



UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

ANDRESA KATHERINNE ALBUQUERQUE DE ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DE DERIVADOS
ELETROCRÔMICOS E FLUORESCENTES DE POLIPIRROL E POLITIOFENO**

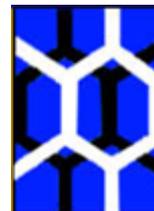
Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**



UFAL

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA - PPGQB**



IQB

ANDRESA KATHERINNE ALBUQUERQUE DE ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DE DERIVADOS
ELETROCRÔMICOS E FLUORESCENTES DE POLIPIRROL E POLITIOFENO**

Maceió – AL
2016

ANDRESA KATHERINNE ALBUQUERQUE DE ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DE DERIVADOS
ELETROCRÔMICOS E FLUORESCENTES DE POLIPIRROL E POLITIOFENO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, para obtenção do título de doutora.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. **Adriana Santos Ribeiro**

Maceió - AL
2016

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

A447s Almeida, Andresa Katherinne Albuquerque de.
Síntese e caracterização espectroeletroquímica de derivados eletrocromicos e fluorescentes de polipirrol e politiofeno / Andresa Katherinne Albuquerque de Almeida. – 2016.
135 f.: il.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.
Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2016.

Bibliografia: f. 126-135.

1. Derivados de polipirrol. 2. Derivados de politiofeno. 3. Fluorescência.
4. Polímeros conjugados. 5. Eletrocromismo. I. Título.

CDU: 678.7



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da comissão julgadora da defesa de tese da doutoranda **Andresa Katherinne Albuquerque de Almeida** intitulada: “**Síntese e caracterização espectroeletrônica de derivados eletrocromáticos e fluorescentes de polipirrol e politiofeno**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 29 de novembro de 2016, às 14h, na Sala de Reuniões do IQB, na Universidade Federal de Alagoas.

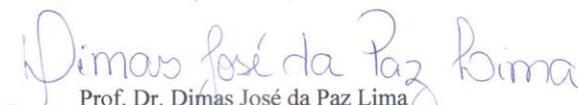
COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a. Dr.^a. Adriana Santos Ribeiro
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)


Prof.^a. Dr.^a. Marília Oliveira Fonseca Goulart
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof.^a. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira
(IF/UFAL)


Prof. Dr. Dimas José da Paz Lima
(PPGQB/IQB/UFAL)

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

A Deus e sua infinita misericórdia, por sempre iluminar e proteger o meu caminho a cada conquista;

Ao meu pai, Eduardo, pelo apoio, amor, dedicação e, sobretudo, compreensão;

Ao meu irmão, Elton Kleiton e a sua esposa, Juliana, pelo carinho, apoio e por sempre se mostrarem prestativos em todas as minhas necessidades;

À Professora Adriana Santos Ribeiro, pela atenção, confiança, muita paciência e, sobretudo, pela oportunidade concedida;

Ao Professor Josealdo Tonholo, pela oportunidade sempre concedida, desde a iniciação científica e pelo exemplo de dinamismo e otimismo;

Ao Professor Almir Mirapalheta, por ter me orientado cientificamente durante a minha graduação e ter proporcionado a construção de muitas amizades no laboratório de eletroquímica;

Aos professores: Ítalo, Marília, Dimas e Carmem pela importantíssima contribuição intelectual para a concepção deste trabalho;

Ao Professor Dimas, pelo apoio, incentivo, paciência e ajuda na realização das sínteses;

À Ana Júlia, Rosanny e Wanessa pela amizade construída, trocas de conhecimentos e momentos descontraídos;

Ao Fred, por contribuir de forma incomensurável para a realização deste trabalho;

Aos companheiros do Laboratório de Eletroquímica (Andréia, Cristiane, Cleylton, Erivaldo, Waldomiro, Jadriane, Leonardo, Nicholas, Mariana, Thaíssa, Mônica, Igor, Samaisa, Junia, Carol, Marília, Sandra, enfim, a todos que fazem parte deste laboratório e que minha cabeça falha em lembrar) pela força, apoio, compartilhamento de experiências e pela ótima convivência proporcionada durante o doutorado;

À Camila pela amizade construída, transcendendo nossa convivência no laboratório.

À Jéssica, Diego, Ester, Denilson, Rogério e o Professor Marcelo Navarro pela hospitalidade na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE);

Ao Professor Petrus Santa Cruz (UFPE), juntamente ao INCT-INAMI/CAPES pelo apoio concedido durante o doutorado;

Aos professores, técnicos e corpo administrativo do Instituto de Química e Biotecnologia, em especial aos Técnicos: Adilson, pelas análises de RMN e Aldir, por ser tão prestativo na construção e conserto de vidrarias e aquisição de reagentes e solventes;

Aos velhos e novos amigos, Marquinhos, Benildo, Elisvania, Danila, Thiago Terto, Emanuella Gomes Terto, Eid, Cássia, Cíntia, Angladis, bem como os familiares, Titia Ivan e família, Vozinha, Bruno, Madrinha Maria, Ariane, Thais (...), que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho;

Ao INCT-INAMI/CAPES e a CNPq, pela bolsa concedida.

RESUMO

As propriedades eletroquímicas e ópticas dos filmes de poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila] (PDGP) preparados a partir da polimerização eletroquímica em meio de acetonitrila (CH₃CN)/dietil eterato de trifluoreto de boro (BFEE) foram investigadas. Os filmes de PDGP mostraram comportamento electrocrômico, com mudança de coloração entre amarelo esverdeado e azul acinzentado nos estados neutro e oxidado, respectivamente. O filme de PDGP apresenta propriedades fluorescentes com emissão em $\lambda = 562$ nm em solução de diclorometano (CH₂Cl₂). Os filmes de poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila] (PDGTE) preparados por *casting* apresentaram electrocromismo, com mudança de coloração entre amarelo e cinza azulado nos estados neutro e oxidado, respectivamente, além de apresentar emissão de luz amarela ($\lambda = 547$ nm) em solução de CH₂Cl₂. Sendo assim, as características apresentadas pelos filmes de PDGP e PDGTE tornam esses materiais candidatos em potencial para aplicação em displays e em dispositivos optoeletrônicos. Além disso, foi sintetizado um monômero inédito e seu respectivo polímero, o benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (MRPy) com rendimento de 57 %. O polímero PMRPy foi sintetizado quimicamente a partir de uma rota usual de polimerização envolvendo a oxidação do monômero com FeCl₃. O PMRPy também foi preparado a partir da polimerização eletroquímica em meio de CH₃CN/BFEE. O monômero e o polímero foram caracterizados através de métodos convencionais de análise de compostos orgânicos, tais como RMN¹H, RMN¹³C e FTIR. Os filmes de polipirrol (PPy) e polipirrol dopado com *Methyl red* (PPy/MR) foram preparados para comparar suas propriedades electrocrômicas com os filmes de PMRPy. Foi observado uma mudança de cor para os filmes de PMRPy, da cor amarela clara no estado reduzido para a magenta escura no estado oxidado. Enquanto os filmes de PPy/MR mostraram uma variação de cor partindo do amarelo no estado reduzido, magenta no estado neutro, e azul para cinza no estado oxidado. As mudanças de cores dos filmes de PMRPy também foram investigadas após exposição a vapores de HCl apresentando uma cor magenta escura passando para amarelo quando mergulhado em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. As características apresentadas pelo filme de PMRPy tornam esses materiais candidatos em potencial para aplicação como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos, sensores de pH, bem como filmes de cor magenta derivadas de polipirrol, ainda bastante limitada na literatura.

Palavras-Chave: Derivados de polipirrol. Derivados de politiofeno. Fluorescência. Polímeros conjugados. Electrocrômismo.

ABSTRACT

The electrochemical and optical properties of poly[3-(N-pyrrolyl)propyl dansylglycinate] (PDGP) films prepared by electrochemical polymerisation in acetonitrile (CH₃CN)/boron trifluoride diethyl etherate (BFEE) were investigated. The PDGP films presented electrochromic behaviour, changing their colour from greenish-yellow to greyish-blue at the neutral and oxidised states, respectively, being fluorescent properties with emission in $\lambda = 562$ nm in dichloromethane CH₂Cl₂ solution. The poly[2-(3-thienyl)ethyl dansylglycinate] (PDGTE) deposited onto ITO by casting were also electrochromic, with colour varying from yellow to bluish-grey at the neutral and oxidised states, respectively, besides present yellow light emission ($\lambda = 547$ nm) in CH₂Cl₂ solution. Therefore, the properties presented by PDGP and PDGTE films make them potential candidates for application in displays and optoelectronic devices. Besides that, an unprecedented monomer and its respective polymer, the 3-(1-pyrrolyl)propyl-N-(2-[4-(dimethylamino) phenylazo benzoate] (MRPy) was synthesised with 57 % yield. The polymer PMRPy was chemically synthesised by using an usual polymerisation route involving the monomer oxidation with FeCl₃. The PMRPy was also prepared by electrochemical polymerisation in CH₃CN/ BFEE. The monomer and polymer were characterised by conventional methods of analysis of organic compounds, as ¹H NMR, ¹³C NMR and FTIR. The films of polypyrrole (PPy) and PPy doped with Methyl red (PPy/MR) were prepared in order to compare their electrochromic properties with the films of PMRPy. It was observed colour changes for the PMRPy films, from the yellow color in the reduced state to dark magenta in the oxidised state, whilst the PPy/MR films showed colour variation from yellow in the reduced state to magenta in the neutral state, and a bluish-gray color in the oxidised state. The colour changes PMRPy films were also investigated after exposure to HCl vapours presented dark magenta color fading to yellow when immersed in 0.1 mol L⁻¹ NaOH solution. The characteristics presented by the PMRPy film make this material a good candidate for application as active layers in optoelectronic devices, pH sensors, as well as magenta-colored films derived from polypyrrole, very limited in the literature.

Keywords: Polypyrrole derivatives. Polythiophene derivatives. Fluorescence. Conjugated polymers. Electrochromism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química de alguns dos mais importantes polímeros intrinsecamente condutores.....	22
Figura 2 – Comparação do espaçamento de energias a) dos orbitais moleculares π para os sistemas conjugados menores, b) transições HOMO-LUMO simplificadas.....	24
Figura 3 – Estrutura em forma aromática e quinóide para a) poliparafenileno, b) polipirrol e c) politiofeno. Ao lado, a conversão do politiofeno da forma aromática (acima) para a quinóide (abaixo).....	25
Figura 4 – Estrutura do polipirrol a) e diagramas de bandas b) nos estados neutro, pólaron, bipólaron e altamente dopado.....	27
Figura 5 – Eletrocromismo em polipirrol.....	28
Figura 6 – Mecanismo proposto para a eletropolimerização do pirrol.....	30
Figura 7 – Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema fotoluminescente.....	33
Figura 8 – Níveis de energia eletrônica e transições.....	35
Figura 9 – Propriedades fluorescentes do DGP como derivado de dansila....	37
Figura 10 – Os três fatores determinantes para a análise do material colorido	40
Figura 11 – Cores primárias subtrativas nas bordas (ciano, magenta e amarelo) e primárias aditivas nas intercessões (vermelho, verde e azul).....	42
Figura 12 – Representação do sistema aditivo de cores.....	43
Figura 13 – Polimerização do pirrol funcionalizado por ligação covalente.....	46
Figura 14 – Inserção de substituintes fluorescentes e electrocrômicos.....	47
Figura 15 – Estrutura do monômero 2,5-di(tiofen-2-ila)-pirrol portando um grupamento fluorescente (R) ligado ao nitrogênio aromático central.....	48
Figura 16 – Polimerização do pirrol funcionalizado por dopagem.....	50
Figura 17 – Estrutura do corante ácido benzoico 2-[4-(dimetilamino)fenilazo – <i>Methyl red</i>	51
Figura 18 – Esquema da montagem da cela eletroquímica para	

	caracterização espectroeletróquímica.....	72
Figura 19	– Fluorograma do procedimento experimental para obtenção e caracterização dos polímeros conjugados.....	73
Figura 20	– Espectro de RMN ¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz) e a atribuição dos sinais apresentados na estrutura para os hidrogênios do MRPy.....	85
Figura 21	– Espectro de RMN ¹³ C (CDCl ₃ , 100 MHz) e a atribuição dos sinais apresentados na estrutura para os carbonos do MRPy.....	89
Figura 22	– Espectro de FTIR do MRPy (Abaixo) e PMRPy (Acima, Polimerpy).....	92
Figura 23	– Voltamogramas cíclicos em ITO obtidos durante as tentativas de eletropolimerização do PDGP. Em 0,1 mol L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN para: Dansilglicina (---) e DGP (—). Outro sistema constituído por 0,1 mol L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN com 20% de BFEE (por volume) para Dansilglicina (....) e o PDGP (-.-.-), $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$	94
Figura 24	– Voltamogramas cíclicos do filme de PDGP. Em 0,1 mol L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN com 20% de BFEE (por volume), $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$	95
Figura 25	– Estruturas DGP no estado fundamental do HOMO-1, HOMO e LUMO calculados por DFT. (a) PDGP, (b) PDGP interagindo com BFEE no anel do pirrol e (c) formação do complexo PDGP-BFEE pela interação entre a amina terciária do PDGP e BF ₃ . Valor de isodensidade 0,01 u.a.....	97
Figura 26	– Voltamograma cíclico do filme de PDGP depositado em ITO. $Q_{\text{dep}} = 56 \text{ mC cm}^{-2}$, registrado em 0,10 mol L ⁻¹ LiClO ₄ /CH ₃ CN, com $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$	99
Figura 27	– Caracterização espectroeletróquímica do filme de PDGP depositado em ITO. $Q_{\text{dep}} = 37 \text{ mC cm}^{-2}$, registrado em 0,10 mol L ⁻¹ LiClO ₄ /CH ₃ CN, mostrando a absorção em função do potencial aplicado ($0,00 \leq E \leq 0,50 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$).....	100
Figura 28	– Espectros de emissão do DGP e do PDGP solubilizados em CH ₂ Cl ₂	101
Figura 29	– Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as emissões do DGP	

	e do PDGP em CH ₂ Cl ₂	102
Figura 30	– Espectros de absorção e emissão do DGP em tolueno.....	103
Figura 31	– Deslocamento de Stokes em função do parâmetro teórico proposto por Reichardt e Ravi.....	105
Figura 32	– Espectro de emissão do DGP em acetonitrila para diferentes temperaturas.....	106
Figura 33	– Dependência térmica dos rendimentos quânticos do DGP em solventes com diferentes polaridades.....	107
Figura 34	– Voltamogramas cíclicos registrados durante as tentativas de polimerização eletroquímica do DGTE. Em 0,1 mol L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN (—) e por BFEE:(C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN (1:1) (---), $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$	108
Figura 35	– Voltamograma cíclico do filme de PDGTE em ITO depositado por <i>casting</i> . Em por 0,1mol L ⁻¹ LiClO ₄ /CH ₃ CN, com $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$	109
Figura 36	– Caracterização espectroeletróquímica do filme de PDGTE reduzido. Em 0,1 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /CH ₃ CN. Os espectros de absorção foram obtidos em função do potencial aplicado ($0,0 \leq E \leq 0,7 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$).....	110
Figura 37	– Espectro de emissão do (a) DGTE e (b) PDGTE em CH ₂ Cl ₂ e suas fotoluminescências quando exposto a luz UV em 366 nm....	112
Figura 38	– Voltamogramas cíclicos em ITO obtidos durante as tentativas de eletropolimerização do MRPy. Em 0,1 mol L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN para o MTPy (—) e para <i>Methyl red</i> (---), $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$	113
Figura 39	– Voltamogramas cíclicos do filme de PMRPy. Em 0,1 mol L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN com 20% de BFEE (por volume), $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$	114
Figura 40	– Voltamogramas cíclicos do filme de PPy dopado com <i>Methyl red</i> em 5,0 mmol L ⁻¹ de <i>Methyl red</i> e 0,05 mol L ⁻¹ de pirrol, $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$ com $Q_{\text{dep}} = 155,9 \text{ mC cm}^{-2}$ (a) e PPy em 0,1 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ e 0,05 mol L ⁻¹ de pirrol $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$ com $Q_{\text{dep}} = 178,94 \text{ mC cm}^{-2}$ (b).....	115

Figura 41 – Caracterização espectroeletroquímica do filme de PMRPy em ITO. Em 0,1 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /CH ₃ CN mostrando a absorção (b) em função do potencial aplicado (-0,8 ≤ E ≤ 1,0 V vs. Ag/Ag ⁺) (a).....	116
Figura 42 – Caracterização espectroeletroquímica do filme de PPy dopado com <i>Methyl red</i> em ITO. Em 0,1 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /CH ₃ CN mostrando a absorção (b) em função do potencial aplicado (-0,8 ≤ E ≤ 1,0 V vs. Ag/Ag ⁺) (a).....	117
Figura 43 – Caracterização espectroeletroquímica do filme de PPy em ITO. Em 0,1 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /CH ₃ CN mostrando a absorção (b) em função do potencial aplicado (-0,8 ≤ E ≤ 1,0 V vs. Ag/Ag ⁺)(a).....	118
Figura 44 – Espectros de absorção para o Methyl red em PBS variando o pH 2,0 à 9,0.....	121
Figura 45 – Espectros de absorção para o filme de PMRPy em Absorbâncias em NaOH (–) e Vapor de HCl (–).....	122

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 –	Síntese do 1-(3-bromopropil)pirrol (BrPP).....	56
Esquema 2 –	Síntese do 1-(3-iodopropil)pirrol (IPP).....	56
Esquema 3 –	Síntese do dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP).....	57
Esquema 4 –	Síntese do poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila] (PDGP).....	58
Esquema 5 –	Síntese do 3-(2-bromoetil)tiofeno (BET).....	59
Esquema 6 –	Síntese do 3-(2-iodoetil)tiofeno (IET).....	59
Esquema 7 –	Síntese do dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (DGTE).....	60
Esquema 8 –	Síntese poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila] (PDGTE).....	61
Esquema 9 –	Síntese do 1,4-di(2-tienila)-butano-1,4-diona (DTBD).....	62
Esquema 10 –	Tentativa de síntese do 6-(2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol-1-ila)-dansilcadaverina.....	63
Esquema 11 –	Tentativa de síntese do 6-(2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol-1-ila)-hexano-1-amina (TPHA).....	64
Esquema 12 –	Tentativa de síntese do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo].....	65
Esquema 13 –	Síntese do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (MRPy).....	66
Esquema 14 –	Síntese do poli-benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (PMRPy).....	67
Esquema 15 –	Rota de síntese para obtenção do poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila].....	74
Esquema 16 –	Rota de síntese para obtenção do poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila].....	75
Esquema 17 –	Mecanismo proposto para a reação de Knorr-Paal.....	77
Esquema 18 –	Tentativa de obtenção do SNS-1-dansilcadaverina.....	78
Esquema 19 –	Tentativa de obtenção 6-(2,5-di(tiofeno-2-ila)-1H-pirrol-1-il)hexano-1-amina e reação de dansilação.....	79
Esquema 20 –	Tentativa de obtenção do poli-benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (PMRPy).....	80
Esquema 21 –	Rota de síntese para a obtenção do poli-benzoato de 3-(1-	

	pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (PMRPy).....	81
Esquema 22 –	Equilíbrio de dissociação do <i>Methyl red</i>	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Preparo das PBS.....	69
Tabela 2 – Análise do espectro de RMN ¹ H do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino)fenilazo] (MRPy).....	84
Tabela 3 – Análise do espectro de RMN ¹³ C do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino)fenilazo] (MRPy).....	88
Tabela 4 – Análise do espectro de FTIR do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino)fenilazo] (MRPy) e do Poli-benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino)fenilazo] (PMRPy).....	91
Tabela 5 – Dados solvatocrômicos: λ_a (ν_a) e λ_f (ν_f) são os comprimentos de onda para as absorção e emissão máximas, ($\nu_a - \nu_f$) é o deslocamento de Stokes, ϵ é a constante dielétrica do solvente....	104
Tabela 6 – Potencial de pico anódico (Epa), potencial de pico catódico (Epc), $\lambda_{\text{máx}}$ nos potenciais: -0,8 V, 0,0 V e 1,0 V, E_{g}^{op} e as cores para os filmes de PMRPy, PPy/MR e PPy.....	119

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ATR	Reflectância total atenuada
BC	Banda de condução
BFEE	Dietil eterato de trifluoreto de Boro
BV	Banda de valência
D	Debye
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DGP	Dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila
DGTE	Dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila
DTBD	1,4-di(2-tienila)-butano-1,4-diona
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
E	Potencial
E	Nível de energia do elétron
E_g	<i>Gap</i> de energia
E_g^{ec}	<i>Gap de energia eletroquímica</i>
E_g^{op}	<i>Gap de energia óptico</i>
E^{HOMO}	Nível energético do orbital molecular ocupado de mais alta energia
E^{LUMO}	Nível energético do orbital molecular desocupado de mais baixa energia
Epa	Potencial de pico anódico
Epc	Potencial de pico catódico
E_{ox}^{onset}	Potencial inicial de oxidação
E_{red}^{onset}	Potencial inicial de redução
eV	Elétrons Volts
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
Hz	Hertz
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
j	Densidade de corrente
Kcal mol ⁻¹	Quilocaloria por mol
LE	Estado localmente excitado

LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
MCY	<i>Magenta, Cyan, e Yellow</i> (Magenta, ciano e amarela)
MM	Massa molar
MM/Mn	Índice de polidispersidade
Mn	Massa molar numérica média
mol L ⁻¹	Mol por litro
MRPy	Benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino)fenilazo]
mC cm ⁻²	Milicoulomb por centímetro quadrado
mV s ⁻¹	Milivolt por segundo
NIR	Infra Vermelho Próximo
NMP	1-metilpirrolidona
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânica
OSCs	Células Solares Orgânicas
PBS	<i>Phosphate Buffer Solutions</i> (Tampão fosfato)
PDGP	Poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila]
PDGTE	Poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila]
PLEDs	Diodos emissores de luz poliméricos
PMRPy	Poli[2-(4-dimetilaminofenilazo) benzoato de 3-(N-pirrolil)propila]
PPy	Polipirrol
PPV	Poli(<i>para</i> -fenilenovinileno)
PTSA	Ácido p-toluenosulfônico
Q _{dep}	Carga de deposição
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono treze
RBG	<i>Red, Green e Blue</i> (Vermelho, verde e azul)
SNS	2,5-di-(2-tienil)-1H-pirrol
SPD	<i>Spectral Power Distribution</i>
S ₀	Estado eletrônico fundamental singleto
S ₁	Estado excitado singleto
S ₂	Estado excitado singleto
T ₁	Estado excitado tripleto
TICT	Tranferência de carga intramolecular torcida
TMS	Tetrametil-silano

TPHA	6-(2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol-1-ila)-hexano-1-amina
UV	Ultra Violeta
VC	Voltametria cíclica
$V s^{-1}$	Volts por segundo
vis	Visível
ΔE_p	Diferença de potencial de pico anódico e catódico
δ	Deslocamento químico
$\delta\mu$	Momento de dipolo
c	Velocidade da luz
ϵ_a	Energia de ativação
ϵ	Constante dielétrica
ϕ	Rendimento quântico
h	Constante de Planck
k_B	Constante de Boltzmann
λ	Comprimento de onda
$\lambda_{m\acute{a}x}$	Comprimento de onda de máxima absorção
v	Velocidade de varredura
$\nu_a - \nu_r$	Deslocamento de Stokes em número de onda (cm^{-1})

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Polímeros conjugados	22
1.2	Polímeros conjugados fluorescentes	31
1.3	Eletrocromismo	38
1.4	Preparação de polímeros conjugados fluorescentes e eletrocromicos	45
1.4.1	Inserção de substituintes fluorescentes e cromógenos.....	45
1.5	Inserção de corantes orgânicos na matriz polimérica de polímeros conjugados	49
1.6	Considerações sobre <i>Methyl red</i>	51
2	OBJETIVOS	54
2.1	Objetivo geral	54
2.2	Objetivos específicos	54
3	EXPERIMENTAL	55
3.1	Equipamentos e materiais utilizados	55
3.2	Sínteses	56
3.2.1	Síntese do 1-(3-bromopropil)pirrol (BrPP).....	56
3.2.2	Síntese do 1-(3-iodopropil)pirrol (IPP).....	56
3.2.3	Síntese do dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP).....	57
3.2.4	Síntese do poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila] (PDGP).....	58
3.2.5	Síntese do 3-(2-bromoetil)tiofeno (BET).....	59
3.2.6	Síntese do 3-(2-iodoetil)tiofeno (IET).....	59
3.2.7	Síntese do dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (DGTE).....	60
3.2.8	Síntese do poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila] (PDGTE).....	61
3.2.9	Síntese do 1,4-di(2-tienila)-butano-1,4-diona (DTBD).....	62
3.2.10	Tentativa de síntese do 6-(2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol-1-ila)-dansilcadaverina.....	63
3.2.11	Tentativa de Síntese do 6-(2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol-1-ila)-hexano-1-amina (TPHA).....	64
3.2.12	Tentativa de síntese do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo].....	65

3.2.13	Síntese do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (MRPy).....	66
3.2.14	Síntese do poli-benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (PMRPy).....	67
3.3	Preparações auxiliares.....	68
3.3.1	Limpeza dos eletrodos de trabalho.....	68
3.3.2	Limpeza dos eletrodos de referência e do contra-eletrodo.....	68
3.3.3	Preparo das soluções tampão fosfato (<i>Phosphate Buffer Solutions – PBS</i>).....	69
3.4	Eletrodeposição dos filmes de PDGP, PDGTE e PMRPy sobre ITO.....	69
3.5	Eletrodeposição do <i>Methyl red</i> e do polipirrol dopado com o corante <i>Methyl red</i>.....	70
3.6	Deposição por casting dos filmes de PDGTE e PDGP obtidos a partir da oxidação com FeCl₃.....	71
3.7	Caracterização dos filmes poliméricos.....	71
3.7.1	Caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica.....	71
3.7.1.1	PDGP.....	71
3.7.1.2	PDGTE.....	71
3.7.1.3	PMRPy e do polipirrol dopado com o corante <i>Methyl red</i>	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
4.1	Sínteses.....	74
4.1.1	Sínteses para obtenção do poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila] (PDGP) e do poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila] (PDGTE).....	74
4.1.2	Tentativa de síntese para obtenção do N-dansilcadaverina-2,5-di-(2-tienil)-1H-pirrol (SNS-1-dansilcadaverina).....	75
4.1.3	Tentativa de síntese para obtenção do 6-(2,5-di(tiofeno-2-ila)-1H-pirrol-1-il) hexano-1-amina (TPHA).....	78
4.1.4	Tentativa de síntese para obtenção do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo].....	79
4.1.5	Síntese para obtenção do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo].....	81
4.2	4.2 Caracterização dos compostos obtidos.....	82

4.2.1	RMN ¹ H do MRPy.....	82
4.2.2	RMN ¹³ C do MRPy.....	86
4.2.3	FTIR do MRPy e do PMRPy	90
4.3	Eletrodeposição do filme de PDGP sobre ITO.....	93
4.4	Cálculos teóricos do DGP em presença de BFEE.....	96
4.5	Propriedades espectroeletroquímicas dos filmes de PDGP.....	98
4.6	Propriedades fluorescentes do DGP e do PDGP.....	101
4.7	Tentativas de eletropolimerização do DGTE.....	107
4.8	Caracterização espectroeletroquímica do PDGTE.....	108
4.9	Propriedades fluorescentes do DGTE e PDGTE.....	111
4.10	Eletrodeposição do filme do MRPy sobre ITO.....	112
4.11	Caracterização espectroeletroquímica do MRPy.....	115
4.12	Influência do pH nas mudanças cromáticas nos filmes de PMRPy	119
5	CONCLUSÕES.....	123
6	PERSPECTIVAS.....	125
	REFERÊNCIAS.....	126

1 INTRODUÇÃO

A possibilidade de controlar a condutividade elétrica dos polímeros passando de isolantes para condutores têm despertado grande interesse de pesquisadores da área acadêmica e industrial desde as primeiras publicações, em meados da década de 1970, quando o professor Shirakawa e colaboradores relataram sobre a alta condutividade elétrica do poliacetileno quando exposto a vapores de halogênios (SHIRAKAWA, et al., 1977). Os polímeros conjugados, como são denominados, são formados por cadeias contendo ligações simples e duplas C=C alternadas, e quando submetidos a reações redox exibem propriedades elétricas e ópticas dos metais e semicondutores retendo, simultaneamente, as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros convencionais. A relevância dessa descoberta rendeu aos professores e pesquisadores Shirakawa, Heeger e MacDiarmid o Prêmio Nobel de Química em 2000 (HEEGER, 2001; ROTH e CARROL, 2004; INZELT, 2008 e NGUYEN e YOON, 2016).

A potencialidade de suas aplicações incluem a utilização em dispositivos eletrocromáticos (SILVA et al., 2011; WANG et al., 2012), diodos emissores de luz (OLEDs) (TEICHER et al., 2013), células solares (OSCs) (MORANA et al., 2007; BIAN et al., 2012), dispositivos termoelétricos (WEATHERS et al., 2015), capacitores e sensores fluorescentes (RIBEIRO et al., 2008; ERMIS et al., 2013).

A aplicabilidade dos polímeros conjugados como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos requer além de baixo custo e reduzidos impactos ambientais na indústria de eletrônicos orgânicos, o controle preciso da coloração em termos de tonalidade, saturação, intensidade e brilho. Uma das estratégias mais interessantes para se obter tais propriedades dá-se através da funcionalização da estrutura do polímero conjugado com a finalidade de adequar, ou mesmo, melhorar as propriedades dos polímeros resultantes, constituindo, uma área de pesquisa multidisciplinar envolvendo conhecimentos na área de Física, Química e Engenharia de Materiais para a obtenção desses semicondutores multifuncionais (BEAUJUGE et al., 2010; KOYUNCU et al., 2011).

As alterações nas rotas de síntese podem envolver a inserção de substituintes cromógenos e fluorescentes aos monômeros precursores, ou mesmo, a

unidades de oligômeros, particularmente constituídos por tiofeno e pirrol, conduzindo a produtos com capacidade de apresentar absorção e emissão em extensas faixas de comprimentos de onda na região visível do espectro eletromagnético, úteis para geração de materiais projetados para fornecer dispositivos coloridos. Neste contexto, usando polímeros eletroluminescentes que apresentem emissões das três cores primárias aditivas, vermelho, verde e azul (*Red, Green e Blue* - RGB) é possível obter todas as outras cores pela combinação desses corantes em diferentes proporções (GANS et al., 2004), enquanto na tecnologia de *displays* não emissivos utilizando polímeros conjugados eletrocromicos empregando as cores primárias do sistema subtrativo, magenta, ciano e amarelo (*Magenta, Cyan, e Yellow* – MCY) permite-se que quaisquer cores sejam produzidas (AMB et al., 2011; KOBAYASHI, 2013).

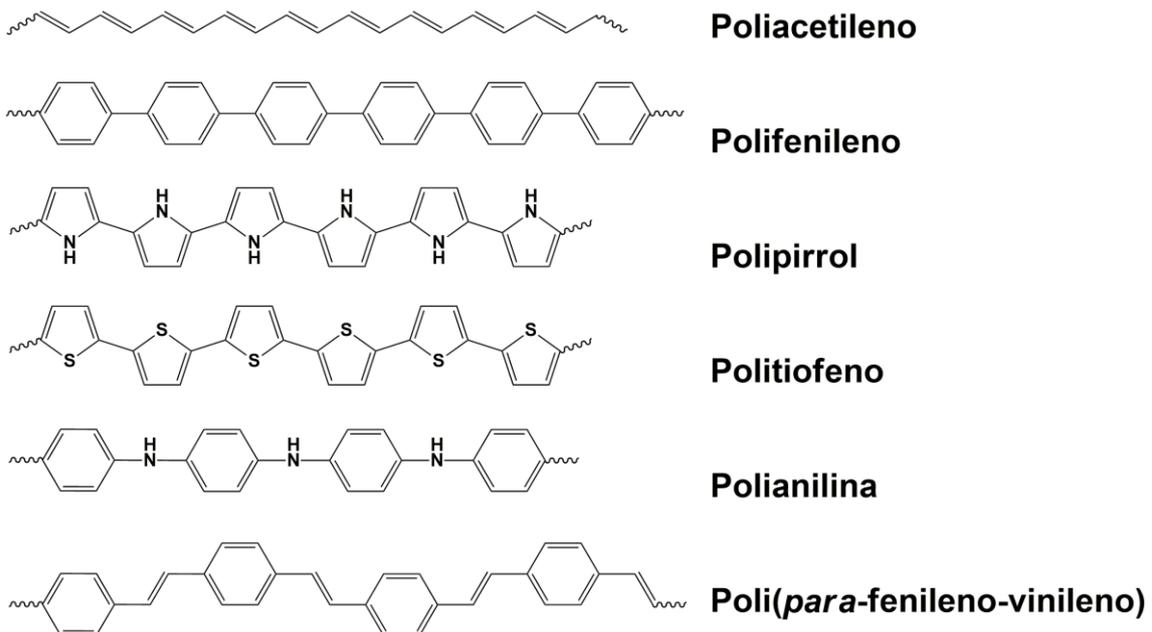
Outro método reportado na literatura para modificar a tonalidade das cores em dispositivos eletrocromicos consiste na incorporação de cromóforos orgânicos, indicadores de pH. Tais como, sistemas híbridos entre os corantes orgânicos e os polímeros intrinsecamente condutores não substituídos fornecendo novas perspectivas para o desenvolvimento de polímeros sensores de pH (FERREIRA et al., 2011).

A versatilidade na modulação de cores aliada à flexibilidade mecânica dos polímeros conjugados, permitem a fabricação de dispositivos flexíveis. Nesse caso, podem ser montados sobre substratos plásticos, folhas metálicas flexíveis ou até mesmo em folhas de vidro muito finas, com a possibilidade de dobrar e enrolar sem perder sua funcionalidade. Este tipo de *displays* conhecidos como *e-papers* não emissores de luz, consistem em um conjunto de tecnologias que procuram se assemelhar à aparência da tinta no papel, bem como, em *displays* de OLEDs, limitados unicamente pela imaginação dos pesquisadores (SCHWEIGER et al., 1999; BEAUJUGE et al., 2010; AKBULUT et al., 2015).

1.1 Polímeros conjugados

Os polímeros conjugados são materiais que apresentam em suas cadeias intercalações de ligações simples σ e duplas π , em que a remoção ou a adição de elétrons π desses sistemas alternados ao longo das cadeias são responsáveis pelas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas típicas de metais e semicondutores (PATIL et al., 1988). Após a descoberta e a racionalização das propriedades do poliacetileno pelo professor Shirakawa e colaboradores, o interesse no estudo desses materiais cresceu rapidamente, culminando com o desenvolvimento de outros polímeros conjugados com as mesmas propriedades intrínsecas como, por exemplo, os poliaromáticos como polifenileno, a polianilina e poli(*para*-fenileno-vinileno), além dos poli-heterociclos de 5 membros como polipirrol e politiofeno, conforme mostrado na Figura 1 (ROTH e CARROLL, 2004).

Figura 1 – Estrutura química de alguns dos mais importantes polímeros intrinsecamente condutores.



Fonte: Adaptado de ROTH e CARROLL, 2004.

A proposta para explicar a condutividade de um polímero conjugado está diretamente associada à sua estrutura, ou seja, a sequência de ligações duplas conjugadas ao longo da cadeia, garantindo com relativa facilidade que o sistema seja oxidado e reduzido devido ao baixo potencial de ionização, bem como, a

afinidade ao elétron quando são expostos aos agentes oxidantes e redutores, respectivamente (BREDAS e STREET, 1985).

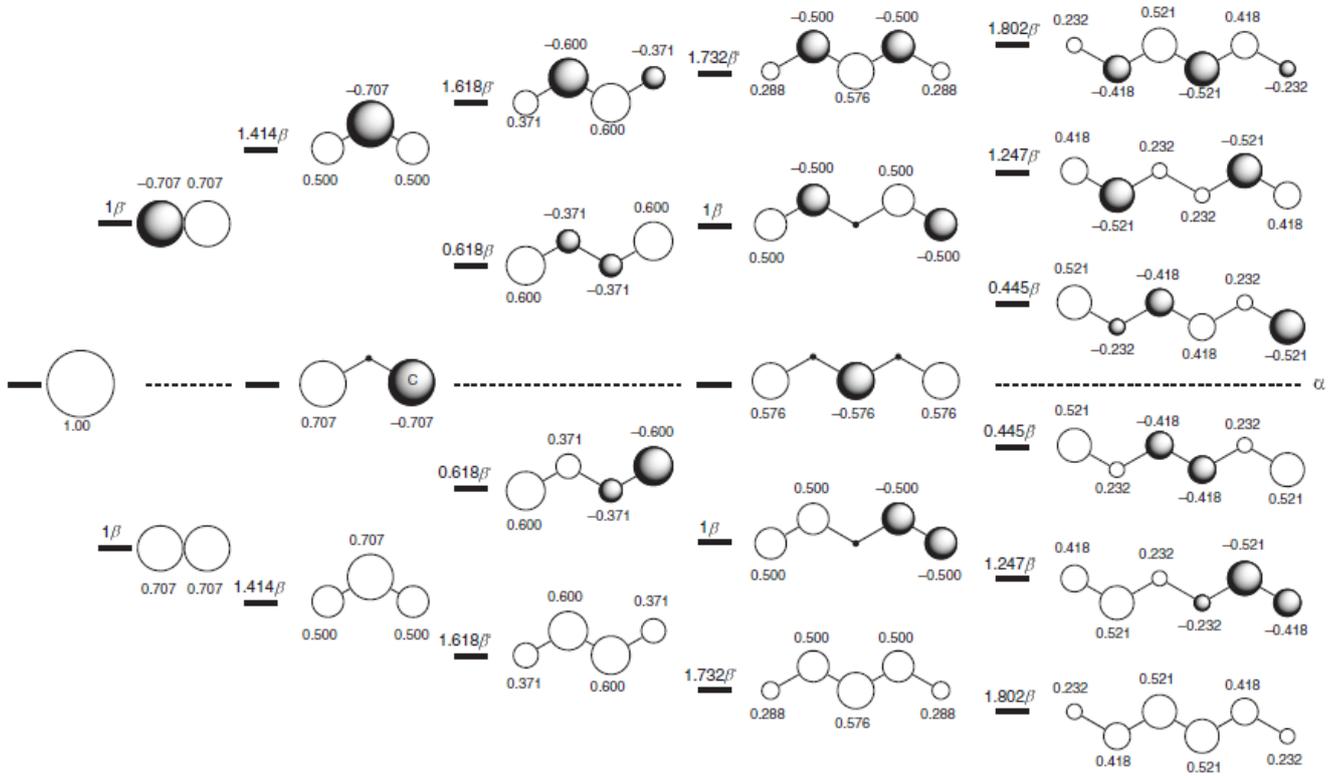
O sistema de ligações simples e duplas alternadas, conjugação π estendida oriunda do carbono com hibridização sp^2 , ao longo da cadeia polimérica, fornece elétrons π que podem ser removidos ou adicionados para formar íons poliméricos sem a ruptura das ligações σ que são, portanto, responsáveis pela manutenção da coesão estrutural (BREDAS e STREET, 1985).

Assim, a conversão de um polímero neutro para a forma condutora é explicada por analogia ao processo de dopagem aos semicondutores aliada à Teoria do Orbital Molecular, definindo que a interação de uma unidade da estrutura com os seus vizinhos conduz à formação de bandas eletrônicas, devido às sobreposições dos orbitais atômicos P_z fornecendo uma série de orbitais moleculares π (ligantes, banda preenchida) e π^* (antiligantes, banda vazia), o nível eletrônico ocupado de mais alta energia (HOMO) constitui a banda de valência (BV) e o nível eletrônico desocupado de mais baixa energia (LUMO) é a banda de condução (BC) (PATIL et al., 1988; HEEGER, A.J., 2001).

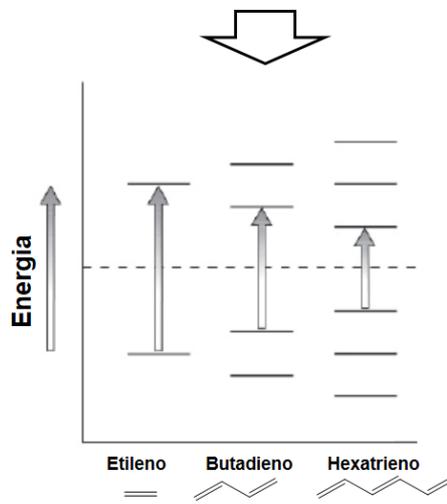
A distância entre BV e BC é chamada de banda proibida, ou mesmo, de *gap* de energia (E_g). Quanto maior o sistema conjugado, maior a energia do HOMO e menor a energia do LUMO tornando, assim, a E_g menor, sendo esta região responsável por determinar várias propriedades dos polímeros conjugados, tais como a própria condutividade elétrica (SHIRAIISHI e YAMAMOTO, 2002), propriedades ópticas e a luminescência. A Figura 2a mostra os valores de energias dos orbitais moleculares π dos sistemas conjugados menores, partindo de um orbital P_z isolado até os sistemas com seis orbitais π como o hexatrieno, para maior simplificação, o ponto de vista dos desenhos do orbitais π está diretamente acima, portanto, assumindo formas circulares. A Figura 2b esquematiza, simplificada, os níveis de energia do orbital molecular com o aumento da conjugação, as setas indicam as transições HOMO-LUMO (PATIL et al., 1988; HEEGER, A.J., 2001; FLEMING, 2010).

Figura 2 – Comparação do espaçamento de energias a) dos orbitais moleculares π para os sistemas conjugados menores, b) transições HOMO-LUMO simplificadas.

a)

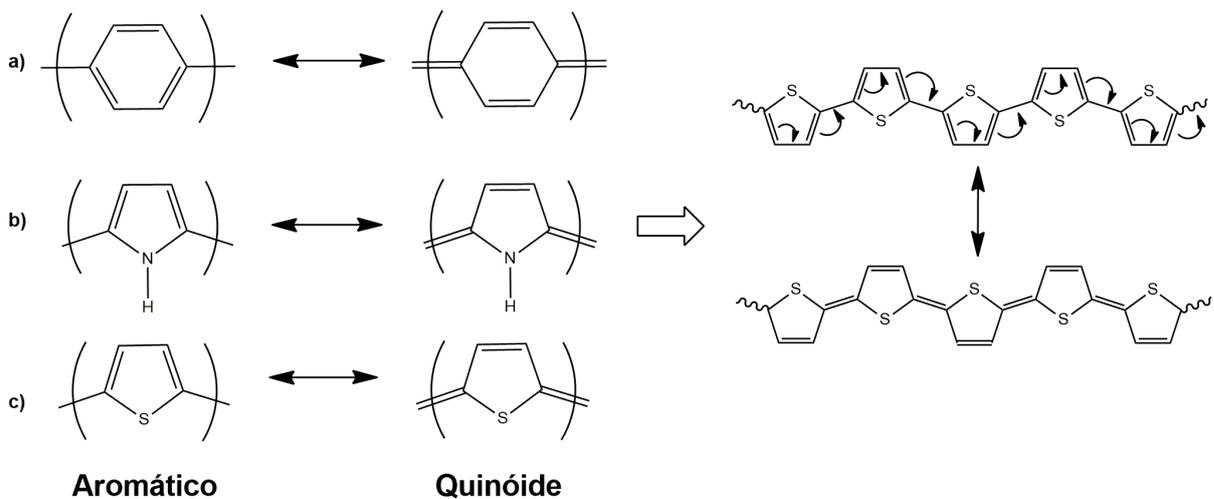


b)



Os polímeros aromáticos baseados em *para*-fenileno, pirrol ou tiofeno diferem do poliacetileno por apresentar um estado fundamental não degenerado, Figura 3, nos quais ocorrem duas formas isoméricas, aromática e quinóide, que não são energeticamente equivalentes. De acordo com estudos teóricos, a estrutura do tipo quinóide possui um potencial de ionização menor e maior afinidade ao elétron do que a sua forma aromática (BREDAS E STREET, 1985; PATIL et al., 1988; HEEGER, 2001).

Figura 3 – Estrutura em forma aromática e quinóide para a) poliparafenileno, b) polipirrol e c) politiofeno. Ao lado, a conversão do politiofeno da forma aromática (acima) para a quinóide (abaixo).



Fonte: Adaptado de BREDAS e STREET, 1985.

A condutividade elétrica dos polímeros conjugados ocorre através do deslocamento de defeitos carregados dentro da estrutura conjugada. Sendo assim, em uma reação redox, o polímero neutro isolante é convertido em complexo iônico consistindo de um cátion polimérico (ou ânion) e um contra-íon que é a forma reduzida do agente oxidante, ou a forma oxidada do agente redutor. O uso do agente oxidante corresponde ao dopante do tipo *p* e um agente redutor ao dopante do tipo *n* (BREDAS e STREET, 1985; PATIL et al., 1988; HEEGER, 2001; BEVERINA et al., 2014).

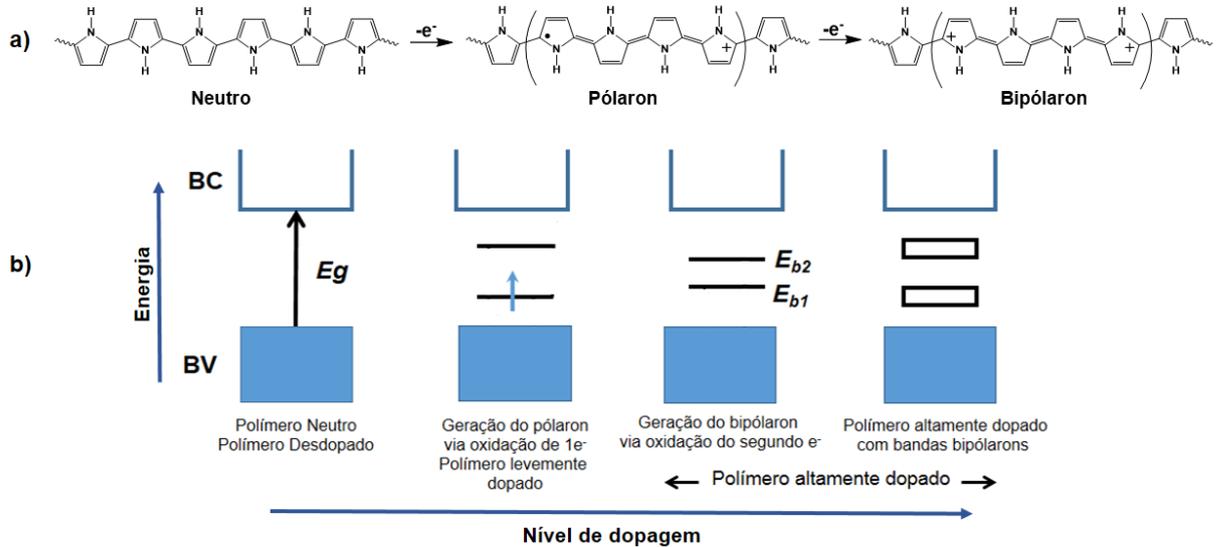
As propriedades elétricas e espectroscópicas em função dos níveis de dopagem foram primeiramente investigadas teoricamente e experimentalmente para

a oxidação do polipirrol, e atualmente é tomado como exemplo ilustrativo extensível aos demais polímeros conjugados (DIAZ et al., 1983; CAMURLU, 2014). Neste caso, o diagrama energético e a estrutura do polipirrol foram representados na Figura 4, no qual, é possível notar que, a remoção de um elétron da cadeia polimérica forma um cátion radical acompanhado por uma relaxação estrutural local da forma aromática para a quinóide, em torno de quatro anéis de pirrol, aliado ao surgimento de dois níveis eletrônicos localizados na E_g com *spin* resultante de $\frac{1}{2}$ denominado de pólaron, conforme mostrado na Figura 4 (BREDAS e STREET, 1985; RONCALI, 1997).

De acordo com a Figura 4, a perda de um segundo elétron da cadeia do polipirrol resulta em espécies dicatiônicas no mesmo sítio de relaxação estrutural formado na geração do pólaron, e o diagrama energético resultante passa a apresentar dois níveis de transição energética (E_{b1} e E_{b2}) na E_g sem *spin*, chamados de bipolarons, estudos apontam como sendo energeticamente mais favoráveis do que a formação de dois pólarons, apesar das repulsões coulômbicas entre as cargas de mesmos sinais. Altas concentrações de dopantes levam à formação de duas bandas bipolarônicas mais largas na E_g , devido à sobreposição entre os estados energéticos bipolarônicos, acarretando no aumento da condutividade promovida por essas bandas desprovidas de elétrons desemparelhados (BREDAS e STREET, 1985; BEVERINA et al., 2014).

O surgimento dos subníveis energéticos no *gap* de energia dos polímeros submetidos ao processo de dopagem, mais comumente, sob oxidação (Figura 4), influenciam diretamente em suas propriedades espectroscópicas, uma vez que, resultam em mudanças acentuadas em seus espectros de absorção na região visível do espectro eletromagnético, apresentando cores dependentes da E_g da estrutura (BREDAS e STREET, 1985; PATIL et al., 1988; BEVERINA et al., 2014).

Figura 4 – a) Estrutura do polipirrol nos estados neutro, pólaron, bipólaron e b) diagramas de bandas com aumento do nível de dopagem.

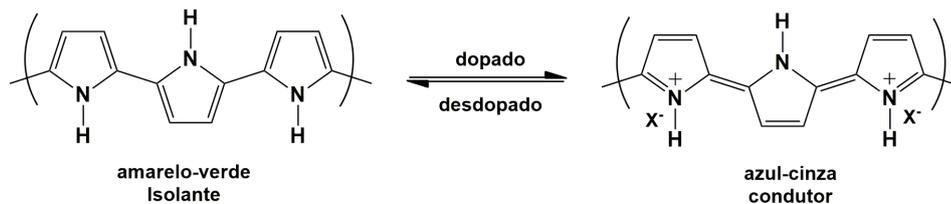


Fonte: Adaptado de BEVERINA, et al., 2014.

Os estados ópticos dos polímeros conjugados são alterados pela formação dos estados eletrônicos na E_g durante o processo de oxidação que resulta em absorções em energias mais baixas. Desta forma, todos os polímeros conjugados são potencialmente electrocrômicos baseados na formação e destruição de pólarons e bipolarons. Assim, quando o polímero conjugado encontra-se no estado neutro, ou seja, desdopado, a principal banda de absorção óptica é determinada pela transição eletrônica partindo da banda de valência para a banda de condução ($\pi \rightarrow \pi^*$), resultando em uma faixa de absorção que pode ir da região do ultravioleta (UV) para o visível (vis) do espectro eletromagnético com comprimento de ondas menores. O aumento progressivo do nível de dopagem do sistema, a transição energética responsável pela absorção originando-se da banda de valência para os subníveis no interior da E_g ($\pi \rightarrow$ polarons) resulta no decaimento das absorções para comprimentos de ondas mais altos devido às baixas energias de transições das bandas bipolarônicas no estado altamente dopado do polímero (WALLACE et al., 2009; BEVERINA et al., 2014; CAMURLU, et al., 2014).

O polipirrol apresenta propriedades optoeletrônicas cuja estrutura eletrônica pode mudar reversivelmente de acordo com o nível de dopagem, passando a exibir uma variação de cor entre amarelo - verde no estado desdopado e azul - cinza no estado dopado, Figura 5, enquanto, os filmes de politiofeno podem variar do vermelho, no estado oxidado, para o azul, no estado reduzido (BREDAS e STREET, 1985; WALLACE et al., 2009; BEVERINA et al., 2014; CAMURLU, et al., 2014).

Figura 5 – Eletrocromismo em polipirrol.



Fonte: Adaptado de CAMURLU, 2014.

Os polímeros conjugados podem ser preparados por meio de diversas rotas sintéticas, incluindo a polimerização química e a eletroquímica (ARSLAN, et al., 2007). Na maioria dos casos, estes materiais são formados pela oxidação de seus monômeros, uma vez que, por redução (dopagem do tipo *n*) seja menos usual e pouco conhecida (BEVERINA et al., 2014). Na síntese química, o polímero é preparado em solução pelo uso de um agente oxidante químico apropriado resultando em material em forma de pó. Na síntese eletroquímica é formado um filme polimérico suportado em um substrato condutor, o ânodo, através da aplicação de um potencial positivo adequado. Os polímeros produzidos por essas rotas possuem, também, propriedades químicas e elétricas diferentes (WALLACE et al., 2009).

A síntese dos polímeros conjugados através da polimerização eletroquímica é um método frequentemente utilizado por requerer pequenas quantidades de monômero e fornecer uma plataforma efetiva que permite acompanhar o processo de crescimento da cadeia polimérica *in situ*, e posteriormente, caracterizá-las pelas técnicas eletroquímicas e espectroscópicas. É normalmente realizada em uma cela de compartimento único ou duplo constituído por três eletrodos, eletrólito de suporte, monômero e um solvente apropriado. Além disso, é uma rota versátil que permite a

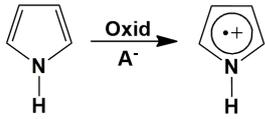
obtenção simultânea de um polímero condutor dopado (KUMAR e SHARMA; CAMURLU, 2014).

O mecanismo de polimerização eletroquímica foi descrito inicialmente para o processo de formação do polipirrol por Diaz e colaboradores (1983), apesar de não esclarecer detalhadamente a cinética reacional, bem como parte da reação não ser elucidada completamente, devido à complexidade do processo de formação do filme, ainda assim, é referenciada na literatura como o mecanismo mais próximo do processo de formação dos filmes poliméricos (RONCALI, 1992; CAMURLU, 2014), que foram, posteriormente, suportados teoricamente pelos estudos de Waltman e Bargon (1985). De acordo com Diaz e colaboradores (1983), a polimerização de heterociclos aromáticos de cinco membros ocorre via acoplamento radicalar, em que a repulsão dos cátions radicais é diminuída pelos contra-íons (A^-) presentes na solução eletrolítica.

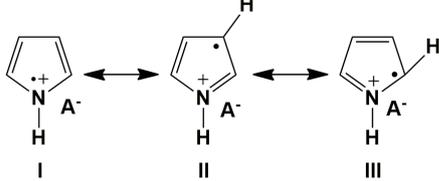
A Figura 6 mostra a primeira etapa do mecanismo que consiste na oxidação do monômero formando um cátion radical, que é um processo lento, sendo esta, a etapa determinante do processo, seguindo para a segunda etapa, que consiste no acoplamento de dois radicais resultando em uma dimerização radicalar com formação de ligações σ entre os dois átomos de carbono sp^3 nas posições 2 e 5. Na terceira etapa, ocorre a formação do dímero pela perda de dois prótons levando ao estabelecimento da aromatização do sistema. Na quarta etapa, é possível observar a propagação da cadeia conjugada, em que, o potencial de oxidação torna-se menor que o do monômero, e o dímero é rapidamente oxidado para formar o cátion radical que passa a se acoplar com outro radical monomérico formando trímeros e oligômeros em oxidações subsequentes (DIAZ et al., 1983; COSNIER e KARYAKIN, 2010).

Figura 6 – Mecanismo proposto para a eletropolimerização do pirrol.

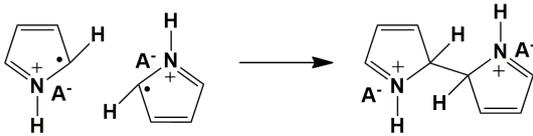
Etapa 1. Oxidação do monômero



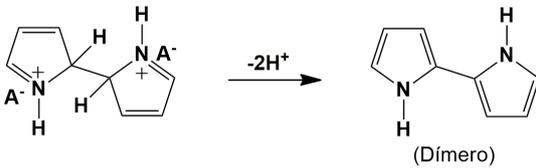
Formas de ressonância



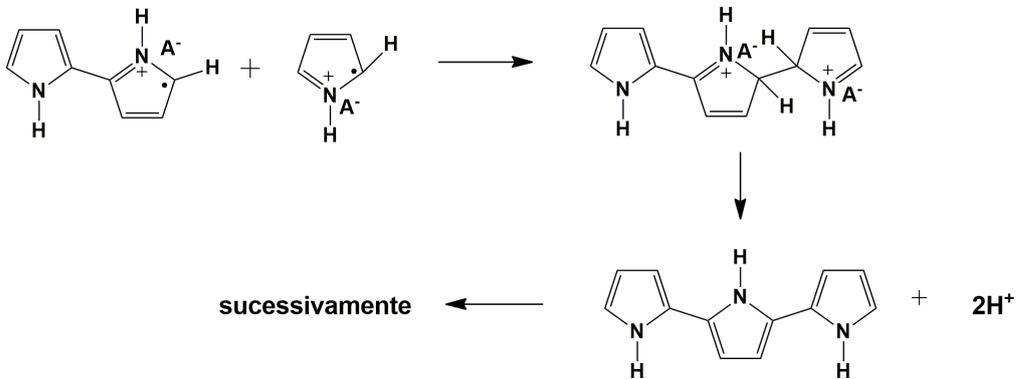
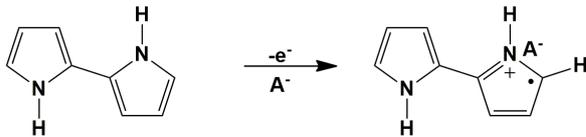
Etapa 2. Acoplamento radical - radical



Etapa 3. Desprotonação / Re-aromatização



Etapa 4. Propagação da cadeia



Fonte: Adaptado de DIAZ, et al., 1983.

Nota: A^- = contra-íon.

A partir do mecanismo ilustrado na Figura 6, durante a eletropolimerização à medida que procede a formação de oligômeros, estes se tornam insolúveis e se precipitam sobre a superfície do eletrodo. Não obstante, estudos mostram que existem outras etapas competitivas no processo, ou seja, a relativa reatividade nas posições α e β nestes sistemas aromáticos pode possibilitar, adicionalmente, o acoplamento α - β com decréscimo do comprimento da conjugação da cadeia polimérica, por exemplo, que promovem uma desordem estrutural comprometendo a planaridade do sistema conjugado π ideal para a uma boa condutividade (WALTMAN e BRAGON, 1985; HEEGER, 2001).

A polimerização química, por sua vez, possibilita o preparo de grandes quantidades de materiais, por não se restringir às dimensões da célula eletroquímica, ou mesmo, ao tipo de eletrodo utilizado. Muitos oxidantes químicos são usados para iniciar a polimerização, tais como FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 e alguns sais de metais de transição (por exemplo; Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} e Mn^{7+}), os contra-íons dopantes (A^-) que podem ser incorporados na cadeia do polímero durante a polimerização são, geralmente, limitados aos íons associados aos agentes oxidantes. Usualmente, é considerado que o mecanismo da polimerização química seja similar ao descrito na eletropolimerização, promovendo a oxidação de monômeros como, tiofeno e pirrol, convertendo-os em cátions radicais altamente reativos que ao reagir com outros monômeros produzem oligômeros e polímeros, respectivamente (WALLACE et al., 2009).

1.2 Polímeros conjugados fluorescentes

O fenômeno da eletroluminescência em polímeros conjugados foi relatado na literatura pela primeira vez em meados de 1990, juntamente com o primeiro diodo emissor de luz baseado neste tipo de material, os diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs), por Burroughes e colaboradores, usando o poli(*para*-fenileno vinileno), conhecido como PPV, como uma camada semicondutora eletroluminescente, desde então, é crescente o interesse para a produção de polímeros altamente estáveis, e capazes de exibir múltiplas cores, tornando-se materiais úteis para a tecnologia de *displays* (BURROUGHES et al., 1990; MISRA et al., 2005).

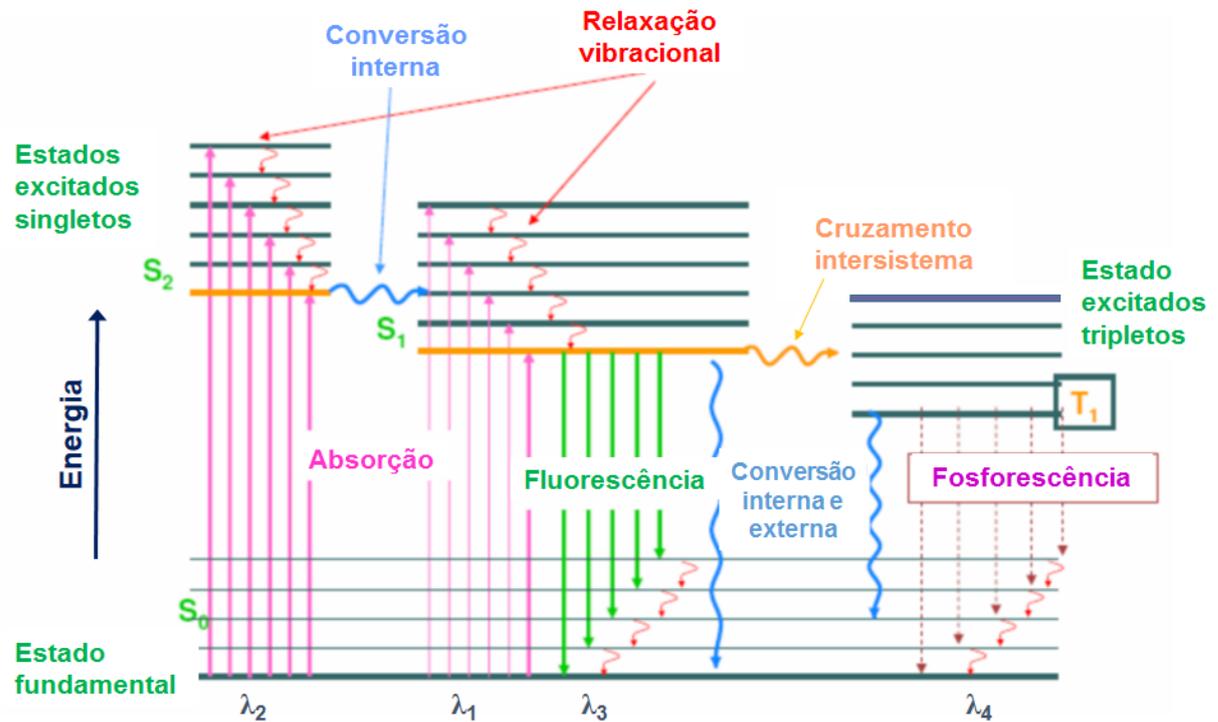
A emissão de luz na região do espectro visível pode ocorrer por diversas formas de excitação, como por absorção de fótons, ou mesmo, por injeção de cargas elétricas. Se a emissão for causada por absorção de fótons, o processo é chamado de fotoluminescência, se a emissão for causada por injeção de carga é chamada de eletroluminescência (BURROUGHES et al., 1990; ROUESSAC e ROUESSAC, 2007).

A fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética, em que, as espécies excitadas relaxam ao estado fundamental liberando seu excesso de energia como fótons. A fluorescência em polímeros conjugados é um pré-requisito para que este apresente eletroluminescência e o estudo das propriedades fotofísicas é, portanto, de grande importância para compreender os mecanismos que ocorrem no processo emissivo (BURROUGHES et al., 1990; ATVARS e MARTELLI, 2002; ROUESSAC e ROUESSAC, 2007).

Existem diversos mecanismos pelos quais uma molécula fotoluminescente excitada pode perder seu excesso de energia e relaxar para o estado fundamental. Dentre esses mecanismos, os mais importantes são: a relaxação não-radiativa, a emissão fluorescente e a fosforescência que, são mostrados, esquematicamente, no diagrama parcial de níveis de energia, chamado de diagrama de Jablonski, Figura 7 (ATVARS e MARTELLI, 2002; SKOOG et al., 2009).

A diferença entre a fluorescência e a fosforescência depende da natureza do estado excitado, e este, por sua vez, está relacionado aos estados de *spin* eletrônicos. A fluorescência ocorre mais rapidamente que a fosforescência e se completa em cerca de nanossegundos depois do momento da excitação, enquanto a emissão por fosforescência pode se estender por minutos ou mesmo por horas depois do final da radiação (ROUESSAC e ROUESSAC, 2007; SKOOG et al., 2009).

Figura 7 – Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema fotoluminescente.



Fonte: Adaptado de SKOOG et al., 2009.

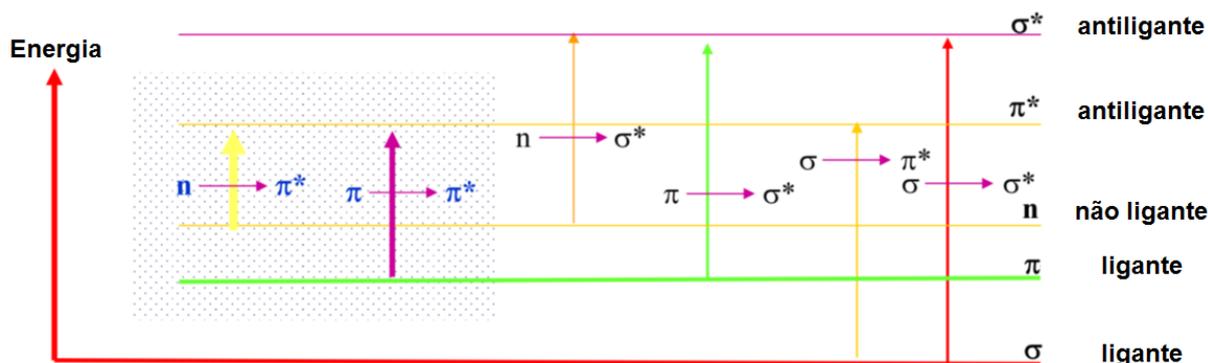
A denominação dos estados de *spins* eletrônicos está relacionada à multiplicidade dos seus *spins*. O número de estados eletrônicos possíveis de sistema é representado pela equação $2S + 1$, em que S é a soma dos *spins* dos elétrons. No estado singleto, o valor da multiplicidade é igual a 1, sendo o mais comum encontrado para as moléculas orgânicas no estado eletrônico fundamental, onde todos os elétrons ocupam os estados de menor energia e possuem *spins* opostos (S_0). No diagrama da Figura 7, este estado é representado pelas linhas horizontais em azul na parte inferior, que por sua vez, representam os níveis de energia para os estados vibracionais. No estado excitado singleto (S_2 e S_1), o *spin* do elétron promovido ainda está emparelhado com o elétron do estado fundamental. A fluorescência resulta da transferência entre estados de *spins* de mesma multiplicidade, transição singleto \rightarrow singleto. A multiplicidade de *spins* eletrônicos igual a 3, corresponde ao estado tripleto (T_1). Isto implica que os *spins* dos elétrons dos estados de maior energia estão desemparelhados. A fosforescência resulta da transferência entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades, transição

tripleto \rightarrow singleto, que promove um retorno lento ao estado fundamental (ATVARS e MARTELLI, 2002).

A excitação dos elétrons de uma molécula do estado fundamental S_0 para estados excitados de maior energia por absorção de energia pode ocorrer através das transições eletrônicas mostradas na Figura 8. Entretanto, nem todas as transições que à primeira vista parecem possíveis são observadas, pois tais processos dependerão das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso. Assim, transições que envolvam uma alteração do número quântico de *spin* de um elétron durante a transição não têm permissão de ocorrer, sendo, desta forma, chamados de transições proibidas (PAVIA et al., 2010).

De acordo com a Figura 8, orbitais σ necessitam de maior energia para serem excitados que orbitais π . As transições de menor energia são as mais importantes e correspondem às transições $n \rightarrow \pi^*$, encontradas em compostos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênio, e a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, encontradas em alcenos, compostos carbonílicos, alcinos e azo compostos. Outras regras de seleção lidam com propriedades de simetria da molécula e dos estados eletrônicos. A transição $n \rightarrow \pi^*$ é o tipo mais comum de transição proibida. A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é classificada como transição permitida e quanto maior a extensão do sistema conjugado, mais baixa será a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, conseqüentemente, maior o comprimento de onda da correspondente banda de absorção. Esta regra se aplica a sistemas conjugados lineares (polienos) e sistemas conjugados cíclicos (moléculas aromáticas). As partes estruturais de uma molécula responsáveis pela absorção na região do UV-vis do espectro são denominados de cromóforos (VALEUR, 2001; ATVARS e MARTELLI, 2002; PAVIA et al., 2010).

Figura 8 – Níveis de energia eletrônica e transições.



Fonte: Adaptado de PAVIA et al., 2010.

O diagrama de Jablonski ilustrado na Figura 7 mostra que, uma vez excitada a molécula para um estado eletrônico de maior energia, diversos mecanismos de desativação podem ocorrer até o retorno ao estado eletrônico de menor energia, o estado eletrônico fundamental. A trajetória favorecida para o estado fundamental é aquela que minimiza o tempo de vida do estado excitado, sendo os processos mais rápidos aqueles permitidos por multiplicidade de *spins*, mesmo que sejam não radiativos (LAKOWICZ, 2006; ROUESSAC e ROUESSAC, 2007; SKOOG et al., 2009).

Na Figura 7, as setas sinuosas representam os processos não radiativos, ou seja, sem a emissão de radiação eletromagnética, são extremamente rápidos com tempo de vida do estado excitado em torno de 10^{-15} s. As setas sinuosas azul representam o processo denominado de conversão interna que representa transições com mesma energia envolvendo estados com mesma multiplicidade de *spin* (singleto-singleto). Esse comportamento predomina em compostos alifáticos, por exemplo, e explica o fato de que essas espécies raramente florescem (LAKOWICZ, 2006; ROUESSAC e ROUESSAC, 2007).

A transição não radiativa entre dois níveis vibracionais de mesma energia, mas pertencentes a estados eletrônicos de diferentes multiplicidades ($S_1 \rightarrow T_1$) também pode ocorrer, esta conversão é chamado de cruzamento intersistema, por ser bastante eficiente, em torno de 10^{-7} a 10^{-9} s, e compete com outros processos de decaimento, como a fluorescência e a conversão interna. Na Figura 7, é

representada pela seta sinuosa laranja (VALEUR, 2001; ATVARIS e MARTELLI, 2002).

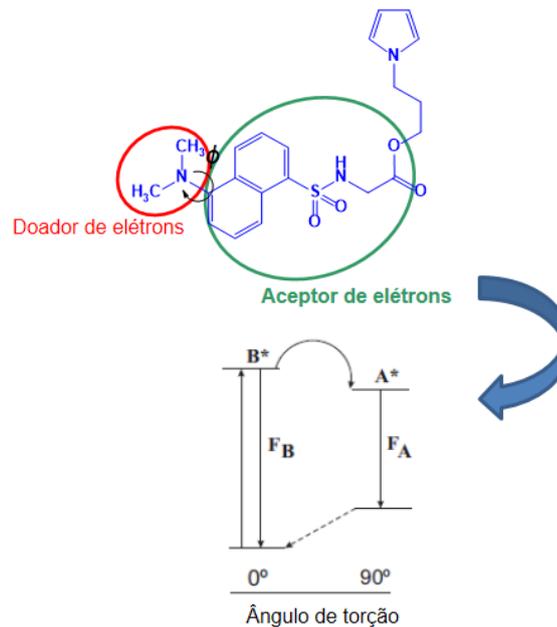
Os fatores que limitam as emissões fotoluminescentes estão diretamente relacionados às características estruturais, bem como, ao meio em que as substâncias estão dissolvidas, de tal forma, que ocorra uma competição cinética entre os processos de retorno ao estado fundamental. Devido à eficiência da relaxação vibracional, por exemplo, a banda de fluorescência para um dada transição é deslocada para frequências mais baixas, ou seja, para comprimentos de onda maiores em relação à banda de absorção, conhecido como deslocamento Stokes (LAKOWICZ, 2006; ROUESSAC e ROUESSAC, 2007; SKOOG et al., 2009).

Qualitativamente, a existência de sobreposição entre os espectros de absorção e de fluorescência requer a não ocorrência de alteração da geometria molecular entre os dois estados envolvidos. Contudo, de acordo com o deslocamento de Stokes, a forma de luz emitida tem, quase sempre, o comprimento de onda maior do que a energia radiante absorvida. Desta forma, os deslocamentos de Stokes permitem avaliar alterações de geometria (ângulos e comprimento de ligação) com o processo de excitação eletrônica. Nos casos em que essa alteração é pequena, os dois espectros se sobrepõem e se obtém espectros que são imagens especulares. Esta condição é atingida por muitos hidrocarbonetos aromáticos condensados, que devido a sua rigidez estrutural não sofrem grandes alterações de geometria com a excitação (VALEUR, 2001; ATVARIS e MARTELLI, 2002).

Entretanto, uma classe de moléculas orgânicas contendo grupos doadores e aceptores de elétrons, como os derivados de dansila, podem apresentar o fenômeno fluorescente relacionado ao mecanismo do estado excitado por meio da Transferência de Carga Intramolecular Torcida (TICT) que corresponde ao isômero rotacional estabilizado por um meio polar (GRABOWSKI et al., 2003; SANTOS-PEREZ et al., 2011). O grupo dimetilamino ligado ao anel aromático, presente na estrutura da dansila, pode exibir uma dupla fluorescência após uma única excitação, a primeira emissão ocorre em comprimento de onda mais curto resultante da excitação local (LE) (AUWERAER, 1991), e a outra partir do estado TICT que desloca a segunda emissão para comprimentos de onda maiores, deslocamento para o vermelho, sendo sensível a fatores físicos como a temperatura, a polaridade

e a viscosidade do solvente, Figura 9 ((AUWERAER, 1991; GRABOWSKI et al., 2003; HAIDEKKER et al., 2005).

Figura 9 – Propriedades fluorescentes do DGP como derivado de dansila.



LE – Estado localmente excitado.
TICT – Transferência de carga intramolecular por torção.

Fonte: Adaptado de GRABOWSKI et al., 2003.

O processo de emissão obtido pela excitação eletroluminescente é semelhante ao obtido pela excitação por fótons. A recombinação dos portadores de cargas (elétrons e buracos) que ocorre no material pode ser radiativa, com a emissão de fluorescência, ou não radiativa, de modo competitivo (BURROUGHS et al., 1990; OLIVEIRA et al., 2006). Os dispositivos eletroluminescentes poliméricos podem emitir cores correspondentes a comprimentos de onda compreendidos entre 370 e 890 nm, dependendo da diferença de energia entre os estados eletrônicos do polímero conjugado, ou seja, as transições ocorrem na região do visível do espectro eletromagnético, decorrentes da modificação da estrutura química, normalmente, pela introdução de substituintes ligados à cadeia principal durante a síntese, sem prejudicar a conjugação da cadeia principal (MITSCHKE e BAUERLE., 2000; DING et al., 2002; AKCELRUD, 2003; RODRIGUES et al., 2015).

As pesquisas na área de síntese orgânica têm mostrado o desenvolvimento de monômeros modificados baseados em pirróis, tiofenos, fluorenos, carbazóis e seus derivados para a formação de polímeros fluorescentes com emissão em diferentes comprimentos de onda e que possam ser solúveis em solventes orgânicos (HUEDER et al., 2006; ALSALHI et al., 2011; GUO et al., 2013). Esses materiais fluorescentes encontram aplicação no desenvolvimento de sensores, *lasers*, marcadores fluorescentes ou ainda na tecnologia de preparação de diodos emissores de luz orgânicos (QIN et al., 2012).

Os polímeros conjugados possuem além de propriedades desejáveis para aplicação como materiais eletroluminescentes, a vantagem adicional do eletrocromismo.

1.3 Eletrocromismo

O eletrocromismo é definido como uma mudança reversível na cor de um material como resultado de um estímulo elétrico. Nesse caso, um material eletrocromico sofre uma mudança nas propriedades ópticas após a aplicação de um estímulo elétrico na forma de corrente ou potencial. Tais alterações são devidas à presença de grupos ou moléculas cromógenas. As mudanças de coloração são comumente reportadas entre um estado transparente e um estado colorido, ou mesmo, entre dois estados coloridos e, até mesmo, entre múltiplos estados coloridos. Quando um material possui dois ou mais estados redox e respectivas colorações diferentes é chamado de polieletrocromico (MORTIMER, 1999; XU et al., 2013; CAMURLU, 2014).

Muitas espécies químicas exibem eletrocromismo. As classes mais importantes que demonstram esse efeito são os indicadores ácidos bases, corantes moleculares, óxidos metálicos e polímeros conjugados (CAMURLU, 2014). Esses últimos oferecem algumas vantagens em relação aos corantes moleculares menores e, até mesmo, aos sólidos inorgânicos devido a sua excepcional eficiência de coloração, rápido tempo de resposta, disponibilidade de múltiplas cores a partir de um mesmo material, *gap* de energia estreitos com efeito direto na cor, alta estabilidade, filmes finos flexíveis e baixos custos (NEO et al., 2013).

Dependendo do tipo de coloração, os polímeros podem ser classificados como anodicamente coloridos, por apresentar coloração após oxidação e incolores no estado neutro, apresentam uma E_g maior que 3,0 eV, ou como catodicamente coloridos, por apresentar coloração no estado neutro e serem incolores no estado oxidado, possuem a E_g menor que 1,5 eV. Alguns polímeros apresentam uma E_g intermediários aos valores citados e podem apresentar diversas cores na região do visível como o politiofeno com E_g de 2,0 eV que muda sua cor de vermelho para azul (BEVERINA et al., 2014).

O *gap* de energia pode ser determinada tanto por técnicas espectroscópicas quanto por métodos eletroquímicos. O *gap* de energia óptico (E_g^{op}) dos polímeros electrocrômicos é obtido a partir da borda de absorção de baixa energia do espectro de absorção do polímero no estado neutro, de acordo com a Equação 1.

$$E_g^{op} = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Em que, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ o comprimento de onda da borda de absorção.

A determinação do *gap* de energia eletroquímica (E_g^{ec}), por sua vez, é obtida a partir do início (*onset*) dos potenciais de oxidação e redução do polímero no voltamograma cíclico e esses são comparados com um composto de referência, que na Equação 2 é referente ao par ferroceno/ferrocênio, para o qual o nível energético HOMO/LUMO do par redox de referência é de - 4,40 eV. Outros valores para energia podem ser adotados, dependendo da referência usada para a realização das medidas eletroquímicas (BREDAS et al., 1983).

$$E^{HOMO} = - (E_{ox}^{onset} + 4,40) eV \quad (2)$$

$$E^{LUMO} = - (E_{red}^{onset} + 4,40) eV \quad (3)$$

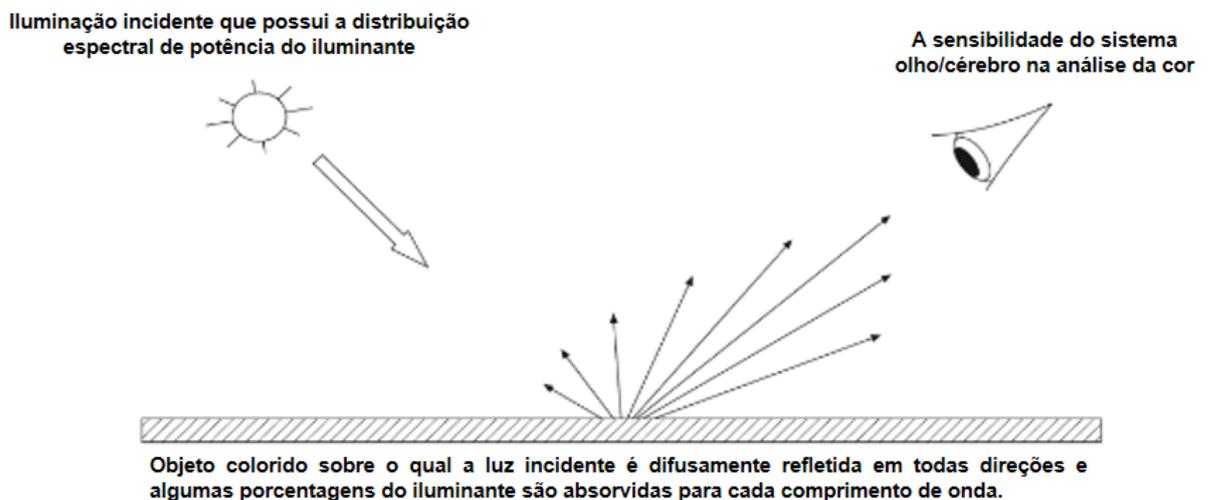
$$E_g^{ec} = (E^{LUMO} - E^{HOMO}) eV \quad (4)$$

Em que, E_{ox}^{onset} e E_{red}^{onset} são os potenciais iniciais (*onset*) de oxidação e redução. As diferenças nos procedimentos experimentais utilizados para calcular os

valores de E_g podem causar uma discrepância nos valores para E_g^{ec} e E_g^{op} , devido a formação de íons livres nos experimentos eletroquímicos, nos quais E_g^{ec} são calculados, enquanto E_g^{op} é obtido no estado neutro (BREDAS et al., 1983; MISRA et al., 2005; CAMURLU, 2014)

Os filmes eletrocromáticos também podem ser caracterizados por outro método de medida denominado de colorimetria. Esta técnica utiliza modelos matemáticos para descrever as percepções do olho humano em relação às colorações. Essa metodologia envolve softwares específicos e é organizada pela Comissão Internacional de Iluminação, o sistema CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), desde sua primeira reunião em Paris, em 1921, normaliza a descrição de cor, padronizando observadores e iluminantes. Nesse sistema, o observador padrão representa a sensibilidade do olho humano em função da mistura das três cores primárias: azul, vermelho e verde, e todas as outras cores são vistas como uma mistura dessas cores. A notação de cores nesses sistemas tem por base os valores de triestímulos, que corresponde ao produto da distribuição espectral de potência do iluminante (*Spectral Power Distribution – SPD*), pela reflectância espectral do objeto e pela resposta do olho humano às três cores primárias, Figura 10 (GILCHRIST e NOBBS, 1999; ZOLLINGER, 2003; QUINTANILHA et al, 2014).

Figura 10 – Os três fatores determinantes para a análise do material colorido.



Fonte: Adaptado de GILCHRIST e NOBBS, 1999.

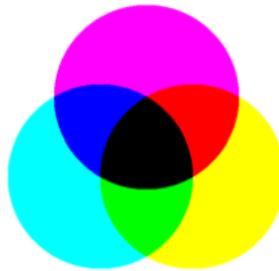
Os principais iluminantes padrão CIE são os iluminantes A e o D65. O iluminante A possui uma radiação próxima da SPD de um corpo negro, o que, de acordo com a lei de Planck é um corpo ideal que absorve toda radiação eletromagnética que nele incide, dessa forma, nenhuma luz o atravessa nem é refletida. No entanto, os corpos negros emitem radiação, o que permite determinar sua temperatura. Assim, a temperatura Kelvin está diretamente relacionada com a cor emitida. Neste caso, o iluminante padrão corresponde a uma temperatura de cor de 2856 K que corresponde à iluminação da lâmpada incandescente de tungstênio, que opera a 2850 K e 3100 K, e sua luz é relativamente amarelada, deficiente em azul e rica em comprimentos de onda vermelhos (ZOLLINGER, 2003; LOPES, 2009).

A fonte de luz mais importante que o sistema visual humano conhece, entretanto, é o sol. Porém, se modifica de acordo com a época do ano, a hora do dia, condições atmosféricas e, até mesmo, pela posição geográfica. Sendo assim, outros iluminantes padrão foram criados, o (B) para representar a luz do dia juntamente com a luz do sol, o (C), por sua vez, para representar a luz dia média, no entanto ambos os iluminantes (B) e (C) apresentaram muito menos energia na região do ultravioleta comparado à luz do dia, não sendo adequado, por exemplo, para a avaliação de amostras fluorescentes que necessitam de radiação na faixa do ultravioleta. Por esse motivo, em 1963 um novo iluminante padrão, chamado de D65, foi definido por abranger uma distribuição espectral no UV, luz visível e nas proximidades do infravermelho próximo, assim, sua SPD tem maior proximidade com a luz do dia, com temperatura de cor de 6504K (ZOLLINGER, 2003; LOPES, 2009; QUINTANILHA et al, 2014).

A mistura de cores pode ser classificada de duas formas: subtrativas e aditivas. O sistema aditivo de cores (RGB) é formado pelas cores: vermelha (R=*red*), verde (G=*green*) e o azul (B=*blue*) esse, por exemplo, é o padrão utilizado para a emissão das luzes nos monitores. Enquanto o sistema subtrativo de cores (CMYK), formado pelas cores: azul ciano (C=Cian), magenta (M=Magenta), amarelo (Y=Yellow), acrescida da cor preta (K=black) é a base de cores para o sistema de impressão. Estão relacionados entre si, ou seja, as cores primárias do sistema

subtrativo são as secundárias do sistema aditivo, conforme mostrado na Figura 11 (LOPES, 2009).

Figura 11 – Cores primárias subtrativas nas bordas (ciano, magenta e amarelo) e primárias aditivas nas intercessões (vermelho, verde e azul).



Fonte: Adaptado de LOPES, 2009.

A observação da Figura 11 permite verificar que, nesse sistema subtrativo, as cores são subtraídas do branco, que é a fonte de luz policromática, da seguinte forma: -B para o amarelo, -G para o magenta e -R para o ciano, conforme demonstrado abaixo:

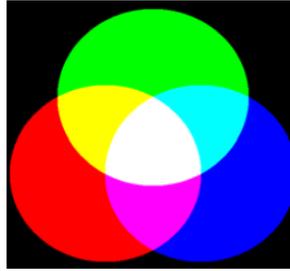
$$\text{BRANCO} - B = (R + G + B) - B = R + G = \text{Amarelo}$$

$$\text{BRANCO} - G = (R + G + B) - G = R + B = \text{Magenta}$$

$$\text{BRANCO} - R = (R + G + B) - R = G + B = \text{Ciano}$$

No sistema RGB, a combinação das cores verde com azul resulta em azul ciano, a mistura da cor vermelha com azul fornece a cor magenta e a interseção da cor vermelha com a verde resulta a cor amarela, a soma três cores primárias resulta o branco, sendo o preto a ausência total de luz, Figura 11 (LOPES, 2009).

Figura 11 – Representação do sistema aditivo de cores.



Fonte: Adaptado de LOPES, 2009.

Os modelos matemáticos para a quantificação de uma cor utiliza os valores dos parâmetros triestímulos X, Y e Z do sistema CIE 1931. A partir da intensidade da cor obtida no espectro de reflectância, que contém a mistura das componentes vermelho (\bar{x}_λ), verde (\bar{y}_λ) e azul (\bar{z}_λ) é realizado o cálculo dos triestímulos, no qual são também considerados as distribuições espectrais do iluminante e do observador padrão. Assim, os componentes triestímulos são obtidos em função do comprimento do onda por meio das Equações 5 a 8 (QUINTANILHA, 2014).

$$X = k \sum S_\lambda R_\lambda \bar{x}_\lambda \Delta_\lambda \quad (5)$$

$$Y = k \sum s_\lambda R_\lambda \bar{y}_\lambda \Delta_\lambda \quad (6)$$

$$Z = k \sum S_\lambda R_\lambda \bar{z}_\lambda \Delta_\lambda \quad (7)$$

$$k = \frac{100}{\sum_\lambda s_\lambda \bar{y}_\lambda \Delta_\lambda} \quad (8)$$

Os valores triestímulos são representados por X, Y e Z, onde S_λ é a distribuição espectral do iluminante padrão, R_λ é o fator de reflectância, \bar{x}_λ , \bar{y}_λ e \bar{z}_λ são funções de triestímulos espectrais do observador padrão, Δ_λ é o intervalo de comprimento de onda e k é o fator de normalização com $Y = 100$, que é referente ao branco ideal para qualquer combinação iluminante/observador. Todos os parâmetros citados acima são dependentes do comprimento de onda (QUINTANILHA, 2014).

Para melhor interpretação da natureza tridimensional da cor, o sistema CIE considera apenas uma ou duas dimensões de cada vez. O valor triestímulo Y representa a luminosidade da amostra. As coordenadas de cromaticidade (X, Y e Z), representam as outras duas dimensões de cor e são empregadas na construção de um gráfico de Y em função de X. As Equações 9 a 11 fornecem os valores destas coordenadas em função dos valores triestímulos.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (9)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (10)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (11)$$

As Equações 5 a 7 mostram que a soma de todas as cores X, Y e Z = 1, Por essa razão, apenas duas das coordenadas de cromaticidades são necessárias para se construir um gráfico bidimensional que é chamado de diagrama de cromaticidade (QUINTANILHA, 2014; LOPES, 2009).

Além do sistema XYZ, o espaço CIELAB 1976 é outro sistema de colorimetria para mensuração de cor utilizado na literatura. Nesse sistema, os parâmetros utilizados são três eixos L*a*b*. Sendo o L* representando a luminosidade variando do nível zero, que corresponde ao preto até o nível 100 representando o branco, o eixo a*, por sua vez, varia de +a, sendo esta extremidade cor vermelha, até ao -a de extremidade verde, e por fim, o eixo b* indo de +b, o amarelo ao -b com o extremidade azul. Desta forma, a utilização dos diagramas de cromaticidades em medidas eletrocromicas, torna-se uma importante ferramenta para uma análise mais detalhada e objetiva das variações de cores dos materiais eletrocromicos (ZOLLINGER, 2003; LOPES, 2009; MORTIMER e VARLEY, 2011; QUINTANILHA, 2014).

Os polímeros conjugados como materiais eletrocromicos, ou mesmo, eletroluminescentes permitem o ajuste da tonalidade dos estados coloridos do polímero a partir da escolha adequada do monômero substituído, visto que a introdução de substituintes ao longo da cadeia polimérica pode modificar as

propriedades destes polímeros em relação aos seus precursores não substituídos (IÇLI et al., 2007; CIHANER e ALGI, 2008; ASIL et al., 2009; GUNES et al., 2013; CAMURLU, 2014).

1.4 Preparação de polímeros conjugados fluorescentes e eletrocromicos

A preparação de novos polímeros conjugados para aplicações em dispositivos eletrocromicos e eletroluminescentes vem sendo continuamente relatada na literatura, incluindo, polímeros conjugados que apresentem, em um mesmo material, propriedades fluorescentes e eletrocromicas. Materiais que exibem ambas propriedades, têm a vantagem da multifuncionalidade. Assim, visando a obtenção de polímeros que apresentem tais propriedades, foram adotadas várias estratégias de modificação estrutural, que incluem: a inserção de substituintes fluorescentes em monômeros, preparação de copolímeros, em que um dos comonômeros seja fluorescente, sistemas π -conjugados estendidos e anéis aromáticos fundidos e preparo de polímeros contendo um sistema doador-aceptor (D-A) (RIBEIRO e MORTIMER, 2015).

Dentre as estratégias citadas acima, a inserção de substituintes fluorescentes e corantes indicadores de pH em monômeros foi utilizada neste trabalho a fim de se obter materiais poliméricos com propriedades eletrocromicas e fluorescentes.

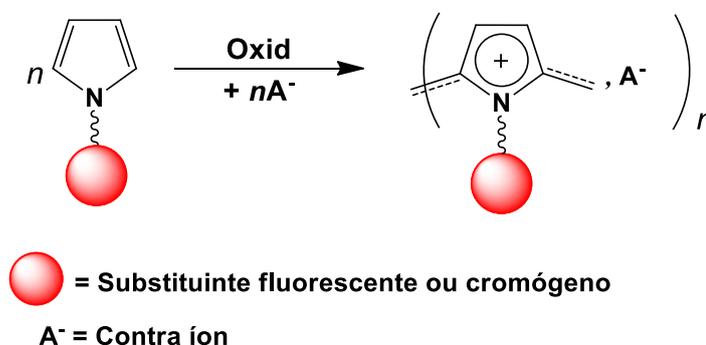
1.4.1 Inserção de substituintes fluorescentes e cromógenos

Os polímeros conjugados fluorescentes e eletrocromicos podem ser preparados a partir da polimerização de monômeros substituídos com cromógenos, obtendo a vantajosa possibilidade de produzir esses materiais com unidades de corantes bem definidos, conforme mostrado na Figura 13 para o pirrol funcionalizado com um substituinte adequado e seu respectivo processo de polimerização para uma aplicação desejada, partindo de conhecimentos fundamentais de síntese para controlar as suas propriedades físicas (COSNIER e KARYAKIN, 2010).

Essa estratégia tem atraído grande atenção desde os primeiros relatos sobre a inserção de fluoróforos por Gningue-Sall e colaboradores (1996) em polímeros precursores não fluorescentes para investigar a possibilidade de formação de filmes sintetizados eletroquimicamente com propriedades eficientes de absorção na região

do UV-vis e fluorescentes, em que devido a tais resultados, naquela ocasião já havia sugerido sua aplicabilidade como novos materiais luminescentes (GNINGUE-SALL et al., 1996; RIBEIRO e MORTIMER, 2016).

Figura 13 – Polimerização do pirrol funcionalizado por ligação covalente.



Fonte: Adaptado de COSNIER e KARYAKIN, 2010.

Em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo foram preparados filmes fluorescentes baseados em derivados de pirrol e tiofeno modificados com 5-dimetilamino-1-naftaleno-sulfonila, conhecido como grupo dansila (ALMEIDA et al., 2012).

Na estrutura do fluoróforo dansila estão presentes substituintes doadores e aceptores de elétrons, o dimetilamino e o grupo naftaleno sulfonila, respectivamente. Essa molécula exibe uma intensa banda de absorção na região do UV e uma forte fluorescência na região do visível (PAROLA et al., 2007), resultando em um polímero derivado de pirrol, o poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila] (PDGP), por oxidação química usando $FeCl_3$ em $CHCl_3$ e pelo método eletroquímico. Foram obtidos filmes com uma variação de coloração a partir do amarelo-acinzentado no estado neutro para o verde-acinzentado no estado oxidado, além de apresentar fluorescência com emissão em 483 nm, correspondente à luz de coloração verde quando dissolvido em 1-metilpirrolidona (NMP), enquanto o polímero derivado de tiofeno, o poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila] (PDGTE), produzido por polimerização química usando $FeCl_3$ em $CHCl_3$ como agente oxidante exibiu mudança de coloração passando do amarelo no estado neutro, para o verde-azulado no estado oxidado, além de fluorescência com bandas de emissão em 547 nm, que corresponde ao amarelo, em diclorometano (CH_2Cl_2) (ALMEIDA 2012).

Além da possibilidade de inserção de substituintes fluorescentes e electrocrômicos em uma unidade monomérica, tais como o pirrol ou o tiofeno (Figura 14-i), é válido ressaltar o preparo de sistemas triméricos (Figura 14- ii) baseados em 2,5-di(2-tienil)pirrol (SNS) (Figura 15), nos quais, os grupos substituintes são ancorados ao nitrogênio do pirrol do sistema monomérico portando unidades de pirrol interconectado aos anéis de tiofeno nas posições α , agregando, assim, as propriedades básicas dos diferentes componentes, tais como estabilidade e condutividade inerentes aos derivados de politiofeno e de polipirróis, bem como as propriedades fluorescentes e electrocrômicas dos substituintes, possibilitando a obtenção de múltiplas cores com um mesmo material, dependendo da escolha de grupos a serem utilizados. Primeiramente reportado em 1987 por Ferraris e Skiles, a preparação de copolímeros conjugados baseados nos derivados de SNS possibilitou a funcionalização dos comonômeros de pirrol em uma única etapa, a formação de filmes depositados electroquimicamente com um potencial de oxidação mais baixo em relação aos monômeros de partida em vários tipos de solventes, tais como: diclorometano, acetona, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida e N-metilpirrolidinona, bem como, redução das interferências estéricas dos substituintes ligados ao nitrogênio do pirrol devido ao espaçamento proporcionado pelos monômeros de tiofeno (FERRARIS e SKILES, 1987; FERRARES e HANLON, 1989; BRILLAS et al., 1995; JUST et al., 2002; TARKUC et al., 2007; CIHANER e ALGI, 2008).

Figura 14 – Inserção de substituintes fluorescentes e electrocrômicos.

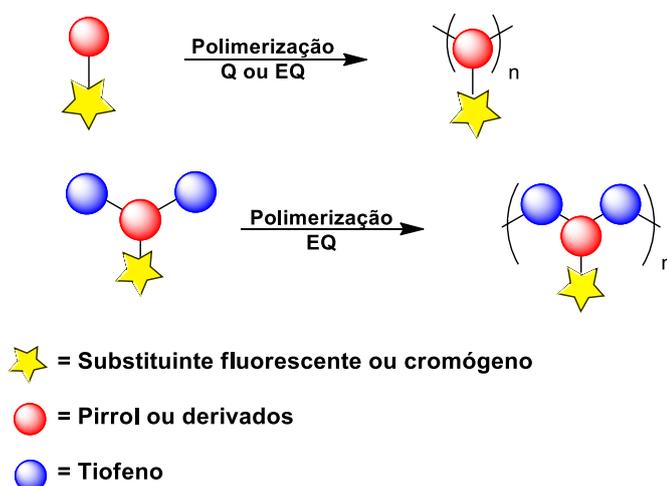
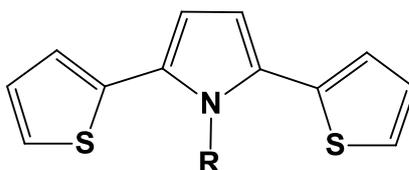


Figura 15. Estrutura do monômero 2,5-di(tiofen-2-ila)-pirrol portando um grupamento fluorescente (**R**) ligado ao nitrogênio aromático central.



Fonte: Adaptado de CIHANER e ALGI, 2008.

Atualmente, as propriedades optoeletrônicas e fluorescentes dos polímeros baseados nos derivados de SNS continuam sendo investigados. Nos trabalhos desenvolvidos por Cihaner e Algi (2008), com a obtenção do PSNS-F baseado no sistema SNS N-substituído com fluoreno, reportou-se a formação de um novo filme polimérico eletroativo, apresentado processos redox reversíveis e bem definidos em meio orgânico e aquoso, além de exibir comportamentos multieletrocromicos nos estados neutro, intermediário e oxidado, bem como, forte emissão de luz devido às propriedades fluorescentes do fluoreno.

Em outro trabalho desenvolvido por Cihaner e Algi (2008), mostrou-se a estabilidade eletroquímica e o comportamento multieletrocromico do PSNS-BODIPY baseado no corante BODIPY. Enquanto, em outro estudo desenvolvido por Cihaner e Algi (2008) foram sintetizados uma serie de copolímeros SNS N-substituídos por naftalenos, fluorenos e benzo-15-coroa-5, respectivamente: 1-(1-naftil)-2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol (SNS-1-N), 1-(2-naftil)-2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol (SNS-2-N), 1-(9H-fluoren-2-ila)-2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol (SNS-F) e 1-(benzo-15-coroa-5)-2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol (SNS-C), respectivamente, os quais apresentaram comportamentos multieletrocromicos: cor amarela no estado neutro, verde para azul no estado intermediário e violeta no estado oxidado, além de serem solúveis em solventes orgânicos, todos os copolímeros produzidos emitiram luz na região do visível.

Além dos trabalhos anteriormente citados, foi reportado por Cihaner e Algi (2008) a preparação de outros sistemas de ditienilpirróis N-substituídos por corantes azo, tais como: 2,5'-dimetil-[4-(2,5-di-tiofen-2-ila-pirrol-1-ila)-fenil]azobenzeno (SNS-AB2) e 2,5'-dimetoxi-[4-(2,5-di-tiofen-2-ila-pirrol-1-ila)-fenil]azobenzeno (SNS-AB3) e

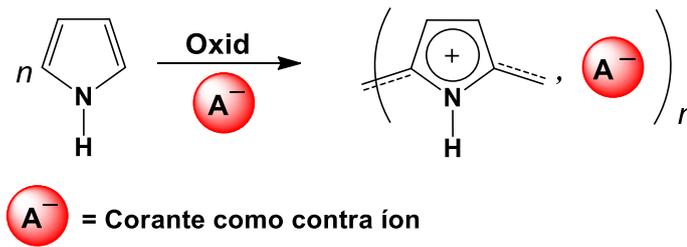
a obtenção de seus respectivos filmes poliméricos a baixos potenciais de oxidações, estabilidade eletroquímica em meio aquoso e em soluções orgânicas, e comportamento eletrocromico variando a cor do amarelo esverdeado para o verde escuro para o PSNS-AB2 e do amarelo mostarda para o verde para o filme de PSNS-AB3.

Tirke e colaboradores (2013) produziram um novo copolímero por oxidação química e eletroquímica do SNS N-substituído pelo grupo volumoso pireno, 1-(piren-3-ila)-2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol (SNS-P), filme depositado eletroquimicamente exibiu propriedades multieletrocromicas, variando do alaranjado no estado neutro para o amarelo acinzentado e verde azulado no estado intermediário e finalmente chegando a apresentar a cor azul no estado oxidado. Além de emitir luz laranja, tanto em solução quanto no estado sólido. Apesar da obtenção de vários copolímeros fluorescentes e eletrocromicos a partir de derivados de SNS, ainda são limitados os materiais baseados nesse sistema (ALGI et al., 2013).

1.5 Inserção de corantes orgânicos na matriz polimérica de polímeros conjugados

Além das principais estratégias de preparação de polímeros eletrocromicos e fluorescentes, outro método para modificar as propriedades optoeletrônicas dos polímeros conjugados é através da incorporação de corantes orgânicos ao filme polimérico, Figura 16. O trabalho relatado por Li e Dong (1993) mostrou que a utilização do corante *índigo-carmin* como dopante, ou seja, como espécies iônicas auxiliando na condutividade dos polímeros conjugados, melhorou a estabilidade do filme polimérico e modificou o processo de absorção na região do UV-vis do polipirrol (LI E DONG, 1993). Em outro estudo, Hakansson e colaboradores (2006) relataram que ao incorporar o ácido de antraquinona-2-sulfônico na matriz polimérica do polipirrol, resultou no aumento de condutividade, além de uma melhora da absorção na região do UV-vis devido à presença do corante interagindo com o sistema- π do polímero.

Figura 16 – Polimerização do pirrol funcionalizado por dopagem.



Fonte: Adaptado de COSNIER e KARYAKIN, 2010.

A influência da natureza dos corantes orgânicos nas características estruturais, eletroquímicas e ópticas dos polímeros conjugados foram investigadas por Giroto e De Paoli (1998) ao adicionar o corante *índigo-carmin* durante a polimerização eletroquímica do pirrol em presença de dodecil sulfato, o que modificou o comportamento electrocrômico do polímero quando comparado ao sistema constituído por polipirrol com dodecil sulfato a 700 nm.

Em estudos posteriores, Ferreira e colaboradores (2006) relataram que o uso de corantes azo (*Remazol Black B*) e antraquinonas (*Dianix Red*) melhorou as propriedades optoeletrônicas do polipirrol devido à formação de filmes com alto grau de organização.

Em trabalho similar, Tavoli e Alizadeh (2014) reportaram que o polipirrol dopado com *eriochrome cyanine R* quando submetido à eletrólise e métodos espectroeletroquímicos, o polímero dopado com o corante mostrou melhores propriedades optoeletrônicas quando comparado ao polipirrol puro.

Investigações realizadas por Ferreira e colaboradores (2011), mostraram, contudo, que a interação do polipirrol com o corante indicador de pH *bromophenol blue* (BPB) é diretamente afetada não apenas pelo nível de dopagem, como também, pelos efeitos do meio ácido e básico e as diferentes formas protonadas do corante sobre as propriedades elétricas do polipirrol, fornecendo novas perspectivas para o desenvolvimento de polímeros baseados em sensores de pH.

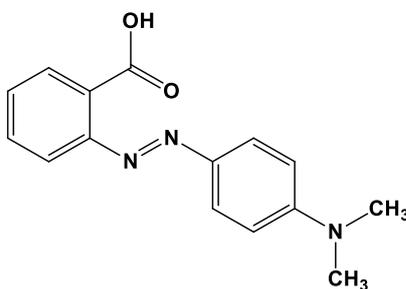
O estudo relatado por Xu e colaboradores (2012) mostrou a inserção do corante azo, ácido benzoico 2-[4-(dimetilamino)fenilazo], conhecido como *Methyl*

red, na matriz polimérica do polipirrol pode levar a obtenção de materiais com características interessantes para aplicação na área de sensores, sistema de impressão, ou ainda em dispositivos eletrocromicos. O *Methyl red* pertence a uma classe de corantes orgânicos do tipo azo aromático. É também bastante utilizado como indicador de pH, e possui em sua estrutura um grupamento doador de elétrons, a dimetilamina, um grupo azo, e um grupo carbonila. Sua versatilidade estrutural mostra-se bastante promissora para modificar ou mesmo interagir com diferentes materiais.

1.6 Considerações sobre *Methyl red*

O *Methyl red*, Figura 16, juntamente com os seus três isômeros -orto, -meta e -para em relação à posição do grupo ácido carboxílico são um dos vários indicadores usados em experimentos de volumetria de neutralização baseados em aminoazo benzenos, por apresentar diferentes colorações associadas a variações de pH, como o vermelho em meio ácido em valores de pH abaixo de 4, e laranja chegando a amarelo em valor de pH acima de 6 (PARK et al., 2005; KHOURI et al., 2013).

Figura 16 – Estrutura do corante ácido benzoico 2-[4-(dimetilamino)fenilazo] – *Methyl red*.



Fonte: Adaptado de Park et al., 2005.

Corantes azobenzenos isomerizáveis cis-trans, tais como o *Methyl red* vem sendo bastante utilizados na área de fotocromismo como marcadores ópticos para proteínas (LOVRIEN et al., 1973).

Tawarah e Khouri (1993) estudaram o equilíbrio do *para-Methyl red* em complexos de inclusão em ciclodextrinas para obtenção de parâmetros termodinâmicos para esses sistemas. Em outro trabalho, Khouri e colaboradores

(2013) relataram a obtenção dos parâmetros termodinâmicos em complexo de inclusão em ciclodextrinas para *meta-Methyl red* em meio alcalino.

Xu e colaboradores (2012) usaram o *Methyl red* como marcador para fármacos como o paracetamol, enquanto a conformação estrutural do *Methyl red* foi analisada detalhadamente através de cálculos teóricos por Park e colaboradores (2005) no processo de protonação.

Além de ser um corante amplamente utilizado na área de indústrias têxteis e de papel (ANJANEYULU et al., 2005). Moley e colaboradores (2004) citaram a utilização do *Methyl red* como corante em impressoras a jato de tinta, assim como, determinaram por meio de cálculos semi empíricos as propriedades eletrônicas e estruturais de uma série de corantes azobenzênicos.

Diante dos trabalhos publicados na literatura em relação às mais diversas aplicações do *Methyl red*, devido à versatilidade estrutural desse corante, este trabalho buscou o desenvolvimento de novas rotas de síntese para obtenção de filmes poliméricos baseados em pirrol derivatizados com *Methyl red*, o poli[2-(4-dimetilaminofenilazo) benzoato de 3-(N-pirrolil)propila] (PMRPy), com variação de cor do magenta, em meio ácido, para o amarelo, em meio básico, de acordo com o pH, visando, disponibilizar filmes poliméricos eletroativos de cor magenta para o desenvolvimento de tecnologias de *displays* não emissivos, que utilizam essa cor como uma das três cores primárias, o sistema CMYK. Além disso, apesar da grande quantidade de trabalhos publicados na literatura descrevendo a síntese, as propriedades espectroeletrônicas e aplicações para os derivados de polipirrol, ainda é bastante limitada a preparação de filmes de cor magenta derivadas de polipirrol ou de seu copolímero, bem como a investigação de suas propriedades eletrocromáticas, ou mesmo, em relação aos sistemas formados por filmes de polipirrol dopados com *Methyl red* (WALCZAK e REYNOLDS, 2006; CIHANER e ALGI, 2009; GUMBAS e TOPPARE, 2012).

Outra parte deste trabalho, buscou a continuação e a otimização dos resultados obtidos anteriormente pelo grupo (ALMEIDA, 2012) para o DGP e DGTE e seus respectivos polímeros, como o estudo das propriedades fluorescentes destes materiais nos estados sólido e líquido, investigação do comportamento

eletroquímico, espectroeletroquímico dos filmes obtidos a partir destes materiais, interessantes para aplicação em dispositivos electrocrômicos e OLEDs (ALMEIDA et al., 2013; ALMEIDA et al., 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo sintetizar derivados de polipirrol e de politiofeno portando um grupamento dansila para obter polímeros conjugados fluorescentes, bem como, sintetizar derivados de polipirrol modificado com o corante *Methyl red* e polipirrol dopado com *Methyl red* para preparar polímeros conjugados eletrocromáticos e sensíveis aos valores de pH.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar monômeros derivados de pirrol e de tiofeno portando o marcador fluorescente dansila e seus respectivos polímeros conjugados.
- Caracterizar os processos de fluorescência dos monômeros e polímeros.
- Sintetizar o monômero derivado de pirrol portando o corante *Methyl red* e seu respectivo polímero conjugado.
- Caracterizar os monômeros e polímeros obtidos por técnicas de análise de compostos orgânicos.
- Sintetizar eletroquimicamente o polipirrol dopado com *Methyl red*.
- Avaliar a resposta eletroquímica e/ou espectroeletroquímica dos filmes obtidos por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas (UV-vis-NIR).

3 EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos e materiais utilizados

Todos os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos da Aldrich, Vetec, Acros e Cinética (grau P.A). A acetonitrila (CH_3CN) foi destilado sob pentóxido de fósforo (P_2O_5) como agente dessecante. Nos experimentos eletroquímicos foi utilizado CH_3CN , Sigma Aldrich, com teor de $\text{H}_2\text{O} < 0,001\%$.

Foram utilizados clorofórmio deuterado (CDCl_3) ou metanol deuterado (CD_3OD) como solventes, que foram escolhidos de acordo com a solubilidade da amostra no mesmo. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio e carbono (RMN^1H e RMN^{13}C) foram realizados em um equipamento Bruker com frequência de 400 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C . Os espectros no Infravermelho (FTIR) foram realizados em um equipamento IFS66 usando pastilhas de KBr. Os espectros de fluorescência foram registrados à temperatura ambiente em fluorometro Fluorolog Horiba Jobin Yvon. A determinação do ponto de fusão das amostras foi realizada em um aparelho MQAPF-3001, da MicroQuímica.

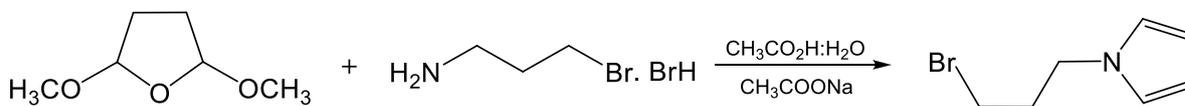
As análises por espectrômetria de massas e análises elementar foram realizadas no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

A eletrodeposição dos polímeros e os experimentos de caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 interfaceado ao microcomputador usando o software fornecido pela Autolab. As medidas de absorção dos filmes poliméricos na região UV-visível-infravermelho próximo (UV-vis-NIR) foram realizadas em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett-Packard 8453A usando uma cubeta de vidro óptico com caminho óptico de 1,0 cm.

3.2 Sínteses

3.2.1 Síntese do 1-(3-bromopropil)pirrol (BrPP)

Esquema 1 – Síntese do 1-(3-bromopropil)pirrol.



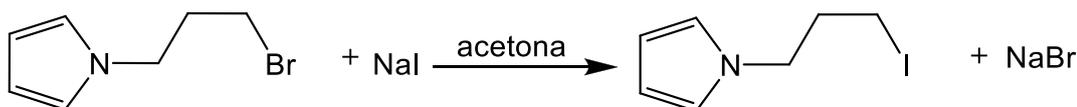
Fonte: Autora desta tese, 2016.

O BrPP foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores pelo grupo (ALMEIDA, 2012; ALMEIDA et al., 2014).

Em um balão de 100 mL adicionaram-se 15 mL de água, 15 mL de ácido acético (CH₃CO₂H) e 6 g de acetato de sódio (CH₃COONa). Deixou-se a mistura sob agitação até completa dissolução do acetato de sódio. Em seguida adicionou-se 7,60 g (34,7 mmol) de hidrobrometo de 3-bromopropilamina e 4,6 g (d = 1,02 g cm⁻³, 34,8 mmol) de 2,5-dimetoxitetraidrofurano à solução. A mistura foi mantida sob agitação e refluxo a 90°C, durante 1,5 h. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada utilizando-se cromatoplasacas e reveladas com iodo. A extração ocorreu com CH₂Cl₂ (4 x 50 mL) e o agente secante utilizado foi o Na₂SO₄. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o produto destilado em forno horizontal (Kugelrohr da Buchi). Obteve-se 4,16 g (22,1 mmol) de um líquido incolor (BrPP) que corresponde a um rendimento de 64%.

3.2.2 Síntese do 1-(3-iodopropil)pirrol (IPP)

Esquema 2 – Síntese do 1-(3-iodopropil)pirrol.



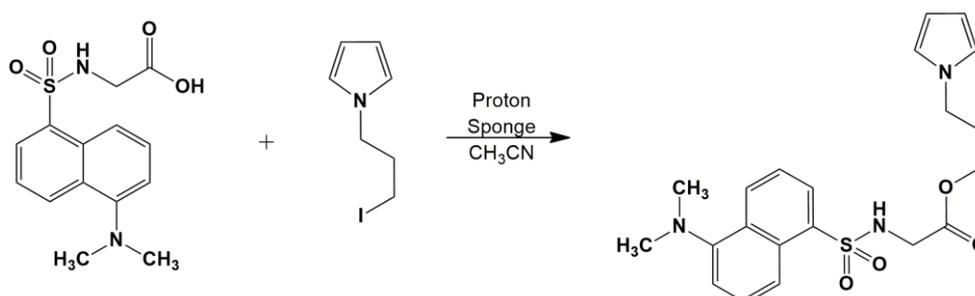
Fonte: Autora desta tese, 2016.

Assim como o BrPP, o IPP foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores pelo grupo (ALMEIDA, 2012; ALMEIDA et al., 2014).

Em um balão de 25 mL adicionou-se, sob agitação, 10 mL de acetona, 1,76 g (9,36 mmol) de 1-(3-bromopropil)pirrol e 1,58 g (10,58 mmol) de iodeto de sódio. Manteve-se a mistura reacional sob agitação e refluxo durante 1,5 horas. Em seguida, o precipitado formado foi filtrado e lavado com éter etílico. Novamente deixou-se a mistura sob agitação e refluxo por mais 1,5 horas. O sólido foi novamente filtrado e lavado com éter etílico e o filtrado foi evaporado sob pressão reduzida. Obteve-se 1,35 g (9,36 mmol) de um líquido amarelado (IPP) que corresponde a um rendimento de 57 %.

3.2.3 Síntese do dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP).

Esquema 3 – Síntese do dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP).



Fonte: Autora desta tese, 2016.

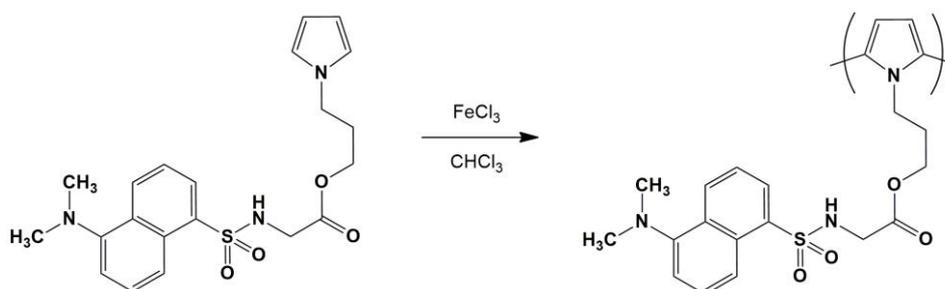
O DGP, analogamente ao BrPP e ao IPP, foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores pelo grupo (ALMEIDA, 2012; ALMEIDA et al., 2014).

Em um balão de 50 mL adicionou-se 15 mL de CH₃CN, 0,63 g (2,05 mmol) de dansilglicina, 0,66 g (2,82 mmol) de 1-(3-iodopropil)pirrol e 0,44 g (2,09 mmol) de 1,8-bis-(dimetilamino)-naftaleno (próton-sponge®). Manteve-se a mistura reacional sob agitação em temperatura de aproximadamente 50°C durante 1,5 h. Filtrou-se para remoção do precipitado formado, e a solução foi evaporada sob pressão reduzida. A mistura foi purificada por cromatografia em coluna de sílica gel (230-400

Mesh) usando-se diclorometano (CH_2Cl_2) como fase móvel. Obteve-se um sólido de coloração bege (DGP) com rendimento de 59%, o que equivale a 0,50 g (1,22 mmol).

3.2.4 Síntese do poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila] (PDGP).

Esquema 4 – Síntese do poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila] (PDGP).



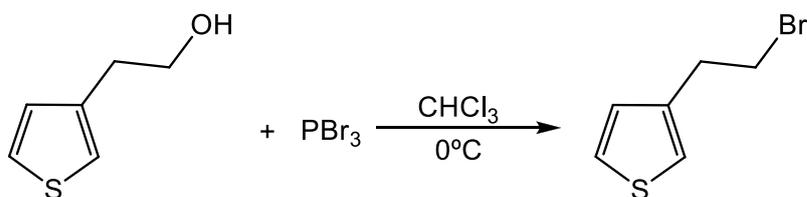
Fonte: Autora desta tese, 2016.

O PDGP, assim como o monômero, foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores pelo grupo (ALMEIDA, 2012; ALMEIDA et al., 2014).

Em um balão de 25 mL foi adicionado, sob agitação, 0,15 g (0,38 mmol) de DGP em 40 mL de clorofórmio (CHCl_3) anidro. Em seguida adicionou-se lentamente 0,30 g (1,89 mmol) de FeCl_3 , também dissolvido em 20 mL de clorofórmio anidro. Deixou-se a mistura sob agitação em atmosfera de argônio e temperatura ambiente durante 48 horas. Em seguida foram adicionados 20 mL de metanol ao balão reacional e o precipitado formado foi filtrado. O produto foi purificado em um extrator soxhlet usando metanol como solvente. O produto foi mantido sob vácuo a uma temperatura de 50°C por 6 h e resultou em um sólido preto (PDGP) $\text{MM} = 2,67 \times 10^4$ e $\text{Mn} = 1,93 \times 10^4$ e índice de polidispersidade (MM/Mn) de 1,38.

3.2.5 Síntese do 3-(2-bromoetil)tiofeno (BET)

Esquema 5 – Síntese do 3-(2-bromoetil)tiofeno.



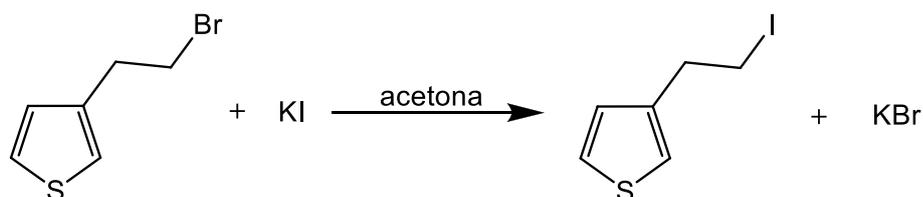
Fonte: Autora desta tese, 2016.

O BET foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores pelo grupo (ALMEIDA, 2012; ALMEIDA et al., 2013).

Em um balão de 25 mL adicionou-se lentamente 5,70 g ($d = 1,14 \text{ g cm}^{-3}$; 44,46 mmol) de 2-(3'-tienil)etanol dissolvido em 10 mL de CH₃Cl e 5,76 g ($d = 2,88 \text{ g.cm}^{-3}$; 21,28 mmol) de tribrometo de fósforo também diluídos em 10 mL de clorofórmio, mantendo-se a temperatura a 0 °C durante a adição. Em seguida permitiu-se a elevação da temperatura para a temperatura ambiente e a mistura reacional foi mantida sob agitação. Após 48 horas o produto bruto foi submetido à seguinte sequência de extrações: solução de NaCl 10 % gelada (2 x 25 mL), solução de NaHCO₃ 10 % gelada (2 x 25mL) e solução de NaHSO₄ 10 % gelada (2 x 25mL). A fase orgânica foi concentrada sob pressão reduzida. Obteve-se um rendimento de 67% (lit. 70%) que corresponde a 5,69 g (29,79 mmol) de um líquido de coloração avermelhada (BET).

3.2.6 Síntese do 3-(2-iodoetil)tiofeno (IET)

Esquema 6 – Síntese do 3-(2-iodoetil)tiofeno.



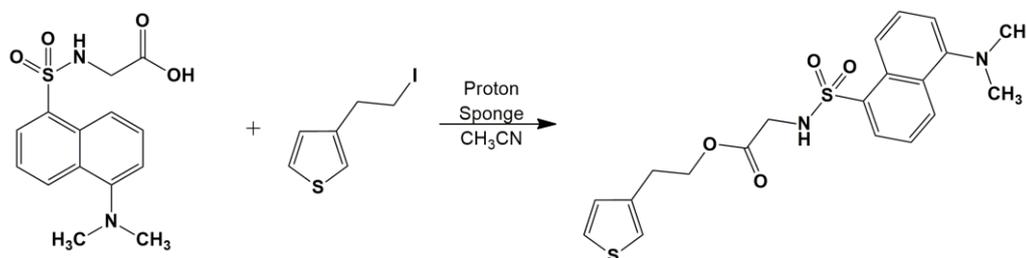
Fonte: Autora desta tese, 2016.

Assim como o BET, o IET foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores pelo grupo (ALMEIDA, 2012; ALMEIDA et al., 2013).

Em um balão de 100 mL adicionou-se 6,57 g (34,42 mmol) de 3-(2-Bromoetil)tiofeno e 6,46 g (38,91 mmol) de iodeto de potássio em 40 mL de acetona, sob agitação. Manteve-se a mistura reacional sob refluxo durante 48h. Em seguida o meio reacional foi filtrado para retirar o KBr formado e a solução resultante foi concentrada sob pressão reduzida. Obteve-se 6,47 g (27,17 mmol) de um líquido incolor (IET), o que corresponde a um rendimento de 79% (lit. 85%).

3.2.7 Síntese do dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (DGTE).

Esquema 7 – Síntese do dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (DGTE).



Fonte: Autora desta tese, 2016.

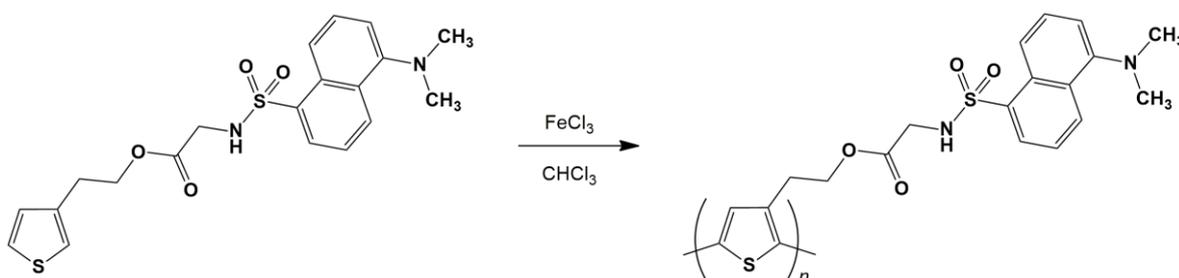
O DGTE, analogamente ao BET e ao IET, foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores pelo grupo (ALMEIDA, 2012; ALMEIDA et al., 2013).

Em um balão de 100 mL adicionou-se 30 mL de acetonitrila, 0,99 g (3,23 mmol) de dansilglicina, 0,77 g (3,24 mmol) de 3-(2-Iodoetil)tiofeno e 0,69 g (3,23 mmol) de 1,8-bis-(dimetilamino)-naftaleno (próton-sponge®). Manteve-se a mistura reacional sob agitação em temperatura de aproximadamente 50 °C durante 3 horas. Filtrou-se para eliminação do precipitado formado, e a solução foi evaporada sob pressão reduzida. Acrescentou-se mais 30 mL de CH₃CN e manteve-se novamente sob aquecimento e agitação por mais 2 horas. Repetiu-se as filtrações até não mais haver precipitado. A mistura foi purificada por cromatografia em coluna de sílica gel

(230-400 Mesh), usando CH_2Cl_2 como fase móvel. Obteve-se um sólido alaranjado (DGTE) com rendimento de 25%, o que equivale a 0,34 g (0,81 mmol).

3.2.4 Síntese do poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila] (PDGTE).

Esquema 8 – Síntese do poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila] (PDGTE).

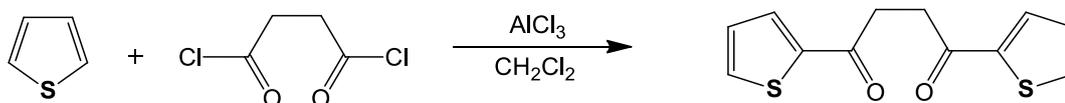


Fonte: Autora desta tese, 2016.

O PDGTE, assim como o monômero, foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores pelo grupo (ALMEIDA, 2012; ALMEIDA et al., 2013).

Em um balão de 25 mL foi adicionado, sob agitação, 0,088 g (0,21 mmol) de (DGTE) em 40 mL de CHCl_3 anidro. Em seguida adicionou-se lentamente 0,10 g (0,63 mmol) de FeCl_3 , também dissolvido em 20 mL de clorofórmio anidro. Manteve-se a mistura sob agitação em atmosfera de argônio e temperatura ambiente durante 48 horas. Em seguida foi adicionado 20 mL de metanol ao balão reacional e o precipitado formado foi filtrado. O processo de purificação do produto bruto foi realizado em extrator soxhlet usando metanol como solvente. O produto foi mantido sob vácuo a uma temperatura de 50 °C por 6 h. Obteve-se um sólido de coloração marrom avermelhada (PDGTE) $\text{MM} = 2,21 \times 10^5$ e $\text{Mn} = 1,64 \times 10^5$, índice de polidispersidade (MM/Mn) de 1,34 e 510 unidade repetidas.

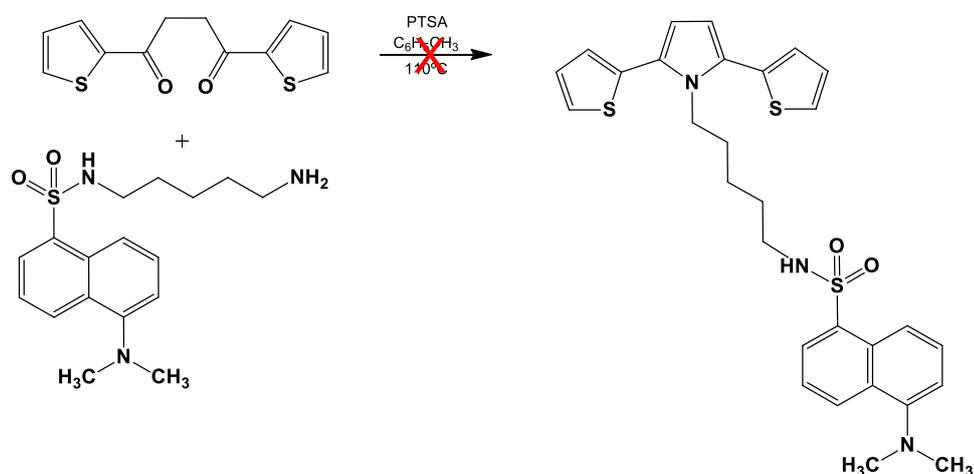
3.2.9 Síntese do 1,4-di(2-tienila)-butano-1,4-diona (DTBD).

Esquema 9 – Síntese do 1,4-di(2-tienila)-butano-1,4-diona (DTBD).

Fonte: Autora desta tese, 2016.

Em uma suspensão preparada pela dissolução de 15,85 g (0,12 mol) de cloreto de alumínio (AlCl_3) em 20 mL de CH_2Cl_2 , sob vigorosa agitação, à temperatura ambiente, foi adicionado, gota a gota, uma solução de 6,54 mL (0,12 mol) de tiofeno e 9,50 mL (0,06 mol) de cloreto de succinila em 30 mL de CH_2Cl_2 , que foi deixado sob agitação por 20 horas. Após este período, a suspensão foi derramada sobre cubos de gelo picado (99 g) em presença de 9,9 mL de ácido clorídrico (HCl) fumegante, que foi mantida em agitação por cerca de 2 horas. Logo após, a mistura reacional foi submetido à seguinte sequência de extrações: HCl 2,0 mol L^{-1} , bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 10% (3 x 15 mL), solução de NaCl 10 % (3 x 15 mL) e CH_2Cl_2 (3 x 15 mL) como fase orgânica. Após o processo de extração, a mistura foi seca com sulfato de magnésio (MgSO_4), filtrada e rotoevaporada obtendo um sólido azul escuro, que foi dissolvido em etanol morno, filtrado e lavado com etanol gelado e éter etílico, resultando em um sólido azul claro. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel (230-400 mesh) utilizando CH_2Cl_2 como fase móvel. Obteve-se 6,91 g de um sólido verde claro com rendimento de 46%. Ponto de fusão: 132,1–132,6 °C, os sinais de RMN^1H estão de acordo com os dados fornecidos por Arslan e colaboradores (2007) (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3,41(s, 4H), 7,15(t, 2H), 7,67(d,2H), 7,83(d,2H).

3.2.10 Tentativa de síntese do 6-(2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol-1-ila)-dansilcadaverina.

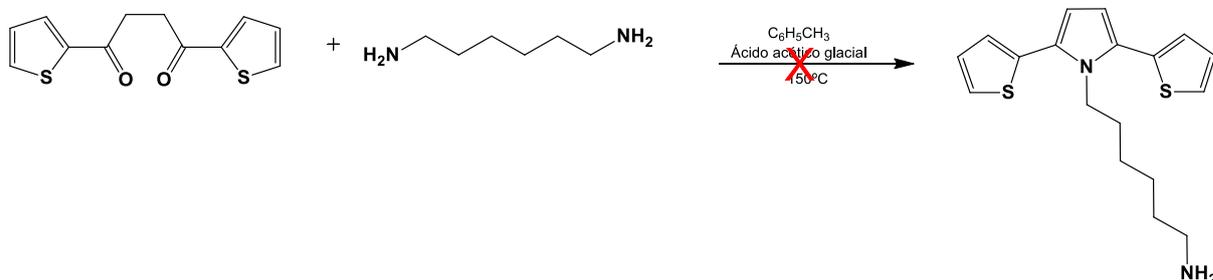
Esquema10 – Tentativa de síntese do 6-(2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol-1-ila)-dansilcadaverina.

Fonte: Autora desta tese, 2016.

Em um balão de 50 mL foi adicionado, sob agitação, 150 mg (0,4 mmol) de 1,4-di(2-tienila)-butano-1,4-diona (DTBD), 4 mg de ácido p-toluenossulfônico (PTSA) em 30 mL de tolueno anidro. Em seguida, adicionou-se lentamente 134,2 mg (0,4 mmol) de Dansilcadaverina, dissolvido em 10 mL de tolueno anidro. O balão foi equipado com um aparato Dean-Stark e a reação foi agitada e aquecida sob refluxo por 19 horas. Em seguida, a mistura reacional foi concentrada a vácuo. Entretanto, não foi obtido sucesso na realização desta síntese, pois resultou em uma pequena quantidade de material viscoso de cor amarela, 5 mg, provavelmente, da degradação dos materiais de partida. Quando acompanhado por cromatografia em camada delgada, usando diclorometano como eluente, o material apresentou vários subprodutos que, devido à pouca quantidade, não foi possível caracterizar.

3.2.11 Tentativa de Síntese do 6-(2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol-1-ila)-hexano-1-amina (TPHA).

Esquema 11 – Tentativa de síntese do 6-(2,5-di(tiofen-2-ila)-1H-pirrol-1-ila)-hexano-1-amina (TPHA).

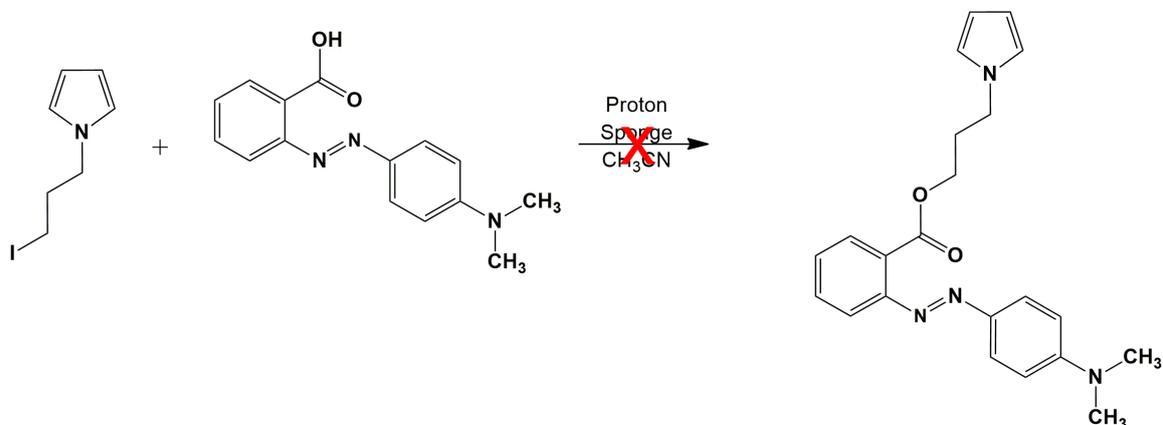


Fonte: Autora desta tese, 2016.

Em um balão de 100 mL foi adicionado, sob agitação, 586,12 mg (7,5 mmol) de 1,4-di(2-tienila)-butano-1,4-diona (DTBD), 2,34 mL de ácido acético glacial em 10mL de tolueno seco. Em seguida, adicionou-se lentamente 816,6 mg (7,5 mmol) de 1,6-hexanodiamina, também dissolvido em 10 mL de tolueno seco. O balão foi equipado com um aparato Dean-Stark e a mistura mantida sob agitação e refluxo a $150^\circ C$ por 48 horas. Em seguida, a mistura reacional foi concentrada a vácuo e o resíduo marrom foi dissolvido em diclorometano e submetido à seguinte sequência de extrações: solução de $NaHCO_3$ 10 % (3 x 15 mL) e solução de NaCl 10 % gelada (3 x 15 mL). A fase orgânica foi seca com $MgSO_4$ e concentrada sob pressão reduzida. Entretanto, não foi obtido sucesso na realização desta etapa, pois o sólido marrom resultante apresentou deslocamentos químicos não correspondentes aos esperados para o produto desejado quando submetido à caracterização por RMN^1H .

3.2.12 Tentativa de síntese do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo]).

Esquema 12 – Tentativa de síntese do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo]).

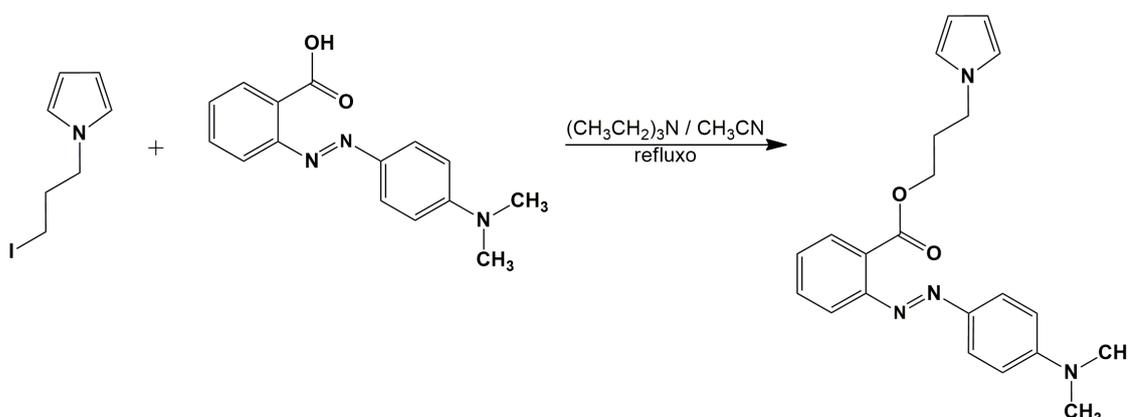


Fonte: Autora desta tese, 2016.

Em um balão de 100 mL adicionou-se 5 mL de acetonitrila, 0,161 g (0,6 mmol) de 2-[4-(dimetilamino) fenilazo], 0,18g (0,8 mmol) de 1-(3-iodopropil)pirrol e 0,12g (0,6 mmol) de 1,8-bis-(dimetilamina)-naftaleno (proton-sponge®). Manteve-se a mistura reacional sob agitação em temperatura de aproximadamente 50 °C durante 3 horas. Filtrou-se para eliminação do precipitado formado, e a solução foi evaporada sob pressão reduzida. Acrescentou-se, novamente, CH₃CN e manteve-se sob aquecimento e agitação por mais 2 horas. Repetiram-se as filtrações até não mais haver precipitado. Entretanto, não foi obtido o produto desejado na realização desta etapa. Pois o material viscoso de coloração vermelha apresentou deslocamentos químicos não correspondentes para o produto previsto, nem mesmo, aos deslocamentos químicos correspondentes aos reagentes de partida quando submetido à caracterização por RMN¹H.

3.2.13 Síntese do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (MRPy)

Esquema 13 – Síntese do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (MRPy).

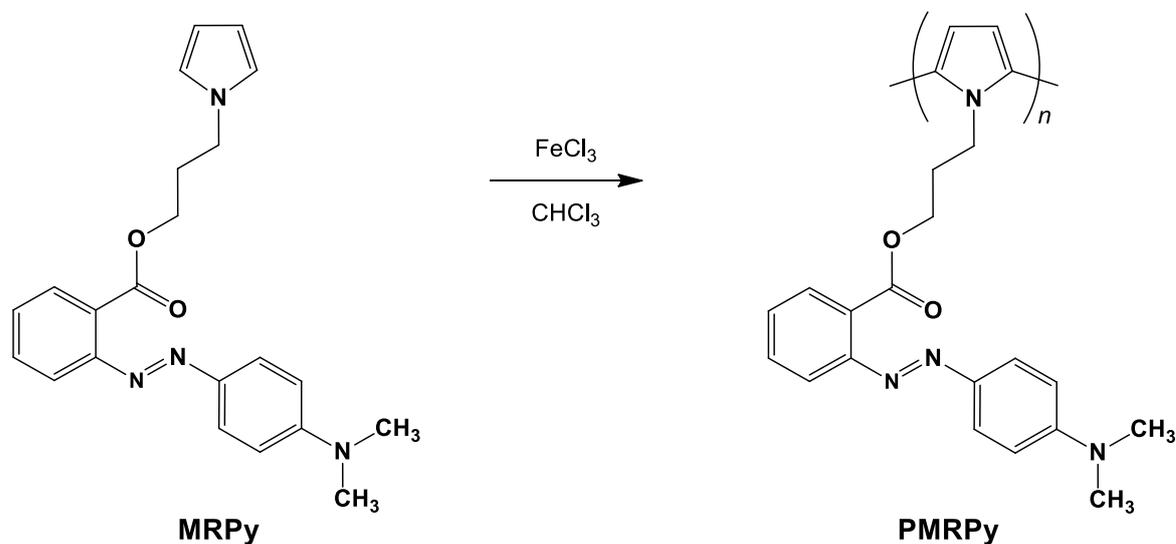


Fonte: Autora desta tese, 2016.

Em um balão de 100 mL adicionou-se 20 mL de acetonitrila anidra, 0,50 g (2,1 mmol) de 1-(3-iodopropil)pirrol, 0,56 g (2,1 mmol) de 2-[4-(dimetilamino) fenilazo] e 0,58 mL de trietilamina anidra (0,52 g, 24,2 mmol). Manteve-se a mistura reacional sob agitação e refluxo, em temperatura de aproximadamente 80 °C, durante 3 horas. O produto reacional foi extraído com 30 mL de água e clorofórmio (1:1) formando uma bifásica. A fase do clorofórmio foi separada e rotoevaporada sob vácuo. A mistura foi purificada por cromatografia em coluna de sílica gel (230-400 Mesh), usando CH₂Cl₂ como fase móvel. Obteve-se um material viscoso de coloração vermelha, com rendimento de 57%, o que equivale a 0,45 g (0,35 mmol), RMN¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,89 (m, 2H), 7,79 (m, 1H), 7,61 (m, 1H), 7,42 (m, 1H), 6,78 (m, 2H), 6,55 (m, 2H), 6,12 (m, 2H), 4,30 (t, 2H), 3,89 (t, 2H), 3,11(s, 6H), 2,11(m, 2H). RMN¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ(ppm): 168,3; 152,7; 152,6; 143, 7; 132,0; 129,6; 128,2; 127,8; 125,4; 120,5; 119,4; 111,6; 108,0; 62,1; 46,0; 40,4; 30,7. FTIR (ATR): 3099 cm⁻¹(f, ν =C-H_α pirrol), 2920 cm⁻¹ (m-F, ν_s C-H e ν_{as} C-H (CH₃ e CH₂), 2808 cm⁻¹ (m-F, ν de CH₃ (N-C-H)), 2658 cm⁻¹ (m, ν de CH₃ (N-C-H)), 1724 cm⁻¹ (F, ν (C=O)), 1592 ; 1520 cm⁻¹ (m-F, ν C=C de aromáticos), 1364 cm⁻¹(F, ν N-C_{Ar} de ligações conjugadas), 1244 ; 1141 cm⁻¹(m-F, ν_{as} (C-CO-O); ν (O-C) do éster), 946 ; 820; 750 cm⁻¹ (m-F, γ C-H de aromáticos substituídos), 723 cm⁻¹(F, δ C-H de pirrol).

3.2.14 Síntese do poli-benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (PMRPy)

Esquema 14 – Síntese do poli-benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (PMRPy).



Fonte: Autora desta tese, 2016.

Em um balão de 50 mL foi adicionado, sob agitação, 0,20 g (0,53 mmol) de MRPy em 20 mL de clorofórmio (CHCl₃) anidro. Em seguida adicionou-se lentamente 0,26 g (1,60 mmol) de FeCl₃, também dissolvido em 20 mL de clorofórmio anidro. Deixou-se a mistura sob agitação em atmosfera de argônio e temperatura ambiente durante 48 horas. Em seguida foram adicionados 20 mL de metanol ao balão reacional e o precipitado formado foi filtrado. O produto foi purificado em um extrator Soxhlet usando metanol como solvente por 48 horas sob refluxo. O produto foi mantido sob vácuo a uma temperatura de 50 °C por 8 h e resultou em 62,0 mg de um sólido vermelho escuro. FTIR: 2933 cm⁻¹ (m-F, v_s C-H e v_{as} C-H (CH₃ e CH₂)), 2810 cm⁻¹ (v de CH₃ (N-CH)); 2658 cm⁻¹ (m, v de CH₃ (N-C-H)), 1723 cm⁻¹ (F, v (C=O)), 1601 ; 1510 cm⁻¹ (m-F, v C=C de aromáticos), 1365 cm⁻¹ (F, v N-C_{Ar} de ligações conjugadas), 1242 ; 1147 cm⁻¹ (m-F, v_{as} (C-CO-O); v (O-C) do éster), 936 ; 819; 751 cm⁻¹ (m-F, γ C-H de aromáticos substituídos).

3.3 Preparações auxiliares

3.3.1 Limpeza dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos transparentes ITO (*índium Tin Oxide*, 8-10 Ω , área 1,0 cm², Delta Technologies) foram imersos em uma solução 10 % de *Extran* MA01 alcalino (*Merck*) e mantidos na solução por 30 minutos. Em seguida, os eletrodos foram lavados com água destilada e deixados imersos em água destilada por mais 30 minutos. Logo após, os eletrodos foram imersos em isopropanol, mantidos por mais 30 minutos, neste solvente, e depois secos ao ar. Após a secagem, foi utilizado um multímetro para identificar a superfície condutora do eletrodo, que foi delimitada em uma área de 1,0 cm², usando uma fita adesiva. Os eletrodos foram então armazenados em dessecador a vácuo.

3.3.2 Limpeza dos eletrodos de referência e do contra-eletrodo

Os eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos foram limpos antes e depois da realização dos experimentos. O eletrodo de platina utilizado como contra eletrodo foi polido com um feltro umedecido com alumina, o eletrodo de cobre utilizado como contato elétrico do eletrodo de trabalho (ITO) foi limpo com uma lixa d'água e o eletrodo de Ag/AgNO₃ 0,1 mol L⁻¹ em CH₃CN utilizado como eletrodo de referência foi lavado com CH₃CN e em seguida seco com lenços de papel.

Os filmes de PDGP e de PMRPy foram obtidos através do método de deposição potenciodinâmico, sobre ITO. A eletrodeposição foi realizada em uma cela eletroquímica de compartimento único, utilizando uma placa de platina (área = 1,0 cm²) como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgNO₃ (CH₃CN; 0,1 mol L⁻¹) como eletrodo de referência. Para soluções em meio aquoso, foi usado um eletrodo de Ag/AgCl como referência.

3.3.3 Preparo das soluções tampão fosfato (*Phosphate Buffer Solutions* – PBS)

As soluções foram preparadas conforme Tabela adaptada de G.D. Christian e W. C. Purdy (1962). O volume final de todas as soluções padrões foram de 25 mL, com força iônica de 0,2 mol L⁻¹.

Tabela 1 – Preparo das PBS.

H ₃ PO ₄ (mL)	KH ₂ PO ₄ (g)	Na ₂ HPO ₄ (g)	pH (Calculado)	pH (Real)
0,12	1,36		2,00	2,00
0,19	1,36		3,02	3,01
	1,29	0,02	5,05	5,05
	0,23	0,39	7,00	6,96
		0,47	9,10	8,99

Fonte: Adaptado de Christian e Purdy, 1962.

3.4 Eletrodeposição dos filmes de PDGP, PDGTE e PMRPy sobre ITO

O processo de eletrodeposição dos filmes poliméricos foi realizado seguindo duas metodologias diferentes:

- a) A partir de uma solução dos monômeros de DGP (20,0 mmol L⁻¹), MRPy (10,0 mmol L⁻¹) e DGTE (1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹) em CH₃CN contendo 0,1 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ como eletrólito suporte.
- b) A partir de uma solução dos monômeros de DGP (20,0 mmol L⁻¹), MRPy (10,0 mmol L⁻¹) e DGTE (1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹) em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ em CH₃CN/BF₃-Et₂O (dietil eterato de trifluoreto de boro - BFEE) previamente purificado por destilação, na proporção de 4:1 (v:v / CH₃CN:BFEE) para o DGP e MRPy e na proporção de 1:1 (v:v / CH₃CN:BFEE) para o DGTE.

Os filmes de PDGP foram depositados através da técnica de Voltametria cíclica na faixa de potencial entre 0,0 ≤ E ≤ 1,0 V vs. Ag/ AgNO₃ com velocidade de

varredura (v) de $20,0 \text{ mV s}^{-1}$. Após o processo de eletrodeposição, os filmes obtidos foram lavados com CH_3CN para remoção de eletrólitos e oligômeros da superfície.

Os filmes de PMRPy foram depositados através da técnica de Voltametria cíclica na faixa de potencial entre $-0,1 \leq E \leq 1,0 \text{ V vs. Ag/ AgNO}_3$ com velocidade de varredura (v) de $20,0 \text{ mV s}^{-1}$. Após o processo de eletrodeposição, da mesmo forma para o filme de PDGP, os filmes obtidos foram lavados com CH_3CN para remoção de eletrólitos e oligômeros da superfície.

3.5 Eletrodeposição do *Methyl red* e do polipirrol dopado com o corante *Methyl red*

A tentativa de deposição do *Methyl red* sobre a superfície do ITO foi obtida pela preparação de uma solução aquosa do corante ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 como eletrólito suporte. O método eletroquímico utilizado foi a técnica de Voltametria cíclica na faixa de potencial entre $-0,8 \leq E \leq 1,8 \text{ V vs. Ag/ AgCl}$ com velocidade de varredura (v) de $20,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Os filmes de polipirrol dopados com *Methyl red* foram depositados utilizando uma solução aquosa de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de pirrol em $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do corante *Methyl red*, juntamente com uma solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de dodecil sulfato de sódio, surfactante (*Sodium Dodecyl Sulfate* - SDS) à temperatura ambiente, para melhorar a interação do corante com o meio aquoso. Para comparação, também, o polipirrol foi depositado sobre ITO utilizando $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 , em meio aquoso.

Os filmes de polipirrol com *Methyl red* e de polipirrol foram depositados através da técnica de voltametria cíclica na faixa de potencial entre $-0,3 \leq E \leq 0,95 \text{ V vs. Ag/ AgCl}$ com velocidade de varredura (v) de $20,0 \text{ mV s}^{-1}$. Após o processo de eletrodeposição, os filmes obtidos foram lavados com CH_3CN para remoção de eletrólitos e oligômeros da superfície.

3.6 Deposição por *casting* dos filmes de PDGTE e PDGP obtidos a partir da oxidação com FeCl₃

Os filmes poliméricos foram preparados pela dissolução de 1,0 mg de PDGTE e PDGP em 1,0 mL de CH₂Cl₂. A solução foi mantida em ultrassom por 40 minutos até completa dissolução do polímero. Uma alíquota de 100 µL da solução polimérica foi gotejada de forma homogênea sobre a superfície do ITO com área de 1,0 cm². A secagem do filme foi realizada à temperatura ambiente em um recipiente coberto, para não cair impureza sobre o material e incidência de radiação.

3.7 Caracterização dos filmes poliméricos

3.7.1 Caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica

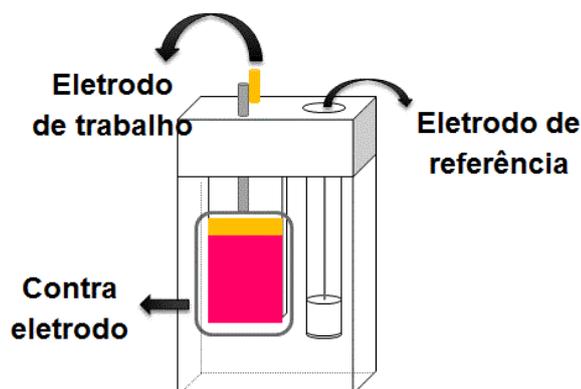
3.7.1.1 PDGP

Os filmes de PDGP depositados em ITO foram caracterizados por voltametria cíclica, variando o potencial de entre - 1,8 V a 0,5 V *vs.* Ag/ AgNO₃ (CH₃CN; 0,1 mol/L) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em CH₃CN.

3.7.1.2 PDGTE

A cela eletroquímica utilizada nos experimentos foi montada usando uma cubeta de vidro óptico. O eletrodo de trabalho (ITO) foi colocado no caminho óptico do espectrofotômetro, o contra-eletrodo (fio de platina) foi colocado em paralelo e a uma distância fixa do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foi fixado fora do caminho do feixe de luz do espectrofotômetro, Figura 18. Os espectros foram adquiridos na faixa de comprimento de onda (λ) entre 300 e 1100 nm.

Figura 18 – Esquema da montagem da cela eletroquímica para caracterização espectroeletroquímica.



Fonte: Autora desta tese, 2016.

Os experimentos de espectroeletroquímica do filme de PDGTE, previamente reduzido com hidrazina, e depositados sobre ITO por *casting* foram realizados em uma solução de LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Os espectros foram registrados na faixa de comprimento de onda (λ) entre 300 e 1100 nm. A técnica eletroquímica utilizada foi a voltametria cíclica na faixa de potencial entre $-1,8 \leq E \leq 0,7 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$ (CH_3CN ; $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

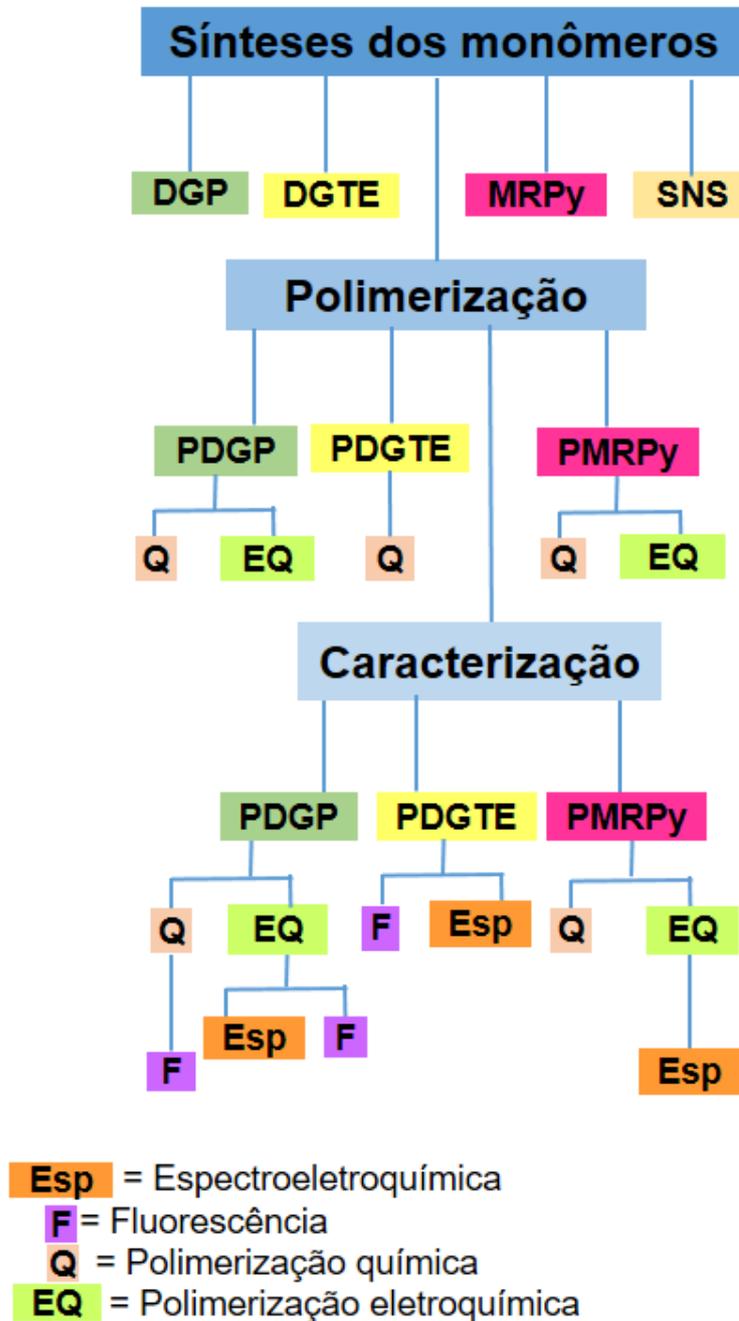
3.7.1.3 PMRPy e do polipirrol dopado com o corante *Methyl red*

Os filmes de PMRPy e de polipirrol dopado com o *Methyl red* eletrodepositados foram caracterizados por voltametria cíclica, variando o potencial de entre $-0,8 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ em soluções LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Para a realização das caracterização espectroeletroquímicas, os filmes de PMRPy foram reduzidos com uma solução de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos, que logo em seguida, foram mergulhados em água destilada por 10 minutos. Esse procedimento foi repetido duas vezes e guardados por 48 horas para lavá-los com CH_3CN . O esquema de montagem da cela eletroquímica seguiu a metodologia descrita no item 3.7.1.2, conforme mostrado na Figura 17.

A Figura 19 ilustra através de um fluxograma o procedimento experimental realizado para obtenção e caracterização dos derivados electrocrômicos e fluorescentes de polipirrol e politiofeno.

Figura 19 – Fluxograma do procedimento experimental para obtenção e caracterização dos polímeros conjugados.



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

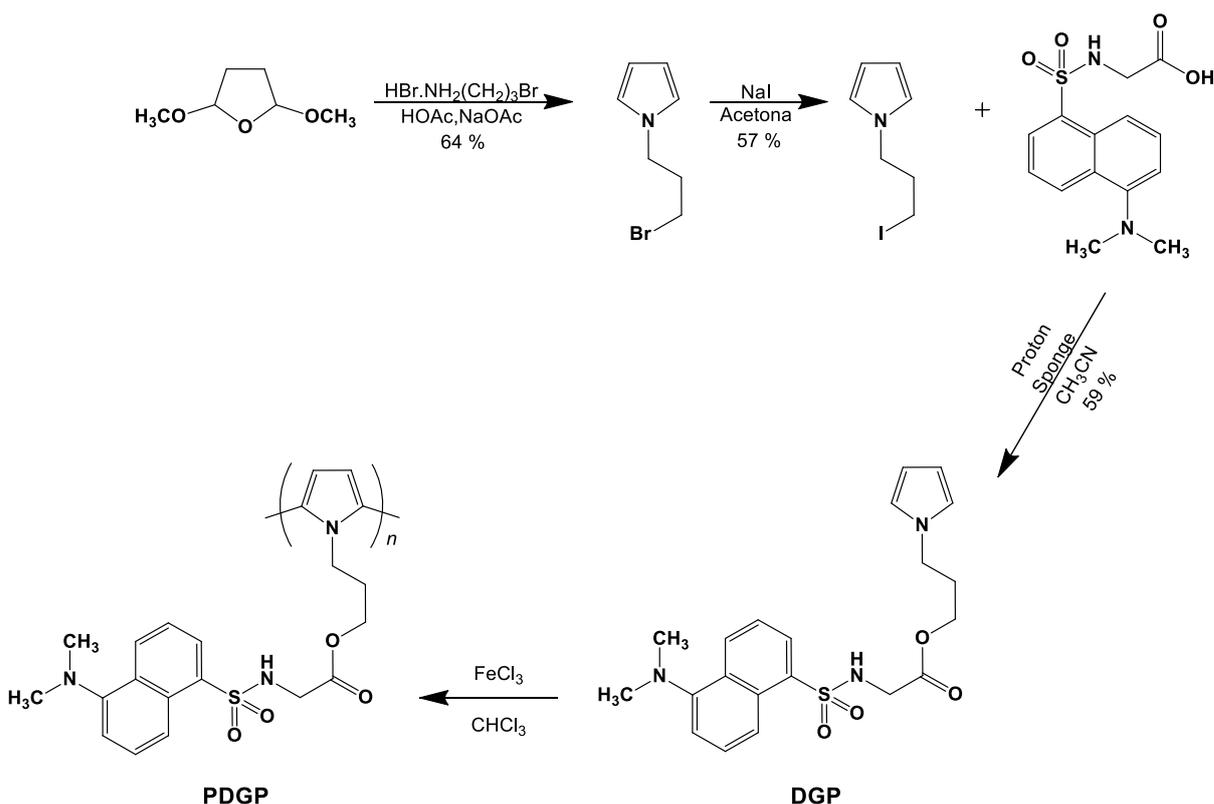
4.1 Sínteses

4.1.1 Sínteses para obtenção do poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila] (PDGP) e do poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila] (PDGTE)

Os polímeros PDGP e do PDGTE foram obtidos de acordo com os procedimentos relatados em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo (ALMEIDA, 2012; ALMEIDA et al., 2013 e 2014), conforme ilustrado nos Esquemas 11 e 12.

A polimerização do DGP utilizando FeCl_3 como agente oxidante, ocorreu em clorofórmio a temperatura ambiente formou um pó preto com massa molar obtida por Cromatografia de Permeção em Gel de $\text{MM} = 2,67 \times 10^4$ e $\text{Mn} = 1,93 \times 10^4$ e índice de polidispersidade (MM/Mn) de 1,38.

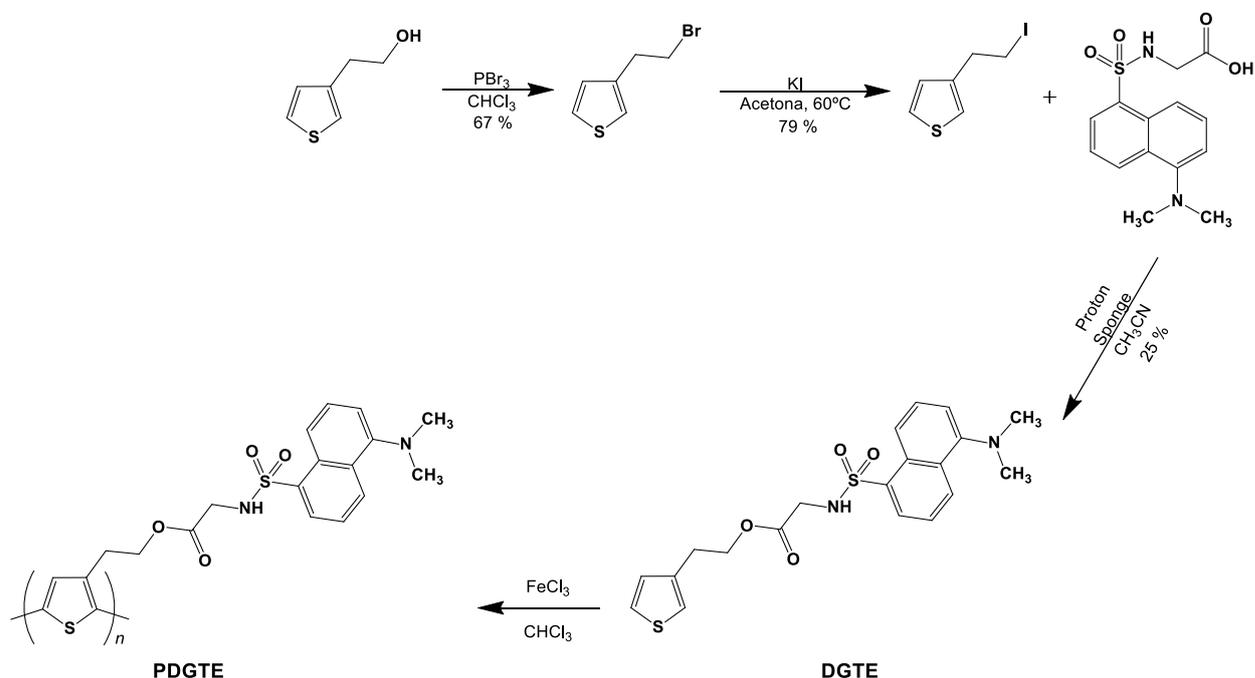
Esquema 15 – Rota de síntese para obtenção do poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila].



Fonte: Autora desta tese, 2016.

A polimerização do DGTE utilizando FeCl_3 como agente oxidante, em meio de clorofórmio a temperatura ambiente formou um pó vermelho escuro com massa molar obtida por Cromatografia de Permeação em Gel de $\text{MM} = 2,21 \times 10^5$ e $\text{Mn} = 1,64 \times 10^5$, índice de polidispersidade (MM/Mn) de 1,34 e 510 unidade repetidas.

Esquema 16 – Rota de síntese para obtenção do poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila].



Fonte: Autora desta tese, 2016.

4.1.2 Tentativa de síntese para obtenção do N-dansilcadaverina-2,5-di-(2-tienil)-1H-pirrol (SNS-1-dansilcadaverina)

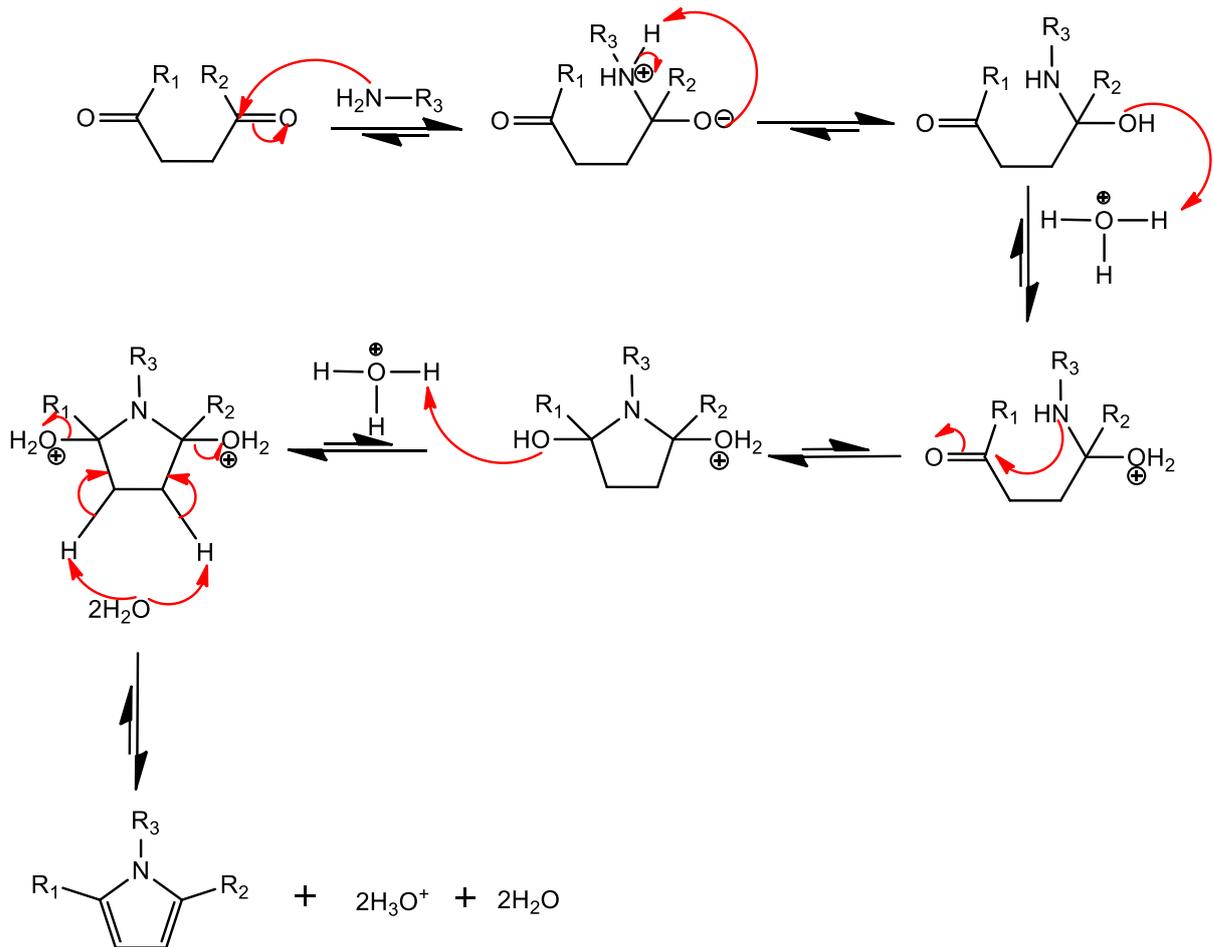
A rota sintética utilizada para a tentativa da obtenção do SNS-1-Dansilcadaverina foi realizada em duas etapas, conforme ilustrado no Esquema 18. Na primeira etapa, 1,4-di(2-tienila)-butano-1,4-diona (DTBD) foi preparada a partir da acilação de Friedel-Crafts entre tiofeno e cloreto de succiníla na presença do ácido de Lewis cloreto de alumínio (AlCl_3), que forneceu o produto desejado com rendimentos moderados, cerca de 46% (FERRARI e SKILES, 1987; JUST et al., 2002; CIHANER e ALGI, 2008).

A segunda etapa consistiu na tentativa de ciclização das 1,4-dicetonas do DTBD com a dansilcadaverina, que apresenta uma amina alicíclica em sua

estrutura, via reação de Paal-Knorr para fornecer o monômero de ditienilpirrol com o fluoróforo, entretanto, não foi obtido sucesso na realização desta etapa, pois obteve-se uma pequena quantidade, 5 mg, de um material viscoso de cor amarela, provavelmente, resultante da degradação dos materiais de partida (ARSLAN et al., 2007; CIHANER e ALGI, 2008).

A síntese de derivados de 2,5-di-(2-tienil)-1H-pirrol (SNS) utilizando a reação de Knorr-Paal entre aminas primárias e DTBD foi primeiramente reportada por Ferraris e Skiles (1987), que prepararam copolímeros a partir desses precursores poliméricos SNS. A reação da conversão do 1,4-dicetona para pirrol é catalisada por ácidos, que são necessários para a ativação da cetona. Porém, de acordo com Just e colaboradores (2002), a acidez do meio deve ser ajustada para evitar total protonação da amina primária. Assim, o ácido empregado para essa reação depende da natureza da amina, que pode ser alifática ou diretamente conjugada com aromáticos. Desta forma, são indicadas várias condições de reações envolvendo diferentes meios: benzeno ou tolueno com ácido propiônico, benzeno com ácido acético glacial, benzeno e ácido p-toluenosulfônico (PTSA). Os meios constituídos por ácido acético ou propiônico com pKa em água próximo de 4,8, são, geralmente, utilizados para aminas alifáticas, enquanto o PTSA, com pKa em água < 0, é usado para reações com aminas aromáticas (JUST et al., 2002). No Esquema 17 é possível acompanhar o mecanismo para a síntese do pirrol, em condições ácidas, proposto por Amarnayh e colaboradores (1991) sugerindo que as carbonilas sejam atacadas pela amina formando um derivado de 2,5-dihidroxitetrahidropirrol que sofre desidratação para formar o pirrol substituído.

Esquema 17 – Mecanismo proposto para a reação de Knorr-Paal.

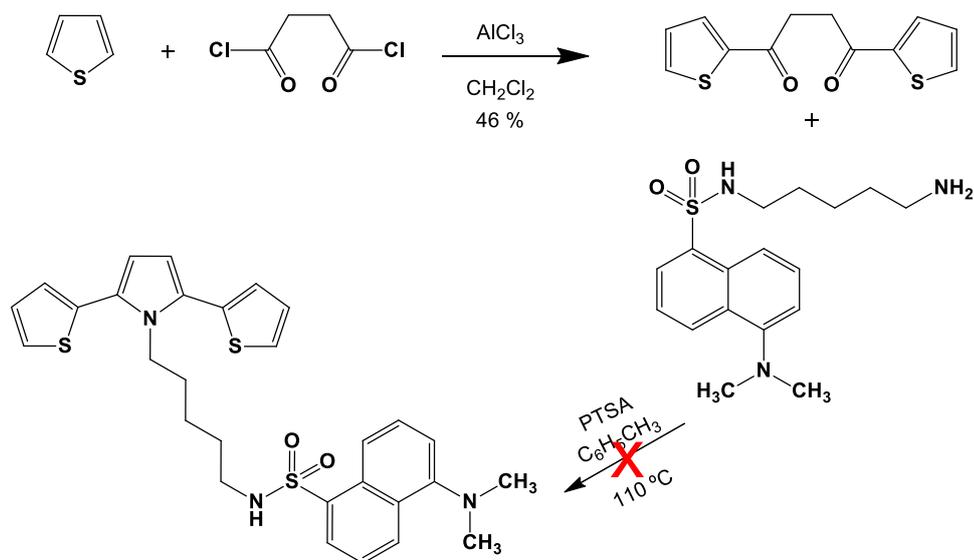


$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Tiofeno}$

$\text{R}_3 = \text{Dansilcadaverina ou 1,6-hexanodiamina}$

Fonte: Adaptado de AMARNAYH et al., 1991.

Esquema 18 – Tentativa de obtenção do SNS-1-dansilcadaverina.



Fonte: Autora desta tese, 2016.

4.1.3 Tentativa de síntese para obtenção do 6-(2,5-di(tiofeno-2-ila)-1H-pirrol-1-il) hexano-1-amina (TPHA)

A tentativa descrita, anteriormente, para a obtenção do SNS-1-dansilcadaverina não forneceu o produto desejado. Tal resultado pode ser atribuído, seja pela degradação do fluoróforo de partida, o dansilcadaverina, devido à alta temperatura necessária para o refluxo do tolueno, cerca de 110°C , ou mesmo, pelo catalisador ácido utilizado, o PTSA, que é ideal para reações com aminas diretamente ligadas aos anéis aromáticos, conforme relatado por Just e colaboradores (2002).

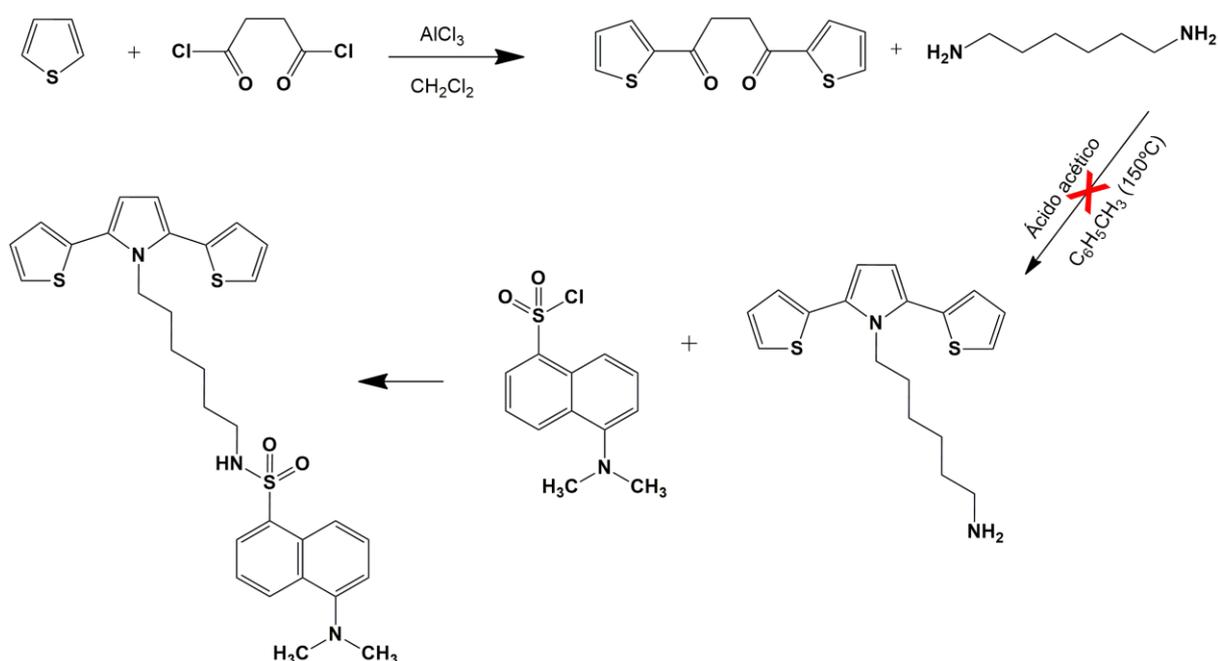
Assim, outro método testado foi a tentativa de obtenção do monômero 2,5-di(tiofeno-2-ila)-pirrol funcionalizado com um derivado de dansila, seguindo duas etapas adicionais após a obtenção do DTBD, tanto para evitar uma possível degradação do fluoróforo Dansila, como também, ajustar a acidez do meio de acordo com a amina primária utilizada para a ciclização do DTBD.

A nova estratégia consistiu, primeiramente, na tentativa de síntese do monômero TPHA seguindo o procedimento relatado por Tarkuc e colaboradores (2007) usando 1,6-hexanodiamina, DTBD e ácido acético glacial via reação de Paal-

Knorr. Para que, na segunda etapa, submetesse o TPHA a reação de dansilação com cloreto de dansila à temperatura ambiente (Esquema 19).

Entretanto, não foi obtido sucesso na realização desta etapa, pois o sólido marrom resultante apresentou deslocamentos químicos não correspondentes aos esperados para o produto desejado quando submetido à caracterização por RMN¹H.

Esquema 20 – Tentativa de obtenção 6-(2,5-di(tiofeno-2-ila)-1H-pirrol-1-il) hexano-1-amina e reação de dansilação.



Fonte: Autora desta tese, 2016.

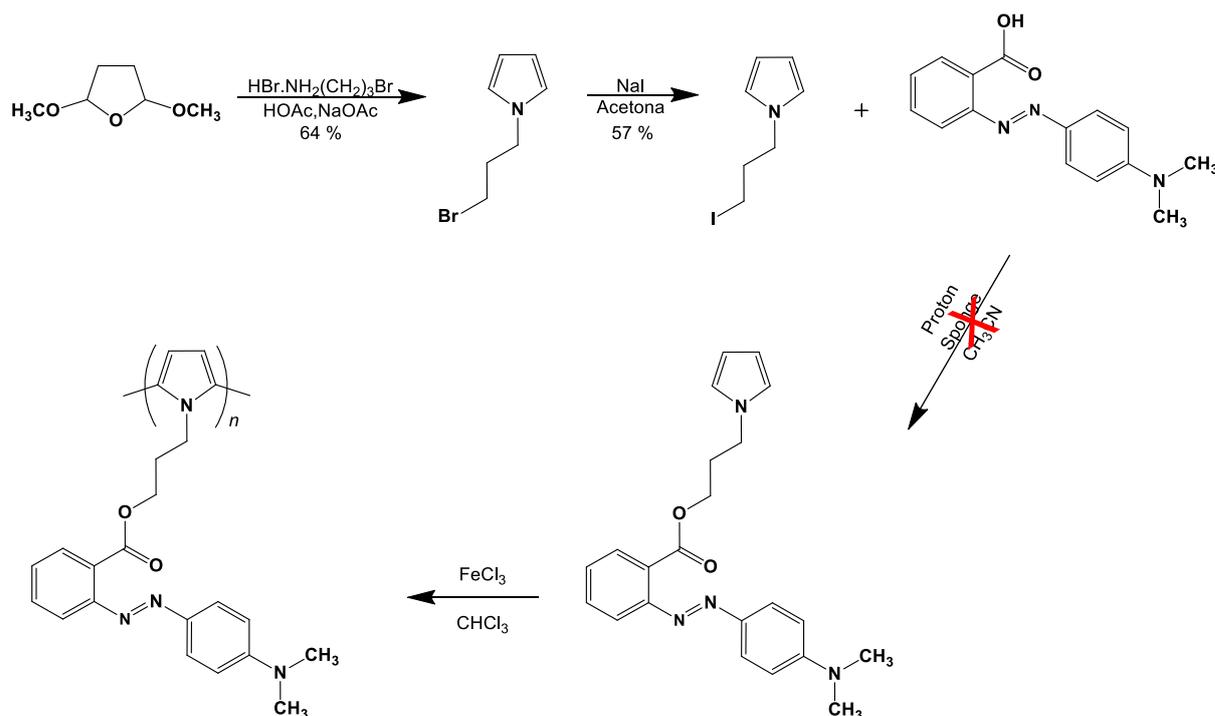
4.1.4 Tentativa de síntese para obtenção do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo]

A rota sintética utilizada para obtenção do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] foi realizada em três etapas, conforme ilustrado no Esquema 20. Na primeira etapa, o 1-(3-bromopropil)pirrol foi preparado a partir da condensação de uma amina primária, o hidrobrometo de 3-bromopropilamina, com 2,5-dimetoxitetraidrofurano, em meio de ácido acético, fornecendo como produto o derivado de pirrol bromado (DIAS, 2011).

A segunda etapa consistiu no preparo do 1-(3-iodopropil)pirrol através da substituição nucleofílica do precursor bromado pelo iodo, com o objetivo de melhorar os rendimentos na preparação do monômero (DIAS, 2011).

A terceira etapa consistiu na tentativa da obtenção do monômero benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] a partir de uma reação de esterificação entre o corante ácido azobenzenocarboxílico de 2-N,N-dimetil-4-aminofenila e o 1-(3-iodopropil)pirrol, utilizando 1,8-bis(dimetilamino)-naftaleno, “proton-sponge[®]” que é uma base estericamente impedida, como abstrator seletivo de próton (ALDE, 1989). Entretanto, não foi obtido o produto desejado na realização desta etapa. Pois, o material viscoso de coloração vermelha apresentou deslocamentos químicos não correspondentes para o produto previsto, nem mesmo, aos deslocamentos químicos correspondentes aos reagentes de partida quando submetido à caracterização por RMN¹H. Conforme Esquema 20.

Esquema 20 – Tentativa de obtenção do poli-benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (PMRPy).



Fonte: Autora desta tese, 2016.

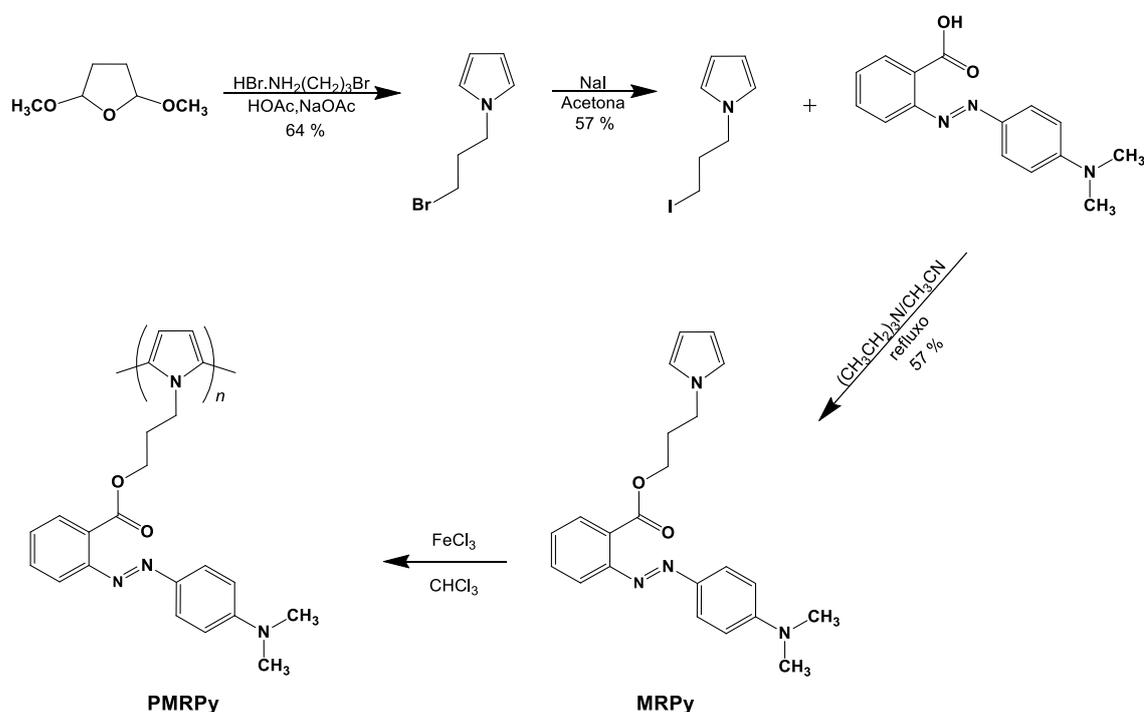
4.1.5 Síntese para obtenção do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] fenilazo]

A tentativa descrita, anteriormente, para a obtenção do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] fenilazo] não forneceu o produto desejado para a reação de esterificação utilizando o próton-sponge®.

Assim, outro método testado foi submeter o 1-(3-iodopropil)pirrol a uma reação de esterificação com o corante ácido azobenzenocarboxílico de 2-N,N-dimetil-4-aminofenila utilizando a trietilamina como base, conforme procedimento descrito por Ribeiro e colaboradores (1999), Esquema 21, a partir do qual, foi formado um material viscoso de coloração vermelha, com rendimento de 57%. O produto foi caracterizado por RMN¹H, RMN¹³C e FTIR.

Na quarta etapa foi empregado o método de polimerização utilizando FeCl₃ como agente oxidante em clorofórmio a temperatura ambiente, o qual forneceu 62,0 mg de um pó vermelho escuro.

Esquema 21 – Rota de síntese para a obtenção do poli-benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino) fenilazo] (PMRPy).



4.2 Caracterização dos compostos obtidos

Os compostos obtidos foram caracterizados por técnicas usuais de análise, tais como RMN¹H, RMN¹³C e FTIR.

4.2.1 RMN¹H do MRPy

Os deslocamentos químicos relacionados a estrutura do MRPy foram apresentados na Tabela 2 para facilitar a observação dos sinais e suas atribuições.

Para elucidação estrutural do MRPy sintetizado, os sinais relacionados aos hidrogênios em seus diferentes ambientes químicos foram numerados a partir do campo baixo (maior deslocamento químico- δ , desblindado) para o campo alto (menor δ , blindado), Figura 20. Os resultados obtidos dos espectros foram inseridos em forma de tabela juntamente com a atribuição dos sinais no espectro em seus respectivos δ aos hidrogênios no composto (Tabela 2). O composto de referência utilizado foi o tetrametil-silano (TMS) em clorofórmio deuterado.

Considerando o efeito dos diferentes grupos substituintes que podem reduzir ou aumentar a densidade eletrônica de valência ao redor dos hidrogênios ligados ao carbono, podendo desproteger, ou mesmo, blindar os hidrogênios do campo magnético aplicado, influenciando no deslocamento químico, foi possível observar e atribuir os seguintes sinais relacionados à estrutura do MRPy.

Os sinais em δ (ppm) = 7,89; 7,80; 7,62; 7,44 e 6,77 foram atribuídos a deslocamentos químicos característicos de hidrogênios ligados diretamente aos anéis de benzeno.

O sinal desdobrado em multipeto complexo em $\delta = 6,54$ ppm com área de integração de pico de 2H foi atribuído aos hidrogênios rotulados como 6 devido a ressonância do pirrol que desblinda esses hidrogênios pelo campo anisotrópico gerado pelos elétrons do sistema π desse anel aromático. Da mesma forma, os hidrogênios desblindados rotulados como 7 ligados ao anel do pirrol, também, mostrou um sinal desdobrado em multipeto complexo em $\delta = 6,11$ ppm com área de integração de pico de 2H. As atribuições para os sinais 6 e 7 estão coerentes com

as caracterizações para os derivados de pirrol realizados por Ribeiro e colaboradores (1999).

Os sinais rotulados como 8 e 9 com δ em torno de 4,30 e 3,89 ppm resultaram em tripletos previsto para CH_2 ligados a oxigênio, bem como ao CH_2 ligado diretamente ao anel do pirrol, cujo efeito eletronegativo contribuem para a redução da blindagem destes hidrogênios.

O sinal rotulado como 10 em campo alto a $\delta = 3,11$ ppm apresentou um simpleto com área de integração do pico de 6H que foi atribuído aos hidrogênios equivalentes pertencentes aos dois grupos metila ligados ao nitrogênio amínico do anel benzênico, mantidos isolados (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000; PAVIA et al., 2010).

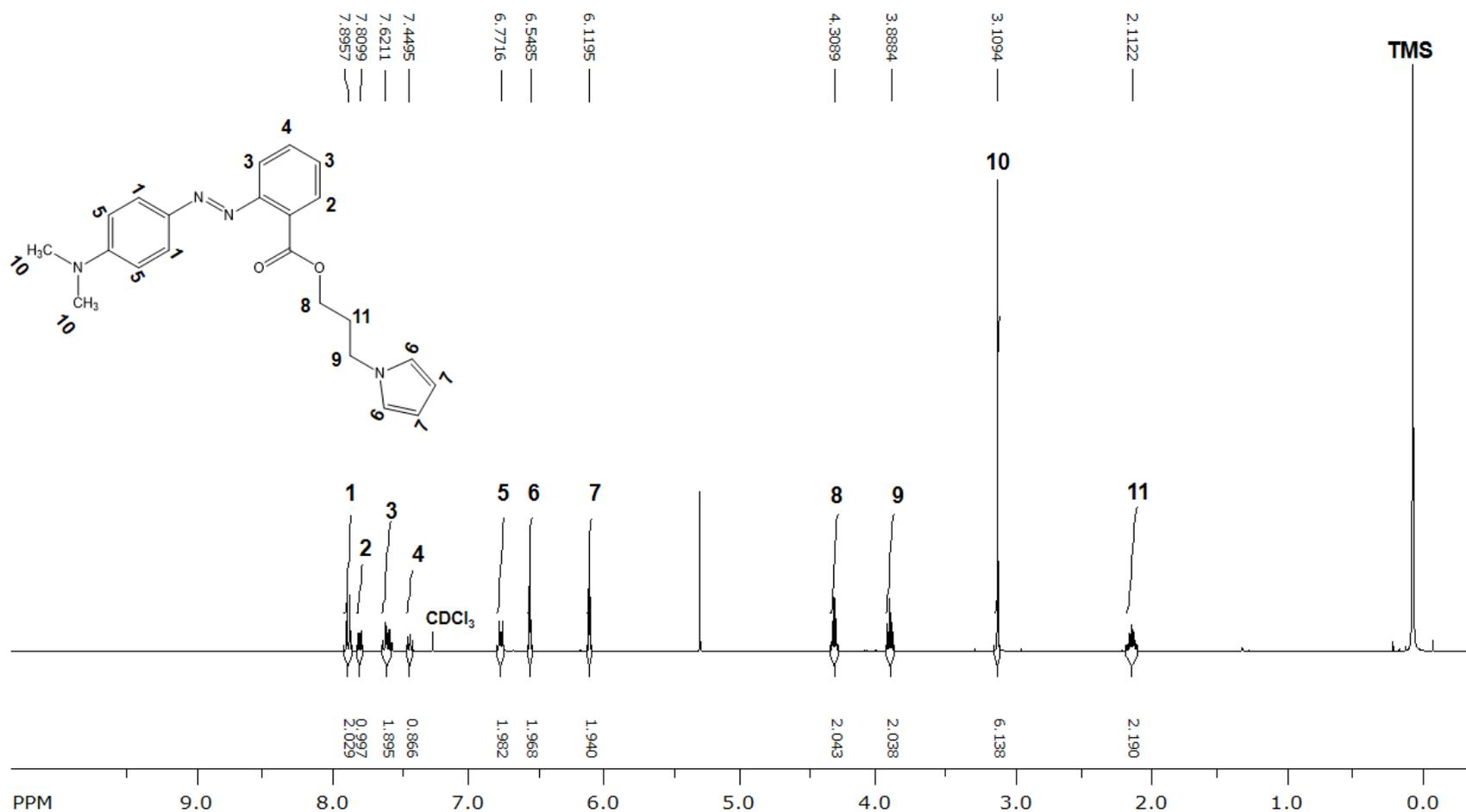
O sinal desdobrado em multiplete rotulado como 11 com δ em torno de 2,11 ppm e área de integração de 2H foi atribuído ao metileno central do grupamento alquila do pirrol esterificado, com menor efeito de desblindagem devido a influência de grupos retiradores de elétrons mantendo assim, a densidade eletrônica da ligação C-H que contribui para o aumento da blindagem em relação aos hidrogênios dos carbonos 8 e 9 vicinais. O sinal 11 é característico das atribuições propostas para o CH_2 por Ribeiro e colaboradores (1999).

Tabela 2 – Análise do espectro de RMN¹H do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino)fenilazo] (MRPy).

Hidrogênio	δ (ppm)	Integração	Atribuição
1	7,89	2H	multiplete do anel do benzeno
2	7,80	1H	multiplete do anel do benzeno
3	7,62	2H	multiplete do anel do benzeno
4	7,44	1H	multiplete do anel do benzeno
5	6,77	1H	multiplete do anel do benzeno
6	6,54	2H	multiplete do anel de pirrol
7	6,11	2H	multiplete do anel de pirrol
8	4,30	2H	tripleto do COOCH ₂
9	3,89	2H	tripleto do CH ₂ ligado ao N do pirrol
10	3,11	6H	simpleto do N(CH ₃) ₂
11	2,11	2H	multiplete do CH ₂

Fonte: Autora desta tese, 2016.

Figura 20 – Espectro de RMN¹H (CDCl₃, 400 MHz) e a atribuição dos sinais apresentados na estrutura para os hidrogênios do MRPy.



Fonte: Autora desta tese, 2016.

4.2.2 RMN¹³C do MRPy

Os deslocamentos químicos de carbono-13 relacionados a estrutura do MRPy foram apresentados na Tabela 3 para facilitar a observação dos sinais e suas atribuições.

Para elucidação estrutural do MRPy sintetizado, os sinais relacionados aos carbonos em seus diferentes ambientes químicos foram numerados em uma faixa a partir 200 ppm a 0 ppm em relação ao composto de referência, tetrametil-silano (TMS), em clorofórmio deuterado, Figura 21. Os deslocamentos obtidos dos espectros foram inseridos em forma de tabela juntamente com a atribuição dos sinais no espectro em seus respectivos δ aos carbonos no composto (Tabela 3).

Os diferentes grupos substituintes ligados a estrutura afetam os deslocamentos químicos de ¹³C praticamente da mesma maneira que afetam os deslocamentos químicos de ¹H. Assim, a eletronegatividade produz um efeito de desblindagem análogo aos hidrogênios do campo magnético aplicado, desta forma, foi possível observar e atribuir os seguintes sinais relacionados à estrutura do MRPy.

O sinal em 168,3 ppm foi atribuído ao carbono carbonílico de éster característico na faixa de 155 – 185 ppm, que foi rotulado como 1.

Os sinais em δ (ppm) = 152,7; 152,6; 143,7; 132,0; 129,6; 128,2; 127,8; 125,4; 120,5; 119,4 e 111,6 foram atribuídos a deslocamentos químicos característicos de carbonos em anéis de benzeno, que ocorre na faixa de 110 – 175 ppm.

Os sinais em 120,5 e 108,0 ppm foram atribuídos aos carbonos rotulados como 10 e 13. Neste caso, os carbonos numerados como 13 por estarem mais próximos ao nitrogênio do pirrol que disponibiliza o par de elétrons não ligantes para a estabilização do sistema aromático, gerando um efeito enisotrópico, tornam esses carbonos mais desblindados em relação aos carbonos rotulados como 10, ligados ao anel do pirrol.

Os sinais rotulados como 14 e 15 com δ em torno de 62,1 e 46,0 ppm foram atribuídos para carbonos do CH₂ ligados a oxigênio, bem como ao CH₂ ligado

diretamente ao anel do pirrol, cujo efeito eletronegativo contribuem para a redução da blindagem desses carbonos.

O sinal rotulado como 16 em 40,4 ppm foi atribuído aos carbonos dos dois grupos metila ligados ao nitrogênio amínico do anel benzênico, mantidos isolados (PAVIA et al., 2010).

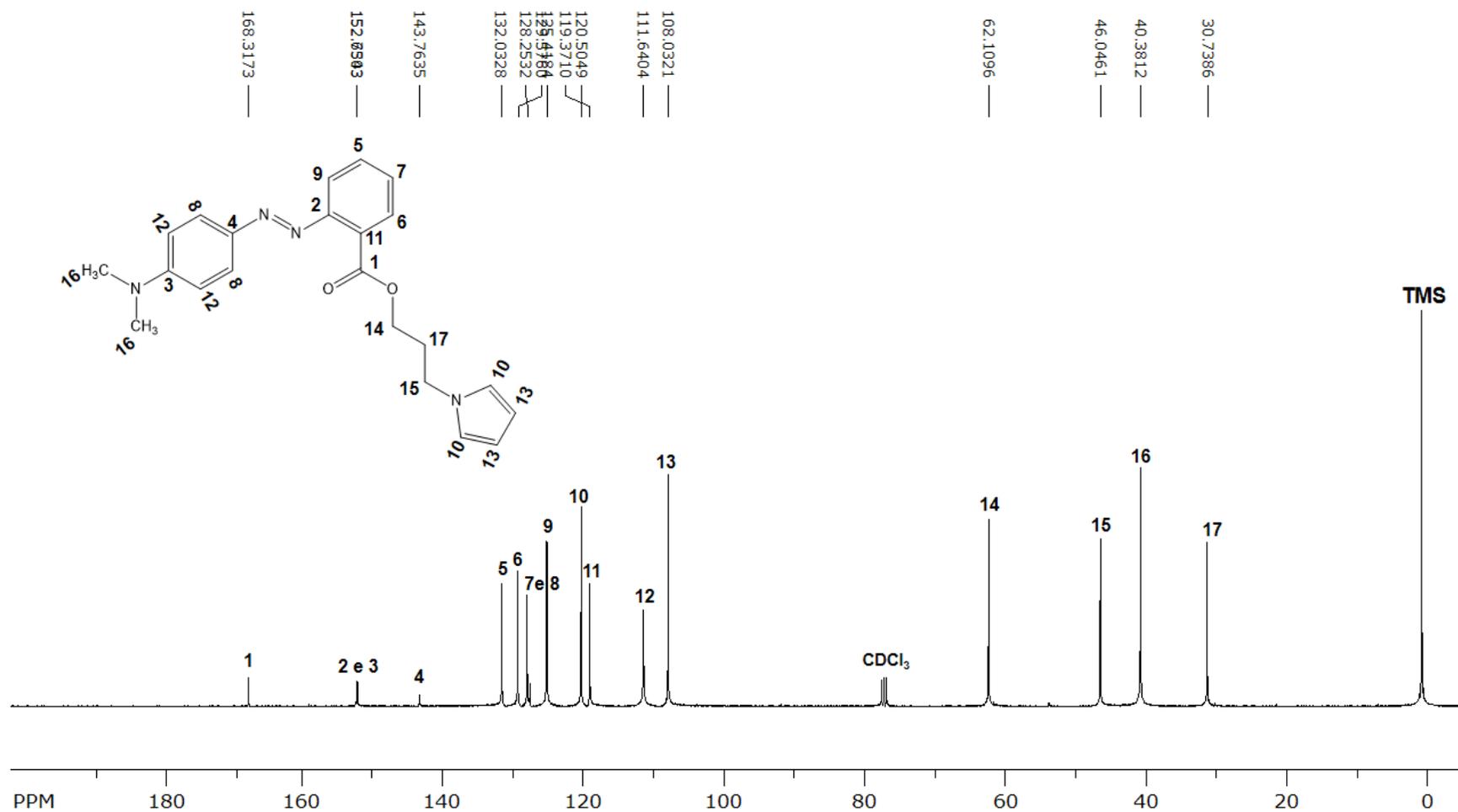
O sinal rotulado como 17 com δ em torno de 30,7 ppm foi atribuído ao carbono do metileno central do grupamento alquila do pirrol esterificado, devido a não influência de grupos retiradores de elétrons mantendo assim, a densidade eletrônica em torno da ligação R-CH₂-R que contribui para o aumento da blindagem.

Tabela 3 – Análise do espectro de RMN¹³C do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino)fenilazo] (MRPy).

Carbono	δ (ppm)	Atribuição
1	168,3	carbono carbonílico de éster
2	152,7	carbono do benzeno
3	152,6	carbono do benzeno
4	143,7	carbono do benzeno
5	132,0	carbono do benzeno
6	129,6	carbono do benzeno
7	128,2	carbono do benzeno
8	127,8	carbono do benzeno
9	125,4	carbono do benzeno
10	120,5	carbono do pirrol
11	119,4	carbono do benzeno
12	111,6	carbono do benzeno
13	108,0	carbono do pirrol
14	62,1	carbono do CH ₂
15	46,0	carbono do CH ₂
16	40,4	carbono do CH ₃
17	30,7	carbono do CH ₂

Fonte: Autora desta tese, 2016.

Figura 21 – Espectro de RMN¹³C (CDCl₃, 100 MHz) e a atribuição dos sinais apresentados na estrutura para os carbonos do MRPy.



Fonte: Autora desta tese, 2016.

4.2.3 FTIR do MRPy e do PMRPy

Os resultados obtidos dos espectros no infravermelho do monômero MRPy por reflectância total atenuada (ATR) e do PMRPy em pastilha de KBr foram colocados em forma de tabela (Tabela 4) para facilitar a identificação das bandas e as suas atribuições.

Os espectros infravermelhos do MRPy e do PMRPy apresentados na Figura 22, permitiram observar uma banda de absorção característica de estiramento das ligações C-H_α em 3099 cm⁻¹ do anel de pirrol para o MRPy ausente para o PMRPy.

As bandas de absorção em 1597 e 1517 cm⁻¹ para o MRPy e 1600 e 1517 cm⁻¹ para o PMRPy foram atribuídas às vibrações de estiramento (C=C) dos carbonos derivados de benzenos substituídos, confirmadas pelas bandas em 945, 841 e 750 cm⁻¹ para o MRPy e 945, 823 e 765 cm⁻¹ para o PMRPy atribuídos a deformação angular fora do plano para as ligações C-H.

A presença de bandas em 2920 cm⁻¹ para o MRPy e 2949 cm⁻¹ para o PMRPy foram atribuídas a vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H do grupamento CH₂. A banda em 2808 cm⁻¹ para MRPy e 2810 cm⁻¹ para PMRPy foram atribuídas a estiramentos de CH₃ ligados ao nitrogênio.

Uma banda forte em 1724 cm⁻¹ para o MRPy e 1728 cm⁻¹ para o PMRPy foram atribuídos ao grupamento carboníla (C=O) do éster confirmadas pelas bandas de estiramento (C-CO-O) e (O-C) em 1244 e 1141 cm⁻¹ para o MRPy, assim como as bandas fortes em 1242 cm⁻¹ e 1143 cm⁻¹ para o PMRPy.

Uma banda em 1364 cm⁻¹ para o MRPy e 1365 cm⁻¹ para o PMRPy foram atribuídas à ligação carbono nitrogênio (-C-N) conjugados.

A banda em 723 cm⁻¹ presente no espectro do DGP é característica da ligação C-H do anel do pirrol, indicando que houve acoplamento α-α das unidades monoméricas. O acoplamento dos anéis através da posição α é preferível, pois diminui a presença de defeitos e ocorre a formação de cadeias lineares durante o processo, o que resulta em maior deslocalização da carga e, portanto, maior condutividade e estabilidade do polímero.

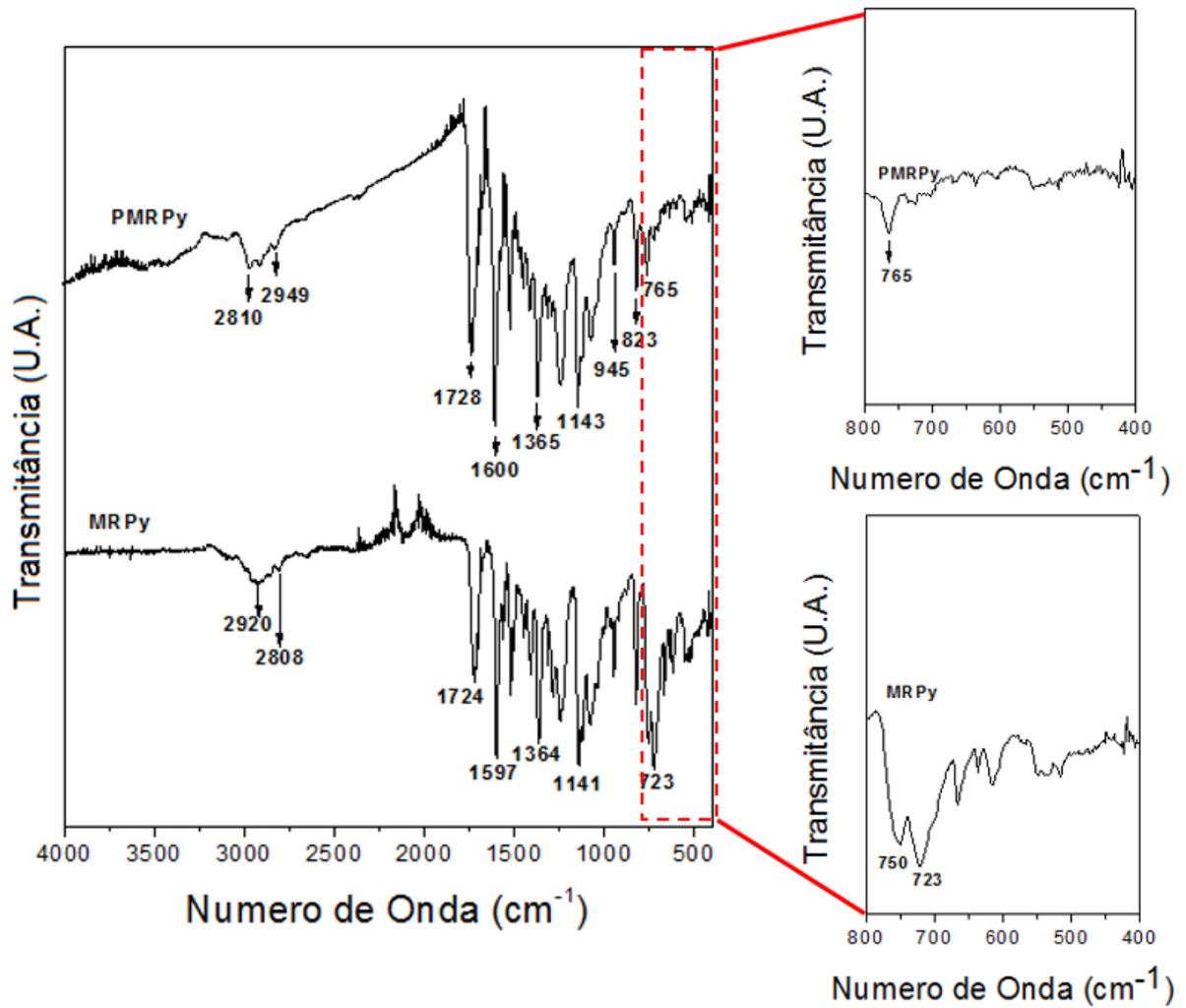
Tabela 4 – Análise do espectro de FTIR do benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino)fenilazo] (MRPy) e do Poli-benzoato de 3-(1-pirrolil)propil-N-(2-[4-(dimetilamino)fenilazo] (PMRPy).

MRPy (cm ⁻¹)	PMRPy (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuições
2920	2949	m-F	v _s C-H e v _{as} C-H (CH ₃ e CH ₂)
2808	2810	m-F	v de CH ₃ (N-C-H)
1724	1728	F	v de (C=O)
1597 ; 1517	1600 ; 1517	m-F	v C=C de aromáticos.
1364	1365	m-F	v (N-C _{Ar}) de ligações conjugadas.
1244 ; 1141	1242 ; 1143	F	v _{as} (C-CO-O); v (O-C) do éster.
945 ; 821 ; 750	945 ; 823 ; 765	m-F	γ C-H de aromáticos substituídos.
723	--	F	δ C-H de pirrol.

Fonte: Autora desta tese, 2016.

Nota: F= Forte, f= Fraca, m= Média, δ = Deformação angular, γ = Deformação angular fora do plano, v = Estiramento, v_{as} = Estiramento assimétrico e v_s= Estiramento simétrico.

Figura 22 – Espectro de FTIR do MRPy (Abaixo) e PMRPy (Acima, Poli-MRPy).



Fonte: Autora desta tese, 2016.

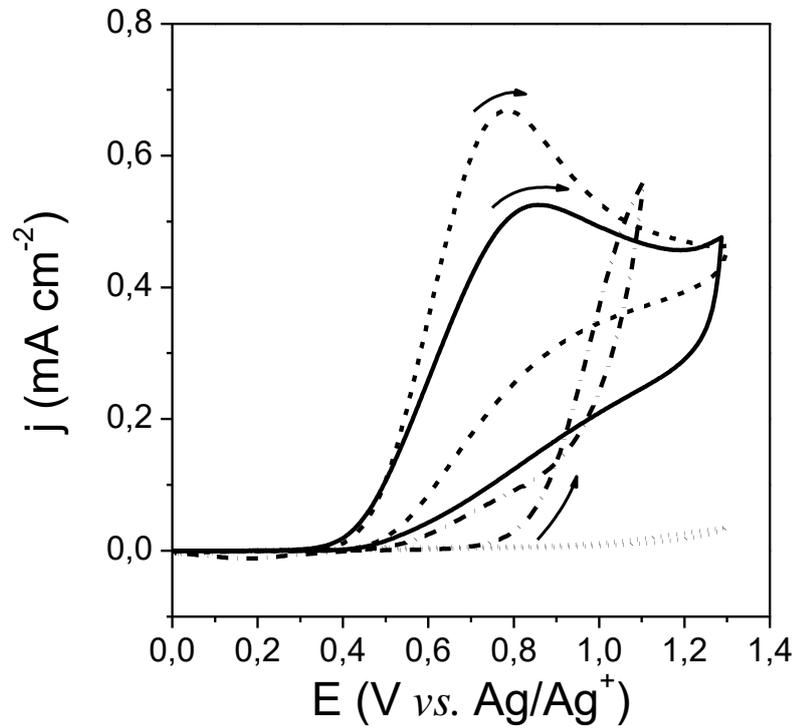
Nota: U. A. = unidade arbitrária.

4.3 Eletrodeposição do filme de PDGP sobre ITO

As tentativas iniciais para polimerizar eletroquimicamente o DGP sobre a superfície do ITO, empregando uma solução eletrolítica constituída por $(C_4H_9)_4NBF_4/CH_3CN$, conforme relatado em trabalhos anteriores pelo grupo (ALMEIDA, 2012). Foram realizadas, inicialmente, um estudo que consistiu em aumentar gradualmente o potencial de $0,0 \leq E_\lambda \leq 1,7 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ nos voltamogramas cíclicos, mostrando, apenas, uma onda irreversível a 0,85V, sem a formação de filmes eletroativos depositados sobre o ITO, nem mesmo, o *loop* de nucleação (HEINZE et al. 2007) nessas condições investigadas. Em outros estudos realizados pelo grupo, foram observados que o perfil desses voltamogramas cíclicos com ondas anódicas irreversíveis (Figura 23, linha cheia) tinham um comportamento similar para a oxidação da dansilglicina (Figura 23, linha tracejada) devido à oxidação da amina terciária presente na estrutura do grupo dansila (SILVA, et al., 2011).

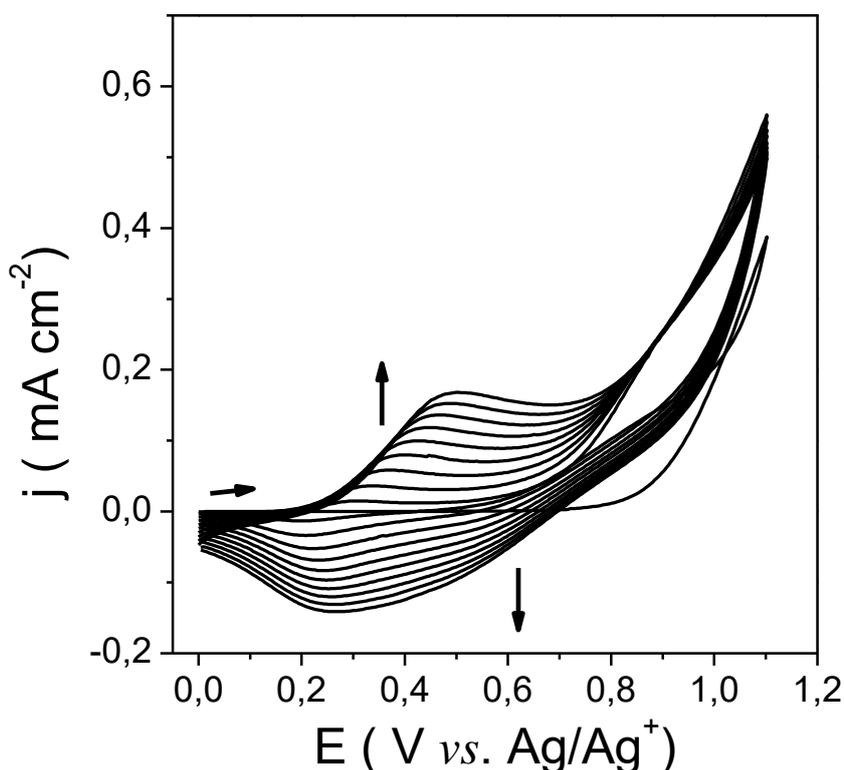
Quando foi adicionado 20% de BFEE ao sistema eletrolítico $(C_4H_9)_4NBF_4/CH_3CN$, a oxidação do DGP iniciou em torno de 0,90 V (Figura 23, linha pontilhada escura), que foi acompanhada por sua polimerização, confirmada tanto pela presença do *loop* de nucleação no voltamograma, quanto pela presença de uma onda catódica, a cerca de 0,18 V vs. Ag/Ag⁺, que foi associado à redução do PDGP, bem como ao aumento da densidade de corrente na região do par redox a 0,15 - 0,60 V (Figura 24), indicando um aumento da espessura do filme de PDGP depositado sobre o eletrodo. A utilização desse sistema eletrolítico permitiu a obtenção de camadas de diferentes espessuras variando o número de ciclos voltamétricos, produzindo filmes com cargas de deposição (Q_{dep}) no intervalo de 15 a 75 mC cm⁻².

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos em ITO obtidos durante as tentativas de eletropolimerização do PDGP. Em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ para: Dansilglicina (---) e DGP (—). Outro sistema constituído por $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ com 20% de BFEE (por volume) para Dansilglicina (····) e o PDGP (-.-.-), $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos do filme de PDGP. Em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ com 20% de BFEE (por volume), $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

Em presença de BFEE, as ondas irreversíveis que foram atribuídas à oxidação da amina terciária, tanto para o DGP quanto para a dansilglicina, foram suprimidas (Figura 23, linha pontilhada tracejada e linha pontilhada, respectivamente). De acordo com a literatura, o BFEE interage com o anel aromático pela formação de complexos- π que suprime a estabilidade da ressonância do sistema aromático facilitando a ocorrência da polimerização (SHEN et al., 2005). Neste caso, foi possível sugerir uma interação do BFEE com os elétrons livres do nitrogênio da amina terciária presente na estrutura da dansila formando um aduto ácido/base de Lewis, permitindo, assim, a ativação do anel do pirrol para a polimerização.

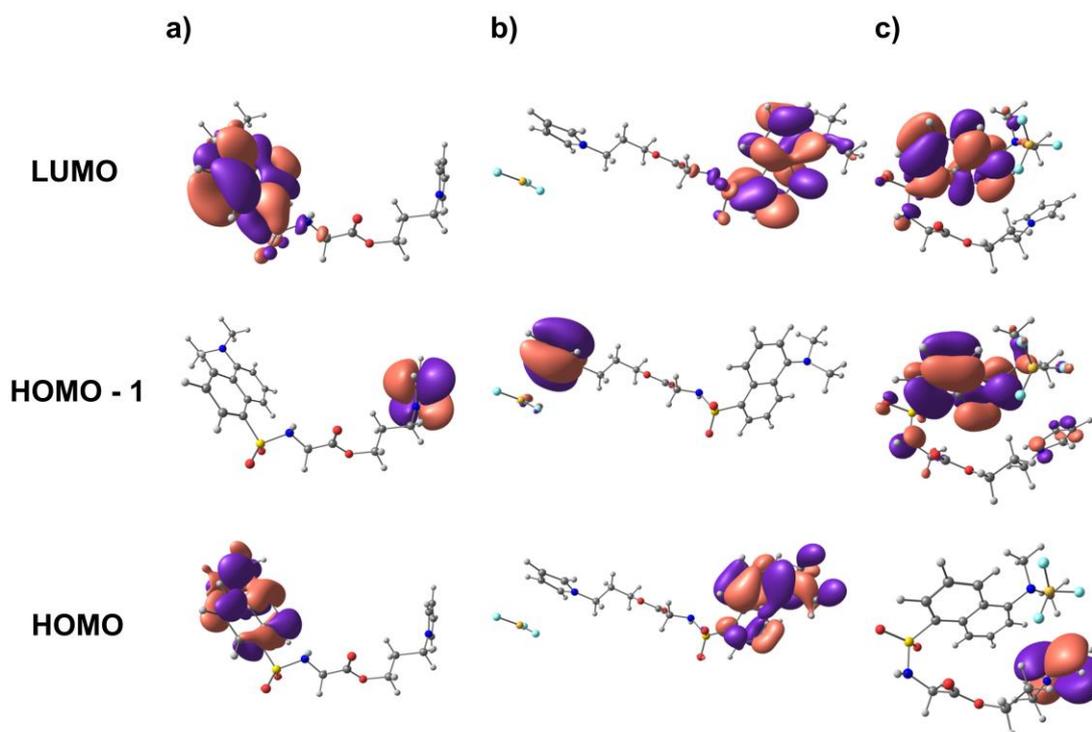
4.4 Cálculos teóricos do DGP em presença de BFEE

Os cálculos teóricos relacionados ao comportamento do DGP em presença do BFEE foram realizados em colaboração com o Dr. Diego P. Santos no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE em Recife – PE.

Os cálculos foram obtidos através da teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory*, DFT). A Figura 25 mostra os orbitais de fronteira do DGP e sua interação com BFEE (Figura 25 a). Nesse estudo, foram consideradas duas possibilidades de sítios de interação do DGP com o BFEE, a primeira com anel aromático do pirrol (Figura 25 b) e a segunda com a amina terciária na estrutura da dansila (Figura 25 c).

Os orbitais de fronteiras são uma importante ferramenta para entender a reatividade no processo de polimerização do DGP em sistemas eletrolíticos na presença de BFEE. O HOMO está associado com a habilidade da molécula em perder elétrons, enquanto o LUMO corresponde ao potencial de afinidade eletrônica e está relacionada a habilidade em receber elétrons. De acordo com a Figura 25, os orbitais HOMO e LUMO do DGP estão localizados na região da amina terciária. Desta forma, os processos de redução e oxidação ocorre nesta região da molécula, impedindo, assim, a reatividade do anel do pirrol, ou seja, a sua oxidação, para que ocorra a eletropolimerização. O orbital HOMO-1 apresenta a reatividade do anel de pirrol, mostrando que excitações envolvendo esses elétrons poderiam promover a polimerização. Contudo, esse processo requer maior energia, podendo, inclusive, ocorrer a oxidação de outros sítios eletroativos ou mesmo degradar a molécula.

Figura 25 - Estruturas DGP no estado fundamental do HOMO-1, HOMO e LUMO calculados por DFT. (a) PDGP, (b) PDGP interagindo com BFEE no anel do pirrol e (c) formação do complexo PDGP-BFEE pela interação entre a amina terciária do PDGP e BF_3 . Valor de isodensidade 0,01 u.a.



Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

A Figura 25 b mostra que a interação com BFEE com o anel do pirrol não altera a configuração inicial do DGP. Desta forma, a polimerização ainda seria dificultada nessa situação. Considerando a interação do BFEE com a amina terciária da dansila foi verificado que a inclusão dos orbitais do BF_3 na molécula de DGP modifica a configuração eletrônica, de tal modo, que o HOMO esteja localizado no anel de pirrol, Figura 25 c. Essa configuração facilita a remoção de elétron nesta região iniciando, desta forma, a polimerização, enquanto, o LUMO se localiza sobre a amina terciária impedindo a oxidação nessa região. Além disso, a formação de um novo orbital molecular, no qual ocorre a formação do complexo DGP-BFEE pela interação entre a amina terciária com o BF_3 contribuem para o deslocamento do

HOMO para a região do anel de pirrol, tornando-o mais suscetível a oxidações e subsequentes polimerizações.

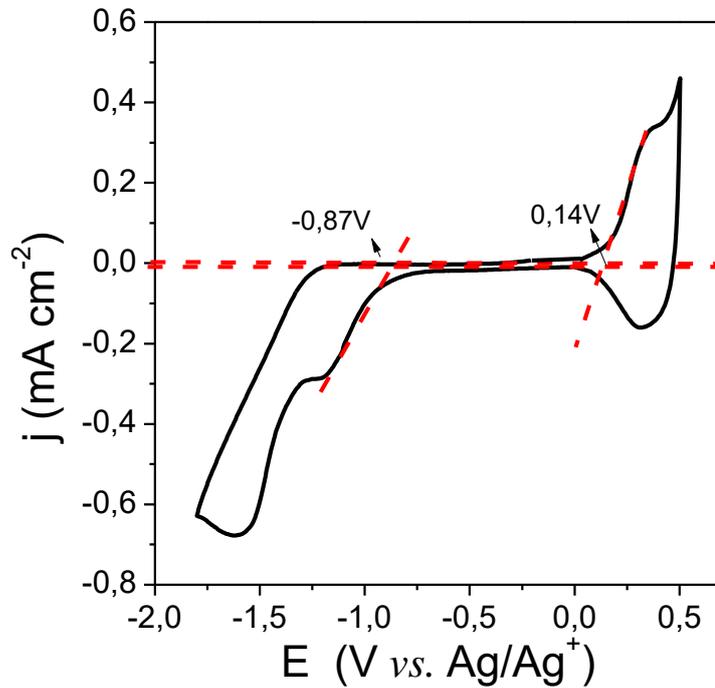
4.5 Propriedades espectroeletroquímicas dos filmes de PDGP

O voltamograma cíclico mostrado na Figura 26, do filme de PDGP apresentou um potencial de pico anódico (E_{pa}) em 0,39 V e um potencial de pico catódico (E_{pc}) em 0,32 V vs. Ag/Ag⁺, que corresponde à dopagem do tipo *p* do polímero. A diferença (ΔE_p) de 0,07 V entre os potenciais de pico anódicos e catódicos está dentro do intervalo de valores comumente observados para polímeros condutores e, geralmente, são atribuídos aos processos de reorganização estrutural dentro do filme polimérico, que incluem desde a difusão dos íons dopantes para o interior do filme e para o seio do meio eletrolítico como, até mesmo, a mudanças da conformação da cadeia polimérica durante o processo redox (MEERHOLTZ et al., 1990).

Na região catódica foi possível observar duas ondas irreversíveis, a primeira em -1,20 V e a segunda em -1,62 V, que podem estar associadas à dopagem do polímero do tipo *n* (RIBEIRO et al., 2005; ARTEAGA et al., 2013; CAMURLU et al., 2012), e à eletro redução da carboníla do éster ligado a dansilglicina, em torno de -1,50V, formando ânions carboxilatos que podem reagir e formar vários outros produtos (SILVA et al., 2011).

O voltamograma cíclico também pode ser utilizado para estimar a posição relativa dos níveis energéticos HOMO e LUMO dos polímeros conjugados, E^{HOMO} e E^{LUMO} , respectivamente (BARAN et al., 2010; WEN et al., 2012). Deste modo, os níveis energéticos HOMO e LUMO bem como as E_g eletroquímicas (E_g^{ec}) foram calculadas a partir do potencial de oxidação inicial ($E_{onset,ox}$) e do potencial de redução inicial ($E_{onset,red}$) dos filmes poliméricos, que apresentaram os seguintes valores: $E^{HOMO} = -4,54$ eV, $E^{LUMO} = -3,53$ eV e $E_g^{ec} = 1,01$ eV.

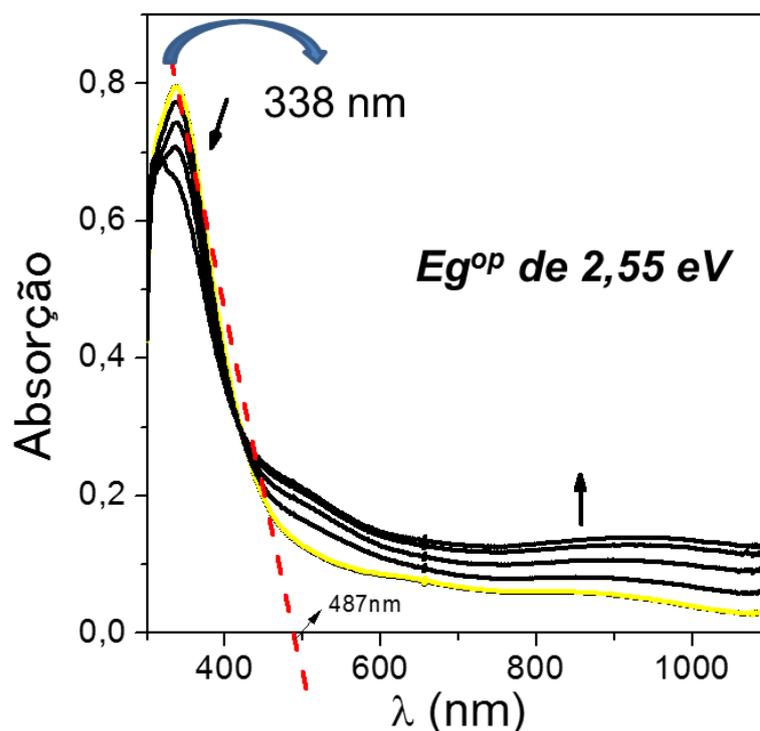
Figura 26 - Voltamograma cíclico do filme de PDGP depositado em ITO. $Q_{\text{dep}} = 56 \text{ mC cm}^{-2}$, registrado em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, com $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$.



Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

A Figura 27 mostra o espectro do filme de PDGP quando submetido à variação de potencial na região do UV-vis-NIR em uma solução contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN , através do qual, foi possível observar que o filme investigado apresentou comportamento espectroeletródico. O espectro de absorção dos filmes no estado neutro ($E = 0,00\text{V}$) exibiram uma banda com um máximo em 338 nm (região no UV), que indica uma E_g^{op} de $2,55 \text{ eV}$, que foi calculada a partir da transição $\pi - \pi^*$, $\lambda_{\text{onset}} = 487 \text{ nm}$.

Figura 27 - Caracterização espectroeletróquímica do filme de PDGP depositado em ITO. $Q_{\text{dep}} = 37 \text{ mC cm}^{-2}$, registrado em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, mostrando a absorção em função do potencial aplicado ($0,00 \leq E \leq 0,50 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$).



Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

Comparando o valor da E_g^{op} com o da E_g^{ec} obtidos para o filme de PDGP, foi observada uma diferença nos valores resultantes, que de acordo com Ma e colaboradores (2008), deve-se às condições experimentais, bem como, aos íons livres que são formados nos experimentos eletroquímicos, a partir qual a E_g^{ec} é calculada, enquanto a E_g^{op} é determinado a partir do espectro de absorção do filme no estado neutro (MA et al., 2008).

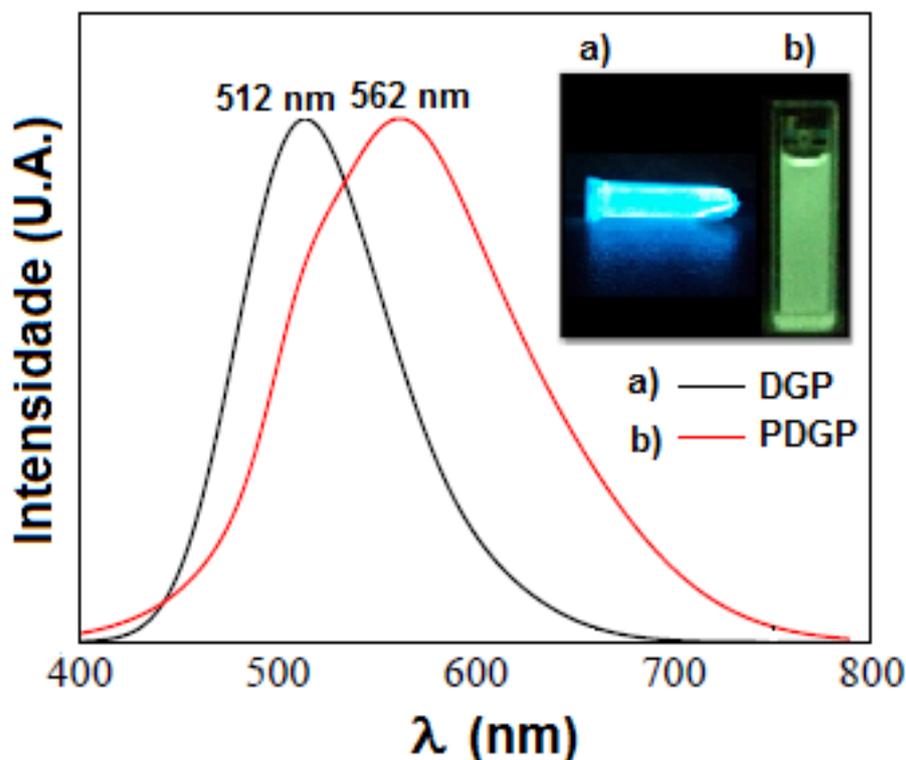
Durante o aumento do potencial de oxidação, no experimento, foi possível observar um decréscimo na intensidade do pico em 338 nm do espectro de absorção, simultaneamente, foi observado um aumento na absorção como uma banda larga em, cerca de, 520 nm, que corresponde a formação dos estados polarônicos, bem como, uma banda larga na região do infravermelho próximo, acima de 800 nm, relacionada a formação de bipólarons (SANTOS et al., 2007).

4.6 Propriedades fluorescentes do DGP e do PDGP

As propriedades fluorescentes do DGP e do PDGP foram realizados em colaboração com o Professor Dr. Italo N. de Oliveira no Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas – UFAL em Maceió – AL.

A Figura 28 apresenta os espectros de emissão do DGP e do PDGP dissolvidos em CH_2Cl_2 à 23 °C, quando excitados por um *laser* com comprimento de onda de 457 nm. A solução de PDGP apresentou uma ampla banda de emissão com intensidade máxima em 562 nm. Além disso, foi observado um deslocamento batocrômico em relação ao espectro de emissão do DGP, que apresentou uma intensidade máxima em 512 nm. Tal deslocamento está associado ao aumento do comprimento de conjugação da cadeia polimérica.

Figura 28 - Espectros de emissão do DGP e do PDGP solubilizados em CH_2Cl_2 .

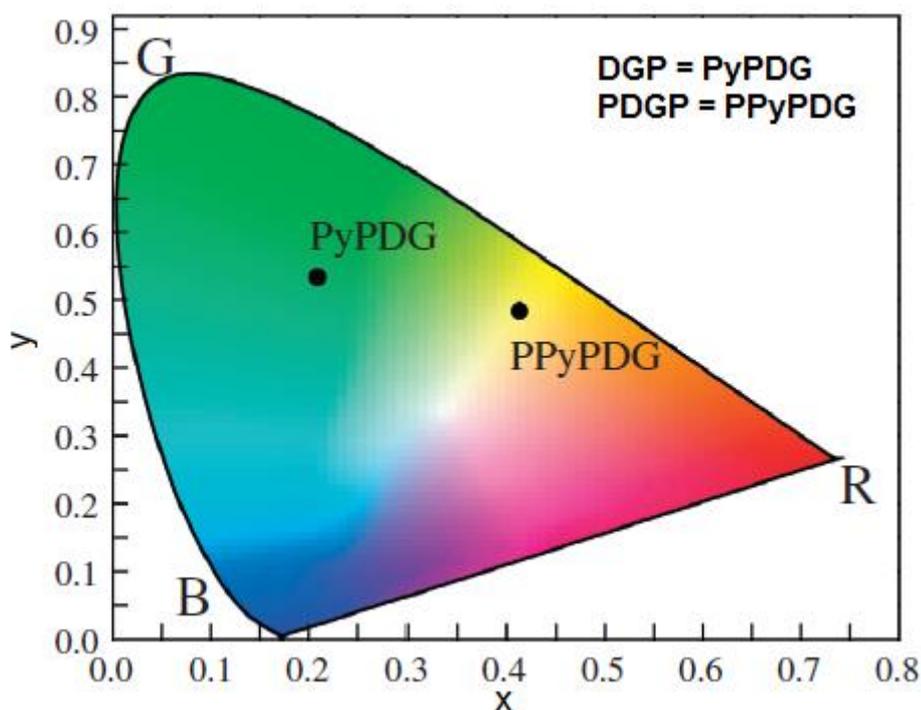


Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

O diagrama de cromaticidade do sistema CIE 1931 que é baseado nos valores triestímulos de uma cor, representando a combinação da intensidade das cores primárias (QUINTANILHA, 2014; LOPES, 2009) foi utilizado (Figura 29) para

caracterizar a sensação cromática do olho humano ao espectro de fluorescência da Figura 26. A cromaticidade é representada pelas coordenadas (x,y), que são obtidas a partir de funções matemáticas para a cor. O diagrama de cromaticidade da Figura 27 foi obtido para a emissão do DGP e PDGP em CH_2Cl_2 . As coordenadas de pontos cromáticos para o PDGP foram $x = 0,413$ e $y = 0,484$ e para o DGP foram $x = 0,209$ e $y = 0,537$, que corresponde a localização com fluorescência na região verde do diagrama cromático para o DGP, enquanto a emissão do PDGP está localizado em uma região mais próximo do amarelo.

Figura 29 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as emissões do DGP e do PDGP em CH_2Cl_2 .

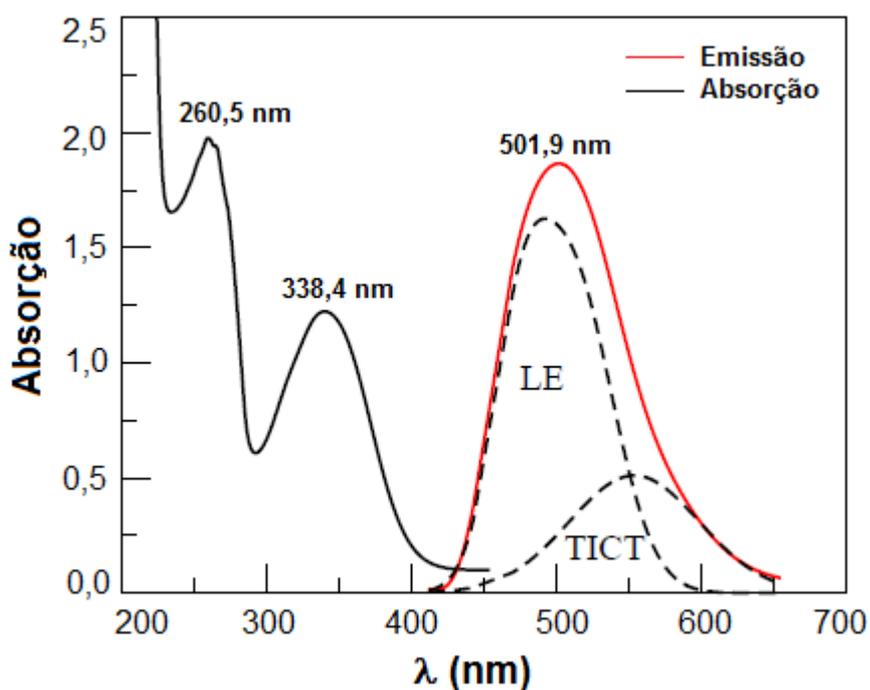


Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

A Figura 30 mostra o espectro de absorção e de emissão do DGP em tolueno, à temperatura de 295 K. No espectro de absorção foram observados duas bandas em $\lambda_a = 260,5$ nm e $\lambda_b = 338,4$ nm, que correspondem as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ típicas de derivados de aminonaftalenos, sendo λ_a associado a formação de estados localmente excitados (LE), que geralmente, não tem sensibilidade a polaridade do solvente, enquanto λ_b está associado a transferência de carga intramolecular torcida

(TICT) que é sensível a polaridade do solvente (BEDNAR et al., 1991; METIVIER et al., 2004). A Figura 30 mostra, ainda, que a ampla emissão do DGP pode ser diretamente atribuída a relaxação radiativa dos estados LE e do TICT provenientes da promoção de um par de elétrons do grupo dimetil amino no orbital molecular antiligante π^* do anel do naftaleno da estrutura do fluoróforo dansila (LI et al., 1975; METIVIER et al., 2004). Conseqüentemente, foram observados um deslocamento para o vermelho nos espectros de emissão do DGP com o aumento da polaridade do solvente (GRABOWSKI et al., 2003).

Figura 30 - Espectros de absorção e emissão do DGP em tolueno.



Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

Os valores dos máximos de absorção e da fluorescência do DGP foram apresentados na Tabela 5, juntamente com o deslocamento de Stokes ($\nu_a - \nu_f$, em número de onda - cm^{-1}) que foi utilizado para estimar a variação no momento de dipolo da molécula de DGP sob excitação e comparados com o parâmetro teórico proposto por Reichardt e Ravi (REICHARDT e WELTON, 2011) que buscou correlacionar a dependência da polaridade do solvente e os efeitos das ligações de hidrogênio ao deslocamento dos espectros de emissão (E_T^N).

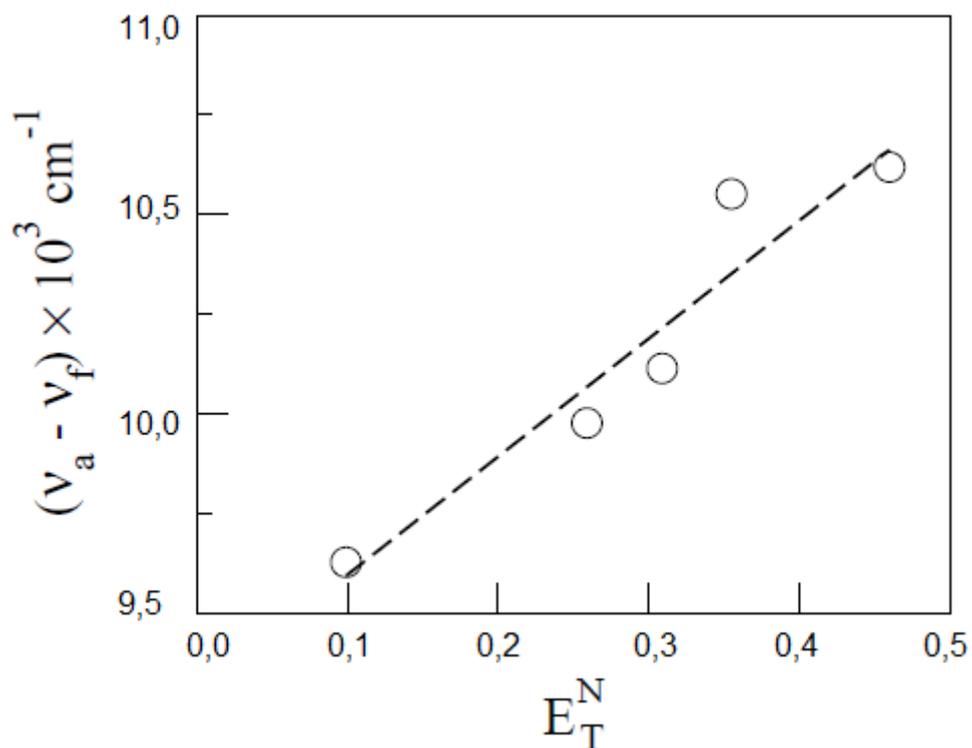
Tabela 5 – Dados solvatocrômicos: λ_a (ν_a) e λ_f (ν_f) são os comprimentos de onda para as absorção e emissão máximas, ($\nu_a - \nu_f$) é o deslocamento de Stokes, ϵ é a constante dielétrica do solvente.

Solvente	ϵ	λ_a (nm)	λ_f (nm)	($\nu_a - \nu_f$) (cm^{-1})	(E_T^N)
Tolueno	2,36	338,4	501,9	9626,5	0,099
Clorofórmio	4,81	338,9	512,0	9975,9	0,259
Diclorometano	8,93	338,5	515,0	10124,6	0,309
Acetona	21,01	338,1	525,6	10551,1	0,355
Acetonitrila	36,64	338,4	528,2	10618,6	0,460

Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

A variação do momento de dipolo ($\delta\mu$) do DGP foi determinada a partir da regressão linear dos valores do deslocamento de Stokes em função do parâmetro desenvolvido por Reichardt (REICHARDT e WELTON, 2011), Figura 31, juntamente com cálculos teóricos considerando a massa molar ($M = 415,5 \text{ g mol}^{-1}$) e a densidade ($\rho = 1,21 \text{ g cm}^{-3}$), obtendo $\delta\mu = 3,48 \text{ D}$ para o monômero, que está de acordo com os valores obtidos para os derivados de dansila na literatura (LI et al., 1975; TEWARI et al., 2011). De acordo com o $\delta\mu$ encontrado para o DGP, pequenas variações no momento de dipolo indicam que o decaimento radiativo LE corresponde ao principal mecanismo para o espectro de fluorescência do grupo dansila. Neste caso, a desativação do estado TICT por decaimento não radiativo deverá ser maior com o aumento de temperatura.

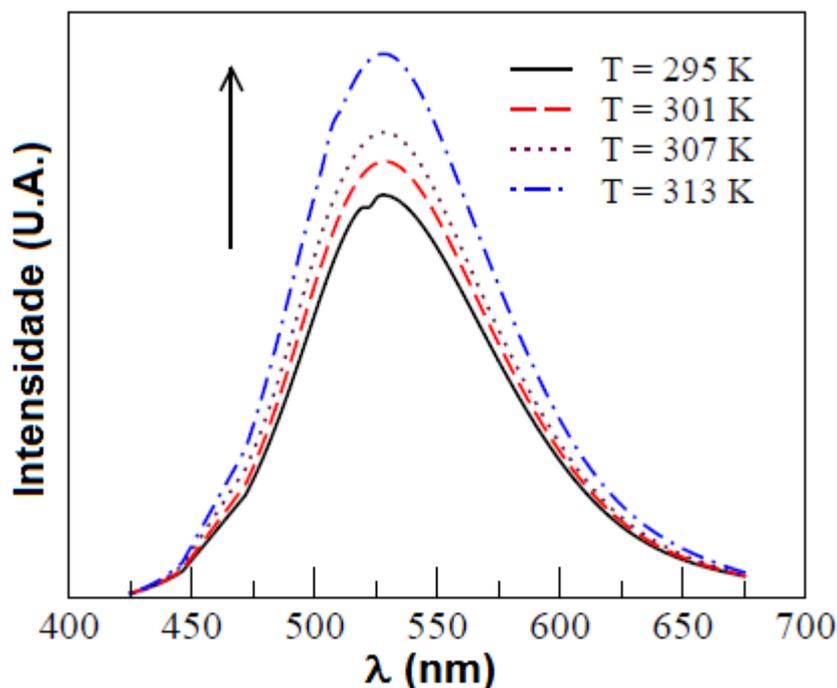
Figura 31 – Deslocamento de Stokes em função do parâmetro teórico proposto por Reichardt e Ravi.



Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

Os efeitos térmicos sobre as propriedades fluorescentes do DGP foram realizados em acetonitrila em diferentes temperaturas, Figura 32, em que foi possível observar um aumento na intensidade de emissão com o aumento da temperatura, sugerindo que a intensidade da fluorescência do monômero ocorre por uma mecanismo ativado termicamente. Além disso, foi possível observar que o DGP não sofre efeito termocrômico, uma vez que, o comprimento de onda da intensidade máxima de emissão não foi deslocada com o aumento de temperatura.

Figura 32 – Espectro de emissão do DGP em acetonitrila para diferentes temperaturas.



Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

Considerando que a fluorescência do DGP seja governada por um mecanismo ativado termicamente, foi possível considerar a Equação 12 que relaciona o rendimento quântico (ϕ) a equação de Arrhenius (GRABOWSKI et al., 2003).

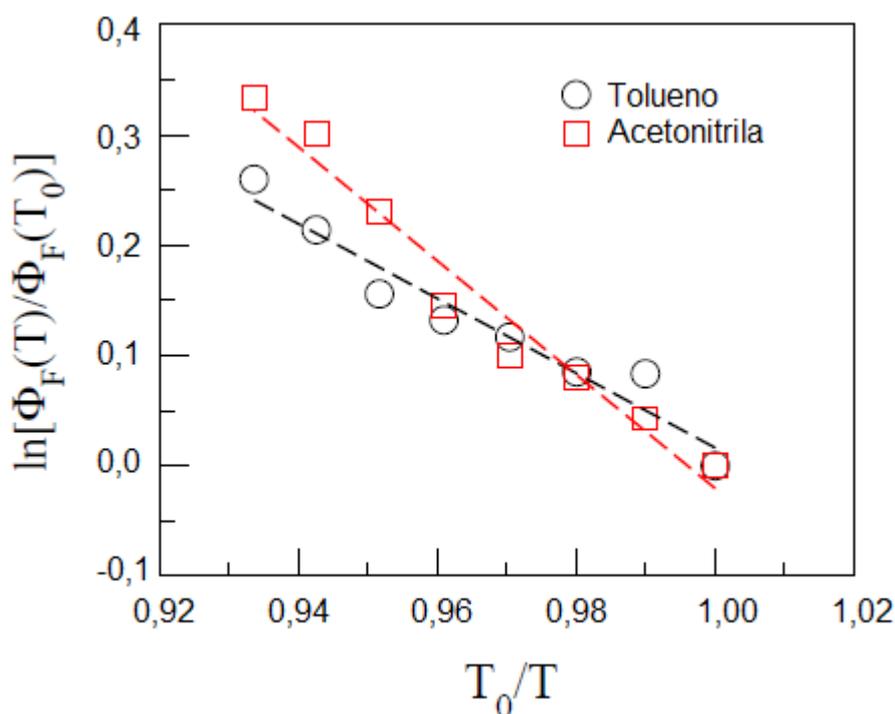
$$\ln \left[\frac{\phi(T)}{\phi(T_0)} \right] = \frac{\varepsilon_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

Em que, T_0 é a temperatura de referência, ε_a é a energia de ativação e k_B é a constante de Boltzmann.

De acordo com a Figura 33, foi possível estimar a energia de ativação a partir do coeficiente angular da regressão linear obtida da Equação 8 em função da temperatura dos solventes com diferentes polaridades. Neste caso, foi possível observar que a energia de ativação varia com a polaridade do solvente, apresentando um valor maior em acetonitrila ($\varepsilon_a = 0,13$ eV) do que em tolueno

($\epsilon_a = 0,08$ eV). Tais resultados sugere que o processo de decaimento radiativo do DGP seja favorecido em meio de solvente apolar.

Figura 33 – Dependência térmica dos rendimentos quânticos do DGP em solventes com diferentes polaridades.



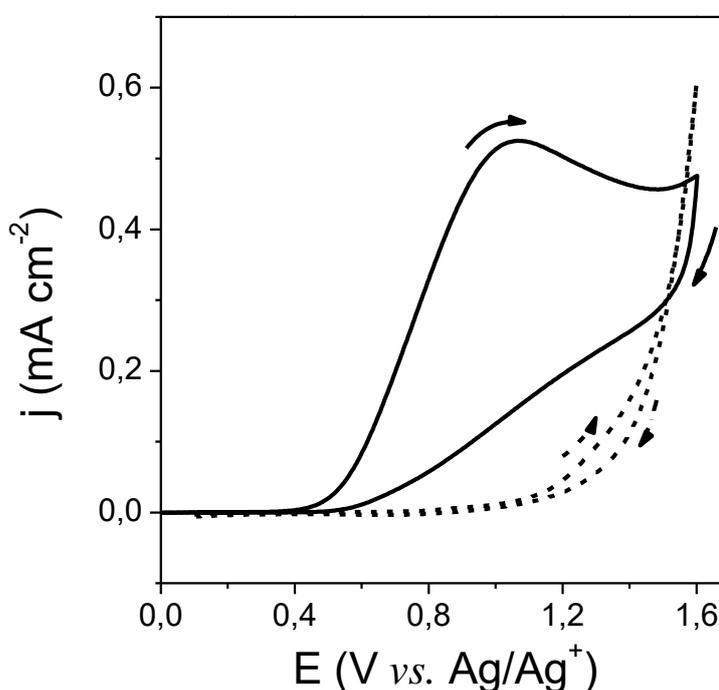
Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2014.

4.7 Tentativas de eletropolimerização do DGTE

Nas tentativas de polimerização eletroquímica do DGTE usando o sistema eletrolítico constituído por $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ não foi observada a formação de filmes de PDGTE depositados sobre ITO. O voltamograma cíclico em linha contínua mostrado na Figura 34 apresentou uma onda irreversível com o potencial de pico anódico (E_{pa}) $\sim 1,0\text{V}$, relacionado à oxidação da amina terciária da estrutura da dansila, nessas condições (SILVA et al., 2011). Desta forma, analogamente para a deposição de PDGP, foram realizados novas tentativas de polimerização do DGTE utilizando o sistema eletrolítico constituído por $\text{BFEE}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ na proporção de 1:1 (v:v), que de acordo com o voltamograma cíclico tracejado mostrado na Figura 34, foi possível observar que o potencial necessário para oxidar o monômero seria, possivelmente, acima de $2,0 \text{ V}$

vs. Ag/Ag⁺, além disso, não foi observado a redução do potencial de oxidação característico para monômeros de tiofeno e derivados em presença de BFEE. Entretanto, quando o BFEE foi adicionado ao sistema eletrolítico não foi observado o Epa característico para a oxidação da amina terciária, provavelmente, devido a formação do complexo- π entre o BFEE e o DGTE evitando a oxidação da amina terciária, mesmo não sendo observado a formação de filmes depositados nesse sistema.

Figura 34 - Voltamogramas cíclicos registrados durante as tentativas de polimerização eletroquímica do DGTE. Em 0,1 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN (—) e por BFEE:(C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN (1:1) (---), $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2013.

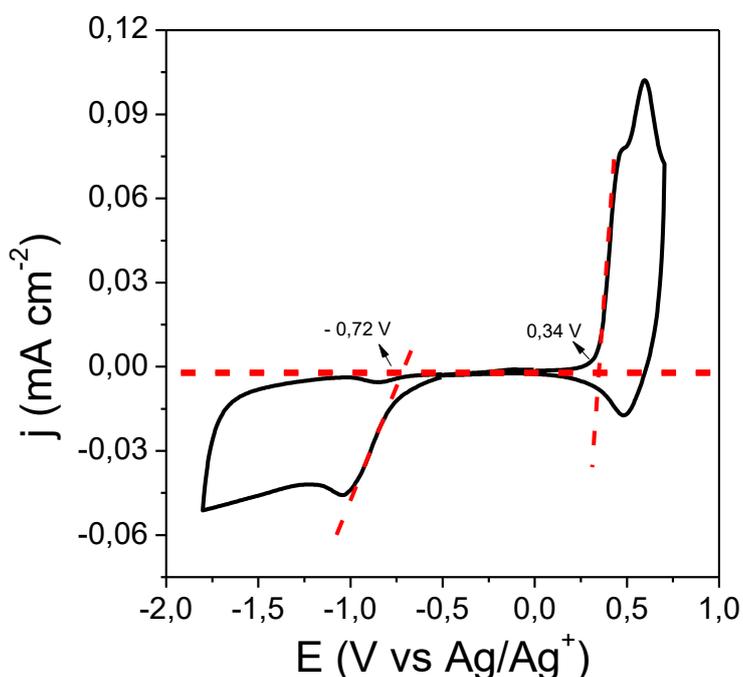
4.8 Caracterização espectroeletroquímica do PDGTE

O PDGTE sintetizado quimicamente é solúvel em solventes comuns, tais como diclorometano, propanona e dimetilsulfóxido. Daí, possível a deposição de filmes do polímero sobre ITO por *drop-cast* (BARAN et al, 2010), e o comportamento eletroquímico foi analisado por voltametria cíclica, que mostrou uma onda anódica com Epa a 0,596 V vs. Ag/Ag⁺ e um ombro mal definido a 0,478 V, além disso, uma

onda catódica com E_{pc} a 0,483 V (Figura 35). O par redox pode ser associado ao processo de dopagem do tipo p do polímero. A diferença (ΔE_p) de 0,113 V entre os potenciais de pico anódicos e catódicos são típicos de polímeros condutores, que analogamente ao comportamento apresentado para o PDGP, são atribuídos aos processos de reorganização estrutural dentro do filme polimérico, que incluem desde a difusão dos íons dopantes para o interior do filme e para o seio do meio eletrolítico como, até mesmo, a mudanças da conformação da cadeia polimérica durante o processo redox (NIE et al., 2008; MEERHOLZ e HEINZE, 1990; INZELT et al., 2000). Na região catódica, também, foi possível observar uma onda catódica irreversível com $E_{pc} = -1,039V$ no voltamograma cíclico, que pode estar associado ao processo de dopagem do tipo n do polímero.

Os níveis energéticos HOMO e LUMO bem como as E_g eletroquímicas (E_g^{ec}) foram calculadas a partir do potencial de oxidação inicial ($E_{onset,ox}$) e do potencial de redução inicial ($E_{onset,red}$) dos filmes poliméricos, que apresentaram os seguintes valores: $E^{HOMO} = -4,55$ eV, $E^{LUMO} = -3,49$ eV e $E_g^{ec} = 1,06$ eV.

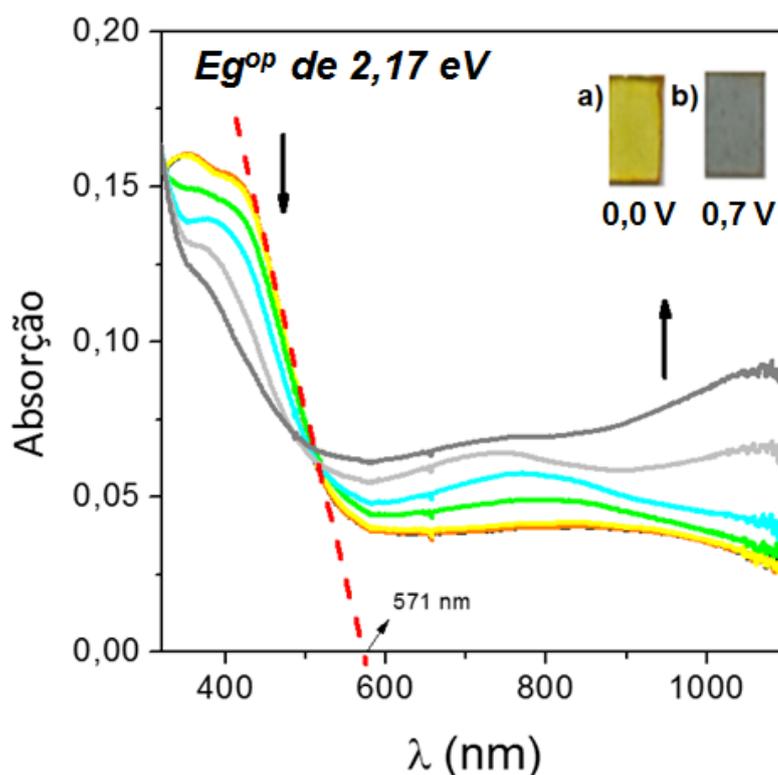
Figura 35 - Voltamograma cíclico do filme de PDGTE em ITO depositado por *casting*. Em por $0,1\text{mol L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, com $v = 0,02$ V s^{-1} .



Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2013.

O comportamento dos filmes de PDGTE durante o processo de dopagem e desdopagem foi acompanhado por espectroscopia na região do UV-vis-NIR em uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em CH_3CN . As mudanças no espectro de absorção dos filmes foram registrados em função do potencial aplicado para o eletrodo durante as voltametrias cíclicas, em sua forma reduzida previamente com hidrazina (WAGNER et al., 2010), e foram apresentados na Figura 36.

Figura 36 - Caracterização espectroeletróquímica do filme de PDGTE reduzido. Em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Os espectros de absorção foram obtidos em função do potencial aplicado ($0,0 \leq E \leq 0,7 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$).



Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2013.

O espectro de absorção do filme no estado neutro ($E = 0,0 \text{ V}$) exibe uma banda larga com um máximo em 355 nm , que corresponde a região do UV, e uma pequena banda a 412 nm , que indica uma E_g^{op} de $2,17 \text{ eV}$, que foi calculada a partir da transição $\pi-\pi^*$, $\lambda_{onset} = 571 \text{ nm}$.

Com o aumento do potencial de oxidação, a intensidade do pico de absorção em 412 nm decresce, enquanto, foi possível observar um aumento na absorção

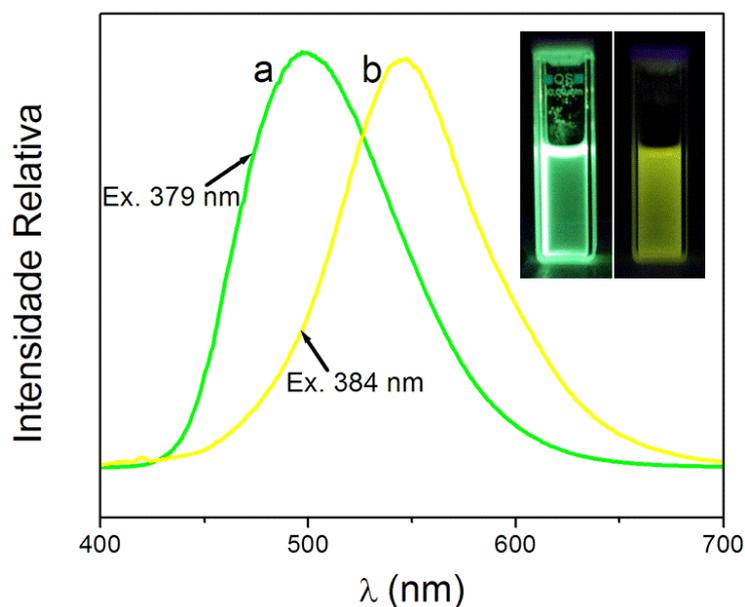
acima de 760 nm, que corresponde à formação do estado polarônico. Para níveis de oxidação mais elevados, uma nova banda larga na região do infravermelho próximo, acima de 1000 nm, apareceu, o qual foi associado à formação bandas bipolarônicas, como consequência do estado altamente condutor dos filmes poliméricos (SATO et al., 1986; CHUNG et al., 1984).

Comparando o valor da E_g^{op} com o da E_g^{ec} obtidos para o filme de PDGTE, analogamente ao encontrado para o filme de PDGP, foi observado uma diferença nos valores resultantes, que de acordo com Ma e colaboradores (2008), deve-se as condições experimentais, bem como, aos íons livres que são formados nos experimentos eletroquímicos, a partir da qual a E_g^{ec} é calculada, enquanto a E_g^{op} é determinado a partir do espectro de absorção do filme no estado neutro (MA et al., 2008).

4.9 Propriedades fluorescentes do DGTE e PDGTE

As propriedades fluorescentes do DGTE e PDGTE foram reportados em trabalhos anteriores pelo grupo (ALMEIDA, 2012), em que, foram obtidos os espectros de fluorescência a partir da solução do monômero e do polímero em CH_2Cl_2 com emissão de bandas a 499 nm e 547 nm, que corresponde ao verde e ao amarelo, respectivamente, Figura 37. Comparado ao monômero, foi observado um largo deslocamento batocrômico do comprimento de onda da emissão do PDGTE, para o vermelho, possivelmente devido à alta conjugação da cadeia de politiofeno. As fotoluminescências do DGTE e PDGTE solúveis foram obtidos quando expostos à luz UV no comprimento de onda de 366 nm.

Figura 37 - Espectro de emissão do (a) DGTE e (b) PDGTE em CH_2Cl_2 e suas fotoluminescências quando exposto a luz UV em 366 nm.

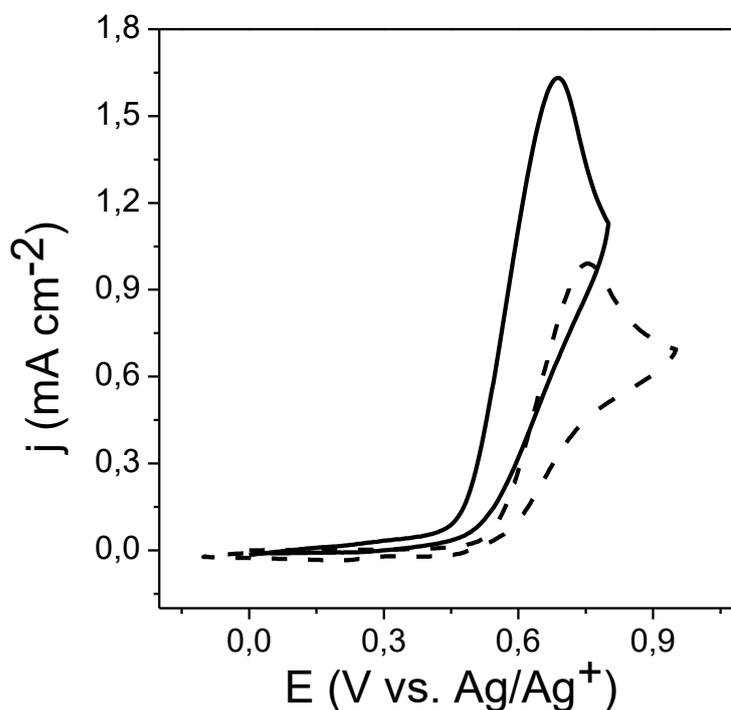


Fonte: Autora desta tese, 2016; Adaptado de ALMEIDA et al., 2013.

4.10 Eletrodeposição do filme do MRPy sobre ITO

As tentativas iniciais para polimerizar eletroquimicamente o MRPy sobre a superfície do ITO empregando uma solução eletrolítica constituída por $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, aos quais, foram realizadas uma série de voltamogramas cíclicos variando gradualmente o potencial de $-0,1 \leq E_\lambda \leq 1,0 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$, com aumento progressivo de 0,1 V para cada intervalo de potencial, mostraram uma onda irreversível a 0,67 V, sem a formação de filmes eletroativos depositados sobre o ITO, nem mesmo, o *loop* de nucleação (HEINZE et al. 2007) nessas condições investigadas. Baseados nos estudos realizados para os DGP, DGTE e derivados de dansila, que apresentam aminas terciárias (SILVA, et al., 2011). A onda irreversível (Figura 35, linha contínua) foi atribuída a oxidação da amina terciária presente na estrutura do MRPy, uma vez que, o voltamograma cíclico do corante *Methyl red* no mesmo eletrólito revelou um comportamento similar (Figura 38, linha tracejada).

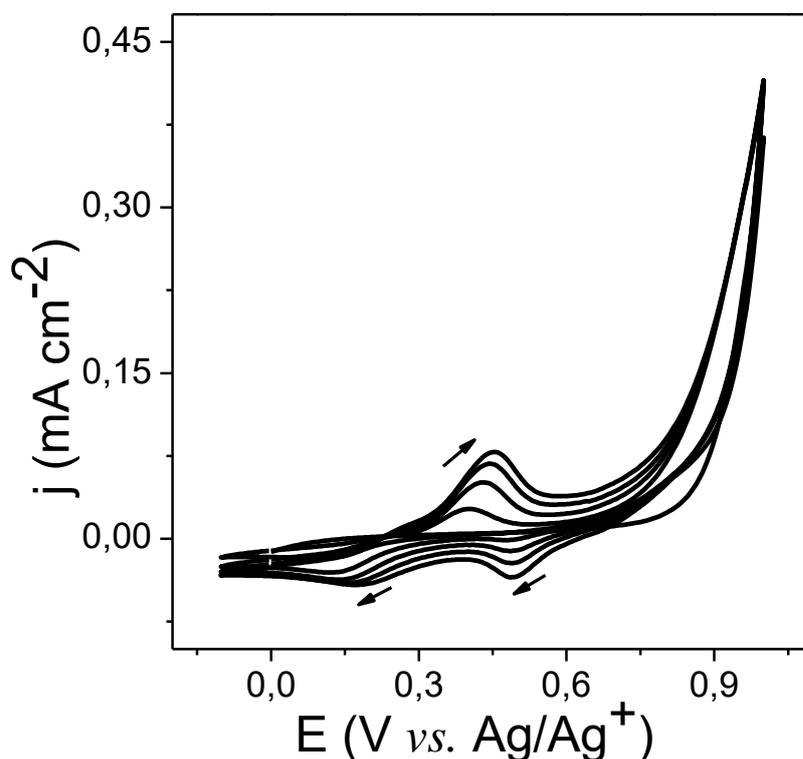
Figura 38 – Voltamogramas cíclicos em ITO obtidos durante as tentativas de eletropolimerização do MRPy. Em 0,1 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN para o MTPy (—) e para *Methyl red* (---), $\nu = 0,02$ Vs⁻¹.



Fonte: Autora desta tese, 2016.

Quando foi adicionado 20% de BFEE ao sistema eletrolítico (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN, a oxidação do MRPy iniciou em torno de 0,84 V (Figura 39), que foi acompanhada por sua polimerização, confirmada pelo aumento da densidade de corrente na região do par redox a 0,0 - 0,60 V, indicando um aumento da espessura do filme de PMRPy depositado sobre o eletrodo. A utilização desse sistema eletrolítico permitiu a obtenção de diferentes espessuras de filmes variando o número de ciclos voltamétricos com Q_{dep} de 10 a 60 mC cm⁻².

Figura 39 - Voltamogramas cíclicos do filme de PMRPy. Em 0,1 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN com 20% de BFEE (por volume), v = 0,02 V s⁻¹.

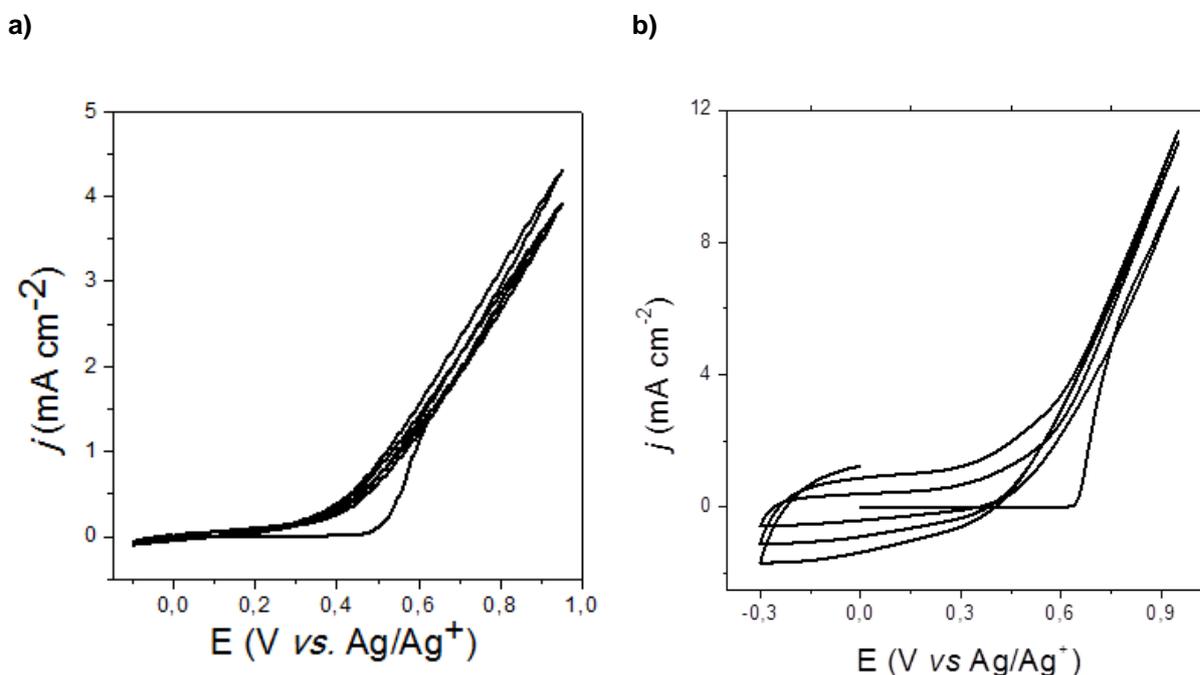


Fonte: Autora desta tese, 2016.

Em presença de BFEE, as ondas irreversíveis a 0,67 V que foram atribuídas à oxidação da amina terciária foram suprimidas (Figura 39). Conforme comportamento análogo ao DGP, o BFEE e os elétrons não ligantes do nitrogênio da amina terciária do *Methyl red* formam um aduto ácido/base de Lewis, permitindo, assim, a ativação seletiva do anel do pirrol para a polimerização (SHEN et al., 2005).

Os voltamogramas cíclicos registrados durante a deposição do polipirrol (PPy) usando o *Methyl red* como dopante (Figura 40a) mostraram um comportamento similar aos voltamogramas cíclicos adquiridos durante a deposição do PPy (Figura 40b) em solução aquosa de LiClO₄, implicando que nesse caso, o pirrol é preferencialmente oxidado, em relação a amina terciária do *Methyl red*.

Figura 40 - Voltamogramas cíclicos do filme de PPy dopado com *Methyl red* em 5,0 mmol L⁻¹ de *Methyl red* e 0,05 mol L⁻¹ de pirrol, $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$ com $Q_{\text{dep}} = 155,9 \text{ mC cm}^{-2}$ (a) e PPy em 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ e 0,05 mol L⁻¹ de pirrol, $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$ com $Q_{\text{dep}} = 178,94 \text{ mC cm}^{-2}$ (b).



Fonte: Autora desta tese, 2016.

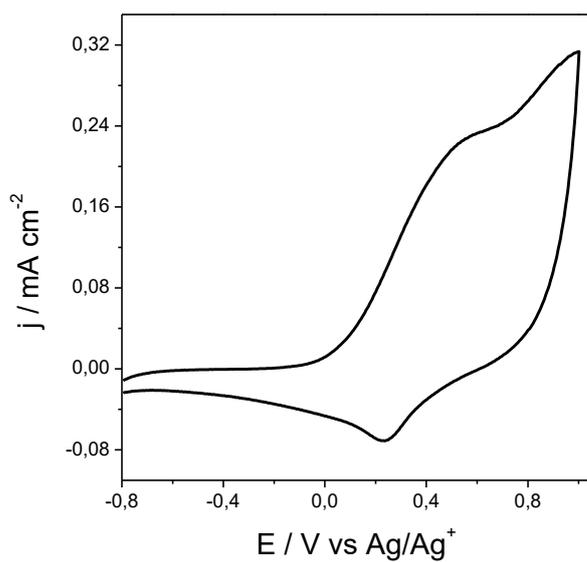
4.11 Caracterização espectroeletroquímica do PMRPy e do polipirrol dopado com *Methyl red*

O voltamograma cíclico do filme de PMRPy, previamente reduzido com NaOH por 30 minutos, mostrou um par redox com E_{pa} em 0,53 V e um E_{pc} em 0,25 V *vs.* Ag/Ag⁺, que são atribuídos a dopagem do tipo *p* do polímero (Figura 41). Por outro lado, o voltamograma cíclico do filme de PPy dopado com *Methyl red* (Figura 42) mostrou um comportamento capacitivo e um par redox na região catódica, assim como o filme de PPy (Figura 43). Além disso, foi possível observar que o par redox para o filme do PPy sofreu um deslocamento para uma região mais catódica no sistema constituído por PPy dopado com *Methyl red* (Tabela 4). Nesse caso, as espécies dotadas de cargas vêm dos próprios corantes presentes no filme de PPy e atuam como contra-íons, estabilizando a cadeia polimérica carregada. Essa função dos corantes como estabilizadores dos filmes carregados de PPy, na redução dos

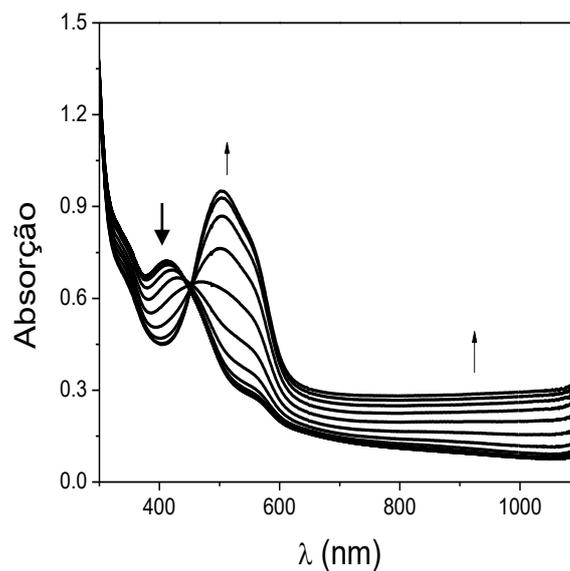
potenciais de oxidação e redução, foram discutidas no trabalho desenvolvido por Ferreira e colaboradores (2011) (HEINZE et al., 2010)

Figura 41 – Caracterização espectroeletródica do filme de PMRPy em ITO. Em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ mostrando a absorção (b) em função do potencial aplicado ($-0,8 \leq E \leq 1,0 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$) (a).

a)

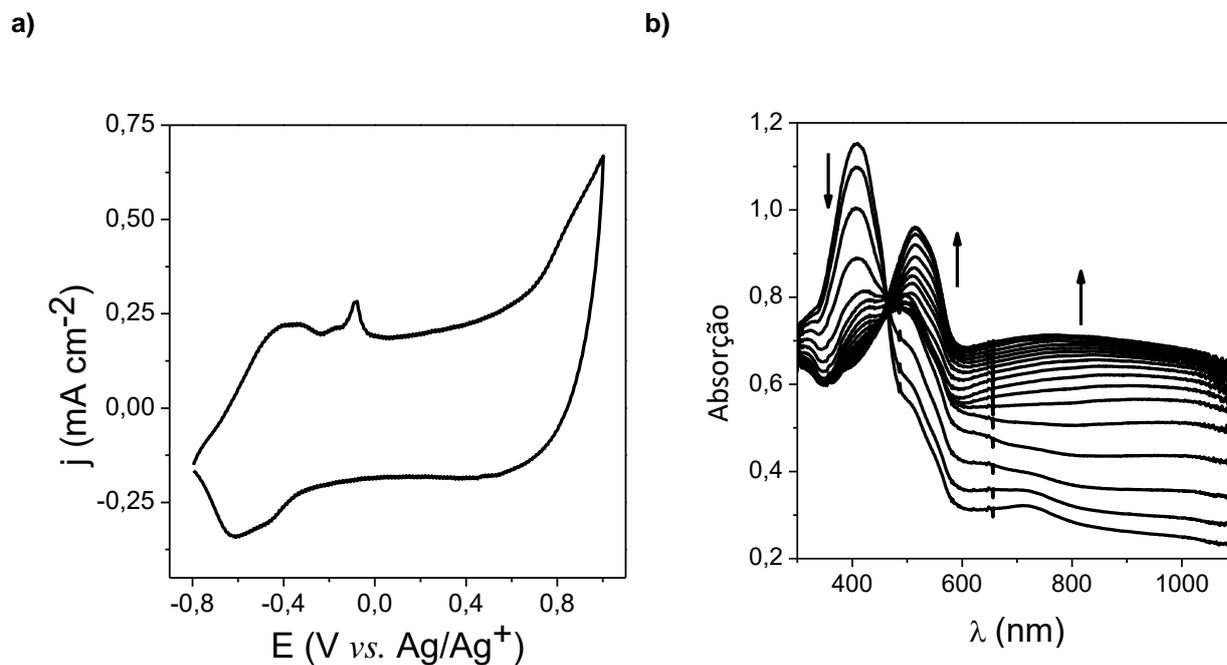


b)



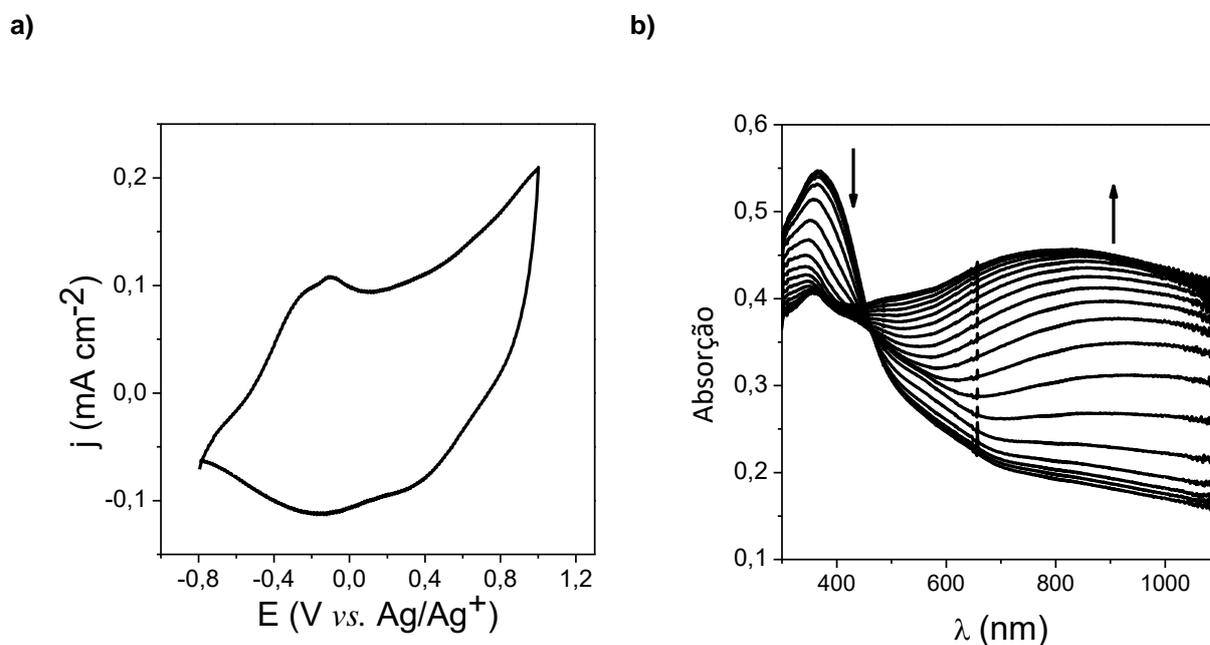
Fonte: Autora desta tese, 2016.

Figura 42 – Caracterização espectroeletróquímica do filme de PPy dopado com *Methyl red* em ITO. Em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ mostrando a absorção (b) em função do potencial aplicado ($-0,8 \leq E \leq 1,0 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$) (a).



Fonte: Autora desta tese, 2016.

Figura 43 – Caracterização espectroeletróquímica do filme de PPy em ITO. Em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ mostrando a absorção (b) em função do potencial aplicado ($-0,8 \leq E \leq 1,0 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$) (a).



Fonte: Autora desta tese, 2016.

As mudanças nos espectros de absorções dos filmes de PMRPy, PPy dopado com *Methyl red*, PPy foram obtidos em função do potencial aplicado ao eletrodo durante a voltametria cíclica, Figuras 41, 42 e 43. O espectro de absorção do filme de PMRPy no estado reduzido exibiu uma banda com $\lambda_{\text{máx}}$ em 413 nm, enquanto os espectros de absorção dos filmes de PPy e PPy dopado com *Methyl red* apresentaram bandas com $\lambda_{\text{máx}}$ em 370 nm e 410 nm, respectivamente. A E_{g}^{op} foi calculada a partir da transição $\pi - \pi^*$ dos espectros de absorção de cada filme polimérico no estado neutro e foram mostrados na Tabela 6.

O espectro de absorção do filme de PMRPy mostrou que o aumento no potencial aplicado ocorre, também, um aumento da intensidade do pico a 513 nm, bem como, uma banda larga acima de 700 nm e na região do infravermelho próximo, devido a formação de bipólarons (SANTOS et al., 2007), enquanto os espectros de absorção dos filmes de PPy e PPy dopado com *Methyl red* mostraram uma diminuição na intensidade do pico a 410 nm e 370 nm, respectivamente. Além da formação de uma nova banda com $\lambda_{\text{máx}}$ em 515 nm para o filme dopado com

Methyl red, bem como, uma banda larga na região do infravermelho próximo para o dois filmes.

Tabela 6 – Potencial de pico anódico (Epa), potencial de pico catódico (Epc), $\lambda_{\text{máx}}$ nos portenciais: -0,8V, 0,0V e 1,0V, E_g^{op} e as cores para os filmes de PMRPy, PPy/MR e PPy.

	Epa/V	Epc/V	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$			E_g / eV	Cores		
			-0,8 V	0,0 V	1,0 V		-0,8 V	0,0 V	1,0 V
PMRPy	0,53	0,25	412	412	505	1,87			
PPy/MR	-0,36	-0,62	410	495	515	1,83			
PPy	-0,10	-0,15	370	>800	>800	2,53			

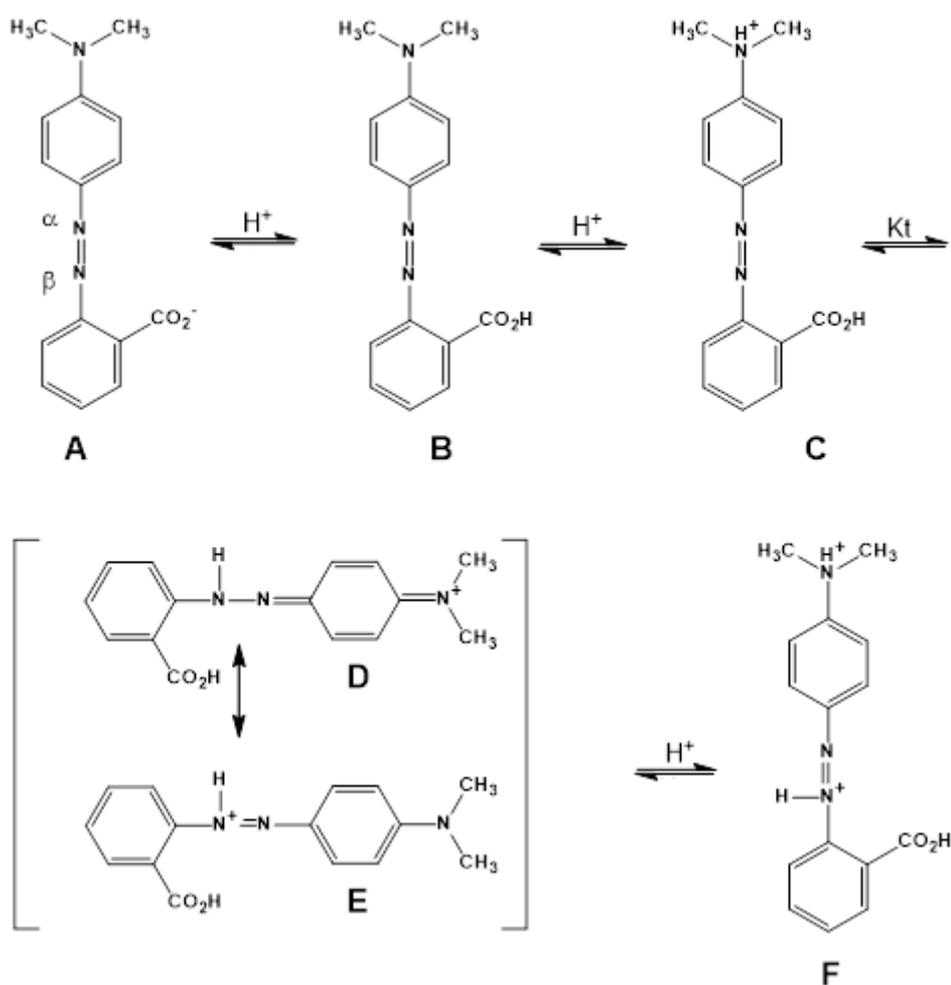
Fonte: Autora desta tese, 2016.

4.12 Influência do pH nas mudanças cromáticas nos filmes de PMRPy

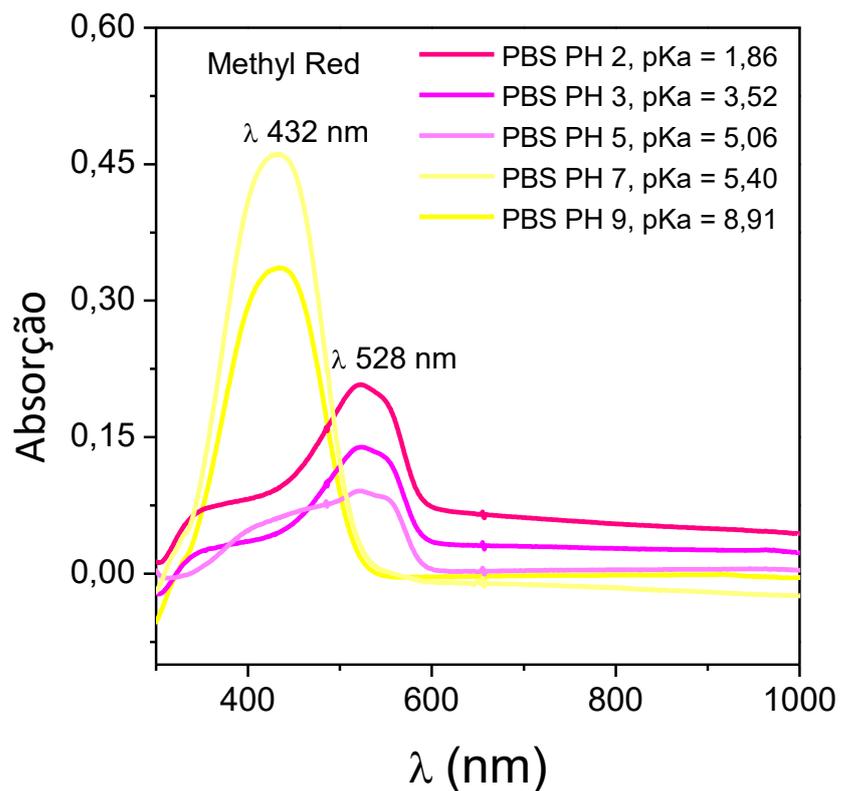
O *Methyl red* é um indicador de pH que apresenta a cor vermelha em meio ácido e laranja para amarela em meio básico. Este indicador possui quatro sítios em sua estrutura com capacidade para protonar de acordo com a acidez na solução aquosa, que são a partir dos grupos: $-\text{COO}^-$, dos nitrogênios $-\alpha$ e $-\beta$ do grupo azo, e do nitrogênio do grupo do dimetil amino, podendo formar estruturas conhecidas como *zwintter* que do alemão significa híbrido por possuir cargas opostas em diferentes átomos da sua estrutura, de acordo com as condições do meio (SHOKROLLAHI et al., 2015). O Esquema 22, mostra o equilíbrio de dissociação para o *Methyl red* em função do pH, no qual a estrutura neutra, chamada de B, é formada a partir de sua forma aniônica, estrutura A, quando o primeiro próton é adicionado ao ânion carboxilato, seguindo para a as formas dipróticas, representadas pelas estruturas C, D e E, nessas três últimas estruturas ocorrem a formação de cátions devido a ligação formada a partir dos pares de elétrons não ligantes dos nitrogênios $-\alpha$ e $-\beta$ do grupo azo (estruturas D e E), causando assim a formação de um sistema de ressonância entre essas estruturas, e pelo par de

elétrons não ligante do grupo dimetil amina (estrutura C), que são acompanhadas pela mudança de coloração do amarelo para o vermelho. Por fim, chegando a forma triprótica que é representada pela estrutura F. De acordo com a literatura, as absorções máximas das formas ácidas e básicas do *Methyl red* são aproximadamente $\lambda_{\text{máx}} = 520 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{máx}} = 425 \text{ nm}$, conforme mostrada na Figura 44 para as absorções obtidas experimentalmente em soluções PBS variando o pH de 2,0 até 9,0, com os pKas encontrados na literatura, respectivamente, de aproximadamente $\lambda_{\text{máx}} = 528 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{máx}} = 432 \text{ nm}$ (TAWARAH e ABU-SHAMEH, 1991; SROUR e MCDONALD, 2008; KHOURI et al., 2013; SHOKROLLAHI et al., 2015).

Esquema 22 – Equilíbrio de dissociação do *Methyl red*.



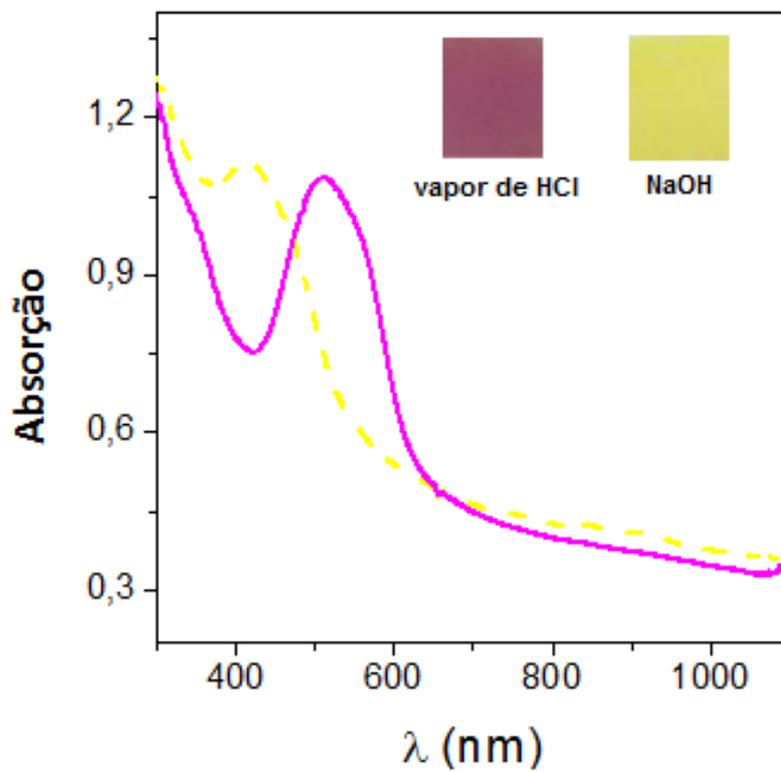
Fonte: Adaptado de TAWARAH e ABU-SHAMEH, 1991; KHOURI et al., 2013.

Figura 44 – Espectros de absorção para o Methyl red em PBS variando o pH 2,0 à 9,0.

Fonte: Autora desta tese, 2016.

Os filmes de PMRPy quando expostos aos vapores de HCl, a sua coloração é rapidamente mudada do amarelo para a cor magenta, que varia reversivelmente, em contato ao meio básico, com absorções máximas características para o *Methyl red*, $\lambda_{\text{máx}} = 510$ nm em vapor de HCl e $\lambda_{\text{máx}} = 415$ nm quando imerso em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, Figura 43. Úteis para aplicações em sensores de pH.

Figura 45 – Espectros de absorção para o filme de PMRPy em Absorbâncias em NaOH (---) e Vapor de HCl (—).



Fonte: Autora desta tese, 2016.

5 CONCLUSÕES

A rota de síntese utilizada na preparação dos monômeros SNS-1-dansilcadaverina e TPHA não forneceu os produtos esperados, provavelmente, devido às condições reacionais, como a alta temperatura necessária para o refluxo do tolueno, cerca de 110°C, ocorrendo a degradação dos reagentes de partidas, ou mesmo, a utilização de um catalisador ácido apropriado para a amina primária utilizada na ciclização do DTBD.

A utilização do ácido de Lewis BFEE no sistema eletrolítico constitui uma estratégia para melhorar o processo de eletrodeposição dos filmes de PDGP e suas propriedades ópticas e eletroquímicas. Estes resultados foram corroborados das energias de HOMO e LUMO envolvidos na interação BEEF-monômeros em cálculos teóricos. Os filmes de PDGP e PDGTE mostraram comportamento eletrocromico, o filme de PDGP variou a coloração do amarelo acinzentado no estado neutro para o cinza esverdeado no estado oxidado, enquanto o filme de PDGTE variou do amarelo no estado neutro, para o azul esverdeado no estado intermediário e cinza azulado no estado oxidado. As medidas de fluorescência mostraram que o filme PDGP é um emissor de luz verde quando solubilizado em CH₂Cl₂ e o PDGTE é um emissor de luz amarelo. Essas características tornam esses materiais candidatos em potencial para a aplicação como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos, tais como displays e dispositivos eletrocromicos.

O monômero de MRPy foi obtido a partir de rotas sintéticas envolvendo três etapas que consistiram principalmente em reações de substituição nucleofílica e de esterificação. Os rendimentos globais foram bons, em torno de 57 %. A polimerização do MRPy a partir de métodos eletroquímicos só foi realizada com sucesso no sistema eletrolítico em presença de BFEE. O filme de PMRPy exibiu comportamento eletrocromico, com variação de coloração do magenta claro para o magenta escuro, enquanto o filme de PPy/MR variou do amarelo para o azul e o magenta, e o filme de PPy, por sua vez, do amarelo para o azul. Além disso, as cores do filme de PMRPy modificam entre o amarelo para o magenta, de acordo com o pH. Essas propriedades tornam os filmes de PMRPy excelentes materiais

para aplicação como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos e sensores de pH.

6 PERSPECTIVAS

Com relação a trabalhos futuros envolvendo os filmes de PMRPy e polipirrol dopado com Methyl red, estão sendo investigados as melhores condições como intervalo de potencial, interação do filme com meio prótico e aprótico para obtenção de melhores resultados quanto a estabilidade quando caracterizados por espectrocronoamperometria, para construção de dispositivos eletrocromicos, bem como, estudos teóricos dos respectivos filmes como suporte para a produção de dispositivo com propriedades mais adequadas a aplicação proposta.

REFERÊNCIAS

- ALDE, R.W. Strain Effects on Amine Basicities. **Chemical Reviews**. v. 89, p. 1215, 1989.
- ALGI, M. P. et al. Design and synthesis of new 4,4'-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene based electrochromic polymers. **Electrochimica Acta**.v. 109, p. 766, 2013.
- AKBULUT, H. et al. Synthesis and Characterization of Polyphenylenes with Polypeptide and Poly(ethylene glycol) Side Chains. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**. v. 53, p. 1785, 2015.
- AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 875, 2003.
- ALMEIDA, A. K. A. **Síntese de Derivados de Polímeros Condutores com Propriedades Fluorescentes e Eletrocromicas**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- _____. et al. Synthesis and characterization of a dansyl-based fluorescent conjugated polymer. **Synthetic Metals**. v. 171, p. 45, 2013.
- _____. et al. Synthesis and spectroscopic characterization of a fluorescent pyrrole derivative containing electron acceptor and donor groups. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 128, p. 812. 2014.
- _____. et al. Conjugated and fluorescent polymer based on dansyl-substituted pyrrole prepared by electrochemical polymerization in acetonitrile containing boron trifluoride diethyl etherate. **Electrochimica Acta**.v. 122, p. 50, 2014.
- ALSALHI, M. S. et al. Recent advances in conjugated polymers for light emitting devices. **International Journal of Molecular Sciences**. v. 12, p. 2036, 2011.
- AMARNATH, V. et al. Intermediates in the Paal-Knorr Synthesis of Pyrroles. **The Journal of Organic Chemistry**. v.56, p. 6924, 1991.
- AMB, C. M. et al. Propylenedioxythiophene (ProDOT)–phenylene copolymers allow a yellow-to-transmissive electrochrome. **Polymer Chemistry**. v. 2, p. 812, 2011.
- ANJANEYULU, Y. et al. Decolourization of industrial effluents—Available methods and emerging technologies: A review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**. V. 4, p. 245, 2005.
- ARSLAN, A. et al. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole). **Materials Chemistry and Physics**. v. 104, p. 410, 2007.

ARTEAGA, G.C.; et al. Nucleation and growth mechanism of electrosynthesized poly(pyrrole) on steel. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 8, p. 4120, 2013.

ASIL, D. et al. Electropolymerization and ion sensitivity of chemiluminescent thienyl systems. **Electrochimica Acta**. v. 54, p. 6740, 2009.

ATVARS, T.D.Z.; MARTELLI, C. **Espectroscopia de Luminescência**. In www.chemkeys.com, 2002.

BARAN, D. et al. Processable Multipurpose Conjugated Polymer for Electrochromic and Photovoltaic Applications. **Chemistry of Materials**. v. 22, p. 2978, 2010.

BEAUJURE, P.M.; REYNOLDS, J.R. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. **Chemical Reviews**. v. 110, p. 268, 2010.

BEDNARD, B. et al. Time-Resolved Fluorescence Study of Chain Dynamics. 1. Poly(methacrylic acid) in Dilute Water Solutions. **Macromolecules**. v. 24, p. 2054, 1991.

BEVERINA, L.; PAGANI, G. A.; SASSI M. Multichromophoric electrochromic polymers: colour tuning of conjugated polymers through the side chain functionalization approach. **Chemical Communications**, v. 50, p. 5413, 2014.

BIAN, L. et al. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. **Progress in Polymer Science**. v. 37, p. 1292, 2012.

BREDAS, J.L.; STREET, G.B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Accounts of Chemical Research**. v. 18, p. 309, 1985.

_____. et al. Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole. **Journal of the American Chemical Society**. v. 105. n. 22, p. 6555, 1983.

BRILLAS, E. et al. Oxidized and reduced poly(2,5-di-(2-thienyl)-pyrrole): solubilities, electrodisolution and molar mass. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 392, p. 55, 1995.

BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v.374, p.539, 1990.

CAMURLU, P.; EREN, E.; ITEKIN, C.G. A solution-processible, n-dopable polypyrrole derivative. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**. v. 50, p. 4847, 2012.

_____. Polypyrrole derivatives for electrochromic applications. **RSC Advances**, v. 4, p. 55832, 2014.

CHEN, W.; XUE, G. Low potential electrochemical syntheses of heteroaromatic conducting polymers in a novel solvent system based on trifluoroborate–ethyl ether. **Progress in Polymer Science**. v. 30, p. 783, 2005.

CIHANER, A.; ALGI, A. Processable rainbow mimic fluorescent polymer and its unprecedented coloration efficiency in electrochromic device. **Electrochimica Acta**. v. 53, p. 2574, 2008.

_____. Processable electrochromic and fluorescent polymers based on *N*-substituted thienylpyrrole. **Electrochimica Acta**. v. 54, p. 665, 2008.

_____. A new conducting polymer bearing 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) subunit: Synthesis and characterization. **Electrochimica Acta**. v. 54, p. 786, 2008.

_____. Electrochemical and optical properties of new soluble dithienylpyrroles based on azo dyes. **Electrochimica Acta**. v. 54, p. 1702, 2009.

COSNIER, S.; KARYAKIN, A. **Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, 2010.

CHRISTIAN, G.D.; PURDY, W.C. The Residual Current in Orthophosphate Medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 3, p. 363. 1962.

CHUNG, T.C. et al. Charge storage in doped poly (thiophene): optical and electrochemical studies. **Physical Review B**. v. 30, p. 702, 1984.

DIAS, J. M. M. **Desenvolvimento de Fases Estacionárias Quirais para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência a partir de Polipirróis e Politiofenos Contendo Centros Estereogênicos**. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

DIAZ, A. F.; GENIES, E. M.; BIDAN, G. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 149, p. 101, 1983.

DE LA BLANCA, E. S. Proton acid doping and conductivity decay of poly *N*-methylpyrrole. **Synthetic Metals**. v. 139, p. 145, 2003.

DER AUWERAER, M.V. et al. Molecular Structure and Temperature-Dependent Radiative Rates in Twisted Intramolecular Charge Transfer and Exciplex Systems. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 95. n. 5, p. 2083, 1991.

DING, J. et al. Synthesis and Characterization of Alternating Copolymers of Fluorene and Oxadiazole. **Macromolecules**. v. 35, p. 3474, 2002.

ERMIS, E.; YIGIT, D.; GULLU, M. Synthesis of poly(*N*-alkyl-3,4-dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]oxazine) derivatives and investigation of their supercapacitive performances for charge storage applications. **Electrochimica Acta**. v. 90, p. 623, 2013.

FERRARIS, J. P.; SKILES, G. D. 'Substitutional alloys" of organic polymeric conductors. **Polymer**.v. 28, p.179, 1987.

_____; HANLON, T. R. Optical, electrical and electrochemical properties of heteroaromatic copolymers. **Polymer**.v. 30, p.1319, 1989.

FERREIRA, J. et al. Structural and electrochromic study of polypyrrole synthesized with azo and anthraquinone dyes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 591, p. 27, 2006.

_____; BROLO, A.G.; GIROTTO, E.M. Probing speciation inside a conducting polymer matrix by in situ spectroelectrochemistry. **Electrochimica Acta**. v. 56, p. 3101, 2011.

FLEMING, I.; **Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions**. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2010.

GANS, B.J.; DUINEVELD, P.C.; SCHUBERT, U.S. Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments. **Advanced Materials**. v. 16, p. 203, 2004.

GILCHRIST, A.; NOBBS, J. **Colorimetry, Theory**. Elsevier Ltd., v. 1, p. 337, 1999.

GIROTTO, E. M.; DE PAOLE, M.A. Polypyrrole Color Modulation and Electrochromic Contrast Enhancement by Doping with a Dye. **Advanced Materials**. v. 10, p. 790, 1998.

GNINGUE-SALL, D. et al. Poly [(1 -methylene-2-methylnaphthalene) -IV-pyrrole] : a new fluorophore-containing electroactive conducting polymer. **Synthetic Metals**. v. 82, p. 119, 1996.

GRABOWSKI, Z. R.; ROTKIEWICZ, K. Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. **Chemical Reviews**. v. 103, n. 10, p. 3899, 2003.

GUO, X. et al. Designing π -conjugated polymers for organic electronics. **Progress in Polymer Science**. v. 38, p. 1832, 2013.

GUNBAS, G.; TOPPARE, L. Electrochromic conjugated polyheterocycles and derivatives—highlights from the last decade towards realization of long lived aspirations. **Chemical Communications**.v. 48, p. 1083, 2012.

GUNES, A. et al. Synthesis and electro-optical properties of new conjugated hybrid polymers based on furan and fluorene units. **Electrochimica Acta**. v. 89, p. 339, 2013.

HANKANSSON, E. et al. The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole. **Synthetic Metals**. v.156, p. 1194, 2006.

HAIDEKKER, M.A. et al. Effects of solvent polarity and solvent viscosity on the fluorescent properties of molecular rotors and related probes. **Bioorganic Chemistry**. v. 33, p. 415, 2005.

HEEGER, A. J. et al. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 105, p. 8475, 2001.

HEINZE, J. et al. On the Origin of the So-Called Nucleation Loop during Electropolymerization of Conducting Polymers. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 111, p. 989, 2007.

ICLI, M. Anodic polymerization of 2,5-di-(2-thienyl)-furan in ethanol. **Electrochimica Acta**. v. 52, p. 8039, 2007.

INGANÄS, O. et al. Proton Modification of Conducting Polypyrrole. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 45, n. 4, p. 421, 1984.

INZELT, G. et al. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. **Electrochimica Acta**. v. 45, p. 2403, 2000.

_____. **Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry**. Leipzig: Springer-Verlag, 2008.

JUST, P. E. et al. Synthesis of 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole N-linked with conjugated bridges. **Tetrahedron**. v. 58, p. 3467, 2002.

KHOURI, S. J. Equilibrium and Structural Study of m-Methyl Red in Aqueous Solutions: Distribution Diagram Construction. **Journal of Solution Chemistry**. v. 42, p. 1844, 2013.

KOBAYASHI, N. Electrochemical Display for Color e-Paper and Dual Mode Display. **Invited Paper**. p. 115, 2013.

KOYUNCU, F.B.; KOYUNCU, S.; OZDEMIR, E. A new multi-electrochromic 2,7 linked polycarbazole derivative: Effect of the nitro subunit. **Organic Electronics**. v. 12, p. 1701, 2011.

KUMAR, D.; SHARMA, R.C. Review Article Advances in Conductive Polymers. **European Polymer Journal**. v. 34, n. 8, p. 1053, 1998.

LAKOWICZ, J.R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3.ed. New York: Springer, 2006.

LI, Y.; DONG, S. Indigo-carmin-modified polypyrrole film electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 348, p. 181, 1993.

LI, Y-H. et al. Solvent effects on the fluorescence of 1-(dimethylamino)-5-naphthalenesulfonic acid and related compounds. **Journal of the American Chemical Society**. v. 97, n. 11, p. 3118, 1975.

LOPES, L. C. **Controle metrológico da cor aplicado à Estamparia digital de materiais têxteis**. 2009. 97 f. Dissertação (Mestrado em Metrologia) - Programa de Pós-Graduação em Metrologia para Qualidade Industrial - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LOVRIEN, R. et al. Protein and hydrogen ion control of photochromism in aminoazobenzene compounds. **Journal of the American Chemical Society**. v. 96, p. 244, 1974.

MA, C.-Q. et al. Solution-Processed Bulk-Heterojunction Solar Cells Based on Monodisperse Dendritic Oligothiophenes. **Advanced Functional Materials**. v. 18, p. 3323, 2008.

MEERHOLZ, K.; HEINZE, J. Electrochemical Solid-State Studies on Oligomeric p-Phenylenes as Model Compounds for Conductive Polymers. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 29, p. 692, 1990.

METIVIER, R. et al. Lead and Mercury Sensing by Calixarene-Based Fluoroionophores Bearing Two or Four Dansyl Fluorophores. **Chemistry a European Journal**. v. 10, p. 4480, 2004

MISRA, A. et al. Electrochemical and optical studies of conjugated polymers for three primary colours. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 44, p. 921, 2005.

MITSCHE, U.; BAUERLE, P. The electroluminescence of organic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 1607, 2000.

MOLEY, J.; GUY, O., CHARLTON, M. Molecular modeling studies on the photochemical stability of azo dyes. **The Journal of Physical Chemistry A**. v.108, p.10542, 2004.

MORANA, M. et al. Organic Field-Effect Devices as Tool to Characterize the Bipolar Transport in Polymer-Fullerene Blends: The Case of P3HT-PCBM. **Advanced Functional Materials**. v. 17, p. 3274, 2007.

MORTIMER, R. J. Organic electrochromic materials. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 2971, 1999.

_____; VARLEY, T.S., Quantification of colour stimuli through the calculation of CIE chromaticity coordinates and luminance data for application to in situ colorimetry studies of electrochromic materials. **Displays**, v. 32, p. 35, 2011.

NEO, W.T. et al. Solution-processable multicolored dithienothiophene-based conjugated polymers for electrochromic applications. **European Polymer Journal**. v. 49, p. 2446, 2013.

NGUYEN, D.N.; YOON, H. Recent Advances in Nanostructured Conducting Polymers: from Synthesis to Practical Applications. **Polymers**. v. 8, p. 118, 2016.

NIE, G. et al. Electrosyntheses and characterizations of a new soluble conducting copolymer of 5-cyanoindole and 3,4-ethylenedioxythiophene. **Electrochimica Acta**. v. 53, p. 8351, 2008.

OLIVEIRA, H. P. M. et al. Dispositivos Poliméricos Eletroluminescentes, **Química Nova**, v. 29, p. 277, 2006.

PARK, S. K. Structural and Conformational Studies of ortho-, meta-, and para-Methyl Red upon Proton Gain and Loss. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. v. 26, n. 8, 2005.

PAROLA, A.J. et al. Synthesis and photophysical properties of dansyl-based polyamine ligands and their Zn(II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**. V. 360, p. 1200, 2007.

PATIL, A.O.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Optical Properties of Conducting Polymers. **Chemical Reviews**, v. 88, No. 1, 1988.

PAVIA, D.L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage. Learning, 2010.

PEI, G.; QIAN, R. Protonation and deprotonation of polypyrrole chain in aqueous solutions. **Synthetic Metals**. v. 45, p. 35, 1991.

QIN, A.; LAM, J. W. Y.; TANG, B. Z. Luminogenic polymers with aggregation-induced emission characteristics. **Progress in Polymer Science**. V. 37, p. 182, 2012.

QUINTANILHA, R. C. et al. Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, v. 37, p. 677, 2014.

REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 3rd.ed. Marburg: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

RIBEIRO, L. M. O. et al. The effect of the conditions of electrodeposition on the capacitive properties of dinitrobenzoyl-derivative polypyrrole films. **Journal of Power Sources**. v. 177, p. 669, 2008.

RIBEIRO, A. S. et al. Synthesis of (R)-(-) and (S)-(+)-3-(1-pyrrolyl)propyl- N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate and derivatives. A suitable chiral polymeric phase precursor. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 10, p. 3735, 1999.

_____. et al. Characterization by atomic force microscopy of electrodeposited films of polypyrrole dinitrobenzoyl-derivative. **Microscopy Microanalysis**. v. 11 (supp 3), p. 146, 2005.

_____; MORTIMER, R. J. Conjugated conducting polymers with electrochromic and fluorescent properties. **Electrochemistry**. v. 13, p. 21, 2015.

RODRIGUES, P.C. et al. Synthesis of a PPV-fluorene derivative: Applications in luminescent devices. **Journal of Applied Polymer Science**. v.132, p. 42579, 2015.

RONCALI, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. **Chemical Reviews**. v. 92, p. 711, 1992.

_____. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems. **Chemical Reviews**. v. 97, p. 173, 1997.

ROTH, S.; CARROL, D.; **One-Dimensional Metals**, 2nd.ed. Darmstadt: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques**. 2.ed. Chichester: John Wiley & Sons Inc, 2007.

SANTOS, M.J.L.; BROLO, A.G.; GIROTTO, E.M. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. **Electrochimica Acta**. v. 52, p. 6141, 2007.

SANTOS – PERÉZ, J. et al. Synthesis, Optical Characterization, and Electrochemical Properties of Isomeric Tetraphenylbenzodifurans Containing Electron Acceptor Groups. **The Journal of Physical Chemistry A**. v. 115, p. 4157, 2011.

SATO, M. et al. Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene). **Synthetic Metals**. v. 14, p. 279, 1986.

SHEN, L. et al. Electrosyntheses of freestanding poly(3-(4-fluorophenyl)thiophene) films in boron trifluoride diethyl etherate. **European Polymer Journal**. v. 41, p. 1738, 2005.

SHIRAISHI, K.; YAMAMOTO, T. New π -conjugated polymers constituted of dialkoxybenzodithiophene units: synthesis and electronic properties. **Synthetic Metals**. v.130, p. 139, 2002.

SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communication**. p. 578, 1977.

SHOKROLLAHI, A. et al. Solution scanometry, a new method for determination of acidity constants of indicators. **Analytical Methods**. v. 7, p. 3551, 2015.

SILVA, A.J. et al. Dansyl-Based Fluorescent Films Prepared by Chemical and Electrochemical Methods: Cyclic Voltammetry, AFM and Spectrofluorimetry Characterization. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 22, No. 9, p. 1808, 2011.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6.ed. São Paulo: Bookman, 2009. v. 53. n. 1, p. 116, 2008.

SROUR, R.K.; MCDONALD, L. M. Determination of the Acidity Constants of Methyl Red and Phenol Red Indicators in Binary Methanol- and Ethanol-Water Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*.

TARKUC, S. et al. Electrochromic properties of poly (1-(phenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole-co-3,4-ethylenedioxy thiophene) and its application in electrochromic devices. **Optical Materials**. v. 30, p. 1489, 2007.

TAVOLI, F.; ALIZADEH, N. In situ UV–vis spectroelectrochemical study of dye doped nanostructure polypyrrole as electrochromic film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 720, p. 128, 2014.

TAWARAH, K.M.; ABU-SHAMEH, H. M. A Spectrophotometric Study of the Acid-Base Equilibria of o-Methyl Red in Aqueous Solutions. **Dyes and Pigments**. v.17, p. 203, 1991.

_____; KHOURI, S.J. An equilibrium study of p-methyl red inclusion complexes with α - and β -cyclodextrins. **Carbohydrate Research**.v. 245, p.165,1993.

TEICHER et al. Inkjet printing of chemically tailored light-emitting polymersPaper Electronics. **European Polymer Journal**. v. 49, p. 2186, 2013.

TEWARI, N. et al. On the ground and excited state dipole moments of dansylamide from solvatochromic shifts of absorption and fluorescence spectra. **Journal of Molecular Liquids**. v.160, p. 150, 2011.

TIRKE, S. et al. A new processable and fluorescent polydithienylpyrrole electrochrome with pyrene appendages. **Electrochimica Acta**. v. 90, p. 295, 2013.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.

WAGNER, K. et al. Indanedione-substituted poly(terthiophene)s: Processable conducting polymers with intramolecular charge transfer interactions. **Macromolecules**. v. 43, p. 3817, 2010.

WALLACE, G.G. et al. **Conductive electroactive polymers : intelligent polymer systems**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.

WALCZAK, R.M.; REYNOLDS, J.R. Poly(3,4-alkylenedioxyppyroles): The PXDOPs as Versatile Yet Underutilized Electroactive and Conducting Polymers. **Advanced Materials**. v.18, p. 1121, 2006.

WALTMAN, R.J.; BRAGON, J. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. **Canadian Journal of Chemistry**. v. 64, p. 76, 1986.

WANG, B. et al. Electrosynthesis and characterization of an electrochromic material from poly(1,4-bis(3-methylthiophen-2-yl)benzene) and its application in electrochromic device. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v.98. p. 161, 2012.

WEATHERS, A. et al. Significant Electronic Thermal Transport in the Conducting Polymer Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Advanced Materials**. v. 27, p. 2101, 2016.

WEN, S. et al. A benzo[1,2-b:4,5- b']dithiophene-based copolymer with deep HOMO level for efficient polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 100, p. 239, 2012.

XEI, Q. et al. EQCM studies on polypyrrole in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 420, p. 219, 1997.

XU, C. et al. Ethylenedioxythiophene derivatized polynaphthalenes as active materials for electrochromic devices. **Electrochimica Acta**. v. 96, p. 82, 2013.

XU, C. X. et al. Electrochemical determination of acetaminophen based on TiO₂-graphene/poly(methyl red) composite film modified electrode. **Journal of Molecular Liquids**.v.165, p. 32, 2012.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 3. ed. Weinheim: John Wiley & Sons, 2003.