado, a simulação permitiu obter informação que poderá ser importante também na interpretação de outros polímeros que não poli(ácidos acrílicos) modificados com pireno.

# Abstract

This work focuses on the photophysical study of poly (acrylic acid), PAA of two molecular weights (2 kg/mol and 450 kg/mol) and size, randomly hydrophobically modified with pyrene in different percentages and in different solvents and media: methanol, dioxane, mixtures of dioxane: water, water (at different pH values) and water: surfactant. These were followed by absorption techniques and fluorescence in steady state and dynamic (ns and ps). As additional tools in the understanding of such system it was also made use of computer simulations and fluorescence data of two oligomers linking two pyrenes by alkylic chain of three [1Py(3)1Py] and ten [1Py(10)1Py] atoms of carbon. The results show that the size of the PAA chain, the degree and location of tagging fluorescent probes strongly determine the photophysical behavior of these compounds. The molecular modeling studies allowed the interpretation of these different behaviors, namely that the excimer formation of polymers modified with pyrene studied here depends primarily on meeting short distance and that the synthesis may be

important in the localization of chromophores. Moreover, the simulation allowed to obtain information that could be important also in the interpretation of other polymers than poly (acrylic acid) modified with pyrene.

# Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Dr. João Sérgio Seixas de Melo pela orientação deste projecto e também pela simpatia e compreensão com que sempre me acompanhou.

Ao Dr. Alberto Canelas pela ajuda imprescindível tanto em Estatística como em Simulação.

À Dra. Rita Dias pelo acompanhamento constante na parte de simulação.

À Dra. Telma pela colaboração e partilha de conhecimentos.

Ao Dr. Pina pela sua ajuda e pronta disponibilidade em todas as dúvidas no campo da fotoquímica.

Aos restantes elementos do grupo de investigação pelo acolhimento e simpatia.

Por último, gostaria de agradecer aos meus amigos e familiares pelo apoio incondicional. E deixar um agradecimento especial ao Manuel por estar sempre presente.



# Capítulo 1:

## Introdução

Iremos, nesta secção, abordar aspectos gerais de relevância para esta dissertação. Aspectos mais específicos ou de carácter técnico mais acentuado, serão apresentadas nas secções respectivas.

### 1.1 Oligómeros

Oligómero significa *poucas partes* em grego, o que facilmente permite defini-lo. Um oligómero é uma molécula onde unidades químicas simples (monómeros) de um ou mais tipo se encontram repetidas em numero finito e pequeno. As propriedades físicas de um oligómero dependem do número de unidades que o constituem. [1]

Os oligómeros estudados aqui apenas diferem um do outro exactamente pelo número de unidades de carbono que separam os

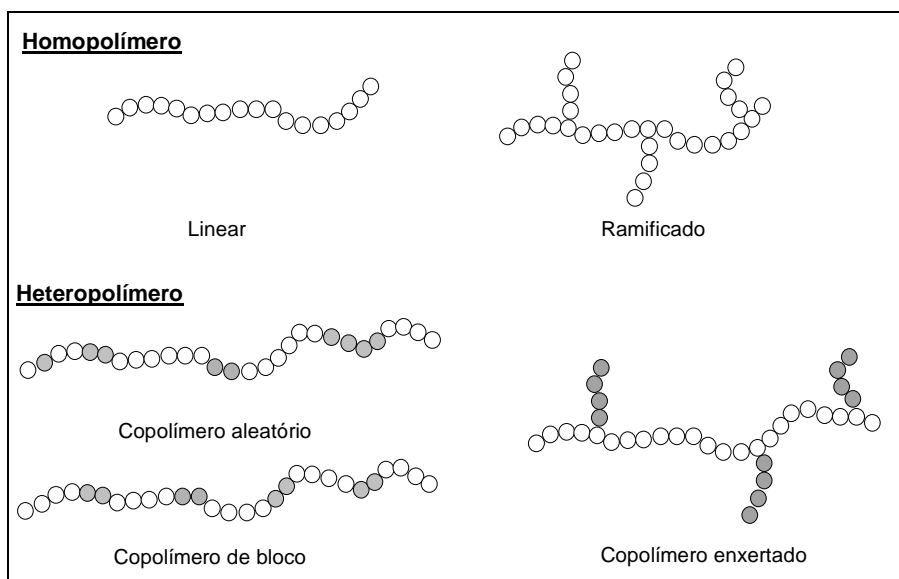
dois cromóforos de pireno. O 1Py(3)1Py (1,1'-dipirenilpropano) é um oligómero que possui um propano (três -CH<sub>2</sub>) enquanto que o 1Py(10)1Py (1,1'-dipirenildecano) possui um decano (dez dessas mesmas unidades) entre duas unidades de pireno; em ambos os compostos a ligação entre a cadeia alquílica e o pireno faz-se na posição 1 deste último. Quando o número destas unidades básicas ultrapassa um dado valor a molécula passa a ser considerada como um polímero. Mais do que o número de unidades monoméricas constituintes do polímero, importa também realçar que num polímero existe uma distribuição de pesos moleculares e a maior ou menor amplitude desta variação é traduzida pela sua polidispersão.

Este valor é definido pela variação das propriedades da própria molécula. Assim, se com o aumento do número de unidades na molécula não se verificarem alterações significativas nas suas propriedades então estamos perante um polímero. Alguma literatura define um polímero como sendo uma molécula constituída por um número definido de monómeros. No entanto, esse conceito de polímero é erróneo uma vez que esse valor depende das características dos monómeros. Uma descrição mais alargada será feita no item seguinte.

## 1.2 Polímeros

Como referido anteriormente, um polímero é uma macromolécula constituída pela repetição de pequenas unidades estruturais (monómeros) tipicamente ligadas covalentemente umas às outras.

Os polímeros podem ser classificados de acordo com a sua estrutura, constituição e propriedades mecânicas entre outras. Pela constituição, os polímeros podem ser divididos em homopolímeros e heteropolímeros. O primeiro é constituído pela repetição, consecutiva, do mesmo monómero (como é o caso do poliestireno cujo monómero é o estireno) enquanto o segundo provêm de vários tipos de monómeros. Estes heteropolímeros são também designados de copolímeros. [2] Quanto à estrutura, podemos diferenciar diversos tipos como esquematizado na Figura 1.1.

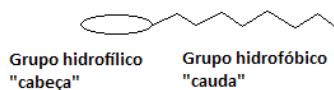


**Figura 1.1:** Exemplos de estruturas de homopolímeros e heteropolímeros.

Os polímeros aqui estudados enquadram-se nos copolímeros enxertados uma vez que são polímeros aleatoriamente enxertados envolvendo, pois, dois tipos de monómeros.

## 1.3 Surfactantes

Os tensoactivos (também conhecidos por surfactantes) são amplamente utilizados no quotidiano em óleos para automóveis, na prospecção de petróleo, em fármacos, em produtos domésticos tais como champôs, suavizantes, condicionadores, detergentes e cosméticos, leite e manteiga, etc.



**Figura 1.2:** Representação esquemática de uma molécula de surfactante.

Os tensoactivos são também frequentemente empregados para modificar o meio reaccional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade da reacção.

Os problemas iniciais relacionados com o uso de tensoactivos nos mais diferentes produtos estavam relacionados com o emprego de compostos não biodegradáveis, os quais

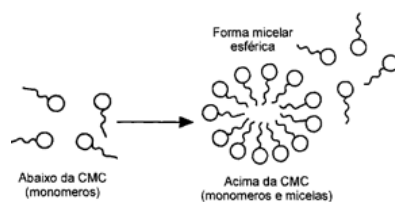
proporcionavam sérios problemas de contaminação ao meio ambiente. Para solucionar estes inconvenientes, novos tensoactivos biodegradáveis denominados "produtos verdes", têm vindo a ser desenvolvidos.

Um tensoactivo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia hidrocarbonada variando de 8 a 18 átomos (normalmente linear) e onde X é a cabeça, um grupo polar (ou iónico). Dependendo de X, os tensoactivos podem ser classificados de acordo com a sua cadeia liofílica podendo esta ser não-iónica, iónica (catiónica ou aniónica) e zwitteriónica.

As moléculas de surfactante associam-se de forma espontânea em solução aquosa a partir de certa concentração (cmc) formando micelas. As micelas são grandes agregados moleculares que possuem duas regiões estruturais distintas: a liofílica e a liofóbica (hidrofílica e hidrofóbica no caso do solvente ser a água). A existência de uma parte hidrofílica e hidrofóbica confere a estas moléculas um carácter anfifílico, o qual é responsável pelas suas características peculiares em solução. Nestas condições e devido à baixa solubilidade do seu grupo hidrofóbico em água, as moléculas de tensoactivo tendem a localizar-se na interface ar-água. Desta forma, obtém-se uma redução acentuada de tensão

superficial, na medida em que algumas moléculas de água são substituídas por moléculas de surfactante. Quando a concentração atinge a cmc, passa a existir um equilíbrio dinâmico entre monómeros e micelas (Figura 1.3), em que as cadeias hidrocarbonadas se encontram no interior do agregado e os grupos polares orientam-se de forma a ficarem em contacto com a água. As micelas possuem tipicamente, um diâmetro de 3 a 6 nm, correspondendo a um agregado com 30 a 200 monómeros. A cmc depende da estrutura do tensioactivo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iónica, contra-íões, temperatura, etc.). As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reprodutíveis mas são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensioactivo ficar abaixo da cmc. Para além da cmc, existem outras propriedades a ter em conta aquando da manipulação de surfactantes tais como o “kraft point” e o “cloud point”. O ponto kraft corresponde à temperatura a qual as três fases – cristalina, micelar, monomérica- existem em equilíbrio. O “cloud point” é a temperatura a qual o sal solúvel não é mais totalmente solúvel dando origem a uma solução turva com formação de precipitado.

[3]



**Figura 1.3:** Processo de formação de um agregado micelar (neste caso, trata-se de uma micela esférica normal)

O início do processo de formação dos agregados ocorre num intervalo pequeno de concentrações, e pode ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoactivo, como a tensão superficial, pressão osmótica, condutividade (só para tensoactivos iónicos) e de parâmetros fotofísicos do pireno associados à razão de dois dos seus modos vibrónicos ( $I_1/I_3$ ) e da razão entre a intensidade de fluorescência do seu excímero e do seu monómero. [3,4]

Assim, através de uma sonda fluorescente adequada, é possível determinar alguns parâmetros importantes do sistema como a  $cac$  dos sistemas polímero/surfactante e a  $cmc$  dos sistemas surfactante/surfactante, o  $N_{agg}$ , o microambiente da sonda [5,13],



dimensão, forma e tamanho dos agregados e distinção entre associações intra e intermoleculares. [14]

## 1.4 Interacção polímero - surfactante

A presença de polímero em solução facilita a associação de moléculas de surfactante. A concentração para qual este tipo de interacção surge denomina-se concentração de associação/agregação crítica (cac), sendo normalmente inferior à cmc por um factor de 10 a 1000. Este valor depende do polímero e do surfactante presente em solução.

O tipo de interacção polímero-surfactante varia dependendo do tipo de polímero em causa: se homopolímero, se polímero hidrofobicamente modificado. No caso do homopolímero, a associação segue o “modelo do colar de pérolas”. [3] Ou seja, as moléculas de surfactante formam pequenos agregados micelares esféricos ao longo da cadeia do polímero. Estes agregados possuem sensivelmente as mesmas dimensões que teriam se se tratasse do surfactante puro (na ausência de polímero).

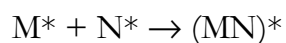
No caso dos polímeros hidrofobicamente modificados, os enxertos hidrofóbicos são zonas preferenciais de agregação, em

água, fortalecendo desta forma as interações estabelecidas. Assim, as moléculas de surfactante interactuam cooperativamente com os grupos hidrofóbicos dos polímeros. Esta interação provoca variações drásticas na viscosidade da solução relativamente aos polímeros hidrofobicamente modificados na ausência de surfactante ou na presença de surfactante mas em cuja concentração não permite tal interação. Este aumento de viscosidade é limitado, contudo, a um estreito intervalo de concentrações de surfactante. O aumento progressivo de concentração de surfactante provoca uma diminuição do número de cadeias hidrofóbicas do polímero por micela.

## **1.5 Excímeros e excíplexos**

A formação de excímero foi verificada pela primeira vez por Förster e Kasper, tendo sido detectada através de uma banda adicional sem resolução vibracional no espectro de emissão de fluorescência, para maiores comprimentos de onda relativamente à emissão do fluoróforo no estado excitado. A palavra excímero resulta da aglutinação de duas palavras “excited dimer” (dímero excitado) que significa que esta nova entidade é composta por

duas moléculas (ou átomos, uma vez que existem exemplos de excímeros obtidos a partir da “junção” de dois átomos, ex: Hg), resultante da excitação electrónica de uma das mesmas. E que de facto só existe no estado excitado daí o *excited* de “excited dimer”. Um excímero/excípexo resulta da colisão entre duas espécies, uma no estado fundamental (M) e outra no estado excitado (N\*) dando origem a um complexo estável no estado excitado (MN\*). O complexo forma-se por transferência de carga. Trata-se de um excímero quando os dois monómeros que lhe dão origem são do mesmo tipo, isto é, quando as espécies N e M são idênticas obtendo-se o produto MM\* Quando as espécies são distintas, o complexo denomina-se excípexo. [15-17]



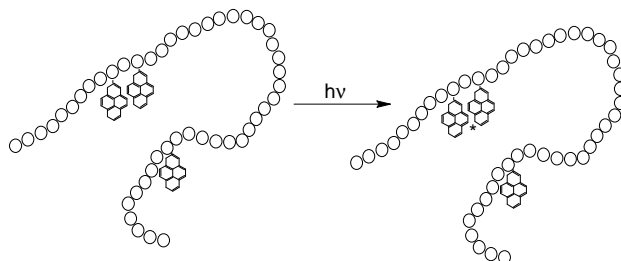
O excímero possui uma natureza apolar ao contrário do excípexo o que faz com que as interações de transferência no excímero não sejam tão pronunciadas como no excípexo.

Ambos os complexos são espécies meta-estáveis pois possuem características fluorescentes distintas das da molécula excitada que os originou ( $M^*$ ). Para que os excímeros se formem é necessário que dois monómeros colidam e que se encontrem a uma distância de 3 a 4 Å, adoptando uma geometria de tipo face-a-face, isto é, com as moléculas em planos paralelos, podendo ou não encontrar-se ligeiramente desfasadas – estrutura tipo sanduíche paralelo ou desalinhada. Esta estrutura permite uma maior sobreposição do sistema  $\pi$ , estabilizando o complexo formado.

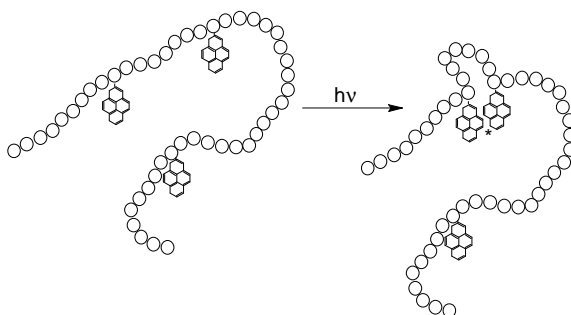
### **1.5.1 Excímeros dinâmicos e estáticos**

Dois tipos de excímeros vão ser discutidos neste trabalho, excímero no estado fundamental (excímero estático), ou dímero, e excímero dinâmico. Como referido anteriormente, um excímero resulta da colisão de duas espécies do mesmo tipo uma no estado fundamental e outra no estado excitado, sendo o complexo formado por transferência de carga. Este processo diz-se ser então difusional. Os excímeros estáticos mais conhecidos por dímeros pré-formados (ou dímeros no estado fundamental) são apenas resultado da proximidade de duas unidades – dímero (de pireno

neste caso) no estado fundamental que posteriormente são excitadas.



**Figura 1.4:** Figura ilustrativa do processo de formação de dímeros pré-formados.

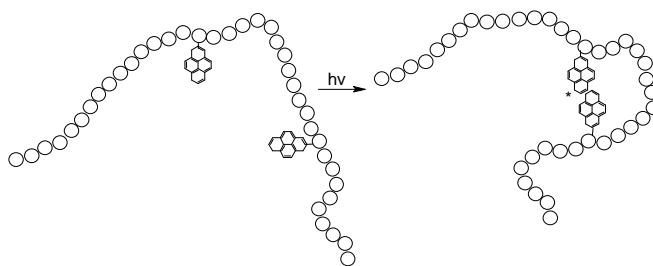


**Figura 1.5:** Figura ilustrativa do processo de formação de excímero dinâmico.

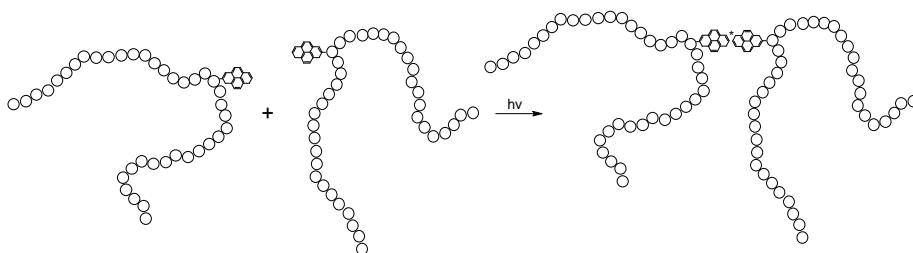
A presença de dímeros pré-formados pode ser detectada a partir dos espectros de absorção, emissão e excitação. Embora nem sempre muito visível, nos espectros de absorção pode verificar-se um desvio para o vermelho (isto é, para maiores comprimentos de onda) assim como o alargamento das bandas e uma diminuição dos coeficientes de extinção molar. As formas dos espectros de excitação colhidos na zona do monómero (375 nm) e na zona do excímero (520 nm) também informam quanto à presença de dímeros pré-formados. Um desvio dos máximos e/ou alargamento das bandas do espectro de excitação colhido na zona do excímero em relação ao colhido na zona do monómero denunciam tal presença. Também as razões entre as intensidades das bandas e o diagrama de energia potencial servem para esse efeito. Os excímeros dinâmicos serão discutidos com mais pormenor na secção seguinte.

## 1.5.2 Excímeros intramoleculares e intermoleculares

O que distingue um excímero intramolecular de um intermolecular (Figura 1.6 e 1.7) é o tipo de interação que leva a formação de excímero e que conseqüentemente irá afectar alguns parâmetros. Um dos parâmetros que é influenciado é a ordem de grandeza de intensidades de fluorescência que é maior no caso de haver interação intermolecular uma vez que quando se tem excímero intermolecular também é possível haver formação de excímero intramolecular sendo assim a intensidade de fluorescência resultado de dois tipos de contribuições.



**Figura 1.6:** Figura ilustrativa do processo de formação de excímero intramolecular.



**Figura 1.7:** Figura ilustrativa de processo de formação de excímero intermolecular.

Como se pode ver pela Figura 1.6, a formação de um excímero intramolecular resulta, como atrás dito, da interacção entre dois monómeros: um no estado fundamental e outro no estado excitado mas no seio de uma mesma molécula. Quando se trata de excímero intermolecular, como o próprio nome o indica, a interacção resulta entre duas (ou mais) cadeias poliméricas. Excímeros intermoleculares só se obtêm quando a concentração é bastante elevada ( $1 \times 10^{-2}$ - $1 \times 10^{-3}$  M) sendo que se prepararmos soluções cuja absorvância a 335 nm se encontra entre 0.1 e 0.2 (isto é, com concentração aproximada é de  $1 \times 10^{-6}$  M) então, à partida, teremos apenas excímeros intramoleculares.

Sabe-se também que se a constante de velocidade de formação de excímero ( $k_a$ ) depender da concentração do monómero então



estamos perante um processo intermolecular ( $k_a[M]$ ) e, no caso oposto, o processo diz ser intramolecular.

## 1.6 Pireno

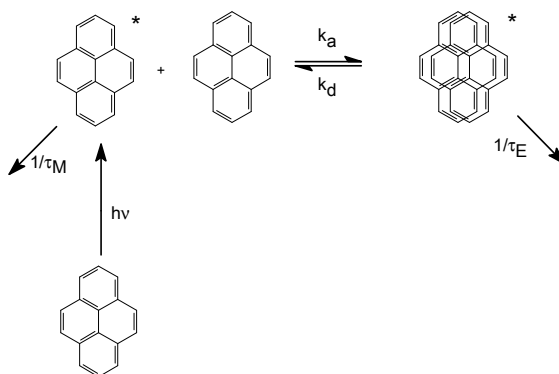
O pireno é um hidrocarboneto poliaromático apolar com baixa solubilidade em água ( $6 \times 10^{-7}$  M) e é, sem dúvida, a sonda mais divulgada e utilizada devido às suas características particulares.

O pireno como cromóforo isolado apresenta espectros de emissão e absorção intensos e bem resolvidos. Para concentrações iguais ou inferiores a  $1 \times 10^{-5}$  M, o espectro de emissão consiste numa única banda, vibracionalmente resolvida, correspondente à emissão do monómero, com um máximo a aproximadamente 375 nm. Para concentrações superiores, o espectro de emissão de fluorescência sofre alterações, isto é, a banda do monómero torna-se menos intensa e aparece outra banda para maiores comprimentos de onda sem resolução vibracional (a aproximadamente 470 nm), que corresponde à banda de emissão do excímero.

Outras características que o tornam numa sonda fluorescente tão atractiva são a sensibilidade à micropolaridade e microviscosidade

do microambiente onde se encontra. A microviscosidade do meio está relacionada com a razão  $I_E/I_M$ . E, sendo o processo de formação de excímeros controlado por difusão, um aumento na razão  $I_E/I_M$  implica uma diminuição da viscosidade do meio onde a sonda se encontra.

As características do pireno em solução podem ser expressas através do Esquema 1.1.



**Esquema 1.1:** Esquema cinético.

### 1.6.1 Micropolaridade

Na maioria dos hidrocarbonetos aromáticos com um grau elevado de simetria, isto é, pertencentes ao grupo pontual  $D_{2h}$ , a absorção

entre os níveis  $S_0$  e  $S_1$  é proibida por simetria possuindo assim um baixo coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ). Desta forma, os modos vibrónicos correspondentes às transições  $S_1 \rightarrow S_0$  evidenciam o efeito de Ham. <sup>[18]</sup> O efeito de Ham foi primeiramente observado para o benzeno, consistindo na variação da intensidade dos modos vibrónicos devido à variação da natureza do solvente. O aumento da polaridade do solvente reflecte-se no aumento da intensidade de fluorescência das bandas correspondentes a transições proibidas.<sup>[19]</sup> O espectro de emissão do monómero de pireno é constituído por cinco modos vibrónicos dominantes. O pico denominado  $I_3$  corresponde à transição  $S_1 \rightarrow S_0$ , sendo  $S_1$  e  $S_0$ , o primeiro estado singleto excitado e o estado fundamental. Este pico corresponde a uma transição fortemente permitida por simetria e como tal, a sua intensidade mantém-se praticamente inalterada com a variação da polaridade do meio. As restantes bandas correspondem a transições electrónicas proibidas e, como tal, evidenciam alterações na sua intensidade de emissão com a polaridade do meio. No entanto, o pico  $I_1$  é o que demonstra uma variação mais significativa. Este corresponde a transição  $S_1 \rightarrow S_0$  proibida por simetria, pelo que o aumento da polaridade do meio provoca a

distorção da nuvem electrónica  $\pi$ . Estabeleceu-se então, uma escala de polaridade baseada na razão de intensidades entre os picos I e III,  $I_1$  e  $I_3$ , respectivamente. No entanto, a perda de dependência da intensidade dos modos vibrónicos do espectro de emissão do pireno com a polaridade do meio pode ocorrer através da inserção de um grupo substituinte. Isso deve-se à alteração da natureza do estado excitado ( $\pi, \pi^*$ ).

Dos estudos realizados com o pireno em diferentes solventes, concluiu-se que a sensibilidade à polaridade do meio é devida, não só ao acoplamento vibrónico entre os estados  $S_1$  e  $S_2$ , mas igualmente ao momento dipolar e constante dieléctrica do solvente.

## **1.6.2 Aplicações como sonda fluorescente**

As sondas são moléculas que exibem características espectroscópicas que dependem das propriedades do meio. Assim, o aparecimento de novas bandas espectrais, o deslocamento do comprimento de onda de absorção e/ou de emissão e as mudanças na intensidade de fluorescência fornecem uma indicação do ambiente sentido pela sonda.

Do ponto de vista fotoquímico as sondas luminescentes incluem sondas fosforescentes e sondas fluorescentes. No entanto, a maioria dos estudos recorrem às últimas. Existem dois tipos de sondas: a sonda extrínseca e intrínseca. Uma sonda extrínseca é aquela que é adicionada ao sistema que se pretende estudar. Já a sonda intrínseca faz parte integrante do sistema em estudo, como o próprio nome sugere. [12,20]

Para que uma sonda seja considerada boa é necessário que possua algumas características particulares. É então necessário que haja baixa sobreposição entre os espectros de emissão e de absorção para se evitarem fenómenos de auto-absorção. [21] Para além disso, e como já fora referido anteriormente, o seu espectro deve conter alguma característica que seja dependente da polaridade do solvente. [22] Esta deve induzir variações na intensidade relativa das bandas de emissão, no comprimento de onda máximo de fluorescência ou no rendimento quântico de fluorescência. Uma boa sonda tem longos tempos de vida no estado singleto, forma excímeros ou excíplexos com bandas do monómero e excímero bem separadas. [21-23]

Para além das sondas aqui estudadas e dos estudos referidos muitas são as aplicações das sondas moleculares de pireno em

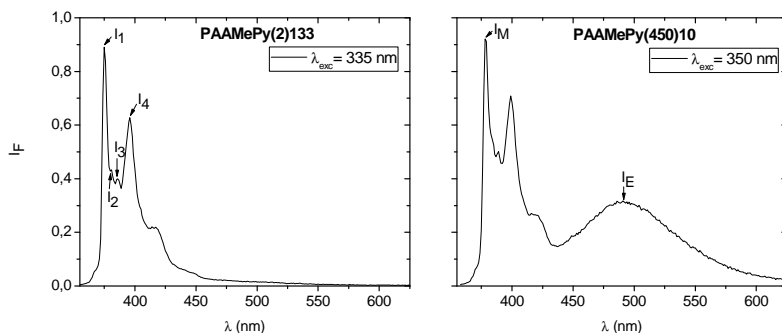
estudos relacionados com ácidos nucleicos, proteínas, membranas celulares e iões. A sua principal aplicação é a de detectar e medir a concentração destas moléculas. Para além disso, um grande número de sondas moleculares têm sido usadas para a determinação experimental da polaridade dos solventes. [24-25]

## 1.7 Parâmetros determinados

Os parâmetros usados na caracterização dos sistemas em estudo foram  $\Delta\lambda_1$ ,  $\Delta\lambda_2$ ,  $I_E/I_M$ ,  $I_1/I_3$ ,  $P_A$ ,  $P_E$ ,  $P_M$  e os parâmetros cinéticos.

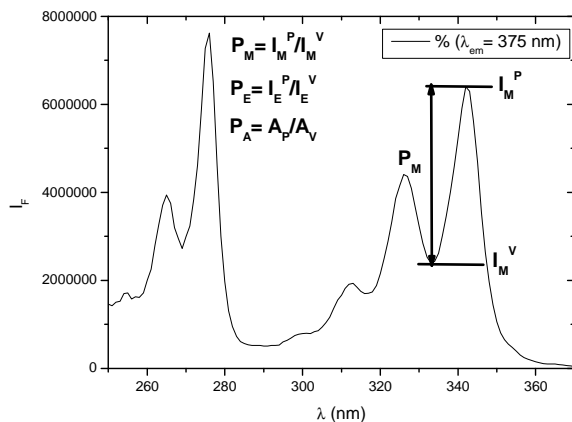
A razão  $I_E/I_M$  é a razão entre a intensidade fluorescência do excímero (com emissão próxima de 480 nm) e a do monómero (com emissão próxima de 370 nm), ver Figura 1.8.

O parâmetro  $I_1/I_3$  consiste na razão entre a intensidade de fluorescência do primeiro pico correspondente à transição (0,0) e a intensidade de fluorescência do terceiro pico que corresponde à transição (0,2), ver Figura 1.8.



**Figura 1.8:** Espectros de emissão de PAAMePy, identificação das respectivas bandas. Os espectros foram escolhidos de forma a possibilitar uma melhor visualização das bandas.

A quantidade  $P_A$  é determinada a partir do quociente entre o máximo de absorção e o vale mais próximo, ver Figura 1.9. Isto é, consiste na razão entre o valor de absorção máxima ( $A_P$ ) e o valor de absorção no vale ( $A_V$ ), correspondentes à transição  $S_0 \rightarrow S_1$ .  $\Delta\lambda_1$  é dado pela diferença entre os comprimentos de onda correspondentes aos máximos de absorção de transição  $S_0 \rightarrow S_1$ , do composto que forma excímero em relação ao parente.

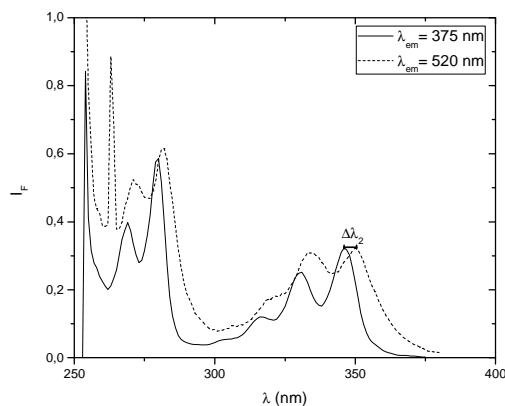


**Figura 1.9:** Espectro de excitação de PAAMcPy com  $\lambda_{exc} = 375$  nm, determinação de  $P_A$ ,  $P_E$  e  $P_M$ .

Os parâmetros  $P_E$  e  $P_M$  são determinados da mesma maneira que  $P_A$  só que  $P_E$  é retirado do espectro de excitação com  $\lambda_{em} = 520$  nm e  $P_M$  do espectro de excitação com  $\lambda_{em} = 375$  nm, ver Figura 1.9. Ou seja,  $P_M$  é dado pela razão entre as intensidades máxima e do vale, correspondente à transição (0,0) do espectro de excitação colhido no máximo de emissão do monómero ( $\lambda_{em} = 375$  nm) e  $P_E$  corresponde à razão entre as intensidades do máximo e do vale, correspondentes à transição (0,0) do espectro de excitação colhido no máximo de emissão de excímero ( $\lambda_{em} = 520$  nm). O valor de  $\Delta\lambda_2$  é obtido fazendo a diferença entre os comprimentos



de onda de intensidade máxima do espectro de excitação colhido na zona do excímero e do monómero, ver Figura 1.10.



**Figura 1.10:** Espectros de excitação de PAAMePy(2), ilustração da determinação de  $\Delta\lambda_2$ .

A diferença  $\Delta\lambda_1$  é determinada da mesma forma que  $\Delta\lambda_2$  mas a partir do espectro de absorção do composto pretendido e do composto parente. Os valores de  $P_A$  e  $P_M-P_E$  são relevantes sobretudo para identificar a existência de dímeros pré-formados.

# Capítulo 2:

## Polímeros, métodos e preparação de amostras

### 2.1 Reagentes e solventes

Nesta secção, far-se-á uma descrição rápida dos reagentes e solventes usados na execução da parte experimental deste projecto. Para se proceder à lavagem de material usou-se acetona 99.5 % adquirido à José Manuel Gomes dos Santos, Lda<sup>®</sup>; diclorometano adquirido à Aldrich<sup>®</sup>, ácido nítrico 65 % adquirido à Pronalab<sup>®</sup> e água.

Os solventes seguintes - dioxano 99.5 % adquirido LiChrosolv<sup>®</sup> (MERCK), metanol 99.9 % adquirido à A.C.S. Spectrophotometric Grade<sup>®</sup> (Sigma-Aldrich) – usados na preparação de várias soluções foram purificados com a ajuda de

vários reagentes dos quais sódio 99 % adquirido à Aldrich® para remover a água do solvente, sulfato de ferro II adquirido à Riedel-de Haën A.G.®, pentóxido de sódio, ácido bórico adquirido à Panreac e hidróxido de potássio.

Para a preparação de soluções aquosas utilizou-se água millipore.

Para se estudar a interação polímero – surfactante, usaram-se vários tipos de surfactantes: C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> adquirido à SIGMA (SIGMA-ALDRICH), C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 98.0 % adquirido à BioChemika®, CTAB adquirido à Fluka® e SDS 96.0 % adquirido à Fluka®.

No sentido de se prepararem soluções com diversos valores de pH usaram-se soluções concentradas de base e ácido. Para essa tarefa, foram usados hidróxido de sódio adquirido à Pronalab® e ácido clorídrico 37 % adquirido à Panreac Química Sau® (o ácido clorídrico também foi usado em procedimentos de purificação).

O Poli(ácido acrílico) com  $M_r = 2\ 000\ \text{g mol}^{-1}$  e  $M_r = 450\ 000\ \text{g mol}^{-1}$  usado na síntese foi adquirido à Aldrich.

Para se proceder à calibração do medidor de pH, fez-se uso de dois tampões, um a pH= 4 e a outro pH= 7.

O estudo de oligómeros foi feito a partir de 1Py(3)1Py adquirido à Invitrogen (Molecular Probes) e 1Py(10)1Py adquirido à Invitrogen (Molecular Probes) usados como adquiridos e um dos

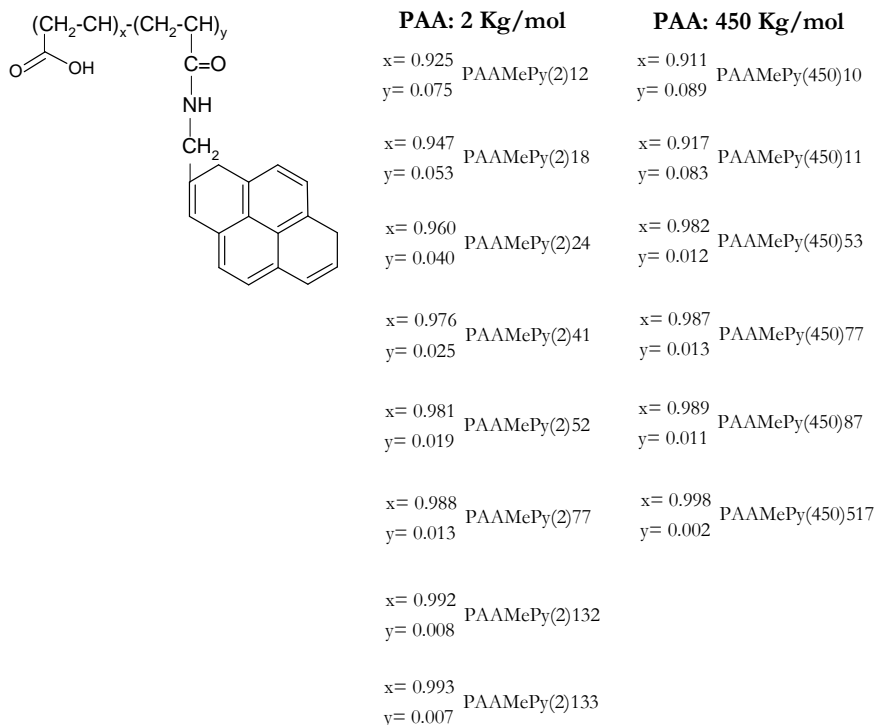
solventes usados no estudo de BPP foi o n-heptano usado como adquirido. Fez-se também uso de azoto, gasoso e líquido (77K).

## 2.2 Polímeros

Descrevem-se a seguir, de acordo com o seu acrónimo, os polímeros objecto do presente estudo: PAAMePy(2)12, PAAMePy(2)18, PAAMePy(2)24, PAAMePy(2)41, PAAMePy(2)52, PAAMePy(2)77, PAAMePy(2)132, PAAMePy(2)133, PAAMePy(450)10, PAAMePAAMePy(450)11, PAAMePy(450)53, PAAMePy(450)77, PAAMePy(450)87 e PAAMePy(450)517.

Esta abreviatura resulta de serem poliácidos acrílicos (PAA) substituídos com metilpireno (MePy), sendo que o número entre parêntesis, nesta nomenclatura, correspondente ao peso molecular do polímero:  $M_n = 2$  kg/mol, PAAMePy(2) e com  $M_n = 450$  kg/mol, PAAMePy(450); o nº final dá-nos a razão entre o nº de unidades de ácido acrílico não-marcadas vs. marcadas com pireno. Por exemplo no caso do PAAMePy(2)12, temos 12 unidades

monoméricas de poli(ácido acrílico) por uma monomérica de poli(ácido acrílico) marcada com cromóforo de pireno (ver Equações 2.1 a 2.8).



**Esquema 2.1:** Composições relativas (PAA vs. unidades monoméricas de pireno) dos polímeros usados e os seus acrónimos correspondentes.

## 2.2.1 Síntese

Para a síntese os vários reagentes e compostos necessários foram usados como adquiridos das diversas empresas laboratoriais.

O cloridrato de 1-pirenilmetilamina foi neutralizado por tratamento com 1 M de carbonato de potássio, seguida da adição de diclorometano. Após 2 h, a camada orgânica foi extraída e seca sobre sulfato de sódio. O solvente foi removido num evaporador rotativo, originando um sólido amarelo.

**PAAMePy(2)77.** Uma mistura de PAA (1.0 g) com  $M_r = 2000 \text{ g mol}^{-1}$  e 1-metilpirrolidona (50 mL) foi aquecido durante 2h a mais de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e submetido a agitação em atmosfera inerte. A solução de cloridrato de 1-pirenilmetilamina (0.096 g, 0.417 mmol) em 1-metilpirrolidona (5 mL) foi adicionada rapidamente, seguida da adição de trietilamina (65 L, 0,47 mmol) acabada de destilar e da solução de 1,3-diciclohexilcarbodiimida (0.095 g, 0.459 mmol) em 1-metilpirrolidona (5 mL). A reacção desta mistura foi protegida da luz com papel de alumínio e foi refluxada a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h sob atmosfera inerte. Após arrefecimento, a solução foi neutralizada com uma solução aquosa concentrada de hidróxido

de sódio, até que o polímero modificado tenha precipitado todo sob a forma de um sólido amarelo. O sólido foi filtrado por sucção e lavado três vezes com 1-metilpirolidona (20 mL) (previamente aquecido a 60 °C) e três vezes com metanol (20 mL). O sólido foi então dissolvido em 4 mL de água desionizada e adicionaram-se 40 mL de metanol. Após o seu armazenamento no frigorífico durante uma noite o precipitado resultado foi decantado e seco sob pressão reduzida. A mistura remanescente foi deixada para precipitar e o último procedimento repetido mais uma vez. Uma solução aquosa do polímero purificado passou através da coluna de troca catiónica para convertê-lo na sua forma ácida. A solução foi então liofilizada e a água foi removida por sublimação. [26]

**PAAMePy(2)52, PAAMePy(2)77, PAAMePy(450)53 e PAAMePy(450)87.** O procedimento anteriormente descrito foi repetido para a síntese dos restantes polímeros variando apenas no peso molecular de PAA (quando feito para cadeias curtas e longas), nas massas de cloridrato de 1-pirenilmetilamina, trietilamina e 1,3-diciclohexilcarbodiimida. Todas as lavagens e precipitações de PAAMePy(450)53 foram feitas em etanol.

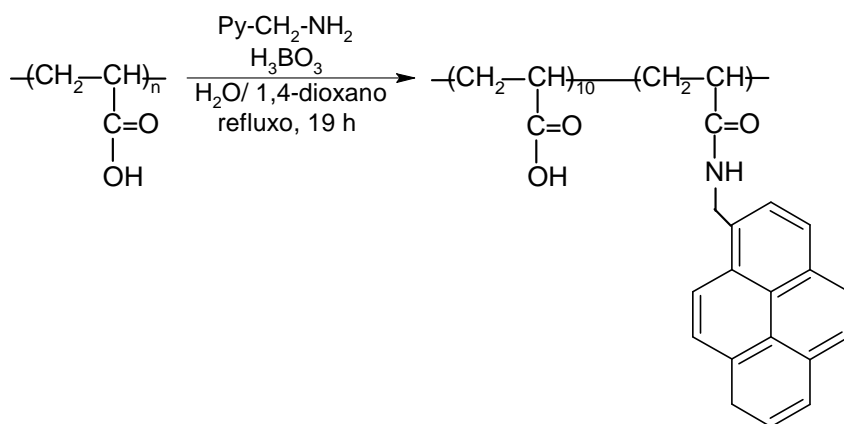
Quanto ao PAAMePy(450)87, após a lavagem com 1-metilpirolidona e metanol, o sólido foi dissolvido em água devido à sua elevada viscosidade. Duas precipitações foram feitas, a última em etanol.

**PAAMePy(450)517.** PAA (1.0 g) com  $M_r = 450\ 000\ \text{g mol}^{-1}$  foi dissolvido em água destilada (10 mL) num balão de fundo redondo e 1,4-dioxano (75 mL) foi adicionado com agitação. Ácido bórico (0.01 g, 0.16 mmol) e 1-pirenilmetilamina (0.010 g, 0.043 mmol) foram adicionados e a reacção foi levada a cabo sob refluxo durante 19 h. A solução amarela resultante foi concentrada sob pressão reduzida e o produto precipitado com diclorometano. Após a remoção do solvente por decantação, o produto foi precipitado duas vezes com dimetilformamida/ diclorometano, dando origem a um sólido amarelo escuro que foi seco no vácuo a 90 °C durante 2 h. Finalmente, o sólido foi moído em pó e lavado várias vezes com diclorometano.

**PAAMePy(2)12,      PAAMePy(2)18,      PAAMePy(2)24,**  
**PAAMePy(2)41,      PAAMePy(2)132,      PAAMePy(2)133,**



**PAAMePy(450)10, PAAMePy(450)11 e PAAMePy(450)77.** O procedimento anteriormente descrito foi repetido para a síntese dos restantes polímeros variando apenas no peso molecular de PAA (quando feito para cadeias curtas e longas), na massa de  $H_3BO_3$  e de 1-pirenilmetilamina e no tempo de refluxo. O método usado para tornar os PAA comerciais funcionais com os grupos pyrenilos foi adaptado do procedimento catalisado por ácido bórico descrito por Tang por formação da ligação amida dos ácidos carboxílicos e aminas (Esquema 2.2).<sup>[27]</sup>



**Esquema 2.2:** Preparação do poli(ácido acrílico) marcado designado de PAAMePy(450)517.

## 2.2.2 Determinação dos graus de marcação

Os graus de marcação dos polímeros de pireno foram determinados por espectroscopia de ultravioleta por comparação com o parente 1-pirenilmetilamina ( $\epsilon = 37\,070 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $\lambda = 340 \text{ nm}$  em metanol) através da relação dada pela lei de Beer-Lambert,

$$A = \epsilon cl \quad 2.1$$

Prepararam-se então várias soluções do polímero ( $n=3$ ), retirou-se a absorvância máxima e retirou-se a concentração de pireno para cada solução do polímero através de

$$C = \frac{A}{\epsilon l} \quad 2.2$$

De seguida, entrando com o volume de cada solução, determinou-se o respectivo número de moles,

$$n = CV$$

2.3

Então, determinou-se o número de moles de monómero sem pireno (isto é,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) por grama de polímero, que designaremos por A e o correspondente ao monómero com pireno ( $\text{CH}_3\text{COOHNPY}$ ) que designaremos por B. Temos assim,

$$n_B = \frac{n_{py}}{m_{polimero}} = \frac{n}{m_{pesada}} \quad 2.4$$

$$m_B = \frac{n_B}{M(\text{CH}_3\text{COOHNPY})} \quad 2.5$$

$$m_A = 1 - m_B \quad 2.6$$

$$n_A = \frac{m_A}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad 2.7$$

Em que  $m_A$  e  $m_B$  são as massas desses monómeros, também por grama de polímero. Através destas quantidades obteve-se, finalmente, o grau de marcação,

$$x = \frac{n_A}{n_B} \quad 2.8$$

Assim, observa-se que quanto maior o valor de  $x$ , menor é o número de pirenos na cadeia polimérica.

O número de unidades de A ( $N_A$ ) é dado pela razão descrita em

$$N_A = \frac{M(CH_3COOH)}{M(PAA)} \quad 2.9$$

enquanto o número médio de pirenos por cadeia ( $N_{py}$ ), a utilizar em capítulos seguintes, surge como

$$N_{py} = \frac{N_A}{x} \quad 2.10$$

## 2.3 Instrumentação

De seguida, apresenta-se uma lista do equipamento utilizado na realização deste projecto:

- Células de quartzo,
- Células de quartzo com extensões de vidro especialmente concebidas para proceder a um desarejamento eficiente,
- Espectrofluorímetro Jobin Yvon-Spex-Fluorolog 3-2.2,
- Espectrofotómetro Shimadzu UV-2100,
- Filtros de cromatografia com poros de 0,2  $\mu\text{m}$  e filtros de diâmetro de 13 mm,
- Medidor de pH microphCrisom 2000,
- ns-TCSPC, [28,29]
- ps-TCSPC,
- Placa de aquecimento,
- Seringas para filtração,
- Sistema apropriado para aquecer as soluções no ns-TCSPC,
- Sistema de purificação Millipore Mill-RO4,
- SONOREX.

## 2.4 Preparação de soluções

Para as experiências de fluorescência de estado estacionário, as soluções preparadas dos polímeros anteriormente referidos foram mantidas a temperatura salvo exceções em que a solubilização era difícil. Nestas ocasiões, a solução foi aquecida a uma temperatura inferior ao ponto de ebulição do solvente e nunca superior a 50 °C; por outro lado também era submetida a uma certa agitação com o auxílio do SONOREX ou de magnete (com R.P.M. máximo). No entanto, para evitar qualquer possibilidade de degradação do polímero, a agitação com a ajuda do SONOREX foi cessada e nenhum dos resultados aqui apresentados foram provenientes de soluções cuja agitação tenha sido providenciada por tal equipamento. Para além disso, estas soluções em água (e mesmo em outros solventes) foram guardadas no período de tempo mínimo essencial para a realização da experiência em questão uma vez que sendo o pireno quase insolúvel em água, poderiam precipitar. Sempre que possível era então preparada uma nova solução para garantir o bom estado da mesma. Todas as soluções foram preparadas de forma a que a absorvância a 335 nm se encontrasse entre os 0.1 e 0.2 para prevenir interacções intermoleculares. Todas as soluções foram

sujeitas a um desarejamento prévio com borbulhamento com azoto entre 15 minutos a 1 hora de maneira a que o oxigénio, responsável pela supressão de excímero, seja removido. No estudo dos polímeros com o aumento da concentração de surfactante, verificou-se que no desarejamento da solução de polímero com surfactante existia formação de elevada quantidade de espuma, tendo-se por isso optado por efectuar os estudos sem desarejamento. Quanto à preparação de soluções em água, esta teve várias abordagens até se ter chegado à, considerada, mais apropriada para cada um dos polímeros. Em primeiro lugar, era preparado uma solução-mãe concentrada e a partir da mesma eram preparadas várias soluções a diferentes valores de pH. Estas soluções eram preparadas na véspera e desarejadas no momento da análise. Esta abordagem não permitiu obter com rigor (e de forma reprodutível) o comportamento dos polímeros estudados. Um desarejamento desigual, uma medição errada de volume, a variação do pH ou precipitação (com o tempo) podem ter sido factores que não permitiram resultados reprodutíveis. A abordagem seguinte passou primeiro por deixar de desarejar as soluções e só depois por preparar as soluções no dia da análise. No entanto, mesmo com esse procedimento não se obtinham

resultados muito fiáveis e reproduzíveis. De tal forma, que se adoptou a preparação de uma solução apenas com absorvância aproximadamente 0.1 onde se iria, posteriormente, fazer variar o pH. Esta abordagem teve bastante sucesso para polímeros pequenos com baixo grau de marcação tal como PAAMePy(2)133 e PAAMePy(2)132. No entanto, constituía um processo moroso, não resultando para todos os polímeros. A abordagem seguinte consistiu então na filtração das soluções, desta forma, mesmo que a solução em água não estivesse completamente solubilizada, todo o filtrado teria que estar. No entanto, o problema do estudo de uma solução em tempo útil e com pH bem determinado é, normalmente, muito moroso. Sobretudo na faixa do pH neutro, a medição do mesmo revelou-se difícil. Desta forma, adicionou-se o tampão universal [ver Apêndice H] e filtrou-se. Assim, conseguiram-se bons resultados para todos os polímeros de cadeia curta. No entanto, para os polímeros de cadeia longa, com o mesmo procedimento, o processo não parecia conduzir a resultados reproduzíveis. Tudo parecia indicar que esses, apesar de maiores, eram mais marcados e conseqüentemente mais hidrofóbicos e menos solúveis em água. Por muito tempo que se deixasse sob agitação e aquecimento constantes, o polímero



precipitava (seguido igualmente por observação de um abaixamento do valor da absorvância). Como tal, decidiu-se preparar uma solução-mãe em metanol concentrada o suficiente para que fosse apenas necessário uma adição máxima de 40  $\mu\text{L}$  da solução-mãe para a solução pretendida ter absorvância a 335 nm aproximadamente 0.1. Para além dessa preparação em metanol, adicionou-se igualmente o tampão e também foi filtrada. Em todos os casos, a solução-mãe foi usada no dia da análise e nunca guardada para a repetição do procedimento, pois parecia degradar-se com o tempo. Para o estudo em fluorescência de estado dinâmico, preocupações adicionais têm de ser tidas em conta. Deve-se considerar a possibilidade de precipitação durante a experiência uma vez que o tempo de aquisição poderia ser longo. Desta forma, sempre que possível foram feitos os espectros (de absorção) antes e depois do decaimento para se verificar da existência (ou não) de alterações nos sistemas.

## **2.5 Purificação de solventes**

### **2.5.1 Água**

A água utilizada na preparação de soluções aquosas foi purificada através de Millipore Mill-RO4.

### **2.5.2 Dioxano**

Para purificar o dioxano, adicionou-se sulfato de ferro e deixou-se reagir durante 48 horas. Passados os dois dias, adicionou-se 100 mL de água e 14 mL de ácido clorídrico por litro de dioxano. Depois deixou-se em refluxo num ambiente de azoto durante um período de 8 a 12 horas. De seguida e no sentido de neutralizar o sulfato de ferro, adicionou-se hidróxido de potássio até se atingir a saturação, o que resultou numa separação de fases (uma sólida de cor escura e uma líquida incolor). Procedeu-se então à filtração da componente líquida efectuando-se o refluxo em fio de sódio durante algumas horas. Por fim, efectuou-se a destilação fraccionada e recolheu-se o destilado. [30]

### 2.5.3 Metanol

Para purificar este solvente, deixou-se em refluxo com pentóxido de sódio durante 1 a 2 horas. De seguida, efectuou-se a destilação fraccionada recolhendo-se o destilado. [30]

## 2.6 Procedimento experimental

As soluções preparadas foram analisadas primeiramente através de espectros de absorção de 200 a 400 nm com velocidade de varrimento rápida e intervalos de dados de 0.2 nm. Quando necessário, isto é, quando o espectro apresentava muito ruído e/ou muito baixa absorvância, repetiu-se o procedimento com um varrimento mais lento. Depois de realizados os espectros de absorção, foram traçados os espectros de emissão (e de excitação); para os primeiros as amostras foram excitadas com  $\lambda_{exc} = 315$  nm,  $\lambda_{exc} = 335$  nm e  $\lambda_{exc} = 350$  nm salvo raras excepções em que se excitou a amostra para mais comprimentos de onda; já para os espectros de excitação foram usados os seguintes comprimentos de onda de emissão:  $\lambda_{em} = 375$  nm e  $\lambda_{em} = 520$  nm. Aqui também nalguns casos fez-se o espectro de excitação para mais

comprimentos de onda. Uma vez que o sistema em estudo possui (em água) 4 espécies, a resolução do mesmo envolveu a determinação de 9 equações, tendo sido necessário obter dados a um c.d.o de emissão adicional (480 nm) na fluorescência resolvida temporalmente para posterior inclusão dos dados (amplitudes) no programa de cálculo (baseado no Matlab) – ver Anexo D e E – que permitia obter as constantes de velocidade dos diferentes sistemas.

Em todas as experiências, na realização de espectros de emissão dos polímeros, utilizaram-se incrementos de 1 nm, tempo de integração de 0.5 s e fendas de 0.50 mm.

## **2.7 Métodos**

### **2.7.1 Absorção**

#### **2.7.1.1 Fundamentos teóricos**

A espectroscopia de absorção Ultravioleta – Visível trata de medir a atenuação de um feixe de luz após a sua passagem pela amostra ou após reflexão da superfície de uma amostra. As medidas de absorção podem ser feitas a um só comprimento de onda ou

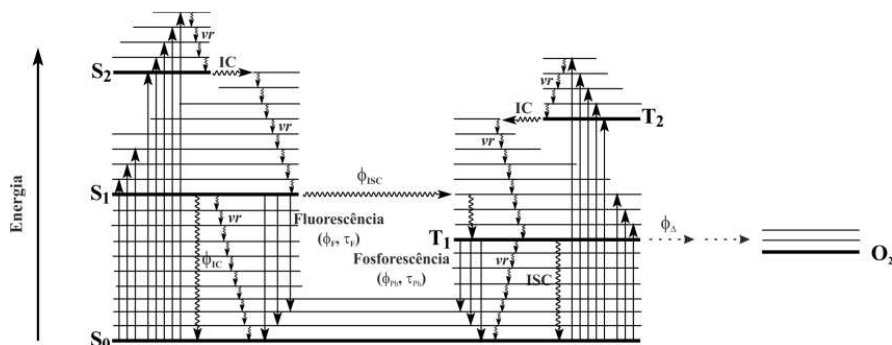
sobre uma gama de comprimentos de onda, como as realizadas neste trabalho. A luz ultravioleta e visível tem energia suficiente para promover a excitação de electrões mais externos para níveis de energia mais altos. A espectroscopia UV – vis é sobretudo usada para o estudo de moléculas ou complexos inorgânicos em solução e apresenta um uso limitado relativamente à identificação de compostos mas tem vindo a mostrar-se bastante prática para medidas quantitativas. [31]

## **2.7.2 Fluorescência**

### **2.7.2.1 Fundamentos teóricos**

Uma molécula no estado fundamental pode ser excitada com absorção de luz (fotão). Após ficar no estado excitado (de maior energia) tende a retornar ao estado fundamental, podendo esse processo fazer-se acompanhar por emissão de luz (quando isto acontece estamos perante fluorescência ou fosforescência) ou então apenas por libertação de calor (conversão interna ou cruzamento intersistemas) ou mesmo através de uma reacção fotoquímica (degradação). A fluorescência distingue-se da fosforescência pelo simples facto da fluorescência se tratar de um

processo de emissão radiativa entre dois estados vibrônicos com a mesma multiplicidade de spin, isto é, entre o estado singleto de menor energia ( $S_0$ ) e o estado fundamental ( $S_1$ ). A fosforescência, essa, envolve também dois estados vibrônicos mas de multiplicidade de spins diferentes. A conversão interna e o cruzamento intersistemas são dois processos não radiativos que ocorrem entre dois estados com a mesma multiplicidade de spin no primeiro caso. E o cruzamento intersistemas é um fenômeno que também não emite radiação mas que ocorre entre dois estados de multiplicidade diferente.



**Figura 2.1:** Diagrama de Jablonski esquematizando os vários processos de desativação; ISC – Cruzamento intersistemas, IC – Conversão interna, vr – Relaxação vibracional.

### **2.7.2.2 Fluorescência de estado estacionário**

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos através do espectrofluorímetro Jobin Yvon-SPEX-Fluorolog 3-2,2, sendo todos eles corrigidos para a resposta instrumental do sistema utilizado. Todos os espectros foram efectuados com fendas de excitação de 0.5 nm e foram usadas células de quatro faces cujo percurso óptico era de 1 cm.

### **2.7.2.3 Fluorescência de estado dinâmico**

O tempo de vida de uma espécie fluorescente pode ser determinado a partir da diminuição da sua intensidade de fluorescência (decaimento).

A técnica de contagem de monofotão correlacionada temporalmente (*Time-correlated Single Photon Counting*) utilizada para a determinação de tempos de vida (e conseqüentemente, de outras grandezas), baseia-se no princípio de probabilidade de detecção de um fotão, após um tempo  $t$  de pulso de excitação, ser proporcional à intensidade de fluorescência nesse mesmo instante. Após um grande número de pulsos de excitação, é possível reconstruir a curva de decaimento da intensidade fluorimétrica. Os

aparelhos usados neste projecto têm elevada resolução temporal, permitindo determinar tempos de vida de fluorescência na gama dos nanosegundos e picosegundos.

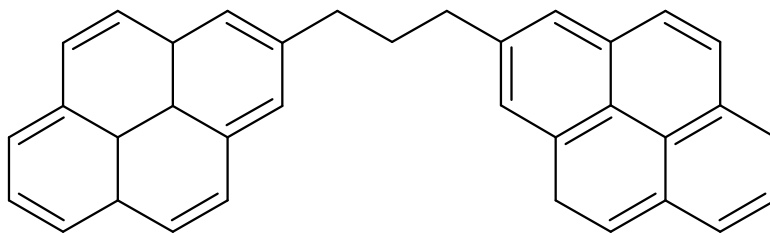
## Capítulo 3:

# Oligómeros

A influência do solvente e da temperatura nos oligómeros 1Py(3)1Py e 1Py(10)1Py foi previamente investigada. <sup>[32,33]</sup> No entanto, foi aqui estudada novamente no intuito de poder comparar os oligómeros com os polímeros que serão descritos posteriormente, em particular em misturas aquosas (dioxano:água), misturas nunca antes estudadas.



## 3.1 1Py(3)1Py



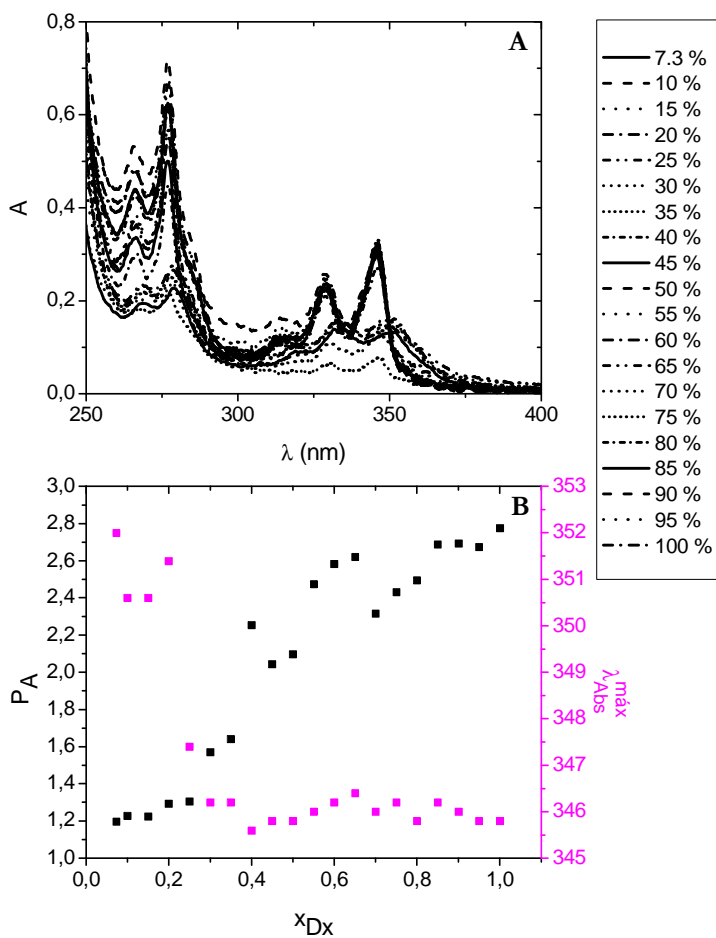
**Figura 3.1:** Estrutura do 1Py(3)1Py

### 3.1.1 Fluorescência de estado estacionário

No presente trabalho, o dipirenilpropano foi estudado em metanol, para diferentes frações molares de dioxano (em misturas dioxano:água) e em n-heptano (a diferentes temperaturas). Na figura 3.2. mostram-se, para este oligômero e para diferentes percentagens de dioxano, os espectros de absorção, o valor de  $P_A$  e o comprimento de onda onde a absorvância é máxima.

A observação da Figura 3.2 mostra que se conseguem distinguir dois tipos de espectro, um primeiro com a banda mais larga para baixas percentagens de dioxano e um outro, mais afunilado, e com

máximos de absorvância superiores, para percentagens mais elevadas de dioxano. A forma dos espectros de absorção, o aumento nos valores do parâmetro  $P_A$  e a diminuição do comprimento de onda onde a absorvância é máxima parece ser indicativo que o aumento na percentagem de dioxano leva à diminuição de interacções entre pirenos no estado fundamental.



**Figura 3.2:** **A)** Espectros de absorção do 1Py(3)1Py em diversas fracções dioxano: água, **B)** Valores de  $P_A$  e comprimento de onda onde a absorvância é máxima em função da fracção de dioxano.

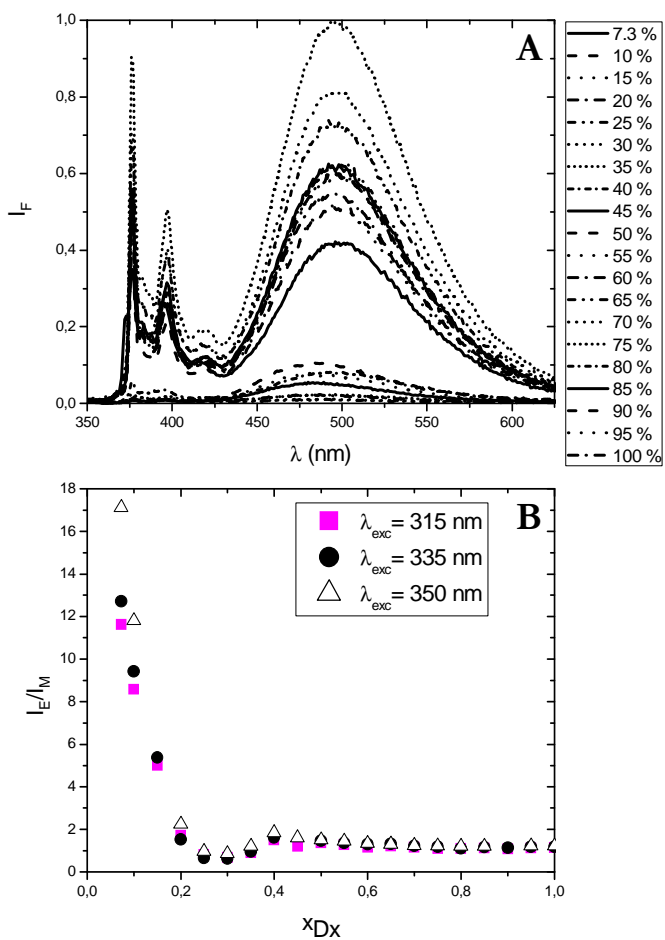
Realizaram-se também os espectros de emissão e excitação de fluorescência do oligómero, como se pode ver na Figura 3.3.

O espectro de fluorescência do 1Py(3)1Py em dioxano puro consiste numa banda estruturada correspondente ao monómero de pireno e uma banda sem estrutura vibracional que corresponde à emissão do excímero. Para baixas percentagens de dioxano, a banda de monómero está quase ausente.

Desta forma, é compreensível que a razão  $I_E/I_M$  tenha valores muito altos para baixas fracções de dioxano. Esses resultados parecem mostrar que o aumento da percentagem de água favorece a formação de excímero. Isto deve-se, muito provavelmente, à formação de agregados para baixas fracções de dioxano na mistura, uma vez que o oligómero não é solúvel em água. Nos espectros de emissão de fluorescência deste oligómero verificam-se essencialmente dois tipos de comportamentos. Até aos 30 % (dioxano) observa-se que com o aumento da percentagem em dioxano a intensidade de fluorescência do excímero diminui e a partir de 35 % nota-se um ligeiro aumento da razão  $I_E/I_M$ , valor a partir do qual esta razão se mantém aproximadamente constante com o aumento da percentagem de dioxano. Outra observação que pode ser feita é o facto do valor de  $I_E$  ser obtido para

menores comprimentos de onda até aos 35 % o que parece indicar que os dímeros têm naturezas distintas nestes dois diferentes ambientes (baixas e elevadas fracções de dioxano). Algo também bastante visível nestes espectros de emissão de fluorescência é o facto de existir uma variação brusca na intensidade de fluorescência de 30 para 35 % exibindo assim claramente as suas diferenças.

Todas estas observações (os espectros de absorção igualmente) levam-nos a crer que estamos perante duas formas distintas do oligómero, uma em que terá formado agregados (para baixas percentagens de dioxano) e outra em que se encontrará livre para formar excímero dinâmico.

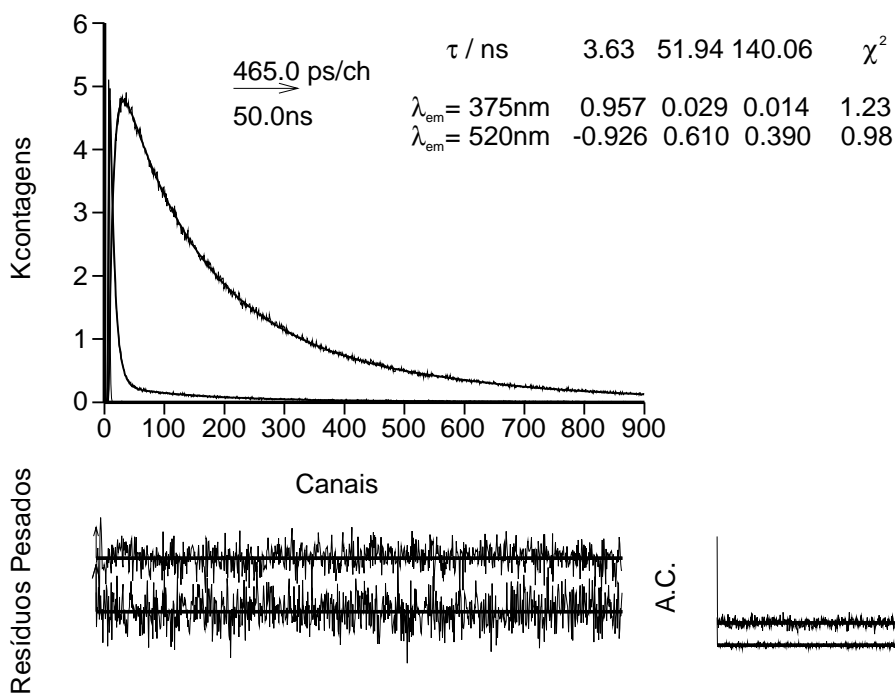


**Figura 3.3:** **A)** Espectros de emissão de 1Py(3)1Py para diferentes percentagens de dioxano com  $\lambda_{exc} = 315$  nm, **B)**  $I_E/I_M$  de 1Py(3)1Py em

função da fracção de dioxano para  $\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 335 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ .

### **3.1.2 Fluorescência de estado dinâmico**

Conseguiram reproduzir-se os dados de Zachariasse et al. para o 1Py(3)1Py em n-heptano para  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando uma metodologia de análise descrita no anexo E. Desta forma foi possível validar as diferentes constantes cinéticas obtidas.



**Figura 3.4:** Decaimento de 1Py(3)1Py em n-heptano a 40 °C.

Para o 1Py(3)1Py são necessários três exponenciais para ajustar correctamente o decaimento de fluorescência (ver Figura 3.4) indicando a presença de um monómero e dois excímeros. Os excímeros diferem nas orientações geométricas relativas distintas dos grupos aromáticos finais.

A função de autocorrelação (A-C), os resíduos pesados e o valor do  $\chi^2$  dão-nos uma ideia da qualidade do ajuste.



Como já foi dito, o 1Py(3)1Py exibe um decaimento, ajustado a uma lei tri-exponencial que Zachariasse *et al.* mostraram ser consequência da presença de dois excímeros. O excímero de menor tempo de vida (o excímero mais estável) exibe uma geometria do tipo sanduíche torcida com um tempo de vida idêntico ao tempo de vida do excímero intermolecular do pireno (60 ns). E o excímero de tempo de vida mais longo (140-150 ns), menos estável, possui a conformação sanduíche paralela. [34] Os decaimentos de fluorescência do monómero,  $i_M(t)$ , e do excímero  $i_E(t)$ , do 1Py(3)1Py não podem ser ajustado com duas exponenciais, mas apenas com um ajuste tri-exponencial, o único que apresenta um ajuste aceitável, com uma correcta e homogéna distribuição dos resíduos pesados e função de auto-correlação, bem como com um  $\chi^2$  entre 1.0 e 1.2.

| Solvente | $\eta$<br>(mPa.s) | T<br>°C | $k_a(1)$<br>(ns <sup>-1</sup> ) | $k_a(2)$<br>(ns <sup>-1</sup> ) | $k_d(1)$<br>(ns <sup>-1</sup> ) | $k_d(2)$<br>(ns <sup>-1</sup> ) | $k_E(1)$<br>(ns <sup>-1</sup> ) | $k_E(2)$<br>(ns <sup>-1</sup> ) |
|----------|-------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 60 % Dx  | ~2.2              |         | 0.0215                          | 0.0332                          | 0.0011                          | 0.0007                          | 0.0069                          | 0.0154                          |
| 80 % Dx  | ~1.9              |         | 0.0149                          | 0.0302                          | 0.0016                          | 0.0007                          | 0.0065                          | 0.0150                          |
| 90 % Dx  | ~1.6              |         | 0.0098                          | 0.0353                          | 0.0039                          | 0.0013                          | 0.0050                          | 0.0155                          |
| Dx       | 1.308             |         | 0.0154                          | 0.0318                          | 0.0024                          | 0.0014                          | 0.0063                          | 0.0158                          |

|            |       |    |        |        |         |        |        |        |
|------------|-------|----|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| MCH        | 0.67  |    | 0.1334 | 0.0629 | 0.00193 | 0.0010 | 0.0066 | 0.0010 |
| n-heptano* | 0.386 | 20 | 0.0526 | 0.0981 | 0.0056  | 0.0430 | 0.0064 | 0.0133 |
| n-heptano* | 0.386 | 40 | 0.0852 | 0.1630 | 0.0014  | 0.0134 | 0.0064 | 0.0133 |
| n-heptano  | 0.386 | 40 | 0.0985 | 0.1560 | 0.0047  | 0.0123 | 0.0055 | 0.0225 |

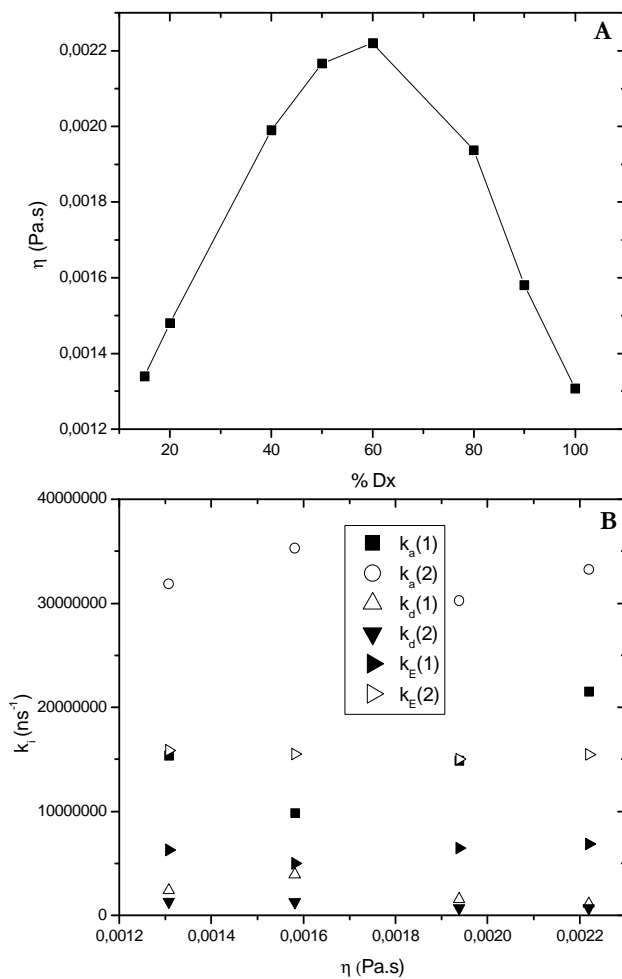
**Tabela 3.1:** Valores das constantes de formação de excímero ( $k_a$ ), de dissociação ( $k_d$ ) e de decaimento ( $k_E$ ) para 1Py(3)1Py obtida em diferentes solventes. As viscosidades dos solventes também são apresentadas. \*Valores retirados da referência [33].

Na Tabela 3.1. apresentam-se os valores das constantes de velocidade para o 1Py(3)1Py calculados através da utilização de um programa executado em linguagem MatLab (ver Anexo E) para diferentes solventes, misturas de solventes –mostrando-se as viscosidades destes retiradas da referência 33 e temperaturas.

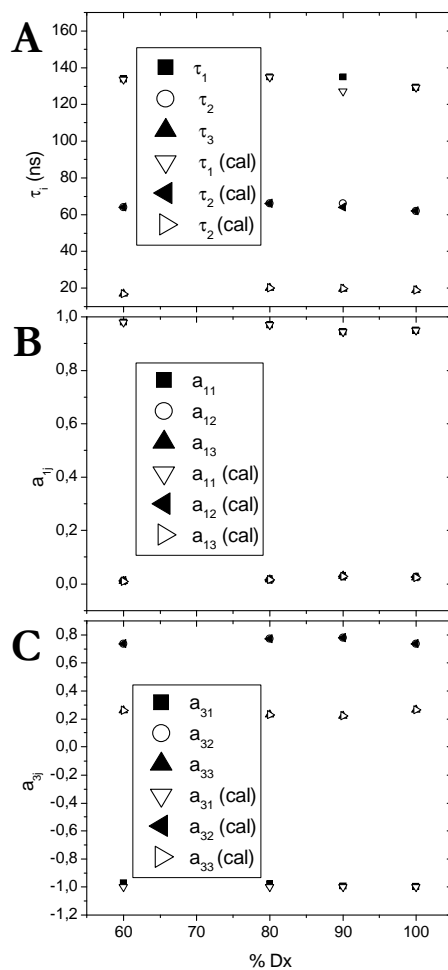
Pela Tabela 3.1, verifica-se que  $k_a(1)$  e  $k_a(2)$  aumentam com a diminuição da viscosidade. Com as fracções de dioxano: água, a viscosidade varia de forma não linear com o aumento de dioxano na mistura; no entanto, essa variação poderá não ser suficiente para implicar diferenças significativas nos valores das constantes de velocidade.

Na Figura 3.5 apresenta-se a variação da viscosidade e das constantes de velocidade com a percentagem de dioxano na mistura. Como se pode ver na figura 3.5.A, a viscosidade varia entre 0.0013 e 0.0022 e as constantes de velocidade parecem ser mais ou menos constantes à excepção de  $k_a(1)$  para o 1Py(3)1Py a 60 % em Dx que é superior. Isto pode ser devido ao facto do oligómero não se solubilizar bem mesmo com uma fracção de água de 0.4.

Na Figura 3.6 encontram-se representados os tempos de decaimento e factores pré-exponenciais obtidos dos decaimentos de fluorescência utilizados para determinar as constantes de velocidade, bem como os tempos e factores pré-exponenciais resultantes das constantes obtidas (uma forma de verificação da validade das constantes de velocidade calculadas, ver Anexo D).



**Figura 3.5:** A) Viscosidade em função da percentagem de dioxano [33], B)  $k_a$ ,  $k_d$  e  $k_E$  para 1Py(3)1Py em função da viscosidade.

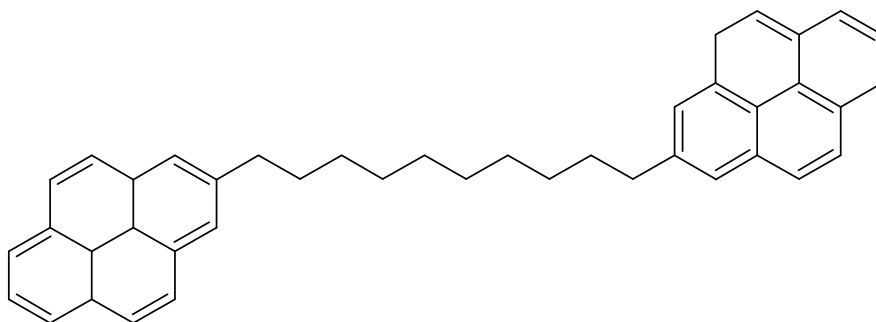


**Figura 3.6:** Dependência de **A)** tempos de decaimento, **B)** factores pré-exponenciais  $a_{ij}$ , **C)**  $a_{3j}$  do 1Py(3)1Py com a percentagem de dioxano.

## 3.2 1Py(10)1Py

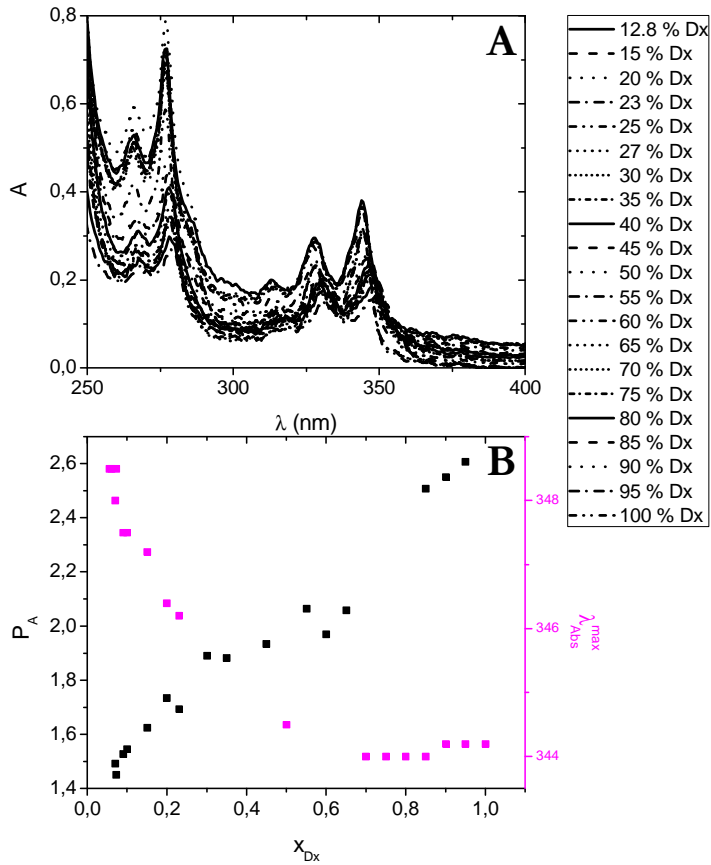
Nesta secção far-se-á um estudo de BPD (bipirenildecano). Dos resultados apresentados, irão constar espectros de absorção, de emissão de fluorescência e decaimentos.

Este oligómero, juntamente com o 1Py(3)1Pt foram estudados com o intuito de servir como base de comparação para os polímeros hidrofobicamente estudados em secções posteriores. A Figura 3.7 ilustra a estrutura de 1Py(10)1Py, abordado neste capítulo.



**Figura 3.7:** Estrutura do 1Py(10)1Py.

### 3.2.1 Fluorescência de estado estacionário

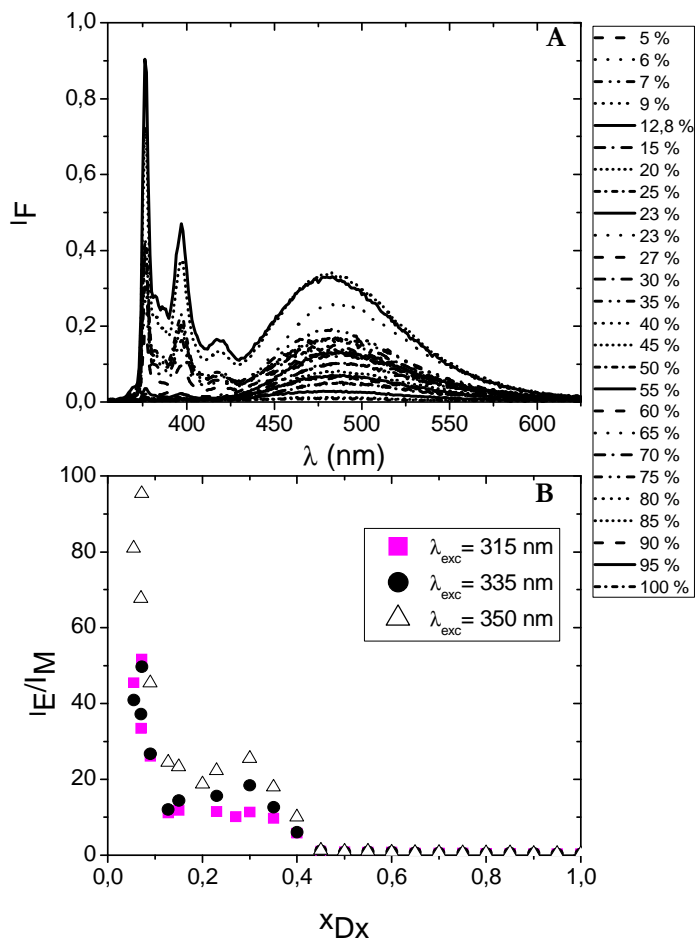


**Figura 3.8:** A) Espectros de absorção para diversas % dioxano, B) Valores de  $P_A$  e de comprimentos de onda onde a absorvância é máxima em função da fracção de dioxano.

Nos espectros de absorção nota-se um comportamento semelhante ao do 1Py(3)1Py. A forma da banda varia mas menos, o  $P_A$  aumenta mas de 1,4 para 2,6 (em vez de 1,1-2,8 para 1Py(3)1Py) e o valor do comprimento de onda onde a absorvância é máxima diminui igualmente, mas de forma menos pronunciada no caso do 1Py(10)1Py.

Nos espectros de emissão de fluorescência do 1Py(10)1Py (Figura 3.9) nota-se essencialmente o mesmo comportamento do observado para o 1Py(3)1Py. O perfil do gráfico da razão  $I_E/I_M$  em função da fracção de dioxano é o mesmo; no entanto, o aumento da razão  $I_E/I_M$  verifica-se para menores fracções de dioxano (aproximadamente 20 % Dx) e a mudança de comportamentos entre baixas e elevadas fracções de dioxano não é óbvia pela observação dos espectros de emissão. Para além disso, a razão entre a intensidade de fluorescência máxima do excímero e do monómero é quase 10 vezes superior à obtida para o 1Py(3)1Py.



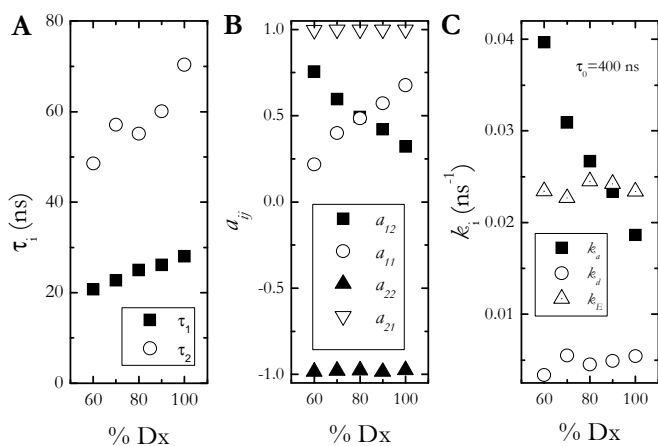


**Figura 3.9:** **A)** Espectros de emissão de 1Py(10)1Py em diferentes percentagens de dioxano a  $\lambda_{exc} = 315$  nm, **B)** Parâmetro  $I_E/I_M$  em função da fracção dioxano: água para  $\lambda_{exc} = 315$  nm,  $\lambda_{exc} = 335$  nm,  $\lambda_{exc} = 350$  nm.

### 3.2.2 Fluorescência de estado dinâmico

Obtiveram-se os decaimentos do 1Py(10)1Py em diferentes misturas dioxano: água (Figura 3.10).

Uma vez que no caso do 1Py(10)1Py, se observa uma cinética de tipo Birks, com duas espécies no estado excitado ( $M^*$  e  $E^*$ ) e uma única ( $M$ ) no estado fundamental, as constantes de velocidade foram obtidas através da resolução deste esquema cinético (equações no Anexo B), utilizando-se como valor de  $\tau_0=400$  ns.



**Figura**

**3.10:** Dependência de **A)** tempos de decaimento, **B)** factores pré-exponenciais e **C)**  $k_a$ ,  $k_d$ ) e  $k_E$  do 1Py(10)1Py para diferentes % Dx. [35]

O 1Py(10)1Py apresenta um decaimento bi-exponencial cujo tempo de vida mais curto se encontra associado ao decaimento do monómero que dá origem a excímero ( $\tau_2$ ). O tempo de vida mais longo encontra-se associado à emissão do excímero assimétrico (mais estável),  $\tau_1$ . Para uma percentagem de dioxano superior a 50 % a soma dos factores pré-exponenciais  $a_{21}$  e  $a_{22}$  é igual a 0 o que mostra que, a partir dessa fracção, o excímero formado é todo dinâmico. Não se apresentam os dados para percentagens inferiores de dioxano; no entanto, pelo somatório dos pré-exponenciais ser diferente de zero, mostram que agregados ou dímeros pré-formados estão presentes em solução o que está de acordo com os espectros de absorção e de emissão de fluorescência obtidos.

Como se pode observar na Figura 3.10, os valores de  $k_a$  parecem decrescer com o aumento da percentagem de dioxano enquanto os de  $k_d$  aumentam ligeiramente. Isto parece indicar que existe um aumento da distância dos grupos de pireno que dificulta a formação de excímero. Pelo contrário, a quantidade relativa de dioxano não parece influenciar os valores de  $k_E$ .

No Anexo B, descreve-se a dedução das equações do esquema cinético de Birks (modelo de dois estados) para o presente caso.

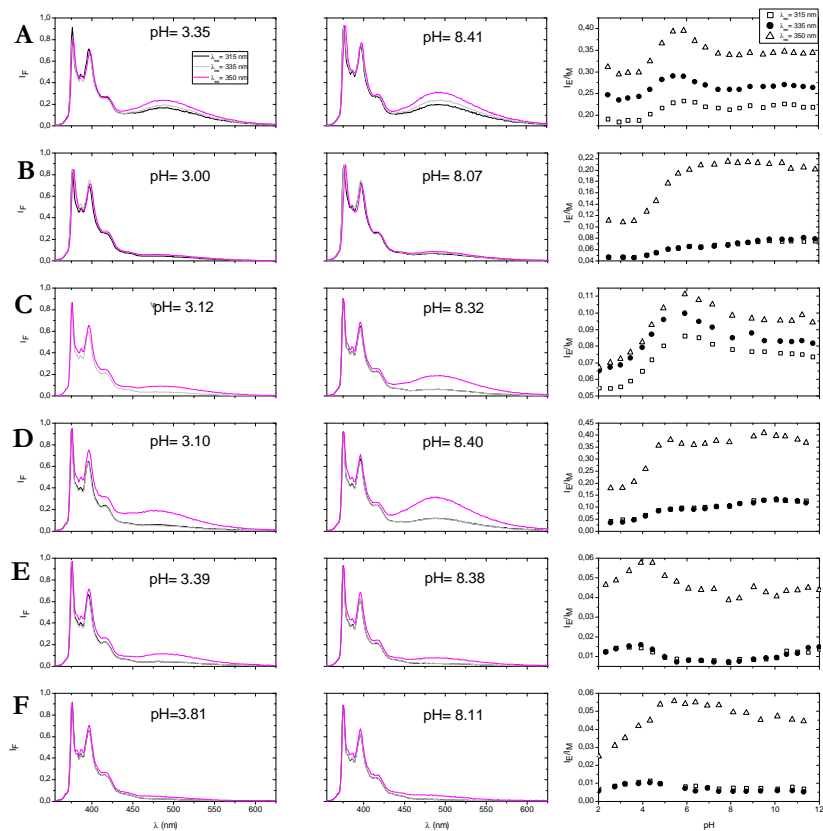
## **Capítulo 4:**

# **Dinâmica de polímeros de baixo e elevado peso molecular hidrofobicamente modificados com pireno**

### **4.1 Efeito do pH no comportamento dos polímeros de cadeia curta e comprida**

#### **4.1.1 Fluorescência de estado estacionário em água**

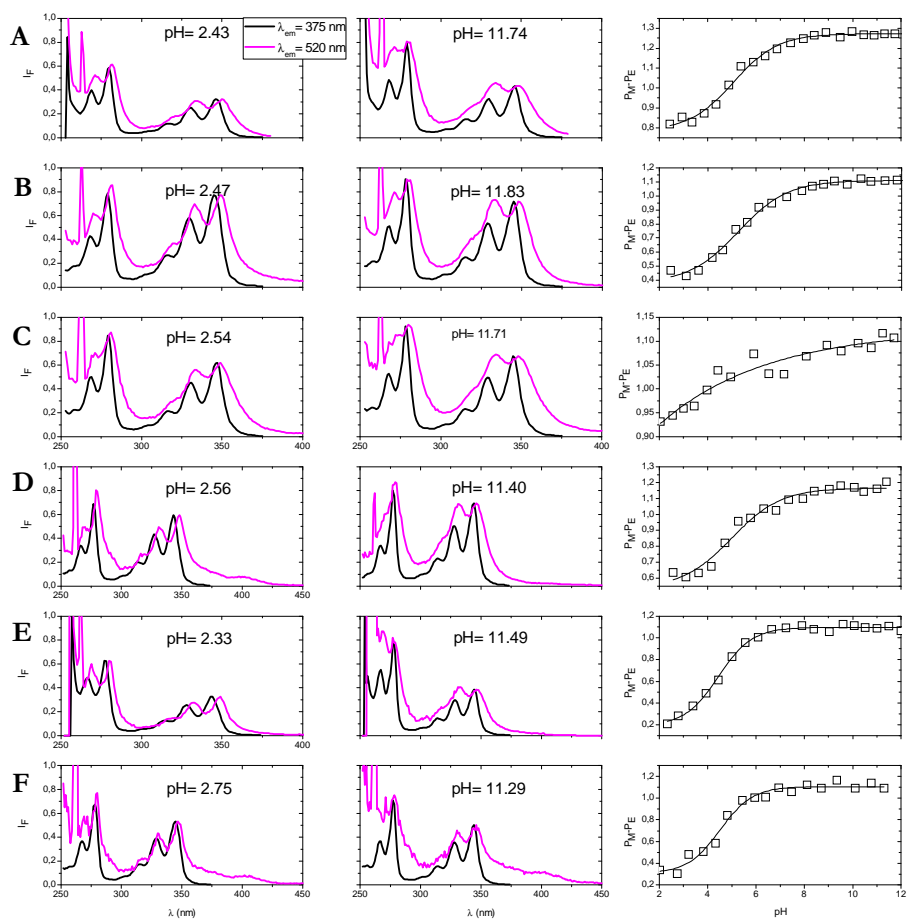
Os espectros de absorção, emissão e excitação de fluorescência foram obtidos para os polímeros de cadeia curta e longa.



**Figura 4.1:** Espectros de fluorescência (à esquerda) e a razão  $I_E/I_M$  (à direita) obtidos para diferentes valores de pH (e comprimentos de onda de excitação) para **A)** PAAMePy(2)18, **B)** PAAMePy(2)41, **C)** PAAMePy(2)133, **D)** PAAMePy(450)10, **E)** PAAMePy(450)77, **F)** PAAMePy(450)517.

Na Figura 4.1 podem observar-se os espectros de emissão para valores de pH ácidos e neutros e  $I_E/I_M$  em função do pH.

Para todos os polímeros pode observar-se um aumento inicial na razão de  $I_E/I_M$  até pH 4~6, e um decrescimento, mais ou menos acentuado, após esse valor de pH. Tendo sido descartada a possibilidade de interacção intermolecular através da preparação cuidada das soluções (ver Secção 2.4), o aumento de  $I_E/I_M$  apenas se poderá dever a um aumento na contribuição de *GSD* uma vez que o aumento de pH deveria promover o alongamento da cadeia de PAA (aumento das repulsões electrostáticas) conduzindo a uma diminuição de formação de excímero. Assim, o aumento de *GSD* para valores de pH superiores deverá ser resultado duma mudança na conformação do polímero e/ou da proximidade entre grupos de pireno. Apesar desse aumento inicial, existe sempre um ligeiro decrescimento da razão  $I_E/I_M$  para valores de pH muito elevados. Isto parece indicar que, apesar da conformação favorecer a formação de *GSD*, a partir de um certo pH a expansão da cadeia predomina sob a conformação (e proximidade de grupos de pireno) levando à diminuição da razão  $I_E/I_M$ . Esta formação de *GSD* é também apoiada pelo facto da intensidade de fluorescência do excímero aumentar com o comprimento de excitação.

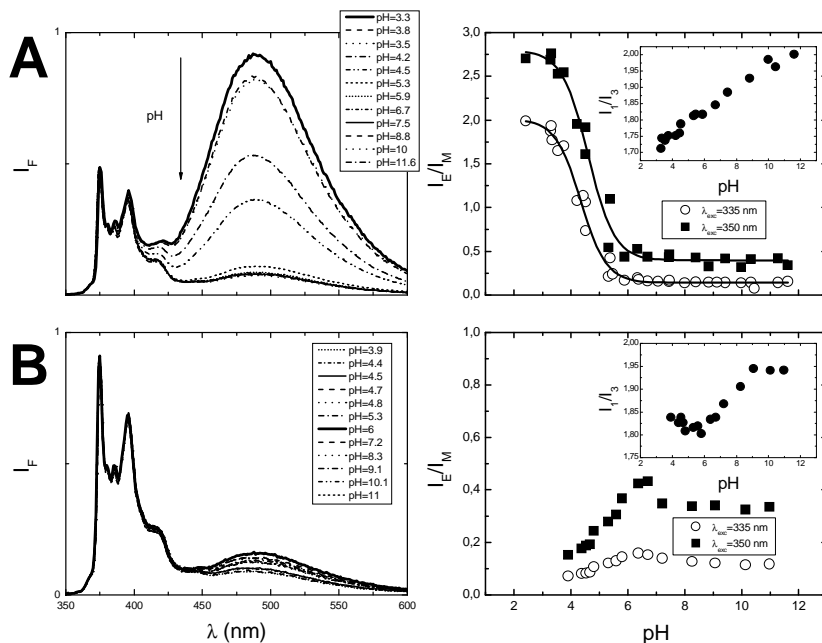


**Figura 4.2:** Espectros de excitação de fluorescência e diferença  $P_M - P_E$  obtidos para valores diferentes de pH (e  $\lambda_{em}$ ) para: **A)** PAAMePy(2)18, **B)** PAAMePy(2)41, **C)** PAAMePy(2)133, **D)** PAAMePy(450)10, **E)** PAAMePy(450)77 e **F)** PAAMePy(450)517.

O perfil das bandas de excitação colhidas na zona do excímero, a valores de pH ácidos e básicos, são diferentes. Com o aumento do pH as diferenças das bandas entre o espectro de excitação, colhidos na zona do monómero e na zona de excímero, tornam-se mais evidentes. Por outro lado, o aumento da diferença  $P_M-P_E$  com o pH é uma indicação clara do aumento de dímeros no estado fundamental.

Em seguida (Figura 4.3) mostram-se os resultados de estado estacionário de polímeros com graus de marcação diferentes (PAAMePy(2)52, PAAMePy(450)53) e cuja síntese não seguiu o mesmo procedimento e onde se verificou um comportamento distinto.





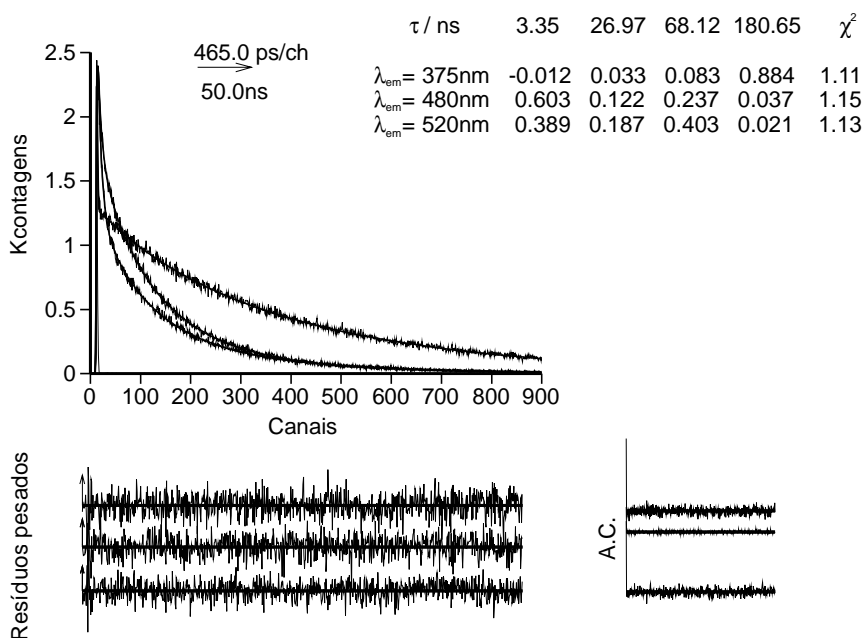
**Figura 4.3:** Espectros de emissão de fluorescência (à esquerda) e  $I_E/I_M$  (à direita) obtidos para diferentes valores de pH para **A)** PAAMePy(450)53 e **B)** PAAMePy(2)52. Também se fizeram as representações da quantidade  $I_1/I_3$  (inseridos nas figuras da direita). [35]

Como descrito anteriormente, a síntese de PAAMePy(450)53, PAAMePy(450)87, PAAMePy(2)52 e PAAMePy(2)77 diferiu da realizada para os restantes polímeros. Quando comparado com os restantes polímeros, o PAAMePy(2)52 não parece ter um

comportamento muito distinto, ao contrário de PAAMePy(450)53. Para o último, a razão  $I_E/I_M$  decresce com o pH. Parece então, neste caso, que a existência de dímeros deve ser mais baixa levando a que a banda do excímero seja apenas representativa (ou pelo menos maioritariamente) de excímeros dinâmicos. Assim, com o aumento de pH e consequente expansão da cadeia (devido ao aumento das forças repulsivas electrostáticas entre grupos carboxilo ionizados), uma barreira na formação de excímero vai sendo criada verificando-se um decréscimo da razão  $I_E/I_M$ . No entanto, o mesmo não se verifica para o PAAMePy(2)52. Isso parece demonstrar que apesar da síntese parecer favorecer a dispersão de unidades de pireno em cada cadeia, no polímero de baixo peso molecular aqui apresentado os pirenos poderão encontrar-se a uma menor distância do que no PAAMePy(450)53. Isto é, imaginando que cada polímero apenas tem dois pirenos tanto nos de cadeia curta como nos de cadeia longa, mais facilmente se encontram dispersos em 6250 monómeros do que em 28.

## 4.1.2 Fluorescência de estado dinâmico em água

Todos os polímeros (PAAMePy(2)12, PAAMePy(2)18, PAAMePy(2)24, PAAMePy(2)41, PAAMePy(2)132, PAAMePy(2)133, PAAMePy(450)10, PAAMePy(450)11, PAAMePy(450)77 e PAAMePy(450)517) foram estudados por fluorescência de estado estacionário (ver Figura 4.2) e mostraram ter o mesmo comportamento (aumento da razão  $I_E/I_M$  com o pH) que PAAMePy(2)133. O PAAMePy(2)133 foi o polímero mais estudado em fluorescência de estado dinâmico uma vez que a sua dissolução completa em água é mais fácil e é o que apresenta mais garantias de reprodutibilidade dos resultados (ausência de formação de agregados não visíveis, etc), pelo seu baixo grau de marcação. De seguida, mostrar-se-ão apenas os resultados para PAAMePy(2)133, no entanto, a dinâmica dos restantes polímeros terá que ser estudada mais detalhadamente.

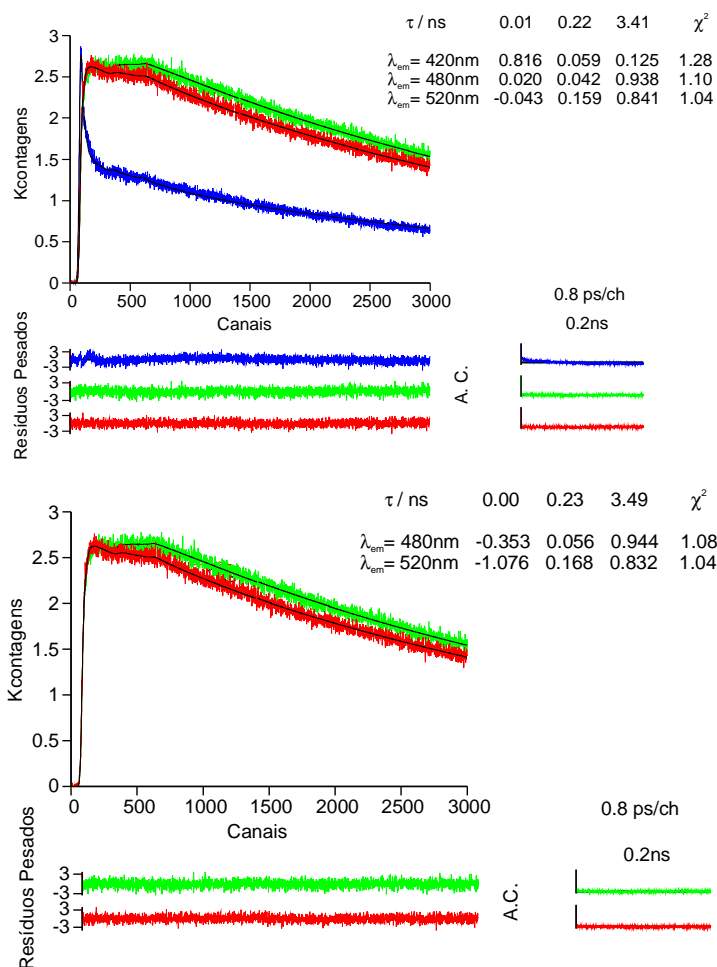


**Figura 4.4:** Decaimento de fluorescência de PAAMePy(2)133 a pH= 12.36 e à temperatura de 293 K. Os parâmetros apresentados foram obtidos através da análise global do decaimento.

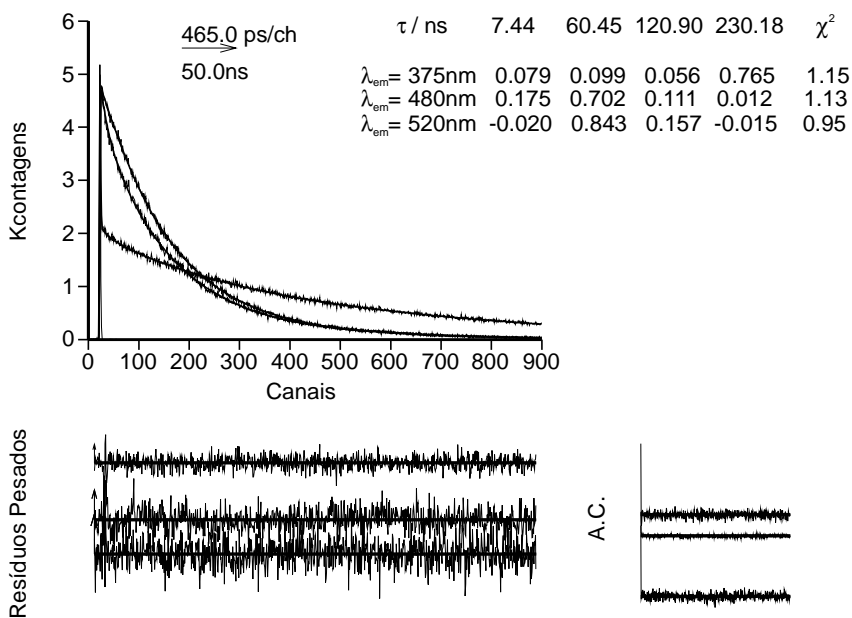
O decaimento foi analisado com somas de 4 exponenciais e pela observação dos tempos de decaimento e factores pré-exponenciais verifica-se que estamos na presença de um dímero ( $\tau = 3.35$  ns), dois excímeros ( $\tau = 26.97$  e  $68.12$  ns) e um monómero livre ( $\tau = 180.65$  ns). No entanto, para ter ambos os excímeros é preciso haver um monómero que lhes dê origem. Assim, surgiu a

necessidade de usar uma escala temporal mais baixa para obter o tempo de vida do monómero que dá origem a excímero.

O que parece acontecer é que se está a observar a formação do dímero (com um tempo de vida muito curto de  $\sim 10$  ps) seguido do seu decaimento com tempo de decaimento de aproximadamente 3.4 ns, já observado no decaimento obtido no ns-TCSPC. O valor do monómero MAGRE deve confundir-se com este valor de 3.4 ns, não sendo possível individualizá-lo quer quando observando os decaimentos numa escala de ns quer de ps. O polímero PAAMePy(2)52 (que difere da síntese do anteriormente discutido) também foi estudado por fluorescência de estado dinâmico. Na Figura 4.6 encontra-se um decaimento deste polímero a pH neutro.

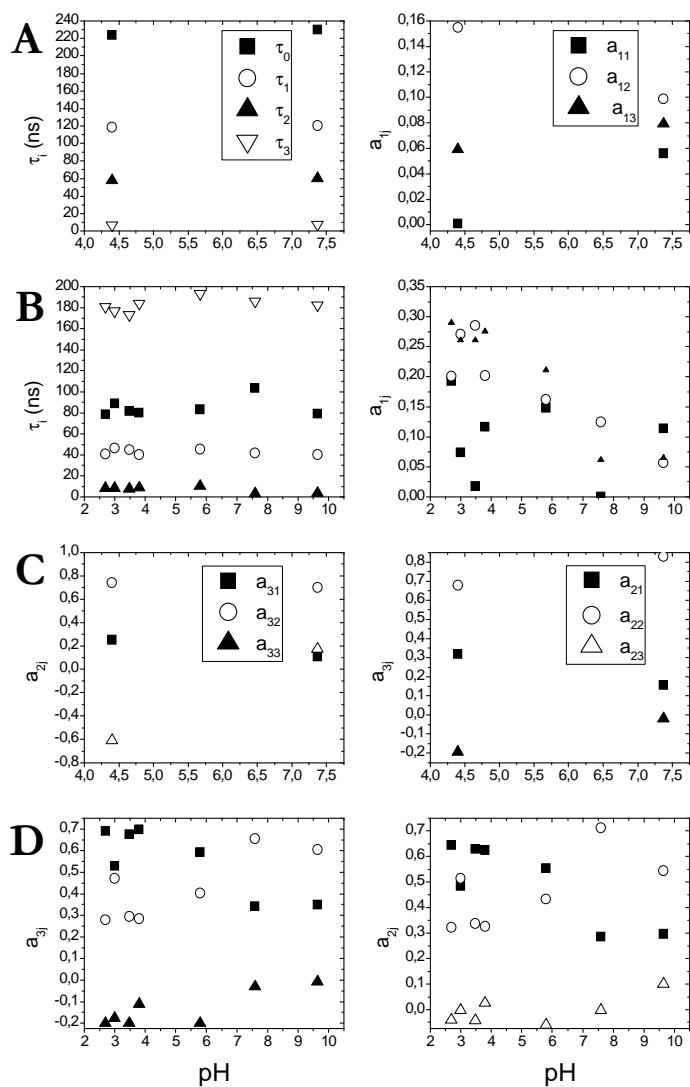


**Figura 4.5:** Decaimento de fluorescência de PAAMePy(2)133 a pH= 12.36 e à temperatura de 293 K. Os parâmetros apresentados foram obtidos através da análise global. O decaimento de baixo mostra os pré-exponenciais para  $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$  e  $520 \text{ nm}$  sem a análise a  $420 \text{ nm}$ .



**Figura 4.6:** Decaimento de PAAMePy(2)52 em H<sub>2</sub>O, pH= 7.4. [35]

E aqui (Figura 4.7) encontram-se os dados obtidos dos decaimentos usados no programa de análise utilizando linguagem MatLab (Anexo D) para a determinação das constantes de velocidade.

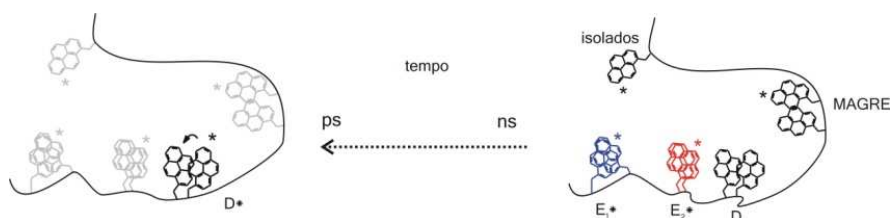


**Figura 4.7:**  $\tau_i$  e factores pré-exponenciais ( $a_{ij}$ ) a 375 nm (a1j) **A)** PAAMePy(2)52 e **B)** PAAMePy(450)53. Factores pré-exponenciais a 480



nm (a2j) e a 520 nm (a3j) para **C)** PAAMePy(2)52 e **D)** PAAMePy(450)53.

Devido à diferente via sintética de preparação, os polímeros anteriores diferem do comportamento apresentado pelos PAAMePy(2)52, PAAMePy(2)77, PAAMePy(450)53 e PAAMePy(450)87. A síntese dos últimos poderá favorecer a dispersão dos pirenos fazendo com que a formação de dímeros no estado fundamental não tenha uma contribuição tão pronunciada. Já para o PAAMePy(2)133 e os restantes polímeros sintetizados da mesma forma que o primeiro possuem um dímero com um tempo de vida curto cujo esquema cinético ainda se encontra em estudo mas pode ser sumariamente visualizado através do Esquema 4.1.



**Esquema 4.1:** Esquema cinético para PAAMePy(2)133.

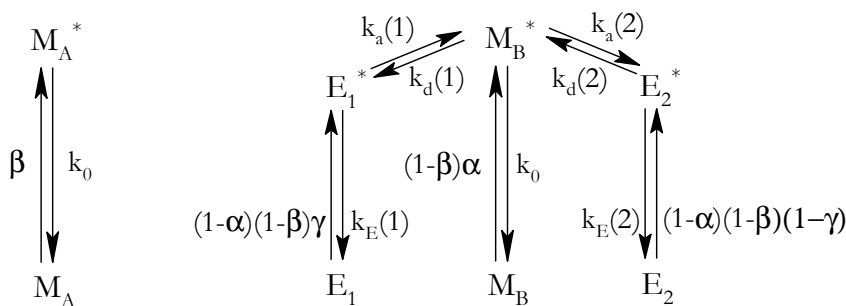
Neste esquema podem identificar-se 5 espécies: monómeros MAGRE e isolados, Excímeros  $E_1$  e  $E_2$  e um dímero, que pode ou não estar associado aos excímeros  $E_1$  e  $E_2$ . Quando não associado, como parece ser o caso do polímero apresentado, surge com uma cinética de formação de 10 ps e decaimento de  $\sim 3$  ns. Neste caso este tempo de decaimento pode aparecer como que “convoluído” com o dos MAGRE, não se conseguindo (devido à proximidade de valores) diferenciar os dois tempos de decaimento.

O formalismo a seguir apresentado é aplicado apenas para a determinação das constantes de velocidade dos polímeros PAAMePy(2)52, PAAMePy(2)77, PAAMePy(450)53 e PAAMePy(450)87.

### **4.1.3 Formalismo para a determinação das constantes de velocidade e fracções de espécies no estado fundamental em água**

Os decaimentos de fluorescência destes polímeros PAAMePy são tetra-exponenciais em água, dando a indicação que se trata de uma cinética bastante complexa. As análises globais e individuais dos

decaimentos de PAAMePy(2)52 e PAAMePy(450)53 indicam a existência de três espécies acopladas atribuídas à emissão de dois excímeros distintos pela sua conformação e um monómero MAGRE. Um monómero adicional, desacoplado a estas três espécies, também foi encontrado. O mecanismo apropriado a este sistema encontra-se descrito no esquema seguinte (Esquema 4.2).



**Esquema 4.2:** Esquema cinético envolvendo 4 espécies no estado fundamental e excitado.

Neste esquema,  $\beta$  é a fracção de luz que excita os monómeros isolados,  $M_A$ ;  $\alpha(1-\beta)$  é a fracção de luz que excita os cromóforos MAGRE,  $M_B$ ,  $(1-\alpha)(1-\beta)$  a fracção da luz absorvida por  $E_1$  (excímero assimétrico) e  $(1-\alpha)(1-\beta)(1-\gamma)$  por  $E_2$  (excímero

simétrico). As constantes de velocidade são também apresentadas no esquema e representam:  $k_a(i)$ , a constante de velocidade para formação de excímero (com  $i=1, 2$  para a formação do excímero assimétrico e simétrico, respectivamente);  $k_d(1)$ , a constante de velocidade da dissociação do excímero,  $k_M=1/\tau_M$  e  $k_E(i)=1/\tau_E(i)$ , tempos de vida recíprocos e não suprimidos do monómero e excímero, ou doutra forma, as constantes de velocidade do monómero e excímero radiativo e do decaimento não radiativo.

De acordo com o esquema, a concentração do estado excitado em função do tempo para as quatro espécies excitadas é dada pelas Equações 4.1 a 4.4.

$$[M_A^*](t) = a_{10}e^{-\lambda_0 t} \quad 4.1$$

$$[M_B^*](t) = a_{13}e^{-\lambda_3 t} + a_{12}e^{-\lambda_2 t} \quad 4.2$$

$$[E_1^*](t) = a_{23}e^{-\lambda_3 t} + a_{22}e^{-\lambda_2 t} \quad 4.3$$

$$[E_2^*](t) = a_{21}e^{-\lambda_1 t} + a_{22}e^{-\lambda_2 t} \quad 4.4$$

E as equações diferenciais são dadas pela equação seguinte

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_A^* \\ M_B^* \\ E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_M & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k_X & k_d(1) & k_d(2) \\ 0 & k_d(1) & -k_Y & 0 \\ 0 & k_d(2) & 0 & -k_Z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_A^* \\ M_B^* \\ E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} \quad 4.5$$

Em que  $M_A^*$ ,  $M_B^*$ ,  $E_1^*$ ,  $E_2^*$  são as concentrações de  $M_A$ ,  $M_B$ ,  $E_1$  e  $E_2$  no estado excitado e  $k_X$ ,  $k_Y$ ,  $k_Z$  são dados pelas equações 4.6-4.8.

$$k_X = k_M + k_a(1) + k_a(2) \quad 4.6$$

$$k_Y = k_E(1) + k_d(1) \quad 4.7$$

$$k_Z = k_E(2) + k_d(2) \quad 4.8$$

Após a factorização da matriz, obtém-se uma matriz 3x3 com as constantes de velocidade  $[k_{i,j}]$  [36]

$$k_{i,j} = \begin{bmatrix} -k_X & k_d(1) & k_d(2) \\ k_a(1) & -k_Y & 0 \\ k_a & 0 & -k_Z \end{bmatrix} = [A_{i,j}] \times [-\lambda_{i,j}] \times [A_{i,j}]^{-1} \quad 4.9$$

Como existem demasiadas incógnitas e os decaimentos não fornecem dados suficientes para resolver esta última equação,  $k_E(1)$  e  $k_E(2)$  foram considerados constantes. Na tabela seguinte encontram-se os valores das constantes de velocidade para PAAMePy(2)52 e PAAMePy(450)53 para diversos valores de pH. Apesar do oposto ser esperado uma vez que o aumento do pH provoca uma extensão da cadeia e conseqüentemente um afastamento dos pirenos, e da sua probabilidade de encontro,  $k_a(1)$  e  $k_a(2)$  parecem aumentar com o pH, tanto para o PAAMePy(2)52 como para o PAAMePy(450)53. Já as constantes de dissociação tendem a decrescer com o pH e as constantes de velocidade  $k_E$  mantêm-se aproximadamente constantes. Comparando com as constantes de velocidade obtidas para os oligómeros e apesar da viscosidade da água ser superior a qualquer solvente (ou mistura de solventes) usado para solubilizar os oligómeros, observa-se que as constantes de formação dos polímeros são sempre superiores.

| Polímero     | pH  | $k_a(1)$<br>( $ns^{-1}$ ) | $k_a(2)$<br>( $ns^{-1}$ ) | $k_d(1)$<br>( $ns^{-1}$ ) | $k_d(2)$<br>( $ns^{-1}$ ) | $k_E(1)$<br>( $ns^{-1}$ ) | $k_E(2)$<br>( $ns^{-1}$ ) |
|--------------|-----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| PAAMePy(2)52 | 4.4 | 0.0529                    | 0.0713                    | 0.0043                    | 0.0063                    | 0.0197                    | 0.0080                    |
| PAAMePy(2)52 | 7.4 | 0.0872                    | 0.0110                    | 0.0400                    | 0.0001                    | 0.0214                    | 0.0110                    |

|                |      |        |        |        |        |        |         |
|----------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| PAAMePy(450)53 | 2.7  | 0.0783 | 0.0076 | 0.0244 | 0.0032 | 0.0283 | 0.0103  |
| PAAMePy(450)53 | 3    | 0.0615 | 0.0340 | 0.0206 | 0.0025 | 0.0162 | 0.0111  |
| PAAMePy(450)53 | 3.48 | 0.0621 | 0.0459 | 0.0264 | 0.0005 | 0.0136 | 0.0122  |
| PAAMePy(450)53 | 3.8  | 0.0793 | 0.0152 | 0.0163 | 0.0015 | 0.0256 | 0.0115  |
| PAAMePy(450)53 | 4.8  | 0.0635 | 0.0089 | 0.0164 | 0.0047 | 0.0231 | 0.00881 |
| PAAMePy(450)53 | 7.6  | 0.2230 | 0.0754 | 0.0224 | 0.0001 | 0.0194 | 0.0096  |
| PAAMePy(450)53 | 9.65 | 0.2606 | 0.0706 | 0.0070 | 0.0007 | 0.0136 | 0.0122  |

**Tabela 4.1:** Constantes de velocidade de associação [ $k_a(1)$  e  $k_a(2)$ ], dissociação [ $k_d(1)$  e  $k_d(2)$ ] e decaimento [ $k_E(1)$  e  $k_E(2)$ ] dos excímeros  $E_1$  e  $E_2$ , respectivamente para PAAMePy(2)52 e PAAMePy(450)53.

Estes valores superiores das constantes de velocidade nos polímeros podem ser explicados por uma forte interacção hidrofóbica entre os grupos cromóforos, que promove uma maior proximidade e conseqüentemente aumento dos encontros favoráveis à formação de excímero.

## 4.2. Efeito da fracção de dioxano no comportamento dos polímeros de cadeia curta e comprida

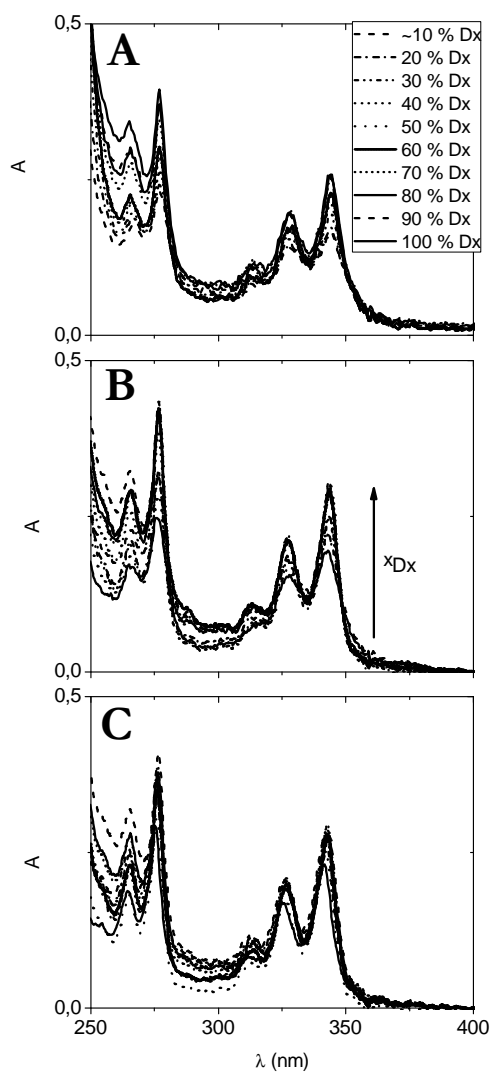
## **4.2.1 Polímeros em misturas dioxano:água**

### **4.2.1.1 Fluorescência em estado estacionário**

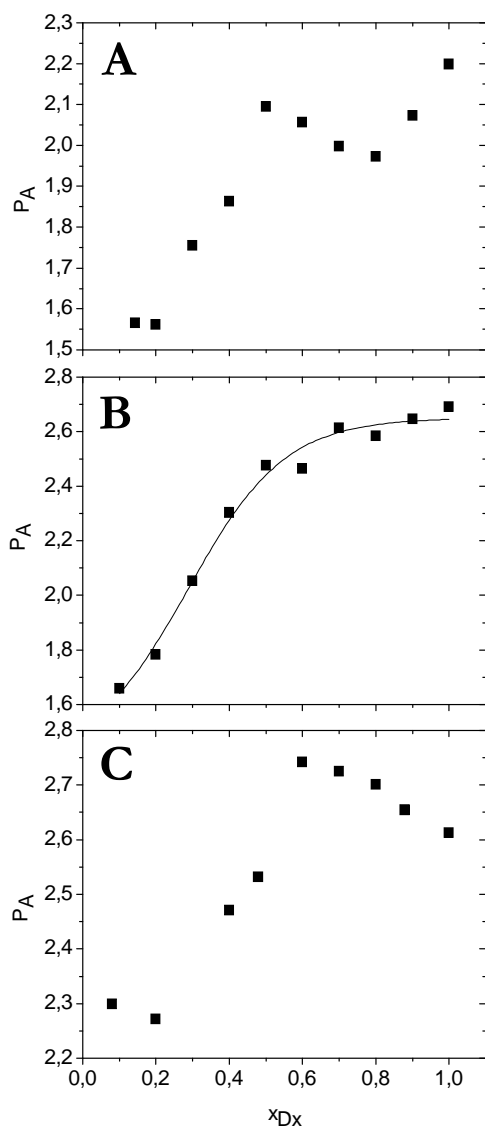
Os espectros de absorção de vários polímeros com diferentes frações de dioxano podem ser vistos na Figura 4.8.

As Figuras 4.8 e 4.9 indicam uma diminuição da presença de dímeros no estado fundamental (aumento de  $P_A$ ) com o aumento da quantidade relativa de dioxano.

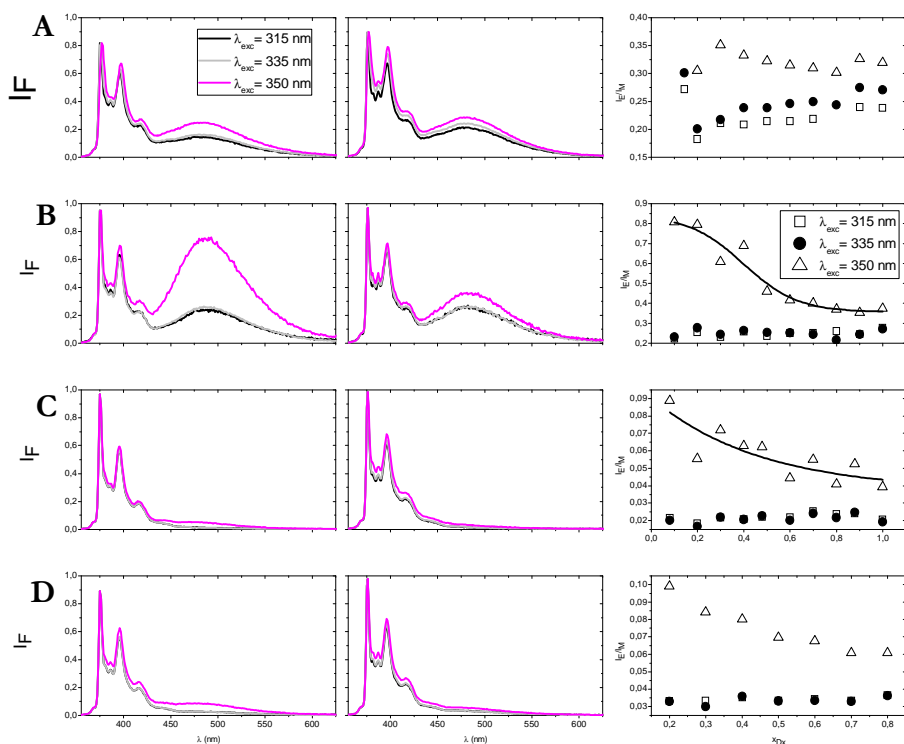




**Figura 4.8:** Espectros de absorção de **A)** PAAMePy(2)18, **B)** PAAMePy(450)10 e **C)** PAAMePy(450)11 em diferentes misturas dioxano: água, a  $T= 293$  K.



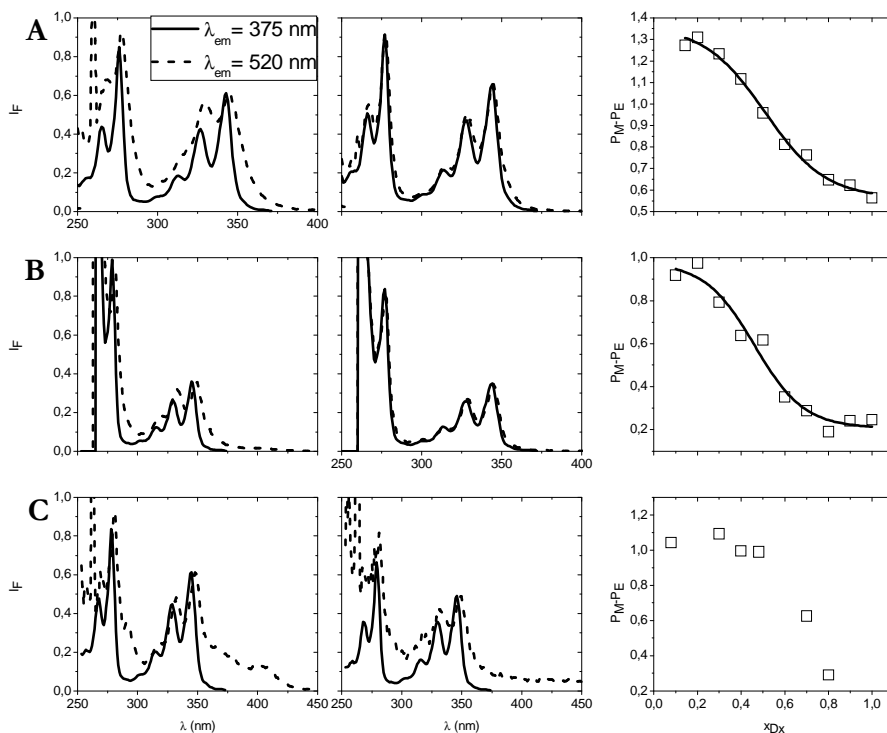
**Figura 4.9:** Valores  $P_A$  de **A)** PAAMePy(2)18, **B)** PAAMePy(450)10 e **C)** PAAMePy(450)11 em função da fração de dioxano.



**Figura 4.10:** Espectros de emissão ( $\lambda$  à esquerda) para baixas e elevadas frações de dioxano e  $I_E/I_M$  em função de  $x_{Dx}$  ( $\lambda$  à direita) para **A)** PAAMePy(2)18, **B)** PAAMePy(450)10 e **C)** e **D)** PAAMePy(450)11.

Como se pode ver pela Figura 4.10, a razão  $I_E/I_M$  diminui com o aumento da fracção de dioxano, isto é, o aumento da fracção de dioxano diminui a ocorrência de *GSD* e promove a formação de um excímero dinâmico. Esta diminuição é clara para  $\lambda_{exc} = 350$

nm. Isso e o aumento da razão  $I_E/I_M$  em função do comprimento de onda de excitação dão indicação que existe *GSD*.



**Figura 4.11:** Espectros de excitação coletados na zona do monómeros e do excímero para: **A)** PAAMePy(2)18 e **B)** PAAMePy(450)10 e **C)** PAAMePy(450)11 em 20 % e 100 % de dioxano (da esquerda para a direita, respectivamente). Valores da diferença  $P_M/P_E$  em função da fracção molar de dioxano em água para os mesmos (à direita).

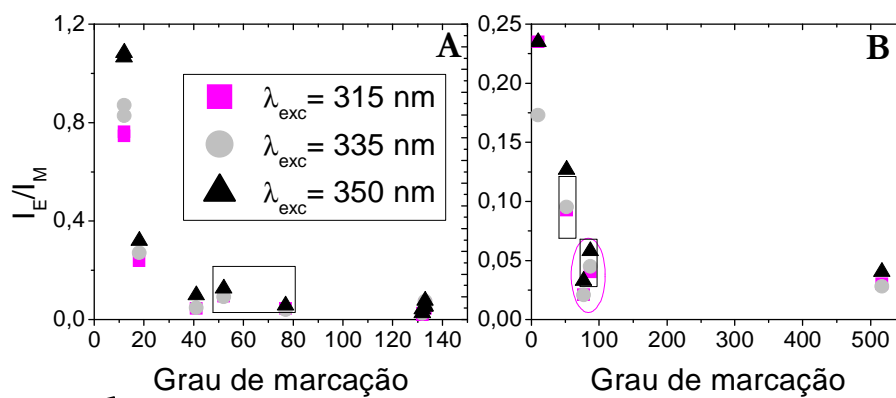
Os espectros de excitação colhidos nas zonas do monómero e excímero tornam-se mais sobreponíveis com o aumento da fracção de dioxano, reflectindo-se na diminuição de  $P_M-P_E$  e  $\Delta\lambda_2$ . Esta diminuição corrobora, uma vez mais, a possibilidade de que uma menor ocorrência de *GSD* se faz sentir para elevadas fracções de dioxano.

A maior presença de dímeros pré-formados com o aumento da fracção de água é exactamente o comportamento esperado uma vez que a água não é um bom solvente para o pireno. Desta forma, com elevadas percentagens de água, o polímero tende a proteger o pireno devido ao efeito hidrofóbico facilitando a formação de dímeros pré-formados.

### **4.3 Polímeros em solventes orgânicos**

A excitação dos polímeros a três comprimentos de onda permite observar que a razão  $I_E/I_M$  é ligeiramente superior a 350 nm quando comparada com a excitação aos outros dois c.d.o., ver Figura 4.12. Tal facto pode significar que ainda que menos predominantes do que em água, se verifica a presença de dímeros pré-formados em dioxano.

A menor diferença da razão  $I_E/I_M$  entre comprimentos de onda de excitação (essencialmente 350 nm) para soluções em dioxano em relação a soluções aquosas indica que a presença de dímeros pré-formados é significativamente reduzida para as primeiras.



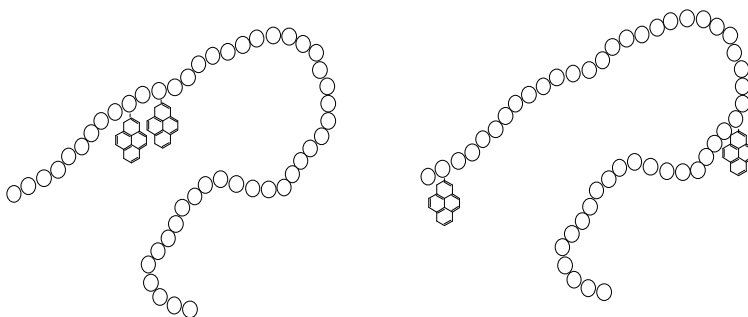
**Figura 4.12:** Gráfico ilustrativo da variação da razão de  $I_E/I_M$  com o grau de marcação (ver sentido das setas) para **A)** PAAMePy(2) e **B)** PAAMePy(450) em dioxano.

A partir destes gráficos, observa-se que tanto para os polímeros de curta cadeia (2 000 g) como para os polímeros de longa cadeia (450 000 g) a razão  $I_E/I_M$  diminui com a diminuição do grau de marcação. Estes resultados mostram claramente o

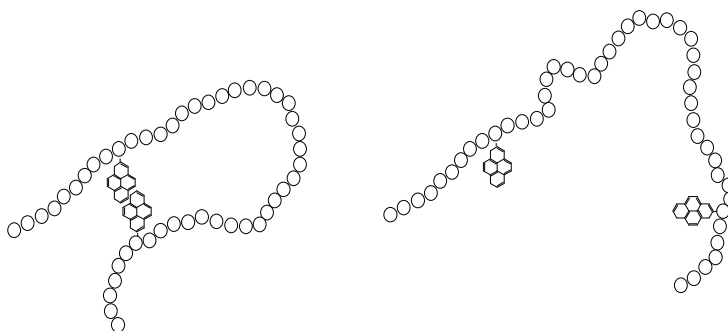
comportamento esperado para estes polímeros uma vez que o PAAMePy(2)12 é dos polímeros mais pequenos, aquele que apresenta um maior grau de marcação e logo maior intensidade de fluorescência de excímero. Para os polímeros maiores, também se verifica que a razão  $I_E/I_M$  é maior para o PAAMePy(450)10 do que para os restantes polímeros menos marcados. Igualmente observável é o facto das razões  $I_E/I_M$  serem, para os polímeros mais pequenos, aproximadamente quatro vezes superiores aos polímeros de peso molecular superior. Por outro lado, verifica-se que a razão  $I_E/I_M$  é, para os polímeros mais marcados, dependente do comprimento de onda de excitação o que nos faz acreditar que existe associação (embora baixa) no estado fundamental. No entanto, essa diferença é quase insignificante para polímeros menos marcados, dando a indicação de que nestes existe menor incidência de dímeros pré-formados. Esta constatação faz todo o sentido uma vez que a probabilidade de duas unidades de pireno se encontrarem próximas logo no estado fundamental deve ser, à partida, superior para polímeros cujo grau de marcação é também superior. Ver no apêndice A (figura A.1) os resultados para os mesmos polímeros em metanol. Na Figura 4.12, os valores identificados dentro de caixas referem-se a valores já publicados e

não obtidos neste trabalho. [35] O que se observa aqui é que para o PAAMePy(450)87 a razão  $I_E/I_M$  é ligeiramente superior do que para o PAAMePy(450)77. Tendo estes dois polímeros aproximadamente o mesmo grau de marcação o comportamento esperado seria o oposto. Uma das razões para este comportamento pode ter que ver com o facto de apesar de um se encontrar mais marcado relativamente ao outro, as unidades de pireno podem estar mais localizadas (mais próximas) no PAAMePy(450)87 e mais dispersas (mais afastadas) no PAAMePy(450)77 (Figura 4.13). No entanto, os dados de fluorescência em estado estacionário em água não parecem indicar isso uma vez que se observa um decrescimento de  $I_E/I_M$  com o pH (isto é, com a expansão da cadeia) para PAAMePy(450)87 (ver Figura 4.3) e um aumento dessa razão para PAAMePy(450)77 (ver Figura 4.1) – indicando que as unidades de pireno devem estar próximas uma da outra. O que poderá estar a acontecer é que a conformação do PAAMePy(450)87 facilita a formação de excímero dinâmico e estático (Figura 4.14).



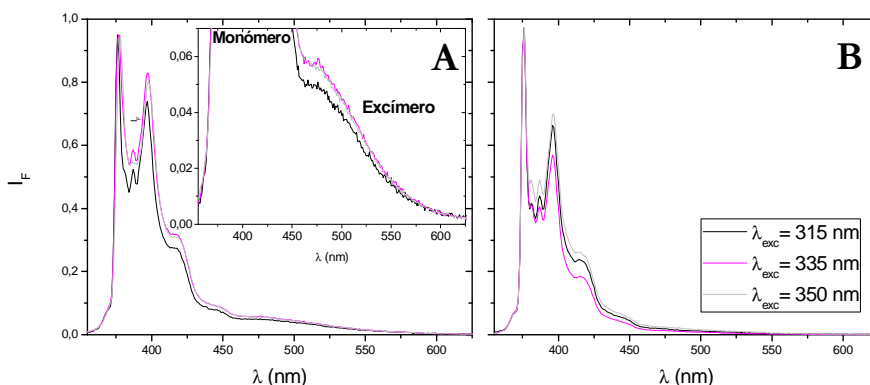


**Figura 4.13:** Figura ilustrativa da influência dos enxertos aleatórios nos polímeros na formação de excímero



**Figura 4.14:** Figura ilustrativa da influência da conformação na formação de excímero.

Na Figura 4.15 encontram-se os espectros de emissão obtidos para PAAMePy(2)133 e PAAMePy(450)517.



**Figura 4.15:** Espectros de emissão de fluorescência em dioxano de **A)** PAAMePy(2)133 e **B)** PAAMePy(450)517.

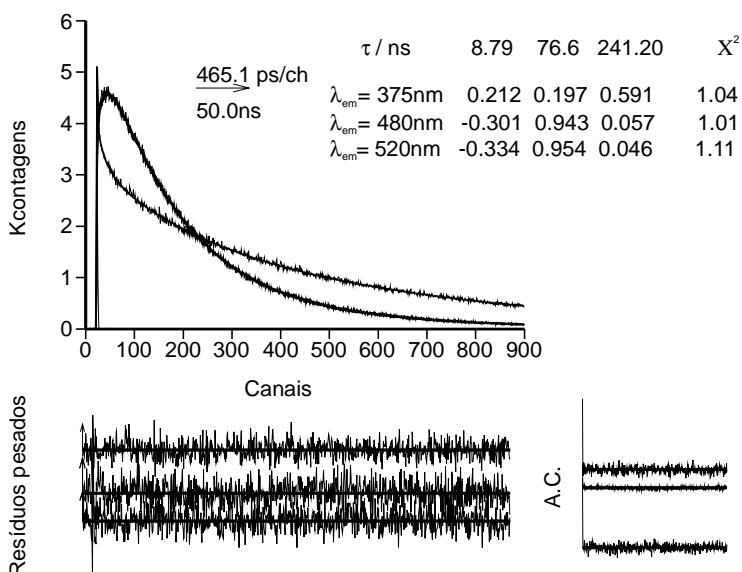
Para além destas observações, também se verificou que, por vezes, se perdia resolução na banda do monómero e que essa perda era quase sempre acompanhada de uma banda de excímero “aglomerada” à do monómero, isto é, com uma banda de monómero ligeiramente mais larga e com máximo de intensidade de fluorescência do excímero a comprimentos de onda ligeiramente mais baixos que o vulgar (ver gráfico A da Figura 4.15). Por outro lado, a perda de resolução da banda do monómero parecia ser indirectamente proporcional à intensidade de fluorescência do excímero. A banda do monómero tem tipicamente 4 bandas vibrónicas (ver gráfico B da Figura 4.15),

mas por várias vezes se observou a aparição de apenas duas ou três (mais largas). Isto também pode ser indicação da presença de dímero mesmo em solventes bons como o dioxano. Contudo, este comportamento foi mais visível em água.

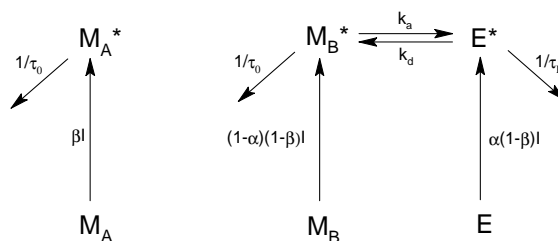
### **4.3.1 Fluorescência em estado dinâmico**

Em solventes orgânicos puros os decaimentos de fluorescência tornam-se tri- e bi-exponencial aos comprimentos de onda de emissão do monómero e excímero, o que é atribuído aos monómeros MAGRE e excímero assimétrico coexistindo com espécies desacopladas (conhecidas como monómeros livres) com o tempo de vida mais longo. Na figura seguinte, pode observar-se um decaimento de PAAMePy em metanol à temperatura ambiente.

No Esquema 4.2 encontra-se o esquema cinético para PAAMePy para solventes orgânicos.



**Figura 4.16:** Decaimentos de fluorescência para o PAAMePy(2)18 em metanol ( $T = 293\text{ K}$ ) e análise global dos mesmos a três comprimentos de onda de emissão (375, 480 e 520 nm) usando um ajuste tri-exponencial



**Esquema 4.2:** Esquema cinético que traduz o comportamento dos polímeros PAAMePy em dioxano e metanol.

Os decaimentos de fluorescência dos polímeros em metanol e dioxano podem ser descritos pelas seguintes Equações (4.10 a 4.14).<sup>[37]</sup>

$$I_M(t) = I_{375\text{ nm}}(t) = A_{10}e^{-t/\tau_0} + A_{11}e^{-t/\tau_1} + A_{12}e^{-t/\tau_2} \quad 4.10$$

$$I_E(t) = I_{520\text{ nm}}(t) = A_{21}e^{-t/\tau_1} + A_{22}e^{-t/\tau_2} \quad 4.11$$

$$[M_A^*](t) = a_{10}e^{-\lambda_0 t} \quad 4.12$$

$$[M_B^*](t) = a_{11}e^{-\lambda_1 t} + a_{12}e^{-\lambda_2 t} \quad 4.13$$

$$[E^*](t) = a_{21}e^{-\lambda_1 t} + a_{22}e^{-\lambda_2 t} \quad 4.14$$

Sendo  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  dados pela equação B.18 descrita no Anexo B.

As constantes de velocidade que se encontram na Tabela 4.2 foram determinadas de acordo com este esquema cinético usando-se, para isso, os decaimentos realizados sendo  $M_A$  os monómeros livres,  $M_B$  os monómeros MAGRE, isto é, que dão origem a excímero e  $E$  excímeros estáticos;  $\tau_E$  e  $\tau_0$  são os respectivos tempos de vida e  $\alpha$  e  $\beta$  dão-nos informação das contribuições de cada espécie com  $\beta$  sendo a fracção de monómeros isolados,  $X$  a fracção de monómeros MAGRE [ $X = (1-\alpha)(1-\beta)$ ] e  $Y$  a fracção de dímeros no estado fundamental [ $Y = \alpha(1-\beta)$ ].

| <b>Polímero</b>      | <b>k<sub>a</sub></b> | <b>k<sub>d</sub></b> | <b>k<sub>E</sub></b> | <b>τ<sub>E</sub></b> | <b>τ<sub>0</sub></b> | <b>A</b> | <b>β</b> | <b>X</b> | <b>Y</b> |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| Solvente             | (ns <sup>-1</sup> )  | (ns <sup>-1</sup> )  | (ns <sup>-1</sup> )  | (ns)                 | (ns)                 |          |          |          |          |
| <b>PAAMePy(2)12</b>  |                      |                      |                      |                      |                      |          |          |          |          |
| Dioxano              | 0.048                | 0.027                | 0.021                | 49                   | 234                  | 0.69     | 0.08     | 0.29     | 0.63     |
|                      | (0.036)              | (0.021)              | (0.021)              | (48)                 | (199)                | (0.69)   | (0.07)   | (0.29)   | (0.64)   |
| Metanol              | 0.080                | 0.048                | 0.020                | 49                   | 260                  | 0.61     | 0.20     | 0.31     | 0.49     |
| <b>PAAMePy(2)18</b>  |                      |                      |                      |                      |                      |          |          |          |          |
| Dioxano              | 0.023                | 0.027                | 0.020                | 50                   | 185                  | 0.46     | 0.25     | 0.41     | 0.35     |
| Metanol              | 0.061                | 0.041                | 0.020                | 50                   | 241                  | 0.58     | 0.38     | 0.26     | 0.36     |
| <b>PAAMePy(2)24</b>  |                      |                      |                      |                      |                      |          |          |          |          |
| Dioxano              | 0.010                | 0.025                | 0.029                | 35                   | 191                  | 0.20     | 0.76     | 0.19     | 0.05     |
| Metanol              | 0.034                | 0.014                | 0.014                | 71                   | 240                  | 0.78     | 0.71     | 0.06     | 0.22     |
| <b>PAAMePy(2)41</b>  |                      |                      |                      |                      |                      |          |          |          |          |
| Dioxano              | 0.021                | 0.029                | 0.022                | 46                   | 223                  | 0.43     | 0.57     | 0.25     | 0.18     |
|                      | (0.017)              | (0.030)              | (0.027)              | (37)                 | (240)                | (0.34)   | (0.41)   | (0.39)   | (0.20)   |
| Metanol              | 0.051                | 0.033                | 0.019                | 52                   | 284                  | 0.59     | 0.67     | 0.14     | 0.19     |
| <b>PAAMePy(2)52*</b> |                      |                      |                      |                      |                      |          |          |          |          |
| Dioxano              | 0.022                | 0.029                | 0.015                | 66                   | 223                  | 0.13     | 0.55     | 0.39     | 0.06     |
| Metanol              | 0.031                | 0.010                | 0.014                | 70                   | 270                  | 0.30     | 0.62     | 0.27     | 0.11     |
| <b>PAAMePy(2)77*</b> |                      |                      |                      |                      |                      |          |          |          |          |
| Dioxano              | 0.017                | 0.029                | 0.018                | 57                   | 240                  | 0.11     | 0.61     | 0.35     | 0.04     |
| Metanol              | 0.027                | 0.017                | 0.015                | 66                   | 291                  | 0.23     | 0.66     | 0.26     | 0.08     |
| <b>PAAMePy(2)132</b> |                      |                      |                      |                      |                      |          |          |          |          |
| Dioxano              |                      |                      |                      |                      |                      |          |          |          |          |
| Metanol              | 0.009                | 0.014                | 0.017                | 58                   | 276                  | 0.29     | 0.81     | 0.13     | 0.06     |

|                        |                  |                  |                  |            |              |                |                |                |                |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>PAAMePy(2)133</b>   |                  |                  |                  |            |              |                |                |                |                |
| Dioxano                | 0.023<br>(0.027) | 0.007<br>(0.007) | 0.013<br>(0.011) | 76<br>(92) | 226<br>(181) | 0.84<br>(0.76) | 0.43<br>(0.62) | 0.09<br>(0.09) | 0.48<br>(0.29) |
| Metanol                | 0.025<br>(0.019) | 0.022<br>(0.017) | 0.016<br>(0.018) | 61<br>(57) | 274<br>(265) | 0.49<br>(0.46) | 0.59<br>(0.62) | 0.21<br>(0.21) | 0.20<br>(0.17) |
| <b>PAAMePy(150)55*</b> |                  |                  |                  |            |              |                |                |                |                |
| Dioxano                | 0.015            | 0.014            | 0.012            | 83         | 246          | 0.44           | 0.07           | 0.52           | 0.41           |
| Metanol                | 0.025            | 0.016            | 0.012            | 81         | 254          | 0.51           | 0.05           | 0.47           | 0.48           |
| <b>PAAMePy(450)10</b>  |                  |                  |                  |            |              |                |                |                |                |
| Dioxano                | 0.026<br>(0.020) | 0.024<br>(0.016) | 0.016<br>(0.019) | 64<br>(52) | 174<br>(176) | 0.55<br>(0.48) | 0.63<br>(0.56) | 0.17<br>(0.23) | 0.20<br>(0.21) |
| Metanol                | 0.038            | 0.015            | 0.019            | 54         | 255          | 0.83           | 0.54           | 0.08           | 0.38           |
| <b>PAAMePy(450)53*</b> |                  |                  |                  |            |              |                |                |                |                |
| Dioxano                | 0.014            | 0.018            | 0.017            | 57         | 234          | 0.11           | 0.11           | 0.79           | 0.10           |
| Metanol                | 0.025            | 0.016            | 0.018            | 56         | 228          | 0.14           | 0.14           | 0.74           | 0.12           |
| <b>PAAMePy(450)77</b>  |                  |                  |                  |            |              |                |                |                |                |
| Dioxano                | 0.003            | 0.008            | 0.022            | 45         | 197          | 0.13           | 0.54           | 0.40           | 0.06           |
| Metanol                | 0.062            | 0.019            | 0.019            | 53         | 177          | 0.69           | 0.59           | 0.13           | 0.28           |

**Tabela 4.2:** Constantes de velocidade de formação de excímero,  $k_a$ , de dissociação,  $k_d$ , e de decaimento,  $k_E$  e frações  $\alpha$ ,  $\beta$ , X e Y para os polímeros PAAMePy em dioxano e metanol a  $T= 293$  K.

\*Os resultados apresentados foram retirados da referência 35.

Ver as relações entre as constantes de velocidade e os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  com os dados experimentais  $\lambda_{ij}$  e  $a_{ij}$  no apêndice B.

Como se pode ver pela Tabela 4.2 os valores de  $k_a$  aumentam com o grau de marcação. Este resultado é claro para os polímeros mais pequenos à excepção do PAAMePy(2)24 e PAAMePy(2)133. Para os polímeros de maior peso molecular observa-se o mesmo comportamento, à excepção de PAAMePy(450)77 que não segue a tendência demonstrada pelos anteriores. É, aliás, o que apresenta um menor valor de  $k_a$  em dioxano e constante de associação mais elevada em metanol, dentro dos polímeros de elevado peso molecular, PAAMePy(450). Ainda no que diz respeito aos valores de  $k_a$ , observa-se que apresentam valores superiores em metanol do que em dioxano. Isto deve-se à viscosidade do metanol ser inferior à do dioxano levando a que a barreira associada à viscosidade intrínseca do solvente que tem de ser vencida é menor no primeiro solvente facilitando, conseqüentemente, a formação de excímero. (ver os valores das viscosidades na Tabela 3.1 da Secção 3.1.2). Os valores das constantes  $k_d$  em dioxano para os polímeros de cadeia curta parecem não

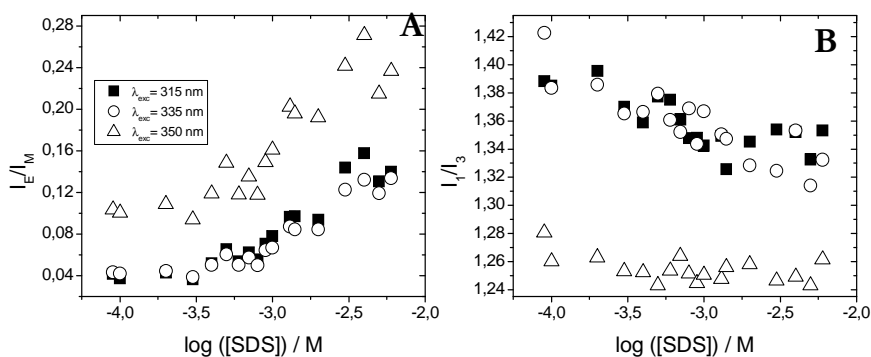


depender do grau de marcação variando entre  $2.1-2.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  à exceção do valor apresentado pelo polímero PAAMePy(2)133. Em metanol, no entanto, observa-se uma maior variação de  $k_d$  tendendo a aumentar com o grau de marcação. Quanto aos valores de  $\tau_E$ , também eles podem ser considerados constantes para os polímeros de cadeia comprida variando entre 45 e 64 ns. O que se pode verificar também é que existe uma maior fracção de *GSD* para polímeros pequenos mais marcados do que para os polímeros grandes mais marcados, o que parece ser resultado do aumento da cadeia uma vez que naturalmente deverá afastar os grupos de pireno. Para além disso, a contribuição de *GSD* aumenta com o grau de marcação o que é lógico uma vez que tendo mais pirenos mais facilmente se formam dímeros no estado fundamental. PAAMePy(2)133 parece ser o único a não seguir essa tendência.

## 4.4 Interacção PAAMePy(2)132 – surfactante

### 4.4.1 Interacção PAAMePy(2)132 –surfactante aniónico

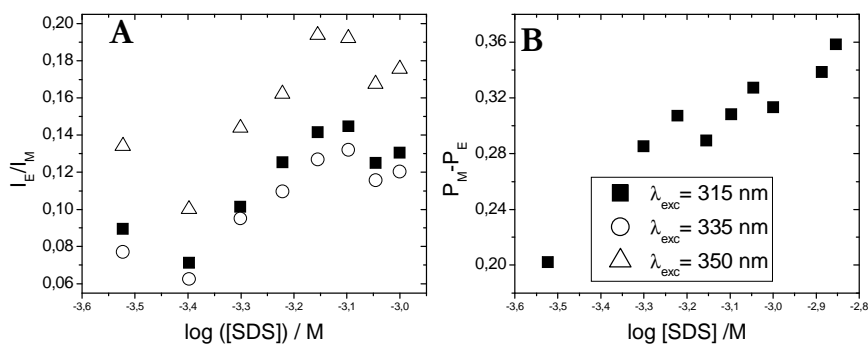
A adição de surfactante ao PAAMePy(2)132 foi investigada em solução a pH= 10.93 mostrando-se a dependência de  $I_E/I_M$  e  $I_1/I_3$  em função do logaritmo da concentração de SDS na figura seguinte. A concentração micelar crítica assim como outras propriedades dos surfactantes utilizados neste trabalho podem ser consultadas na Tabela G.1 do apêndice G.



**Figura 4.17:** A) Variação do parâmetro  $I_E/I_M$  e B) do parâmetro  $I_1/I_3$  em função do logaritmo da concentração de SDS, a pH= 10.93.

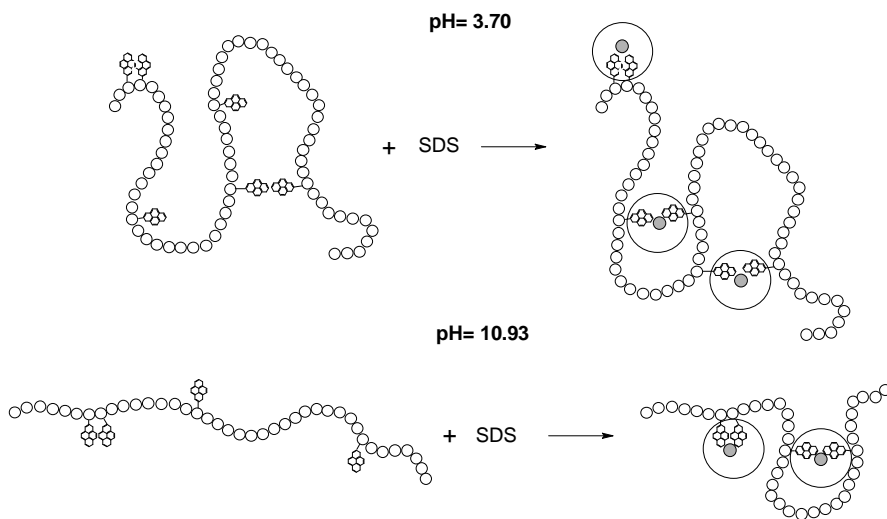
Verifica-se, para a concentração de SDS  $6 \times 10^{-4}$  M, uma subida da razão  $I_E/I_M$ ; isto indica que a partir desta concentração se formam micelas com duas ou mais unidades de pireno, sendo esta subida indicativa de que o surfactante tende a aproximar os diferentes grupos hidrofóbicos e sendo por isso que se constata que a intensidade de fluorescência do excímero aumenta. O valor da concentração micelar crítica encontra-se um pouco acima do valor de concentração para o qual se começa a verificar um aumento da variação  $I_E/I_M$ . No entanto, uma vez que estamos a considerar a interação de um polímero com um surfactante poderemos estar perante a concentração de agregação crítica e, se assim o é, é natural que esse valor seja inferior ao da CMC. [38,39]

A adição de surfactante ao PAAMePy(2)132 foi igualmente estudada em solução a pH= 3.70 mostrando-se a dependência de  $I_E/I_M$  e  $P_M-P_E$  em função do logaritmo da concentração de SDS na Figura 4.18.



**Figura 4.18: A)** Variação da razão entre a intensidade de fluorescência no excímero e a intensidade de fluorescência no monômero em função do logaritmo da concentração de SDS e **B)** da diferença  $P_M - P_E$  em função do mesmo, a  $\text{pH} = 3.70$ .

Quando comparamos os gráficos de  $I_E/I_M$  em função do logaritmo do surfactante verifica-se que o ponto de inflexão e a intensidade de fluorescência são menores para valores de  $\text{pH}$  ácido. No entanto, os gráficos  $I_E/I_M$  em função do logaritmo da concentração de SDS apresentam a mesma forma. Isto indica que com o aumento do  $\text{pH}$  e com o aumento na concentração de surfactante aniônico o comportamento geral do polímero é o mesmo. No entanto, a  $\text{pH}$  ácido a conformação do polímero facilita a formação de micelas.

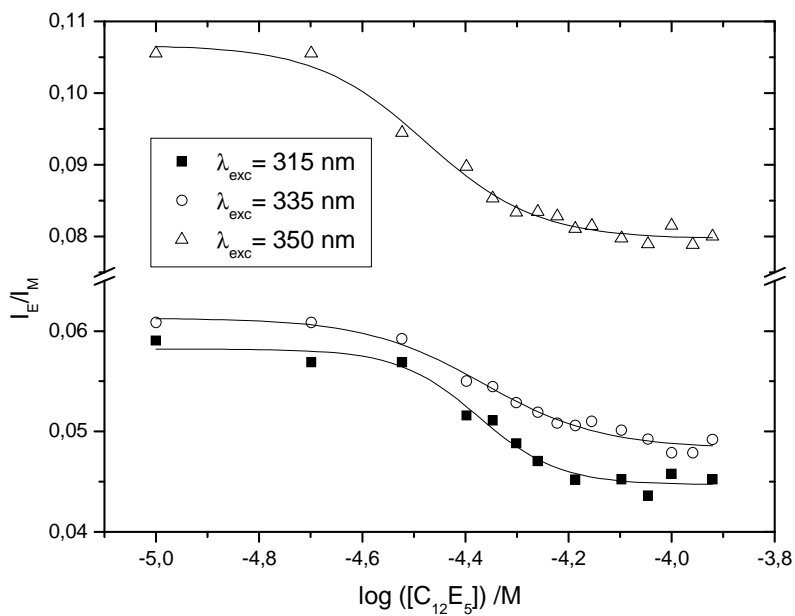


**Figura 4.19:** Figura ilustrativa do comportamento dos polímeros antes e após a adição de surfactante a pH ácido e básico (de cima para baixo).  
Nota: A figura está exagerada para uma compreensão fácil do texto.

#### 4.4.2 Interacção PAAMePy(2)132 –surfactante não iónico

A primeira abordagem foi usar-se um surfactante não-iónico, o  $C_{12}E_4$ , no entanto, os resultados obtidos foram inconclusivos, optando-se então por utilizar-se um surfactante muito semelhante variando apenas o tamanho da cadeia etilénica,  $C_{12}E_5$ . O primeiro surfactante não pôde ser usado devido ao

“cloud point” ser demasiado baixo (ver tabela G.1 do apêndice G).



**Figura 4.20:** Variação da razão  $I_E/I_M$  em função do logaritmo da concentração de  $C_{12}E_5$  para três comprimentos de onda de excitação: 315, 335 e 350 nm.

Os resultados obtidos encontram-se resumidos sob a forma de um gráfico que demonstra a variação de  $I_E/I_M$  em função do logaritmo da concentração desse mesmo surfactante.

A concentração para a qual as moléculas de  $C_{12}E_5$  começam a interagir com o polímero significativamente é  $4 \times 10^{-5}$  M, o que é visível pela inflexão da curva de  $I_E/I_M$  em função do logaritmo da concentração do surfactante em questão. Tendo isto tudo em consideração é aceitável pensar-se que, quando a cac é atingida, isto é, para  $[C_{12}E_5] = 4 \times 10^{-5}$  M, o polímero interage mais fortemente com o surfactante. A diminuição da razão  $I_E/I_M$  à medida que a concentração de surfactante aumenta deve-se, provavelmente, à criação de domínios (micelas cilíndricas) que tendem a isolar as unidades de pireno à medida que a concentração de surfactante aumenta.

Não foi possível estudar a interação de PAAMePy(2)132 com um surfactante catiónico pois verificou-se que para maiores concentrações desse surfactante (mais concretamente, CTAB), as soluções ficavam turvas e posteriormente precipitavam.

# Capítulo 5:

## Caracterização estatística da substituição

Neste capítulo apresentaremos um tratamento, puramente computacional, que nos permitirá caracterizar os graus de substituição, presentes em cada sistema, e identificar, para cada grau de substituição, a distribuição de probabilidades das distâncias entre monómeros substituídos, medidas ao longo da cadeia.

### 5.1. Introdução

A estatística é uma área, dentro da Matemática, que faz uso das várias teorias da probabilidade para explicar a frequência de fenómenos e prever a ocorrência dos mesmos no futuro.



### 5.1.1 Distribuição de Poisson

A distribuição de Poisson foi desenvolvida, como o próprio nome indica, pelo matemático francês Siméon Denis Poisson (1781 – 1840). Esta distribuição é apenas aplicável quando o número médio de ocorrências de um evento é resultado de uma coleção grande de situações no qual o evento pode ocorrer e cuja probabilidade de ocorrência é muito pequena. De acordo com a distribuição de Poisson, se o número médio de eventos aleatórios por intervalo é igual a  $m$ , a probabilidade  $p$  de  $N$  ocorrências no intervalo é dada por:

$$p = \frac{m^N \exp(-m)}{N!} \qquad 5.1$$

Desta forma, a distribuição de Poisson é muito importante para resolver problemas que surgem na contagem de eventos relativamente raros e mutuamente independentes numa unidade de intervalo de tempo, comprimento, área ou volume. Um exemplo da aplicação desta distribuição é a distribuição de

números de telefonemas que ocorrem num dado intervalo de tempo. [40]

## **5.2 Cálculos e resultados**

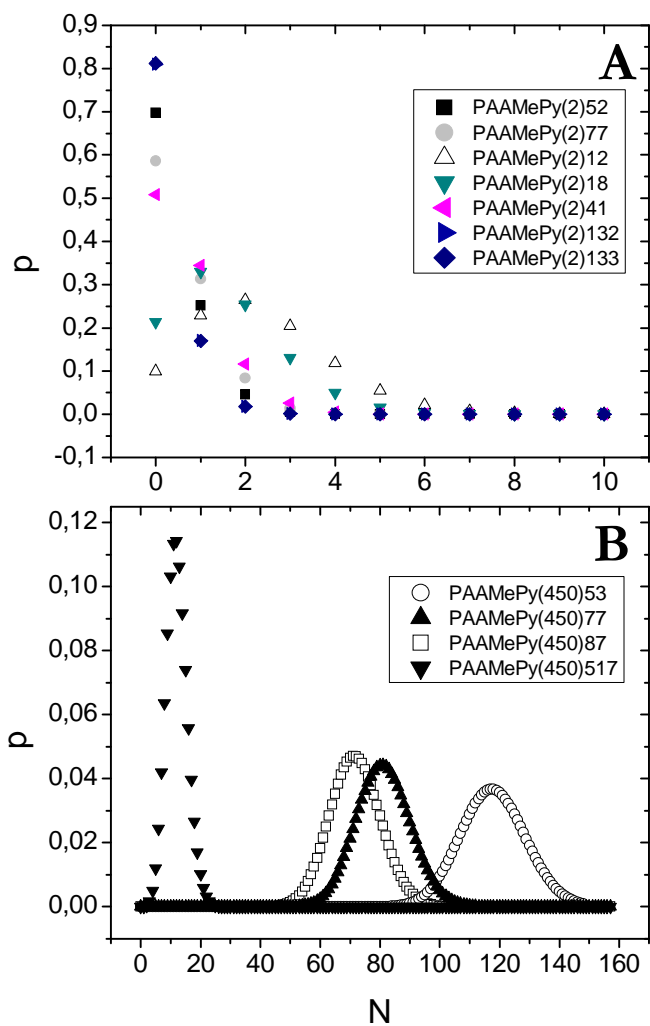
### **5.2.1 O número de pirenos presentes por cadeia**

Em primeiro lugar procurou saber-se o número de pirenos por cadeia que era mais provável encontrar num polímero com 28 e 6250 monómeros assumindo a distribuição de Poisson descrita anteriormente.

Para tal substituiu-se  $m$  pelo número médio de pirenos por cadeia calculado anteriormente (ver Equações 2.1 a 2.8) e  $N$  pelo número de pirenos numa cadeia atribuídos sucessivamente, para determinar a probabilidade para cada um deles, na equação de Poisson.

Da Figura 5.1 consegue verificar-se que para os polímeros mais curtos, a probabilidade de encontrar  $N$  pirenos diminui com o

aumento de unidades de pireno à exceção de PAAMePy(2)12 e PAAMePy(2)18 para os quais a probabilidade é máxima para  $N=2$ . Desta forma, os polímeros de cadeia curta deverão ser considerados 2 pirenos por cadeia para estabelecer, com maior probabilidade, excímeros intramoleculares.

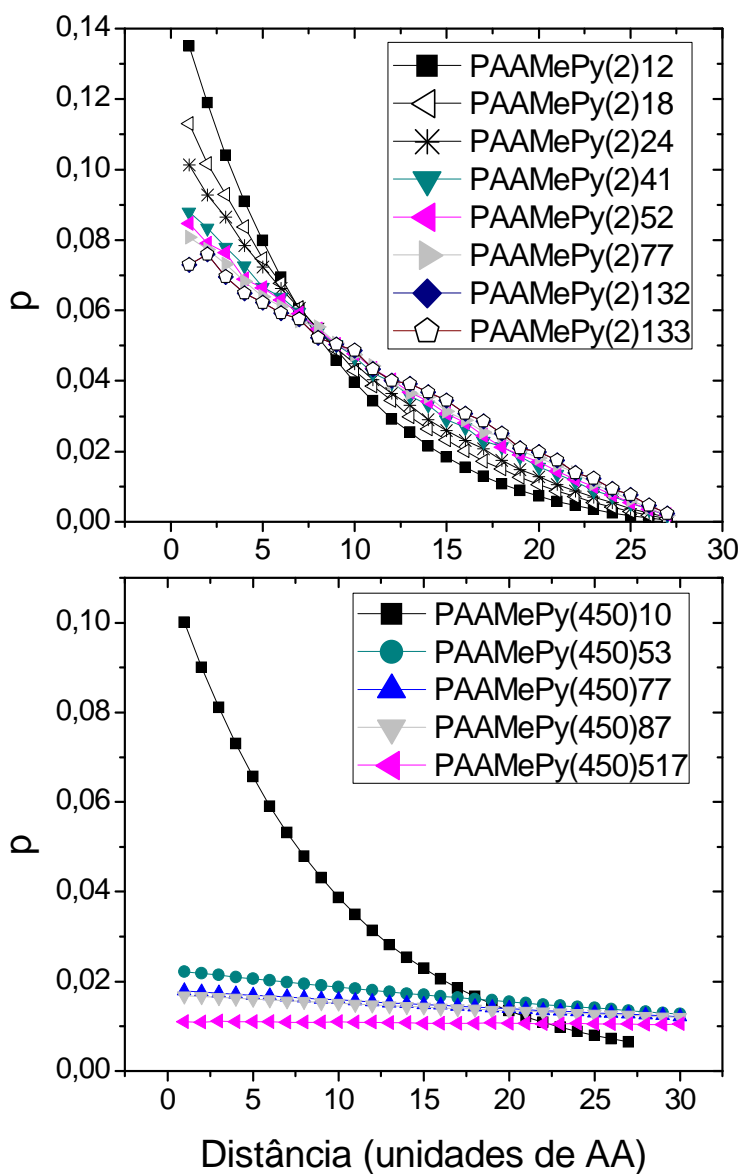


**Figura 5.1:** Probabilidade de encontrar uma cadeia de PAA com um dado número de cromóforos de pirenos por cadeia ( $N$ ) para **A)** os polímeros de cadeia curta e **B)** para os polímeros de cadeia longa, assumindo a distribuição de Poisson.

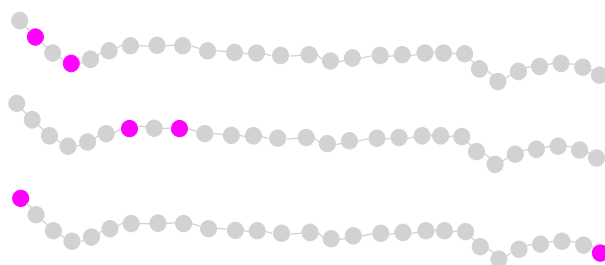
Para os polímeros longos a curva de probabilidade tem uma forma quase gaussiana sendo fácil de identificar por simples observação o número de pirenos por cadeia mais provável de encontrar em cada um dos polímeros.

### **5.2.2 Determinação da probabilidade de distâncias entre pirenos**

Após se concluir que os polímeros de 28 monómeros (ácido acrílico) têm, com maior probabilidade, apenas dois pirenos, procurou-se determinar a função de distribuição das respectivas distâncias. Para tal, elaborou-se um programa escrito em Octave (patente no anexo F) que procedeu à simulação dessa distribuição. A alternativa analítica revelou-se demasiado lenta, em termos computacionais. Como se pode ver pela Figura 5.2, estatisticamente, o caso mais provável de ocorrer é o de ter os pirenos em posições consecutivas. Isto é compreensível pelo facto de haver um maior número de casos em encontrar dois pirenos com uma distância de 1 do que de 27 - que é apenas 1 para um polímero com 28 monómeros. Esta última observação está ilustrada na Figura 5.3.



**Figura 5.2:** Probabilidade de dois pirenos se encontrarem a certa distância.



**Figura 5.3:** Em cima, exemplo de dois casos com os pirenos (círculos lilases) à distância de 1. Em baixo, único caso em que o polímero pode apresentar os pirenos com distância de 26 para um polímero com 28 monómeros.

No entanto, existe provavelmente uma baixa probabilidade de substituição para distâncias entre pirenos muito pequenas devido ao impedimento estérico de dois cromóforos consideravelmente volumosos. Por outro lado, uma separação razoavelmente superior, por exemplo de 4 monómeros, dá flexibilidade ao polímero para uma modificação conformacional, e permitir a formação do excímero em diversas situações e a probabilidade não varia significativamente para as distâncias de 1 ou de 4 monómeros de AA. Desta forma, achou-se aceitável considerar a distância de 4 para cálculos posteriores, realizados no capítulo subsequente.

# Capítulo 6:

## Simulação

### 6.1 Introdução

Para além dos resultados experimentais de fluorescência e dos dados de estatística obtidos no Capítulo 5, usou-se uma ferramenta adicional no intuito de obter mais alguma informação acerca deste sistema tão complexo.

A simulação computacional trata de tentar imitar um sistema real ou em modelar uma situação hipotética com o intuito de obter mais informação acerca deles. A simulação pode ser considerada então uma ferramenta teórica adicional na compreensão de um sistema complexo.

A base da simulação encontra-se nos fundamentos da mecânica estatística. Esta simulação foi feita considerando que se mantêm constantes o número de partículas, o volume e a temperatura



(*ensemble* canónico ou NVT). A molécula foi descrita através do modelo *coarse-grain* que consiste em descrever grupos de átomos por esferas rígidas. Neste caso concreto, cada A (monómero sem pireno, ver Capítulo 2, Secção 2.2.2) foi descrita como sendo o tipo de partícula 1 (a vermelho na Figura 6.2) e B como partícula do tipo 2 (a azul na Figura 6.2). Para a realização destas simulações, considerou-se que a molécula se movia num solvente com permitividade dieléctrica constante  $\epsilon_r = 78.4$ , correspondente ao da água à temperatura de simulação,  $T = 298$  K.

Para simular o aumento de pH, carregou-se o polímero e adicionou-se igualmente iões de carga oposta no sentido de manter o sistema neutro. <sup>[41]</sup>

A simulação em si é feita movimentando as esferas aleatoriamente e de várias formas. Para cada nova configuração obtida é calculada a diferença energética ( $\Delta U$ ) entre a primeira configuração e a seguinte. A probabilidade de aceitar uma nova configuração é dada por

$$p = \min \left[ 1, \exp \left( - \frac{\Delta U}{k_B T} \right) \right] \quad 6.1$$

Destas simulações podem retirar-se vários dados como os raios de giração e as análises de contacto. Estes conceitos e o centro de massa serão discutidos na secção seguinte uma vez que são importantes para a discussão dos resultados.

### 6.1.1 Centro de massa

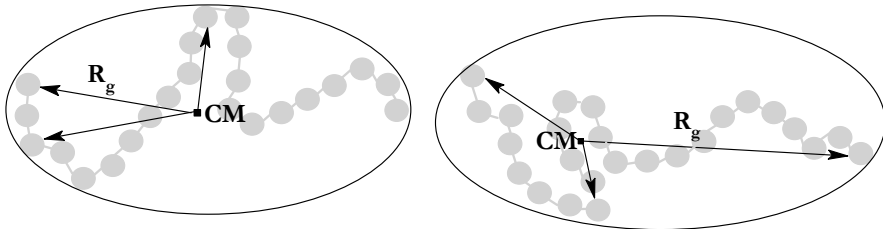
Para a mecânica clássica, o centro de massa de um corpo (CM) é o ponto onde se pode considerar que toda a massa do corpo está concentrada. O centro de massa não coincide necessariamente com o centro geométrico (Figura 6.1), nem sequer precisa de estar dentro do corpo. Para  $n$  partículas, cada uma com posição  $r_i$  e massa  $m_i$ , o centro de massa  $CM$  é dado por

$$CM = \frac{1}{M} \sum m_i r_i \quad 6.2$$

Com  $M = \sum m_i$ .

## 6.1.2 Raio de giração

O raio de giração é dado pela média das distâncias entre o centro de massa e todos os pontos extremos (da molécula, neste caso) como se pode ver na Figura 6.1, e reflecte a extensão do polímero.



**Figura 6.1:** Identificação do centro de massa (CM) e ilustração esquemática do raio de giração ( $R_g$ ).

A raiz quadrada da média do raio de giração é então dada por

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = \left\langle \frac{\sum_1^N |r_i - r_{CM}|^2}{N_{seg}} \right\rangle^{1/2} \quad 6.3$$

em que  $r_i$  e  $r_{CM}$  são as posições do segmento  $i$  e do centro de massa da molécula, respectivamente.  $N_{seg}$  é o número total de segmentos em que a molécula é dividida.

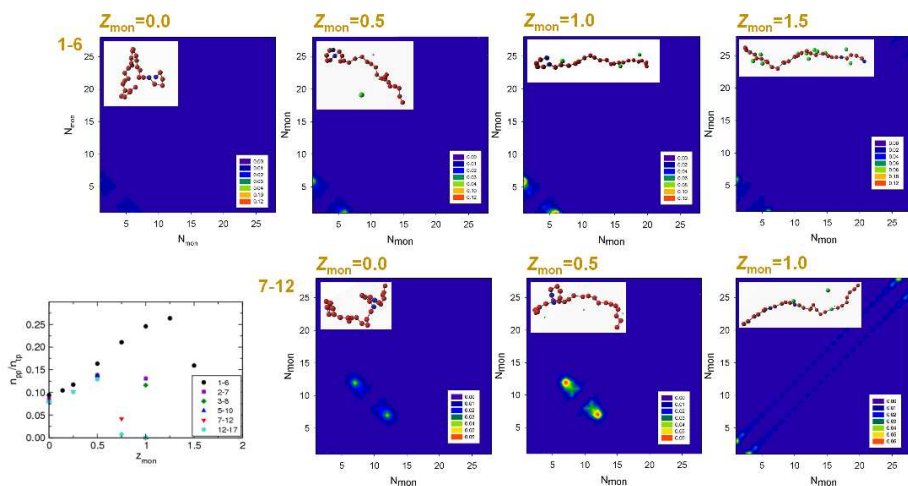
Esta propriedade configuracional pode também ser determinada por técnicas experimentais tal como dispersão de luz uma vez que depende directamente do tamanho da partícula. [42,43] Os parênteses angulares correspondem à média sobre todas as conformações possíveis.

### **6.1.3 Análise de contacto**

A análise de contacto é o processo que fornece a informação detalhada das regiões de contacto de dois corpos. Considera-se, neste caso, que duas partículas estão em contacto quando a distância entre os centros de ambas as partículas em questão é inferior a  $8 \text{ \AA}$ . Neste trabalho, encontrar-se-ão vários gráficos (Figura 6.2) com a distribuição da probabilidade de dois pirenos estarem em contacto.

## 6.2 Resultados e discussão

Nesta secção, mostram-se os resultados dos cálculos para um polímero de cadeia curta (de 28 monómeros) e um de cadeia comprida (com 200 monómeros) ambos com 2 pirenos. Não se realizou o cálculo para o número de monómeros correspondentes ao polímero grande de 450 kg/mol (6250 monómeros) pelo simples facto do custo computacional ser muito elevado. No entanto, mesmo o polímero de cadeia longa mais marcado tem aproximadamente a mesma razão pirenos/monómeros do que os calculados podendo assim comparar-se directamente a influência de qualquer variável. Esses resultados permitem-nos assim observar as consequências do aumento da cadeia do polímero e, para cada um deles, o resultado do aumento da carga. A Figura 6.2 mostra o efeito do aumento da carga para um polímero com 28 monómeros tanto a nível conformacional como ao nível do número de contactos entre pirenos (isto é, relativamente à formação de excímero).

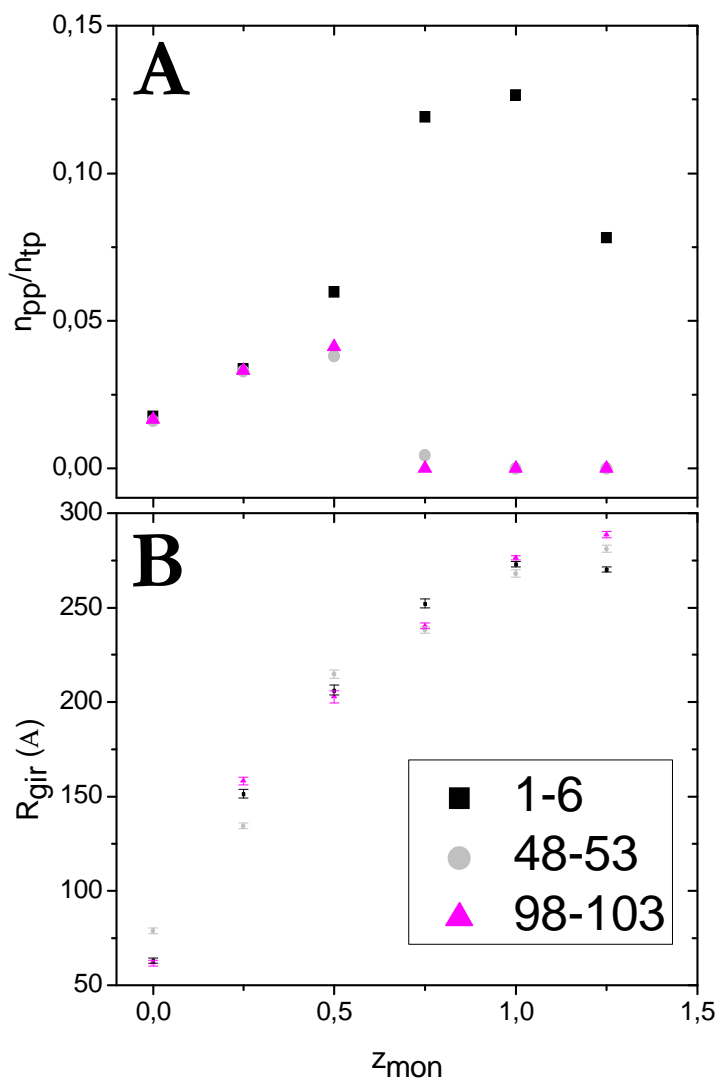


**Figura 6.2:** Razão entre o número de contactos pirenó – pirenó ( $n_{pp}$ ) e o número de contactos totais ( $n_{tp}$ ) (em baixo, à esquerda), gráficos bidimensionais de probabilidade de contactos (restantes gráficos) para um polímero com 28 monómeros.

Quando o polímero é carregado, isto é, com o aumento de  $z_{mon}$  e pH (na analogia com os resultados experimentais), os contactos relativos de dois “pirenos” aumentam até certo ponto. Após esse ponto, os contactos começam a decrescer, como resultado da extensão da cadeia causada pelas repulsões electrostáticas. Note-se que o pH, a que esta transição é observada varia com a posição dos pirenos na cadeia. A presença dos pirenos num

extremo do polímero parece favorecer o contacto entre os pirenos uma vez que o decréscimo só se inicia para maiores valores de pH. A Figura 6.2 parece demonstrar (mais evidente para  $z_{\text{mon}} = 0.5$ ) que a flexibilidade da cadeia é maior nas pontas que no resto da cadeia, sendo por isso necessário um maior aumento de  $z_{\text{mon}}$  para que se reduza a probabilidade de colisões pireno – pireno. Apesar de uma boa correspondência entre os dados experimentais ( $I_E/I_M$ ) e o comportamento simulado ( $n_{pp}/n_{tp}$ ) tem de se ter em atenção que a formação de excímero não se faz sempre que dois pirenos se aproximam, i.e., a simulação não leva em consideração o tempo de vida do estado excitado do pireno. Obviamente que esse facto não afecta a tendência mostrada na Figura 6.2

Na Figura 6.3 observam-se os raios de giração e a razão entre o número de contactos entre pirenos e o número total de ocorrências para um polímero com 200 monómeros.



**Figura 6.3:** **A)** Razão entre o número de contactos pireno – pireno ( $n_{pp}$ ) e o número de contactos totais ( $n_{tp}$ ) para um polímero com 200 monómeros, **B)** média dos raios de giração em função de  $z_{mon}$ .

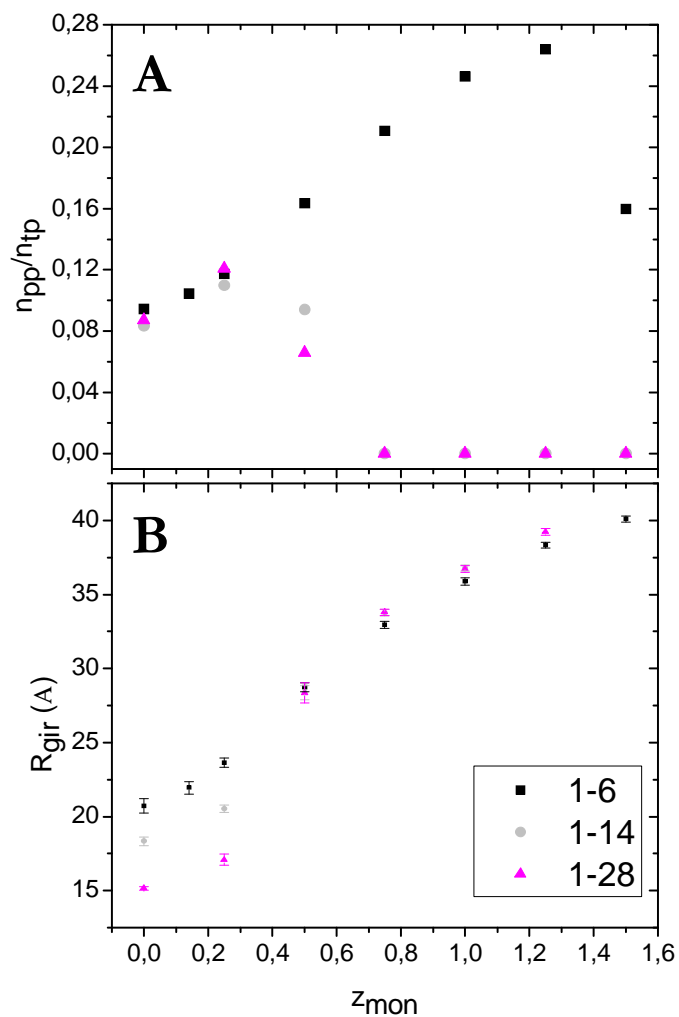


Os polímeros de maior peso molecular mostram ter o mesmo comportamento que os polímeros de cadeia curta, um crescimento inicial do número de contactos seguido de um decréscimo. No entanto, comparando os contactos entre os polímeros de cadeia curta e cadeia comprida com os pirenos na posição 1 e 6 verifica-se que para os pequenos o decréscimo faz-se sentir a  $z_{\text{mon}} = 1,25$  e para os grandes a  $z_{\text{mon}} = 1$ . Para além disso o valor máximo da razão entre o número de contactos entre dois pirenos e o número de contactos totais é quase de metade em relação ao calculado para os polímeros de baixo peso molecular. Esta última observação facilmente é justificada uma vez que o polímero possui o mesmo número de pirenos, mas um maior número de monómeros. Desta forma, o número de encontros entre pirenos pode ser semelhante mas o número de ocorrências não efectivas, isto é monómero – pireno e monómero – monómero, terá de ser superior. O facto da diminuição de contactos entre pirenos decrescer mais rapidamente para polímeros de elevado peso molecular pode ter a ver com o facto de uma cadeia longa carregada ter mais dificuldade em mover-se para formar excímero do que uma cadeia mais curta igualmente carregada. O aumento do raio de

giração indica igualmente que a cadeia se alonga com o aumento da carga.

Estes resultados estão de acordo com os resultados experimentais e parecem sugerir que inflexões para maiores valores de pH estão associadas a alguma prevalência de pirenos num extremo do polímero.

Por último, realizou-se um cálculo que permitisse ver o efeito da distância entre pirenos. Para tal, calcularam-se o número de contactos entre pirenos e o número de ocorrências totais para cada um dos sistemas. Colocaram-se então duas situações hipotéticas: uma em que os dois pirenos se encontravam a uma distância de 26 monómeros de ácido acrílico um do outro, isto é, um em cada ponta e uma outra em que se colocou um pireno numa ponta e outro no meio do polímero. Este cálculo foi feito apenas para 28 monómeros uma vez que nada faz crer que os resultados sejam significativamente diferentes para 200 monómeros e porque o custo computacional é menor para 28 monómeros do que o é para 200.



**Figura 6.4:** **A)** Razão entre o número de contactos pireno – pireno ( $n_{\text{pp}}$ ) e o número de contactos totais ( $n_{\text{tp}}$ ) para um polímero com 28 monómeros, com os pirenos nas posições 1 e 6, 1 e 14 e, finalmente, 1 e 28; **B)** média dos raios de giração em função de  $z_{\text{mon}}$ .

Os resultados obtidos (Figura 6.4) mostraram que uma diminuição de contactos entre pirenos para valores de pH mais baixos também pode ser causada por um afastamento razoável entre os dois pirenos. Isto parece ser substanciado pelo facto de ser mais difícil o encontro entre duas unidades de pireno estando estas a 26 monómeros de distância do que para menores distâncias. Por outras palavras, carregando os dois sistemas descritos anteriormente, a razão  $I_E/I_M$  deverá decrescer mais rapidamente quando prevalece o primeiro caso, em relação ao que se passa no segundo. No entanto, a diferença entre a situação em que temos os pirenos nas posições 1 e 14 e nas posições 1 e 28 é muito pouco significativa. Esses resultados parecem indicar que a síntese de PAAMePy(2)52, PAAMePy(2)77, PAAMePy(450)53 e PAAMePy(450)87 favorece o afastamento dos pirenos e/ou a presença de ambos afastado das pontas, enquanto que a síntese dos restantes polímeros aqui descritos parece favorecer a presença dos pirenos próximos e ambos num extremo do polímero. No entanto, o facto das constantes de velocidade de PAAMePy(2)52 em água e 1Py(3)1Py serem próximas, parece indicar que os pirenos estão a uma distância curta, como se encontram para 1Py(3)1Py. Desta forma, e tendo em conta, os

resultados da simulação, o polímero PAAMePy(2)<sub>52</sub> (e restantes sintetizados pelo mesmo método) parecem ter os pirenos próximos, mas não num extremo do mesmo.

## 7 Conclusão

Neste projecto, estudaram-se polímeros (de baixo e elevado peso molecular) hidrofobicamente modificados com pireno em vários solventes e misturas de solventes. O comportamento dos polímeros em água revelou ser tão complexo que, para além de técnicas de absorção e fluorescência, fez-se uso da estatística e simulação computacional.

Os resultados obtidos permitiram-nos inferir que a síntese influencia a posição dos pirenos na cadeia polimérica e, conseqüentemente, o número de contactos entre pirenos.

No entanto, a complexidade do presente trabalho e o seu âmbito de aplicação exige um estudo futuro mais detalhado.

# Bibliografia

- [1]. Uglea, C. V. e I. I. Negulescu, *Synthesis and Characterization of oligomers*. CRC Press, 1991
- [2]. Daniels, C. A., *Polymers – Structure and Properties*. Technomic Pub Co., 1989
- [3]. Holmberg, K., B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution*. Wiley, 2002.
- [4]. Allen, N. S., *Photophysics of Polymeric Materials*. John Wiley & Sons, 2010
- [5]. Vorobyova, O., W. Lau, e M. A. Winnik, *Langmuir*, 2001, 17, 1357-1366
- [6]. Regismond, S.T.A., F.M. Winnik, e E.D. Goddard, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 119, 221-228
- [7]. Anghel, D.F., F.M. Winnik, and N. Galatanu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 149, 339-345

- [8]. Burke, S.E. e R. Palepu. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 45, 233-244
- [9]. Evertsson, H. e S. Nilsson, *Carbohydrate Polymers*, 1999, 40, 293-298
- [10]. Esumi, K., K. Kuwabara, T. Chiba, F. Kobayashi, H. Mizutani, e K. Torigoe, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engeneering Aspects*, 2002, 197, 141-146.
- [11]. Capek, I., *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 97, 91-149
- [12]. Yekta, A., B. Xu, J. Duhamel, H. Adiwidjaja, and M.A. Winnik, *Macromolecules*, 1995, 28, 956-966
- [13]. Evertsson, H. and S. Nilsson, *Carbohydrate Polymers*, 1998, 35(3-4), 135-144
- [14]. Miguel, M.G., *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, 89-90, 1-23
- [15]. Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*. Saussalito, California: University Science Books, 2000.
- [16]. Birks, J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*. London: Wiley, 1970.
- [17]. Birks, J. B., *Rep. Progr. Phys.* 38, 1975, 303.
- [18]. Hirayama, F. *Journal of Physical Chemistry* 1965, 42, 3163.

- [19]. Lim, E. C. *Accounts of Chemical Research* 1987, 20, 8.
- [20]. Virtanen, J., H. Lemmetyinen and H. Tenhu, *Polymer*, 2001, 42, 9487-9493.
- [21]. Martinho, J.M.G., J.P. Farinha, M.N. Berberan Santos, J. Duhamel, and M.A. Winnik, 1992, 11, 8143-8149
- [22]. Winnik, F. M., 1993, 93, 587-614
- [23]. Hanna, M. W. *Quantum Mechanics in Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition, W. A. Benjamin, Menlo Park, 1969
- [24]. REICHARDT, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* 2<sup>nd</sup> edition, VCH: Weinheim, 1988, 534.
- [25]. Suppan, P.; Ghoneim, N. *Solvatochromism*, 1<sup>st</sup> edition; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1997, 272.
- [26]. J. S. Melo, T. Costa, A. Francisco, A. L. Maçanita, S. Gago, I. S. Gonçalves, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 1370-1385.
- [27]. Tang, P. 2005, 81, 262
- [28]. J. Seixas de Melo, *The Chemical Educator*, **29**, 2005, 10.
- [29]. J. Seixas de Melo, P. F. Fernandes, *Journal of Molecular Structure*, **69**, 2001, 565-566.
- [30] D. D. Perrin, W. L. F. Amarago, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2<sup>nd</sup> Edition, Pergamon Press, 1980.

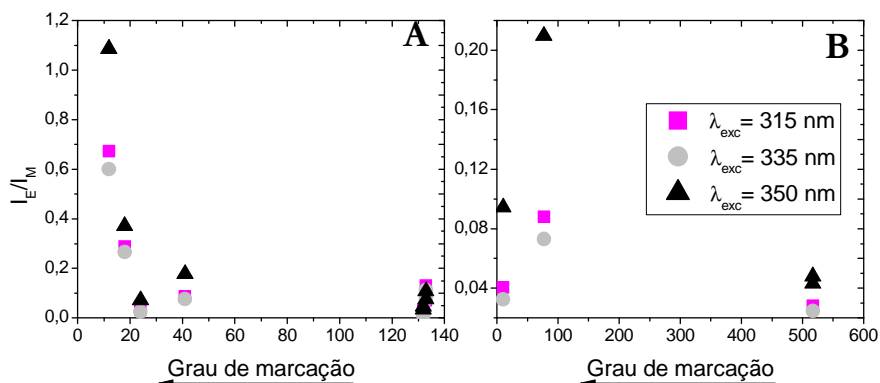


- [31]. N. Ramann, *Phytochemical Techniques*, New India Publishing Agency, 2008.
- [32]. Zachariasse, K. A., Duveneck, G., Kühnle, W., Leinhos, U., Reynders, P., *Photophysical Processes in Organized Molecular Systems*, Honda, K., Editor. 1991, Elsevier: Amsterdam. pp 83.
- [33]. Tsuchida, A., Ikawa, T. Tomie, T. Yamamoto, M., *J. Phys. Chem.* 99, 1995, 8196.
- [34]. M. Vasilescu, M. Almgren, D. Angelescu (2000), *Journal of Fluorescence*, **10**, 339.
- [35]. Costa, T. *Photophysics of Macromolecular Pyrene-Containing Systems*, Tese de Doutorado, 2008
- [36]. J. Seixas de Melo, Maçanita, A. L., *Chem. Phys. Lett.* 204, 1993, 556.
- [37]. J. Seixas de Melo, Costa, T., Miguel, M. D., Lindman, B., Schillén, K., *J. Phys. Chem. B* 107, 2003, 12605.
- [38]. Costa, T., Seixas de Melo, J., Miguel M. D., Lindman, B., Schillén, K., *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113, 6205-6214.
- [39]. Costa, T., Schillén, K., Miguel, M. D., Lindman, B., Seixas de Melo, J., *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113, 6194-6204.
- [40]. L. Sachs, *Applied Statistics – A Handbook of Techniques*, Springer-Verlag, 1982.

- [41] P. Linse MOLSIM, Version 4.0.0, Lund University, Sweden, 2004.
- [42]. D. Storkle, S. Dushner, N. Heimann, M. Maskos, e M. Schmidt, *Macromolecules*, **40**, 2007, 7998-8006.
- [43]. K. Dore, R. Neagu-Plesu, M. Leclerc, D. Boudreau, e A. M. Ritcey, *Langmuir*, **23**, 2006, 258-264.
- [44]. Zachariasse, K. A., Busse, R., Duveneck, G., Kuhnle, W., *J. Photochem.* 28, 1985, 237.

# Apêndice

## A Outros resultados



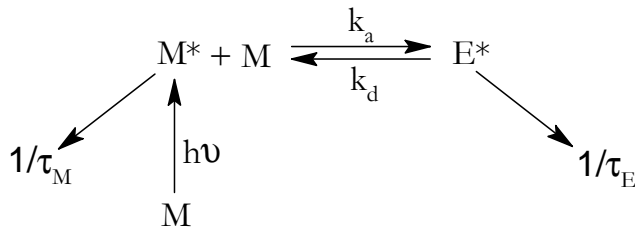
**Figura A.1:** Gráfico ilustrativo da variação de  $I_E/I_M$  com o grau de marcação (ver sentido das setas) para **A)** PAAMePy(2) e **B)** PAAMePy(450) em metanol.

|                    | PAAMePy<br>(2)12 | PAAMePy<br>(2)18 | PAAMePy<br>(2)41 | PAAMePy<br>(2)52 | PAAMePy<br>(2)77 | PAAMePy(<br>2)132 | PAAMePy(<br>2)133 | PAAMePy(4<br>50)53 | PAAMePy(4<br>50)77 | PAAMePy(4<br>50)87 | PAAMePy(4<br>50)517 |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| m                  | 2.31             | 1.54             | 0.68             | 0.36             | 0.53             | 0.21              | 0.21              | 118                | 81                 | 72                 | 12                  |
| N <sub>0</sub>     | 0.10             | 0.21             | 0.51             | 0.59             | 0.70             | 0.81              | 0.81              | 0                  | 0                  | 0                  | 0                   |
| N <sub>1</sub>     | 0.23             | 0.33             | 0.34             | 0.31             | 0.25             | 0.17              | 0.17              | 0                  | 0                  | 0                  | 0                   |
| N <sub>2</sub>     | 0.26             | 0.25             | 0.12             | 0.08             | 0.05             | 0.02              | 0.02              | 0                  | 0                  | 0                  | 0                   |
| N <sub>&gt;2</sub> | 0.41             | 0.20             | 0.03             | 0.017            | 0.006            | 0.001             | 0.001             | 1                  | 1                  | 1                  | 1                   |
| β                  | 0.26             | 0.42             | 0.70             | 0.76             | 0.83             | 0.90              | 0.90              | 0                  | 0                  | 0                  | 0                   |

**Tabela A.1:** Valores médios de unidades de pireno por cadeia (m), fracções teóricas não marcadas N<sub>0</sub>, com um só pireno, N<sub>1</sub>, com 2 pirenos, N<sub>2</sub>, e com cadeias com mais de 2 pirenos (N<sub>>2</sub>) e razão de cadeias marcadas com um pireno sobre todas as cadeias (unidades de pireno intrinsincamente isoladas). Esses dados foram calculados de acordo com a Equação 5.1 do Capítulo 5.

## B Resolução do esquema cinético de Birks

De acordo com o modelo de Birks a cinética de formação de excímero pode ser obtida a partir das equações diferenciais que definem a partir do Esquema B.1.



**Esquema B.1:** Esquema cinético clássico de Birks descrevendo a formação de excímero.

Sendo a espécie  $M$ , o monómero no estado fundamental, e  $M^*$  e  $E^*$  o monómero e excímero no estado excitado, respectivamente,  $k_d$  e  $k_a$  são as constantes de velocidade de dissociação e de formação de excímero.  $\frac{1}{\tau_M} = k_F^M + k_{NR}^M$  é o

inverso do tempo de vida do monómero; e  $\frac{1}{\tau_E} = k_F^E + k_{NR}^M$  corresponde ao inverso do tempo de vida do excímero.  $k_F$  e  $k_{NR}$  são as constantes de velocidade de decaimento de fluorescência e dos processos não radiativos, respectivamente.

A evolução temporal das intensidades do monómero e excímero pode ser obtida pelas equações diferenciais

$$\frac{d}{dt}[M^*] = -\left(k_a + \frac{1}{\tau_M}\right)[M^*] + k_d[E^*] \quad \text{B.1}$$

$$\frac{d}{dt}[E^*] = -k_a[M^*] - \left(k_d + \frac{1}{\tau_E}\right)[E^*] \quad \text{B.2}$$

Em que  $k_a + \frac{1}{\tau_M} = k_X$  e  $k_d + \frac{1}{\tau_E} = k_Y$ . E as equações da concentração do monómero e excímero em função do tempo são dadas pelas Equações B.3 e B.4. [44]

$$[M^*](t) = a_{11}e^{-\lambda_1 t} + a_{12}e^{-\lambda_2 t} = \frac{I_M(t)}{k_F^M} \quad \text{B.3}$$

$$[E^*](t) = a_{21}e^{-\lambda_1 t} + a_{22}e^{-\lambda_2 t} = \frac{I_E(t)}{k_F^E} \quad \text{B.4}$$

Em que  $a_{1i}$  e  $a_{2i}$  são os factores pré-exponenciais com os tempos de decaimento  $\tau_i$  ( $i= 1,2$ ) nos comprimentos de onda de emissão do monómero e excímero, respectivamente.  $k_F^E = \phi_E/\tau_E$  e  $k_F^M = \phi_M/\tau_M$  são as constantes de velocidade radiativas do excímero e monómero, que exprime a eficiência da emissão de fluorescência do excímero e do monómero, respectivamente.  $\phi_E$  e  $\phi_M$  são os rendimentos quânticos de fluorescência do excímero e monómero. A derivação das últimas duas equações B.3 e B.4 leva às equações seguintes.

$$-\frac{d}{dt}[M^*] = a_{11}\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + a_{12}\lambda_2 e^{-\lambda_2 t} \quad \mathbf{B.5}$$

$$-\frac{d}{dt}[E^*] = a_{21}\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + a_{22}\lambda_2 e^{-\lambda_2 t} \quad \mathbf{B.6}$$

Igualando as equações B.5 e B.6 às primeiras (B.1 e B.2) seguem-se as equações B.7 e B.8.

$$a_{11}\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + a_{12}\lambda_2 e^{-\lambda_2 t} = (k_X a_{11} - k_d a_{21})e^{-\lambda_1 t} + (k_X a_{12} - k_d a_{22})e^{-\lambda_2 t} \quad \mathbf{B.7}$$

$$a_{21}\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + a_{22}\lambda_2 e^{-\lambda_2 t} = (k_Y a_{21} - k_a a_{11})e^{-\lambda_1 t} + (k_Y a_{22} - k_a a_{12})e^{-\lambda_2 t} \quad \mathbf{B.8}$$

Neste esquema, as condições fronteiras são que no momento da excitação ( $t=0$ ) a concentração do monómero é  $[M_0^*]$  e a concentração de excímero é zero, traduzido nas equações B.9 e B.10.

$$a_{11} + a_{12} = [M_0^*] = 1 \quad \mathbf{B.9}$$

$$a_{21} + a_{22} = 0 \quad \mathbf{B.10}$$

Considerando estas condições, a manipulação das equações anteriores B.9 e B.10 conduz à determinação dos factores pré-exponenciais na zona do monómero e excímero pelas equações B.11 a B.14.

$$a_{11} = \frac{k_X - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad \mathbf{B.11}$$

$$a_{12} = \frac{\lambda_2 - k_X}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad \mathbf{B.12}$$



$$a_{21} = \frac{(\lambda_1 - k_X)(\lambda_2 - k_X)}{k_d(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad \mathbf{B.13}$$

$$a_{22} = \frac{(k_X - \lambda_1)(k_X - \lambda_2)}{k_d(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad \mathbf{B.14}$$

A razão entre os factores pré-exponenciais na zona da emissão do monómero é dada então por B.15.

$$A = \frac{a_{12}}{a_{11}} = \frac{\lambda_1 - k_X}{k_X - \lambda_2} \quad \mathbf{B.15}$$

Os valores próprios  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são obtidos pela resolução do determinante da matriz B.16 resultado da combinação das equações B.1 e B.2. [16,44]

$$\begin{vmatrix} -k_X + \lambda & k_d \\ k_a & -k_Y + \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad \mathbf{B.16}$$

Esta equação dá origem à Equação quadrática B.17.

$$\lambda^2 - (k_X + k_Y)\lambda + k_X k_Y - k_a k_d = 0 \quad \text{B.17}$$

As soluções desta equação leva a B.18.

$$\lambda_{1,2} = \frac{k_X + k_Y \pm \sqrt{(k_Y - k_X)^2 + 4k_a k_d}}{2} \quad \text{B.18}$$

As constantes de velocidade do esquema cinético B.1 podem ser então determinadas por B.19-B.21. [37]

$$k_a = \frac{\lambda_1 A \lambda_1}{A+1} - \frac{1}{\tau_0} \quad \text{B.19}$$

$$k_d = \lambda_1 + \lambda_2 - k_X - \frac{1}{\tau_E} \quad \text{B.20}$$

$$k_E = k_Y - k_d \quad \text{B.21}$$

A razão  $I_E/I_M$ , obtida a partir dos espectros de emissão da fluorescência de estado estacionário está relacionado com a eficiência de formação de excímero e com as constantes de velocidade  $k_a$  e  $k_E$  através da Equação B.22.

$$\frac{I_E}{I_M} = \frac{k_F^E}{k_F^M} \frac{k_d[M^*]}{k_d+1/\tau_E}$$

B.22

## C Resolução do esquema cinético envolvendo 2 monómeros e 1 excímero

As equações diferenciais concentração das três espécies excitadas em função do tempo podem ser dadas por:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_B^* \\ E^* \\ M_A^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_X & k_d & 0 \\ k_a & -k_Y & 0 \\ 0 & 0 & -k_0 \end{bmatrix} \quad \text{C.1}$$

Em que  $M_A^*$ ,  $M_B^*$  e  $E^*$  correspondem à concentrações de  $M_A$ ,  $M_B$  e  $E$  no estado excitado e considerando as igualdades C.2 e C.3.

$$k_X = k_a + k_0 \quad \text{C.2}$$

$$k_Y = k_d + k_E \quad \text{C.3}$$

A integração da equação C.1 leva à equação C.4.

$$\begin{bmatrix} M_B^* \\ E^* \\ M_A^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{10} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e^{-\lambda_1 t} \\ e^{-\lambda_2 t} \\ e^{-\lambda_0 t} \end{bmatrix} \quad \text{C.4}$$

Em que os valores próprios  $\lambda_i$  ( $\lambda_2=1/\tau_2$ ,  $\lambda_3=1/\tau_3$  e  $\lambda_0=1/\tau_0$ ) estão relacionados com as constantes através de: <sup>[28]</sup>

$$\begin{vmatrix} \lambda - k_X & k_d & 0 \\ k_a & \lambda - k_Y & 0 \\ 0 & 0 & \lambda - k_0 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{C.5}$$

Cujas soluções são dadas pelas equações C.6 e C.7.

$$2\lambda_{1,2} = \{(k_X + k_Y) \pm [(k_X + k_Y)^2 + 4k_a k_d]^{1/2}\} \quad \text{C.6}$$

$$\lambda_0 = \frac{1}{\tau_0} = k_0 \quad \text{C.7}$$

A soma e o produto dos valores de lambda são dados pelas equações C.8 e C.9.

$$k_X + k_Y = \lambda_1 + \lambda_2 \quad \text{C.8}$$

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 = k_X k_Y - k_a k_d \quad \text{C.9}$$

Os factores pré-exponenciais  $a_{ij}$  são combinações lineares dos vectores próprios e obedecem às condições iniciais definidas por C.10 - C.12.

$$\sum_{j=1}^3 a_{ij} = 1 \quad (i = 1) \quad \text{C.10}$$

$$\sum_{j=1}^2 a_{ij} = 1 - \alpha - \beta + \alpha\beta \quad (i = 1) \quad \text{C.11}$$

$$\sum_{j=1}^2 a_{ij} = \alpha(1 - \beta) \quad (i = 2) \quad \text{C.12}$$

Uma simples manipulação das Equações C.1 e C.4 juntamente com as Equações C.8 e C.9 e considerando as condições iniciais anteriores, leva às relações entre amplitudes ( $a_{ij}$ ) dadas por C.13 a C.17.

$$a_{10} = \beta \quad \text{C.13}$$

$$a_{11} = (1 - \beta) \frac{(1-\alpha)(X-\lambda_2)-\alpha k_d}{\lambda_1-\lambda_2} \quad \text{C.14}$$

$$a_{12} = (1 - \beta) \frac{(1-\alpha)(\lambda_1-X)-\alpha k_d}{\lambda_1-\lambda_2} \quad \text{C.15}$$

$$a_{21} = -(1 - \beta) \frac{(1-\alpha)k_a-\alpha(X-\lambda_1)}{\lambda_1-\lambda_2} \quad \text{C.16}$$

$$a_{22} = (1 - \beta) \frac{(1-\alpha)k_a-\alpha(X-\lambda_2)}{\lambda_1-\lambda_2} \quad \text{C.17}$$

Como  $\beta=a_{10}$  e  $k_M=\lambda_0$ , fica-se com 4 incógnitas ( $k_a$ ,  $k_d$ ,  $k_E$  e  $\alpha$ ) para serem avaliadas a partir de  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , A e B dadas pelas equações C.18 a C.20.

$$A = \frac{a_{12}}{a_{11}} = \frac{X-\lambda_1-\zeta k_d}{\lambda_2-X+\zeta k_d} \quad \text{C.18}$$

$$B = \frac{a_{22}}{a_{21}} = -\frac{k_a-\zeta(\lambda_2-X)}{k_a+\zeta(X-\lambda_1)} \quad \text{C.19}$$

$$\text{Onde } \zeta = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad \text{C.20}$$

Rearranjando a Equação C.18 obtém-se a Equação C.21.

$$k_X = \frac{A\lambda_2 + \lambda_1}{A+1} + \zeta k_d \quad \text{C.21}$$

E da equação C.8 obtém-se a relação C.22.

$$k_Y = \frac{A\lambda_1 + \lambda_2}{A+1} - \zeta k_d \quad \text{C.22}$$

Então obtém-se as equações C.23 e C.24.

$$k_a = \frac{A\lambda_2 + \lambda_1}{A+1} + \zeta k_d - k_0 \quad \text{C.23}$$

$$k_d = \left( \frac{A\lambda_1 + \lambda_2}{A+1} - k_E \right) \frac{\zeta}{1+\zeta} \quad \text{C.24}$$

E da equação C.19 obtém-se a equação C.25.

$$k_a = \left( \frac{A\lambda_1 + \lambda_2}{1+B} - k_0 \right) \frac{\zeta}{1+\zeta} \quad \text{C.25}$$

A partir da equação C.9 e após algumas manipulações algébricas simples obtém-se a equação C.26.

$$\frac{k_a+k_E}{k_0} + k_d + k_E = \frac{\lambda_1\lambda_2}{k_0} \quad \text{C.26}$$

Definindo os seguintes parâmetros (pelas equações C.27 a C.29)

$$R_A = \frac{A\lambda_2+\lambda_1}{A+1} \quad \text{C.27}$$

$$R'_A = \frac{A\lambda_1+\lambda_2}{A+1} \quad \text{C.28}$$

$$R'_B = \frac{A\lambda_1+\lambda_2}{A+1} - k_0 \quad \text{C.29}$$

Então seguem-se as equações C.30 – C.32.

$$k_a = \frac{\frac{\lambda_1\lambda_2}{k_0} - R'_A - k_0}{\frac{k_E}{k_0} - \frac{R'_A - k_E + k_0}{R'_A}} \quad \text{C.30}$$

$$k_d = \frac{(R'_A - k_E + k_0)(R'_B - k_a)}{R'_B} \quad \text{C.31}$$



$$\alpha = \frac{k_a - R_A}{k_a - R_A - k_d}$$

**C.32**

## D Programa MatLab (para polímeros)

```
function q=Pysergiorun(s)
global lamb amp1 amp2 amp2c q k val a f
```

```
%Data
ka1=s(1);
ka2=s(2);
kd1=s(3);
kd2=s(4);
beta=s(5);
%beta=0.00000001;
gama=s(6);
%gama=0.00000001;
kM=0.004096;
kE1=s(7);
kE2=s(8);
%kE1=0.01667;
%kE2=0.006019;
X=kM+ka1+ka2;
Y=kE1+kd1;
Z=kE2+kd2;
%Matrix of rate constants
k(1,1)=-X;
k(1,2)=kd1;
k(1,3)=kd2;
k(2,1)=ka1;
k(2,2)=-Y;
k(2,3)=0;
```

```

k(3,1)=ka2;
k(3,2)=0;
k(3,3)=-Z;

%calculating lambdas and amplitudes
%b is the initial concentrations vector
b=[1-beta;beta*gama;beta*(1-gama)];
[vec,val]=eig(k);
c=inv(vec)*b;
c0=[c(1) 0 0;0 c(2) 0;0 0 c(3)];
a=vec*c0;

%Ordering lambdas and amplitudes
[norma,idx]=sort([val(1,1);val(2,2);val(3,3)],'ascend');
val(1,1)=norma(1);
val(2,2)=norma(2);
val(3,3)=norma(3);

aidx=[a(1,idx(1)) a(1,idx(2)) a(1,idx(3));a(2,idx(1)) a(2,idx(2))
a(2,idx(3));a(3,idx(1)) a(3,idx(2)) a(3,idx(3))];

%calculating fractions of preformed excimers 1 and 2
pfe1=beta*gama;
pfe2=beta*(1-gama);

%errors
%calculating errors in lambdas
q1=val(1,1)+lamb(1);
q2=val(2,2)+lamb(2);
q3=val(3,3)+lamb(3);

%calculating errors in monomer amplitudes
q4=aidx(1,1)/(1-beta)-amp1(1);

```

```

q5=aidx(1,2)/(1-beta)-amp1(2);
q6=aidx(1,3)/(1-beta)-amp1(3);

%calculating errors in excimer amplitudes
%f is the fraction IE1/IE2 at the emission wavelength
%in this version-3, f is given IN POSITION M3

%calculating sum of amps in the excimer

amp2c(1)=aidx(2,1)*f+aidx(3,1);
amp2c(2)=aidx(2,2)*f+aidx(3,2);
amp2c(3)=aidx(2,3)*f+aidx(3,3);

%normalizing and calculating excimer amplitude errors.
%VER ORDEM DE LEITURA DE amp(i)

q7=amp2c(1)/(amp2c(2)+amp2c(3))-amp2(1);
q8=amp2c(2)/(amp2c(2)+amp2c(3))-amp2(2);
q9=amp2c(3)/(amp2c(2)+amp2c(3))-amp2(3);

%global error

q=q1^2/lamb(1)+q2^2/lamb(2)+q3^2/lamb(3)+q4^2/amp1(1)
+q5^2/amp1(2)+q6^2/amp1(3)+q7^2/abs(amp2(1))+q8^2/abs
(amp2(2))+q9^2/abs(amp2(3));

%q=q1^2/lamb(1)+q2^2/lamb(2)+q3^2/lamb(3)+q4^2/amp1(
1)+q5^2/amp1(2)+q6^2/amp1(3)+q6^2/amp1(3);

if aidx(1,2)<0
    q=100;

```

```
end
if amp2c(2)<0
    q=100;
end
if ka2<0
    q=100;
end
if kd1<0
    q=100;
end
if kd2<0
    q=100;
end
if kE2<0
    q=100;
end

if beta<=0
    q=100;
end
if gama<=0
    q=100;
end
if beta>=1
    q=100;
end
if gama>=1
    q=100;
end
```

## E Programa MatLab (para oligómeros)

```
function q=Py3PyRun(s)
global lamb amp1 amp2 amp2c q k val a f
```

```
%Data
ka1=s(1);
ka2=s(2);
kd1=s(3);
kd2=s(4);
kM=3.7e-3;
kE1=s(5);
kE2=s(6);
%kE1=0.00641;
%kE2=0.0133;
X=kM+ka1+ka2;
Y=kE1+kd1;
Z=kE2+kd2;
%Matrix of rate constants
k(1,1)=-X;
k(1,2)=kd1;
k(1,3)=kd2;
k(2,1)=ka1;
k(2,2)=-Y;
k(2,3)=0;
k(3,1)=ka2;
k(3,2)=0;
k(3,3)=-Z;
```

```

%calculating lambdas and amplitudes
[vec,val]=eig(k);
c=inv(vec);
c0=[c(1) 0 0;0 c(2) 0;0 0 c(3)];
a=vec*c0;

%Ordering lambdas and amplitudes
[norma,idx]=sort([val(1,1);val(2,2);val(3,3)],'ascend');
val(1,1)=norma(1);
val(2,2)=norma(2);
val(3,3)=norma(3);

aidx=[a(1,idx(1)) a(1,idx(2)) a(1,idx(3));a(2,idx(1)) a(2,idx(2))
a(2,idx(3));a(3,idx(1)) a(3,idx(2)) a(3,idx(3))];
%aidx=a
%errors
%calculating errors in lambdas
q1=val(1,1)+lamb(1);
q2=val(2,2)+lamb(2);
q3=val(3,3)+lamb(3);

%calculating errors in monomer amplitudes
q4=aidx(1,1)-amp1(1);
q5=aidx(1,2)-amp1(2);
q6=aidx(1,3)-amp1(3);

%calculating errors in excimer amplitudes
%f is the fraction IE1/IE2 at the emission wavelength
%in this version-2, f is given manually

%calculating sum of amps in the excimer
f=2.1;

```

```

amp2c(1)=aidx(2,1)/f+aidx(3,1);
amp2c(2)=aidx(2,2)/f+aidx(3,2);
amp2c(3)=aidx(2,3)/f+aidx(3,3);

%normalizing and calculating excimer amplitude errors

% NOTE THAT amp2(1) is the amplitude of the
SHORTEST TIME because of
% the reading order

q7=amp2c(1)/(amp2c(2)+amp2c(3))-amp2(1);
q8=amp2c(2)/(amp2c(2)+amp2c(3))-amp2(2);
q9=amp2c(3)/(amp2c(2)+amp2c(3))-amp2(3);
%global error

q=q1^2/lamb(1)+q2^2/lamb(2)+q3^2/lamb(3)+q4^2/amp1(1)
+q5^2/amp1(2)+q6^2/amp1(3)+q7^2/abs(amp2(1))+q8^2/abs
(amp2(2))+q9^2/abs(amp2(3));

%q=q1^2/lamb(1)+q2^2/lamb(2)+q3^2/lamb(3)+q4^2/amp1(
1)+q5^2/amp1(2)+q6^2/amp1(3);

if ka1<0
    q=100;
end
if ka2<0
    q=100;
end
if kd1<0
    q=100;
end
if kd2<0

```



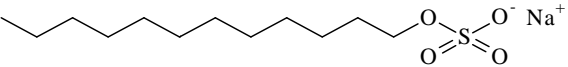
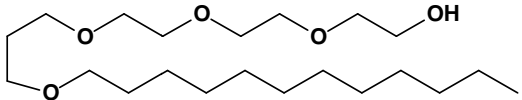
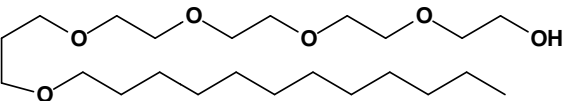
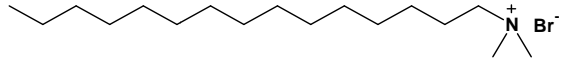
```
    q=100;
end
if kE1<0.005
    q=100;
end
if kE2<0.01
    q=100;
end
```

## F Programa Octave

```
clear
%lambda=2.31
lambda=0.36
naa=28
nbase=100000
acum(1:naa-1)=0
for k=2:naa
    fact=factorial(k);
    p=exp(-lambda)*lambda^k/fact
    nchains=fix(nbase*p)
    for ic=1:nchains
        x=fix(rand(k,1)*naa+1);
        x=sort(x);
        icheck=1;
        while icheck<k
            if x(icheck)==x(icheck+1)
                x(icheck+1)=fix(rand(1,1)*naa+1);
                icheck;
                x=sort(x);
                icheck=1;
            else
                icheck=icheck+1;
            end
        end
        for icheck=1:k-1
            if x(icheck)==x(icheck+1)
                sprintf('ERRO')
```

```
end
end
end
for i=1:k-1
    dist=x(i+1)-x(i);
    acum(dist)=acum(dist)+1;
end
end
end
acum;
total=sum(acum);
acum=acum./total
```

## **G Propiedades dos surfactantes**

| Surfactante                    | CMC (mM) | Tipo de micela | "Cloud point" | Estrutura  |
|--------------------------------|----------|----------------|---------------|--|
| SDS                            | 1.4      | Esférica       |               |  |
| C <sub>12</sub> E <sub>4</sub> | -        | Reversa        |               |  |
| C <sub>12</sub> E <sub>5</sub> | 0.065    | Cilíndrica     |               |  |
| CTAB                           | 0.82     | Esférica       |               |  |

**Tabela G.1:** Propriedades dos diversos surfactantes utilizados, os valores da CMC aqui apresentados foram determinados a 293 K.

## H Tampão Universal

Para preparar 50 mL deste tampão basta adicional 5 mL de NaOH, 1 M e 0,177 g de ácido bórico a 17 mL de NaOH, 0.005 mol ácido cítrico (1.0507 g) e 0.005 mol ácido fosfórico (0.34 mL).



