



UFAL

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

ANDRESA KATHERINNE ALBUQUERQUE DE ALMEIDA

**SÍNTESE DE DERIVADOS DE POLÍMEROS CONDUTORES COM PROPRIEDADES
FLUORESCENTES E ELETROCRÔMICAS**

Universidade Federal de Alagoas

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



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



ANDRESA KATHERINNE ALBUQUERQUE DE ALMEIDA

**SÍNTESE DE DERIVADOS DE POLÍMEROS CONDUTORES COM
PROPRIEDADES FLUORESCENTES E ELETROCRÔMICAS**

Maceió – AL
2012

ANDRESA KATHERINNE ALBUQUERQUE DE ALMEIDA

**SÍNTESE DE DERIVADOS DE POLÍMEROS CONDUTORES COM
PROPRIEDADES FLUORESCENTES E ELETROCRÔMICAS**

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

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

Maceió - AL
2012

**Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

- A447s Almeida, Andresa Katherinne Albuquerque de.
Síntese de derivados de polímeros condutores com propriedades fluorescentes e eletrocromáticas / Andresa Katherinne Albuquerque de Almeida. – 2012.
90 f. : il., grafs., tabs.
- Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2012.
- Bibliografia: f. 85-90.
1. Derivados de polipirrol. 2. Derivados de politiofeno. 3. Dietil eterato de trifluoreto de boro. 4. Polímeros condutores. 5. Fluorescência.
I. Título.

CDU: 547.7:678.7



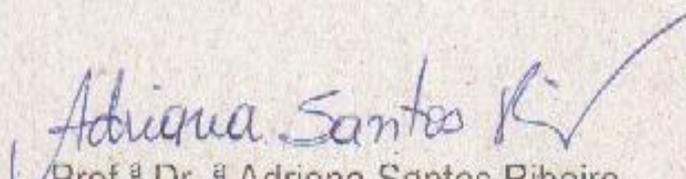
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA

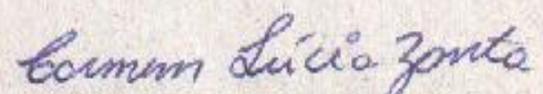


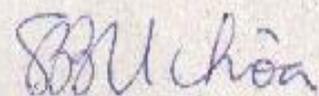
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió Al - Brasil
Fone: (82) 3214-1304, Fax (82) 3214-1364
e-mail: cpqgb@qui.ufal.br

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Andresa Katherinne Albuquerque de Almeida**, intitulada: **"Síntese de Derivados de Polímeros Condutores com propriedades Fluorescentes e Eletrocromáticas"**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 26 de março de 2012, às 09h30min, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


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


Prof.^a Dr.^a Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
PPGQB/IQB/UFAL


Prof.^a Dr.^a Silvia Beatriz Beger Uchôa
PPQGB/CTEC/UFAL

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Ao meu bom Deus, por 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 Juliana, pelo carinho, apoio e por sempre se mostrar prestativo 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, Simone, Carmem e Silvia Uchôa, pela importantíssima contribuição intelectual para a concepção deste trabalho;

Ao professor Nivaldo, pela sua atenção e sugestões para a realização dos trabalhos experimentais relacionado às sínteses orgânicas;

À Ana Júlia, pela sincera amizade construída, pelos conselhos, por ter sido mesmo como uma mãe durante o momento em que mais precisei, sendo um verdadeiro exemplo de maturidade e determinação;

À Anny, vulgo Rosanny, também pela amizade construída, pela sua hospitalidade, contribuindo, desta forma, incomensuravelmente para a realização deste trabalho, um exemplo de pessoa resiliente;

Aos amigos Fred, Wanessa, Gabi, Gleidson, Marina, Daniel e João Paulo pelas trocas de conhecimentos, experiências, ajuda e momentos descontraídos;

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica (Andréia, Camila, Cleylton, Elton, Erivaldo, Fabrícia, Fátima, Francisco, Jadriane, Juliana, Leonardo, Orlando, 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 mestrado;

À Jéssica, Rogério, Diego, Ester, Ronny, Elaine, Jadson, Denilson e Wellington pela ótima hospitalidade na UFPE e, sem dúvida, pela amizade, especialmente ao Rogério, Jéssica e Ester que foram bastante prestativos na ocorrência do acidente;

À Jéssica e ao professor Marcelo Navarro pela importante cooperação no desenvolvimento deste trabalho;

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;

Aos velhos e novos amigos, Thiago Terto, Emanuella Gomes, Eid, Cássia Roberta, Cíntia, Anderson (Prof^a Lúcia Concerva), Nereu, Ângladis, Josi, bem como os familiares, Titia Ivan e família, Vozinha, Tia Carmem, Madrinha Maria, Ariane, Thais (...), que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho;

À CAPES e a CNPq, pela bolsa concedida;

À BRASKEM e ao INCT-IMAMI, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Foram sintetizados dois monômeros inéditos e seus respectivos polímeros. Os monômeros dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP) e dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (DGTE) apresentaram rendimentos em torno de 59 e 25 %, respectivamente. Os polímeros PDGP e PDGTE foram sintetizados a partir de uma rota usual de polimerização envolvendo a oxidação do monômero com FeCl_3 . O PDGP também foi preparado a partir da polimerização eletroquímica em meio de acetonitrila/dietil eterato de trifluoreto de boro (BFEE). Os monômeros e polímeros foram caracterizados através de métodos convencionais de análise de compostos orgânicos, tais como RMN^1H , FTIR e análise elementar. Os monômeros sintetizados apresentaram fluorescência no estado sólido e em solução quando submetidos à irradiação em 366 nm. No estado sólido o DGP emite luz azul e o DGTE emite luz verde e em solução ambos monômeros emitem luz verde. Os polímeros apresentaram fluorescência apenas em solução, com emissão de luz verde ($\lambda = 503$ nm) para o PDGP preparado por síntese química, azul ($\lambda = 480$ nm) para o PDGP obtido via eletropolimerização e amarela ($\lambda = 547$ nm) para o PDGTE. Os filmes preparados através de deposição por *casting* sobre o ITO dos polímeros sintetizados via oxidação com FeCl_3 ou a partir da polimerização eletroquímica apresentaram eletroatividade na região anódica (dopagem tipo *p*) e na região catódica (dopagem tipo *n*). Além disso, os filmes de PDGTE preparados por *casting* apresentaram eletrocromismo, com nítida mudança de coloração entre amarelo e acinzentado nos estados reduzido e oxidado, respectivamente. As características apresentadas pelos monômeros DGP e DGTE e seus respectivos polímeros tornam esses materiais candidatos em potencial para aplicação em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) e dispositivos eletrocromáticos, inclusive pela possibilidade de obtenção de emissão em diferentes regiões do espectro visível.

Palavras-Chave: Derivados de polipirrol. Derivados de politiofeno. Dietil eterato de trifluoreto de boro. Polímeros condutores. Fluorescência.

ABSTRACT

Two new monomers and their respective polymers were synthesized. The monomers 3-(N-pyrrolyl)propyl dansylglycinate (DGP) and 2-(3-thienyl)ethyl dansylglycinate (DGTE) presented yields, between 59-25 %. PDGP and PDGTE polymers were synthesized from an usual polymerization synthetic route involving the monomer oxidation with FeCl₃. The PDGP was also prepared by electrochemical polymerization in acetonitrile/boron trifluoride diethyl etherate (BFEE). The monomers and polymers were characterized by conventional methods of organic compounds analysis, as RMN¹H, FTIR and elemental analysis. The synthesized monomers presented fluorescence in the solid state and in solution when submitted to 366 nm irradiation. In the solid state the DGP emits blue light and DGTE emits green light, and in solution both monomers emit green light. The polymers presented fluorescence just in solution, with green light emission ($\lambda = 503$ nm) to the PDGP prepared by chemical synthesis, blue ($\lambda = 480$ nm) to the PDGP obtained by electropolymerization and yellow ($\lambda = 547$ nm) to the PDGTE. The films prepared by casting deposition onto ITO using the polymers synthesized by oxidation with FeCl₃ or by the electrochemical polymerization presented electroactivity in the anodic region (*p* doping) and in the cathodic region (*n* doping). Furthermore, PDGTE films prepared by casting presented electrochromism, showing perceptible color changing between yellow and greynish at the reduced and oxidized states, respectively. The characters presented by the DGP and DGTE monomers and by their respective polymers render these materials potential candidate to application in organic light emitting diodes (OLEDs) and electrochromic devices, inclusively to the possibility of obtention of emission in different regions of the visible spectrum.

Keywords: Polypyrrole derivatives. Polythiophenes derivatives. Boron trifluoride diethyl etherate. Conducting polymers. Fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura Química de alguns dos mais importantes polímeros intrinsecamente condutores.....	15
Figura 2 – Mecanismo de polimerização química e eletroquímica para heterocíclios de cinco membros.....	16
Figura 3 – Faixa de condutividade dos polímeros condutores em relação a outros materiais.....	18
Figura 4 – Diagrama energético eletrônico para (a) PP Neutro, (b) Pólaron, (c) Bipólaron e (d) PP completamente dopado.....	20
Figura 5 – Estrutura dos politiofenos substituídos.....	22
Figura 6 – Estrutura molecular da dansila, sendo R um grupo funcional.....	23
Figura 7 – Diagrama de nível energético de espécies moleculares.....	29
Figura 8 – Esquema básico de montagem de um OLED.....	35
Figura 9 – Esquema de síntese do 1-(3-Bromopropil)pirrol.....	40
Figura 10 – Esquema de síntese do 1-(3-iodopropil)pirrol.....	40
Figura 11 – Esquema de síntese do Dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila.....	41
Figura 12 – Esquema de síntese do Poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila].	42
Figura 13 – Esquema de síntese do 3-(2-Bromoetil)tiofeno.....	43
Figura 14 – Esquema de síntese do 3-(2-Iodoetil)tiofeno.....	44
Figura 15 – Esquema de síntese do Dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila.....	44
Figura 16 – Esquema de síntese do Poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila].....	45
Figura 17 – Rota de síntese para obtenção do Poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila].....	50
Figura 18 – Rota de síntese para obtenção do Poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila].....	51
Figura 19 – Espectro de RMN ¹ H (CD ₃ OD, 400 MHz) e a atribuição dos sinais apresentados na estrutura para os hidrogênios do DGP.....	55
Figura 20 – Espectro de RMN ¹ H (CD ₃ OD, 400 MHz) e a atribuição dos sinais apresentados na estrutura para os hidrogênios do DGTE.....	58
Figura 21 – Espectro de FTIR do DGP (A) e PDGP (B).....	61
Figura 22 – Espectro de FTIR do DGTE (A) e PDGTE (B).....	64

Figura 23 – Voltamogramas Cíclicos da solução de 10 mmol L ⁻¹ de DGP em CH ₃ CN com 0,1 mol L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄	66
Figura 24 – Voltamogramas Cíclicos registrados durante a deposição dos filmes do Polipirrol.....	68
Figura 25 – Voltamogramas Cíclicos registrados durante a deposição dos filmes do Dansilglicina.....	70
Figura 26 – Voltamogramas Cíclicos registrados durante as tentativas de deposição dos filmes de PDGP.....	71
Figura 27 – Voltamogramas Cíclicos registrados durante a deposição do filme de PDGP.....	72
Figura 28 – Voltamogramas Cíclicos do filme de PDGP depositado eletroquimicamente sobre ITO.....	73
Figura 29 – Voltamograma Cíclico do filme de PDGP depositado sobre ITO por <i>casting</i>	74
Figura 30 – Voltamograma Cíclico do filme de PDGTE depositado sobre ITO por <i>casting</i>	75
Figura 31 – Voltamograma Cíclico do filme de PDGTE depositado sobre ITO por <i>casting</i> e espectros de absorção no UV-vis-NIR.....	77
Figura 32 – Imagens dos monômeros DGTE e DGP, respectivamente, sob irradiação (a) de luz visível e (b) UV em 366 nm.....	78
Figura 33 – Espectro de fluorescência e fotoluminescência sob irradiação da luz UV do DGTE e do PDGTE.....	79
Figura 34 – Espectro de fluorescência e fotoluminescência sob irradiação da luz UV do PDGP.....	80
Figura 35 – Espectro de fluorescência e fotoluminescência sob irradiação da luz UV do filme de PDGP.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise do espectro de RMN ¹ H do dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP).....	54
Tabela 2 – Análise do espectro de RMN ¹ H do dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (DGTE).....	57
Tabela 3 – Análise do espectro de FTIR do dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila. (DGP) e do polidansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila. (PDGP).....	62
Tabela 4 – Análise do espectro de FTIR do dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (DGTE) e do polidansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (PDGTE).....	65
Tabela 5 – Parâmetros do voltamograma cíclico do filme de PDGTE depositado por <i>casting</i>	75
Tabela 6 – Valores de comprimento de onda de máxima absorção, energia de <i>gap</i> e coloração em função da variação de potencial do filme de PDGTE.....	77
Tabela 7 – Comprimento de onda de excitação e de emissão dos monômeros e polímeros em solução.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ArSO ₂	Arilsulfonila
BC	Banda de Condução
BET	3-(2-Bromoetil)tiofeno
BFEE	Diethyl Eterato de Trifluoreto de Boro
BrPP	1-(3-Bromopropil)pirrol
BV	Banda de Valência
CDCl ₃	Clorofórmio Deuterado
CD ₃ OD	Metanol Deuterado
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
DGP	Dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila
DGTE	Dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila
E	Potencial
<i>E</i>	Nível eletrônico energético
ECDs	Sensores e Dispositivos Eletrocromicos
E _g	Enérgia de gap
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
eV	Elétrons Volts
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
Hz	Hertz
IET	3-(2-Iodoetil)tiofeno
IPP	1-(3-Iodopropil)pirrol
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
<i>J</i>	Constante de Acoplamento
<i>j</i>	Densidade de corrente
<i>k_F</i>	Constante de velocidade de primeira ordem para a relaxação por fluorescência
<i>k_{nr}</i>	Constante de velocidade para a relaxação não-radiativa
MIPs	Redes Poliméricas Molecularmente Impressas
mV s ⁻¹	Milivolts por Segundos
NIR	Infra Vermelho Próximo

OFETs	Transistores de Efeito de Campo Orgânicos
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico
OSCs	Células Solares Orgânicas
PDGP	Poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila]
PDGTE	Poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila]
PP	Polipirrol
PPV	Poli(<i>para</i> -fenilenovinileno)
P.S.	Próton Sponge
Q_{dep}	carga de deposição
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
S cm ⁻¹	Siemens por centímetro quadrado
TICT	Transferência de Carga Intermolecular
UV	Ultra Violeta
VC	Voltametria Cíclica
vis	Visível
ΔE	Diferença de potencial de pico anódico e catódico
δ	Deslocamento Químico
λ	Comprimento de onda
v	Velocidade de Varredura
Φ_F	Rendimento Quântico de Fluorescência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: CONSIDERAÇÕES SOBRE POLIPIRROL, POLITIOFENO, DERIVADOS DE DANSILA, POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA, ESCTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA E APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES.....	18
2.1	Considerações Sobre Polipirrol.....	18
2.2	Considerações Sobre Politiofeno.....	21
2.3	Considerações Sobre Derivados de Dansila.....	23
2.4	Considerações Sobre Polimerização Eletroquímica dos Polímeros Condutores.....	24
2.5	Considerações Sobre Caracterização Espectroeletróquímica dos Polímeros Condutores.....	26
2.6	Considerações Sobre Caracterização de Monômeros e Polímeros Condutores por Espectroscopia de Fluorescência.....	27
2.7	Considerações Sobre Aplicações dos Polímeros Condutores.....	31
3	OBJETIVOS.....	38
3.1	Objetivo Geral.....	38
3.2	Objetivos Específicos.....	38
4	EXPERIMENTAL.....	39
4.1	Equipamentos e materiais utilizados.....	39
4.2	Sínteses.....	40
4.2.1	Síntese do 1-(3-Bromopropil)pirrol (BrPP).....	40
4.2.2	Síntese do 1-(3-Iodopropil)pirrol (IPP).....	40
4.2.3	Síntese do Dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP).....	41
4.2.4	Síntese do Poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila] (PDGP).....	42
4.2.5	Síntese do 3-(2-Bromoetil)tiofeno (BET).....	43
4.2.6	Síntese do 3-(2-Iodoetil)tiofeno (IET).....	44
4.2.7	Síntese do Dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (DGTE).....	44
4.2.8	Síntese do Poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila] (PDGTE).....	45

4.3	Eletr deposição dos filmes de PDGP sobre ITO.....	46
4.3.1	Preparações auxiliares.....	46
4.3.1.1	Limpeza dos eletrodos de trabalho.....	46
4.3.1.2	Limpeza dos eletrodos de referência e do contra-eletrodo.....	46
4.3.2	Eletr deposição do PDGP.....	47
4.4	Deposição por <i>casting</i> dos filmes de PDGTE e PDGP obtidos a partir da oxidação com FeCl₃.....	48
4.5	Caracterização dos filmes poliméricos.....	48
4.5.1	Caracterização eletroquímica e espectroeletr química	48
4.5.1.1	PDGP.....	48
4.5.1.2	PDGTE	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1	Sínteses.....	49
5.2	Caracterização dos compostos obtidos.....	51
5.2.1	RMN ¹ H.....	52
5.2.1.1	DGP.....	52
5.2.1.2	DGTE.....	56
5.2.2	FTIR.....	59
5.2.2.1	DGP e PDGP.....	59
5.2.2.2	DGTE e PDGTE.....	63
5.3	Eletr deposição do filme de PDGP sobre ITO.....	66
5.4	Caracterização eletroquímica do PDGP.....	72
5.5	Caracterização eletroquímica do PDGTE depositado por <i>casting</i>....	74
5.6	Caracterização espectroeletr química do PDGTE.....	76
5.7	Caracterização dos monômeros e polímeros por espectroscopia de fluorescência.....	78
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	82
	REFERÊNCIAS.....	85

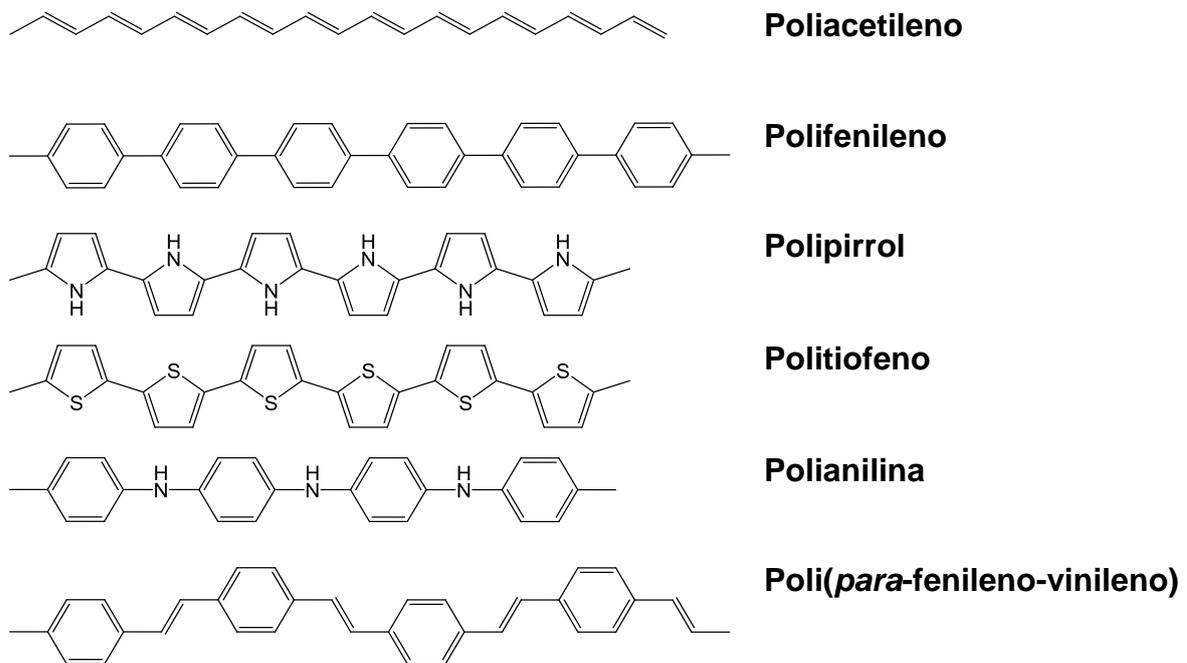
1 INTRODUÇÃO

A descoberta de uma nova classe de materiais, chamada de polímeros condutores, ocorreu em 1977 a partir de observações realizadas durante o processo de preparação do poliacetileno. Nesta ocasião, um aluno do professor Hideki Shirakawa observou que ao aumentar a quantidade de catalisador usado na reação, o produto obtido apresentou condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza que a de materiais semicondutores. Esta descoberta foi tão importante que os pesquisadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, que contribuíram significativamente para o desenvolvimento dos polímeros condutores receberam o Prêmio Nobel de Química em 2000 (INZELT, 2008; RAMOS et al., 2010). Desde então, outros polímeros vêm sendo sintetizados ou aperfeiçoados e continuam a atrair a atenção de muitos cientistas devido ao seu amplo potencial em aplicações tecnológicas (ATILGAN et al., 2010), como exemplo, em células solares, dispositivos eletrocromáticos, *displays* e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) (BEAUJUGE e REYNOLDS, 2010; TOBJÖRK e ÖSTERBACKA, 2011; XU et al., 2011).

A diferença estrutural entre um polímero condutor e um polímero convencional (não condutor) é a presença de cadeias poliméricas com uma sequência de ligações duplas conjugadas. Entre as estruturas poliméricas conjugadas mais estudadas estão 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 (CARROLL e ROTH, 2004).

Os Polímeros Condutores podem ser preparados por meio de rotas sintéticas distintas, incluindo polimerização química e eletroquímica. A polimerização química possibilita a obtenção de grandes quantidades de material, o que é de interesse para aplicações industriais. Nesse caso utilizam-se oxidantes químicos, tais como persulfato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e FeCl_3 , peróxido de hidrogênio e alguns sais de metais de transição (por exemplo; Fe^{3+} , Ce^{4+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} e Mn^{7+}) (WALLACE et al., 2009).

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



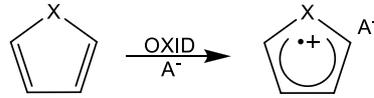
Fonte: CARROLL e ROTH, 2004.

A polimerização eletroquímica é normalmente realizada em uma cela de compartimento duplo ou único constituída por três eletrodos, além de conter o eletrólito, monômero e um solvente apropriado. Além da simplicidade e versatilidade, esta técnica ainda tem como vantagem, a obtenção de filmes poliméricos auto-suportados sobre um substrato condutor (ARSLAN et al., 2007).

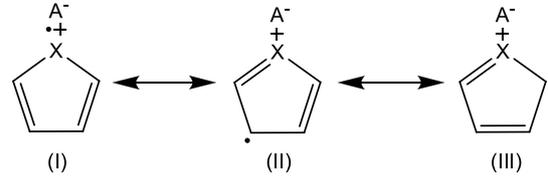
O mecanismo de polimerização de heterociclos de cinco membros procede conforme mecanismo de acoplamento radicalar (Figura 2), em que a primeira etapa reacional deve-se à oxidação do monômero, sendo esta a etapa determinante do processo. Na segunda etapa, ocorre acoplamento entre radicais, ou seja, dimerização radicalar com formação de ligações σ entre os dois átomos de carbono sp^3 nas posições 2,5. A terceira etapa segue com a perda de dois prótons e o restabelecimento da aromaticidade do dímero. A quarta etapa é definida pela propagação da cadeia, em que o radical catiônico do dímero, trímero e oligômeros sofrem subseqüentes oxidações (COSNIER e KARYAKIN, 2010; WALLACE et al., 2009).

Figura 2 – Mecanismo de polimerização química e eletroquímica para heterocícl^{os} de cinco membros.

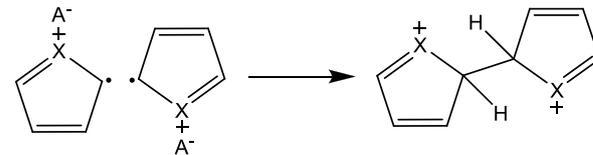
Etapa 1. Oxidação do Monômero



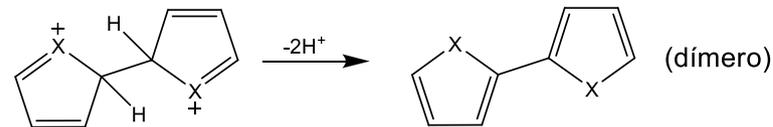
Formas de ressonância:



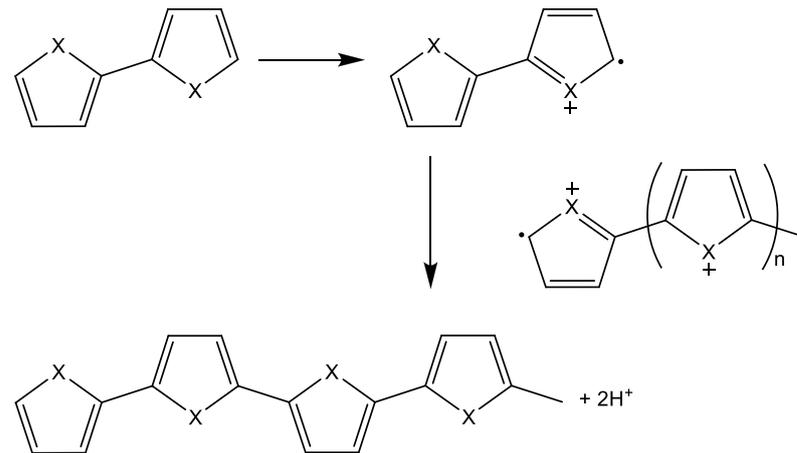
Etapa 2. Acoplamento Radical - Radical



Etapa 3. Desprotonação/Re - Aromatização



Etapa 4. Propagação da cadeia



Fonte: WALLACE, 2009.

Nota: (x) = heteroátomo (tal como S ou N); (A⁻) = contra-íon.

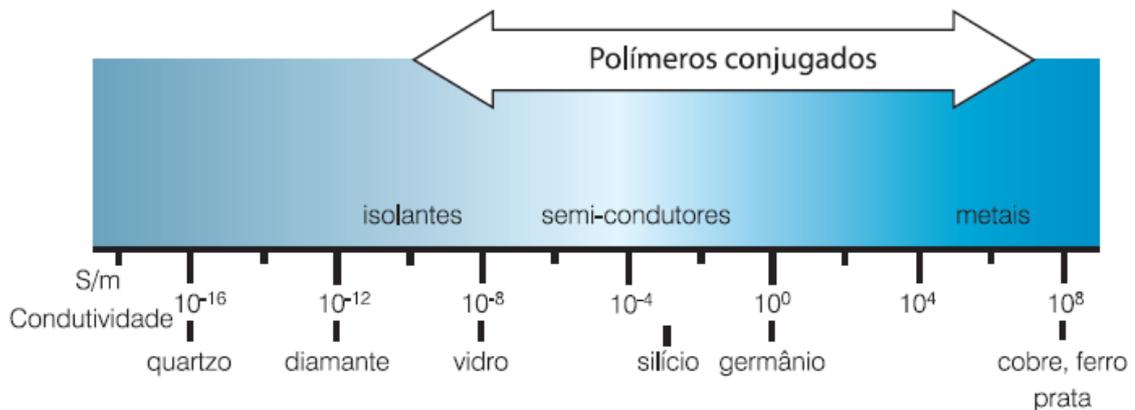
Os polímeros orgânicos conjugados podem assumir tanto as propriedades dos semicondutores quanto as de materiais isolantes. Esta variação entre os estados condutores se deve à inserção de agentes dopantes, ânions ou cátions,

incorporados à estrutura do polímero e são responsáveis tanto pela inserção de elétrons extras na banda de condução (ânions), como pela remoção de elétrons da banda de valência do material (cátions). Assim, o processo de condução através de dopagem é classificado de duas maneiras, a dopagem do tipo p que se deve à oxidação parcial da nuvem eletrônica π da cadeia polimérica, e a dopagem do tipo n que se relaciona à redução parcial da nuvem eletrônica π da cadeia polimérica. Tais processos transformam a estrutura polimérica em um complexo iônico, que consiste em um cátion ou até mesmo em um ânion polimérico deslocalizado no arcabouço poliênico, dependendo do tipo de dopagem, e um contra-íon oriundo do eletrólito para neutralizar a carga formada. A adição controlada de dopantes resulta em mudanças drásticas nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos polímeros condutores. Devido às propriedades semelhantes com os semicondutores inorgânicos cristalinos, a analogia do processo de dopagem, diferencia-se na quantidade de dopante utilizada. Enquanto, os semicondutores apresentam “impurezas” que atuam como dopantes, da ordem de ppm, nos polímeros condutores chegam a ter 50% em massa de dopantes (CARROLL e ROTH, 2004; ARSLAN et al., 2007; COSNIER e KARYAKIN, 2010).

Na maioria dos polímeros condutores, o processo de dopagem ocorre simultaneamente à oxidação da cadeia, através da dopagem do tipo p , neste caso, a remoção inicial de um elétron da cadeia leva a formação de estado eletrônico denominado polaron, ao qual está associada à distorção da cadeia da forma aromática para a forma quinoide que são formas de ressonância com energias diferentes, sendo a forma aromática com conteúdo energético no estado fundamental e a forma quinóidal com maior conteúdo energético. O polaron é definido como um íon radical com spin $\frac{1}{2}$, associado à presença de estados eletrônicos localizados no meio do “gap”. A remoção de um segundo elétron origina o bipolaron, definido como um par de cargas com spin zero, e, associado a uma forte distorção da cadeia, este é termodinamicamente mais estável que dois polarons separados, devido à repulsão coulômbica de cargas confinadas num mesmo sítio. A energia de *gap* entre a banda ocupada pelos elétrons π de mais alta energia (banda de valência) e a banda desocupada de mais baixa energia (banda de condução) determina as propriedades ópticas e condutividades elétricas intrínsecas destes materiais (SKOTHEIM e REYNOLDS, 2007).

A condutividade dos polímeros condutores dependendo da modificação de suas estruturas intrínsecas, como inserção de substituintes e copolimerizações, por exemplo, podem exibir um intervalo de condutividades desde a típica de materiais isolantes, semicondutores, chegando a condutividades comparáveis à de metais, conforme Figura 3 (CARROLL e ROTH, 2004).

Figura 3 – Faixa de condutividade dos polímeros condutores em relação a outros materiais.



Fonte: ROCHA – FILHO, 2000.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: CONSIDERAÇÕES SOBRE POLIPIRROL, POLITIOFENO, DERIVADOS DE DANSILA, POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA, ESCROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA E APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES.

2.1 Considerações Sobre Polipirrol

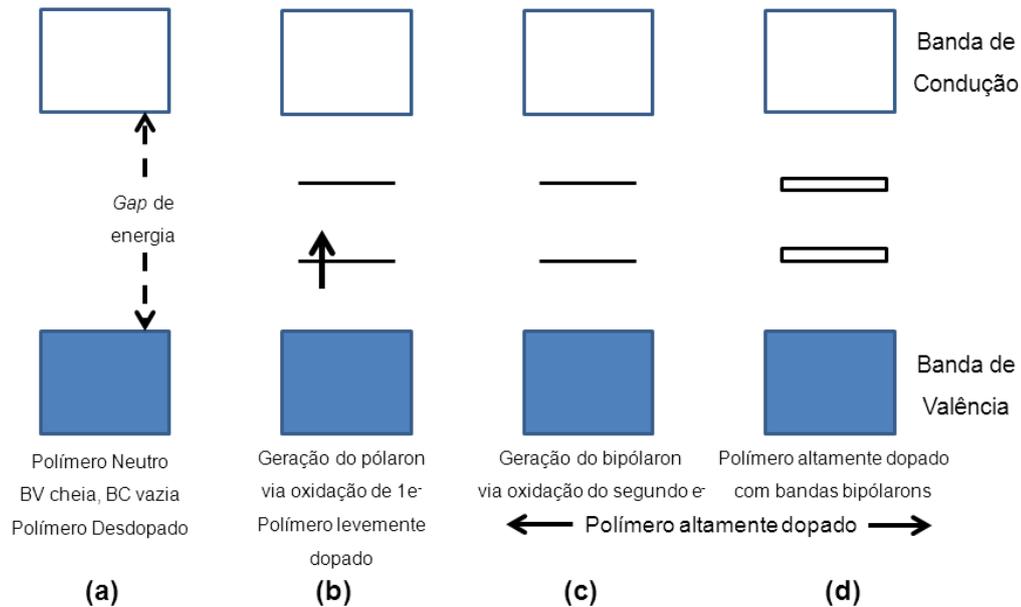
Entre os polímeros condutores, o polipirrol e seus derivados têm atraído grande atenção devido a sua alta condutividade elétrica e estabilidade ao meio no qual é inserido (DIAZ et al., 1979). Atualmente, o polipirrol e seus derivados são considerados materiais chave para muitas aplicações, tais como eletrodos para baterias recarregáveis e supercapacitores, materiais de blindagem eletromagnética, sensores, materiais anticorrosivos, dispositivos eletromecânicos e eletrocromáticos, ou membranas. A estrutura da cadeia principal é um sistema heterocíclico aromático com ligações π conjugadas extendidas com capacidade suficiente para fornecer

estabilidade química, elétrica e condutividade apreciável quando submetida à dopagem (SKOTHEIM e REYNOLDS, 2007).

Na preparação dos monômeros de derivados de pirrol as substituições são preferíveis nas posições 3 e 4, bem como no nitrogênio do anel, o que é necessário para possibilitar a formação de polipirrol com acoplamentos nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono do anel pirrólico, maximizando a conjugação entre as ligações duplas e simples e promover alta condutividade eletrônica. No entanto, é possível verificar um grande número de acoplamentos em outros átomos de carbono do anel, as ligações C-C entre os anéis pirrólicos que não são do tipo ideal, nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono, reduz a mobilidade dos contra-íons devido a formação de defeitos estruturais, como desordenamento das cadeias, diminuindo, desta forma a condutividade elétrica que está diretamente relacionada ao aumento da mobilidade dos contra-íons (SKOTHEIM e REYNOLDS, 2007; WALLACE et al., 2009).

O polipirrol e seus derivados sofrem um processo progressivo de dopagem partindo do estado neutro desdopado até atingir o estado dopado, mais comumente pelo processo de oxidação. A Figura 4 (a) representa o estado neutro, e prevê-se para o polipirrol um band gap (π - π^*) muito alto. O diagrama energético representado pela Figura 4 (b) demonstra a formação do estado polaron, o cátion radical (spin $\frac{1}{2}$) pela remoção de um elétron da cadeia, e o surgimento de dois níveis polarônicos no interior do band gap, devido a um deslocamento energético acima da banda de valência e abaixo da banda de condução, ao qual está associada uma distorção da cadeia, da forma aromática para a quinóide. A Figura 4 (c) exhibe o resultado da remoção de mais um elétron resultando na formação de um bipolaron (spin 0) que é energeticamente preferível, à formação de dois polarons separados, devido a repulsão coulômbica de duas cargas confinadas num mesmo sítio. O esquema representativo do conjunto energético no estado máximo de oxidação, Figura 4 (d), mostra a formação de bandas bipolarônicas responsáveis pela formação do polímero altamente dopado, no qual a remoção de elétrons da banda de valência permitiu a formação de uma vacância positivamente carregada chamada “buraco” conduzindo a corrente elétrica (SOMANI e RADHAKRISHNAN, 2002).

Figura 4 – Diagrama energético eletrônico para (a) PP Neutro, (b) Pólaron, (c) Bipólaron e (d) PP completamente dopado.



Fonte: SOMANI e RADHAKRISHNAN, 2002.

O espectro do polipirrol na região do UV-visível varia com o nível de dopagem, ou seja, é consistente com o aparecimento dos pólarons e suas subsequentes substituições por bipólarons. Geralmente o polipirrol altamente dopado exibe duas bandas características em torno de 1,0 eV atribuído ao estado bipolarônico e 2,6 eV ao estado polarônico (1240 e 475 nm, respectivamente) (WALLACE et al., 2009).

Conforme observado, polímeros e oligômeros de pirrol e seus derivados estão entre os mais amplamente estudados por apresentarem excelente estabilidade térmica, boa condutividade elétrica bem como um processo de síntese relativamente fácil, podendo inclusive ser realizado em meio aquoso ou em solventes orgânicos (DIAZ e KANAZAWA, 1979).

Assim como o polipirrol, outro polímero amplamente investigado é o politiofeno e seus derivados, apresentando diversas metodologias de síntese de derivados com diferentes grupos funcionais resultando na melhora da solubilidade, capacidade de auto-dopagem e baixo *band gap* (SATO e HIROI, 1996; RONCALI, 1997).

2.2 Considerações Sobre Polítiofeno

Os politiofenos e derivados possuem excelente estabilidade térmica e alta condutividade quando no estado dopado. Os mesmos são utilizados em uma variedade de aplicações que incluem transistores, camada injetora de buracos em LEDs poliméricos, condutores elétricos, sensores ambientais e células solares (SKOTHEIM e REYNOLDS, 2007).

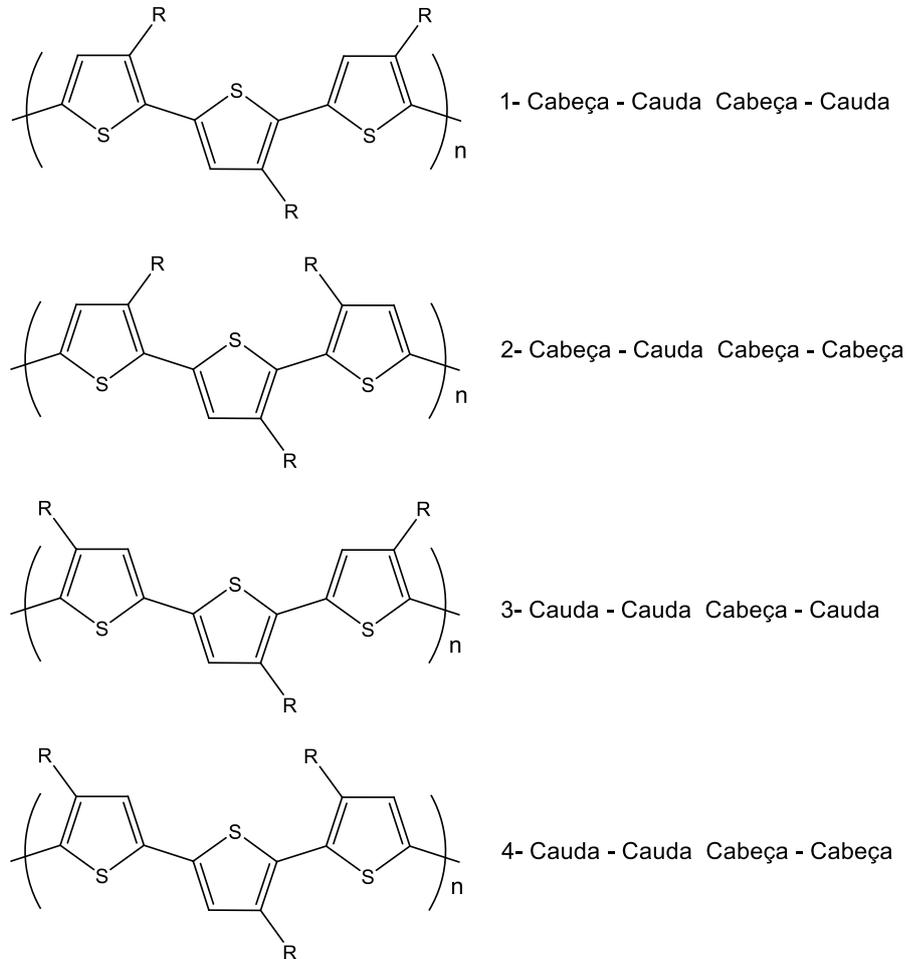
Esta classe importante de polímeros conjugados tem muito em comum com os polipirróis, uma vez que são formados por poli-heterociclos de 5 membros, possuindo o enxofre como heteroátomo. A maior peculiaridade dos politiofenos em relação aos polipirróis é o alto potencial de oxidação empregado para a sua obtenção por via eletroquímica, o que muitas vezes causa a sobreoxidação que impede a polimerização ou mesmo resulta na deterioração das propriedades químicas e físicas do polímero. A introdução de substituintes eletrodoadores nas posições 3- ou 3- e 4- tem auxiliado na redução do potencial necessário para oxidar o monômero de tiofeno. A adição de pequenas quantidades de oligômeros também pode influenciar positivamente o processo de polimerização no aumento do comprimento da conjugação minimizando os defeitos estruturais.

O acoplamento de unidades tiofênicas substituídas por grupos alquilas pode conduzir a quatro possíveis combinações de tríades regioisoméricas dos polímeros resultantes, estando sujeito à ocorrência dos acoplamentos nas posições: 2,5'-cabeça-cauda, 2,2'-cabeça-cabeça ou 5,5'-cauda-cauda (RONCALI, 1997; WALLACE, 2009). Essas estruturas são expostas na Figura 5.

Quando uma mistura desses regioisômeros é formada, o polímero tiofênico substituído resultante é definido como regioirregular implicando diretamente em modificações nas propriedades próprias do material. O acoplamento do tipo cabeça-cabeça origina fortes interações estéricas entre os grupos alquilas, assim como os regioisômeros 2 e 4 provocam fortes torções da cadeia polimérica reduzindo assim, o comprimento da conjugação e a condutividade elétrica do politiofeno modificado. Em contraste, a estrutura que mantém a regiorregularidade com menor interação estérica entre os grupos alquílicos é a estrutura com a sequência cabeça-cauda que

adicionalmente permite menor torção e aumentando, desta forma, a planaridade da cadeia principal (MCCULLOUGH et al., 1993; BARBARELLA et al., 1994).

Figura 5 – Estrutura dos politiofenos substituídos.



Fonte: WALLACE et al., 2009.

O *design* e a síntese de novos polímeros conjugados derivados de pirrol ou de tiofeno permite a obtenção de materiais com características apropriadas para aplicações específicas, além de permitirem a otimização de uma série de propriedades em relação aos polímeros não substituídos.

Uma das propriedades mais atraentes dos polímeros conjugados é justamente a habilidade de alterar as suas propriedades eletrônicas e espectrais em função da modificação da estrutura química, uma vez que o ajuste da energia de *gap* (E_g) desses polímeros permite a variação dos comprimentos de onda de absorção ou de emissão, ou ainda da sua resposta eletroquímica. As propriedades

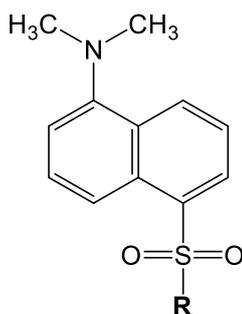
dos polímeros conjugados dependem principalmente da natureza eletrônica do monômero de partida e podem ser ajustadas pela modificação do monômero a partir da introdução de diferentes grupos funcionais à sua estrutura principal, como, por exemplo, a inserção de grupos eletrodadores e/ou eletroretiradores, grupos *n*-dopáveis ou fluorescentes. Por exemplo, a introdução de grupos fluorescentes na estrutura do monômero pode torná-los apropriados para aplicação em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs), células solares orgânicas (OSCs), sensores e dispositivos eletrocromicos (ECDs).

A inserção de grupos dansila na estrutura de pirrol e tiofeno pode levar a obtenção de materiais com características interessantes para aplicação na área de sensores ou ainda em OLEDs. A dansila pertence a uma classe de fluoróforos geralmente utilizados na literatura como marcadores fluorescentes, são derivados de 5-dimetilamino-1-naftaleno-sulfonila, e possui em sua estrutura um grupamento doador de elétrons, a dimetilamina, e um grupamento aceptor de elétrons, o sulfonila (BATRA e SHEA, 2003; SILVA et al., 2011).

2.3 Considerações Sobre Derivados de Dansila

Os derivados de dansila, Figura 6, pertencem ao grupo de materiais fluorescentes arilsulfonila (ArSO_2), apresentam intensa banda de absorção na região do ultravioleta e uma forte fluorescência na região do visível (PAROLA et al., 2007).

Figura 6 – Estrutura molecular da dansila, sendo R um grupo funcional.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Geralmente os derivados de dansila são utilizados na elucidação das propriedades físicas dos polímeros atuando como marcadores fluorescentes em redes poliméricas molecularmente impressas (MIPs) (BATRA e SHEA, 2003) e como biosensores de poliaminas alifáticas anticancerígenas (HEIMBECHER et al., 1998). Também possuem ampla aplicação como sensores eficientes e seletivos de íons metálicos, tal como Cu^{2+} , em solução ou imobilizado em suporte sólido (KOVASYUK e KRÄMER, 2006).

Bartzatt (2001) estudou a técnica de dansilação de grupos funcionais, tais como hidroxilas e ácidos carboxílicos, para aplicação em análises toxicológicas, atuando como marcador biológico.

De acordo com Vögtle e colaboradores (2000) a funcionalização de dendrímeros com um grupo dansila possibilita empregá-los em sistemas relacionados à conversão e estocagem de energia, assim como no monitoramento de interações com íons metálicos.

Quando imobilizados em filmes finos, os derivados de dansila possibilitam ampla atuação no desenvolvimento e preparação de superfícies de materiais funcionalizadas, dos quais as aplicações abrangem desde a óptica não linear a sensores químicos (DING et al., 2007; LI et al., 2008).

Diante dos trabalhos publicados na literatura em relação às mais diversas aplicações do grupo dansila, é possível considerar que a versatilidade das rotas de síntese frente à reatividade dos grupos sulfonilas para obtenção de derivados de dansila permite aliar de forma satisfatória suas propriedades fluorescentes para obtenção de novos polímeros condutores com características adequadas a sua aplicação como camada emissora em OLEDs.

2.4 Considerações Sobre Polimerização Eletroquímica dos Polímeros Condutores

A polimerização eletroquímica é um processo no qual a partir da imposição de um potencial suficientemente positivo, chamado de potencial de polimerização, ou pela passagem de uma corrente anódica através da solução monomérica, tem-se a oxidação do monômero seguida da polimerização, espessura do filme do polímero

correspondente aumenta progressivamente sobre a superfície do eletrodo. Para a maioria dos monômeros representativos de moléculas conjugadas, a eletrooxidação resulta em cadeias poliméricas lineares, com ligações químicas entre as unidades monoméricas vizinhas formadas de modo que a cadeia também corresponda a uma estrutura conjugada (COSNIER e KARYAKIN, 2011).

O polímero pode ser depositado normalmente em qualquer superfície de eletrodo estável a oxidação, acima do potencial de oxidação do monômero, tais como: platina, carbono vítreo, ITO, aço inox. Geralmente, uma velocidade de deposição lenta resulta na formação de filmes mais uniformes (COSNIER e KARYAKIN, 2011).

As técnicas eletroquímicas mais comumente utilizadas tais como cronoamperometria (método potencioestático), cronopotenciometria (método galvanostático) e voltametria cíclica (método potenciodinâmico), proporcionam não só a formação e deposição dos polímeros em forma de filmes sobre a superfície do eletrodo como também possibilitam o estudo das transformações eletroquímicas dos polímeros eletroativos (INZELT, 2008).

Na voltametria cíclica, primeiramente, a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida. É uma técnica de varredura reversa (BARD, 2001) que fornece informações básicas sobre o potencial de oxidação dos monômeros, crescimento do filme e comportamento redox do polímero. As conclusões que podem ser delimitadas a partir dos voltamogramas cíclicos estão relacionadas à velocidade de transferência de carga, processos de transporte de carga, e as interações que ocorrem no interior dos seguimentos poliméricos.

A massa e a espessura do filme tendem a tornar-se proporcionais ao número de ciclos. O primeiro ciclo, geralmente fornece um voltamograma diferente em relação aos ciclos subsequentes, com um aumento rápido da corrente anódica e com o surgimento do chamado “*loop*” de nucleação atribuído ao processo de nucleação necessário para ativação energética fornecida por um sobrepotencial para formação de oligômeros e polímeros subsequentes (HEINZE et al, 2006).

Uma importante vantagem do processo de voltametria cíclica é a possibilidade de traçar a evolução da resposta redox do polímero durante todo processo de deposição, acompanhando desta forma, a deposição camada-por-camada do filme polimérico eletroativo (INZELT, 2008; COSNIER e KARYAKIN, 2010).

2.5 Considerações Sobre Caracterização Espectroeletróquímica dos Polímeros Condutores

Os métodos eletroquímicos podem ser utilizados concomitantemente com técnicas espectroscópicas, tal como UV-vis-NIR, os quais tem se tornado métodos de investigação rotineiros de filmes de polímeros condutores com o objetivo de monitorar mudanças ocorridas no polímero durante os processos de dopagem e desdopagem. Neste caso, os eletrodos opticamente transparentes são normalmente empregados, tais como o ITO ou uma camada muito fina (menos de 100 nm) de ouro ou platina em um substrato de quartzo (INZELT, 2008).

A corrente observada dentro de um determinado intervalo de potencial é proporcional à quantidade de material polimérico depositado.

Um perfil importante da resposta redox da matriz polimérica, observada durante a caracterização espectrovoltamétrica, é a diferença marcante entre o potencial de varredura anódica e catódica, chamado de histerese redox. O menor limite deste intervalo de eletroatividade para a varredura anódica é o potencial de oxidação, abaixo do intervalo de eletroatividade da dopagem do tipo *p*, a intensidade da resposta voltamétrica torna-se muito baixa, comparável ao nível da resposta do substrato eletródico no qual o filme polimérico esta ancorado, o filme neste intervalo é chamado de eletroinativo.

Para polímeros com um potencial de oxidação relativamente alto, como politiofenos ou poliparafenilenos, e alguns de seus derivados, o potencial de varredura a partir da região inativa para a região catódica permite alcançar outra região de eletroatividade, onde o polímero sofre dopagem do tipo *n*, e a matriz polimérica torna-se carregada negativamente (INZELT, 2008).

2.6 Considerações Sobre Caracterização de Monômeros e Polímeros Condutores por Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência e fosforescência consiste na aplicação de um estímulo energético, por absorção de feixe de radiação eletromagnética, que ao interagir com átomos ou moléculas no estado fundamental permite que algumas dessas espécies sofram uma transição para um estado excitado. Com isso, é possível obter informações sobre o material analisado através da medida da radiação eletromagnética emitida quando o excesso energético deste retorna ao estado fundamental na forma de fótons, neste caso fotoluminescência.

A diferença primordial entre a fluorescência e a fosforescência encontra-se no tempo de emissão, pois a fluorescência ocorre muito mais rapidamente que a fosforescência e se completa em cerca de 10^{-5} s (ou menos) depois do momento da excitação, enquanto a emissão por fosforescência pode se estender por minutos ou mesmo por horas depois do final da radiação e esse período de emissão está relacionado aos estados de *spin* eletrônicos.

No estado fundamental, as moléculas permanecem com seus *spins* de elétrons emparelhados passando a ser denominado de singleto. Quando um elétron de um par de elétrons é excitado em uma molécula para um nível de energia mais alto, um estado singleto ou tripleto pode ser produzido.

No estado singleto, o *spin* do elétron promovido continua oposto em relação ao elétron que permaneceu no estado fundamental, assim a transição do estado excitado singleto para o estado fundamental singleto é altamente provável com tempo de vida do estado excitado muito curto, denominado de fluorescência. No estado tripleto, os *spins* dos dois elétrons quando são desemparelhados tornam-se paralelos e a transição do estado tripleto excitado para o estado fundamental corresponde à fosforescência. Neste caso a alteração do estado eletrônico é o fator determinante para a apresentação do tempo de vida mais longo e conseqüentemente menos provável, sendo esta uma grande limitação para abrangência referente a aplicações tecnológicas (SKOOG et al., 2008).

Existem diversos mecanismos pelos quais uma molécula excitada pode perder seu excesso de energia e relaxar para o estado fundamental por fluorescência molecular. Dois dos mais importantes desses mecanismos são, a relaxação não-radiativa e a emissão fluorescente.

Os dois métodos de relaxação são melhor ilustrados pelo diagrama parcial de níveis de energia para uma espécie molecular hipotética, em que três níveis eletrônicos de energia são mostrados, E_0 como estado fundamental e E_1 e E_2 como estados excitados, cada um dos estados eletrônicos é apresentado com quatro níveis vibracionais excitados. A irradiação dessa espécie com a radiação de banda de λ_1 a λ_5 (Figura 7 (a)) resulta na população momentânea dos cinco níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado, E_1 . Analogamente, quando as moléculas são irradiadas com uma banda de radiação mais energética constituída por comprimentos de onda mais curtos de λ_1' e λ_5' , os cinco níveis vibracionais de maior energia eletrônica E_2 tornam-se momentaneamente populados, atingindo tais níveis de excitação, os processos de relaxação contribuem para a perda do excesso de energia da molécula.

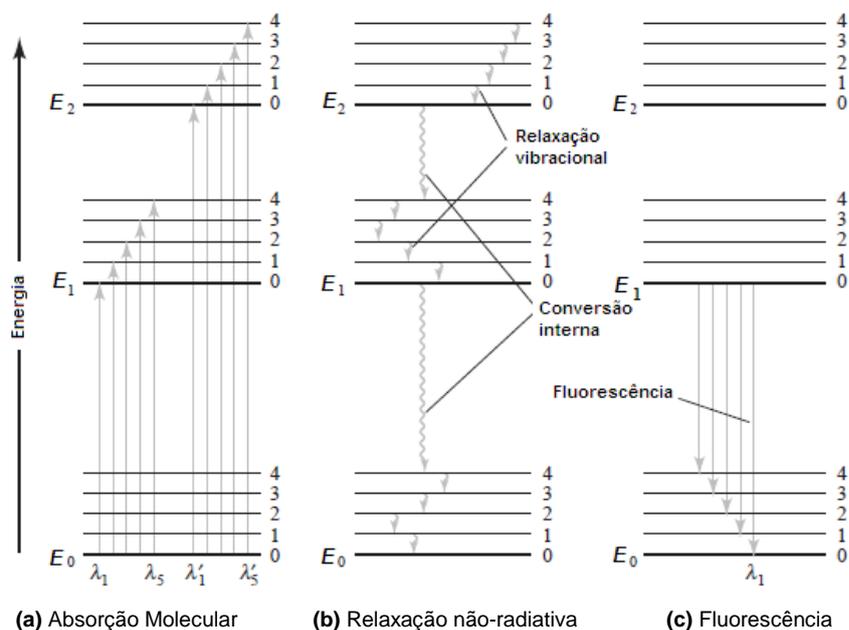
Dois tipos de relaxação não-radiativa são apresentados na Figura 7 (b): a desativação vibracional ou relaxação e a conversão interna. O mecanismo por desativação vibracional é indicada por setas onduladas curtas entre os níveis vibracionais, e ocorre durante as colisões entre as moléculas excitadas e as moléculas do solvente em uma série de etapas, o ganho em energia vibracional do solvente reflete-se em ligeiro aumento de temperatura do meio, este tipo de relaxação não-radiativa é um processo de desativação bastante eficiente com tempo de vida do estado excitado em torno de 10^{-15} s.

O segundo tipo de mecanismo de relaxação não-radiativa é a conversão interna, ocorre entre o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado e o nível vibracional superior de outro estado eletrônico, são indicados pelas setas onduladas mais longas na Figura 7 (b). É um processo menos eficiente que a desativação vibracional, de forma que o tempo médio de vida de um estado eletrônico excitado encontra-se em torno de 10^{-9} e 10^{-6} s, o efeito líquido resultante é novamente o aumento da temperatura do meio.

O mecanismo por emissão fluorescente, desejável, requer características estruturais de moléculas que diminuam a velocidade dos processos de relaxação não-radiativos e aumentem a velocidade da relaxação por fluorescência. Devido a tais características, são poucas as moléculas que fluorescem, pois muitas sofrem relaxação não-radiativa a uma velocidade significativamente maior que a velocidade de relaxação radiativa e não ocorrendo, desta forma, a fluorescência. As bandas de radiação são produzidas quando moléculas relaxam a partir de uma única banda do estado vibracional de mais baixa energia do estado excitado (E_1) para muitos níveis vibracionais do estado E_0 (Figura 7 (c)) (SKOOG et al., 2008).

A transição de E_1 para o estado vibracional mais baixo do estado fundamental (λ_1) apresenta a maior energia de todas as transições de banda. O resultado é que todas as outras linhas que terminam em níveis vibracionais mais altos do estado fundamental são de menor energia e produzem emissão fluorescente de comprimentos de onda maiores que λ_1 , passando a ser denominado de deslocamento Stokes, pois a radiação fluorescente ocorre em comprimento de onda maiores que o comprimento de onda empregado para excitar a fluorescência. A magnitude do deslocamento de Stokes para filmes fluorescentes depende da natureza do meio pelo qual o filme é circundado (OLMOS et al., 2006).

Figura 7 – Diagrama de nível energético de espécies moleculares



Os resultados das medidas de fluorescência são frequentemente expressos por meio de um espectro, que se refere a um gráfico da radiação emitida em função do comprimento de onda. Devido ao fato das diferenças energéticas entre os estados excitados vibracionais serem as mesmas para ambos os estados fundamental e excitado, o espectro de excitação e o espectro de fluorescência para um composto geralmente se mostram como imagens aproximadamente especulares (de espelho) um do outro com sobreposição ocorrendo próximo à transição de origem (nível vibracional 0 de E_1 para o nível vibracional 0 de E_0).

Quando os estados excitados e fundamental apresentam geometrias moleculares diferentes ou quando as bandas de fluorescência se originam de partes diferentes da molécula não ocorre o efeito da imagem especular. Neste contexto, no trabalho desenvolvido por Silva e colaboradores (2011) com derivados de dansila como elemento fluoróforo foi possível verificar a ocorrência do fenômeno de transferência de carga intermolecular (TICT) (DINGET al., 2005) devido à existência de uma parte doadora de elétrons, grupo dimetilamina, e outra parte aceptora de elétrons, grupo naftaleno sulfonila, conectada por uma ligação simples na estrutura do fluoróforo. Uma vez excitado, a parte doadora pode ser rotacionada em torno da ligação simples transferindo um elétron para a parte aceptora e modificando a estrutura molecular a partir da conformação planar inicial para uma conformação perpendicular, passando a exibir dois estados excitados, sendo um relacionado ao estado TICT e o outro ao estado de não transferência de carga (estado de não-CT), respectivamente.

A intensidade de fluorescência dos polímeros obtidos pode ser determinada pelo cálculo do rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) que é a razão entre o número de moléculas que fluorescem e número de total de moléculas excitadas (Equação 1). O fluoróforo dansila, exibe uma intensa banda de absorção no UV próximo e uma forte fluorescência na região do visível com alto rendimento quântico de emissão (PAROLA et al., 2007).

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} \quad (1)$$

Em que k_F é a constante de velocidade de primeira ordem para a relaxação por fluorescência e k_{nr} corresponde à constante de velocidade para a relaxação não-radiativa.

Compostos que apresentam em sua estrutura anéis aromáticos, sistemas de anéis fundidos, bem como estruturas de ligações duplas altamente conjugadas, apresentam emissão fluorescente mais intensa. Heterocíclicos mais simples, como os monômeros tiofeno e o pirrol não apresentam fluorescência molecular, mas estruturas monoméricas com anéis fundidos que contêm esses anéis frequentemente fluorescem, assim como o politiofeno, por exemplo, passa a apresentar fluorescência devido ao sistema de alta conjugação (SATAPATHI et al., 2011). A substituição do anel aromático causa um deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção e alterações correspondentes nos sinais de fluorescência, além de afetar a eficiência.

Experimentos mostram que a fluorescência é particularmente favorecida em moléculas rígidas, pois o aumento da rigidez diminui a velocidade da relaxação não-radiativa ao ponto em que a relaxação por fluorescência tenha tempo de ocorrer. A intensificação da fluorescência também resulta da absorção de corantes fluorescentes sobre superfícies sólidas devido ao acréscimo de rigidez incorporada pelo sólido. Estudos prévios do grupo mostraram que filmes de derivados de dansila, quando imobilizados em suportes sólidos (filmes de quitosana) ou ainda quando adsorvidos sobre ITO apresentam alto rendimento quântico de emissão, além de apresentar, no caso do derivado dansilglicina eletrodepositado sobre ITO, fenômeno de transferência de carga intermolecular (TICT) (SILVA et al., 2011).

2.7 Considerações Sobre Aplicações dos Polímeros Condutores

Dentre as diversas aplicações destinadas aos polímeros condutores pode-se destacar a sua utilização como material útil na preparação de baterias e capacitores, sensores, dispositivos eletrocromáticos, células solares e diodos emissores de luz orgânicos.

Baterias e capacitores

A reversibilidade entre os estados isolante e metálico dos polímeros condutores durante o processo de dopagem e desdopagem permite a utilização destes materiais em dispositivos de armazenamento de energia, tais como baterias secundárias e supercapacitores (SKOTHEIM e REYNOLDS, 2007).

A maioria das pesquisas que visam aplicações em baterias recarregáveis tem focado na utilização de polímeros condutores que sofrem processo de dopagem do tipo p como cátodos juntamente com metais ou ligas metálicas como ânodos, tais como Li, Li-Al ou Zn, pois os polímeros do tipo n exibem baixa estabilidade química e pequena capacidade de carga. Os mais empregados são o polipirrol, o politiofeno (SONG e PALMORE, 2006; WANG et al., 2006), a polianilina (REHAN, 2003) e seus derivados.

Sensores

A utilização de polímeros condutores na tecnologia de sensores permite, após modificação do eletrodo, aumentar a sensibilidade, seletividade, suprimir processos interferentes e ser utilizado como matriz para imobilização de enzimas (MALHOTRA et al., 2006). A polianilina, o polipirrol e o politiofeno têm sido usados na determinação de gases apresentando alta sensibilidade em curto intervalo de tempo quando comparado aos óxidos metálicos. Dependendo do tipo de interação entre o gás e o polímero é possível obter respostas relativas à resistência, corrente, absorção e massa. O mecanismo de interação é baseado na habilidade dos grupos eletroretiradores, tais como NO_2 e I_2 e eletrodoadores, tais como NH_3 , do ânálito em alterar o estado de oxidação do polímero causando modificações referentes à coloração e resistência.

Outro campo de aplicação dos polímeros condutores em análise química é a detecção de moléculas e íons em fase líquida. Neste caso, utiliza-se EDTA ou ionóforos ligados covalentemente a derivados de politiofeno e polipirrol para aumentar a sensibilidade na detecção de cátions pequenos, enquanto que para detecção de ânions, são empregados polímeros funcionalizados com grupos

carregados positivamente (RONCALI, 1992; HEITZMANN et al., 2007; ZANGANEH e AMINI, 2007; INZELT, 2008).

Dispositivos Eletrocrômicos

Nos últimos anos as indústrias estão mostrando grande interesse em relação ao desenvolvimento e produção em escala comercial de dispositivos eletrocrômicos, que são dispositivos que variam de coloração (*displays*) ou de transmitância em um determinado comprimento de onda do espectro eletromagnético na região visível ou infravermelho próximo (janelas inteligentes, *smart windows*). Uma das vantagens deste tipo de dispositivo implica na possibilidade de aplicação em janelas eletrocrômicas com absorção de energia na região do infravermelho próximo, que regulam a luminosidade e o calor em ambientes fechados, diminuindo assim o consumo de energia requerida por lâmpadas e aparelhos de ar condicionado.

A tecnologia inerente à construção de dispositivos eletrocrômicos baseados em materiais inorgânicos conta com resultados significativos, enquanto a pesquisa direcionada ao uso de polímeros condutores com o mesmo propósito está crescendo rapidamente. Estes materiais apresentam baixo custo e propriedades eletroquímicas e ópticas mais apropriadas que os óxidos inorgânicos, pois, da mesma forma que os materiais inorgânicos, os polímeros condutores apresentam propriedades eletrocrômicas associadas aos processos redox.

Além disso, a utilização de polímeros condutores como materiais eletrocrômicos permite 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.

Células Solares

A operação de uma célula solar é baseada na habilidade de materiais semicondutores converterem energia luminosa em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. No processo de conversão, a luz incidente que atinge a superfície do semicondutor origina portadores de carga, que são transportados pela estrutura do

dispositivo produzindo corrente elétrica. O efeito fotovoltaico ocorre na junção entre o semicondutor dopado n e o semicondutor dopado p , denominada junção $p-n$.

As células solares podem ser construídas usando diferentes materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos, cada qual com suas próprias vantagens e desvantagens. As células solares orgânicas surgem como uma inovação na área de células fotovoltaicas convencionais, principalmente pela possibilidade de fabricação de células de menor custo, plásticas e flexíveis.

Diodos Emissores de Luz

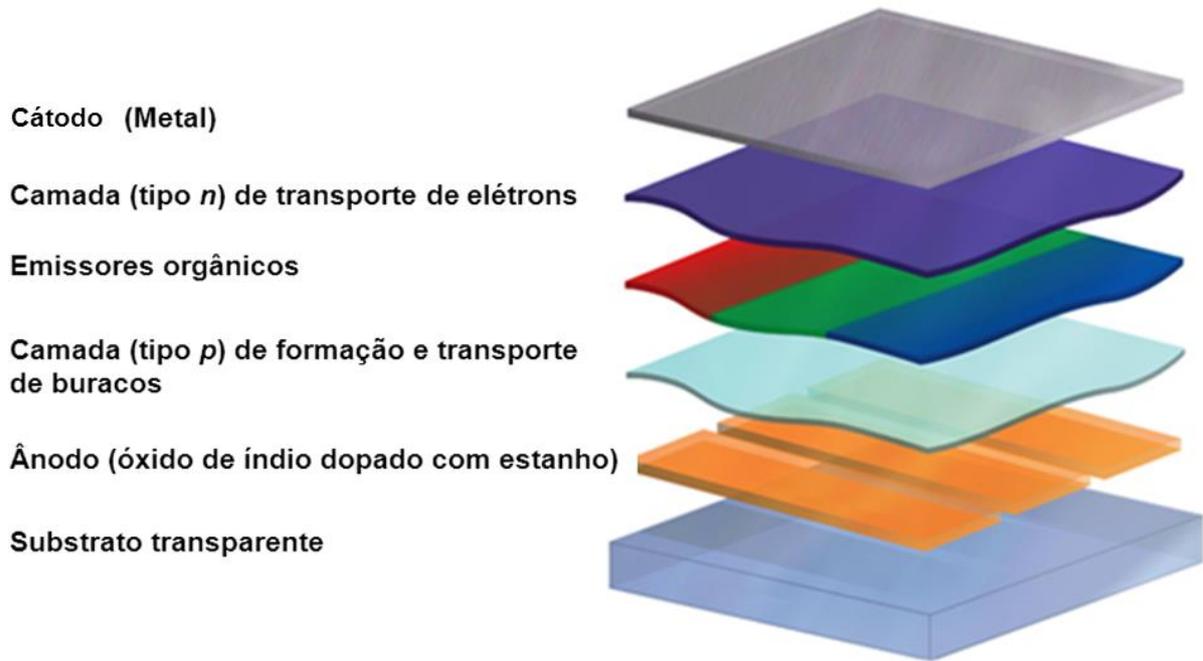
Os diodos emissores de luz (LEDs) são dispositivos que apresentam luminescência variável de acordo com a aplicação de potencial. Inversamente ao modo de operação das células fotovoltaicas, utilizadas para a produção de corrente fotoinduzida, os LEDs são células eletroquímicas que emitem luz a partir da aplicação de um potencial elétrico.

Os dispositivos emissores de luz são uma alternativa aos *displays* de cristal líquido e de tubos de raios catódicos, especialmente para o desenvolvimento de grandes *displays*. Os LEDs são sistemas eletrônicos compostos basicamente por cátodos, ou injetores de elétrons, e ânodos, ou formadores de buracos (*holes*). Assim, o diodo é um semicondutor do tipo p ou do tipo n , que através da combinação do par elétron – buraco gera estados excitados causado pela passagem de corrente elétrica cujo decaimento energético emite luminescência (380-780 nm) correspondendo a 1,5 - 3,2 eV (KALINOWSKI, 2007; GRIMSDALE et al., 2009; XU et al., 2011).

O esquema principal de montagem consiste na deposição de um filme fino polimérico, constituído por poli(etileno dióxitofeno) dopado com ácido poliestirenosulfônico sobre um filme condutor e transparente (por exemplo, ITO), atuando como ânodo retira elétrons formando, assim, buracos no polímero semicondutor. O cátodo é constituído por camadas metálicas depositadas a vácuo (Al, Ca ou Mg) sobre o alumínio, que injeta elétrons no polímero semicondutor. A camada emissora de luz constitui-se de polímeros semicondutores eletroluminescentes, ou seja, um polímero condutor fluorescente com capacidade de

emitir luz visível, ao absorver radiação ultravioleta. Quando os elétrons e buracos se recombinam no seio do polímero, ocorre a emissão de fótons (luz), cuja cor pode variar em função do tipo de polímero semiconductor fluorescente utilizado (INZELT, 2008; LOGOTHETIDIS, 2008; XU et al., 2011) (Figura 8).

Figura 8 – Esquema básico de montagem de um OLED.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Atualmente, os dispositivos emissores de luz são majoritariamente inorgânicos, mas a demanda por dispositivos construídos com materiais orgânicos é crescente, principalmente pelo menor custo de produção e por estes serem materiais ambientalmente corretos. De modo geral os OLEDs são construídos usando um polímero conjugado e uma camada emissora (fluorescente) depositada sobre este polímero (FUJIKI e colaboradores US2010249367-A1 e DOO e DOO, KR2010106090-A). A eletroluminescência em polímeros condutores foi primeiramente estudada em poli(*para*-fenilenovinileno) (PPV), dando início a um crescente número de polímeros altamente estáveis, e capazes de exibir múltiplas cores. A modificação dos polímeros condutores convencionais também pode originar materiais fluorescentes, seja a partir da inserção de grupos fluorescentes na cadeia lateral ou ainda a partir da modificação estrutural da cadeia principal originando polímeros condutores fluorescentes com emissão em diferentes comprimentos de

onda ou ainda que sejam solúveis em uma variedade de solventes orgânicos. (CIHANER e ALGI, 2007; GRIMSDALE et al., 2009; TESSLER et al., 1998).

A possibilidade de se obter polímeros condutores fluorescentes é de grande interesse para sua utilização comercial, tendo em vista que nesse caso uma única camada confere a eletroatividade inerente aos polímeros conjugados e a fluorescência que, na maioria dos casos, só é obtida a partir da deposição de uma camada fluorescente, além da camada condutora.

Uma revisão patentária na área de polímeros conjugados fluorescentes mostrou que há um número muito reduzido de patentes descrevendo a obtenção e aplicação dessa classe de materiais. Toppare e colaboradores (US2010249367-A1) depositaram uma patente na qual descrevem a preparação de polímeros conjugados baseados em benzotriazol com características fluorescentes, eletrocromicas e que podem ser dopados *n* e *p*, além de serem solúveis em solventes orgânicos. Com base nas características observadas, eles propuseram o uso do derivado de benzotriazol na tecnologia de OLEDs e dispositivos eletrocromicos.

O Grupo de Eletroquímica da Universidade Federal de Alagoas, juntamente com colaboradores do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, vem sintetizando e caracterizando uma série de derivados de polipirrol e de politiofeno portando grupamentos dinitroaromáticos (*n*-dopáveis), alquil(metoxifenóxi) ou ácido carboxílico com o objetivo de aplicar tais materiais na construção de dispositivos eletrocromicos ou em capacitores poliméricos.

Recentemente foram preparados pelo grupo filmes fluorescentes baseados na modificação química ou eletroquímica do grupamento dansila e os estudos prévios das suas propriedades eletroquímicas despertaram o interesse na síntese de derivados de polipirrol e de politiofeno portando este grupamento com o propósito de se obter polímeros conjugados fluorescentes úteis para aplicação em OLEDs, células solares e dispositivos eletrocromicos. Este é, portanto, um trabalho pioneiro do grupo, visando a derivatização de pirrol e tiofeno com o grupo fluorescente dansila, sua polimerização química e eletroquímica sobre eletrodos transparentes e a caracterização dos respectivos polímeros obtidos através de técnicas

eletroquímicas e espectroscópicas objetivando a aplicação dos materiais obtidos na tecnologia de preparação de OLEDs.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar derivados de polipirrol e de politiofeno portando um grupamento dansila para obter polímeros conjugados fluorescentes úteis para aplicação em OLEDs, Dispositivos Eletrocromicos e Células Solares.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar monômeros derivados de pirrol e tiofeno funcionalizados com o grupamento dansila.
- Preparar derivados de polímeros condutores a partir dos monômeros sintetizados usando métodos de síntese química e eletroquímica.
- Caracterizar os monômeros e polímeros obtidos por meio de técnicas de análise de compostos orgânicos.
- Verificar as propriedades fluorescentes dos monômeros e polímeros obtidos com a utilização de Espectroscopia de Fluorescência.
- Avaliar a resposta eletroquímica e/ou espectroeletroquímica dos filmes obtidos por meio de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas (UV-vis-NIR).

4 EXPERIMENTAL

4.1 Equipamentos e materiais utilizados

Todos os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos da Aldrich, Vetec e Cinética, todos grau P.A. O solvente acetonitrila (CH_3CN) foi submetido a destilação utilizando pentóxido de fósforo (P_2O_5) como agente secante nas sínteses. Nos experimentos eletroquímicos foi utilizado CH_3CN Sigma Aldrich com teor de $\text{H}_2\text{O} < 0,001\%$.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN^1H) foram realizados em um equipamento Bruker com frequência de 400 MHz. 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.

A determinação do ponto de fusão das amostras foi realizada em um aparelho MQAPF-3001, da MicroQuímica.

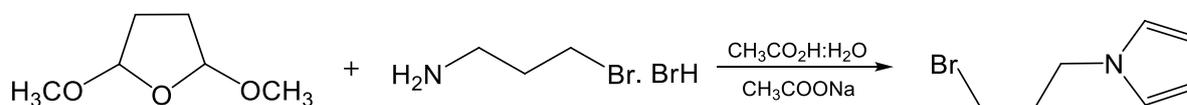
As análises no Espectrômetro de Massas, Infravermelho, Análises elementar e Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN^1H) de alguns dos monômeros foram realizadas no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco em colaboração com a MSc. Jéssica Maria Medeiros Dias sob orientação do Professor Dr. Marcelo Navarro.

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 secção de 1,0 x 3,0 cm com uma tampa de teflon.

4.2 Sínteses

4.2.1 Síntese do 1-(3-Bromopropil)pirrol (BrPP)

Figura 9 – Esquema de síntese do 1-(3-Bromopropil)pirrol.

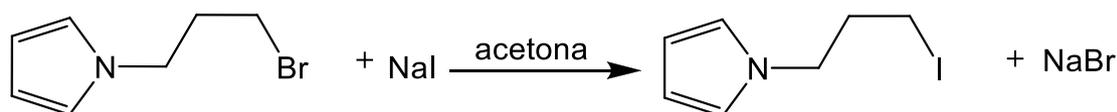


Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

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%. RMN¹H (300 MHz, CD₃OD) δ(ppm): 6,6 (t, 2H), 6,0 (t, 2H), 4,0 (t, 2H), 3,2 (t, 2H) e 2,1(m, 2H).

4.2.2 Síntese do 1-(3-Iodopropil)pirrol (IPP)

Figura 10 – Esquema de síntese do 1-(3-iodopropil)pirrol.



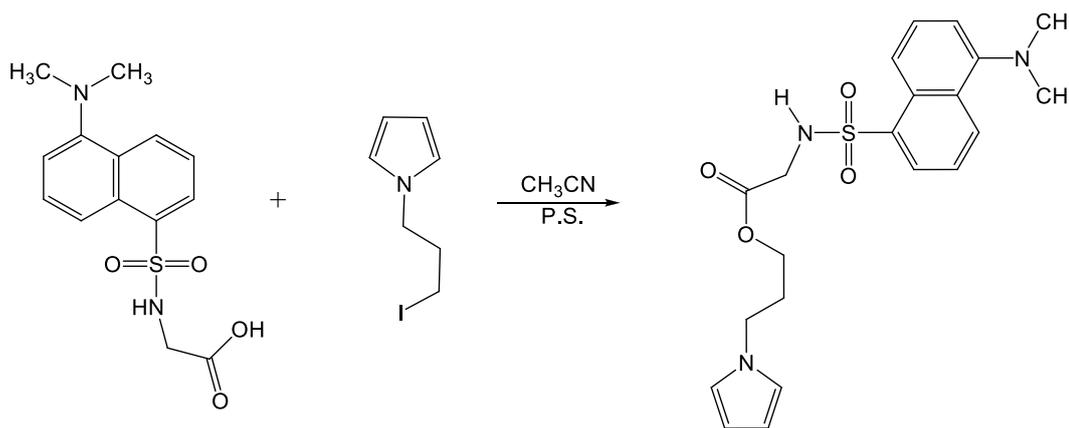
Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

A 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 %. RMN¹H (300 MHz, CD₃OD) δ (ppm): 6,6 (t, 2H), 6,0 (t, 2H), 3,9 (t, 2H), 3,0 (t, 2H) e 2,1(m, 2H).

4.2.3 Síntese do Dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP)

Figura 11 – Esquema de síntese do Dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

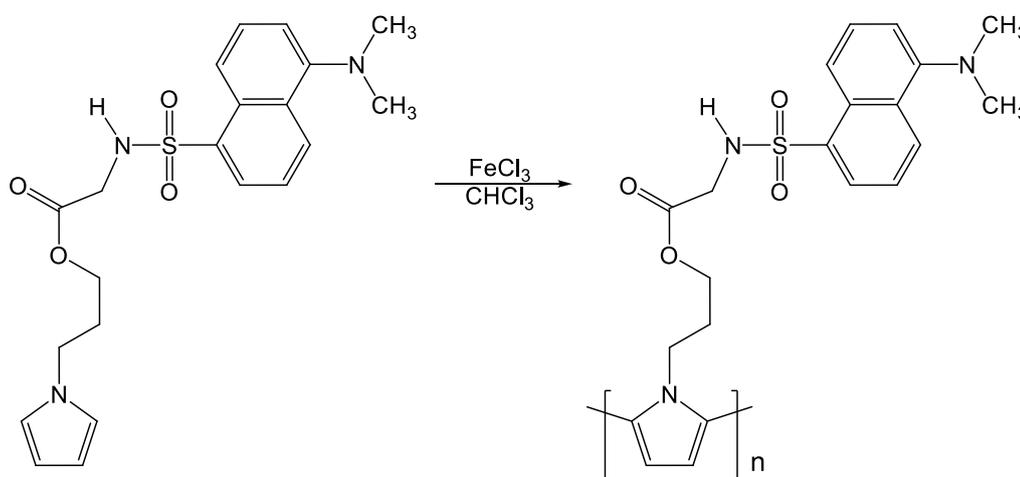
Nota: P.S. = Próton Sponge.

A 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 (CH₂Cl₂) 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). Ponto de fusão: 84,9 - 85,5 °C. Análise elementar: Calculado (C₂₁H₂₅N₃O₄S)(%): C = 60,70 , H = 6,06, N = 10,11, O = 15,42 e S = 7,72. Obtido (C₂₁H₂₅N₃O₄S)(%): C = 63,05, H = 6,27, N = 9,09, O = 14,05 e S = 7,54. RMN¹H (400 MHz, CD₃OD), δ (ppm): 8,56 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8,37 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8,18 (dd, *J* = 7 Hz, 1H), 7,58 (m, *J* = 8 Hz, 2H), 7,27 (m, *J* = 7 Hz, 1H), 6,57 (t, *J* = 2 Hz, 2H),

5,99 (t, $J = 2$ Hz, 2H), 3,75 (m, 6H), 2,87 (s, 6H), 1,75 (m, $J = 6$ Hz, 2H). FTIR (KBr): 3287 cm^{-1} (F, ν N-H (R-SO₂-NHR')), 3098 cm^{-1} (f, ν =C-H_α pirrol), 2928 cm^{-1} (m-F, ν_s C-H e ν_{as} C-H (CH₃ e CH₂)), 2776 cm^{-1} (m, ν de CH₃ (N-C-H)), 1977 cm^{-1} (f, Bandas de combinação e harmônicas do naftaleno), 1752 cm^{-1} (F, ν (C=O)), 1576 cm^{-1} (f-m, ν C=C e ν C=N), 1325 cm^{-1} (F, ν N-H (R-SO₂-NHR')), 1227 ; 1160 cm^{-1} (m-F, ν_{as} (C-CO-O); ν (O-C) do éster), 1136 cm^{-1} (F, ν C-N), 789 cm^{-1} (γ CH (naftaleno)), 721 cm^{-1} (F, δ C-H de pirrol).

4.2.4 Síntese do Poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila] (PDGP)

Figura 12 – Esquema de síntese do Poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila].



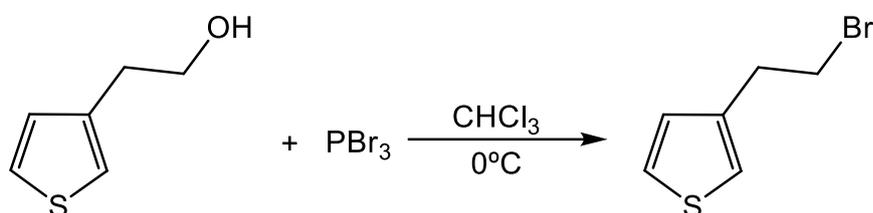
Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

A um balão de 25 mL foi adicionado, sob agitação, 0,15 g (0,38 mmol) de DGP em 40 mL de clorofórmio (CHCl₃) seco. Em seguida adicionou-se lentamente 0,30 g (1,89 mmol) de FeCl₃, também dissolvido em 20 mL de clorofórmio seco. 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). FTIR (KBr): 3460 cm^{-1} (F, ν N-H (R-SO₂-NHR')), 2928 cm^{-1} (m-F, ν_s C-H e ν_{as} C-H (CH₃ e CH₂)), 2779 cm^{-1} (m, ν de CH₃ (N-C-H)), 1752 cm^{-1} (F, ν (C=O)), 1560 cm^{-1} (f-m, ν C=C e ν

C=N), 1322 cm^{-1} (F, ν N-H (R-SO₂-NHR')), 1203 ; 1143 cm^{-1} (m-F, ν_{as} (C-CO-O); ν (O-C) do éster), 1143 cm^{-1} (F, ν C-N), 791 cm^{-1} (γ CH (naftaleno)).

4.2.5 Síntese do 3-(2-Bromoetil)tiofeno (BET)

Figura 13 – Esquema de síntese do 3-(2-Bromoetil)tiofeno.

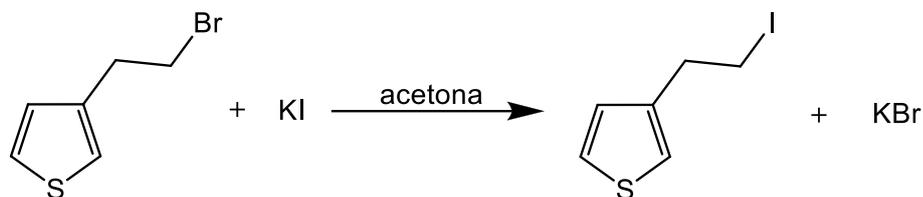


Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

A 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). RMN¹H (CDCl₃) δ (ppm): 7,3(m,1H); 7,12-7,03(m,2H); 3,61 (t, 2H) e 3,26 (t, 2H).

4.2.6 Síntese do 3-(2-Iodoetil)tiofeno (IET)

Figura 14 – Esquema de síntese do 3-(2-Iodoetil)tiofeno.

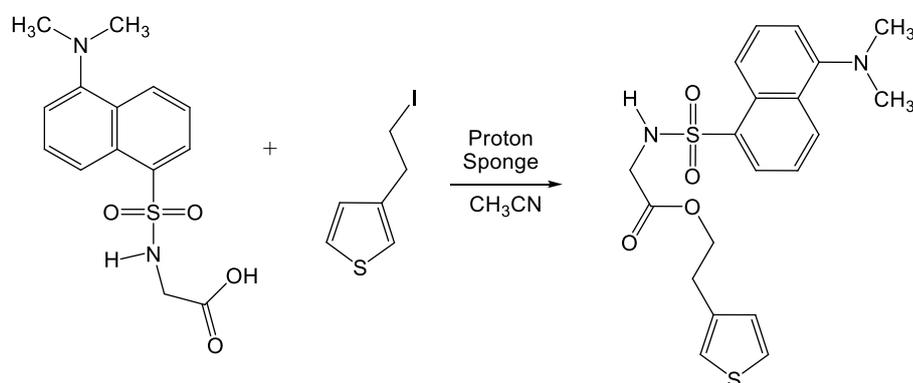


Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

A 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%). RMN¹H (CDCl₃) δ(ppm): 7,3 (m, 1H); 7,1-6,9 (m, 2H); 3,3 (t, 2H) e 3,2 (t, 2H).

4.2.7 Síntese do Dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (DGTE)

Figura 15 – Esquema de síntese do Dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila.



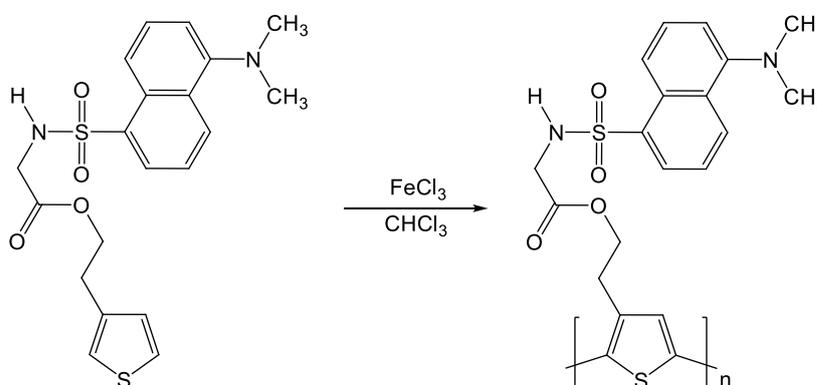
Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

A 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 CH₂Cl₂ como fase móvel. Obteve-se um sólido alaranjado (DGTE) com rendimento de 25%, o que equivale a 0,34 g (0,81 mmol). Ponto de Fusão: 132,1–134,3°C. Análise Elementar: Calculado (C₂₀H₂₂N₂O₄S₂)(%): C = 58,30, H = 5,56, N = 6,48, O = 14,85 e S = 14,81. Obtido (C₂₀H₂₂N₂O₄S₂)(%): C = 57,25, H = 5,48, N = 6,09, O = 15,99 e S = 15,19. RMN¹H (400 MHz, CD₃OD), δ (ppm): 8,56 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8,37 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8,19 (dd, *J* = 7 Hz, 1H), 7,51 (m, 2H), 7,30-7,26 (m, 2H), 6,98 (dd, 1H), 6,86 (dd, *J* = 5 Hz, 1H), 3,89 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 3,75 (t, 2H), 2,86 (s, 6H), 2,57 (t, *J* = 7 Hz, 2H). FTIR(KBr): 3281 cm⁻¹(F, ν N-H (R-SO₂-NHR')), 3119 cm⁻¹(f, ν =C-H_α tiofeno), 2976-2862 cm⁻¹ (m-F, ν_s C-H e ν_{as} C-H (CH₃ e CH₂)), 2776 cm⁻¹ (m, ν de CH₃ (N-C-H)), 1929-1876 cm⁻¹ (f, Bandas de combinação e harmônicas do naftaleno), 1722 cm⁻¹ (F, ν (C=O)), 1576 cm⁻¹ (f-m, ν C=C e ν C=N), 1440 cm⁻¹ (m, δ CH₂ - δ CH₃), 1346 cm⁻¹(F, ν N-H (R-SO₂-NHR')), 1223 ; 1158 cm⁻¹(m-F, ν_{as} (C-CO-O); ν (O-C) do éster), 882 e 788 cm⁻¹(m-F, γ CH (naftaleno e tiofeno)).

4.2.8 Síntese do Poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila] (PDGTE)

Figura 16 – Esquema de síntese do Poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila].



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

A um balão de 25 mL foi adicionado, sob agitação, 0,088 g (0,21 mmol) de (DGTE) em 40 mL de CHCl₃ seco. Em seguida adicionou-se lentamente 0,10 g

(0,63mmol) de FeCl_3 , também dissolvido em 20 mL de clorofórmio seco. 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). FTIR(KBr): 3280 cm^{-1} (F, ν N-H (R-SO₂-NHR')), 2931 cm^{-1} (m-F, ν_s C-H e ν_{as} C-H (CH₃ e CH₂), 2778 cm^{-1} (m, ν de CH₃ (N-C-H)), 1731 cm^{-1} (F, ν (C=O)), 1572 cm^{-1} (f-m, ν C=C e ν C=N), 1449 cm^{-1} (m, δ CH₂ - δ CH₃), 1315 cm^{-1} (F, ν N-H (R-SO₂-NHR')), 1192 ; 1155 cm^{-1} (m-F, ν_{as} (C-CO-O); ν (O-C) do éster), 819 e 788 cm^{-1} (m-F, γ CH (naftaleno e tiofeno)).

4.3 Eletrodeposição dos filmes de PDGP sobre ITO

4.3.1 Preparações auxiliares

4.3.1.1 Limpeza dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos transparentes de ITO (*Índium Tin Oxide*, área 1,0 cm^2 , Delta Technologies) usados como eletrodos de trabalho 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 no solvente e 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 cm^2 , usando uma fita adesiva. Os eletrodos foram então armazenados em dessecador a vácuo.

4.3.1.2 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 em CH₃CN utilizado como eletrodo de referência foi lavado com água e CH₃CN e em seguida seco com lenços de papel.

Os filmes de PDGP 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) como eletrodo de referência.

4.3.2 Eletrodeposição do PDGP

O processo de eletrodeposição do PDGP foi realizado seguindo duas metodologias diferentes:

- a) A partir de uma solução do monômero DGP ($2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) em CH₃CN contendo 0,1 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ como eletrólito suporte.
- b) A partir de uma solução do monômero DGP ($2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) em uma solução 1,0 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ em CH₃CN/BF₃-Et₂O (dietil eterato de trifluoreto de boro - BFEE) previamente purificado por destilação e armazenado em freezer na proporção de 4:1(v:v).

Os filmes de PDGP foram depositados através da técnica de Voltametria cíclica na faixa de potencial entre $0,0 \leq E \leq 1,0$ V vs. Ag/ AgNO₃ com velocidade de varredura (v) de 20,0 mV s⁻¹. Após o processo de eletrodeposição, os filmes obtidos foram lavados com CH₃CN para remoção de eletrólitos e oligômeros da superfície.

4.4 Deposição por *casting* dos filmes de PDGTE e PDGP obtidos a partir da oxidação com FeCl_3

Os filmes poliméricos foram preparados pela dissolução de 1,0 mg de PDGTE e PDGP em 1,0 mL de CH_2Cl_2 . 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 cm^2 . A secagem do filme foi realizada à temperatura ambiente em um recipiente coberto, para não cair impureza sobre o material e incidência de radiação.

4.5 Caracterização dos filmes poliméricos

4.5.1 Caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica

4.5.1.1 PDGP

Os filmes de PDGP eletrodepositados foram caracterizados por voltametria cíclica, na faixa de potencial entre $-0,2 \leq E \leq 0,3 \text{ V}$ e $-0,2 \leq E \leq 0,5 \text{ V vs. Ag/ AgNO}_3$ (CH_3CN ; 0,1 mol/L) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, enquanto os filmes de PDGP depositados por *casting* foram caracterizados por voltametria cíclica, na faixa de potencial entre $-1,8 \leq E \leq 0,85 \text{ V vs. Ag/ AgNO}_3$ com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Todas as medidas foram realizadas em 0,1 mol L^{-1} de LiClO_4 em CH_3CN .

4.5.1.2 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.

Os experimentos de espectroeletroquímica do filme de PDGTE depositados sobre ITO por *casting* foram realizados em uma solução de LiClO_4 em CH_3CN (0,1 mol L^{-1}). Os espectros foram adquiridos na faixa de comprimento de onda (λ) entre 300 e 1100 nm. A técnica eletroquímica utilizada foi à voltametria cíclica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Sínteses

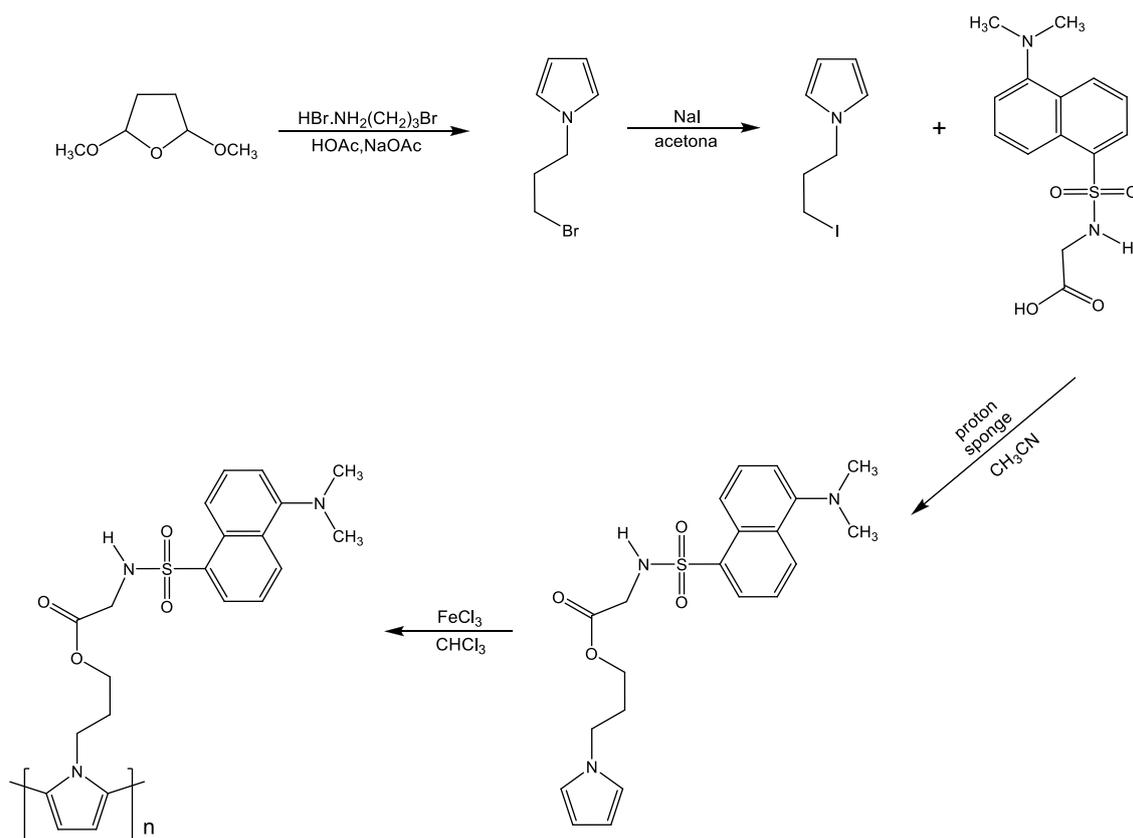
A rota sintética utilizada para obtenção do PDGP foi dividida em quatro etapas, conforme ilustrado na Figura 17. Na primeira etapa, o 1-(3-bromopropil)pirrol foi preparado a partir da condensação de uma amina primária, o hidrobrometo de 3-bromopropilamina, com 2,5-dimetoxitetrahydrofurano, em meio de ácido acético, fornecendo como produto o derivado de pirrol bromado. Este método foi desenvolvido por Clauson-Kaas e colaboradores (1952). Para a preparação do 1-(3-bromopropil)pirrol com bons rendimentos foi necessário o controle do pH na faixa entre 5 e 6 com adição de agentes tamponantes (água e acetato de sódio) para evitar a oxidação do pirrol formado durante a reação (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 consiste na obtenção do monômero (PDG) a partir de uma reação de esterificação entre a dansilglicina e o 1-(3-iodopropil)pirrol, utilizando 1,8-bis(dimetilamino)-naftaleno, “próton-sponge[®]” que é uma base estericamente impedida, como abstrator seletivo de próton (ALDE, 1989). O produto foi caracterizado por RMN¹H, ponto de fusão, FTIR e análise elementar.

Na quarta etapa foi empregado o método de polimerização do monômero utilizando FeCl₃ como agente oxidante, em meio de clorofórmio a temperatura ambiente.

Figura 17 – Rota de síntese para obtenção do Poli[dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila].



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

A preparação dos derivados DGTE e PDGTE foi realizada em colaboração com a Ms. Jéssica Maria Monteiro Dias, sob supervisão do Professor Dr. Marcelo Navarro, no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE em Recife – PE.

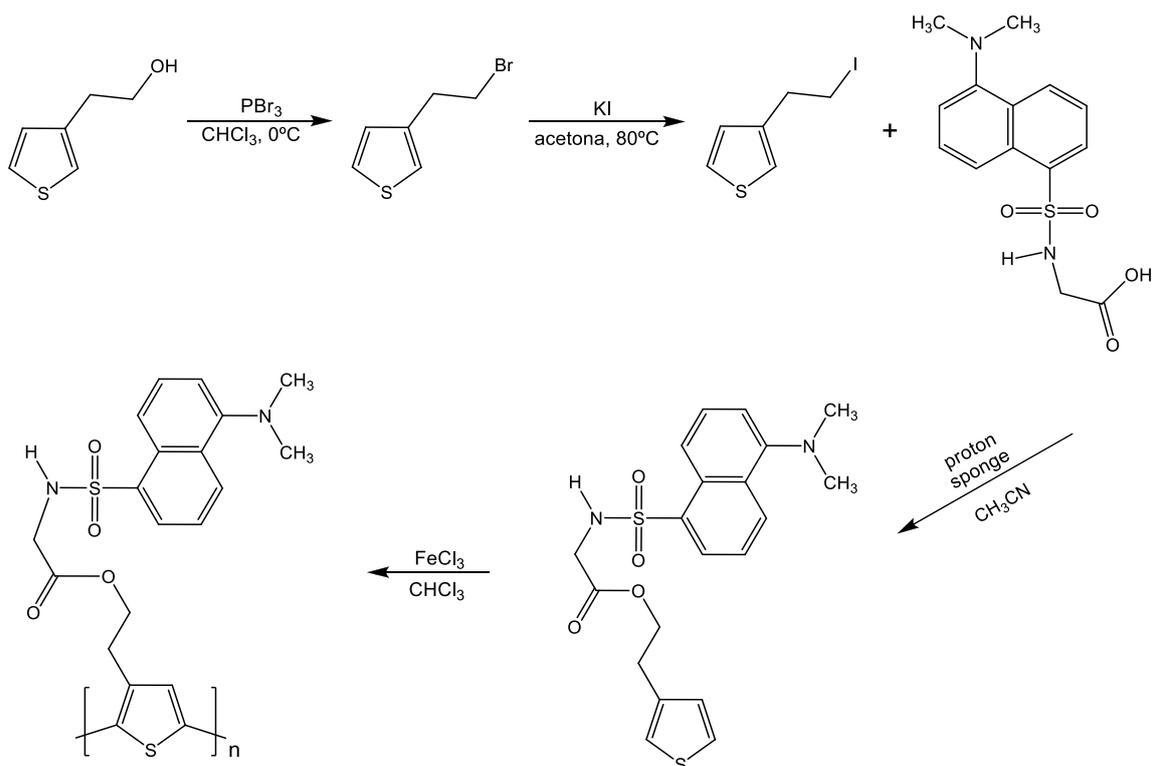
A Figura 18 mostra a rota sintética utilizada na obtenção do monômero DGTE. A primeira etapa da síntese envolve a formação do derivado bromado do tiofeno a partir do 3-tieniletanol, usando tribrometo de fósforo (PBr_3).

Na segunda etapa foi realizada a substituição nucleofílica do BET do bromo pelo iodo, com o propósito de se obter maior rendimento da reação de preparação do monômero.

A terceira etapa consiste na obtenção do monômero (DGTE) a partir de uma reação de esterificação entre a dansilglicina e o 2-(3-iodotieno) utilizando “próton-sponge®”. O produto foi caracterizado por RMN¹H, ponto de fusão, FTIR e análise elementar.

Na quarta etapa foi empregado o método de polimerização utilizando FeCl₃ como agente oxidante em clorofórmio a temperatura ambiente.

Figura 18 – Rota de síntese para obtenção do Poli[dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila].



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

5.2 Caracterização dos compostos obtidos

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

5.2.1 RMN¹H

Os resultados obtidos nos espectros dos monômeros DGP e DGTE foram colocados em forma de na tabela para facilitar a observação dos deslocamentos e a sua atribuição.

5.2.1.1 DGP

Para elucidação estrutural do DGP 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) (Figura19). 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 1). O composto de referência utilizado foi o tetrametil-silano (TMS) em metanol deuterado.

Considerando o efeito dos diferentes grupos funcionais (indutivo, doador ou retirador) sobre as nuvens eletrônicas que cercam os hidrogênios que conseqüentemente, contribuem para a variação da densidade eletrônica em torno da ligação C-H e N-H presentes na estrutura proposta para o DGP sintetizado, foi possível observar e atribuir os seguintes sinais relacionados à estrutura do DGP.

Os sinais em δ (ppm) = 8,56; 8,37; 8,18; 7,62-7,54 e 7,27 foram atribuídos a deslocamentos químicos característicos de hidrogênios ligados diretamente ao anel naftalênico em campo baixo.

Nesta análise, também foi considerada a possibilidade de acoplamento spin-spin entre os hidrogênios ligados aos átomos de carbono não adjacentes através da ligação π na estrutura rígida do naftaleno para o sinal rotulado como 4 e 5, justificado pelo valor obtido da área de integração do pico (2H). Os valores referentes à δ e J estão condizentes com as atribuições para os hidrogênios naftalênicos da dansila encontrados na literatura (REN et al., 1999; KOYBASYUK e KRÄMER, 2006).

O sinal desdobrado em multiplete complexo em $\delta = 6,57$ ppm com área de integração de pico de 2H foi atribuído aos hidrogênios rotulados como 7 por estarem mais próximos ao nitrogênio que disponibiliza o par de elétrons não ligantes para a

estabilização do sistema aromático tornando esses hidrogênios mais desblindados em relação aos hidrogênios rotulados como 8, também ligados ao anel do pirrol. A estes hidrogênios foi atribuído o sinal desdobrado em multiplete complexo em $\delta = 5,99$ ppm com área de integração de pico de 2H. As atribuições para os sinais 7 e 8 estão coerentes com as caracterizações para os derivados de pirrol realizados por Ribeiro e colaboradores (1999) e Ramos e colaboradores (2010).

Os sinais rotulados como 9, 10, 11 e 12 com δ em torno de 3,80 e 3,70 ppm resultou em um multiplete não previsto para a estrutura do monômero proposto, a área de integração de pico resultou em $\sim 6H$ que tomando outros sinais com 1H como padrão chegou a apresentar um valor de 7H. Com base no efeito da diminuição da densidade eletrônica em torno de hidrogênios ligados aos grupos retiradores de elétrons, COOCH_2 , SO_2NHCH_2 , bem como em CH_2 ligado diretamente ao anel do pirrol que contribuem para a redução da blindagem destes hidrogênios e ao valor da magnitude relativa do sinal apresentado, este sinal foi atribuído aos hidrogênios ligados a estes grupos na estrutura do DGP. Uma vez que a região do sinal 9 está situado próximo a região do deslocamento característico para os grupos SO_2NHCH_2 (REN et al., 1999; KOYBASYUK e KRÄMER, 2006), COOCH_2 (SILVESRTEIN e WEBSTER, 2000) e CH_2 (RIBEIRO et al., 1999 e RAMOS et al., 2010).

O sinal rotulado como 13 em campo alto a $\delta = 2,87$ ppm apresentado como simpleto com área de integração do pico de 6H foi atribuído aos hidrogênios equivalentes pertencentes aos dois grupos metila ligados ao nitrogênio amínico do anel naftalênico, em que esses conjuntos de hidrogênios são mantidos isolados um do outro pelo átomo de nitrogênio. A região do sinal 13 está de acordo com o δ encontrado por Ren e colaboradores (1999) e Kovbasyuk e Krämer (2006).

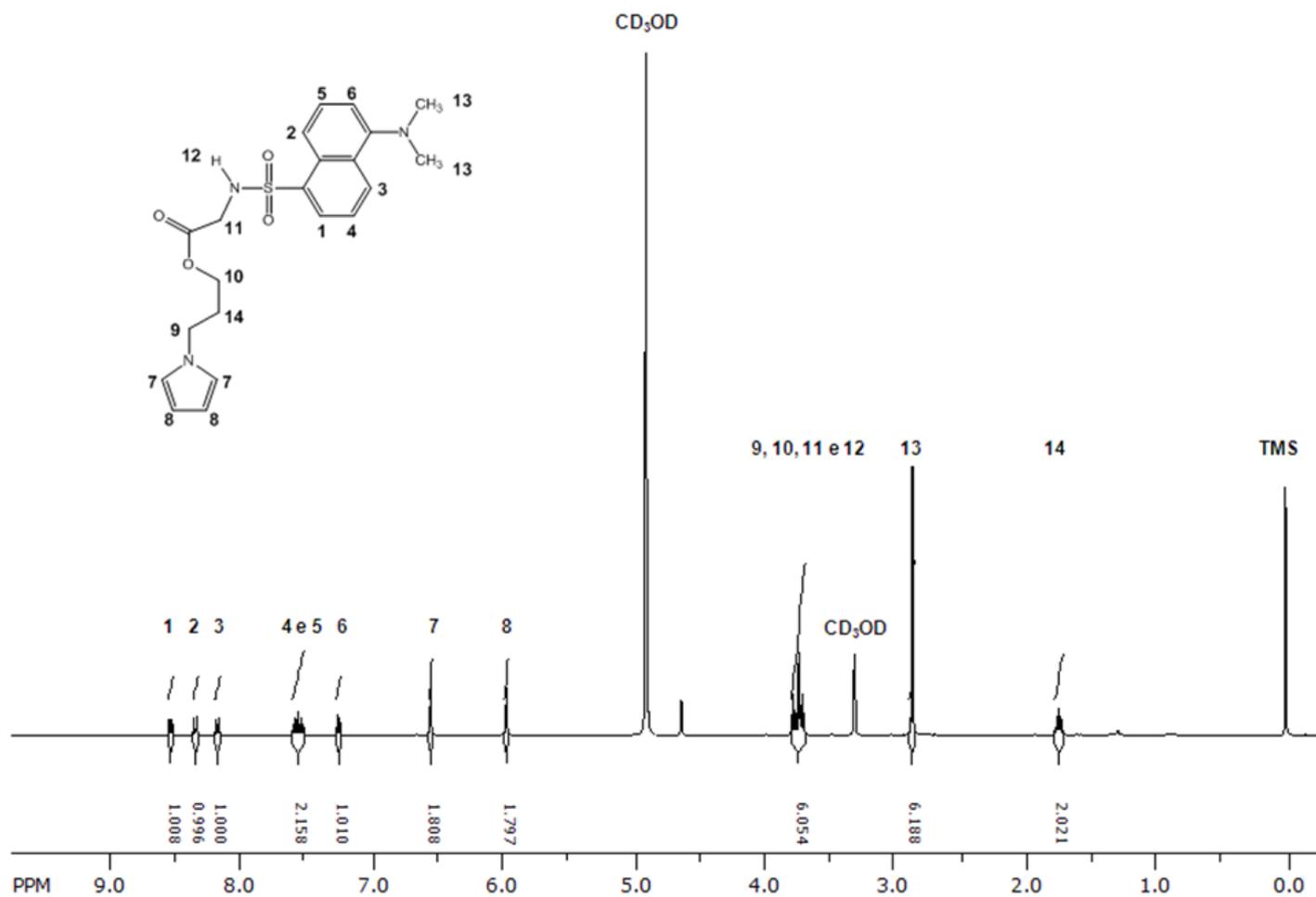
O sinal desdobrado em multiplete rotulado como 14 com δ em torno de 1,78 e 1,72 ppm e área de integração de pico resultando em 2H foi atribuído ao metileno central do grupamento alquila do pirrol esterificado, pois não há influência de grupos retiradores de elétrons mantendo assim, a densidade eletrônica da ligação C-H que contribui para o aumento da blindagem e, conseqüentemente, deslocando o sinal para campo alto. O sinal 14 é característico das atribuições propostas para o CH_2 por Ribeiro e colaboradores (1999) e Ramos e colaboradores (2010).

Tabela 1 – Análise do espectro de RMN¹H do dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP).

Hidrogênio	δ (ppm)	Integração	J (Hz)	Atribuição
1	8,56	1H	8,5	duplete largo do anel do naftaleno
2	8,37	1H	8,6	duplete largo do anel do naftaleno
3	8,18	1H	7,3	duplo–duplete largo do anel do naftaleno
4 e 5	7,62 - 7,54	2H	--	múltiplo do anel do naftaleno
6	7,27	1H	7,5	duplete largo do anel do naftaleno
7	6,57	2H	--	múltiplo anel de pirrol
8	5,99	2H	--	múltiplo do anel de pirrol
9, 10, 11 e 12	3,80 - 3,70	6H	--	múltiplo, COOCH ₂ ,(SO ₂ NHCH ₂), CH ₂ ligado ao nitrogênio do pirrol
13	2,87	6H	--	simpleto do N(CH ₃) ₂
14	1,78 - 1,72	2H	--	múltiplo do CH ₂

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Figura 19 – Espectro de RMN¹H (CD₃OD, 400 MHz) e a atribuição dos sinais apresentados na estrutura para os hidrogênios do DGP.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

5.2.1.2 DGTE

Os resultados obtidos a partir dos espectros dos hidrogênios referentes ao DGTE (Figura 20) foram analisados e tabelados (Tabela 2) analogamente ao DGP. O composto de referência utilizado foi o tetrametil-silano (TMS) em metanol deuterado.

Como foi utilizado o mesmo derivado de dansila (dansilglicina) na síntese do DGP, os sinais referentes à dansilglicina no DGTE e seus respectivos desdobramentos em campo baixo foram atribuídos a δ característicos de hidrogênios ligados diretamente ao anel naftalênico.

O sinal rotulado como 8 e desdobrado em multiplete em $\delta = 6,57$ ppm foi atribuído ao hidrogênio do anel tiofênico mais próximo ao enxofre que, analogamente ao nitrogênio do pirrol, ao disponibilizar o par de elétrons não ligantes para a estabilização do sistema aromático torna esse hidrogênio mais desblindado em relação ao hidrogênio rotulado como 9, ligado ao tiofeno, cujo sinal é desdobrado em mutiplete em $\delta = 6,86$ ppm e $J = 5$ Hz. Ambos sinais apresentaram valores de áreas de integração de pico de 1H. Os valores para δ estão próximos aos valores de δ atribuídos para estes hidrogênios por Della-Casa e colaboradores (2003) e Ramos e colaboradores (2006).

O sinal rotulado como 10 com δ em 3,89 ppm desdobrado triplete com área de integração de pico resultante em 2H e $J = 7,1$ e 7,8 Hz foi atribuído ao CH₂ ligado ao oxigênio do éster. Esta atribuição foi corroborada pelos valores obtidos e atribuídos pelo resultado de RMN¹H para o monômero de tiofeno derivatizado obtido por Ramos e colaboradores (2006).

O sinal rotulado como 11 e 12 em $\delta = 3,75$ ppm desdobrado em triplete com área de integração de pico resultante de 2H foi atribuído ao hidrogênio ligado ao nitrogênio e aos hidrogênios do CH₂ ligados ao grupo sulfonamida (SO₂NH) justificado pela possível ocorrência de acoplamento H-N-C-H através das ligações de forma sequenciada: C-H, C-N e N-H, conforme citado por Silverstein e Webster (2000).

O sinal rotulado como 13 em campo alto a $\delta = 2,86$ ppm apresentou-se como simpleto com área de integração do pico de 6H e foi atribuído aos hidrogênios equivalentes pertencentes aos dois grupos metila ligados ao nitrogênio amínico do naftaleno.

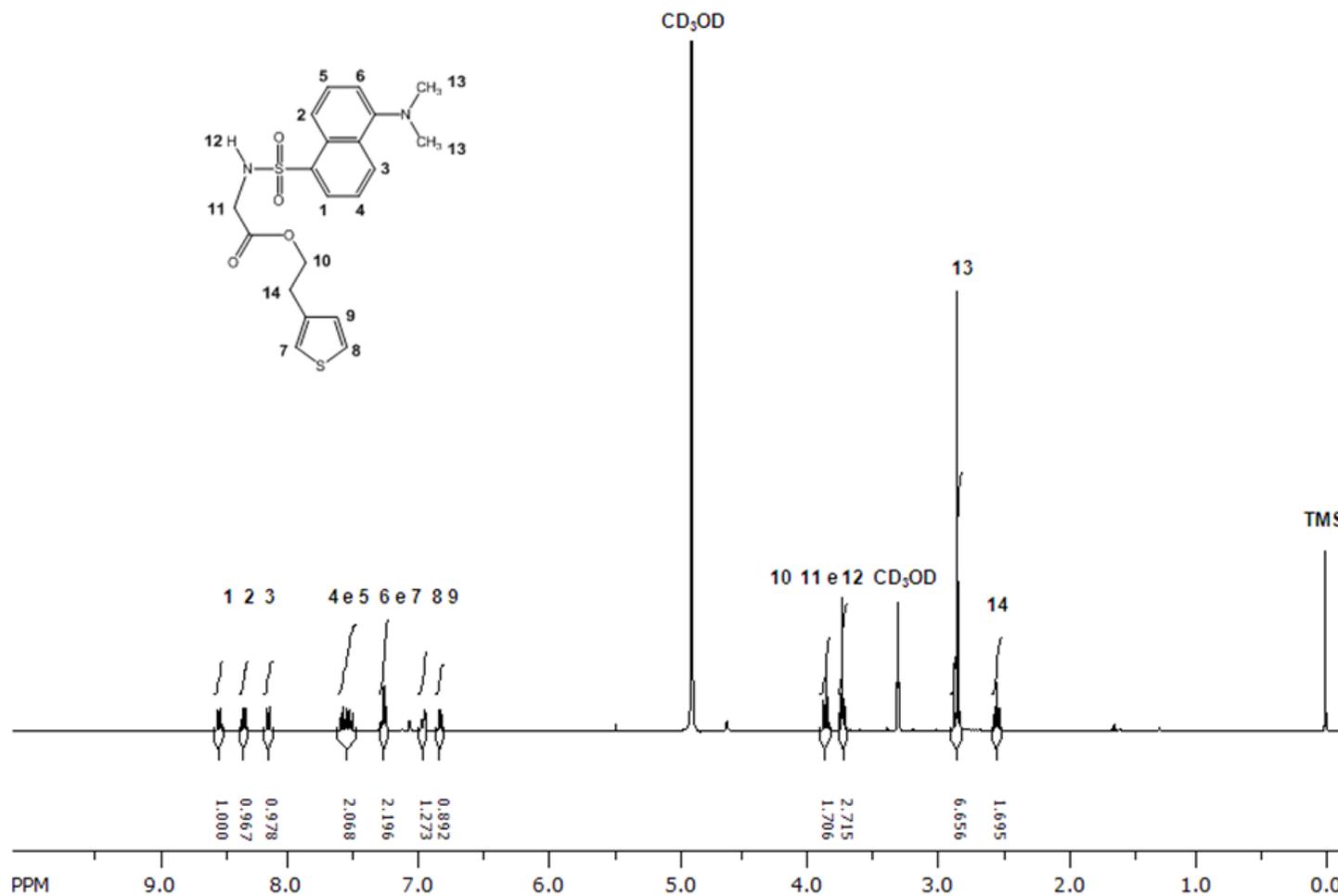
O sinal rotulado como 14 em campo alto a $\delta = 2,57$ ppm desdobrado em tripleto com área de integração do pico de 2H com $J = 7,0$ e $7,9$ Hz foi atribuído aos hidrogênios do CH_2 ligado diretamente ao tiofeno.

Tabela 2 – Análise do espectro de RMN^1H do dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (DGTE).

Hidrogênio	δ (ppm)	Integração	J (Hz)	Atribuição
1	8,56	1H	8,6	duplete largo do anel do naftaleno
2	8,37	1H	8,6	duplete largo do anel do naftaleno
3	8,19	1H	7,3 e 1,2	duplo-duplete largo do anel do naftaleno
4 e 5	7,51	2H	--	multiplete do anel do naftaleno
6 e 7	7,30-7,26	2H	--	multiplete do anel do naftaleno e do anel do tiofeno
8	6,98	1H	--	multiplete do anel do tiofeno
9	6,86	1H	--	multiplete do anel do tiofeno
10	3,89	2H	7,1 e 7,8	tripleto COOCH_2
11 e 12	3,75	2H	--	multiplete do SO_2NHCH_2
13	2,86	6H	--	simpleto do $\text{N}(\text{CH}_3)_2$
14	2,57	2H	7,0 e 7,9	tripleto do CH_2 ligado ao anel do tiofeno

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Figura 20 – Espectro de RMN¹H (CD₃OD, 400 MHz) e a atribuição dos sinais apresentados na estrutura para os hidrogênios do DGTE.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

5.2.2 FTIR

Os resultados obtidos dos espectros no infravermelho dos monômeros DGP e DGTE e seus respectivos polímeros (Figuras 21 e 22) em pastilha de KBr foram colocados em forma de tabela (Tabelas 3 e 4) para facilitar a identificação das bandas e as suas atribuições.

5.2.2.1 DGP e PDGP

A partir dos espectros do DGP E PDGP apresentados na Figura 21, foi possível observar as bandas características de grupos funcionais em 3287 e 3460 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da amina secundária (N-H) do grupo sulfonamida.

O espectro do DGP mostrou uma banda em 3098 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C-H $_{\alpha}$ do anel de pirrol, este também foi caracterizado por bandas em 1575 cm^{-1} para o DGP e 1560 cm^{-1} para o PDGTE característicos de bandas de estiramento (C=C) e (C=N) de pirróis e derivados, esta ultima banda de estiramento também pode ser atribuídos às ligações duplas dos carbonos naftalenicos, confirmados pelas bandas em 789 cm^{-1} para o DGP e 791 cm^{-1} para o PDGP atribuídos a deformação angular fora do plano para as ligações C-H.

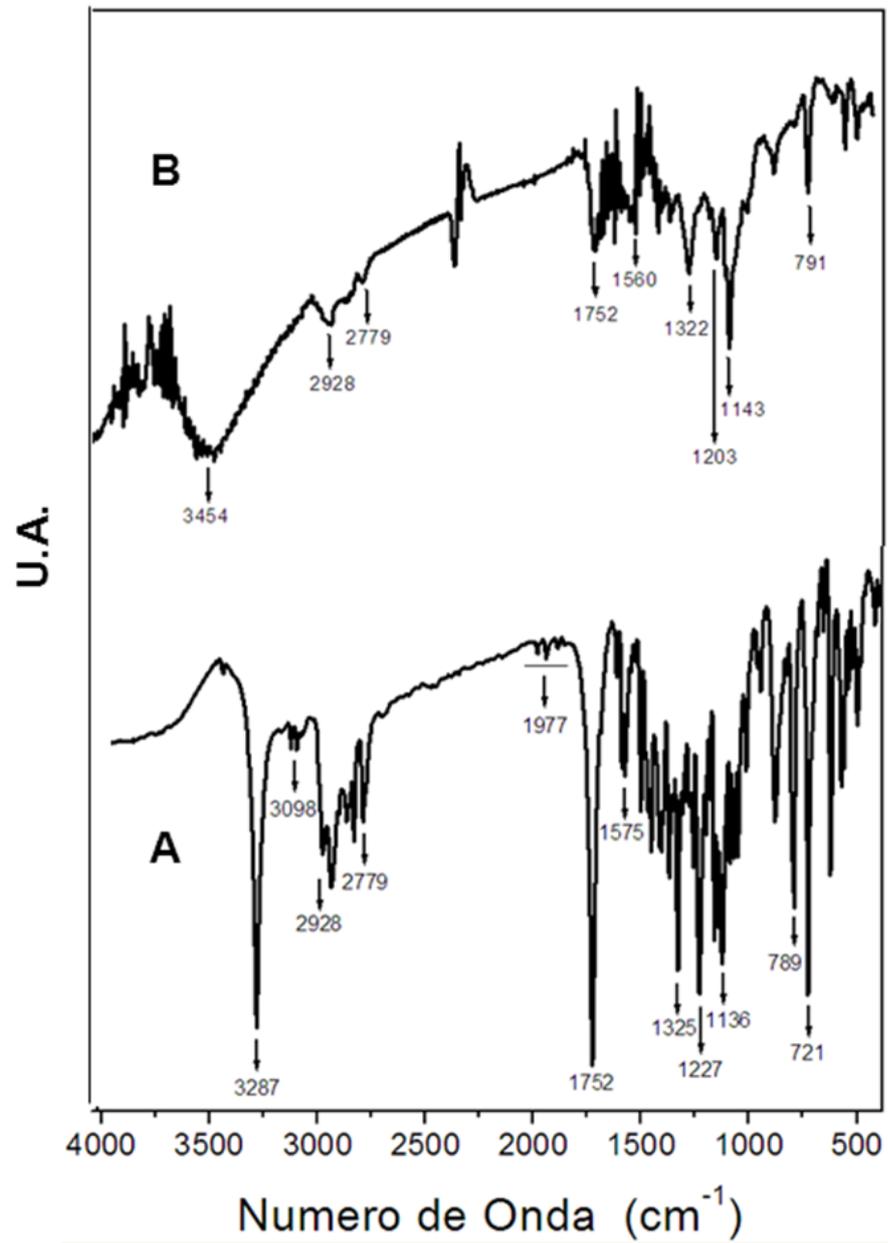
As bandas na região em torno de 2928 cm^{-1} são típicas do estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H do grupamento CH₂, a banda 2779 cm^{-1} foi atribuída a estiramentos de CH₃ ligados ao nitrogênio. Um conjunto de bandas de intensidade fraca em torno de 1977 cm^{-1} do DGP foi atribuída a bandas de combinação e harmônicas característicos de aromáticos.

Uma banda em 1752 cm^{-1} para o DGP e PDGP foi atribuído ao grupamento carboníla (C=O) do éster confirmadas pelas bandas de estiramento (C-CO-O) e (O-C) em 1227 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} para o DGP, assim como as bandas em 1203 cm^{-1} e 1143 cm^{-1} para o PDGP.

Uma banda em 1136 cm^{-1} para o DGP e 1140 cm^{-1} para o PDGP foi atribuída à ligação carbono nitrogênio (-C-N). Uma banda em 1325 cm^{-1} para o DGP e em 1322 cm^{-1} para o PDGP foi atribuída ao grupo sulfonamida.

A banda em 721 cm^{-1} presente no espectro do DGP é característica da ligação C–H do anel do pirrol. No espectro do polímero não foi possível observar a banda na região de 3100 cm^{-1} , 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.

Figura 21 – Espectro de FTIR do DGP (A) e PDGP (B).



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: U. A. = unidade arbitrária.

Tabela 3 – Análise do espectro de FTIR do dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila. (DGP) e do polidansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila. (PDGP).

DGP (cm ⁻¹)	PDGP (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuições
3287	3460	F	ν N-H (R-SO ₂ -NHR')
3098	--	f	ν =C-H _α pirrol
2928	2928	m-F	ν_s C-H e ν_{as} C-H (CH ₃ e CH ₂)
2776	2779	m	ν de CH ₃ (N-C-H)
1977		f	Bandas de combinação e harmônicas do naftaleno.
1752	1752	F	ν (C=O)
1576	1560	f-m	ν C=C e ν C=N
1325	1322	F	ν N-H (R-SO ₂ -NHR')
1227 ; 1160	1203 ; 1143	m-F	ν_{as} (C-CO-O); ν (O-C) do éster.
1136	1143	F	ν C-N
789	791		γ CH (naftaleno)
721		F	δ C-H de pirrol

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

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

5.2.2.2 DGTE e PDGTE

A partir dos espectros do DGTE E PDGTE apresentados na Figura 22, analogamente aos espectros do DGP e PDGP (Figura 21), foi possível observar as bandas características de grupos funcionais em 3281 e 3480 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da amina secundária (N-H), do grupo sulfonamidas.

O espectro do DGTE mostra uma banda em 3119 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C-H_α do anel de tiofeno.

As bandas na região em torno de 2976 cm^{-1} são típicas do estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H do grupamento CH₂, a banda 2862 cm^{-1} foi atribuída a estiramentos de CH₃ ligados ao nitrogênio. Um conjunto de bandas de intensidade fraca em torno de 1929-1876 cm^{-1} do DGTE foi atribuída a bandas de combinação e harmônicas característicos de aromáticos.

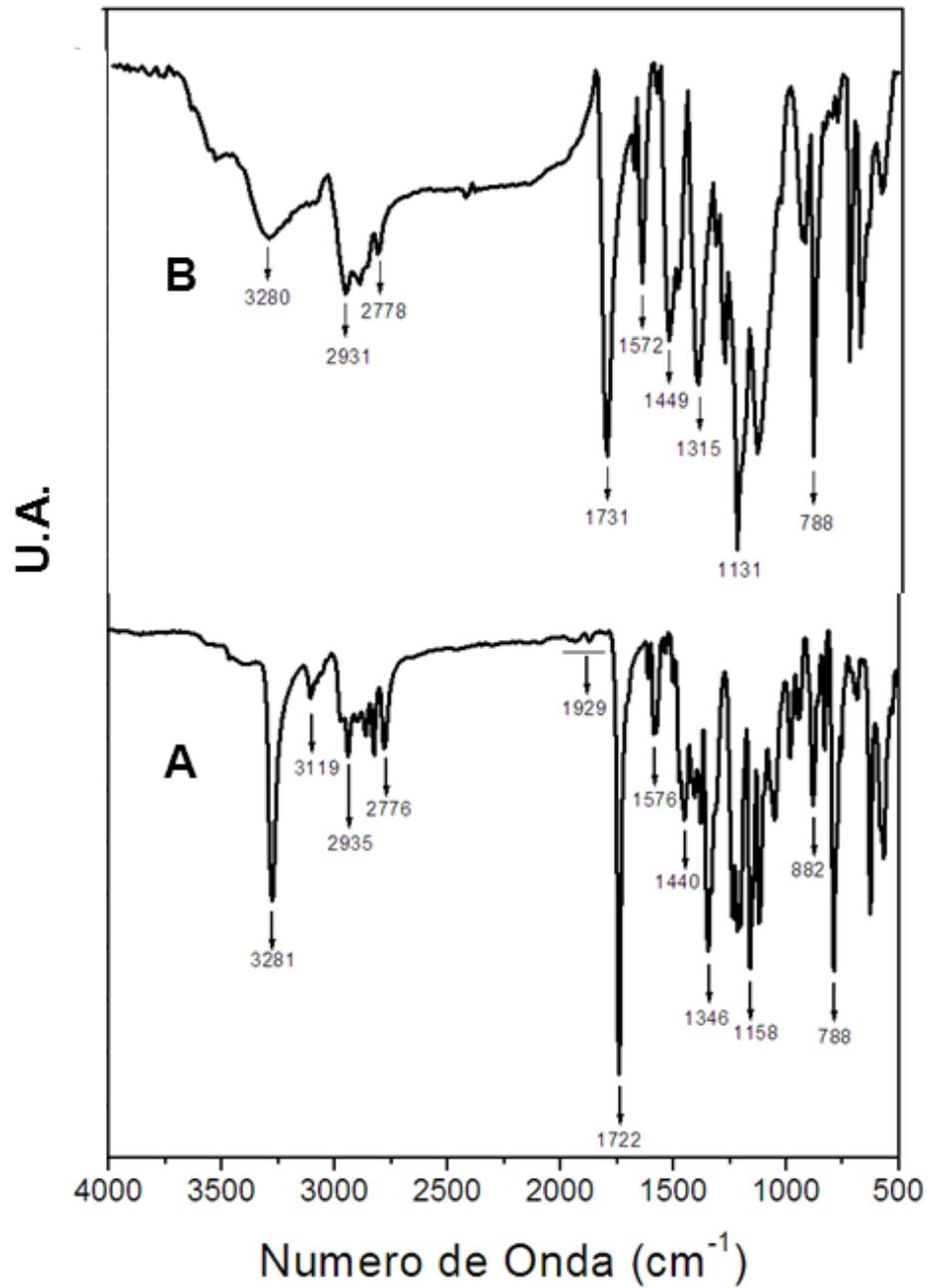
Uma banda em 1722 cm^{-1} para o DGTE e 1731 cm^{-1} para o PDTE foi atribuído ao grupamento carboníla (C=O) do éster, confirmadas pelas bandas de estiramento (C-CO-O) e (O-C) em 1232 cm^{-1} e 1158 cm^{-1} para o DGTE, assim como as bandas em 1192 cm^{-1} e 1131 cm^{-1} para o PDGTE.

Uma banda em 1346 cm^{-1} para o DGTE e em 1321 cm^{-1} para o PDGTE foi atribuída ao grupo sulfonamida.

As bandas em 882 e 788 cm^{-1} presente nos espectros do DGTE e as bandas 819 e 788 cm^{-1} apresentada no espectro do PDGTE são características de ligações C-H de naftaleno e tiofeno. No espectro do polímero não foi possível observar a banda em 3100 cm^{-1} , indicando que houve acoplamento das unidades monoméricas.

No espectro do DGTE, assim com no espectro do PDGP, não foi possível observar a banda na região de 3100 cm^{-1} , indicando que houve acoplamento α - α das unidades monoméricas.

Figura 22 – Espectro de FTIR do DGTE (A) e PDGTE (B).



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: U. A. = unidade arbitrária.

Tabela 4 – Análise do espectro de FTIR do dansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (DGTE) e do polidansilglicinato de 2-(3-tienil)etila (PDGTE).

DGTE (cm ⁻¹)	PDGTE (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuições
3281	3280	F	ν N-H ν N-H (R-SO ₂ -NHR')
3119	--	f	ν =C-H tiofeno
2976	2931	m	ν_s C-H e ν_{as} C-H (CH ₃ e CH ₂)
2934			
2862			
2776	2778	m	ν de CH ₃ (N-C-H)
1929-1876		f	Bandas de combinação e harmônicas do naftaleno.
1722	1731	F	ν C=O
1576	1572	f-m	δ N-H
1440	1449	m	δ CH ₂ - δ CH ₃
1346	1315	F	ν N-H (R-SO ₂ -NHR')
1223 ; 1158	1192 ; 1155	m-F	ν_{as} (C-CO-O) ; ν (O-C) do éster.
882 e 788	819 e 788	m-F	γ C-H (naftaleno e tiofeno).

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

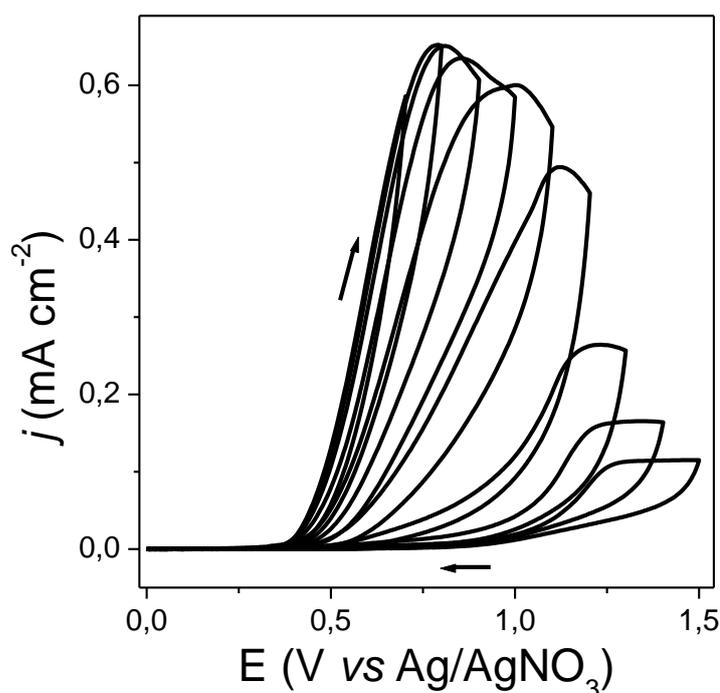
Nota: F= Forte, f= Fraca, m= Média, δ = Deformação angular, γ = Deformação angular fora do plano, ν = Estiramento, ν_{as} = Estiramento assimétrico e ν_s = Estiramento simétrico.

5.3 Eletrodeposição do filme de PDGP sobre ITO

O método eletroquímico utilizado para a síntese do PDGP a partir da oxidação do monômero de DGP foi o potenciodinâmico, por permitir o acompanhamento de todo o processo de formação do polímero condutor no intervalo do potencial de varredura anódica aplicado (vs. Ag/AgNO₃).

Ao ser utilizado o CH₃CN como o solvente aprótico anidro e o (C₄H₉)₄NBF₄ como o eletrólito para a oxidação do DGP, o intervalo de potencial a partir do estado neutro foi aumentado gradualmente de 0,7 V até 1,5 V vs. Ag/AgNO₃ e o único comportamento eletroquímico observado foi um deslocamento do processo de oxidação irreversível do voltamograma cíclico, além de que não houve formação de filme depositado sobre o ITO, ou seja, a síntese eletroquímica do PDGP em estruturas conjugadas neste sistema eletrolítico não ocorreu (Figura 23).

Figura 23 – Voltamogramas Cíclicos da solução de 10 mmol L⁻¹ de DGP em CH₃CN com 0,1 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$.

O potencial de oxidação do pirrol ocorre, geralmente, em regiões menos anódicas [0,8 V/Eletrodo de Calomelano Saturado (SCE)] que os demais monômeros heterocíclicos de cinco membros, como o tiofeno (1,6 V/SCE) e o furano (1,85 V/SCE) em CH_3CN . O alto potencial aplicado para a polimerização em relação ao potencial redox reversível dos polímeros obtidos, ou seja, a sobreoxidação resulta, frequentemente, na destruição da estrutura conjugada dos polímeros e degradação de suas propriedades mecânicas e condutoras (TOURILLON e GARNIER, 1982).

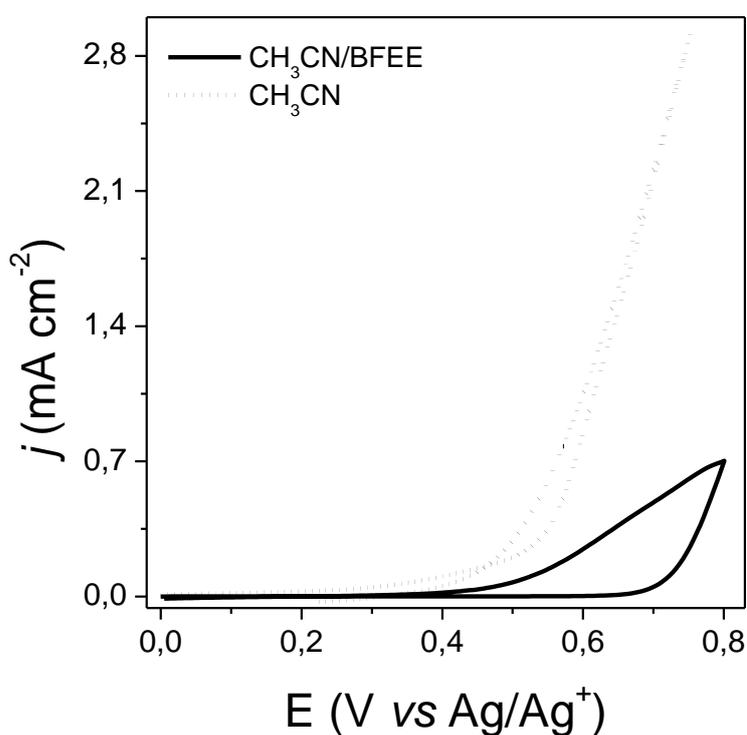
A dificuldade para a polimerização eletroquímica de monômeros que apresentam um potencial de oxidação elevado em meios orgânicos comuns, como CH_3CN , nitrometano e o carbonato de propileno, pode ser minimizada utilizando um sistema de solvente baseado em BFEE. A solução de BFEE é um ácido moderadamente forte de Lewis constituído por um composto de coordenação entre o trifluoreto de boro e éter dietílico, este líquido fumegante incolor é amplamente empregado como um catalizador na polimerização eletroquímica de monômeros aromáticos, tais como: tiofeno, derivados de tiofenos e de sistemas de anéis fundidos como os derivados de naftalenos: 1,1'-binaftila e 1,1'-bi-2-naftol (TOURILLON e GARNIER, 1982; LU et al., 2011).

A redução do potencial de oxidação dos monômeros pode ser atribuído à interação do BFEE com os anéis aromáticos, reduzindo a estabilidade de ressonância através da formação de complexos π entre os monômeros e o BFEE, facilitando, desta forma, a remoção dos elétrons dos anéis (ZHANG et al., 2003; SHEN, et al., 2005; LU et al., 2011). Sobre tais condições, o BFEE atua não apenas como solvente, mas também como eletrólito de suporte, devido a sua significativa condutividade iônica ($400 \mu\text{S cm}^{-1}$ para o BFEE recentemente destilado).

Com base em tais considerações, foi realizado um estudo referente à interação do BFEE com o pirrol no processo de deposição eletroquímica (Figura 24), no qual foi possível verificar o deslocamento do potencial de oxidação do pirrol para regiões mais anódicas. Este comportamento é diferente do apresentado para monômeros de tiofeno e derivados, bem como sistemas de anéis fundidos. Segundo Xu e colaboradores (2005), o pirrol e o furano não podem ser polimerizados eletroquimicamente em solução contendo como solvente e eletrólito o BFEE puro,

pois o pirrol é instável em meio de ácido de Lewis. O BFEE é um iniciador na polimerização catiônica e reações de abertura anelar podem ocorrer e formar apenas polímeros não conjugados. Desta forma, a acidez do meio eletrolítico contendo BFEE pode ser reduzida para evitar a ocorrência da polimerização por adição, acrescentado, neste caso, um sistema constituído por CH₃CN que reduz a ocorrência de reação com abertura do anel. Neste estudo, a proporção mais adequada para a ocorrência da deposição do filme foi de CH₃CN:BFEE (4:1, v/v), respectivamente (TOURILLON e GARNIER, 1982).

Figura 24 – Voltamogramas Cíclicos registrados durante a deposição dos filmes do Polipirrol.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

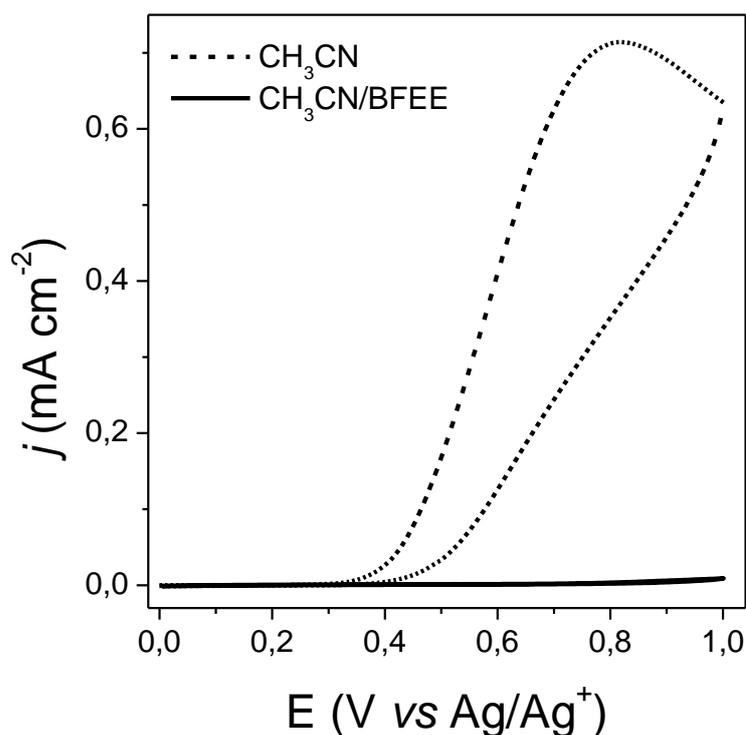
Nota: (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN (—) e (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN:BFEE (4:1, v/v) (....), $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$.

O comportamento eletroquímico apresentado na Figura 23, supracitado, revelou um processo oxidativo irreversível, como a estrutura do DGP também possui o grupamento dansila, através de estudos prévios realizados pelo grupo em relação ao comportamento eletroquímico de derivados de dansila (SILVA et al, 2011) mostrou que em meio aprótico as seguintes reações eletroquímicas podem ser possíveis: (i) a oxidação da amina terciária na região entre 0,6 e 1,5 V, dependendo

do substituinte (CHIU et al., 2003; CRUICKSHANK et al., 2007), (ii) a eletroredução do ácido carboxílico em torno de -1,5 V, resultando em anions carboxilatos e para regiões mais catódicas (iii) potenciais mais negativos que -2,0 V, a clivagem da ligação S-N da sulfonamida (ANGELO et al, 2005; AZEVEDO et al., 1999).

A eletroatividade apresentada na Figura 23 é compatível com a reação de oxidação da amina terciária na região entre 0,6 e 1,5 V, descrita como a primeira possibilidade no parágrafo anterior, que compreende, justamente, o intervalo do potencial anódico para a tentativa da eletrodeposição do DGP. Desta forma, foi aplicado o método potenciodinâmico sobre a solução do fluoróforo dansilglicina para observar não apenas o processo de oxidação da amina terciária em CH_3CN pura, como também, a interação deste grupamento básico como o BFEE. Nos voltamogramas cíclicos obtidos (Figura 25) foi possível observar um pico irreversível em 0,81 V atribuído à oxidação da amina terciária em meio de CH_3CN pura. Enquanto no sistema constituído por $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BFEE}$ (4:1) não houve resposta eletroquímica durante o intervalo de potencial estudado. O ultimo comportamento apresentado pelo voltamograma cíclico sugere a não ocorrência da oxidação da amina terciária da dansilglicina devido à interação do BFEE com a amina.

Figura 25 – Voltamogramas Cíclicos registrados durante a deposição dos filmes do Dansilglicina.



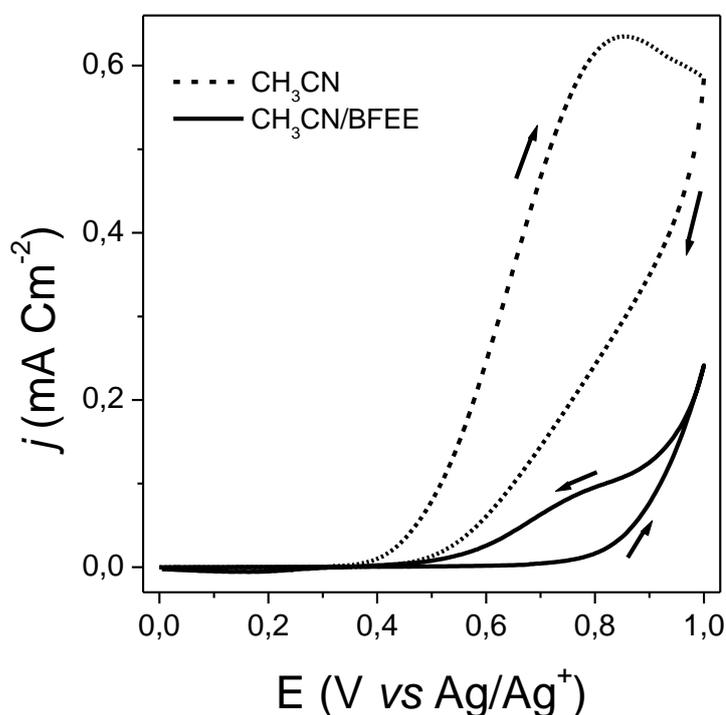
Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN (—) e (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN:BFEE (4:1, v/v) (---), $v = 0,02$ Vs⁻¹.

As propriedades eletroquímicas mostradas nas Figuras 24 e 25, e suas possíveis justificativas, respectivamente, permitiram a realização de uma nova tentativa para a eletrodeposição pelo método potenciodinâmico de filmes de PDGP sobre ITO, utilizando como metodologia o sistema eletrolítico baseado na mistura de CH₃CN, BFEE e (C₄H₉)₄NBF₄. Assim, a Figura 26 revelou que ao ser preparado uma solução de 10 mmol L⁻¹ de DGP em 0,1 mol L⁻¹ (C₄H₉)₄NBF₄ no sistema de solventes CH₃CN e BFEE na proporção de 4:1 (v/v), nesta ordem, um comportamento distinto do observado na primeira tentativa de eletrodeposição em meio de CH₃CN pura como solvente (Figura 23). No voltamograma cíclico apresentado na Figura 26 mostrou não apenas a presença do *loop* de nucleação como, também, a formação do filme de coloração marrom depositado sobre o ITO, de tonalidade semelhante aos filmes de polipirrol eletrodepositados. Provavelmente, devido à interação do BFEE com a amina terciária da dansila, que contribui para a redução ou ajuste da acidez do meio eletrolítico evitando, assim, a ocorrência de uma polimerização por

adição devido à interação direta do pirrol com o BFEE (TOURILLON e GARNIER, 1982), garantindo, desta forma, um meio adequado para a polimerização eletroquímica do DGP.

Figura 26 – Voltamogramas Cíclicos registrados durante as tentativas de deposição dos filmes de PDGP.

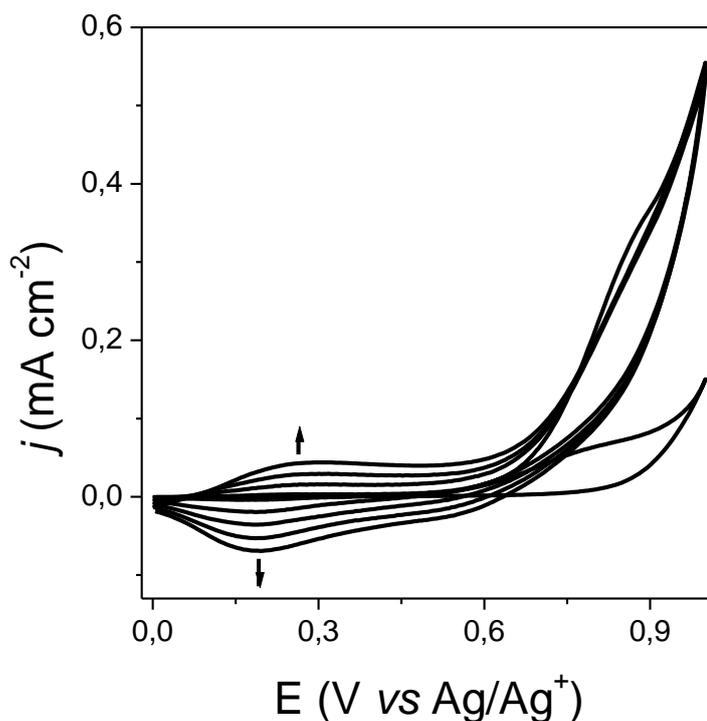


Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN (—) e (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN:BFEE (4:1, v/v) (---), $v = 0,02$ Vs⁻¹.

A Figura 27 mostra que além da presença do *loop* de nucleação, a formação do filme polimérico sobre a superfície do ITO foi evidenciada pelo aumento dos picos redox durante a síntese potenciodinâmica, referentes ao processo de dopagem do tipo *p* e desdopagem do filme de PDGP depositados sobre o ITO. O aumento da corrente redox com o aumento do número de ciclos implica que a quantidade de polímero sobre o ITO aumenta a cada ciclo.

Figura 27 – Voltamogramas Cíclicos registrados durante a deposição do filme de PDGP.



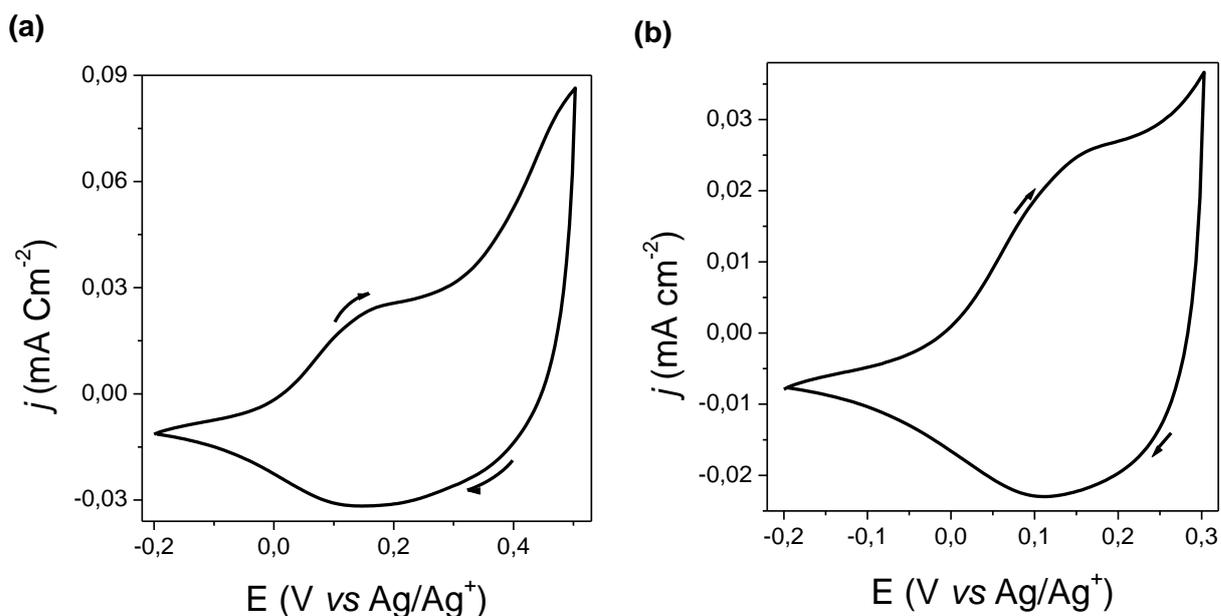
Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: $(C_4H_9)_4NBF_4/CH_3CN:BFEE$ (4:1, v/v), $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, $Q_{dep} = 26 \text{ mCcm}^{-2}$.

5.4 Caracterização eletroquímica do PDGP

O comportamento eletroquímico dos filmes de PDGP foi investigado por voltametria cíclica (Figura 28), através do qual foi possível observar um par redox na região anódica, com potencial de pico anódico $E_{pa} = 0,19 \text{ V}$ e potencial de pico catódico $E_{pc} = 0,11 \text{ V}$ e apresentando valor da diferença de potencial de pico anódico e catódico de (ΔE_p) $0,08 \text{ V}$. Esses valores de ΔE_p são comumente observados na resposta eletroquímica de polímeros condutores e são atribuídos à processos de reorganização estrutural dentro do filme polimérico, devido a diversos fatores, que inclui desde a difusão dos íons dopantes para o interior do filme e para o seio do meio eletrolítico até a mudanças da conformação da cadeia polimérica durante o processo redox (MEERHOLTZ et al., 1990).

Figura 28 – Voltamogramas Cíclicos do filme de PDGP depositado eletroquimicamente sobre ITO.

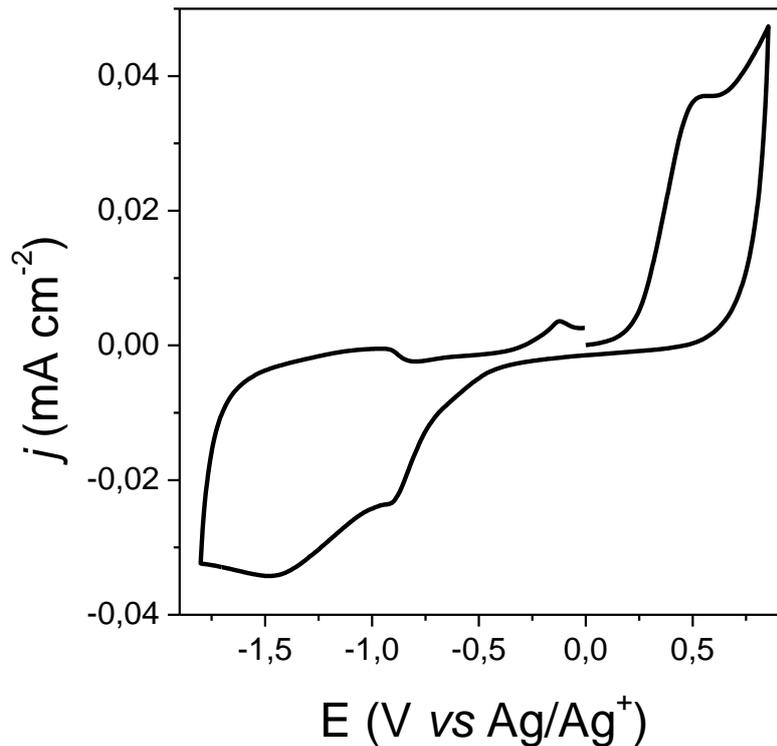


Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: Faixa de potencial entre -0,2 a 0,5 V (a) e entre -0,2 a 0,3 V (b) em solução de 0,1 molL⁻¹ de LiClO₄ em CH₃CN, = 0,02 Vs⁻¹.

O comportamento do filme de PDGP depositado sobre ITO por *casting* foi investigado por voltametria cíclica. Neste caso foi observado que o polímero apresentou um único pico irreversível na região anódica com $E_{pa} = 0,52$ V e um par redox mal definido na região catódica a -0,91 V e 0,90 V vs. Ag/AgNO₃, Figura 29. A diferença do comportamento eletroquímico apresentado pela Figura 29 em relação à Figura 28, deve-se as condições de preparo dos filmes por deposição eletroquímica e por *casting*. No caso da deposição via eletroquímica do PDGP, a ocorrência de uma possível complexação iônica entre o BF₃ do BFEE e o par de elétrons livre do nitrogênio do grupo dimetilamina da dansila deve influenciar consideravelmente para o comportamento eletroquímico dos filmes depositados (CHEN e XUE, 2005). A deposição do filme de PDGP sobre o ITO por *casting* espera-se, também, que com filmes mais finos e uniformes os voltamogramas cíclicos apresentem-se mais bem definidos e reproduzíveis (Figura 29).

Figura 29 – Voltamograma Cíclico do filme de PDGP depositado sobre ITO por *casting*.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: Faixa de potencial entre -1,8 a 0,85 V vs. Ag/Ag⁺ com $v = 20$ mV s⁻¹.

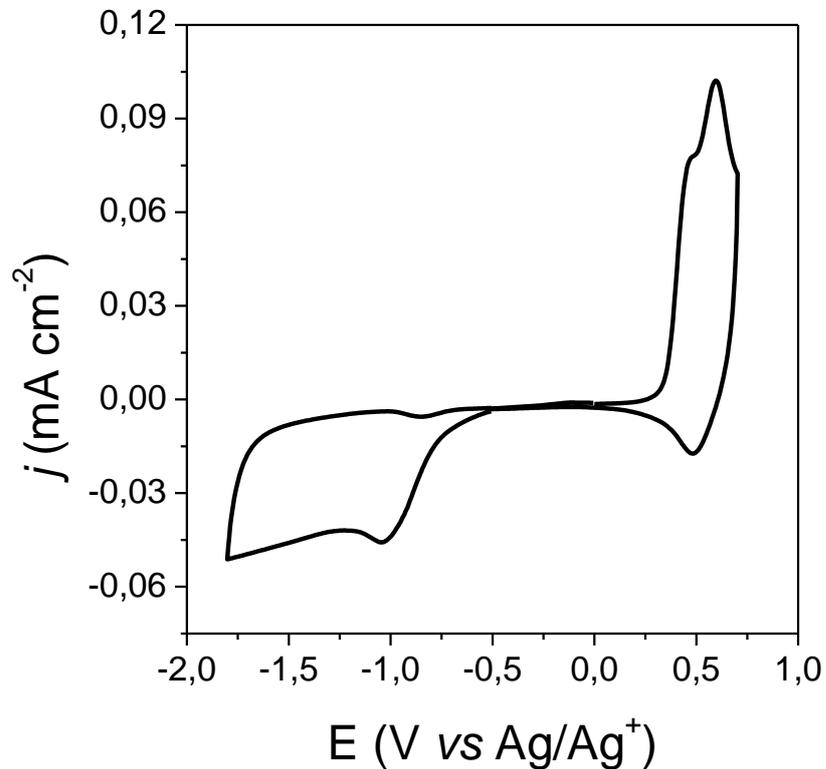
5.5 Caracterização eletroquímica do PDGTE depositado por *casting*

O voltamograma cíclico do filme de PDGTE depositado por *casting* sobre o eletrodo ITO apresentou resposta tanto na região anódica (dopagem p) como na região catódica (dopagem n).

Uma onda anódica com $E_{pa} = 0,59$ V vs. Ag/Ag⁺ e um ombro mal definido em 0,478 V, além de uma onda catódica com $E_{pc} = 0,483$ V (Figura 30), atribuídos ao processo de dopagem do tipo p do polímero. A diferença (ΔE_p) de 0,107 V entre os potenciais de pico anódico e catódico é típico para polímeros condutores e pode ser atribuído ao processo de reorganização estrutural no filme (MEERHOLZET et al., 1990). Na região catódica do voltamograma cíclico foi possível observar um par redox mal definido ($E_{pc} = -1,039$ e $E_{pa} = -1,030$ V) associado ao processo de

dopagem do tipo *n*, no qual o cátion entra na estrutura polimérica para neutralizar a carga negativa formada durante o processo de redução.

Figura 30 – Voltamograma Cíclico do filme de PDGTE depositado sobre ITO por *casting*.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: Faixa de potencial entre -1,8 a 0,70 V vs. Ag/Ag⁺ com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 5 – Parâmetros do voltamograma cíclico do filme de PDGTE depositado por *casting*.

Região	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)
Anódico	0,590	0,483	0,107
Catódico	-1,039	-1,030	--

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: E_{pa} = Potencial de pico anódico, E_{pc} = Potencial de pico catódico e ΔE_p = Diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico.

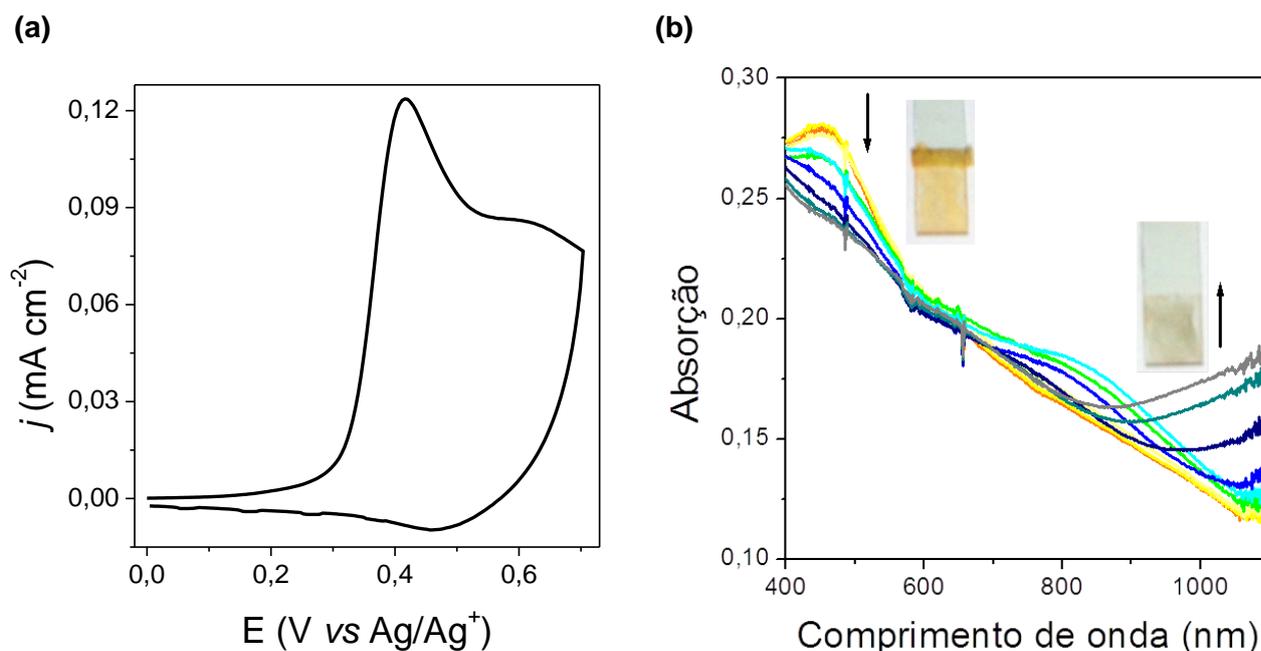
5.6 Caracterização espectroeletroquímica do PDGTE

A Figura 31 (a) mostra o comportamento do filme de PDGTE quando submetido à variação de potencial, e por espectroscopia de UV-vis-NIR (Figura 31 (b)) em solução contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN , através dos quais foi possível observar eletrocromismo.

As mudanças nos espectros de absorção do filme foram plotadas em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho durante os experimentos de voltametria cíclica (Figura 31 (a) e (b)).

O espectro de absorção do filme no estado neutro ($E = 0,0 \text{ V}$) exibiu uma banda com $\lambda_{\text{máx}}$ em 454 nm ($2,72 \text{ eV}$) atribuída à transição característica interbandas $\pi-\pi^*$ (MOHANTY, 2006). Com o aumento do potencial, a intensidade de pico a 454 nm decresce e é possível observar um surgimento na absorção em 800 nm ($1,55 \text{ eV}$), que correspondente a formação do pólaron. Atingindo altos níveis de oxidação, surge uma nova banda larga na região do infra-vermelho próximo acima de 1000 nm , relacionada à formação de bipolarons, atribuído ao estado altamente condutor do filme polimérico. A cor do filme de PDGET pode ser ajustada a partir do amarelo no estado neutro para acinzentado no estado oxidado ($E > 0,5 \text{ V}$), conforme apresentado na Tabela 6.

Figura 31 – Voltamograma Cíclico do filme de PDGTE depositado sobre ITO por *casting* e espectros de absorção no UV-vis-NIR.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: (a) Voltamograma do filme de PDGTE depositado sobre ITO por *casting* e (b) espectros de absorção do PDGTE no UV-vis-NIR, em $\text{LiClO}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Tabela 6 – Valores de comprimento de onda de máxima absorção, energia de *gap* e coloração em função da variação de potencial do filme de PDGTE.

E (V)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Eg (eV)	Cor
0,0	454	2,72	Amarela
> 0,0	800	1,55	
>0,5	1000	1,24	Acinzentada

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: $\lambda_{\text{máx}}$ = comprimento de onda de máxima absorção e Eg = energia de *gap*.

5.7 Caracterização dos monômeros e polímeros por espectroscopia de fluorescência

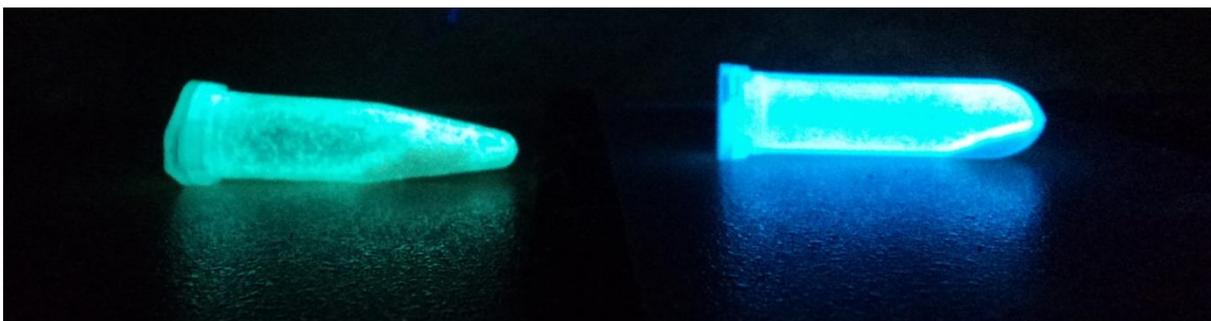
Os monômeros DGP e DGET apresentaram fluorescência no estado sólido (Figura 32), enquanto os seus respectivos polímeros não ocorreu esse tipo de emissão. Em solução, a fluorescência foi observada tanto para os monômeros como para os polímeros. Esse comportamento pode ser explicado a partir das diferenças entre a conformação espacial/empacotamento do monômero e do polímero no estado sólido e em solução. De acordo com Qin e colaboradores (2012) a maioria dos materiais orgânicos e polímeros luminescentes são altamente emissores em soluções diluídas, apresentando rendimento quântico de fluorescência próximo a 1,0 (ou 100 %). Sugere-se, desta forma, que quando estes polímeros se encontram no estado sólido tendem a formar agregados, o que frequentemente leva a supressão (*quenching*) parcial ou mesmo total da emissão de luz.

Figura 32 – Imagens dos monômeros DGTE e DGP, respectivamente, sob irradiação (a) de luz visível e (b) UV em 366 nm.

a)



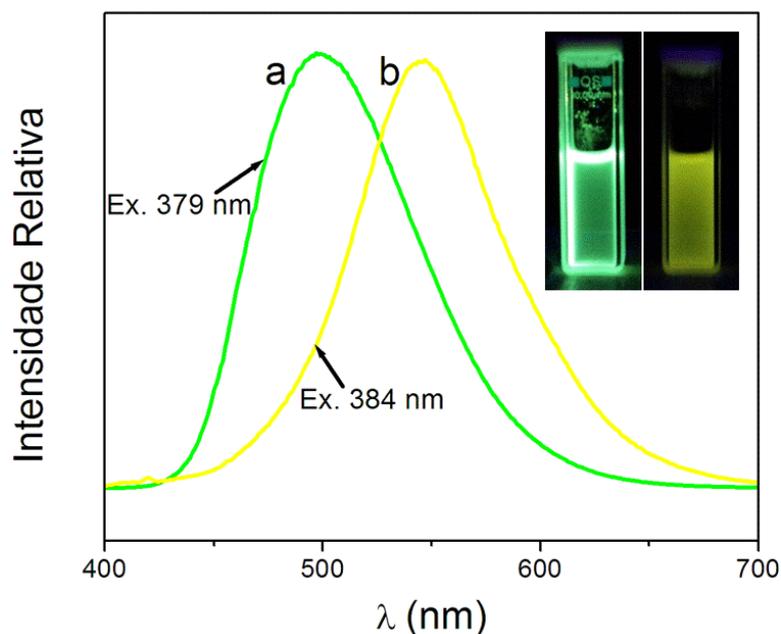
b)



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Quando comparado ao monômero DGTE, observou-se um grande deslocamento batocrômico no comprimento de onda de emissão do PDGTE, sugerindo uma alta conjugação da cadeia polimérica em relação ao monômero (THOMPSON et al., 2006). A imagem inserida na Figura 33 mostra as propriedades fotoluminescentes do DGTE e PDGTE quando expostos a luz UV à 366 nm. Baseado em tais considerações, é esperado que estes polímeros solúveis possam ser aplicados em vários campos tais como em materiais eletroluminescentes. Bem como utilizados em diodos de emissores de luz ou outros dispositivos eletrônicos orgânicos como um emissor de luz amarela.

Figura 33 – Espectro de fluorescência e fotoluminescência sob irradiação da luz UV do DGTE e do PDGTE.

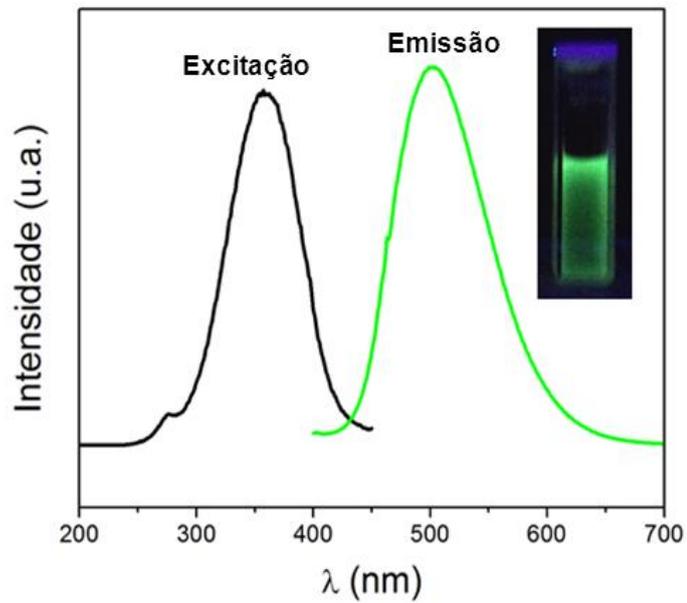


Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: Espectro de fluorescência do (a) DGTE e (b) PDGTE juntamente com a fotoluminescência do DGTE (esquerda) e PDGTE (direita) sob irradiação da luz UV de 366 nm em CH_2Cl_2 .

As Figuras 34 e 35 mostram os espectros de fluorescência (excitação e emissão) das amostras de PDGP obtidas a partir de polimerização química e a partir da eletrodeposição sobre ITO. Os espectros foram obtidos a partir das amostras em solução de CH_2Cl_2 no caso do polímero obtido via síntese química e em solução de 1-metil-2-pirrolidiona no caso do material eletrodepositado, visto que os filmes mostraram-se insolúveis em CH_2Cl_2 .

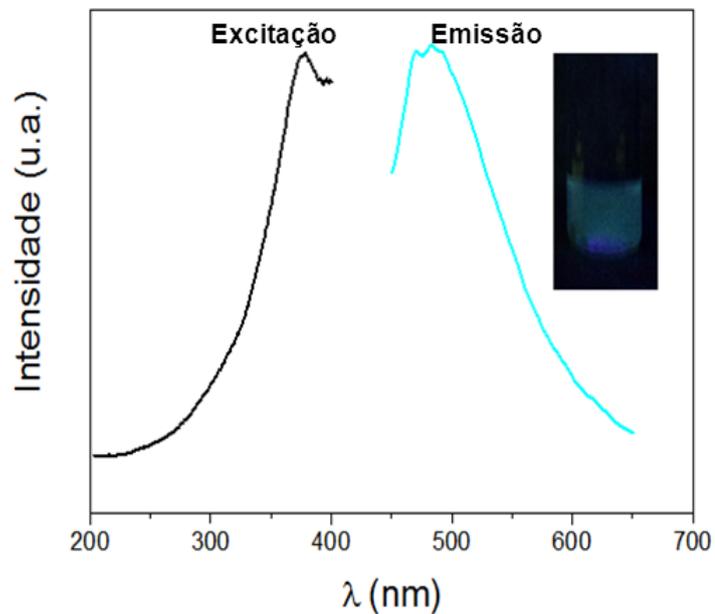
Figura 34 – Espectro de fluorescência e fotoluminescência sob irradiação da luz UV do PDGP.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: Irradiação da luz UV de 366 nm em CH_2Cl_2 .

Figura 35 – Espectro de fluorescência e fotoluminescência sob irradiação da luz UV do filme de PDGP.



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Nota: Irradiação da luz UV de 366 nm em 1-metil-2-pirrolidinona.

Da mesma forma que no caso do PDGTE, as características referentes a fluorescência apresentadas pelo PDGP sintetizado quimicamente e eletroquimicamente torna esses materiais candidatos em potencial para aplicação em OLEDs, inclusive pela possibilidade de obtenção de emissão em diferentes regiões do espectro, ou seja, em diferentes cores, para um mesmo material, conforme apresentado pela Tabela 7.

Tabela 7 – Comprimento de onda de excitação e de emissão dos monômeros e polímeros em solução.

		λ (nm) Excitação	λ (nm) Emissão	Cor emitida
DGP	Monômero	306	460	azul
	Polímero (FeCl ₃)	357	503	verde
	Polímero (via eletroquímica)	377	480	azul
DGTE	Monômero	379	499	verde
	Polímero	384	547	amarelo

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A possibilidade de se obter polímeros condutores solúveis em solventes orgânicos comuns, com características fluorescentes e propriedades eletrocromáticas, através de rotas sintéticas simples é um grande atrativo para sua utilização comercial. Geralmente os OLEDs são construídos usando um polímero conjugado e uma camada emissora (fluorescente) depositada sobre este polímero. Espera-se que os polímeros obtidos através da metodologia descrita neste trabalho permitam que em uma única camada o filme depositado apresente eletroatividade inerente aos polímeros conjugados e fluorescência que, na maioria dos casos, só é obtida a partir da deposição de uma camada fluorescente sobre a camada condutora. Isto permite a montagem de dispositivos a partir de uma única camada ativa, eliminando a necessidade de adição de qualquer outro corante ou material fluorescente como camada emissora.

Além disso, pela solubilidade em solventes orgânicos apresentada, os polímeros possam ser depositados em diferentes tipos de substratos, inclusive flexíveis, o que facilita o processo de produção de dispositivos, tanto na configuração convencional, como flexíveis. Com base nos resultados obtidos, foi possível relacionar as seguintes considerações:

- Os monômeros DGP e DGTE foram obtidos a partir de rotas sintéticas simples envolvendo três etapas que consistiram principalmente em reações de substituição nucleofílica e de esterificação. Os rendimentos globais foram razoáveis, em torno de 25-59 %, entretanto, maiores rendimentos poderão ser obtidos a partir da otimização dos parâmetros de síntese. Os polímeros PDGP e PDGTE foram sintetizados a partir de uma rota usual de polimerização envolvendo a oxidação do monômero com FeCl_3 . Deve-se enfatizar que, a rota de síntese dos monômeros e polímeros é simples quando comparada a outras rotas de preparação de polímeros conjugados fluorescentes, inclusive porque não necessita de catalisadores caros (geralmente à base de Ni ou Pd), usando apenas um abstrator seletivo de prótons na etapa de esterificação (próton sponge).
- A polimerização do DGP a partir de métodos eletroquímicos só foi realizada com sucesso em meio de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{BFEE}$ (4:1, v/v). Devido, possivelmente, à

interação do BFEE com a amina terciária da dansila, que contribui para a redução ou ajuste da acidez do meio eletrolítico evitando, assim, a ocorrência de uma polimerização por adição, garantindo, desta forma, um meio adequado para a formação do filme de PDGP eletrodepositado sobre o ITO. O método eletroquímico tem como vantagem a possibilidade de se obter filmes finos diretamente depositados sobre uma superfície condutora (ITO), o que permite a aplicação destes filmes na construção de dispositivos eletrocromáticos e OLEDs eliminando a necessidade de preparação de filmes finos por métodos mais sofisticados como termoevaporação, *spin coating*, etc.

- Os filmes de PDGP preparados por *casting* ou depositados eletroquimicamente sobre o ITO apresentaram comportamentos eletroquímicos distintos. No caso do filme de PDGP eletrodepositado, o voltamograma cíclico registrou um par redox na região anódica com o valor da diferença de potencial de pico anódico e catódico comumente observados nas respostas eletroquímicas de polímeros condutores. O filme de PDGP depositado por *casting* foi observado apenas um pico anódico irreversível na região anódica e um par redox mal definido na região catódica. As diferenças entre o comportamento eletroquímico apresentado pelas duas metodologias se devem, possivelmente, as condições de preparo dos filmes por deposição eletroquímica e por *casting*. No caso da deposição via eletroquímica do PDGP, a ocorrência de uma possível complexação iônica entre o BF₃ do BFEE e o par de elétrons livre do nitrogênio do grupo dimetilamina da dansila seja o principal fator. Enquanto no processo de deposição do filme de PDGP sobre o ITO por *casting* por meio de filmes mais finos e uniformes os voltamogramas cíclicos devam apresentar maior definição e reprodutibilidade.
- Foi observado que os filmes de PDGTE depositados por *casting* também apresentaram eletrocromismo quando ciclados entre os estados reduzido e oxidado.

- Ambos os monômeros e seus respectivos polímeros apresentaram fluorescência. Os monômeros apresentaram fluorescência tanto no estado sólido como em solução em solventes orgânicos, como, por exemplo, o CH_2Cl_2 . Entretanto, a fluorescência dos polímeros, sintetizados quimicamente, foi observada apenas quando os mesmos foram dissolvidos em CH_2Cl_2 , por exemplo. O filme de PDGP, eletrodepositado, apresentou emissão por fluorescência apenas em solução de 1-metil-2-pirrolidinona. Foi sugerido que os fenômenos observados para os polímeros se deve a possibilidade de que no estado sólido ocorra a supressão da fluorescência devido à formação de agregados.

REFERÊNCIAS

- ALDE, R.W. Strain Effects on Amine Basicities. **Chemical Reviews**. v. 89, p. 1215, 1989.
- ANGELO, A. C. D.; JORGE, S. M. A.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical evidence of sulfinic acid derivative as an intermediate in the reduction of aromatic sulfonyl chloride in an aprotic medium. **Eclética Química**. v. 30, p. 57, 2005.
- ARSLAN, A. et al. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1*H*-pyrrole). **Materials Chemistry and Physics**. v. 104, p. 410, 2007.
- ATILGAN, N.; CIHANER, A.; ÖNAL, A.M. Electrochromic performance and ion sensitivity of terthienyl based fluorescent polymer. **Reactive e Functional Polymers**. v. 70, p. 244, 2010.
- BARAN, D. et al. Processable Multipurpose Conjugated Polymer for Electrochromic and Photovoltaic Applications. **Chemistry of Materials**. v. 22, p. 2978, 2010.
- BARBARELLA, G.; BONGINI, A.; ZAMBIANCHI, M. Regiochemistry and Conformation of Poly(3-hexylthiophene) via the Synthesis and the Spectroscopic Characterization of the Model Configurational Triads. **Macromolecules**. v.27. p. 3039, 1994.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, Wiley: New York, 2001.
- BARTZATT, R. Dansylation of hydroxyl and carboxylic acid functional groups. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**. v. 47, p. 189, 2001.
- BATRA, D.; SHEA, K. Novel Trifunctional Building Blocks for Fluorescent Polymers. **Organic Letters**. v. 5, No. 21, p. 3895, 2003.
- 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.
- CARROL, D.; ROTH, S. **One-Dimensional Metals**, 2nd.ed. Darmstadt: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- CERONI, P. et al. Luminescent dendrimers as ligands for metal ions. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 689, p. 4375, 2004.
- 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.

CHIU, K. Y. et al. Novel trends of electrochemical oxidation of amino-substituted triphenylamine derivatives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 575, p. 95, 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.

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

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

CRUICKSHANK, A. C. et al. Are redox probes a useful indicator of film stability? An electrochemical, AFM and XPS study of electrografted amine films on carbon. **Electrochemistry Communications**. v. 9, p. 1456, 2007.

DELLA-CASA, C. et al. Monomers of 3-alkyl substituted thiophene: synthetic routes for the functionalization with non-linear optical chromophores. **Synthetic Metals**. V. 138, p. 409, 2003.

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.; KANAZAWA, K.K. Electrochemical Polymerization of Pyrrole. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**. p. 635, 1979.

DING, L. et al. Twisted intra-molecular electron transfer phenomenon of dansyl immobilized on chitosan film and its sensing property to the composition of ethanol-water mixtures. **Thin Solid Films**. v. 478, p. 318, 2005.

DING, L. et al. Fluorescence behaviors of 5-dimethylamino-1-naphthalene-sulfonylfunctionalized self-assembled monolayer on glass wafer surface and its sensing properties for nitrobenzene. **Thin Solid Films**. v. 515, p. 3112, 2007.

DOO, I K (DOOI-Individual). DOO ILL K; DOO I K. **Manufacturing device for polymer luminous sheet, is provided with conducting mesh layer, fluorescent layer, conducting polymer, and lower layer series of fabric film**. KR2010106090-A, 23 Mar. 2009, 09 march 2011.

EHRENBECK, C.; JÜTTNER, K. Ion conductivity and permselectivity measurements of polypyrrole membranes at variable states of oxidation. **Electrochimica Acta**. v. 41, p. 1815, 1996.

- HEIMBECHER, S. et al. Mechanism of dansylation of the polyamine pentaazapentacosane · 5 HCl. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 160, p. 21, 1998.
- 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.
- HEITZMANN, M. et al. Complexation of poly(pyrrole-EDTA like) film modified electrodes: Application to metal cations electroanalysis. **Electrochimica Acta**. v. 52, p. 3082, 2007.
- INGANÄS, O.; JOHANSSON, T.; GHOSH, S. Phase engineering for enhanced electrochromism in conjugated polymers. **Electrochimica Acta**. v. 46, p. 203, 2001.
- INZELT, G. **Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry**. Leipzig: Springer-Verlag, 2008.
- JIN, S. et al. Anisotropic polythiophene films with high conductivity and good mechanical properties via a new electrochemical synthesis. **Advanced Materials**. v.14(20), p. 1492, 2002.
- KOVBASYUK, L.; KRÄMER, R. A selective fluorescent sensor for Cu²⁺ and its immobilization on CPG beads. **Inorganic Chemistry Communications**. v. 9, p. 586, 2006.
- LI, H. et al. A dansyl-based fluorescent film: Preparation and sensitive detection of nitroaromatics in aqueous phase. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 197, p. 226, 2008.
- LOGOTHETIDIS, S. Flexible organic electronic devices: Materials. Process and applications. **Materials Science and Engineering B**. v. 152, p. 96, 2008.
- LÔ, C. et al. A novel fluorescent, conducting polymer: Poly[1-(thiophene-2-yl)benzothieno[3,2-b]benzothiophene] electrosynthesis, characterization and optical properties. **Synthetic Metals**. v. 156, p. 256, 2006.
- LU, B.; LIU C.; LI, Y.; XU, J.; LIU, G. Conducting polynaphthalenes from 1,1'-binaphthyl and 1,1'-bi-2-naphthol via electropolymerization. **Synthetic Metals**. v. 161, p. 188, 2011.
- LU, G.; Qu, L.; Shi, G. Electrochemical fabrication of neuron-type networks based on crystalline oligopyrene nanosheets. **Electrochimica Acta**. v. 51, p. 340, 2005.
- MALHOTRA, B. D.; CHAUBEY, A.; SINGH, S.P. Prospects of conducting polymers in biosensors. **Analytica Chimica Acta**. V. 578, p. 59, 2006.
- MCCULLOUGH, R.D. et al. Design, Synthesis, and Control of Conducting Polymer Architectures: Structurally Homogeneous Poly(3-alkylthiophenes). **The Journal of Organic Chemistry**. v. 58. p. 904, 1993.

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.

MOHANTY, S.K.; BASKARAN, S.; MISHRA, A. K. Bathochromic shift of the fluorescence spectral maximum with increasing generation of dansyl labeled Newkome type dendrimers. **European Polymer Journal**. v. 42, p. 1893, 2006.

OLMOS, D.; LÓPEZ-MORÓ, R.; GONZÁLEZ-BENITO, J. The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface. **Composites Science and Technology**. v. 66, p. 2758, 2006.

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.

POZO-GONZALO, C. et al. Orange to black electrochromic behaviour in poly(2-(2-thienyl)-1H-pyrrole) thin films. **Electrochimica Acta**. V. 52, p. 4784, 2007.

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.

RAMOS, J.C. et al. Synthesis and characterization of poly[(R)-(-) and (S)-(+)-3-(1'-pyrrolyl)propyl-N-(3',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate]s as chiral oligomers of pyrrole. **Synthetic Met.** V. 160, p. 1920, 2010.

REHAN, H. H. A new polymer/polymer rechargeable battery: polyaniline/LiClO₄(MeCN)/poly-1-naphthol. **Journal of Power Sources**. v. 113, p. 57, 2003.

REN, B. et al. Solvent polarity scale on the fluorescence spectra of a dansyl monomer copolymerizable in aqueous media. **Chemical Physics Letters**. v. 307, p. 55, 1999.

ROBINSON, S.G.; LONERGAN, M.C.; MITCHELL, R.H. Oligothiophene Functionalized Dimethyldihydropyrenes II: Electrochemical and Conductive Properties. **The Journal of Organic Chemistry**. v. 74, p. 6606, 2009.

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

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

SATAPATHI, S. et al. Strong two-photon-induced fluorescence from a highly soluble polythiophene. **Optics Communications**. v. 284, p. 3612, 2011.

SATO, M.; HIROI, M. Oxidized states of soluble oligothiophenes and polythiophenes. **Polymer**. v. 37 No. 9, p. 1685, 1996.

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.

SHINETSU POLYMER KK (SHPL). FUJIKI, H. et al. **Transparent electroconductive sheet for touch panel, has base material, conductive layer(s) containing piconjugated conductive polymer and polyanion, and color correction layer containing coloring fluorescent substance**. JP2010157471-A, 05 Jan 2009, 15 July 2010.

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. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8.ed. São Paulo: Thomson, 2008.

SKOTHEIM, T.A.; REYNOLDS, J.R. **Handbook of Conducting Polymers: Conjugated polymers : theory, synthesis, properties, and characterization**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.

SOMANI P. R.; RASHAKRISHNAN S. Electrochromic materials and devices: present and future. **Materials Chemistry and Physics**. v. 77, p. 117, 2002.

SONG, H-K.; PALMORE, G. T. R. Redox-Active Polypyrrole: Toward Polymer-Based Batteries. **Advanced Materials**. v.18, p. 1764, 2006.

THOMPSON, B.C.; KIM, Y.; MCCARLEY, T.D.; REYNOLDS, J.R. Soluble Narrow Band Gap and Blue Propylenedioxythiophene-Cyanovinylene Polymers as Multifunctional Materials for Photovoltaic and Electrochromic Applications. **Journal of the American Chemical Society**. v. 128, p. 12714, 2006.

TOBJÖRK, D.; ÖSTERBACKA, R. Paper Electronics. **Advanced Materials**. v. 23, p. 1935, 2011.

TONG, Z.; REN, B.; GAO, F. Dual behavior of polyelectrolyte and ionomer for an ionizable polymer containing sulfonate groups in DMSO/THF mixtures. **Polymer**. v. 42, p. 143, 2001.

TOPPARE L K (TOPP-Individual); BALAN A (BALA-Individual). TOPPARE L K; BALAN A; BARAN D. **New benzotriazole derivative used in conducting polymers for solar cells, electrochromic devices, smart windows and many other technologies**. US2010249367-A1. 30 Mar. 2009, 30 September 2010.

TOURILLON, G.; GARNIER, F. New electrochemically generated organic conducting polymers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 135, p. 173, 1982.

VÖGTLE, F. et al. Coordination of Co^{2+} Ions in the Interior of Poly(propylene amine) Dendrimers Containing Fluorescent Dansyl Units in the Periphery. **Journal of the American Chemical Society**. v. 122, P. 10398, 2000.

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

WANG, C.Y. et al. Functionalized polythiophene-coated textile: A new anode material for a flexible battery. **Journal of Power Sources**. v.156. p. 610, 2006.

WEIDLICH.C.; MANGOLD,K.-M. JÜTTNER,K. Continuous ion exchange process based on polypyrrole as an electrochemically switchable ion exchanger. **Electrochimica Acta**. v. 50, p. 5247 , 2005.

XU, Y.; ZHANG, F.; FENG, X. Patterning of Conjugated Polymers for Organic Optoelectronic Devices. **Small**. v. 7, No.10, p. 1338, 2011.

ZANGANEH, A.R.; AMINI, M.K. A potentiometric and voltammetric sensor based on polypyrrole film with electrochemically induced recognition sites for detection of silver ion. **Electrochimica Acta**. v. 52, p. 3822, 2007.

ZHANG, Y. et al. Synthesis, Optical, and Electrochemical Properties of a New Family of Dendritic Oligothiophenes. **The Journal of Organic Chemistry**. v. 71, p. 9475, 2006.

ZHANG, Z.; QU, L.; SHI, G. Fabrication of highly hydrophobic surfaces of conductive polythiophene. **The Journal of Organic Chemistry**. v. 13, p. 2858, 2003.