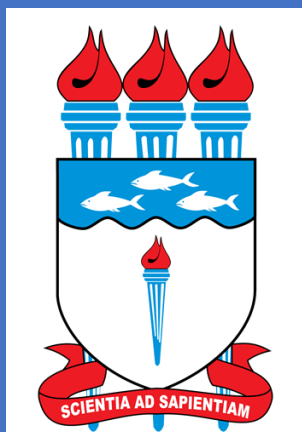




UFAL

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

LUIS PAULO ALVES DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS POLÍMEROS π -CONJUGADOS BASEADOS EM
DERIVADOS DE Poli(2,5-DI(2-TIENIL)PIRROL) (PSNS) E PoliPIRROL (PPy) COM PROPRIEDADES
ELETROCRÔMICAS**

Maceió/AL
2024

Universidade Federal de Alagoas
Campus A. C. Simões
Tabuleiro dos Martins
57072-970 – Maceió-AL



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



LUIS PAULO ALVES DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS POLÍMEROS π -CONJUGADOS
BASEADOS EM DERIVADOS DE POLI(2,5-DI(2-TIENIL)PIRROL) (PSNS) E
POLIPIRROL (PPy) COM PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Orientador: Prof. Dr. Dimas José da Paz Lima

Coorientadora: Prof. Dra. Adriana Santos Ribeiro

Maceió - Al
2024

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

Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4/661

- S586s Silva, Luis Paulo Alves da.
Síntese e caracterização de novos polímeros π -conjugados baseados em derivados de poli(2,5-di(2-tienil)pirrol) (PSNS) e polipirrol (PPY) com propriedades eletrocromáticas / Luis Paulo Alves da Silva. - 2025.
160 f : il.
- Orientador: Dimas José da Paz Lima.
Coorientadora: Adriana Santos Ribeiro.
- Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.
- Bibliografia: f. 148-158.
Anexos: f. 159-160.
1. Monômero. 2. Polimerização eletroquímica. 3. Dispositivos eletrocromáticos.
4. Copolímero. I. Título.

CDU: 544.566



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

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



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

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando LUIS PAULO ALVES DA SILVA, intitulada: “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS POLÍMEROS π -CONJUGADOS BASEADOS EM DERIVADOS DE POLI(2,5-DI(2-TIENIL)PIRROL) (PSNS) E POLIPIRROL (PPy) COM PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 16 de outubro de 2024, às 9h, na Sala de aula 202 do Instituto de Química e Biotecnologia.

Comissão Examinadora:

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



Documento assinado digitalmente
DIMAS JOSE DA PAZ LIMA
Data: 16/10/2024 22:07:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro
(PPGQB/IQB) Coorientadora



Documento assinado digitalmente
ADRIANA SANTOS RIBEIRO
Data: 17/10/2024 13:33:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino
(PPGQB/UFAL)



Documento assinado digitalmente
FABIANE CAXICO DE ABREU GALDINO
Data: 18/10/2024 20:27:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Vanderson Barbosa Bernardo
(IQB/UFAL)



Documento assinado digitalmente
VANDERSON BARBOSA BERNARDO
Data: 20/10/2024 15:57:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fred Augusto Ribeiro Nogueira
(IFAL)



Documento assinado digitalmente
FRED AUGUSTO RIBEIRO NOGUEIRA
Data: 24/10/2024 09:12:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva
(PPGQB/UFAL)



Documento assinado digitalmente
JULIO COSME SANTOS DA SILVA
Data: 24/10/2024 10:11:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

“Viver é enfrentar um problema atrás do outro. O modo como você o encara é que faz a diferença.”

Benjamin Franklin

Dedico este trabalho à memória de
minha Vó Maria José da Silva

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por me permitir vivenciar toda essa experiência

Aos meus pais, Cícero e Eliege, por todo apoio e suporte durante minha vida

A minha vó, Maria José, que fez parte de vários estágios de minha vida

Aos meus irmãos, Leandro, Leonardo e Lucas, por toda compreensão, paciência, por me apoiaram em minhas decisões

A minha namorada, Bianca, por todo amor, companheirismo, incentivo, compreensão, paciência e ajuda nos diversos projetos de minha vida profissional, e por me apoiar em várias decisões.

Ao professor e orientador, Dimas José, minha eterna gratidão, pela oportunidade de fazer parte desse grupo e projeto, por todo o conhecimento adquirido, por estar sempre disponível para ajudar em toda dúvida e insegurança que tive, por toda compreensão durante esses anos de projeto e pesquisa e por todo incentivo em minhas escolhas.

A professora e coorientadora, Adriana Santos Ribeiro, minha gratidão, por ter aceitado essa parceria, por ter me dado toda autonomia para realizar o projeto na eletroquímica, por toda ajuda com a parte experimental, por todo conhecimento adquirido e por toda compreensão e suporte durante esses anos de projeto.

A professora, Lúcia Maria Conserva, por abrir as portas de seu laboratório para que eu iniciasse meu projeto, por todo puxão de orelha e zelo pelo laboratório, pelos ensinamentos que adquiri no início do meu projeto.

Aos meus colegas de laboratório; Adriele, Verônica, Ricart, Lucas, Ricardo, Amanda, Ari; por todos os momentos de conversas, descontração, parada para o café das 15h, troca de conhecimento, compreensão em vários momentos, eventos científicos, ajuda em alguma metodologia ou coisas da vida.

Aos colegas do laboratório de eletroquímica; Meclycia (mel), Vitória, Cris, Jeane, Eleine, André, Amylly; por toda ajuda e suporte para eu realizar os experimentos no laboratório de eletroquímica, pelo carinho, recepção e paciência de vocês, pelas conversas e descontração.

Aos amigos; Ívis, Samaya, Nicolas, Emerson; por todos os momentos e conversas compartilhados no dia a dia de trabalho, experiências compartilhadas em viagens e eventos.

Aos amigos; Sara, Leyllane, Krystal; por todo incentivo, carinho, apoio e por todos os momentos de lanches, estudos e conversas compartilhados no início do doutorado, experiências compartilhadas em viagens e eventos.

A amiga, Fátima, pelo carinho, apoio, por todos os momentos de conversa e descontração, e amizade. A amiga, Saraliny, por todos esses anos de Pós-Graduação, pelo carinho, amizade, pelos momentos de partilha de conhecimento, viagens a congresso, conversas durante o café das 15h.

Ao amigo, Jorge, por toda essa parceria vivenciada desde a graduação, experiências compartilhadas, o carinho, apoio, por toda a ajuda na vida acadêmica e pessoal.

Aos que fazem parte do instituto, em especial o técnico Aldir, por toda disponibilidade em construir e consertar vidrarias ou bombas de água para utilizar no laboratório, por todas as conversas, pelo carinho e apoio; e Nilda, por todos os momentos e conversas no laboratório.

Ao professor, Johnnatan (IFAL), pela realização do MEV e FTIR.

Aos órgãos de fomento, CAPES e CNPq, pelo incentivo financeiro para que o andamento do projeto fosse possível.

RESUMO

Os polímeros conjugados eletrocromicos podem apresentar alto potencial para aplicação como camada opticamente ativa em dispositivos optoeletrônicos, por apresentarem alto contraste óptico, baixo tempo de resposta, maior processabilidade e eletrocromismo. Essas propriedades podem ser manipuladas por meio de modificações nas estruturas de seus monômeros/polímeros, o que pode ser realizado com a inserção de diferentes substituintes com grupos eletrodoadores e/ou eletrorretiradores. Dentre as metodologias na literatura para modificação desses monômeros, destacamos, em particular, a síntese dos derivados de pirrol (Py) e 2,5-di(2-tienil)pirrol (SNS), devido às boas propriedades ópticas de seus polímeros conjugados. Neste trabalho três novos monômeros derivados de Pirrol e SNS foram sintetizados com altos rendimentos: 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)ethyl)-2-oxo-2H-cromeno-3-carboxamida (**SNS-CM**), 7-(3-(1H-pirrol-1-il)propoxi)-3H-fenoxazin-3-ona (**PY-RES**) e (E)-3-(4-(1H-pirrol-1-il)fenil)-1-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona (**PY-CHA**). Por meio da polimerização eletroquímica utilizando voltametria cíclica, foram obtidos os filmes de PSNS-CM e PPY-RES. Os monômeros foram submetidos à copolimerização eletroquímica na presença de EDOT na qual foram obtidos os copolímeros PSNS-CM-EDOT-co-EDOT, PPY-RES-co-EDOT e PPY-CHA-co-EDOT. Enquanto o filme PSNS-CM mostrou mudança reversível de cor amarelo no estado reduzido para azul-cinza no estado oxidado, o seu copolímero na proporção 1:5 (SNS:EDOT) apresentou maior variação de cor (púrpura, vermelho, laranja, amarelo, verde e azul). O copolímero PPY-RES-co-EDOT apresentou coloração amarelo mostarda no estado reduzido e laranja em estados mais oxidados. Apesar do filme PPY-CHA não ter sido formado na superfície do ITO, o seu copolímero foi obtido e apresentou mudança reversível de cor entre seus estados reduzidos e oxidados (púrpura, vermelho, laranja, amarelo, verde e azul). As mudanças de cores de todos os filmes foram também representadas pelas coordenadas de cores CIE 1931. Os filmes poliméricos apresentaram variação de transmitância na faixa de 6,37% (420 nm) a 46,01% (938 nm); eficiência coulômbica entre 27% e 98,70%; eficiência eletrocromica entre 61,27 cm² C⁻¹ e 164,8 cm² C⁻¹. Os filmes foram submetidos a análises de ciclos redox, na qual os copolímeros apresentaram melhor estabilidade após 500° ciclos. Comparando esses valores com os dados de seus homopolímeros (PSNS-CM, PPY-RES e PPY-CHA), os copolímeros apresentaram melhores propriedades eletrocromicas (variação de transmitância, eficiência coulômbica e eficiência eletrocromica). Deste modo, utilizou-se o copolímero PSNS-CM-co-EDOT na proporção 1:5 para montagem de dois dispositivos eletrocromicos: o primeiro (DEC1) usando o copolímero como eletrodo eletrocromico e o PEDOT como eletrodo secundário, e o segundo (DEC2) usando o copolímero como eletrodo eletrocromico e o ITO livre de filme depositado. O DEC1 apresentou mudança reversível de cor entre verde e azul enquanto o DEC2 entre púrpura, amarelo e verde. Com isso, os resultados sugerem que os filmes eletrocromicos obtidos nesse trabalho são promissores para aplicação como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos como janelas inteligentes.

Palavras chaves: Monômero, polimerização eletroquímica, dispositivos eletrocromicos e copolímero.

ABSTRACT

Electrochromic conjugated polymers may have high potential for application as optically active layers in optoelectronic devices due to their high optical contrast, low response time, greater processability and electrochromism. These properties can be manipulated through modifications in the structure of their monomers/polymers, which can be achieved by inserting different substituents with electron donating group (EDG) and/or electro-withdrawing groups. Among the methodologies described in the literature for modifying these monomers, it's highlighted, in particular, the synthesis of pyrrole (Py) and 2,5-di(2-thienyl)pyrrole (SNS) derivatives due to the good optical properties of their conjugated polymers. In this work, three new monomers derived from pyrrole and SNS were synthesized in high yields: 2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl-2-oxo-2H-chromene-3-carboxamide (SNS-CM), 7-(3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy)-3H-phenoxazin-3-one (PY-RES) and (E)-3-(4-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl)-1-(4-(dimethylamino)phenyl)prop-2-en-1-one (PY-CHA). The PSNS-CM and PPY-RES films were obtained through electrochemical polymerization using cyclic voltammetry. The monomers were subjected to electrochemical copolymerization in the presence of EDOT, in which the copolymers PSNS-CM-EDOT-co-EDOT, PPY-RES-co-EDOT and PPY-CHA-co-EDOT were obtained. While the PSNS-CM film showed a reversible color change from yellow in the reduced state to blue-gray in the oxidized state, its copolymer in the 1:5 ratio (SNS:EDOT) showed a wider color variation (purple, red, orange, yellow, green and blue). The PPY-RES-co-EDOT copolymer showed a mustard yellow coloration in the reduced state and orange in more oxidized states. Although the PPY-CHA film was not formed on the ITO surface, its copolymer was obtained, and showed a reversible color change between its reduced and oxidized states (purple, red, orange, yellow, green and blue). The color changes of all films were also represented by CIE 1931 color coordinates. The polymeric films demonstrated transmittance variation ranging from 6.37% (420 nm) to 46.01% (938 nm), coulombic efficiency between 27% and 98.70%, and electrochromic efficiency between 61.27 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ and 164.8 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$. The films were subjected to redox cycle analyses, in which the copolymers presented better stability after 500° cycles. Comparing these values with the data of their homopolymers (PSNS-CM, PPY-RES and PPY-CHA), the copolymers presented better electrochromic properties (transmittance variation, coulombic efficiency and electrochromic efficiency). Thus, the PSNS-CM-co-EDOT copolymer in a 1:5 ratio was used to assemble two electrochromic devices: in the first (DEC1), the copolymer was utilized as the electrochromic electrode and PEDOT as the secondary electrode; in the second (DEC2), it was employed the copolymer as the electrochromic electrode and a ITO free of deposited film. DEC1 showed a reversible color change between green and blue, while DEC2, between purple, yellow and green. Thus, the results suggest that the electrochromic films obtained in this work are promising for application as an active layer in optoelectronic devices such as smart windows.

Keywords: Monomer, electrochemical polymerization, electrochromic devices and copolymer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura representando a alternância das ligações simples e dupla dos polímeros conjugado.	20
Figura 2 - Representação da formação das bandas de valência (BV) e condução (BC) por meio da aproximação das energias dos orbitais π e π^* do sistema π conjugado.	21
Figura 3 - Estrutura de alguns principais polímeros conjugados.	22
Figura 4 - a) Estruturas do polipirrol nos estados neutro e oxidados (polaron e bipolaron); b) representação das bandas energéticas dos polímeros conjugados durante processo redox.	23
Figura 5 - Dispositivos optoeletrônicos.	24
Figura 6 - Gráfico da coordenada de cromaticidade (x,y).	26
Figura 7 - Representação das estruturas do polipirrol e politiofeno durante o processo eletrocromico.	29
Figura 8 - Representação dos tipos de cadeias laterais dos monômeros precursores.	31
Figura 9 - Representação da estrutura do PEDOT	32
Figura 10 - Coordenada de cor CIE e filmes dos homopolímeros a) PEDOT e b) Polipireno e do c) copolímero P(Edot-co-pireno) (PEP) mostrando a mudança de cor durante variação de potencial.	33
Figura 11 - a) Coordenada de cor CIE 1931 e b) filmes do copolímero mostrando a mudança de cor durante variação de potencial.	33
Figura 12 - Representação da estrutura do PEDOT	34
Figura 13 - a) Eletrocromismo e b) fluorescência apresentada pelo filme PPy-PDG.	38
Figura 14 - a) Eletrocromismo e b) fluorescência apresentada pelo filme PPy-NI.	38
Figura 15 - (a) Eletrocromismo e (b) fluorescência apresentada pelo filme P(PBA).	40
Figura 16 - Eletrocromismo apresentado pelo filme PSNSFCA.	42
Figura 17 - a) Eletrocromismo e b) variação de cor com mudança de pH do filme PSNS-MO	43
Figura 18 - Representação das camadas constituídas de um dispositivo eletrocromico	44
Figura 19 - Representação do sistema eletroquímico montado para o experimento de polimerização eletroquímica.	57
Figura 20 - Representação do sistema eletroquímico montado para o experimento de caracterização espectroeletroquímica.	58
Figura 21 - Espectro de RMN ¹ H do DTBD	73
Figura 22 - Espectro de RMN ¹ H do SNS-ETA.	75
Figura 23 - Espectro de RMN ¹ H do CM.	77
Figura 24 - Espectro de RMN ¹³ C do CM.	78
Figura 25 - Espectro de FTIR do intermediário CM	79
Figura 26 - Espectro de RMN ¹ H do SNS-CM	81
Figura 27 - Espectro de RMN ¹³ C do SNS-CM	82
Figura 28 - Espectro de FTIR do intermediário SNS-CM	84
Figura 29 - Espectro de RMN ¹ H do PY-I	86
Figura 30 - Espectro de RMN ¹ H do PY-RES	88
Figura 31 - Espectro de RMN ¹³ C do PY-RES	89
Figura 32 - Espectro de FTIR do intermediário PY-RES	91
Figura 33 - Espectro de RMN ¹ H do CHA.	94
Figura 34 - Espectro de RMN ¹³ C do CHA.	95
Figura 35 - Espectro de RMN ¹ H do PY-CHA	98
Figura 36 - Espectro de RMN ¹³ C do PY-CHA	99
Figura 37 - Espectro de FTIR do monômero PY-CHA	100

Figura 38 - VC obtido na eletrodeposição do PSNS-CM ($Q_{\text{dep}} = 65 \text{ mC.cm}^{-2}$) em eletrodo de ITO utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	102
Figura 39 - Curvas de polarização anódica do (a) SNS-CM e (b) EDOT no primeiro ciclo.	104
Figura 40 - VCs obtidos nas eletrodeposições do PSNS-CM-co-EDOT nas proporções (a) 1:1 ($Q_{\text{dep}} = 218 \text{ mC.cm}^{-2}$), (b) 1:3 ($Q_{\text{dep}} = 225 \text{ mC.cm}^{-2}$), (c) 1:5 ($Q_{\text{dep}} = 245 \text{ mC.cm}^{-2}$) e (d) PEDOT em eletrodo de ITO utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	105
Figura 41 - Fotos dos filmes (a) PSNS-CM e PSNS-CM-co-EDOT (b) 1:1, (c) 1:3, (d) 1:5 e (e) PEDOT depositados sobre ITO no seu estado neutro.	106
Figura 42 - VC obtido na eletrodeposição do PPY-RES ($Q_{\text{dep}} = 14 \text{ mC.cm}^{-2}$) em eletrodo de ITO utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	107
Figura 43 - Curvas de polarização anódica do (a) PY-RES e (b) EDOT no primeiro ciclo.	108
Figura 44 - VC obtido na eletrodeposição do PPY-RES-co-EDOT ($Q_{\text{dep}} = 42 \text{ mC.cm}^{-2}$) em eletrodo de ITO utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	109
Figura 45 - Fotos dos filmes a) PPY-RES-co-EDOT na proporção 1:5 e b) PEDOT depositados sobre ITO em seus estados neutros.	110
Figura 46 - VCs obtidos na tentativa de eletrodeposição do PPY-CHA em eletrodo de ITO utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	111
Figura 47 - Curvas de polarização anódica do (a) PY-CHA e (b) EDOT no primeiro ciclo.	112
Figura 48 - Voltamograma cíclico obtido na eletrodeposição do PPY-CHA-co-EDOT na proporção 1:5 ($Q_{\text{dep}} = 203 \text{ mC.cm}^{-2}$) em eletrodo de ITO em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	113
Figura 49 - Fotos dos filmes a) PPY-CHA-co-EDOT na proporção 1:5 e b) PEDOT depositados sobre ITO em seus estados neutros.	113
Figura 50 - Micrografias MEV dos filmes a) PSNS-CM, b) PSNS-CM-co-EDOT (1:5), c) PPY-RES-co-EDOT (1:5), d) PPY-CHA-co-EDOT (1:5) e e) PEDOT.	115
Figura 51 - Caracterização espectroeletróquímica do PSNS-CM depositado sobre ITO inserido em solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila, mostrando os (a) espectros de absorção durante a (b) variação de potencial $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,5 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1}	117
Figura 52 - Espectro de absorção do filme PSNS-CM depositado sobre ITO registrado no estado neutro ($0,0 \text{ V}$) mostrando o comprimento de onda de corte (λ_c).	118
Figura 53 - (a) Diagrama de cor CIE 1931 e (b) ITO descrevendo a variação de cor do filme PSNS-CM durante a variação de potencial.	119
Figura 54 - Variação de transmitância em 420 nm (a), 640 nm (b) e 1010 nm (c), e cronamperogramas com $E_1 = 0,00 \text{ V}$ e $E_2 = 0,60 \text{ V}$ para o filme PSNS-CM no 1° ciclo.	120
Figura 55 - Gráfico de transmitância modelo representando a obtenção do tempo de resposta estimado	123
Figura 56 - Caracterização espectroeletróquímica dos copolímeros PSNS-CM-co-EDOT nas proporções (a) 1:1, (b) 1:3 e (c) 1:5 depositados sobre ITO inseridos em solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila, mostrando os espectros de absorção durante a variação de potencial $-0,6 \text{ V} \leq E \leq 0,6 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1}	124
Figura 57 - Diagrama de cor CIE 1931 e imagens dos filmes de PSNS-CM-co-EDOT nas proporções (a) 1:1, (b) 1:3 e (c) 1:5 depositados sobre ITO mostrando a mudança de cor dos filmes durante a variação de potencial $-0,6 \text{ V} \leq E \leq 0,6 \text{ V}$	127
Figura 58 - Variação de transmitância em 465 nm (a), 520 nm (b) e 938 nm (c), e cronamperogramas com $E_1 = -0,60 \text{ V}$ e $E_2 = 0,60 \text{ V}$ para o filme PSNS-CM-co-EDOT 1:5 no 1° ciclo (–) e 500° ciclo (–).	128
Figura 59 - Caracterização espectroeletróquímica do oligômero de PY-RES depositado sobre ITO inserido em solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila, mostrando os (b) espectros de	

absorção durante a (a) variação de potencial $0,0 \text{ V} \leq E \leq 1,1 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .	132
Figura 60 - Diagrama de cor CIE 1931 do oligômero de PY-RES depositado sobre ITO descrevendo sua variação de cor durante a variação de potencial $0,0 \text{ V} \leq E \leq 1,1 \text{ V}$.	133
Figura 61 - Caracterização espectroeletroquímica do copolímero PPY-RES-co-EDOT depositado sobre ITO inserido em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila, mostrando os (b) espectros de absorção durante a (a) variação de potencial $-0,60 \text{ V} \leq E \leq 0,70 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .	134
Figura 62 - Diagrama de cor CIE 1931 do filme PPY-RES-co-EDOT depositado sobre ITO descrevendo sua variação de cor durante a variação de potencial $-0,60 \text{ V} \leq E \leq 0,70 \text{ V}$.	135
Figura 63 - (a) Variação de transmitância em 950 nm e (b) cronamperograma com saltos de potenciais de $E_1 = -0,60 \text{ V}$ e $E_2 = 0,70 \text{ V}$ para o filme PPY-RES-co-EDOT.	136
Figura 64 - Caracterização espectroeletroquímica do copolímero PPY-CHA-co-EDOT depositado sobre ITO inserido em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila, mostrando os (b) espectros de absorção durante a (a) variação de potencial $-0,60 \text{ V} \leq E \leq 0,60 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .	137
Figura 65 - Diagrama de cor CIE 1930 do filme PPY-CHA-co-EDOT depositado sobre ITO descrevendo sua variação de cor durante a variação de potencial $-0,60 \text{ V} \leq E \leq 0,60 \text{ V}$.	138
Figura 66 - Variação de transmitância em (a) 520 nm e (b) 940 nm (c), e cronamperogramas com $E_1 = -0,60 \text{ V}$ e $E_2 = 0,60 \text{ V}$ para o filme PPY-CHA-co-EDOT no 1° ciclo (–) e 500° ciclo (–).	139
Figura 67 - Cronoamperogramas dos filmes (a) PSNS-CM-co-EDOT e (b) PEDOT utilizados no cálculo das cargas Q_{oxi} e Q_{red} .	142
Figura 68 - Caracterização espectroeletroquímica do dispositivo PSNS-CM-co-EDOT vs. PEDOT mostrando os (b) espectros de absorção durante a (a) variação de potencial $-1,0 \text{ V} \leq E \leq 1,2 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .	143
Figura 69 - a) Diagrama de cor CIE 1931 e b) variação de cor do dispositivo eletrocromico PSNS-CM-co-EDOT vs. PEDOT durante a variação de potencial $-1,0 \text{ V} \leq E \leq 1,2 \text{ V}$.	144
Figura 70 - Caracterização espectroeletroquímica do dispositivo PSNS-CM-co-EDOT mostrando os (b) espectros de absorção durante a (a) variação de potencial $-2,5 \text{ V} \leq E \leq 3,0 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .	145
Figura 71 - a) Diagrama de cor CIE 1931 e b) variação de cor do dispositivo eletrocromico PSNS-CM-co-EDOT durante a variação de potencial $-2,5 \text{ V} \leq E \leq 3,0 \text{ V}$.	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades eletrocrômica e fluorescente dos derivados de polipirrol.....	37
Tabela 2 - Propriedades eletrocrômica e fluorescente dos derivados de poli2,5-di(tienil)pirrol.....	41
Tabela 3 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula DTBD.	71
Tabela 4 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula SNS-ETA.	74
Tabela 5 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula CM.....	76
Tabela 6 - Valores de deslocamentos químicos dos sinais dos núcleos de Carbono da molécula CM.	79
Tabela 7 - Número de onda e bandas de absorção dos grupos funcionais da CM.	80
Tabela 8 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula SNS-CM.	80
Tabela 9 - Valores de deslocamentos químicos dos sinais dos núcleos de Carbono da molécula SNS-CM.	83
Tabela 10 - Número de onda e bandas de absorção dos grupos funcionais da SNS-CM.....	84
Tabela 11 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula PY-I.	85
Tabela 12 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula PY-RES.	87
Tabela 13 - Valores de deslocamentos químicos dos sinais dos núcleos de Carbono do monômero PY-RES.	90
Tabela 14 - Número de onda e bandas de absorção dos grupos funcionais da PY-RES.....	91
Tabela 15 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula CHA.	92
Tabela 16 - Valores de deslocamentos químicos dos sinais dos núcleos de Carbono da molécula CHA.	93
Tabela 17 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula PY-CHA.	96
Tabela 18 - Valores de deslocamentos químicos dos sinais dos núcleos de Carbono da molécula PY-CHA.	97
Tabela 19 - Número de onda e bandas de absorção dos grupos funcionais da PY-CHA.....	100
Tabela 20 - Concentrações dos monômeros utilizados para formação do copolímeros PSNS-CM-co-EDOT	104
Tabela 21 - Variação de transmitância ($\Delta T\%$) do PSNS-CM no 1º e 40º ciclo redox.	121
Tabela 22 - Eficiência eletrocrômica do filme PSNS-CM.	122
Tabela 23 - Tempo de resposta do filme PSNS-CM nos comprimentos de ondas 420 nm, 640 nm e 1010 nm no 1º.	123
Tabela 24 - Contraste cromático ($\Delta T\%$) dos filmes no 1º e 500º ciclo redox.	129
Tabela 25 - Cargas anódica e catódica e eficiências colômbicas nos ciclos 1 e 500 para os filmes PSNS-CM e PSNS-CM-co-EDOT.....	130
Tabela 26 - Eficiência eletrocrômica do copolímero PSNS-CM-co-EDOT.	130
Tabela 27 - Tempo de resposta do copolímero PSNS-CM-co-EDOT nos comprimentos de ondas 465 nm, 520 nm e 938 nm no 1º e 500º ciclo.....	131
Tabela 28 - Contraste cromático ($\Delta T\%$) do copolímero no 1º e 500º ciclo redox.	140
Tabela 29 - Cargas anódica e catódica e eficiências colômbicas (EC) do copolímero no 1º e 500º ciclo redox.....	140

Tabela 30 - Eficiência eletrocromica do copolímero PPY-CHA-co-EDOT.	141
Tabela 31 - Tempo de resposta do copolímero PPY-CHA-co-EDOT nos comprimentos de ondas 520 nm e 940 nm no 1° e 500° ciclo.....	141

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Mecanismo de polimerização eletroquímica proposto para o polipirrol.	28
Esquema 2 - Rota sintética para síntese de pirrol N-substituídos.	36
Esquema 3 - Síntese do monômero PY-PDG.....	36
Esquema 4 - Síntese do monômero PY-NI	38
Esquema 5 - Rota sintética para síntese de SNS N-substituídos.....	39
Esquema 6 - Síntese do monômero PBA	40
Esquema 7 - Síntese do monômero SNSFCA.....	42
Esquema 8 - Síntese do monômero SNS-MO.....	43
Esquema 9 - Análise retrossintética do SNS-CM.	61
Esquema 10 - Rota para síntese do primeiro (DTBD).	61
Esquema 11 - Mecanismo proposto para síntese do DTBD.....	62
Esquema 12 - Rota para síntese do segundo intermediário 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (SNS-ETA).....	63
Esquema 13 - Mecanismo proposto para síntese do SNS-ETA.	63
Esquema 14 - Rota para síntese da Cumarina-3-carboxilato de etila (CME).	64
Esquema 15 - Mecanismo proposto para síntese da CME.	64
Esquema 16 - Rota para síntese do SNS-CM.....	65
Esquema 17 - Mecanismo proposto para síntese da CME.	66
Esquema 18 - Análise retrossintética do PY-RES.	66
Esquema 19 - Rota para síntese do intermediário 1-(3-bromopropil)pirrol (PY-Br).....	67
Esquema 20 - Mecanismo proposto para síntese do PY-Br.	67
Esquema 21 - Rota para síntese do monômero PY-RES.	68
Esquema 22 - Mecanismo proposto para síntese do PY-RES.....	69
Esquema 23 - Análise retrossintética do PY-CHA.	69
Esquema 24 - Rota para síntese do intermediário CHA.....	70
Esquema 25 - Mecanismo proposto para síntese do CHA.	70
Esquema 26 - Polimerização eletroquímica do SNS-CM	101
Esquema 27 - Copolimerização eletroquímica do SNS-CM e EDOT	103
Esquema 28 - Polimerização eletroquímica do PY-RES	106
Esquema 29 - Copolimerização eletroquímica do PY-RES com EDOT	108
Esquema 30 - Tentativa de polimerização eletroquímica do PY-CHA.....	110
Esquema 31 - Copolimerização eletroquímica do PY-CHA-co-EDOT.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

pH - Potencial Hidrogeniônico

BV - Banda de valência

BC - Banda de condução

LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Orbital molecular de mais baixa energia não preenchido)

HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital* (Orbital molecular de mais alta energia preenchido)

E_g - Gap de energia

ITO - *Indium Tin Oxide*

OLED - *Organic Light Emitting Diodes* (Diodo orgânico emissor de luz)

λ - Comprimento de onda

ΔT% - Variação máxima da transmitância

τ - Tempo de resposta

η - Eficiência eletrocromica

Py-PDG - Monômero pirrol ligado a um derivado de dansila

Py-DN - Monômero pirrol ligado a um derivado de 3,5-dinitrobenzoíla

Py-NI - Monômero pirrol ligado a um derivado de isoquinolinadiona

Py-DBTH - Monômero pirrol ligado a um derivado de tiazol

(tria-Py) - Monômero pirrol ligado a um derivado de triazina

Py(N-BA-CN) - Monômero pirrol ligado a um derivado de benzilideno amina

SNS-T - Monômero SNS ligado ao 4-amino-5-hidrazino-1,2,4-triazole-3-tiol

SNS-FCA - Monômero SNS ligado ao ácido fluoreno-9-carboxílico

SNS-PT - Monômero SNS ligado a um derivado de fenoxazina

SNS-BA - Monômero SNS ligado a um derivado de benzilanilina

SNS-P - Monômero ácido 3-(2-[4-(2,5-di-2-tienil-1H-pirrol-1-il)fenil]etil-tio)propanóico

DTBD - 1,4-di(2-tienil)-1,4-butadiona

ACN - Acetonitrila

DCM - Diclorometano

DMF - Dimetilformamida

UV/Vis - Ultravioleta/Visível

PY-Br - 1-(3-bromopropil)pirrol

PY-I - 1-(3-iodopropil)pirrol

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN ¹³C - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MHz - Megahertz

mV s⁻¹ - milivolt por segundo

nm - Nanômetro

P.A. - Grau para análise

ppm - partes por milhão

J - Constante de acoplamento

dd - Duplo duplete

t - Tripleto

d - Duplete

s - Simpleto

TMS - Tetrametilsilano

VC - Voltametria cíclica

v_{as} - banda de estiramento assimétrico

v_s - banda de estiramento simétrico

δ - deslocamento químico

δ - banda de deformação

CIE - *Commission Internationale de l'Éclairage*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2.1. Polímeros Conjugados	20
2.2. ELETROCROMISMO	23
2.3. SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS	26
2.4. POLIPIRROL E POLITIOFENO	28
2.5. MONÔMEROS FUNCIONALIZADOS	30
2.6. COPOLÍMEROS	31
2.7. PROPRIEDADES DOS DERIVADOS DE CUMARINA, RESORUFINA E CHALCONA	34
2.7. SÍNTESE DE MONÔMEROS DERIVADOS DE PIRROL (PY)	35
2.8. SÍNTESE DE MONÔMEROS DERIVADOS DE 2,5-DI(2-TIENIL)PIRROL (SNS)	39
2.9. DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS	44
3. OBJETIVOS	46
3.1. Objetivos Gerais	46
3.2. Objetivos Específicos	46
4. METODOLOGIA	47
4.1. Reagentes, Solventes e Condições	47
4.2. Métodos Cromatográficos	47
4.3. Equipamentos	47
4.4. Sínteses dos monômeros precursores SNS-CM, PY-RES e PY-CHA	48
4.4.1. Síntese do monômero 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)ethyl)-2-oxo-2H-cromeno-3-carboxamida (SNS-CM)	48
4.4.2. Síntese do monômero 7-(3-(1H-pirrol-1-il)propoxi)-3H-fenoxazin-3-ona (PY-RES)	52
4.4.3. Síntese do monômero (E)-3-(4-(1H-pirrol-1-il)fenil)-1-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona (PY-CHA)	54
4.5. Polimerização eletroquímica dos filmes de PSNS-CM, PPY-RES e PPY-CHA	56
4.5.1. Limpeza dos eletrodos	56
4.5.2. Montagem do sistema	57
4.5.3. Eletrodeposição dos filmes PSNS-CM, PY-RES, PY-CHA e seus copolímeros	57
4.5.4. Caracterização espectroeletroquímica dos filmes PSNS-CM, PY-RES, PY-CHA e seus copolímeros	58
4.5.5. Dispositivo eletrocrômico (DEC)	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Síntese dos monômeros precursores SNS-CM, PY-RES e PY-CHA	60
5.1.1. Síntese do SNS-CM	60

5.1.2. Síntese do PY-RES.....	66
5.1.3. Síntese do monômero PY-CHA	69
5.2. Caracterização dos monômeros precursores SNS-CM, PY-RES e PY-CHA	71
5.2.1. Caracterização do intermediário 1,4-di(2-tienil)-butano-1,4-diona (DTBD).....	71
5.2.2. Caracterização do intermediário 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (SNS-ETA)	74
5.2.3. Caracterização do intermediário Cumarina-3-carboxilato de etila (CME).	76
5.2.4. Caracterização do monômero precursor SNS-CM.	80
5.2.5. Caracterização do intermediário 1-(3-iodopropil)pirrol (PY-I)	85
5.2.6. Caracterização do monômero PY-RES	87
5.2.7. Caracterização do intermediário CHA	91
5.2.8. Caracterização do monômero PY-CHA	96
5.3. Eletrodeposição dos filmes.....	101
5.3.1. Eletrodeposição do polímero PSNS-CM.....	101
5.3.2. Eletrodeposição do copolímero PSNS-CM-co-EDOT	103
5.3.3. Eletrodeposição do polímero PPY-RES	106
5.3.4. Eletrodeposição do copolímero PPY-RES-co-EDOT	108
5.3.5. Tentativa de eletrodeposição do PPY-CHA	110
5.3.5. Eletrodeposição do copolímero PPY-CHA-co-EDOT	111
5.4. Caracterização dos filmes poliméricos e copolímeros	113
5.4.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	113
5.4.2. Caracterização espectroeletróquímica	116
5.5. Dispositivo eletrocromático	142
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	147
REFERÊNCIAS	148
Apêndice A - Espectro de massas.....	159

1. INTRODUÇÃO

Materiais alternativos opticamente ativos de menor custo de produção e de potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos têm sido amplamente estudados em grupos de pesquisa. Uma dessas classes são os polímeros π -conjugados que são macromoléculas estruturalmente formadas por cadeias carbônicas que apresentam ligações simples e duplas alternadas (CHUA et al., 2019; MALIK et al., 2023). Essa configuração confere a esses polímeros propriedades elétricas e ópticas característicos de metais e semicondutores. Além disso, os polímeros π -conjugados possuem propriedades mecânicas e de processamento de polímeros convencionais (PALETI et al., 2024; YUE et al., 2021). Um dos primeiros trabalhos relacionados às propriedades elétricas dos polímeros π -conjugados foi realizado na década de 1970 com Shirakawa e colaboradores. Por meio desses estudos, eles constataram a alta condutividade do poliacetileno quando submetido a vapores de halogênios (SHIRAKAWA et al., 1977). Esse trabalho premiou os cientistas Shirakawa, Heeger e MacDiarmid em 2000 com o prêmio Nobel de Química. Com esse trabalho, cresceu o número de estudos relacionados a esses tipos de materiais.

O avanço dos estudos dos polímeros π -conjugados pode ser notado pela sua utilização em dispositivos eletrocromicos, diodos emissores de luz orgânica, *displays*, células solares, sensores ópticos, capacitores entre outros (MDLULI et al., 2022; PANKOW; THOMPSON, 2020; YUE et al., 2021). Os dispositivos eletrocromicos apresentam como principal característica a mudança de coloração mediante a aplicação de um estímulo elétrico externo (QUINTANILHA et al., 2014a). Além disso, dependendo do comprimento de onda no qual o material absorve energia, é possível filtrar de maneira seletiva e controlada a radiação solar. Fenômeno que pode ser visto nas janelas inteligentes em que o material eletrocromico pode diminuir a incidência de radiação, o que permite regular a luminosidade e a temperatura em ambientes fechados, influenciando, assim, o consumo de energia elétrica em outros aparelhos como os de ar-condicionado e lâmpadas (ZHAO et al., 2022).

Para aplicação de polímeros conjugados em dispositivos optoeletrônicos, é necessário aliar o baixo custo de produção a alguns parâmetros como coloração, tonalidade, potencial de operação, estabilidade a vários ciclos de reação redox entre outros (MARSH; HEENEY, 2023). Uma das estratégias utilizadas para melhorar esses parâmetros baseia-se na funcionalização da sua cadeia polimérica por meio de modificações na estrutura do monômero. Essa modificação pode ser alcançada com a inserção de diferentes substituintes, o que pode proporcionar ao

polímero formado propriedades eletrocrômicas únicas (BEVERINA; PAGANI; SASSI, 2014a; MING et al., 2022).

Neste contexto, novos polímeros conjugados que utilizam essa metodologia de modificação têm sido sintetizados. Em particular, o presente trabalho buscou o estudo dos monômeros derivados de pirrol e 2,5-di(2-tienil)pirrol (SNS), que são classes bastante estudadas na obtenção de polímeros conjugados (BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022a). O pirrol apresenta baixo potencial de oxidação, se apresenta como monômero de baixo custo e proporciona polímeros com estabilidade química e compatibilidade com meio aquoso. Os derivados de SNS, devido a sua estrutura trímica, podem apresentar baixo potencial de oxidação quando comparados a suas unidades constituintes (pirrol e tiofeno) e podem levar a formação de polímeros conjugados com baixos potenciais de oxidação/redução. Além disso, o SNS quando N-substituído (com aromáticos, cromóforos, fluoróforos e outros) proporciona filmes com propriedades eletrocrômicas únicas de fortes absorções na região do visível e infravermelho próximo. Outra metodologia utilizada para melhorar as propriedades eletrocrômicas do polímero conjugado é a copolimerização, processo na qual se utiliza um monômero diferente daquele do homopolímero. O 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT) é o monômero mais utilizado na copolimerização devido às interessantes propriedades de seu homopolímero (PEDOT) como alta estabilidade redox, alta condutividade, baixa energia de *gap*, alta regularidade do esqueleto do polímero e baixo potencial de oxidação. A combinação de EDOT com outros monômeros permite modular as propriedades ópticas e eletrônicas dos polímeros, criando materiais atrativos para diversas aplicações como células fotovoltaicas, capacitores, diodos emissores de luz e eletrodo secundário na preparação de dispositivos eletrocrômicos (NETO, 2020).

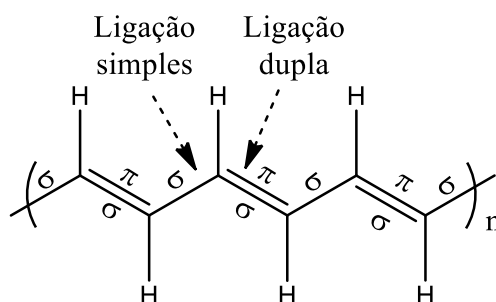
Apesar de existirem muitos trabalhos relatando as propriedades eletrocrômicas, poucos polímeros conjugados derivados de pirrol e SNS conseguem unir resultados satisfatórios em grande parte dos parâmetros eletrocrômicos como eficiência eletrocrômica, transmitância, eficiência coulômbica, tempo de resposta, multieletrocromismo e alta estabilidade após vários ciclos redox (BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022b; CAMURLU, 2014). O presente trabalho buscou analisar a influência de substituintes cromóforos derivados de cumarina, resorufina e chalcona nas propriedades eletrocrômicas dos novos filmes/copolímeros a base de PPY e PSNS com objetivo de futuras aplicações como camadas opticamente ativas em dispositivos optoeletrônicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros Conjugados

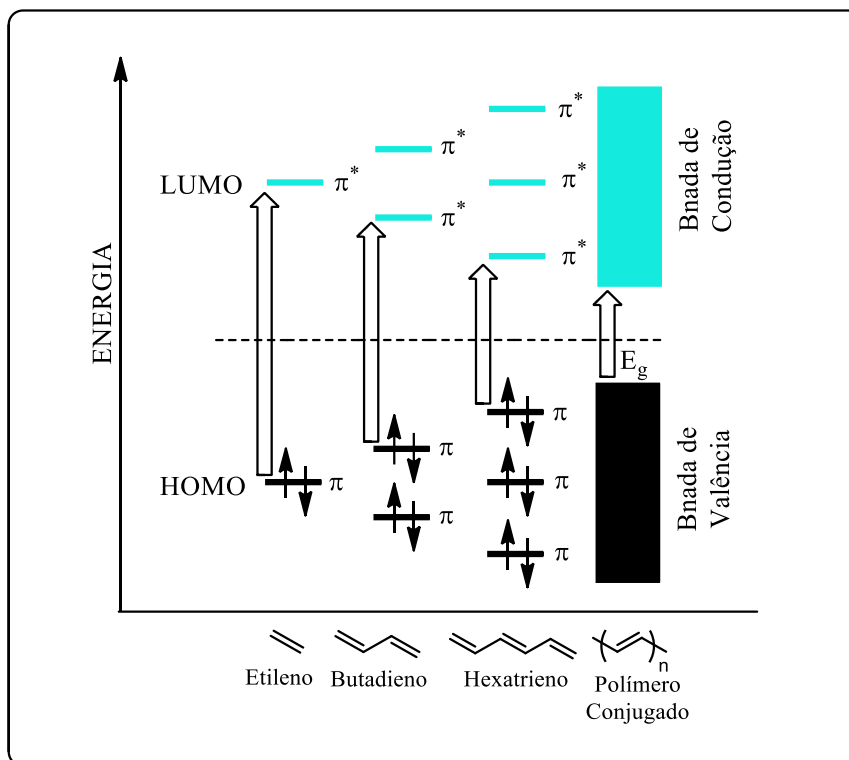
Os polímeros conjugados são formados por uma cadeia principal cuja estrutura apresenta ligações simples (σ) e duplas alternadas (π), o que favorece uma melhor conjugação dos elétrons π (Figura 1) (RIBEIRO; MORTIMER; MCINTOSH, 2016a; BATHULA et al., 2021). Apesar dessa forma estrutural eletrônica, os polímeros conjugados não se comportam como materiais condutores, mas como semicondutores (KAUSAR, 2016). A explicação para tais propriedades está baseada nos modelos de bandas energéticas (valência e condução). O modelo de bandas energéticas para os polímeros conjugados está diretamente relacionado à teoria do orbital molecular na qual orbitais atômicos p são combinados para formar orbitais moleculares ligantes (π) e antiligantes (π^*) (Figura 2). Como a cadeia principal dos polímeros conjugados possui grande quantidade de carbonos ligados em sequência, ocorre a aproximação da energia de vários orbitais moleculares π ou π^* que levam à formação das chamadas bandas energéticas de valência (BV) e condução (BC). Enquanto a aproximação de energia dos orbitais moleculares preenchidos de mais alta energia (HOMO) forma a banda de valência (BV), a dos orbitais moleculares não preenchidos de mais baixa energia (LUMO) forma a banda de condução (BC) (Figura 2) (LACERDA, 2020). A energia necessária para transição eletrônica entre as bandas BV e BC, também chamada de energia proibida (E_g), é conhecida pelo termo inglês “*gap*”. Os gaps dos polímeros conjugados apresentam valores que os classificam no grupo dos materiais semicondutores (GICEVICIUS et al., 2018; SCHARBER; SARICIFTCI, 2021).

Figura 1 - Estrutura representando a alternância das ligações simples e dupla dos polímeros conjugado.



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

Figura 2 - Representação da formação das bandas de valência (BV) e condução (BC) por meio da aproximação das energias dos orbitais π e π^* do sistema π conjugado.

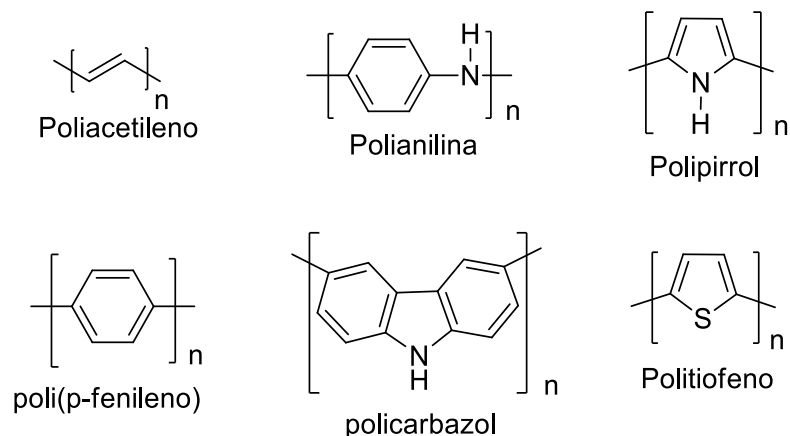


Fonte: Adaptado de PAVIA e colaboradores, 2010.

Para que os polímeros conjugados apresentem condutividade elétrica, é necessário que elétrons sejam retirados ou removidos em processos conhecidos como dopagem, termo utilizado em analogia ao processo de dopagem de semicondutores que ocorre por meio da formação de vacâncias (NAMSHEER; ROUT, 2021). Por meio da oxidação, em processo definido de dopagem tipo p, elétrons são retirados da cadeia polimérica que passa a apresentar carga positiva. Na redução, elétrons são adicionados na cadeia principal que passa a apresentar carga negativa em processo conhecido como dopagem tipo n. A formação dessas vacâncias junto à extensão do efeito de conjugação dos elétrons π , favorecem a mobilidade dos elétrons e deslocalização das cargas formadas na cadeia, o que permite aos polímeros conjugados apresentarem propriedades elétricas em tais condições (MEDEIROS et al., 2012; SOUZA, 2019). Por esse motivo, os polímeros conjugados são conhecidos como metais sintéticos. Classes de derivados de polímeros conjugados são relatados na literatura, como por exemplo poliacetileno, polipirrol, politiofeno, policarbazol, polianilina, poli(p-fenileno) entre outros

(Figura 3) (CAI et al., 2017; GUO; BAUMGARTEN; MÜLLEN, 2013; NAMSHEER; ROUT, 2021; WANG; CHANG; WU, 2019).

Figura 3 - Estrutura de alguns principais polímeros conjugados.

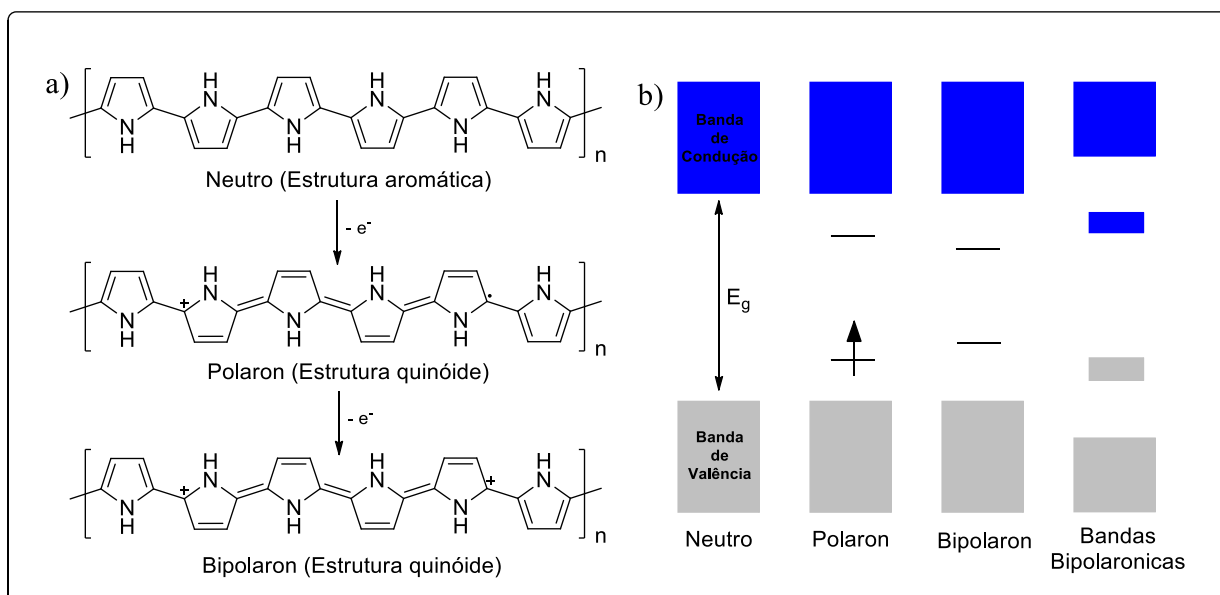


Fonte: Autor do trabalho, 2024.

A explicação do mecanismo de condutividade elétrica dos polímeros conjugados pode ser verificada com o modelo de estados energéticos não degenerados das estruturas formadas durante dopagem (Figura 4) (HUANG, 2017). O polipirrol foi um dos primeiros polímeros conjugados hetrocíclicos a ter suas propriedades elétricas estudadas. Nesse modelo, a oxidação (dopagem p) do polipirrol leva à formação de um estado energético polaron (cátion radical) que é associado ao relaxamento de sua estrutura aromática para estrutura quinóide cuja formação é mais favorável energeticamente. A formação desse cátion radical, que é acompanhada ao surgimento de dois níveis energéticos no meio do *bandgap*, proporciona o surgimento de novas transições eletrônicas de mais baixa energia. A retirada do segundo elétron favorece o estado energético bipolaron (dicátion radical) com forte distorção estrutural que está associada a dois níveis energéticos vazios no meio do *bandgap* (ALMEIDA, 2016; BREDAS; STREET, 1985; CAMURLU, 2014; NAMSHEER; ROUT, 2021). Em estados mais oxidados, ocorre a sobreposição de estados energéticos bipolarons que induz o surgimento de bandas bipolarons no meio do *bandgap*. Essas bandas são atribuídas ao estado altamente condutor do polímero (PANDULE et al., 2017). Além das propriedades elétricas, a formação dessas novas transições energéticas de menor energia dentro do *bandgap* pode influenciar profundamente as propriedades espectroscópicas dos polímeros conjugados, como deslocamentos dos comprimentos de onda de absorção na região do visível (YUE et al., 2021). Assim, os

polímeros podem apresentar tanto propriedades elétricas como ópticas as quais serão abordadas mais adiante.

Figura 4 - a) Estruturas do polipirrol nos estados neutro e oxidados (polaron e bipolaron); b) representação das bandas energéticas dos polímeros conjugados durante processo redox.



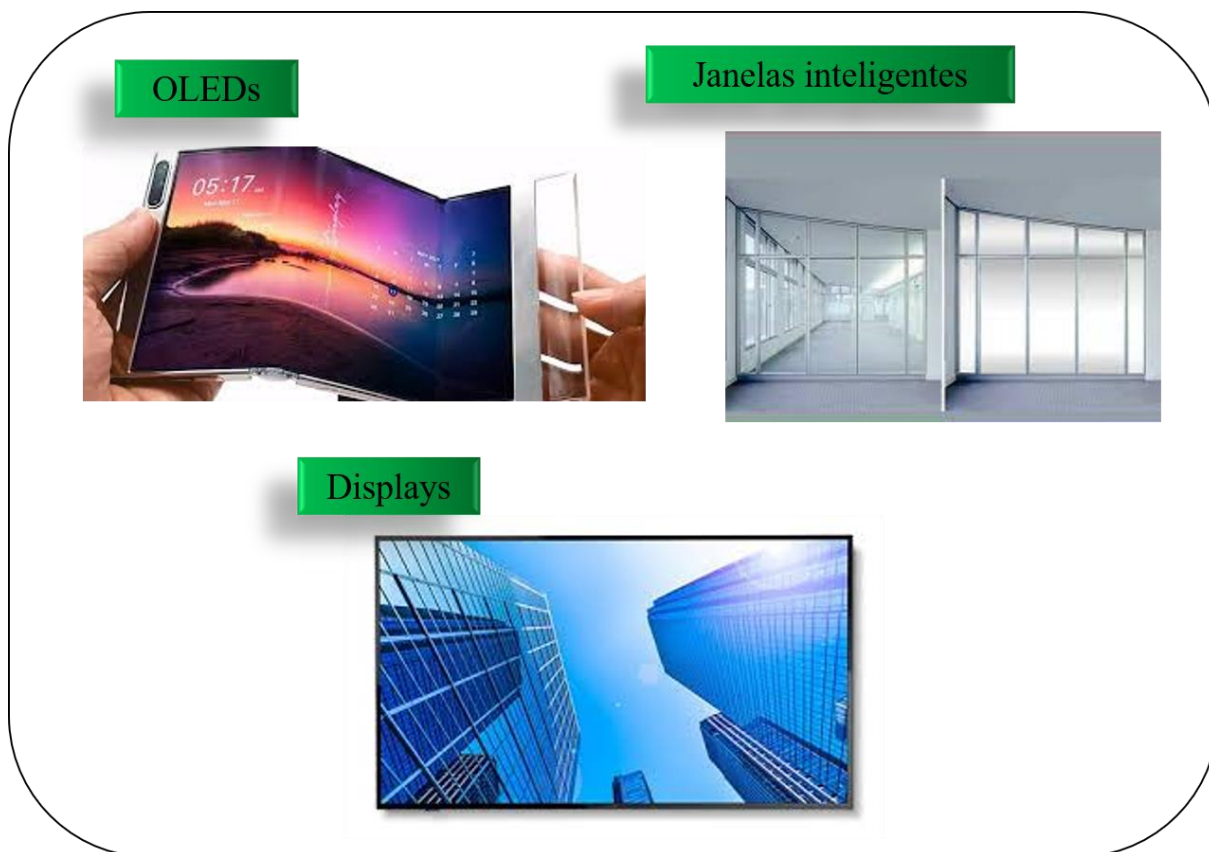
Fonte: Adaptado de CAMURLU, 2014.

2.2. ELETROCROMISMO

Materiais eletrocromicos são aqueles que podem mudar sua cor reversivelmente quando submetido à reação eletroquímica, fenômeno chamado de eletrocromismo (MARQUES et al., 2020). O eletrocromismo é a variação reversível da transmitância ou absorbância que é induzida eletroquimicamente por reação redox. Isso está relacionado às diferentes bandas de absorção apresentadas na região do visível, as quais são induzidas pelas diferenças transições energéticas encontradas nos estados mais oxidados do material (PENG et al., 2017). A mudança de cor geralmente ocorre entre estado transparente e colorido ou entre estados coloridos. Além disso, o material eletrocromico pode apresentar diversas cores, motivo pelo qual acaba recebendo o termo multieletrocromico. Os materiais eletrocromicos podem ser separados na classe dos materiais inorgânicos e orgânicos, ou ainda, subdivididos em óxidos de metais de transição, complexos, sais de bipyridina e polímeros conjugados (QUINTANILHA et al., 2014a). Os filmes de polímeros conjugados se destacam devido a seus potenciais eletrocromicos, a sua melhor processabilidade frente aos materiais inorgânicos, à formação de filmes flexíveis e à alta manipulação de sua coloração que é alcançada com modificações estruturais no

monômero/polímero (BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022a; NETO et al., 2020a; PANKOW; THOMPSON, 2020). Tudo isso faz desses materiais candidatos a aplicações em diodos emissores de luz orgânica (OLEDs), dispositivos eletrocromicos e *displays* ópticos (Figura 5).

Figura 5 - Dispositivos optoeletrônicos.



Fonte: Compilação de imagens coletadas no site Google Imagens, 2024.

Outro parâmetro importante analisado é o *bandgap* cujo valor determina diretamente as propriedades ópticas intrínsecas desses materiais. Polímeros conjugados incolores no estado neutro e coloridos no estado oxidado são conhecidos como anodicamente colorido e apresentam E_g acima de 3 eV. Aqueles que são incolores no estado oxidado e coloridos no estado reduzido são denominados de catodicamente colorido e apresentam E_g abaixo de 1,5 eV. Por fim, os filmes com valores intermediários de E_g têm distintas variações ópticas na região do visível (BANKS; MORTIMER; MCINTOSH, 2016a; BEVERINA; PAGANI; SASSI, 2014c; CAMURLU, 2014; MU et al., 2020).

Para determinar o desempenho de um material eletrocromico com potencial aplicação em dispositivos eletrocromicos, alguns parâmetros mais relevantes são estabelecidos: variação de transmitância ($\Delta T\%$), eficiência eletrocromica (η) e tempo de resposta (τ) (PENG et al.,

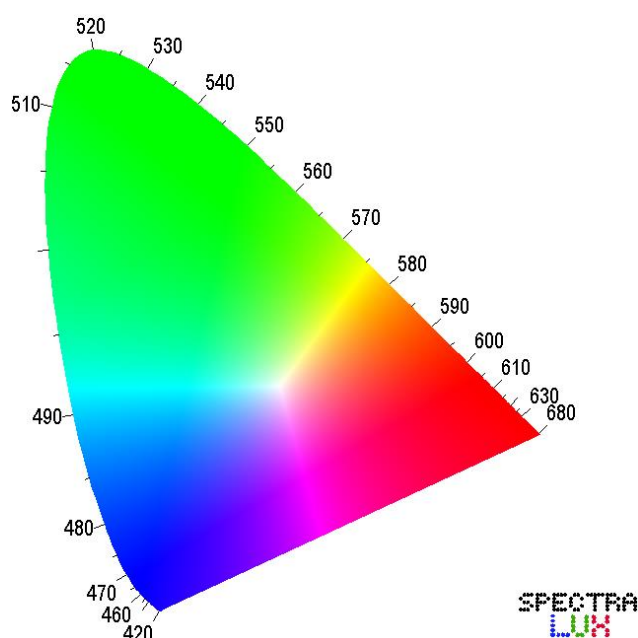
2017). A variação de transmitância compreende a diferença de transmitância, analisado em determinado comprimento de onda, entre os estados redox do material (QUINTANILHA et al., 2014a). Enquanto materiais com $\Delta T\%$ maiores que 30% apresentam valores aceitáveis para aplicação em janelas inteligentes, aqueles com $\Delta T\%$ maiores que 15% podem ser aplicáveis em tecnologias como displays (NOGUEIRA, 2010). A eficiência eletrocromica (η) é medida pela variação de absorbância quando uma quantidade de carga elétrica é aplicada por unidade de área. O valor de η é obtido em relação a um comprimento de onda específico e tem como unidade de medida $\text{cm}^2.\text{C}^{-1}$. O tempo de resposta (τ) compreende o tempo necessário para que o material mude sua cor quando submetido ao processo de dopagem (KIM et al., 2020). Para grande parte dos materiais eletrocromicos, esse tempo se encontra na ordem de segundos. Apesar de não existir um critério específico para sua determinação, são comuns os trabalhos que assumem τ como o tempo necessário para ocorrer 95% da variação total da transmitância (YUE et al., 2021). Além dos parâmetros citados, a estabilidade dos materiais eletrocromicos quando submetidos aos vários ciclos de mudança de cor é analisada (PENG et al., 2017). A degradação pode ocorrer quando são submetidos a altos potenciais ou quando íons do dopante são inseridos na matriz irreversivelmente, o que acaba prejudicando a conjugação na cadeia principal dos polímeros (HOLZE, 2022).

Para avaliar melhor a eficiência do sistema de cores desses materiais, é utilizado o método denominado como colorimetria. Nesse método, utiliza-se modelos matemáticos para descrever, quantificar e simular as percepções do olho humano em relação às cores envolvidas (BLATTNER, 2021). O sistema de especificação de cores proposto pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) é utilizado para descrição da cor, baseando-se na padronização de observadores e iluminantes. Enquanto o observador padrão representa a sensibilidade do olho humano em função da mistura das três cores primárias: azul, vermelho e verde; o iluminante representa a luz definida por sua energia espectral e pode se originar de fonte física ou natural. O iluminante nomeado D65 foi aceito como o iluminante padrão por conta da sua distribuição de energia espectral (SPD - *Spectral Power Distribution*) se aproximar da luz do dia, com temperatura de cor de 6504 K (QUINTANILHA et al., 2014a).

Para quantificar uma cor em termos numéricos, é preciso obter os valores dos parâmetros triestímulos X, Y e Z. Esses consideram as distribuições espectrais do iluminante/observador padrão e podem ser calculados pela intensidade da cor obtida no espectro de reflectância (mistura das componentes vermelho, verde e azul) (WARE, 2021a). No entanto, a relação entre os valores de triestímulos e a cor de uma amostra não é obtida facilmente devido à sua dependência com alguns fatores como cores adjacentes e estado de adaptação dos olhos.

Para uma melhor interpretação, o sistema CIE considera apenas uma ou duas dimensões de cada vez. Assim, o triestímulo Y passou a ser utilizado como luminosidade da amostra, enquanto as coordenadas de cromaticidade (x, y e z), que representam as outras dimensões da cor (X e Z), são empregadas na construção de um gráfico de y versus x. Com isso, a equação $x + y + z = 1$ é obedecida para qualquer cor, o que torna necessário apenas duas coordenadas de cromaticidade para se criar um gráfico bidimensional. Esse gráfico é conhecido como diagrama de cromaticidade e proporciona a rápida observação da variação de cor do material tornando ferramenta útil para se chegar a resultados confiáveis (QUINTANILHA et al., 2014a; WARE, 2021b).

Figura 6 - Gráfico da coordenada de cromaticidade (x,y).



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

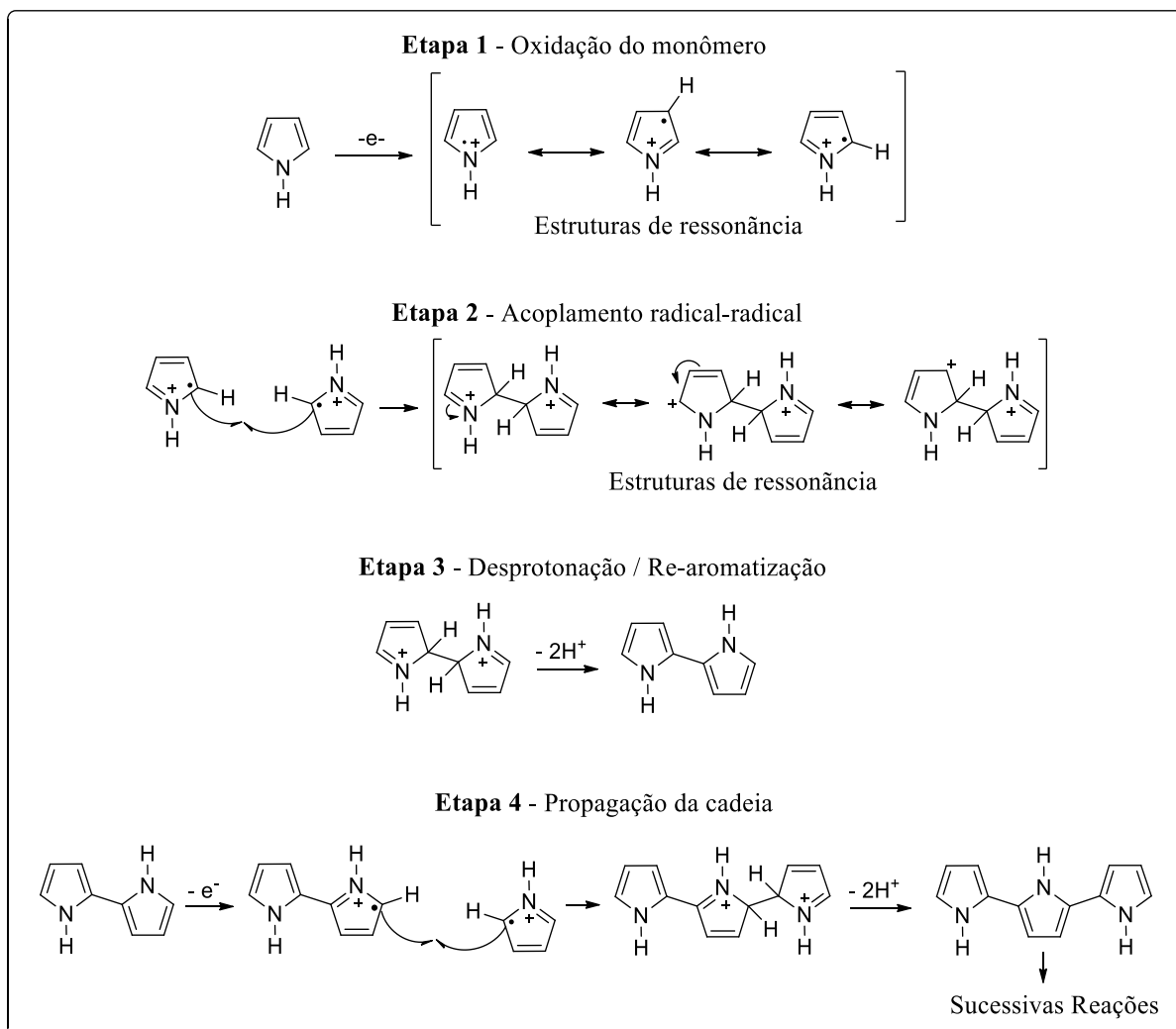
2.3. SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS

As propriedades elétricas e ópticas dos polímeros conjugados podem ser fortemente influenciadas pelo método utilizado em sua síntese (BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022b; MUNGKALODOM et al., 2015). Esses materiais podem ser obtidos tanto por polimerização química quanto eletroquímica. A polimerização eletroquímica, também conhecida pelo termo eletrodeposição, baseia-se na eletrodeposição de material eletroativo sobre a superfície de eletrodo de vidro transparente coberto com óxido de índio-estanho (ITO) (LU et al., 2018; ZHAO et al., 2020). Esse filme é formado após a solução contendo o monômero precursor ser

submetida à aplicação de uma diferença de potencial. Em geral, esses filmes poliméricos são formados pela oxidação (dopagem tipo p) de seus monômeros, pois a formação dos polímeros pela redução (dopagem tipo n) é menos usual (ALMEIDA, 2016; BEVERINA; PAGANI; SASSI, 2014b). A polimerização química compreende a formação do polímero em solução por meio da utilização de um agente oxidante químico adequado. Alguns agentes oxidantes químicos são muito utilizados nesse tipo de polimerização como $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $FeCl_3$, Br_2 , I_2 , $CuCl_2$ e $(NH_4)_2S_2O_8$ (ALMEIDA, 2016; GAZOTTI et al., 2001; LAKARD, 2020). A obtenção de polímeros conjugados utilizando o meio eletroquímico é a estratégia frequentemente utilizada. Diferente do que ocorre na polimerização química, na eletrodeposição são necessárias pequenas quantidades de monômero. Além disso, é possível acompanhar e controlar o crescimento do filme que posteriormente pode ser caracterizado por técnicas espectroeletroquímicas. Apesar de ser menos utilizado, a polimerização química permite a obtenção de maior quantidade de polímero (ALMEIDA, 2016; LAKARD, 2020; LIAO, 2000).

Devido à complexidade do processo de formação do filme polimérico e à falta de abordagens eficazes para investigar a cinética da reação, o caminho do mecanismo da polimerização não é claro. A proposta de mecanismo para polimerização eletroquímica foi inicialmente feita para o processo de formação do polipirrol e foi descrito por Diaz e colaboradores (1983). O mecanismo de polimerização química é considerado similar ao descrito para o eletroquímico. Nesse mecanismo, o polímero é formado por meio de acoplamento dos monômeros entre seus cátion-radicais nas suas posições α - α' (Esquema 1). Inicialmente, o pirrol é oxidado para sua forma cátion radical que é estabilizado por suas estruturas de ressonância que contribuem para seu híbrido de ressonância. Em seguida, os cátions radicais acoplam-se induzindo a formação do dímero após o processo de re-aromatização. Por fim, ocorre o processo de propagação da cadeia em que o dímero, que apresenta potencial de oxidação mais baixo, é oxidado na posição α (ou α') e acoplado com o cátion radical de outro monômero, o que resulta na estrutura trimérica e oligômeros em reações subsequentes (CAMURLU, 2014; DELLA PINA; FALLETTA; ROSSI, 2011; GENIES; BIDAN; DIAZ, 1983). Apesar de o acoplamento na posição α - α' ser o mais favorável energeticamente, o acoplamento na posição β - β' (posição β) pode ocorrer. Esses tipos de acoplamentos (β) podem interferir na extensão da conjugação dos elétrons π que acabam comprometendo a planaridade, as propriedades ópticas e elétricas dos polímeros conjugados (ALMEIDA, 2016; NAMSHEER; ROUT, 2021).

Esquema 1 - Mecanismo de polimerização eletroquímica proposto para o polipirrol.



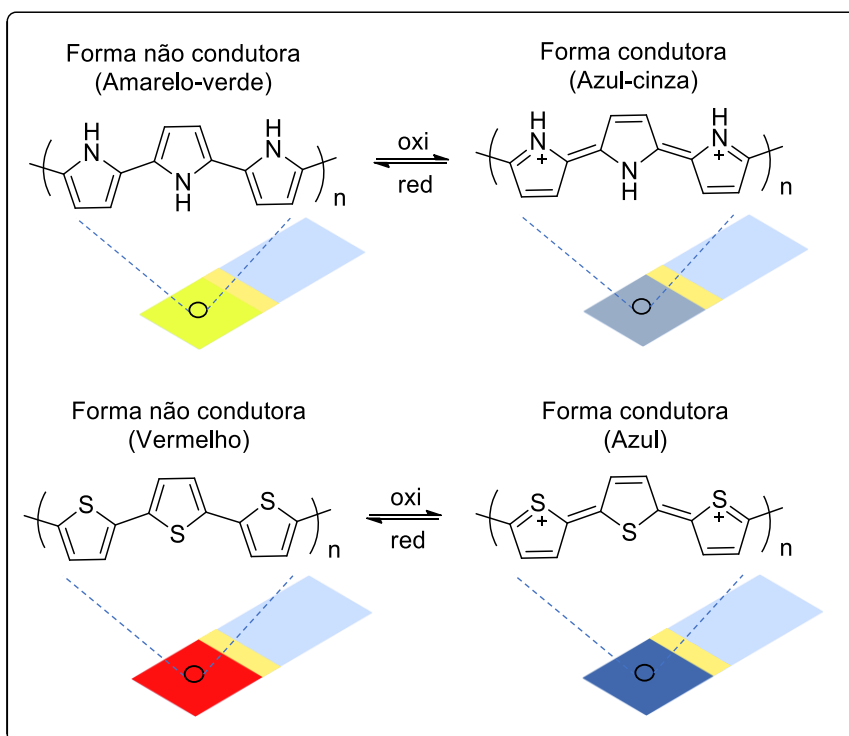
Fonte: Adaptado de ALMEIDA, 2016.

2.4. POLIPIRROL E POLITIOFENO

O polipirrol e politiofeno são os polímeros conjugados derivados de anéis heterocíclicos mais estudados na literatura devido a suas propriedades elétricas e ópticas. O polipirrol apresenta baixo potencial de oxidação, compatibilidade com meio aquoso, estabilidade química e monômero (pirrol) de baixo custo (DESHMUKH et al., 2017; JAYASUNDARA; SCHRECKENBACH, 2020). Ao sofrer processo de dopagem tipo p (oxidação), o polipirrol passa a apresentar propriedades eletrocrômicas variando sua cor amarelo-verde no estado neutro para azul-cinza no estado mais oxidado (Figura 7) (ALMEIDA, 2016). O politiofeno apresenta boa estabilidade térmica e ambiental, propriedades eletrocrômicas variando sua cor vermelho no estado neutro para azul no estado mais oxidado (ZUPPOLINI; GUARINO;

BORRIELLO, 2020). Essas propriedades fazem desses derivados materiais úteis em inúmeras aplicações como dispositivos ópticos, capacitores, sensores eletroquímicos, células fotovoltaicas entre outros (ALVES, 2015; ALVES et al., 2010; CAMURLU, 2014; GONÇALVES et al., 2022). Apesar de apresentar essas propriedades, esses polímeros quando não substituídos apresentam algumas limitações como a insolubilidade em muitos solventes convencionais (ZUPPOLINI; GUARINO; BORRIELLO, 2020). Outro problema está relacionado à polimerização do politiofeno cujo monômero apresenta alto potencial de oxidação, o que acaba muitas vezes prejudicando as propriedades elétricas e ópticas do polímero devido à sua sobreoxidação (CAI et al., 2017). Visando obter materiais com melhores propriedades elétricas e ópticas, melhor solubilidade, baixos potenciais de oxidação (monômero e polímero); vários estudos envolvendo modificações estruturais do monômero/polímero têm sido relatados, como por exemplo a síntese de monômeros funcionalizados e a copolimerização (BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022a; COLEONE; LASCANE; BATAGIN-NETO, 2019; ZHUANG et al., 2024).

Figura 7 - Representação das estruturas do polipirrol e politiofeno durante o processo eletrocromico.



Fonte: Adaptado de CAMURLU, 2014.

2.5. MONÔMEROS FUNCIONALIZADOS

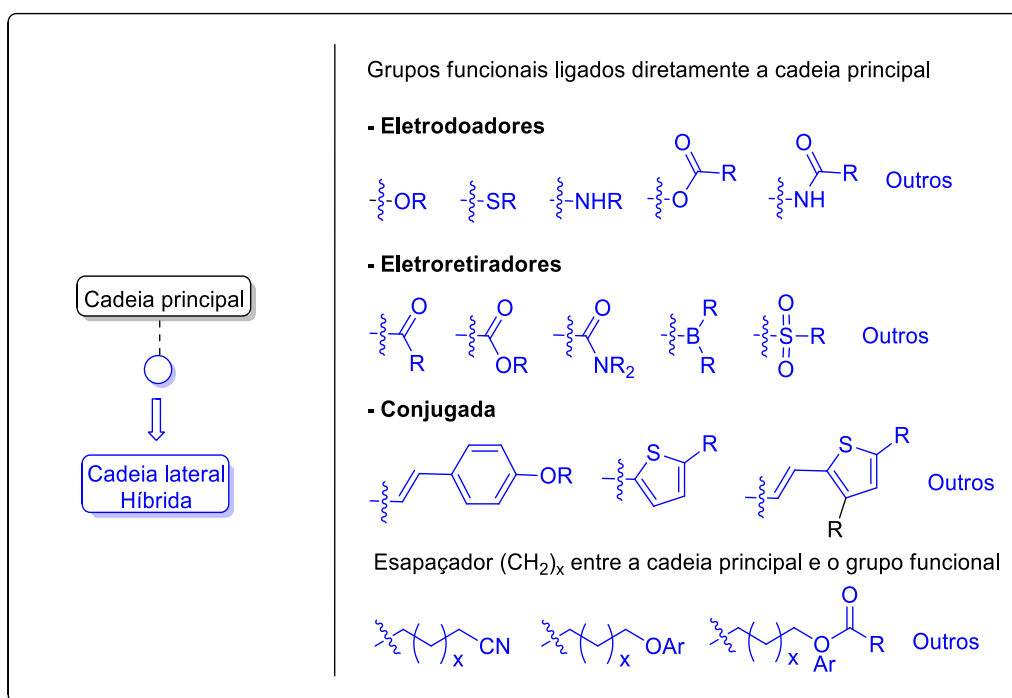
O sistema π -conjugado do esqueleto da cadeia determina as propriedades optoeletrônicas dos polímeros conjugados. Entretanto, o estudo do efeito das cadeias laterais tem sido amplamente relatado (ANANTHA-IYENGAR et al., 2019; BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022a; MING et al., 2022). As propriedades optoeletrônicas dos polímeros podem ser modificadas mediante inserção de cadeias laterais contendo grupos doadores e/ou retiradores de elétrons. Uma das formas de inserir essas cadeias laterais dá-se pela funcionalização dos monômeros precursores (MEI; BAO, 2014). Assim, a estrutura do polímero conjugado formado conterá essas repetidas unidades funcionalizadas com a cadeia lateral, o que conferirá forte influência sobre suas propriedades de solubilidade, morfologia, condutividade e eletrocromismo (BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022b; RIMMELE; GLÖCKLHOFFER; HEENEY, 2022; TARKUC et al., 2006). Com base nessa análise, ELSNBAUMER e colaboradores (1986) utilizaram uma das primeiras metodologias que consistiu na inserção de grupos alquila na posição β do tiofeno, o que proporcionou a formação do polímero com propriedades elétricas/eletrocrômicas modificadas e melhor solubilidade em solventes usuais como dimetilformamida, diclorometano, tolueno entre outros (ELSENBAUMER; JEN; OBOODI, 1986).

As cadeias laterais podem ser subdivididas em duas categorias conforme a conectividade com o esqueleto do polímero. Enquanto a primeira está relacionada às cadeias laterais com grupo funcional diretamente ligado ao esqueleto, a segunda contém grupos espaçadores $(CH_2)_x$ entre o grupo funcional e a cadeia do polímero (Figura 8) (MEI; BAO, 2014). Em relação à primeira categoria, os grupos funcionais podem ser do tipo eletrodoador como grupos acoxil (-OR), alquiltiol (-SR), alquilamino (-NHR ou NRR'), acetato (-OCOR), amida (-NHCOR) entre outros; eletroretirador como acetil (-COR), éster (COOR), amida (-CONHR), boro (-BR₂), sulfonil (-SO₂R) entre outros; e conjugados. Os grupos doadores de elétrons em geral aumentam a energia dos orbitais HOMO, enquanto os retiradores de elétrons diminuem a energia dos orbitais LUMO (RIMMELE; GLÖCKLHOFFER; HEENEY, 2022).

Os grupos diretamente conjugados à cadeia geralmente afetam a energia dos orbitais HOMO e LUMO proporcionando polímeros com ampla absorção na região do visível. Esse fenômeno interfere diretamente na energia de transição entre as bandas (BV e BC), o que proporciona obtenção de polímeros com ajustáveis propriedades elétricas e ópticas. Por apresentar certa distância em relação à cadeia principal, as cadeias laterais funcionalizadas ligadas a espaçadores $(CH_2)_x$ geralmente não afetam as propriedades elétricas dos polímeros

(MEI; BAO, 2014). No entanto, esses grupos funcionalizados podem ser ligados a moléculas com propriedades fluorescentes e grupos cromóforos que forneçam monômeros funcionalizados promissores para formação de polímeros conjugados eletrocromico e fluorescentes (BANKS; MORTIMER; MCINTOSH, 2016b; BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022b; CAMURLU, 2014). A modulação das propriedades ópticas dos polímeros também pode ser alcançada com a copolimerização eletroquímica, que será abordado a seguir.

Figura 8 - Representação dos tipos de cadeias laterais dos monômeros precursores.



Fonte: Adaptado de MEI e BAO, 2014.

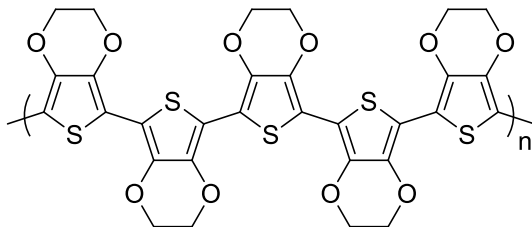
2.6. COPOLÍMEROS

A copolimerização é um processo em que dois ou mais monômeros diferentes são incorporados, por meio da polimerização eletroquímica, como segmento da cadeia principal do polímero conjugado. Esse método eficiente é usado para obtenção de polímeros com propriedades diferentes daquelas dos homopolímeros (JADOUN et al., 2021). Além disso, essas propriedades podem ser modificadas mediante ajustes nas proporções dos monômeros diferentes. Esses ajustes acabam proporcionando ilimitadas possibilidades de se construir materiais de propriedades específicas, ou seja, copolímeros de propriedades diferentes podem

ser obtidos mesmo utilizando apenas dois monômeros (KALÇIK; KIVRAK; BEZGİN ÇARBAŞ, 2022; BRUICE, 2006).

Entre os monômeros relatados na literatura, o 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) se tornou uma das unidades mais utilizadas para formação de copolímeros em polímeros conjugados. Esse fato deve-se às interessantes propriedades de seu homopolímero (PEDOT) como alta estabilidade redox, alta condutividade e baixa energia de *gap*. Essas propriedades estão relacionadas com a alta regularidade do esqueleto do polímero que é puramente formado pelo acoplamento α - α' , o que é induzido pela presença do substituinte cíclico etilenodioxi nas posições 3,4 do anel tiofeno (Figura 9). Além disso, a presença de dois átomos de oxigênio ligados diretamente ao anel tiofeno aumenta a conjugação dos elétrons π , o que proporciona a diminuição do potencial de oxidação do polímero. Essas propriedades fazem do PEDOT um material atraente em diversas aplicações como células fotovoltaicas, capacitores, diodos emissores de luz e eletrodo secundário na preparação de dispositivos eletrocrômicos (JADOUN et al., 2021; NIE et al., 2021; ZHUANG et al., 2024; NETO, 2019).

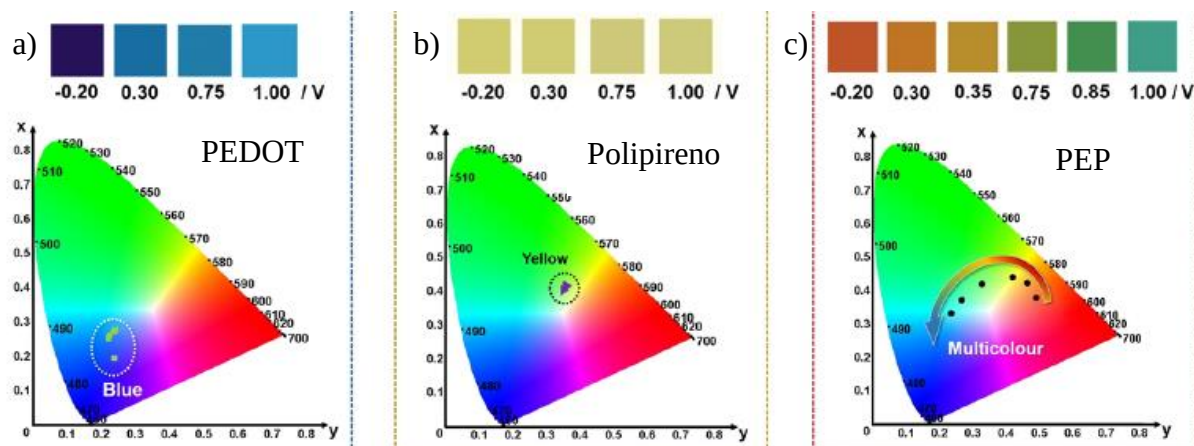
Figura 9 - Representação da estrutura do PEDOT



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Visando melhorar as propriedades dos polímeros conjugados, muitos homopolímeros têm sido modificados por meio da copolimerização eletroquímica, na qual o EDOT, em diferentes proporções, é o principal comonômero utilizado. Partindo dessa ideia, Zhuang e colaboradores (2024) desenvolveram, por meio de ajustes nas proporções dos monômeros pireno e 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), novos copolímeros com comportamentos multicores (vermelho, laranja, amarelo, verde, azul e roxo) quando comparados a seus homopolímeros polipireno e PEDOT (Figura 10). Esse copolímero foi utilizado para produzir um material multieletrocrômico flexível (ZHUANG et al., 2024).

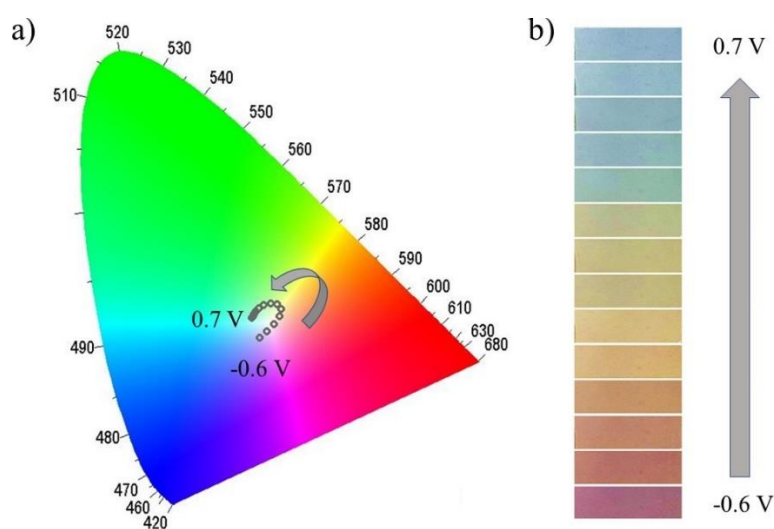
Figura 10 - Coordenada de cor CIE e filmes dos homopolímeros a) PEDOT e b) Polipireno e do c) copolímero P(Edot-co-pireno) (PEP) mostrando a mudança de cor durante variação de potencial.



Fonte: Adaptado de ZHUANG, 2024.

Neto e colaboradores (2020) desenvolveram o copolímero multieletrocromico baseado nos monômeros 2,5-ditienilpirrol modificado com dansila (SNS-D) e EDOT em diferentes proporções (Figura 11). O material apresentou além da variação de cor entre roxo, amarelo e azul em seus estados neutro e oxidado, promissoras propriedades eletrocromicas como alta eficiência eletrocromica e estabilidade nos ciclos redox (NETO et al., 2020c).

Figura 11 - a) Coordenada de cor CIE 1931 e b) filmes do copolímero mostrando a mudança de cor durante variação de potencial.



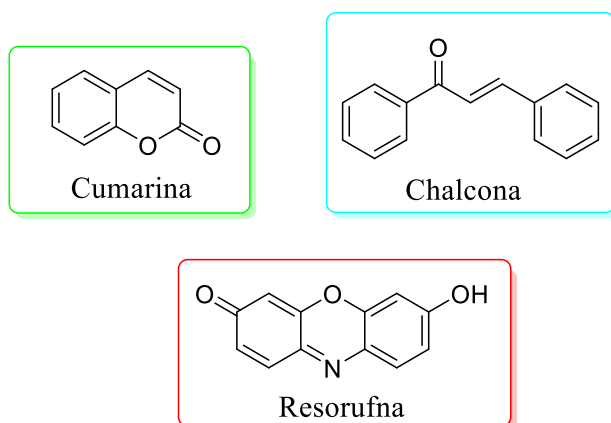
Fonte: Adaptado de NETO, 2020.

Diante desses dados, para melhorar as propriedades eletrocrômicas dos homopolímeros PSNS-CM, PPY-RES e PPY-CHA, foi utilizada neste trabalho a metodologia de copolimerização eletroquímica na presença do comonômero EDOT.

2.7. PROPRIEDADES DOS DERIVADOS DE CUMARINA, RESORUFINA E CHALCONA

Diversas classes de substituintes de moléculas orgânicas aromáticas vêm sendo utilizadas na modulação das propriedades eletrocrômicas dos π -polímeros conjugados, como fluorenos, naftalenos, carbazóis, fluoresceínas, cumarinas e outros. Isso se deve a grande extensão do sistema π -conjugado do substituinte, o que pode permitir alterações nas energias de transição e cor do polímero (BEZGIN CARBAS, 2022; ÇOBAN; AYRANCI; AK, 2022; YILIT et al., 2015, 2016). Uma classe de substituinte utilizado em polímeros conjugados é a cumarina. As cumarinas são compostos heterocíclicos formados estruturalmente por um anel pirano fundido a um benzeno com a carbonila da pirona na posição 2, também definidos como 2H-cromen-2-onas (Figura 12) (FRANCO et al., 2021). Alguns desses derivados inseridos em polímeros conjugados são descritos na literatura e têm potencial aplicação industriais importantes, como materiais de cristais líquidos e materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Kalay e colaboradores (2020) funcionalizaram uma cumarina a um derivado de tiofeno, o que proporcionou a formação de um copolímero com propriedades elétricas, eletrocrômicas e boa eficiência de conversão de energia elétrica. Esse desempenho dá suporte ao seu uso em tecnologias de células solares (KALAY et al., 2020).

Figura 12 - Representação da estrutura do PEDOT



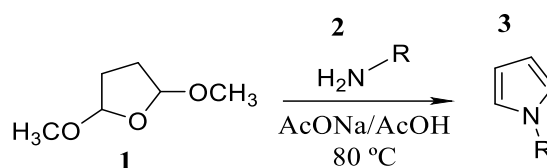
Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Outra classe de substituinte que pode ser utilizado em polímeros conjugados é a chalcona. As chalconas são cetonas α,β -insaturadas que apresentam um sistema com dois anéis aromáticos ligados por uma carbonila e uma olefina conjugada (Figura 12). Devido à sua estrutura, as chalconas são muito utilizadas em atividades farmacológicas (JIN et al., 2014; RENFIGE et al., 2024). Além disso, a chalcona ligada ao polímero conjugado também é citada na literatura. Renfige e colaboradores (2024) obtiveram um polímero conjugado contendo trifetilamina e chalcona. O material obtido apresentou eletrocromismo e halocromismo, o que proporciona ao material aplicações em janelas inteligentes e sensores de vapor ácido (RENFIGE et al., 2024).

A resorufina é um importante cromóforo/fluoróforo orgânico e devido à sua estrutura bem conjugada (Figura 12) apresenta interessantes propriedades ópticas, como alta fluorescência, grande absorvidade molar e estabilidade à mudança de pH. Esse cromóforo tem sido muito utilizado no desenvolvimento de sondas para análises colorimétricas e fluorescentes (TIAN et al., 2021). Ainda não existe na literatura estudos eletrocromicos de derivados de polímeros conjugados modificados com resorufina. O presente trabalho busca analisar o efeito eletrocromico da resorufina em um derivado de polipirrol.

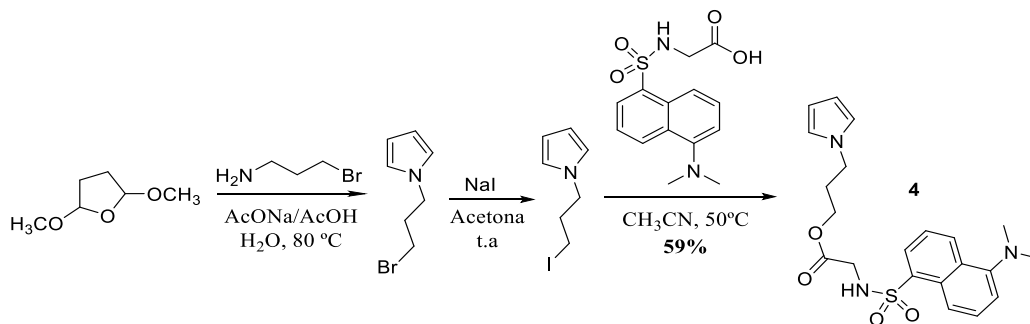
2.7. SÍNTESE DE MONÔMEROS DERIVADOS DE PIRROL (PY)

A síntese de novos polímeros π -conjugados com propriedades fluorescentes e eletrocromicas vem sendo amplamente relatada na literatura. Uma das estratégias mais utilizadas dá-se pela inserção de substituintes fluorescentes na estrutura do monômero precursor (ANANTHA-IYENGAR et al., 2019; BANKS; MORTIMER; MCINTOSH, 2016b; BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022b; BEZGIN CARBAS et al., 2023). Dentre as metodologias mais utilizadas na síntese de derivados de pirrol, destaca-se a condensação de Clauson-Kaas que compreende a formação de pirróis *N*-substituídos (**3**) por meio de reação entre aminas primárias (**2**) alifáticas ou aromáticas e 2,5-dimetoxitetrahydrofurano (**1**) em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH $\sim$ 5). A reação ocorre em condições suaves e com bom rendimento (Esquema 2) (GOURLAY et al., 2006a). A síntese dos derivados de polipirrol proporciona a possibilidade da inserção de uma série de substituintes no nitrogênio do anel pirrol que podem proporcionar aos seus polímeros π -conjugados propriedades eletrocromicas (Tabela 1).

Esquema 2 - Rota sintética para síntese de pirrol *N*-substituídos.

Fonte: Adaptado de GOURLAY et al., 2006b

Almeida e colaboradores (2014) desenvolveram um polímero π -conjugado eletrocromico e fluorescente baseado em derivado de pirrol *N*-substituído ao marcador fluorescente dansila (PyPDG) (**4**) (Esquema 3). O polímero PPyPDG obtido apresentou eletrocromismo variando sua cor amarelo-verde no estado neutro para verde-cinza no estado oxidado, baixo *gap* de energia (2,65 eV) e baixo potencial de oxidação (0,39 V). Além disso, o monômero apresentou fluorescência no azul em seu estado sólido, enquanto o filme solubilizado em *N*-metilpirrolidona emitiu luz em 483 nm (luz verde) quando excitado em 366 nm (Figura 13) (ALMEIDA et al., 2014b).

Esquema 3 - Síntese do monômero PY-PDG

Fonte: Adaptado de ALMEIDA et al.; 2014.

Tabela 1 - Propriedades eletrocromica e fluorescente dos derivados de polipirrol.

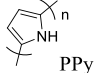
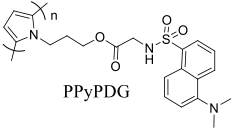
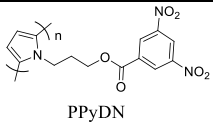
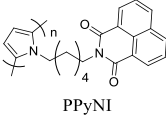
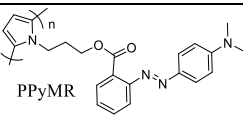
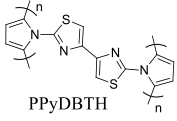
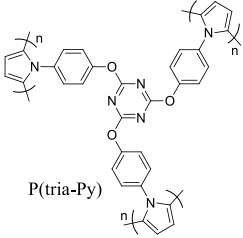
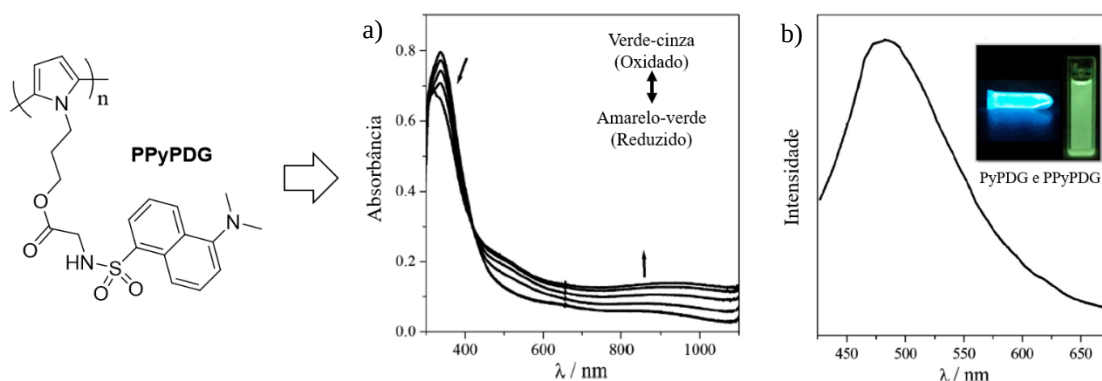
Polímero	Eox (V)	Epa (V)	λ_{max} (nm)	E _g (eV)	Eletrocromismo		$\Delta T\%$	η (cm ² .C ⁻¹)	Fluorescência (monômero/polímero)	Ref.
					Estado Neutro	Estado Oxidado				
 PPy	0,80	-	337	2,70	Amarelo-verde	Azul-cinza	37	137	- / -	(CAMURLU, 2014)
 PPyPDG	0,90	0,39	338	2,65	Amarelo-esverdeado	Verde-acinzentado	< 20	-	azul / 483 nm (verde)	(ALMEIDA et al., 2014b)
 PPyDN	1,31	0,70	372	2,75	Verde claro	Cinza escuro	-	-	515 nm (verde) / 438 nm (verde)	(COELHO et al., 2014)
 PPyNI	1,17	0,84	330/418	2,99	-	-	33,3 (704 nm)	233	378 nm (azul marinho) / 543 nm (laranja)	(CAMURLU; EREN; GÜLTEKIN, 2012)
 PPyMR	0,84	0,53	412	1,87	Amarelo	Magenta	34,2 (520 nm)	-	- / -	(ALMEIDA et al., 2017)
 PPyDBTH	1,2	0,8-1,0	318	2,59	Amarelo	Cinza	-	-	- / -	(CAMURLU; GÜLTEKIN, 2012)
 P(tria-Py)	1,00	0,82	346	2,97	Vermelho	Turquesa	20,0 (600 nm)	-	- / -	(AK; AK; TOPPARE, 2006)

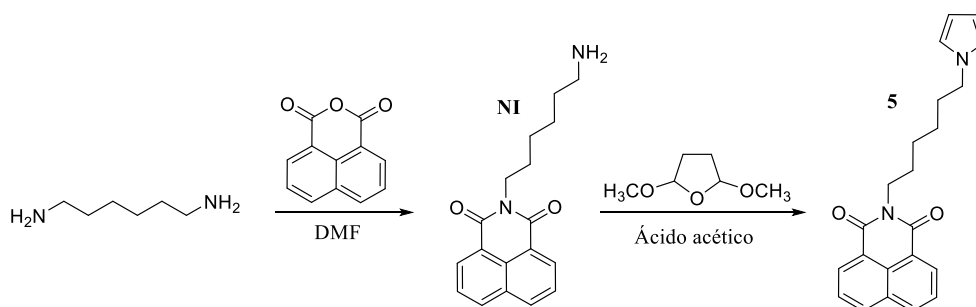
Figura 13 - a) Eletrocromismo e b) fluorescência apresentada pelo filme PPy-PDG.



Fonte: Adaptado de ALMEIDA et al.; 2014.

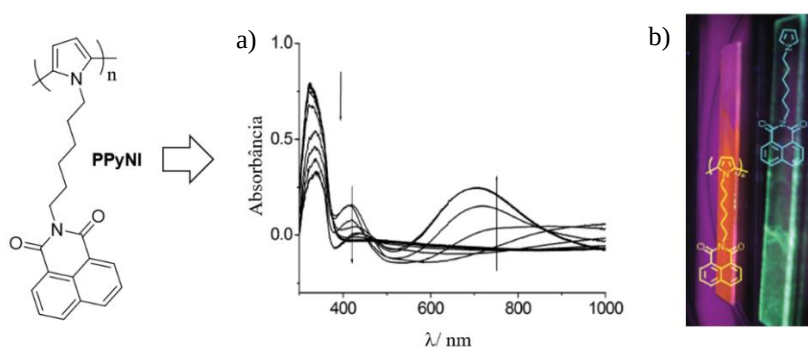
Camurlu e colaboradores (2012) sintetizaram um derivado de polipirrol *N*-substituído ao derivado de isoquinolina (PY-NI) (5) (Esquema 4). O polímero obtido (PPY-NI) apresentou propriedades eletrocromicas como baixo *gap* de energia (2,65 eV), alta eficiência eletrocromica ($233 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$), transmitância de 33,3% em 704 nm e baixo potencial de oxidação (0,84 V) (Figura 14). Além disso, o monômero apresentou fluorescência em 378 nm (luz azul), enquanto o filme emitiu luz em 543 nm (luz laranja) (CAMURLU; EREN; GÜLTEKIN, 2012).

Esquema 4 - Síntese do monômero PY-NI



Fonte: Adaptado de CAMURLU et al.; 2012.

Figura 14 - a) Eletrocromismo e b) fluorescência apresentada pelo filme PPy-NI.



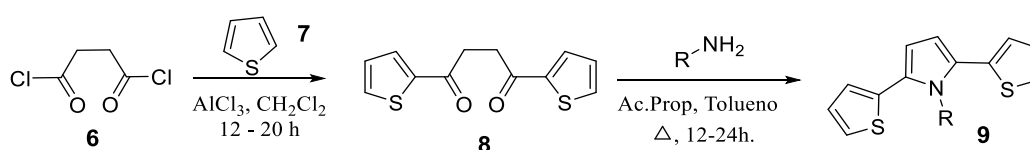
Fonte: Adaptado de CAMURLU et al.; 2012.

Apesar de existir trabalhos relatados na literatura sobre a síntese de pirrol *N*-substituídos que forneçam filmes com propriedades eletrocromicas, ainda não há relatos de polipirróis eletrocromicos funcionalizados com resorufina e chalcona. Assim, devido a suas estruturas conjugadas, a introdução de um substituinte resorufina e chalcona no anel pirrol visa à obtenção de filmes derivados de polipirróis que apresentem propriedades eletrocromicas com potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

2.8. SÍNTESE DE MONÔMEROS DERIVADOS DE 2,5-DI(2-TIENIL)PIRROL (SNS)

Apesar de existirem muitos derivados de polipirrol e politiofeno funcionalizados com propriedades eletrocromicas/fluorescentes, observou-se a formação de polímeros com baixa condutividade e processabilidade quando obtidos de monômeros substituídos com grupos muito volumosos, o que está relacionado à formação de polímeros de cadeia curta (BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022b). Uma das estratégias para minimizar esse problema é a formação de um novo monômero precursor de unidade trimérica que consiste em interligar dois anéis tiofenos ao anel pirrol em suas posições α , o que é conhecido como 2,5-di(2-tienil)pirrol (SNS) (CAMURLU, 2014; LEE; WU, 2022). Esse tipo de estratégia proporciona a obtenção de polímeros com baixos potenciais de oxidação, alta estabilidade química/eletroquímica, propriedades eletrocromicas, além de minimizar o efeito estérico do substituinte mais volumoso ligado ao anel central (BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022b; NETO et al., 2021). A rota sintética frequentemente utilizada é baseada em duas etapas: acilação de Friedel-Crafts e condensação de Paal-Knorr (Esquema 5). Na primeira, o intermediário DTBD (**8**) é obtido por meio da reação envolvendo tiofeno (**7**) e cloreto de succinila (**6**) na presença do catalisador cloreto de alumínio em sistema contendo solvente orgânico diclorometano. Na segunda etapa, o derivado de SNS (**9**) é obtido por meio de reação envolvendo uma amina funcional (**2**) e o intermediário DTB na presença do catalisador ácido propiônico em sistema contendo tolueno. A reação é mantida em refluxo de 12 a 20 h (NETO et al., 2021; TARKUC et al., 2008; YİĞİT et al., 2015).

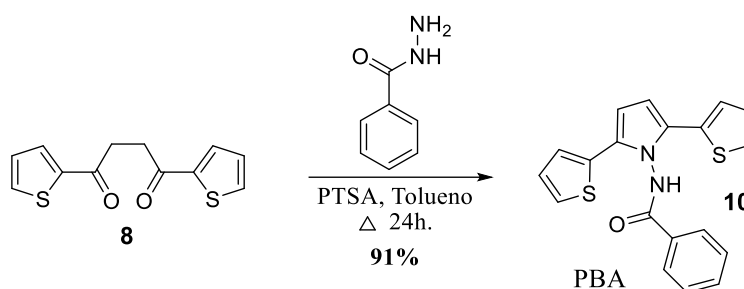
Esquema 5 - Rota sintética para síntese de SNS *N*-substituídos.



Fonte: Adaptado de NETO, 2021.

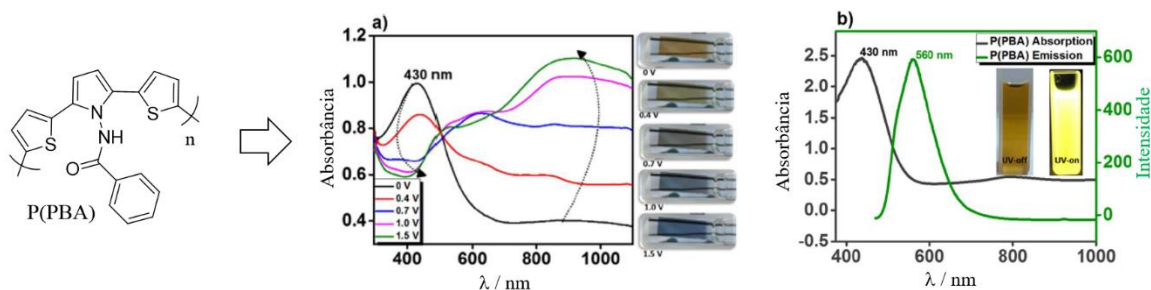
A síntese dos derivados de SNS proporciona a possibilidade da inserção de uma série de substituintes no nitrogênio do anel pirrol que podem proporcionar aos seus polímeros π -conjugados propriedades eletrocromicas/fluorescentes (Tabela 2). Soganci e colaboradores (2017) sintetizaram derivado de SNS ligado a uma benzoidrazina (PBA) (**10**) em 91% de rendimento (Esquema 6), o que proporcionou um polímero π -conjugado eletrocromico/fluorescente (Figura 15). O material apresentou multieletrocromismo variando sua cor amarela-acastanhado no estado neutro para cinza e azul em seus estados mais oxidados, baixo *gap* de energia (2,10 eV), baixo potencial de oxidação, alta eficiência eletrocromica ($278 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$) na região do infravermelho próximo, alta absorção na região do visível ($\Delta\%T$ em 430 nm = 29,0%) e tempos de resposta entre 1,5 e 2,0 s. Além disso, o filme apresentou fluorescência, após excitação com lâmpada UV, emitindo luz amarela em 560 nm quando dissolvido em DMSO (SOGANCI et al., 2017).

Esquema 6 - Síntese do monômero PBA



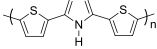
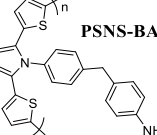
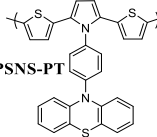
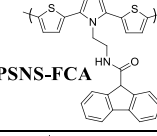
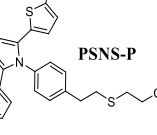
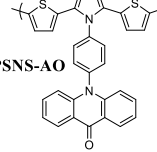
Fonte: Adaptado de SOGANCI, 2017.

Figura 15 - (a) Eletrocromismo e (b) fluorescência apresentada pelo filme P(PBA).



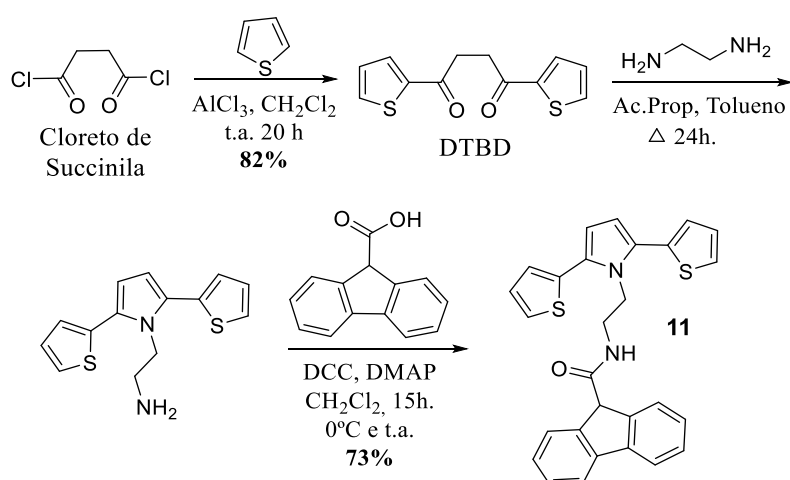
Fonte: Adaptado de SOGANCI, 2017.

Tabela 2 - Propriedades eletrocromica e fluorescente dos derivados de poli2,5-di(tienil)pirrol.

Polímero	Eox (V)	Epa (V)	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	Eletrocromismo		$\Delta T\%$	η (cm ² .C ⁻¹)	Fluorescência (monômero/polímero)	Ref.
					Estado Neutro	Estado Oxidado				
 PSNS	0.94	0.60	430	2.61	yellow orange	dark blue	-	-	- / -	(CIHANER; ALGI, 2009)
 PSNS-T	0,78	0,5 - 1,4	435	2,15	Amarelo	Cinza	74,9 (900 nm)	74,9 (900 nm)	- / -	(GUMUSAY et al., 2020)
 PSNS-BA	0,70	(0,45 - 0,60)	430	-	Amarelo	Azul escuro	~ 9,0 (430 nm)	20-30	- / -	(SALINAS et al., 2023)
 PSNS-PT	0.71	(0,6 - 1,0)	410	2.28	Amarelo-verde	Vermelho-roxo	13.5 (1100 nm)	51.0	430 (azul) / -	(HU et al., 2019)
 PSNS-FCA	0.60	0.33	360	2.40	Amarelo	Azul	41.0 (1030 nm)	110 (660 nm) 350 (1030 nm)	424 (azul) / -	(NETO et al., 2021)
 PSNS-P	0,79	0,71	430	1.90	Laranja	Verde/azul	56 (860 nm)	82	378 e 422 nm (azul) / 628 nm (verde)	(KOYUNCU; KOYUNCU, 2018)
 PSNS-AO	0,71	(0,6- 1,0)	382	2.20	Amarelo	Violeta	37,9 (1100 nm)	101,2	486 (verde) / -	(HU et al., 2019)

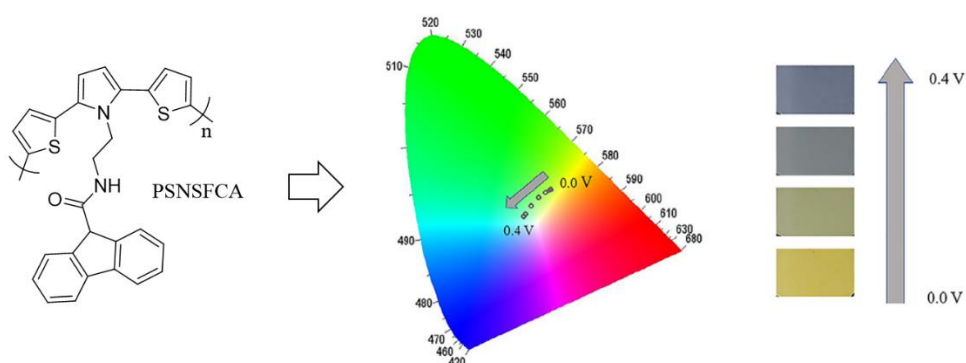
Em trabalhos anteriores do grupo, Neto e colaboradores (2021) sintetizaram um derivado de SNS ligado ao substituinte fluoreno (SNSFCA) (**11**) em 73% de rendimento (Esquema 7), o que proporcionou obter-se um polímero π -conjugado eletrocromico por via eletroquímica (Figura 16). O material apresentou multieletrocromismo variando sua cor amarela no estado neutro para verde e azul em seus estados mais oxidados. Além disso, o filme apresentou alta absorção na região do infravermelho próximo ($\Delta\%T$ em 1030 nm = 41,3%) (NETO et al., 2021).

Esquema 7 - Síntese do monômero SNSFCA



Fonte: Adaptado de NETO, 2021.

Figura 16 - Eletrocromismo apresentado pelo filme PSNSFCA

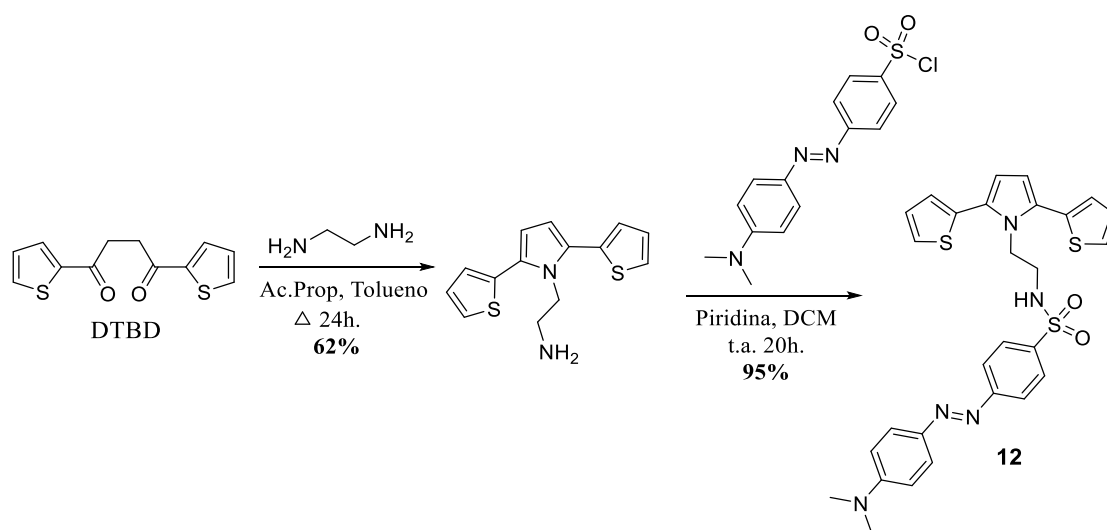


Fonte: Adaptado de NETO, 2021.

Silva e colaboradores (2023) sintetizaram o monômero SNS ligado ao corante azo alaranjado de metila (SNS-MO) (**12**) em 95% de rendimento (Esquema 8), o que, após polimerização eletroquímica, forneceu um polímero π -conjugado com propriedades eletrocromicas (Figura 17). O filme polimérico (PSNS-MO) apresentou multieletrocromismo

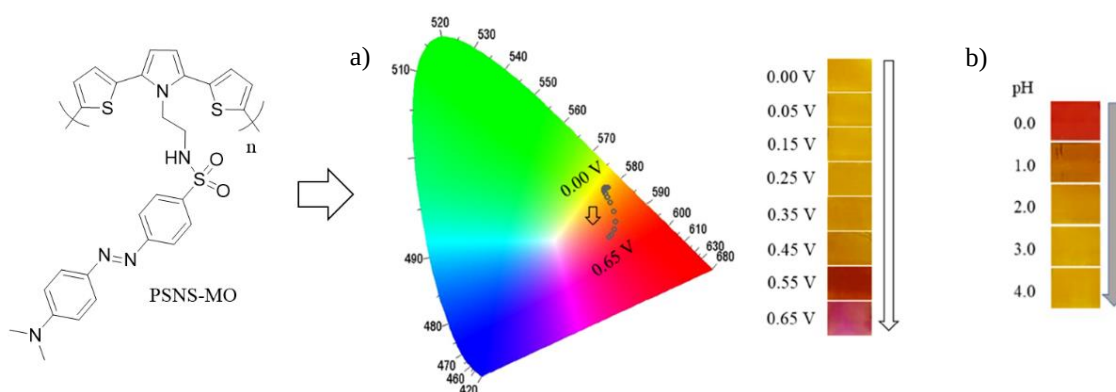
mudando sua cor amarela no estado neutro para laranja e magenta em seus estados mais oxidados. Além disso, o polímero apresentou baixo E_g (2,23 eV), baixo potencial de oxidação (0,34 V) e alta eficiência eletrocromica ($308 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$) na região do infravermelho próximo (SILVA et al., 2023). Além disso, o filme se mostrou sensível opticamente à variação de pH do meio.

Esquema 8 - Síntese do monômero SNS-MO



Fonte: Adaptado de SILVA *et. al.*, 2023.

Figura 17 - a) Eletrocromismo e b) variação de cor com mudança de pH do filme PSNS-MO



Fonte: Adaptado de SILVA *et. al.*, 2023.

Com isso, esses materiais modificados podem proporcionar cores eletrocromicas mais abundantes com potencial aplicação em displays e dispositivos optoeletrônicos. Apesar de existirem trabalhos relatados na literatura sobre a síntese de PSNS e as suas propriedades eletrocromicas/fluorescentes, ainda é necessária a busca por novos derivados de PSNS com

melhor estabilidade e multieletrôcrômico. Devido à sua estrutura rígida e conjugada, a introdução do substituinte cumarina visa à obtenção de filme derivado de PSNS que apresente propriedades eletrôcrômicas com potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

2.9. DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

A estrutura de uma célula eletroquímica é importante para o funcionamento e a utilização de um dispositivo eletrôcrômico. Esses são formados por algumas camadas as quais atuam de forma similar a uma célula eletroquímica: o par de substratos transparentes que podem ser de vidro ou material flexível como PET (politereftalato de etileno) e são recobertos por uma superfície condutora transparente (ITO - Óxido de índio dopado com estanho), o filme eletrôcrômico, um filme opticamente passivo (ou eletroquimicamente complementar) e a camada de eletrólito que é constituída de sólido, líquido ou gel transparente (Figura 18). Os materiais eletrôcrômicos geralmente são obtidos nos substratos transparentes recobertos com ITO utilizando técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica e cronoamperometria; e seus comportamentos eletrôcrômicos avaliados com auxílio de medições espectroscópicas (ANDRADE, 2015; CHEN et al., 2024).

Figura 18 - Representação das camadas constituídas de um dispositivo eletrôcrômico



Fonte: SILVA *et. al.*, 2016.

O princípio fundamental do dispositivo é promover a mudança de cor dos filmes eletrôcrômicos por meio da inserção rápida de íons durante a aplicação de potencial. Durante o funcionamento do dispositivo, ocorre um fluxo constante e reversível de íons entre os dois materiais eletrôcrômicos. Os íons positivos migram para o cátodo, enquanto os íons negativos para o ânodo. Esse fenômeno proporciona a mudança de cor reversível nos dispositivos. Um

dos filmes eletrocrômicos deve apresentar coloração anódica (colorido no estado oxidado), enquanto o outro (quando utilizado) coloração catódica (colorido no estado reduzido). Nessa configuração, quando um filme oxida, o outro reduz, o que acaba havendo uma combinação de seus estados coloridos ou descoloridos (CHEN et al., 2024; QUINTANILHA et al., 2014b; SILVA, 2016).

Os dispositivos eletrocrômicos geralmente encontram aplicação em tecnologias como tetos solares, vidros, espelhos retrovisores, displays, óculos eletrocrômicos e janelas eletrocrômicas (muito utilizadas para controlar luminosidade e controlar troca de calor com ambiente externo) (CHEN et al., 2024; NIU et al., 2021; ZHAO et al., 2022).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

Sintetizar três novos monômeros híbridos: dois derivados de pirrol ligados à resorufina (PY-RES) e chalcona (PY-CHA), e um derivado de 2,5-di(2-tienil)pirrol substituído à cumarina (SNS-CM). Os monômeros serão utilizados para obtenção de novos polímeros e copolímeros π -conjugados via polimerização eletroquímica. Além disso, será realizado, por meio de técnicas eletroquímicas, o estudo das propriedades eletrocromáticas e montagem do dispositivo eletrocromático.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar os novos monômeros SNS-CM, PY-RES e PY-CHA;
- Realizar a polimerização eletroquímica de cada um deles por meio do método potenciodinâmico utilizando a técnica de voltametria cíclica;
- Realizar a copolimerização eletroquímica de cada um deles utilizando EDOT como comonômero;
- Caracterizar os filmes obtidos por meio das técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroeletroquímica;
- Caracterizar morfologicamente os filmes poliméricos obtidos por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar estudos de estabilidade dos filmes poliméricos por meio da técnica de cronoamperometria de duplo salto de potencial acoplada ao espectrofotômetro de UV-Vis/NIR (Espectrocronoamperometria de duplo salto);
- Realizar a montagem do dispositivo e analisar sua propriedade eletrocromática.

4. METODOLOGIA

Os procedimentos utilizados neste trabalho foram realizados nos Laboratórios de Química Orgânica Aplicada a Materiais e Compostos Bioativos (LMC) e Laboratório de Eletroquímica, Polímeros Conjugados e Ciências Forenses (LEPFor) da Universidade Federal de Alagoas. Os solventes, reagentes, equipamentos, técnicas e sínteses utilizados neste trabalho serão descritos a seguir.

4.1. Reagentes, Solventes e Condições

Os reagentes e solventes foram adquiridos da Aldrich, Vetec, Dinâmica e Synth (grau P.A.). Os solventes utilizados nas sínteses (Diclorometano (DCM), Acetonitrila (ACN) e Tolueno) foram destilados sob pentóxido de fósforo (P_2O_5) como agente dessecante, enquanto a *N,N*-dimetilformamida (DMF) foi adquirida em 99,8% anidro. A CH_3CN utilizada nos experimentos eletroquímicos foi adquirida na Sigma Aldrich com teor de $H_2O < 0,001\%$. As reações para obtenção dos monômeros foram conduzidas sob aquecimento ou refluxo em atmosfera de argônio.

4.2. Métodos Cromatográficos

A cromatografia por coluna cromatográfica foi realizada utilizando como fase estacionária o adsorvente sílica-gel 60 (0,063-0,200 mm) adquirida comercialmente pela Merck. A cromatografia em camada delgada foi realizada em cromatoplaça de vidro com dimensão de 10 x 5 cm preparada no laboratório utilizando sílica gel com sílica-gel 60 PF₂₅₄ adquirida comercialmente pela Merck. As fases móveis (eluentes) empregadas em ambas as técnicas estão descritas nas respectivas preparações.

4.3. Equipamentos

O ponto de fusão dos monômeros obtidos foi realizado no equipamento MQAPF-302 comercializado pela Microquímica LTDA. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN 1H) e Carbono (RMN ^{13}C , utilizando a técnica DEPTQ) foram realizadas pelo Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) em um equipamento Bruker com frequência de 600/400 MHz e 100/150 MHz, respectivamente. Para

o preparo das amostras utilizadas nas análises de RMN, foram utilizados Clorofórmio (CDCl_3) e Metanol (CD_3OD) deuterados os quais foram adquiridos comercialmente pela Cambridge Isotope Laboratories. Os espectros de Infravermelho (IV) foram obtidos por meio de um equipamento Shimadzu IR PRESTINGE-21 utilizando-se da técnica de reflexão total atenuada (ATR). A análise por espectrometria de massa foi realizada no ESPECTRÔMETRO DE MASSAS ÍON TRAP - Bruker modelo HCT Ultra acoplado a HPLC (faixa de massa: 50-6000 uma), fonte 4,5 kV, Gás de secagem - nitrogênio a 5L/min. Espectrometria de Massas de Alta Resolução (EMAR), utilizando-se um espectrômetro de massas *Q-Exactive* (ThermoScientific), com fonte H-ESI, operando em modo positivo e negativo nas seguintes condições: *full scan* m/z 400 - 500, resolução 70.000, *spray voltage* 4,0 kV, fluxo de 20 $\mu\text{L}/\text{min}$, gás de bainha 10, gás auxiliar 0, temperatura do capilar 300 oC, temperatura do gás auxiliar 37 oC, *s-lens* 55.

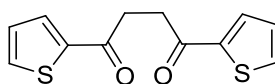
Os filmes poliméricos foram depositados sobre o ITO por meio da utilização de um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT30 acoplado a um computador. Os espectros de absorção obtidos na região UV/visível/infravermelho próximo foram registrados em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett Packard 8453 acoplado a um computador.

4.4. Sínteses dos monômeros precursores SNS-CM, PY-RES e PY-CHA

4.4.1. Síntese do monômero 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)ethyl)-2-oxo-2H-cromeno-3-carboxamida (**SNS-CM**).

O monômero SNS-CM foi obtido por meio de uma síntese convergente entre os derivados de cumarina éster (CM) e de 2,5-di(2-tienil)pirrol (SNS). O primeiro derivado foi obtido por meio da reação de condensação de Knoevenagel entre salicilaldeído e malonato de dietila, enquanto o segundo após realização de duas etapas reacionais: acilação de Friedel-Crafts e reação de Paal-Knorr para se chegar a DTBD e SNS-ETA, respectivamente. Cada uma das etapas citadas será demonstrada posteriormente.

4.4.1.1. Síntese do intermediário 1,4-di(tiofen-2-il)butano-1,4-diona (DTBD).



DTBD

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,82 (dd, $J = 1,08$ Hz e $J = 3,80$ Hz, 2H); 7,65 (dd, $J = 1,08$ Hz e $J = 4,96$ Hz, 2H); 7,15 (dd, $J = 3,84$ Hz e $J = 4,92$ Hz, 2H); 3,40 (s, 4H).

RMN¹³C (100 MHz), δ (ppm): 191,42; 143,73; 133,76; 132,13; 128,15; 33,16.

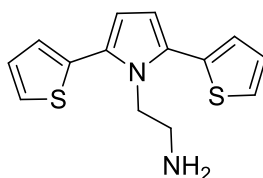
FTIR (ATR, cm⁻¹): 3101, 2916, 1650, 1516, 1408, 732.

PONTO DE FUSÃO: 132,2 $\pm$ 1 °C

O intermediário DTBD foi sintetizado por meio de metodologia adaptada de Schweiger e colaboradores (SCHWEIGER et al., 2000). Em um balão de 250 mL de duas bocas, preparou-se uma suspensão contendo 15,8 g (0,12 mol) de cloreto de alumínio (AlCl₃) e 20 mL de diclorometano (CH₂Cl₂) seco mantida sob agitação vigorosa à temperatura ambiente. Em seguida, com auxílio de um funil de adição acoplado a uma das bocas, adicionou-se, gota a gota, uma solução de 6,54 mL (0,12 mol) de tiofeno e 9,50 mL (0,06 mol) de cloreto de succinila em 30 mL de diclorometano. O sistema reacional foi mantido sob atmosfera inerte de argônio e agitação por cerca de 20h à temperatura ambiente. Ao final, a suspensão foi transferida para um erlenmeyer de 1000 mL contendo cubos de gelos de água destilada e 9,9 mL de ácido clorídrico (HCl) fumegante mantidos sob agitação por cerca de 2h.

A suspensão foi transferida para um funil de decantação e submetida a uma sequência de lavagens: 3 x 15mL de uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 10% (m/v) e 3 x 15mL de cloreto de sódio 10%. A fase orgânica reunida foi seca com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄), filtrada e levada ao evaporador rotativo para retirada do solvente. O sólido verde obtido foi submetido à recristalização utilizando etanol. Foram obtidos 8,94 g (0,036 mol) g de cristais sólidos de coloração prateada com 69% de rendimento.

4.4.1.2. Síntese do intermediário 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (SNS-ETA).



SNS-ETA

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,45 (dd, $J = 1,24$ Hz e $J = 5,04$ Hz, 2H); 7,15 (dd, $J = 1,24$ Hz e $J = 3,52$ Hz, 2H); 7,12 (dd, $J = 3,56$ Hz e $J = 5,04$ Hz, 2H); 6,30 (s, 4H); 4,35 (t, $J = 7,68$ Hz, 2H); 2,76 (t, $J = 7,64$ Hz, 2H), 1,87 (s, 2H).

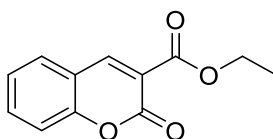
RMN¹³C (100 MHz), δ (ppm): 135,5; 129,8; 128,7; 127,7; 126,9; 112,5; 46,04; 41,80.

FTIR (ATR, cm⁻¹): 3304, 3263, 3101, 3070, 2916, 2848, 1635, 1519, 1408, 1309 e 688.

PONTO DE FUSÃO: 119,5 $\pm$ 1 °C

O intermediário SNS-ETA foi sintetizado por meio de metodologia adaptada de Just e colaboradores (JUST; CHANE-CHING; LACAZE, 2002). Em um balão de 100 mL foi adicionado 0,447 g (1,78 mmol) de DTBD em 10 mL de tolueno previamente seco. Em seguida, transferiu-se 0,288 g (4,8 mmol) de etilenodiamina e 13,30 μ L (0,178 mmol) de ácido propiônico. Um Dean-stark foi acoplado ao balão para retirada água formada no meio reacional. A reação se procedeu por cerca de 24h em refluxo sob agitação intensa em atmosfera inerte de argônio a cerca de 120°C. Ao fim, o material bruto foi levado ao rotaevaporador para retirada do tolueno. A purificação do SNS-ETA foi realizada por meio da técnica de cromatografia em coluna utilizando sílica como fase estacionária e acetato de etila como eluente (fase móvel). O composto final, 0,37 g (1,35 mmol) de um sólido de coloração amarela, foi obtido com 75% de rendimento.

4.4.1.3. Síntese do intermediário etil 2-oxo-2H-cromeno-3-carboxilato (CME)



CME

RMN¹H (600 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8,53 (s, 1H); 7,65 (t, 1H); 7,62 (m, $J = 7,8$ Hz e $J = 5,4$ Hz, 2H); 7,35 (m, $J = 7,8$ Hz e $J = 5,4$ Hz, 2H); 4,42 (q, $J = 7,2$ Hz, 2H); 1,41 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H).

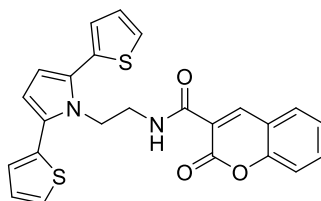
RMN¹³C (150 MHz), δ (ppm): 163,08; 156,66; 155,20; 148,50; 134,29; 129,47; 124,81; 118,44; 117,91; 116,79; 61,97 e 14,22.

FTIR (ATR, cm⁻¹): 3055, 2970, 2924, 1751, 1604, 1558, 1450, 1203, 1126 e 771.

O intermediário CME foi sintetizado por meio de metodologia utilizada por Pramanik e colaboradores (PRAMANIK; HALDAR, 2017). Em um balão de 25 mL foram adicionados 305 μ L (2,0 mmol) de malonato de dietila e 213 μ L (2 mmol) de salicilaldeído em 4 mL de etanol

absoluto. Em seguida, transferiu-se 19,6 μL (0,2 mmol) de piperidina e 1,15 μL (0,02 mmol) de ácido acético glacial. A reação se procedeu por cerca de 20h em refluxo sob agitação em atmosfera inerte de argônio a cerca de 70°C. A solução foi levada ao rotaevaporador para retirada do etanol. A purificação foi realizada por cromatografia em coluna utilizando sílica como fase estacionária e hexano/acetato de etila (8:2) como eluente (fase móvel). Foram obtidos 349,14 mg (1,6 mmol) de um sólido branco (CME) em 80% de rendimento.

4.4.1.4. Síntese do monômero 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-2-oxo-2H-cromeno-3-carboxamida (SNS-CM)



SNS-CM

RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8,72 (s, 1H); 8,58 (t, 1H); 7,67 (m, 2H); 7,40 (m, 2H); 7,22 (m, 2H); 7,12 (m, 2H); 7,02 (m, 2H); 6,35 (s, 2H); 4,43 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 1,41 (q, $J = 6,0$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (150 MHz), δ (ppm): 161,69; 161,14; 154,42; 148,02; 134,65; 134,00; 129,72; 128,75; 127,42; 126,25; 125,38; 125,26; 118,57; 118,14; 116,65; 111,67; 43,92 e 40,60.

FTIR (ATR, cm^{-1}): 3302, 3053, 2918, 2854, 1699, 1606, 1566, 1446, 1533, 1230, 1072, 1012, 726 e 675.

ESPECTROMETRIA DE MASSA $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (m/z): $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Na}$. Calculado: 469,07. Encontrado: 468,88.

PONTO DE FUSÃO: $147,2 \pm 1$ °C

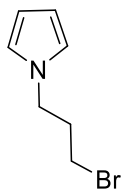
O monômero SNS-CM foi sintetizado por meio de metodologia utilizada por AY e colaboradores (AY *et. al.*, 2021). Em um balão de 25 mL foram adicionados 125 mg (0,57 mmol) de CME e 157 mg (0,57 mmol) de SNS-ETA em 5 mL de etanol absoluto. O sistema reacional foi mantido em atmosfera inerte de argônio em agitação por cerca de 20h sob refluxo a cerca de 70°C. A mistura foi levada ao rotaevaporador para retirada do etanol. O produto foi purificado por cromatografia em coluna cromatográfica utilizando sílica como fase estacionária

e hexano/acetato de etila (8:2) como eluente (fase móvel). Foram obtidos 125,00 mg (0,28 mmol) de um sólido amarelado (SNS-CM) em 50% de rendimento.

4.4.2. Síntese do monômero 7-(3-(1H-pirrol-1-il)propoxi)-3H-fenoxazin-3-ona (**PY-RES**)

O monômero PY-RES foi obtido por meio da reação de substituição nucleofílica de segunda ordem entre resorufina e PY-I. O intermediário PY-I foi obtido por meio de duas etapas: reação de Clauson-Kaas para obtenção do PY-Br seguido de troca de haleto. Cada uma das etapas citadas será demonstrada posteriormente.

4.4.2.1. Síntese do intermediário 1-(3-bromopropil)-1H-pirrole (**PY-Br**)



PY-Br

RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6,67 (t, *J*= 2,02 Hz, 2H); 6,16 (t, *J*= 2,02 Hz, 2H); 4,08 (t, *J*= 6,48 Hz, 2H), 3,31 (t, *J*= 6,16 Hz, 2H); 2,26 (q, *J*= 6,27 Hz, 2H).

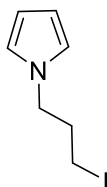
RMN ¹³C (150 MHz), δ (ppm): 120,6; 108,4; 47,0; 34,2; 30,3.

FTIR (ATR, cm⁻¹): 3100, 2931, 1500, 1245, 1090, 721, 630.

O intermediário PY-Br foi sintetizado por meio da metodologia utilizada por DE LYRA e colaboradores (DE LYRA, 2022). Em um balão de 100 mL foram adicionados 10 mL de água destilada, 10 mL de ácido acético e 3,45 g (42,16 mmol) de acetato de sódio. O sistema foi mantido sob agitação até a total dissolução do sal. Em seguida, transferiu-se ao sistema 4,37g (20,00 mmol) de Hidrobrometo de 3-Bromopropilamina e 2,643g (20,00 mmol) de 2,5-dimetoxitetraidrofurano. A reação se procedeu por cerca de 1,5 h em refluxo sob agitação em atmosfera inerte de argônio a cerca de 90°C. A mistura foi transferida para um funil de separação e lavado com diclorometano e (4 x 20 mL) água destilada. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ e o solvente removido em evaporador rotativo. A purificação foi realizada por meio da técnica de cromatografia em coluna utilizando sílica como fase estacionária e

Hexano/acetato de etila (9:1) como eluente (fase móvel). O composto final, 2,63 g (14 mmol) de um óleo de cor marrom, foi obtido com 70% de rendimento.

4.4.2.2. Síntese do intermediário 1-(3-iodopropil)-1H-pirrole (**PY-I**)



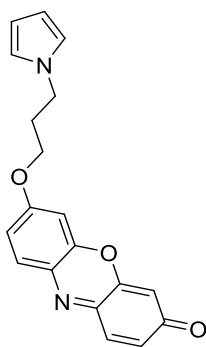
PY-I

RMN¹H (600 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6,67 (t, J = 2,4 Hz, 2H); 6,15 (t, J = 2,4 Hz, 2H); 4,01 (t, J = 6,6 Hz, 2H); 3,07 (t, J = 6,6 Hz, 2H); 2,20 (q, J = 6,6 Hz, 2H).

FTIR (ATR, cm⁻¹): 3100, 1442, 1216, 726, 564, 511.

O intermediário PY-I foi sintetizado por meio da metodologia utilizada por Ribeiro e colaboradores (RIBEIRO, 1999). Em um balão de 50 mL foram adicionados 10 mL de acetona, 1,02g (5,428 mmol) de 1-(3-bromopropil)pirrol e 0,919g (5,53 mmol) de Iodeto de sódio. O sistema foi mantido sob agitação por cerca de 1,5 h em refluxo sob agitação em atmosfera inerte de argônio a cerca de 50°C. A mistura foi filtrada em funil para separação do precipitado e lavada com éter etílico. O solvente da mistura filtrada foi removido em evaporador rotativo. O composto final, 0,956 g (4,07 mmol) de um óleo de cor marron, foi obtido com 75% de rendimento.

4.4.2.3. Síntese do monômero 7-(3-(1H-pirrol-1-il)propoxi)-3H-fenoxazin-3-ona (**PY-RES**)



PY-RES

RMN¹H (600 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,70 (d, J = 8,80 Hz, 1H); 7,42 (d, J = 9,72 Hz, 1H); 6,92 (dd, J = 2,58 Hz e J = 8,88 Hz, 1H); 6,83 (dd, J = 1,86 Hz e J = 9,78 Hz, 1H); 6,76 (d, J = 2,52 Hz, 1H); 6,64 (t, J = 1,86 Hz, 2H); 6,32 (d, J = 1,86 Hz, 1H); 6,15 (t, J = 1,86 Hz, 2H); 4,13 (t, J = 6,60 Hz, 2H); 3,96 (t, J = 5,82 Hz, 2H) e 2,27 (q, J = 6,18 Hz, 2H).

RMN ¹³C (150 MHz), δ (ppm): 186,40; 162,71; 149,83; 145,65; 134,74; 134,23; 131,66; 128,65; 128,49; 120,66; 113,89; 108,51; 106,74; 100,61; 65,33; 45,65 e 30,89.

FTIR (ATR, cm⁻¹): 3057, 2929, 2875, 1693, 1604, 1504, 1446, 1261, 1099, 1211, 858 e 725.

ESPECTROMETRIA DE MASSA [M+H]⁺ (m/z): C₁₉H₁₇N₂O₃. Calculado: 321,12. Encontrado: 321,12.

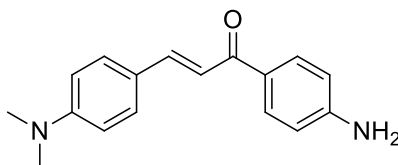
PONTO DE FUSÃO: 159,85 $\pm$ 0,35 °C

O monômero PY-RES foi sintetizado por meio de metodologia adaptada de Crisp e Millan (CRISP e MILLAN, 1998). Em um balão de 25 mL foram adicionados 99,20 mg (0,310 mmol) de 1-(3-Iodopropil)pirrol, 36,48 mg (0,155 mmol) do sal sódico de resorufina e 5,00 mL de N,N-dimetilformamida anidra (DMF). O sistema foi mantido por cerca de 20 h em refluxo sob agitação em atmosfera inerte de argônio a cerca de 110°C. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de separação com acetato de etila e lavado com 10 x 10 mL de água destilada. A fase orgânica foi coletada e seca com Na₂SO₄ e o solvente removido em evaporador rotativo. A purificação foi realizada por meio da técnica de cromatografia em coluna utilizando sílica como fase estacionária e Hexano/acetato de etila (1:1) como eluente (fase móvel). O composto final, 19,86 mg (0,124 mmol) de um sólido vermelho, foi obtido com 40% de rendimento.

4.4.3. Síntese do monômero (E)-3-(4-(1H-pirrol-1-il)fenil)-1-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona (**PY-CHA**)

O monômero PY-CHA foi obtido em duas etapas reacionais: condensação de Claisen-Schmidt para obtenção do intermediário CHA seguida da reação de Clauson-Kaas para obtenção do monômero final PY-CHA. Cada uma das etapas citadas será demonstrada posteriormente.

4.4.3.1. Síntese do intermediário (E)-1-(4-aminofenil)-3-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona (**CHA**)



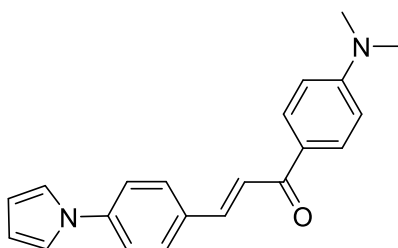
CHA

RMN¹H (600 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,94 (d, J = 8,60 Hz, 2H); 7,79 (d, J = 15,6 Hz, 2H); 7,56 (d, J = 8,80 Hz, 2H); 7,38 (d, J = 15,2 Hz, 2H); 6,71 (d, J = 8,80 Hz, 4H); 4,13 (s, 2H); 3,05 (s, 6H).

RMN ¹³C (150 MHz), δ (ppm): 188,40; 151,76; 150,63; 144,11; 130,79; 129,33; 123,13; 116,88; 113,92; 111,86; 40,18.

O intermediário CHA foi sintetizado por meio de metodologia adaptada de SANTOS e colaboradores (SANTOS *et. al.*, 2019). Em um balão de 25 mL, foram adicionados 180,0 mg (4,5 mmol) de NaOH e 15 mL de etanol e deixados em agitação para total solubilização do NaOH. Em seguida, foram adicionados 202,74 mg (1,5 mmol) de 4-aminoacetofenona e 223,78 mg (1,5 mmol) de 4-(dimetilamino)benzaldeído ao sistema que foi mantido sob agitação em temperatura ambiente por 10h. Ao final, foi adicionado água destilada para melhor precipitação do sólido amarelo que foi filtrado por meio de funil de buchner. O composto final foi obtido em 91% de rendimento sem necessidade de purificação em coluna cromatográfica.

4.4.3.2. Síntese do monômero (E)-3-(4-(1H-pirrol-1-il)fenil)-1-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona (**PY-CHA**)



PY-CHA

RMN¹H (600 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8,10 (d, J = 8,40 Hz, 2H); 7,82 (d, J = 15,0 Hz, 2H); 7,56 (d, J = 9,0 Hz, 2H); 7,49 (d, J = 8,40 Hz, 2H); 7,35 (d, J = 15,6 Hz, 2H); 7,18 (t, J = 2,40 Hz, 2H); 6,70 (d, J = 8,40 Hz, 2H); 6,39 (t, J = 2,40 Hz, 2H); 3,05 (s, 6H).

RMN ¹³C (150 MHz), δ (ppm): 189,01; 152,13; 145,85; 143,44; 135,99; 130,46; 130,11; 122,69; 119,47; 119,09; 116,49; 111,87; 111,38; 40,11.

FTIR (ATR, cm⁻¹): 3095, 2916, 1643, 1566, 1512, 1320, 1228, 1172, 810 e 717.

ESPECTROMETRIA DE MASSA [M+H]⁺ (m/z): C₁₉H₁₆N₂O₃. Calculado: 317,16. Encontrado: 317,16.

PONTO DE FUSÃO: 183,5 $\pm$ 1 °C

O monômero PY-CHA foi sintetizado por meio de metodologia adaptada de DE LYRA e colaboradores (DE LYRA, 2022). Em um balão de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,375 mmol) de CHA, 97 μ L (0,75 mmol) de 2,5-dimetoxitetraidrofurano e 1 mL de ácido acético glacial. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera inerte por cerca de 2 h em refluxo a cerca de 80°C. Após baixar a temperatura, foi adicionado uma solução 10% (m/v) de KHCO₃ para neutralizar o meio o qual foi extraído com acetato de etila (3 x 30 mL). As fases orgânicas foram combinadas, lavadas com água destilada (3 x 20 mL), secas com MgSO₄ e concentradas em evaporador rotativo. A purificação foi realizada por cromatografia em coluna utilizando sílica como fase estacionária e Hexano/acetato de etila (9:1) como eluente (fase móvel). O composto final, um sólido laranja, foi obtido com 80% de rendimento.

4.5. Polimerização eletroquímica dos filmes de PSNS-CM, PPY-RES e PPY-CHA

4.5.1. Limpeza dos eletrodos

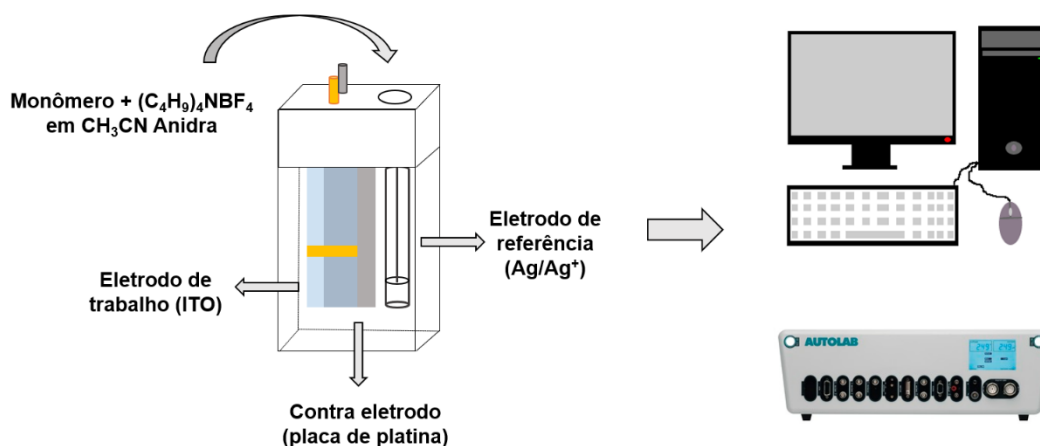
Antes de iniciar os experimentos eletroquímicos, foi realizada a limpeza dos três eletrodos utilizados no sistema: eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência. Os eletrodos de trabalho (ITO) foram colocados imersos em uma solução 10% Extran MA01 alcalino (Merck) / água destilada e mantidos por cerca de 30 min. Após esse tempo, foram lavados com água destilada e mantidos por mais 30 minutos em outro béquer com água destilada. Após mais nova lavagem com água destilada, os eletrodos de ITO foram mantidos em álcool isopropílico por 30 minutos, a fim de retirar o excesso de Extran, e secos sob exposição ao ar após esse tempo. Por fim, a determinação da superfície condutora (delimitada

em 1 cm^2) foi mensurada utilizando-se multímetro e fita adesiva. O eletrodo de referência contendo $0,1\text{ mol. L}^{-1}$ de Ag/AgNO_3 em CH_3CN foi devidamente lavado com CH_3CN . A limpeza do contra eletrodo de platina foi realizado pelo polimento da superfície com um feltro umedecido com alumina.

4.5.2. Montagem do sistema

O sistema foi montado ajustando eletrodo de trabalho (vidro transparente coberto por uma superfície de óxido de índio-estanho (ITO) $\sim 8\text{-}10\ \Omega$, área $1,0\text{ cm}^2$, *Delta Technologie*), contra eletrodo de platina (área = 1 cm^2) e eletrodo de referência (Ag/AgNO_3 em CH_3CN) em uma cela eletroquímica de compartimento único. A polimerização dos filmes foi realizada pelo método galvanostático com a técnica voltametria cíclica que foi conduzida por um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 acoplado ao computador utilizando o software Gpes (Figura 19).

Figura 19 - Representação do sistema eletroquímico montado para o experimento de polimerização eletroquímica.



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

4.5.3. Eletrodeposição dos filmes PSNS-CM, PY-RES, PY-CHA e seus copolímeros.

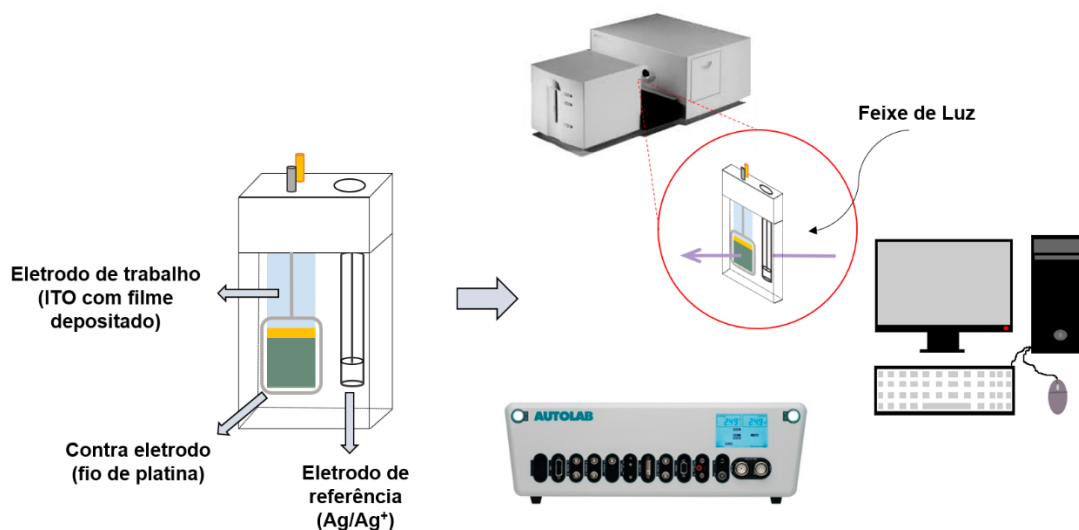
Para eletrodeposição dos filmes, foram preparadas soluções de 5 mL contendo $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de cada um dos monômeros e $0,1\text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito suporte tetrafluorborato de tetrabutilamônio ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$). Os filmes foram depositados sob a superfície do ITO utilizando a técnica de voltametria cíclica operando em faixas de potenciais adequadas operando

na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Para as deposições dos filmes dos copolímeros, foram preparadas soluções de 5 mL contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito suporte $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ do monômero e o comonômero EDOT em concentrações de proporções diferentes (0,01, 0,03 e/ou $0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Os experimentos também foram conduzidos utilizando a técnica de voltametria cíclica operando com velocidade de 20 mV s^{-1} . A fim de remover resquícios de eletrólitos e oligômeros solúveis presentes em suas superfícies, os ITOs com filmes depositados foram lavados com CH_3CN .

4.5.4. Caracterização espectroeletróquímica dos filmes PSNS-CM, PY-RES, PY-CHA e seus copolímeros.

O sistema foi montado ajustando eletrodo de trabalho (ITO) previamente depositado, fio de platina como contra eletrodo e eletrodo de referência inserido na cubeta eletroquímica que foi posta no meio do caminho óptico. Os eletrodos foram orientados de forma que apenas a área depositada com material polimérico ficasse no meio do caminho óptico do espectrofotômetro (Figura 20).

Figura 20 - Representação do sistema eletroquímico montado para o experimento de caracterização espectroeletróquímica



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Os experimentos foram realizados em uma solução de 5 mL contendo $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em CH_3CN . Os espectros de absorção na região UV-Vis-IR no modo cinético

(300 nm a 1100 nm) foram registrados em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett-Packard 8453^a. Essa região do espectro eletromagnético foi escolhida para caracterização dos filmes devido a interferência espectral do óxido de índio dopado com estanho em espectros registrados em regiões menores que 300 nm.

Para avaliar as propriedades eletrocrômicas, foram utilizadas as caracterizações espectrovoltametria cíclica (espectros UV-VIS-NIR registrados durante a voltametria cíclica) e espectrocronoamperometria com duplo salto de potencial (espectros UV-VIS-NIR registrados durante a cronoamperometria de duplo potencial). Na espectrovoltametria cíclica, os espectros de absorção foram obtidos juntos aos voltamogramas registrados durante a variação de potencial em $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Na espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial, o espectrofotômetro foi ajustado para registrar apenas os λ com as maiores variações de absorbância (observadas na espectrovoltametria cíclica) entre os estados oxidados e reduzidos dos filmes. Os saltos de potenciais de oxidação/redução e comprimentos de onda de maiores variações de absorbância foram escolhidos de acordo com os dados obtidos na espectrovoltametria cíclica.

Os diagramas de cromaticidades xy CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 1931 e as coordenadas de cores dos filmes foram obtidos por meio de uma planilha do excel desenvolvida por Mortimer e Varley (MORTIMER; VARLEY, 2011). A trajetória das coordenadas de cromaticidade xy CIE 1931 no diagrama de cromaticidade CIE foi obtida usando um Spectra Lux Software v.2.0 Beta (SANTA-CRUZ; TELES, 2003).

4.5.5. Dispositivo eletrocrômico (DEC)

4.5.5.1. Preparação do eletrólito polimérico

O eletrólito polimérico foi preparado por meio de uma mistura de 0,30 g de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (P(EPI-OE)) (formado pela proporção 16:84 entre seus comonômeros) e 0 016 g de LiClO_4 em 5,0 mL de tetraidrofurano (THF), mantidos sob agitação por 48h em temperatura ambiente. (SILVA, 2016).

4.5.5.2. Montagem do DEC

Foi escolhido o copolímero com melhores propriedades eletrocrômicas (PSNS-CM-co-EDOT) para a montagem do dispositivo eletrocrômico. Foram montados dois dispositivos que

consistiram na combinação dos ITOs com o filme PSNS-CM-co-EDOT vs. PEDOT e PSNS-CM-co-EDOT vs ITO sem filme depositado. Antes da montagem, os filmes foram submetidos a análises de cronoamperometria em solução 0,1 mol. L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ em CH₃CN, a fim de verificar as cargas de oxidação (Q_{oxi}) e redução (Q_{red}) de cada um deles. Para isso, o copolímero foi reduzido utilizando o potencial -0,6 V, enquanto o PEDOT foi oxidado utilizando o potencial 0,6 V, ambos por 30 segundos.

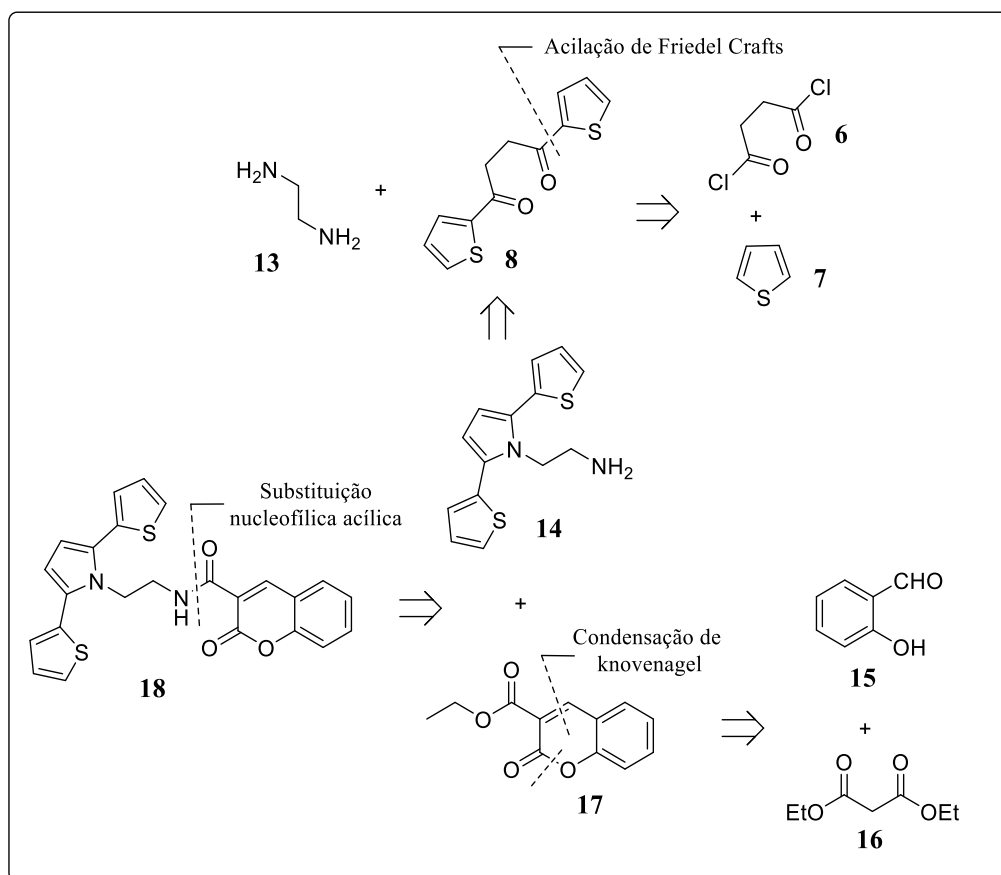
Em seguida, com auxílio de uma micropipeta, foram gotejados cuidadosamente e de forma uniforme 100 µL do eletrólito polimérico na superfície dos filmes PSNS-CM-co-EDOT e PEDOT escolhidos com maiores proximidades de cargas Q_{oxi} e Q_{red}. Os filmes foram mantidos em superfície nivelada e protegida por uma capsula de vidro por cerca de 1,5 h para evaporação parcial do THF. Por fim, os dois eletrodos foram unidos cuidadosamente para a fixação. O DEC de constituição ITO | PSNS-CM-co-EDOT | P(EPI-OE) + LiClO₄ | PEDOT | ITO foi mantido pressionado com ajuda de um grampo por 48h.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese dos monômeros precursores SNS-CM, PY-RES e PY-CHA

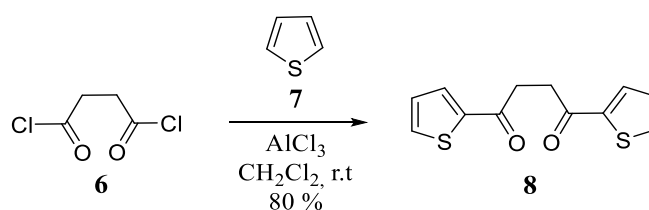
5.1.1. Síntese do SNS-CM

Com a finalidade de traçar estratégia mais adequada, foi realizada a análise retrosintética para a síntese do monômero precursor SNS-CM. No esquema 9 é possível observar as principais desconexões e metodologias utilizadas na sua obtenção. O SNS-CM pode ser obtido por meio da reação de substituição nucleofílica acílica entre a cumarina-éster (**17**) e o derivado de 2,5-di(2-tienil)pirrol (**14**). Por sua vez, enquanto esse pode ser obtido a partir da reação de Paal-Knorr entre DTBD (**8**) e etilenodiamina (**13**), a cumarina-éster (**17**) pode ser sintetizada utilizando-se a reação de condensação de knovenagel entre salicilaldeído (**15**) e malonato de dietila (**16**). Por fim, valendo-se da reação de acilação de Friedel-Crafts entre cloreto de succinila (**6**) e tiofeno (**7**) pode-se chegar a DTBD (**8**).

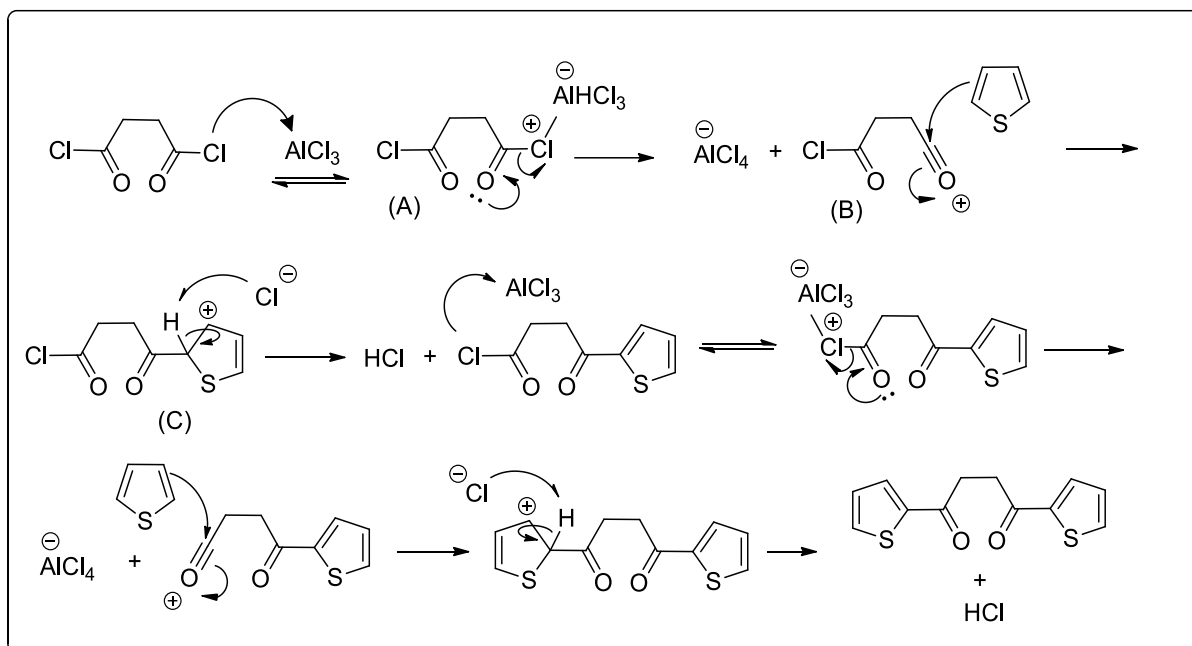
Esquema 9 - Análise retróssintética do SNS-CM.

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

A estratégia da síntese convergente do SNS-CM deu-se, primeiramente, pela obtenção dos intermediários DTBD (8), SNS-ETA (14) e CME (17). A síntese do DTBD (8) foi realizada pela reação de acilação de Friedel-Crafts entre tiofeno (7) e cloreto de succinila (6) catalisado por cloreto de alumínio. Um sólido de cor prateado foi obtido em 69% de rendimento após recristalização utilizando etanol como solvente (Esquema 10). O mecanismo proposto para reação é representado no Esquema 11.

Esquema 10 - Rota para síntese do primeiro (DTBD).

Fonte: Autor do trabalho, 2024.

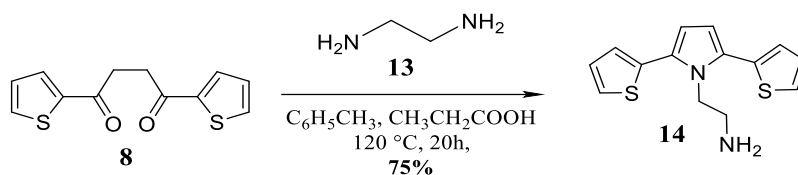
Esquema 11 - Mecanismo proposto para síntese do DTBD.

Fonte: Adaptado de CLAYDEN, 2012; VOLLHARDT, 2007

Na primeira etapa o par de elétrons livre do cloro no cloreto de succinila ataca o alumínio do ácido de Lewis para formar um complexo (A) que proporciona maior eletrofilicidade do halogeneto de acila. Em seguida, com a perda do cloro para o ácido de lewis, ocorre a formação do íon acílico eletrofilico (B) que pode ser estabilizado por suas estruturas de ressonância. Na terceira etapa, os elétrons π do anel tiofeno atuando como nucleófilo atacam o íon acílico para formar um intermediário de carga positiva (C), o que leva à perda da aromaticidade do anel tiofeno. Para reestabelecer a aromaticidade do anel tiofeno, o hidrogênio do carbono sp^3 próximo ao enxofre é removido pelo cloreto do complexo $[\text{AlCl}_4]^-$, o que leva à formação de HCl e à restauração do catalisador AlCl_3 . O mecanismo se repete para o segundo equivalente de tiofeno. Por fim, o produto final formado por grupos carbonilas, comportando-se como base, complexa com o cloreto de alumínio presente no meio reacional. Assim, para sua liberação, é utilizado excesso de água (CLAYDEN, 2012; VOLLHARDT, 2007).

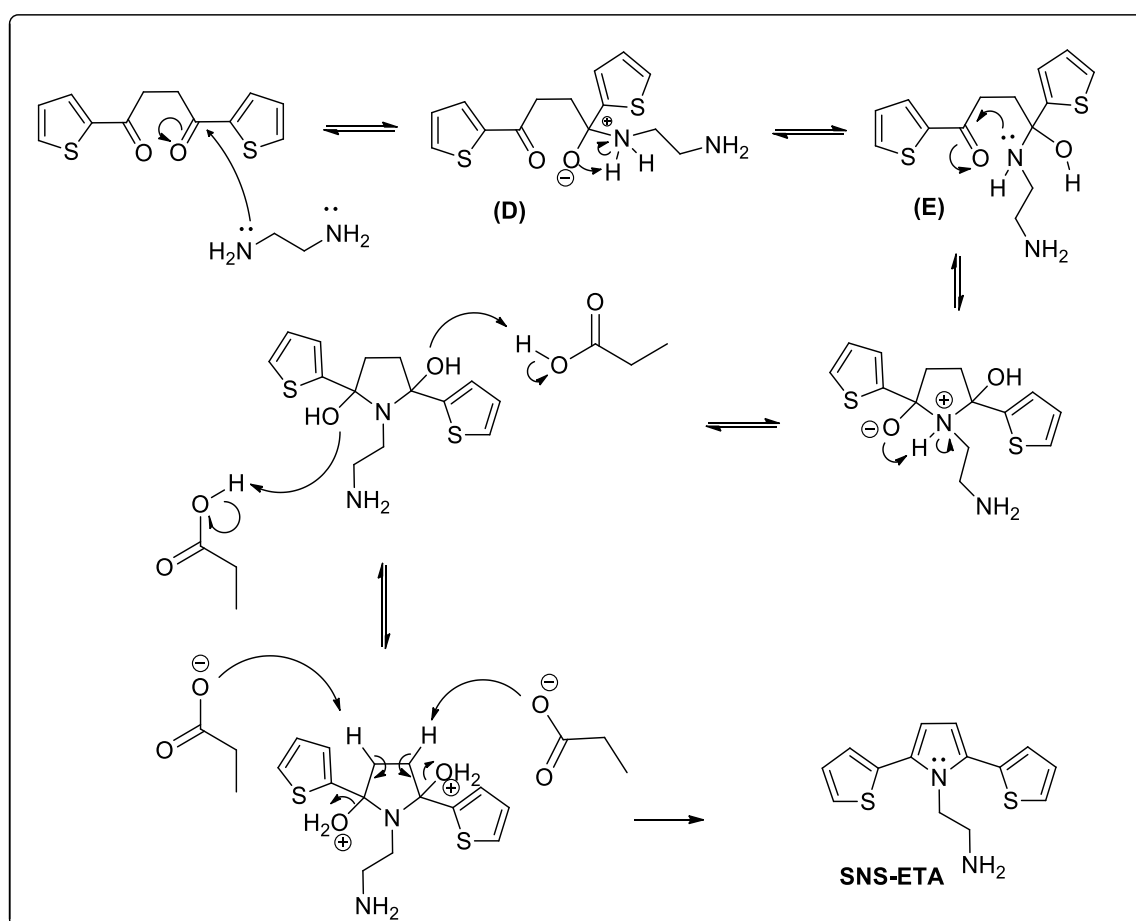
A síntese do intermediário SNS-ETA foi realizada pela reação de Paal-Knoor entre etilenodiamina (**13**) e DTBD (**8**) catalisado por ácido propiônico (Esquema 12). O sistema foi acoplado a um Dean-Stark para continua remoção da água formada durante a reação. Um sólido de cor amarela foi obtido em 75% de rendimento após purificação em coluna cromatográfica de sílica utilizando acetato de etila como solvente de eluição. O mecanismo proposto para reação é representado no Esquema 13.

Esquema 12 - Rota para síntese do segundo intermediário 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (SNS-ETA).



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

Esquema 13 - Mecanismo proposto para síntese do SNS-ETA.



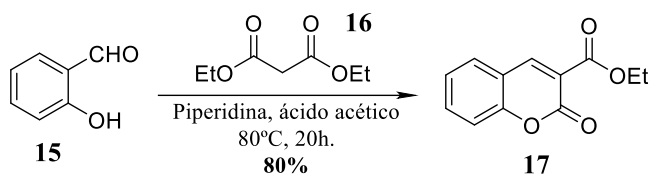
Fonte: Adaptado de KHAGHANINEJAD e HERAVI, 2014.

Na primeira etapa, etilenodiamina atuando como nucleófilo ataca a carbonila do DTBD para formar o complexo **D** o qual sofre transferência de próton intramolecular em que é formado um derivado de hemiaminal **(E)**. Na etapa determinante da reação, em um processo de ciclização, o par de elétrons livres do grupo amino ataca a carbonila e, após transferência de próton intramolecular, leva à formação do intermediário SNS-ETA. Por fim, esse intermediário

é protonado pelo ácido propiônico e após desidratação leva à formação do anel pirrol do sistema SNS (KHAGHANINEJAD; HERAVI, 2014).

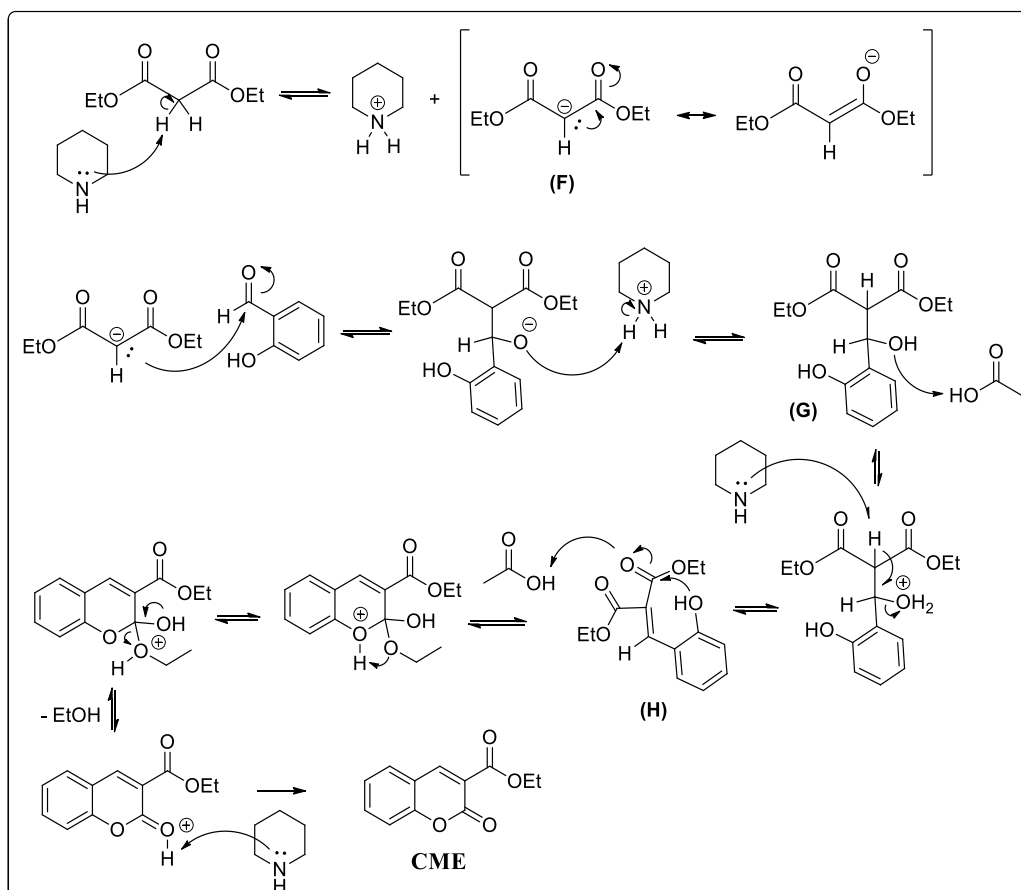
O intermediário cumarina éster (CME) (**17**) foi obtido por meio da reação de condensação de Knoevenagel entre salicilaldeído (**15**) e malonato de dietila (**16**) catalisado por piperidina e ácido acético (Esquema 14). O sistema reacional foi mantido por 20h em refluxo à temperatura de 80°C. Um sólido branco foi obtido em 80% de rendimento após purificação em coluna cromatográfica de sílica utilizando Hexano/acetato de etila (8:2) como solvente de eluição. O mecanismo proposto para reação é representado no esquema 15.

Esquema 14 - Rota para síntese da Cumarina-3-carboxilato de etila (CME).



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

Esquema 15 - Mecanismo proposto para síntese da CME.

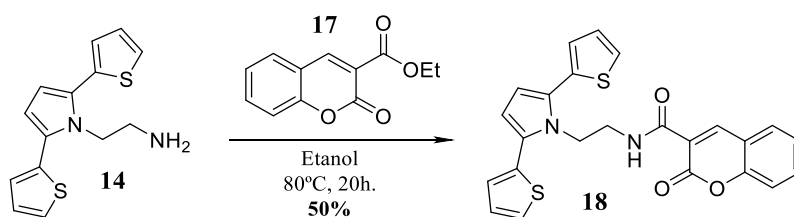


Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2021.

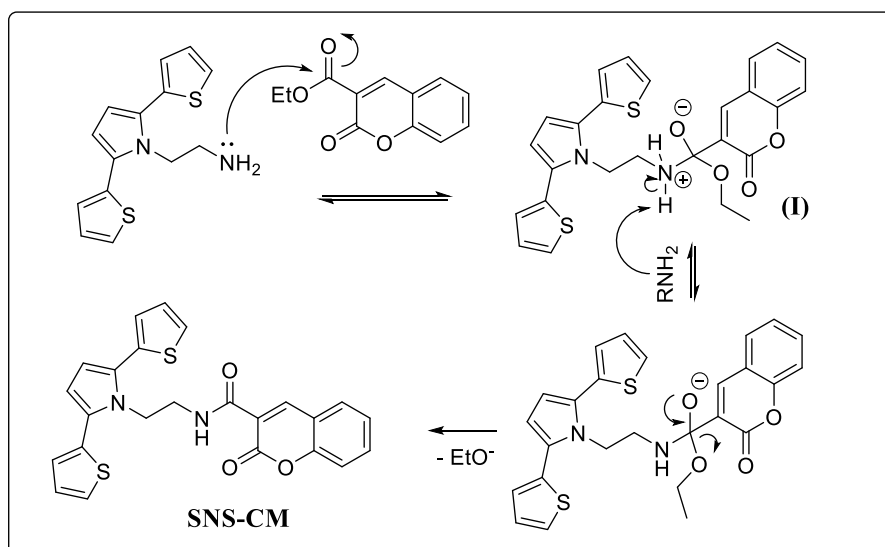
Na primeira etapa, piperidina atuando como base desprotona o metileno do malonato de dietila para forma o ânion enolato (**F**) que é estabilizado por ressonância. Na segunda etapa, o enolato atuando como nucleófilo ataca a carbonila do salicilaldeído para forma um produto aldólico (**G**) que sofre uma reação de desidratação para formar o produto α,β -insaturado (**H**). Na terceira etapa, a carbonila do éster é protonada pelo ácido acético e é atacada pela hidroxila fenólica levando à ciclização. Por fim, após transferência intramolecular de próton, ocorre a saída de uma molécula de etanol seguido da desprotonação da carbonila do éster para formar a cumarina éster (**CME**) (FERREIRA, 2021).

O primeiro monômero precursor (SNS-CM) (**18**) foi obtida por meio da reação de substituição nucleofílica acílica entre CME (**17**) e SNS-ETA (**14**) (Esquema 16). O sistema reacional foi mantido em etanol por 20h sob refluxo à temperatura de 70°C. Um sólido amarelo claro foi obtido em 50% de rendimento após purificação em coluna cromatográfica de sílica utilizando Hexano/acetato de etila (8:2) como solvente de eluição. O mecanismo proposto para reação é representado no esquema 17. Na primeira etapa, SNS-ETA (**14**) atuando como nucleófilo ataca a carbonila do éster exocíclica para formar o intermediário **I**. Em seguida, ocorre uma transferência de próton que induz uma etapa de eliminação para formar a molécula de SNS-CM.

Esquema 16 - Rota para síntese do SNS-CM.

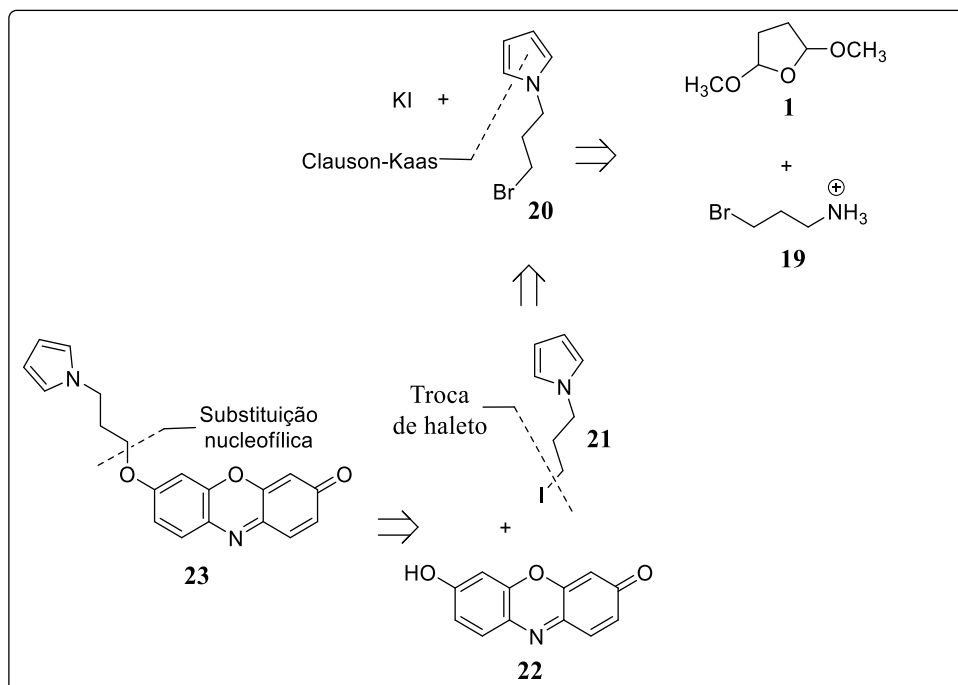


Fonte: Autor do trabalho, 2024.

Esquema 17 - Mecanismo proposto para síntese da CME.

Fonte: Adaptado de GUO e colaboradores, 2021.

5.1.2. Síntese do PY-RES

Esquema 18 - Análise retróssintética do PY-RES.

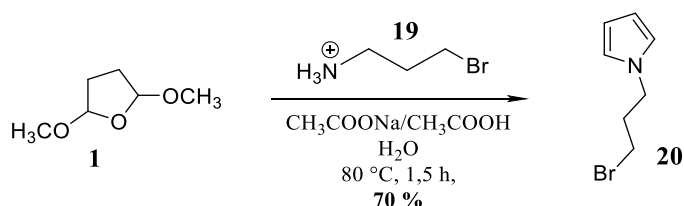
Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Realizou-se uma análise retróssintética para a síntese do monômero precursor PY-RES (**23**). No esquema 18 é possível observar as principais desconexões e metodologias utilizadas na sua obtenção. O PY-RES pode ser obtido por meio da reação de substituição nucleofílica de

segunda ordem entre resorufina (RES) (**22**) e iodopirrol (PY-I) (**21**) que pode ser obtido pela reação de troca de haleto entre bromopirrol (PY-Br) (**20**) e iodeto de potássio (KI). Por fim, valendo-se da reação de Clauson-Kaas entre hidrobrometo de 3-Bromopropilamina (**19**) e 2,5-dimetoxitetraidrofurano (**1**) pode-se chegar a PY-Br.

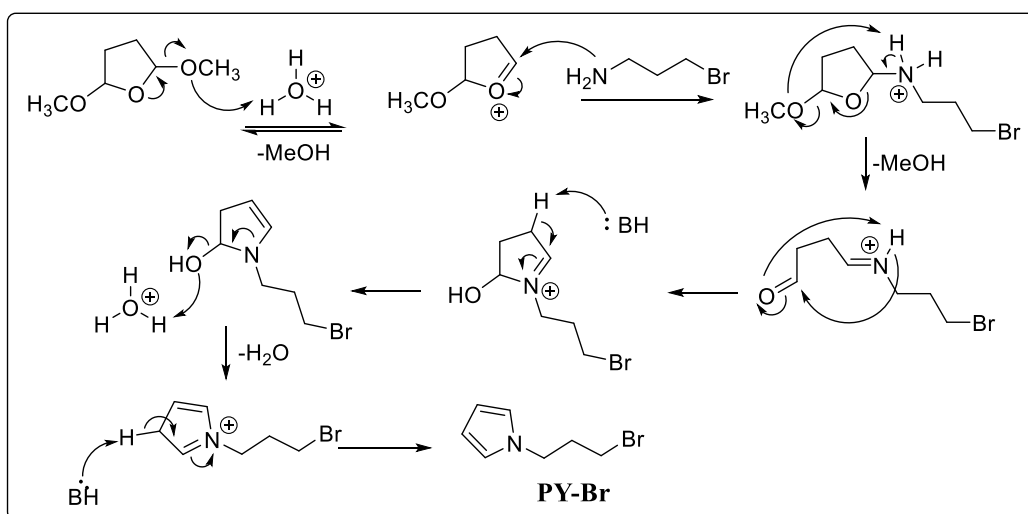
A estratégia de síntese do PY-RES deu-se, primeiramente, pela obtenção dos intermediários PY-Br e PY-I. A síntese do PY-Br (**20**) foi realizada pela reação de Clauson-Kaas entre 2,5-dimetoxitetraidrofurano (**1**) e hidrobrometo de 3-Bromopropilamina (**19**) em tampão acetato com pH ~ 5 para que o meio não se tornasse muito ácido e prejudicasse a formação do produto desejado (RIBEIRO et al., 1999). Um óleo de cor marrom foi obtido em 70% de rendimento após purificação em coluna cromatográfica de sílica utilizando hexano/acetato de etila (1:1) como solvente de eluição. O mecanismo proposto para reação é representado no esquema 20 (GULLAPELLI; BRAHMESHWARI; RAVICHANDER, 2019).

Esquema 19 - Rota para síntese do intermediário 1-(3-bromopropil)pirrol (PY-Br).



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Esquema 20 - Mecanismo proposto para síntese do PY-Br.

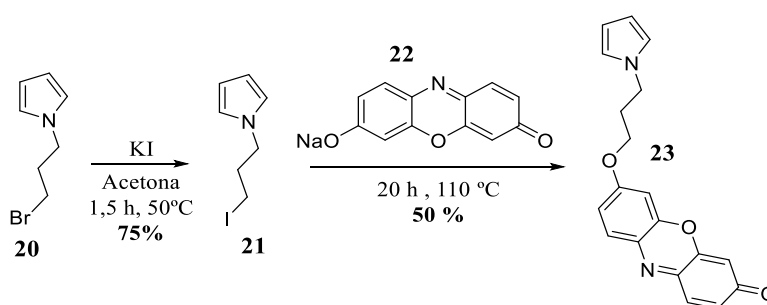


Fonte: Adaptado de GULLAPELLI; BRAHMESHWARI; RAVICHANDER, 2019.

A síntese do PY-I (**21**) foi realizada pela reação de troca de haleto entre PY-Br (**20**) e NaI (Esquema 21). O brometo de sódio (NaBr) formado é insolúvel em acetona, o que permite a sua separação por filtração. A solução resultante foi concentrada para levar ao óleo de cor marrom em 75% de rendimento. Essa estratégia buscou alcançar a formação do intermediário Iodopirrol que é mais reativo que o bromopirrol quando submetidos a uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem (S_N2). O Iodeto de alquila ao sofrer reação S_N2 libera o íon iodeto que apresenta maior polarizabilidade, estabilizando melhor sua carga negativa, e se comporta como melhor grupo de saída, quando comparado aos outros haletos. Essa metodologia é conhecida como reação de Finkelstein e envolveu a conversão do brometo de alquila (bromopirrol) em um iodeto de alquila (iodopirrol) por tratamento com uma solução de iodeto de sódio em acetona. O iodeto de sódio é solúvel em acetona, enquanto o brometo de sódio não. A reação se desenvolve em equilíbrio químico e segundo a lei de Le Chantellier tem seu equilíbrio deslocado para formação do produto (Iodopirrol) por meio da adição de excesso de iodeto de sódio (YURKANIS, 2007; KURTI e CZAKÓ, 2005; WANG, 2009).

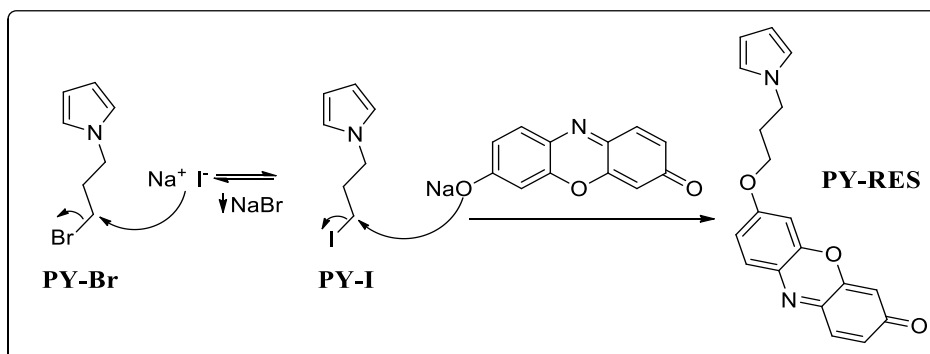
Por fim, o monômero PY-RES (**23**) foi obtido por meio de uma substituição nucleofílica de segunda ordem entre resorufina (**22**) e PY-I (**21**) (Esquema 21). Um sólido vermelho escuro foi obtido após purificação em coluna cromatográfica de sílica utilizando hexano/acetato de etila (1:1) como solvente de eluição. O mecanismo proposto para reação é representado no esquema 22.

Esquema 21 - Rota para síntese do monômero PY-RES.



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

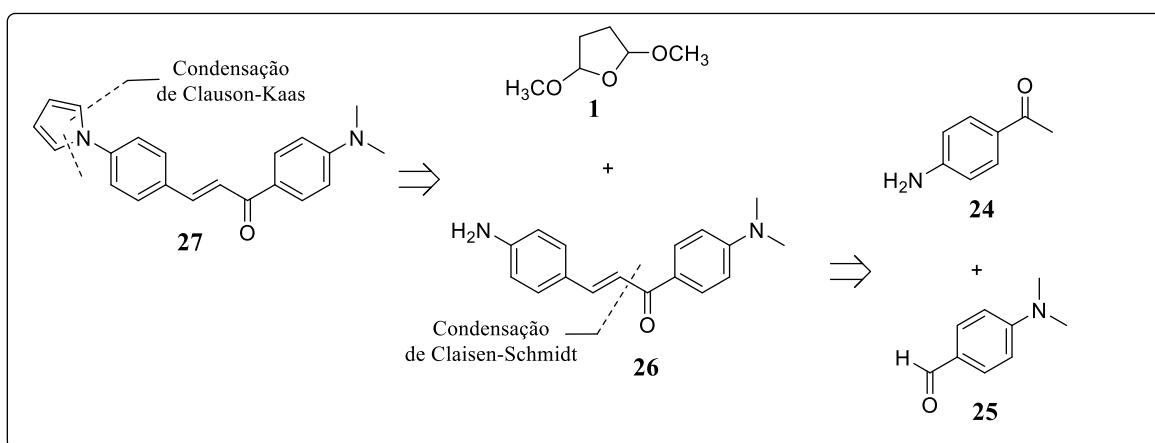
Na primeira etapa, iodeto atuando como nucleófilo ataca o carbono da ligação C-Br que é desfeita enquanto os íons brometo são liberados para formação do precipitado NaBr, o que leva à obtenção do PY-I. Na segunda reação, a resorufina na sua forma básica ataca o carbono da ligação C-I, enquanto o iodeto é liberado para levar a formação do PY-RES.

Esquema 22 - Mecanismo proposto para síntese do PY-RES.

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

5.1.3. Síntese do monômero PY-CHA

Realizou-se uma análise retrossintética para a síntese do monômero precursor PY-CHA (**27**). No esquema 23 é possível observar as principais desconexões e metodologias utilizadas na sua obtenção. O PY-CHA (**27**) pode ser obtido por meio da reação de Clauson-Kaas entre 2,5-dimetoxitetraidrofurano (**1**) e a chalcona (CHA) (**26**) a qual pode ser obtida pela reação de Claisen-Schmidt entre 4-aminoacetofenona (**24**) e 4-(dimetilamino)benzaldeído (**25**).

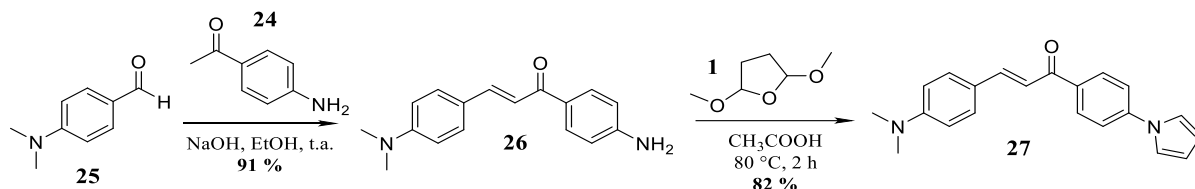
Esquema 23 - Análise retrossintética do PY-CHA.

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

A síntese do CHA (**26**) foi realizada pela reação de Claisen-Schmidt entre 4-(dimetilamino)benzaldeído (**25**) e 4-aminoacetofenona (**24**) utilizando excesso de hidróxido para evitar a formação de um derivado de imina (Esquema 24). Um sólido laranja foi obtido em

82% de rendimento após filtração em funil de Buchner, sem precisar de etapa de purificação em coluna cromatográfica.

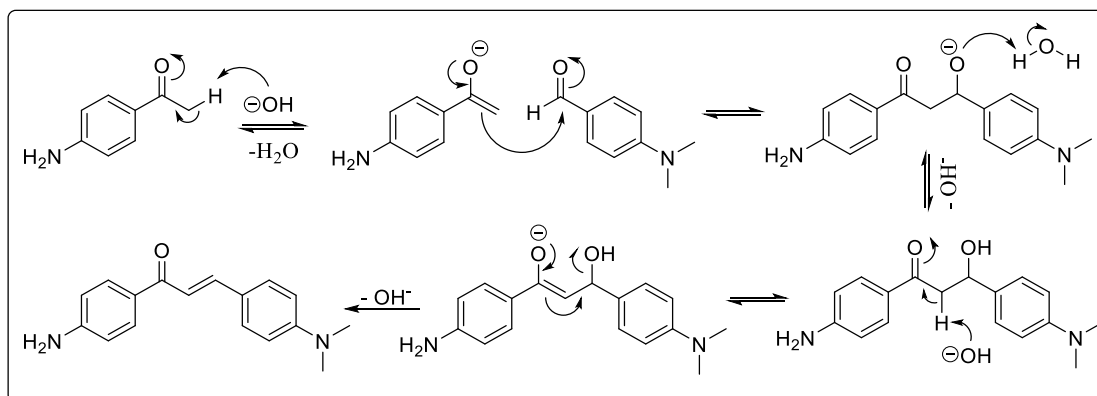
Esquema 24 - Rota para síntese do intermediário CHA.



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

O mecanismo proposto para reação é representado no esquema 25. Na primeira etapa, o íon hidróxido captura um hidrogênio α -carbonílico da 4-aminoacetofenona para formar o íon enolato e água. Em seguida, o íon enolato realiza um ataque nucleofílico à carbonila do 4-(dimetilamino)benzaldeído para formar um intermediário que, após capturar um hidrogênio da água, resulta no produto de adição aldólica, β -hidroxicarbonilado. Por fim, o íon hidróxido captura um hidrogênio α -carbonílico do β -hidroxicarbonilado levando ao enolato correspondente que após eliminação da hidroxila resulta na chalcona (WANG, 2010). A síntese do PY-CHA foi realizada pela reação de Clauson-Kaas entre 2,5-dimetoxitetraidrofurano e CHA em procedimento similar aquele realizado na síntese do PY-Br. Um sólido laranja foi obtido em 82% de rendimento após purificação em coluna cromatográfica de sílica utilizando hexano/acetato de etila (1:1) como solvente de eluição. O mecanismo proposto é similar aquele descrito para a formação do PY-Br.

Esquema 25 - Mecanismo proposto para síntese do CHA.



Fonte: Adaptado de WANG e colaboradores, 2010.

5.2. Caracterização dos monômeros precursores SNS-CM, PY-RES e PY-CHA

Os intermediários e monômeros finais obtidos foram devidamente caracterizados pelas técnicas de espectroscopia por Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e Carbono (RMN ^{13}C) utilizando tetrametil-silano (TMS) como composto de referência, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier utilizando a reflexão total atenuada (FTIR-ATR) e espectrometria de massas (MS).

A análise dos sinais de deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios dos compostos foi baseada na teoria de blindagem e desblindagem. Essa abordagem é fundamentada nos efeitos doadores/retiradores de elétrons que modificam a densidade eletrônica ao redor das ligações carbono-hidrogênio e levam à obtenção de sinais de deslocamento químico de núcleos de hidrogênio em diferentes regiões do espectro.

5.2.1. Caracterização do intermediário 1,4-di(2-tienil)-butano-1,4-diona (DTBD)

O intermediário DTBD foi analisado pela técnica de RMN ^1H . O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de hidrogênio está representado na figura 21. Os valores de seus deslocamentos químicos, multiplicidades, constantes de acoplamentos (J) e integrações foram organizados na tabela 3.

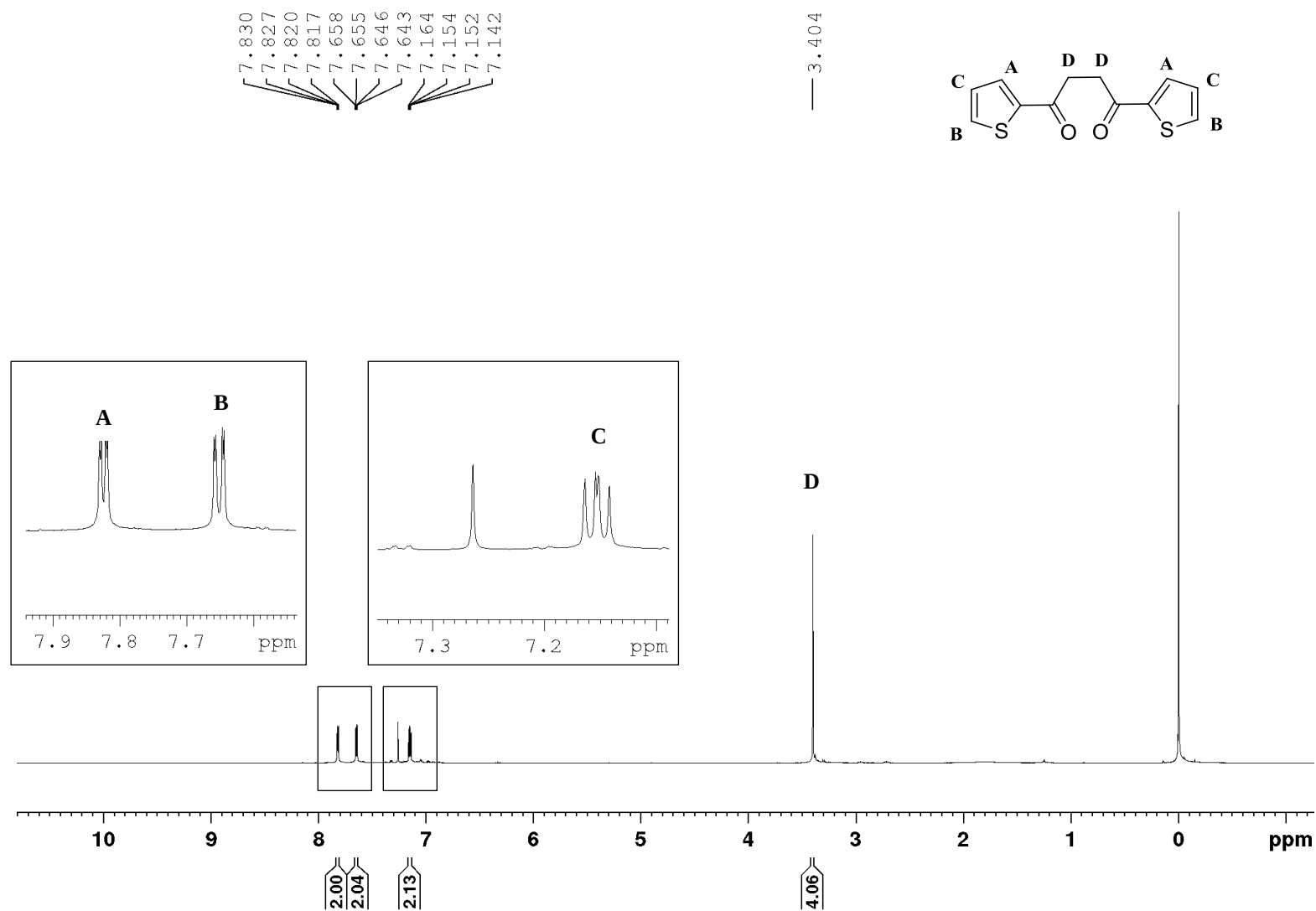
Os sinais de δ em 7,82 ppm, 7,65 ppm e 7,15 ppm, com integrais proporcionais a 2H, foram atribuídos aos hidrogênios A, B e C dos anéis tiofeno, devido às suas multiplicidades (duplos-dupletos) e constantes de acoplamento serem compatíveis com valores encontrados na literatura para sistemas aromáticos heterocíclicos (CAGNIANT et al., 1986). O valor da constante de acoplamento 1,08 Hz indica o acoplamento à longa distância ($^4J_{\text{HH}}$).

Tabela 3 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula DTBD.

Atribuição no espectro	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (J) (Hz)	Integração do sinal
A	7,82	Duplo duplete (dd)	1,08 e 3,80	2H
B	7,65	Duplo duplete (dd)	1,08 e 4,96	2H
C	7,15	Duplo duplete (dd)	3,84 e 4,92	2H
D	3,40	Simpleto (s)	-	4H

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Os valores de $J = 3,84$ Hz e $J = 4,96$ Hz indicam o acoplamento a três ligações ($^3J_{HH}$). Além disso, de acordo com a literatura, no anel tiofeno, apesar dos hidrogênios A e B apresentarem constante de acoplamento $^3J_{HH}$, o hidrogênio B apresenta maior valor. Por fim, o sinal desdobrado em simpleto apresentando integral proporcional a 4H foi atribuído aos hidrogênios dos dois grupos metilenos. Como os sinais de δ contidos no espectro de RMN¹H estão de acordo com aqueles relatados em trabalho anterior (SILVA, 2020), não foi necessário realizar as outras técnicas de caracterização (RMN¹³C e FTIR-ATR).

Figura 21 - Espectro de RMN¹H do DTBD

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

5.2.2. Caracterização do intermediário 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (SNS-ETA)

O intermediário SNS-ETA foi analisado pela técnica de RMN ^1H . O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de hidrogênio está representado na figura 22. Os valores de seus deslocamentos químicos, multiplicidades, constantes de acoplamentos (J) e integrações foram organizados na tabela 4.

Tabela 4 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula SNS-ETA.

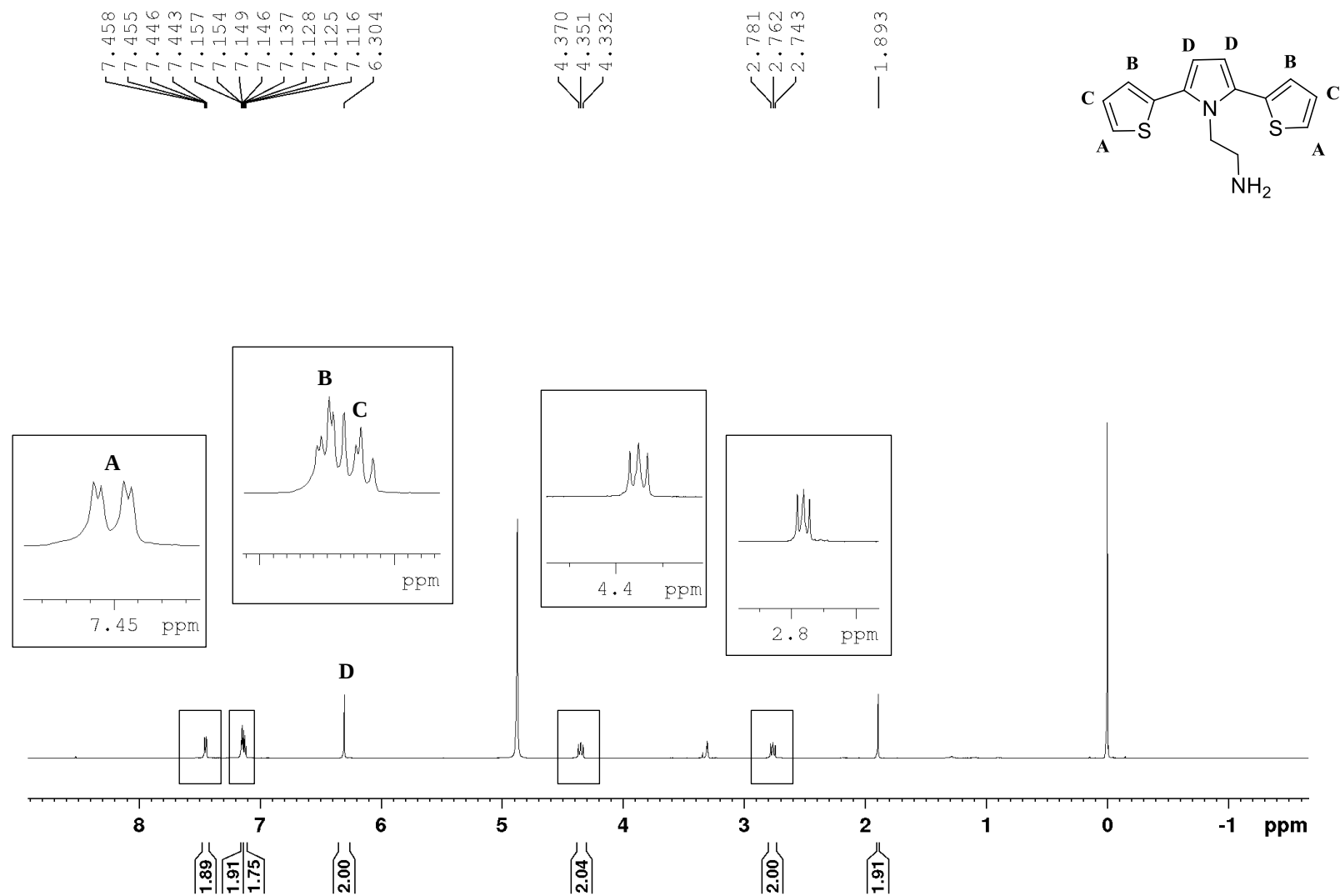
Atribuição no espectro	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (J) (Hz)	Integração do sinal
A	7,45	Duplo duplete (dd)	1,24 e 5,04	2H
B	7,14	Duplo duplete (dd)	1,24 e 3,52	2H
C	7,12	Duplo duplete (dd)	3,56 e 5,04	2H
D	6,30	Simpleto (s)	-	2H
	4,35	Triplete (t)	7,68	2H
	2,76	Triplete (t)	7,64	2H

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Os sinais de δ em 7,45 ppm, 7,14 ppm e 7,12 ppm, com integrais proporcionais a 2H, foram atribuídos aos hidrogênios A, B e C dos anéis tiofeno, devido às suas multiplicidades (duplos-dupletos) e constantes de acoplamento serem compatíveis com valores encontrados na literatura para sistemas aromáticos heterocíclicos (CAGNIANT et al., 1986). O valor da constante de acoplamento 1,24 Hz indica o acoplamento à longa distância ($^4J_{\text{HH}}$). Os valores de $J = 3,56$ Hz e $J = 5,04$ Hz indicam o acoplamento a três ligações ($^3J_{\text{HH}}$). O sinal desdobrado em simpleto em 6,32 ppm (integral proporcional a 2H), por estar em igual ambiente químico e magnético, foi atribuído ao δ do núcleo de hidrogênio do pirrol. Os tripletos com deslocamento químico em 4,41 ppm e 2,81 ppm, com integrais proporcionais a 2H, foram atribuídos aos núcleos de hidrogênios dos grupos metilenos.

Como os sinais de δ contidos no espectro de RMN ^1H estão de acordo com aqueles relatados em trabalho anterior (SILVA, 2020), não foi necessário realizar a outras técnicas de caracterização (RMN ^{13}C e FTIR-ATR).

Figura 22 - Espectro de RMN¹H do SNS-ETA



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

5.2.3. Caracterização do intermediário Cumarina-3-carboxilato de etila (CME).

O intermediário CME foi analisado pela técnica de RMN ^1H . O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de hidrogênio está representado na figura 23. Os valores de seus deslocamentos químico, multiplicidades, constantes de acoplamentos (J) e integrações foram organizados na tabela 5.

Tabela 5 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula CM.

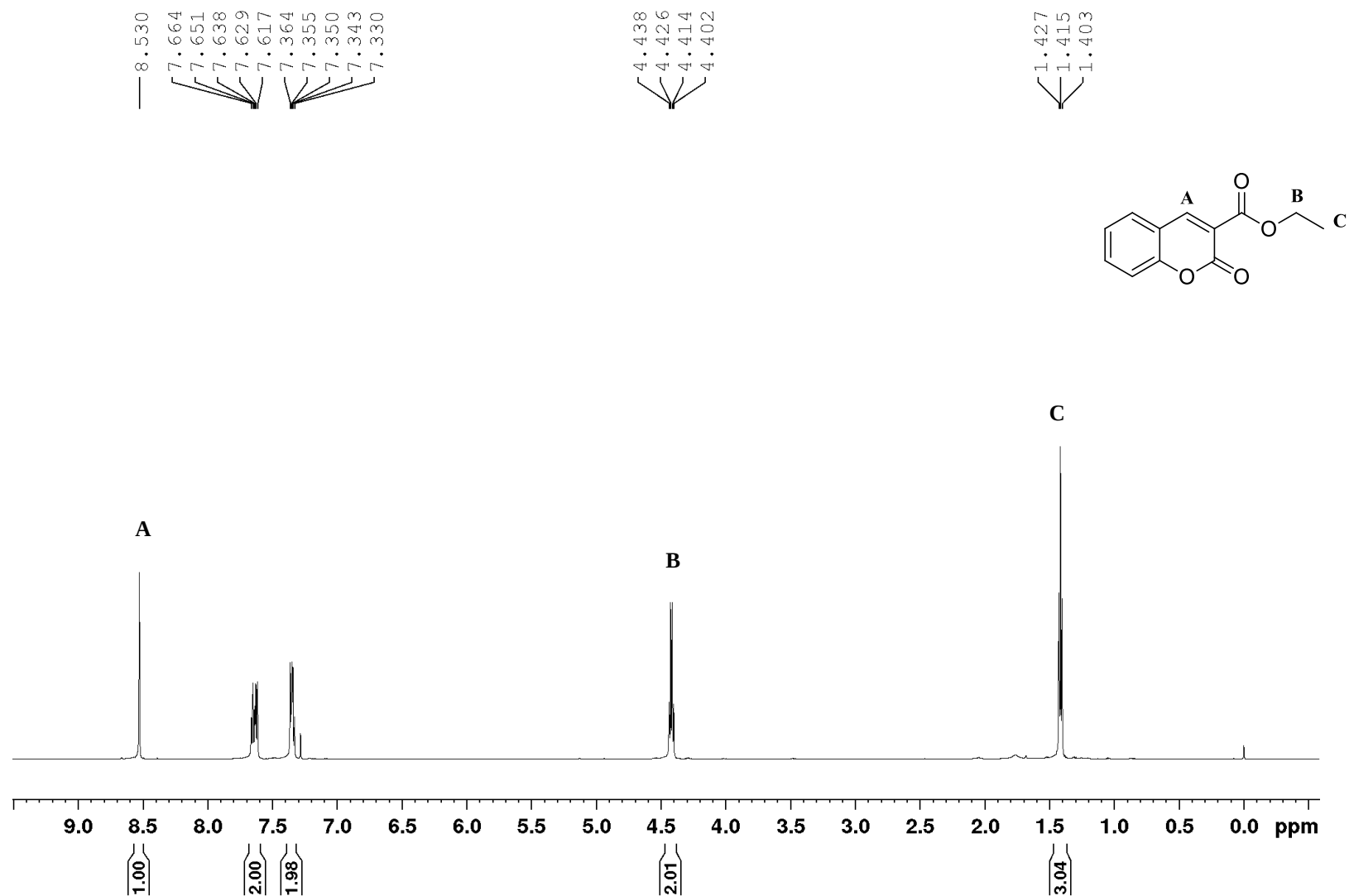
Atribuição no espectro	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (J) (Hz)	Integração do sinal
A	8,53	Simpleto (s)	-	1H
	7,63	Mutipleto (m)	5,4 e 7,8	2H
	7,34	Mutipleto (m)	5,4 e 7,8	2H
B	4,42	Quarteto (q)	7,2	2H
C	1,41	Tripleto (t)	7,2	3H

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

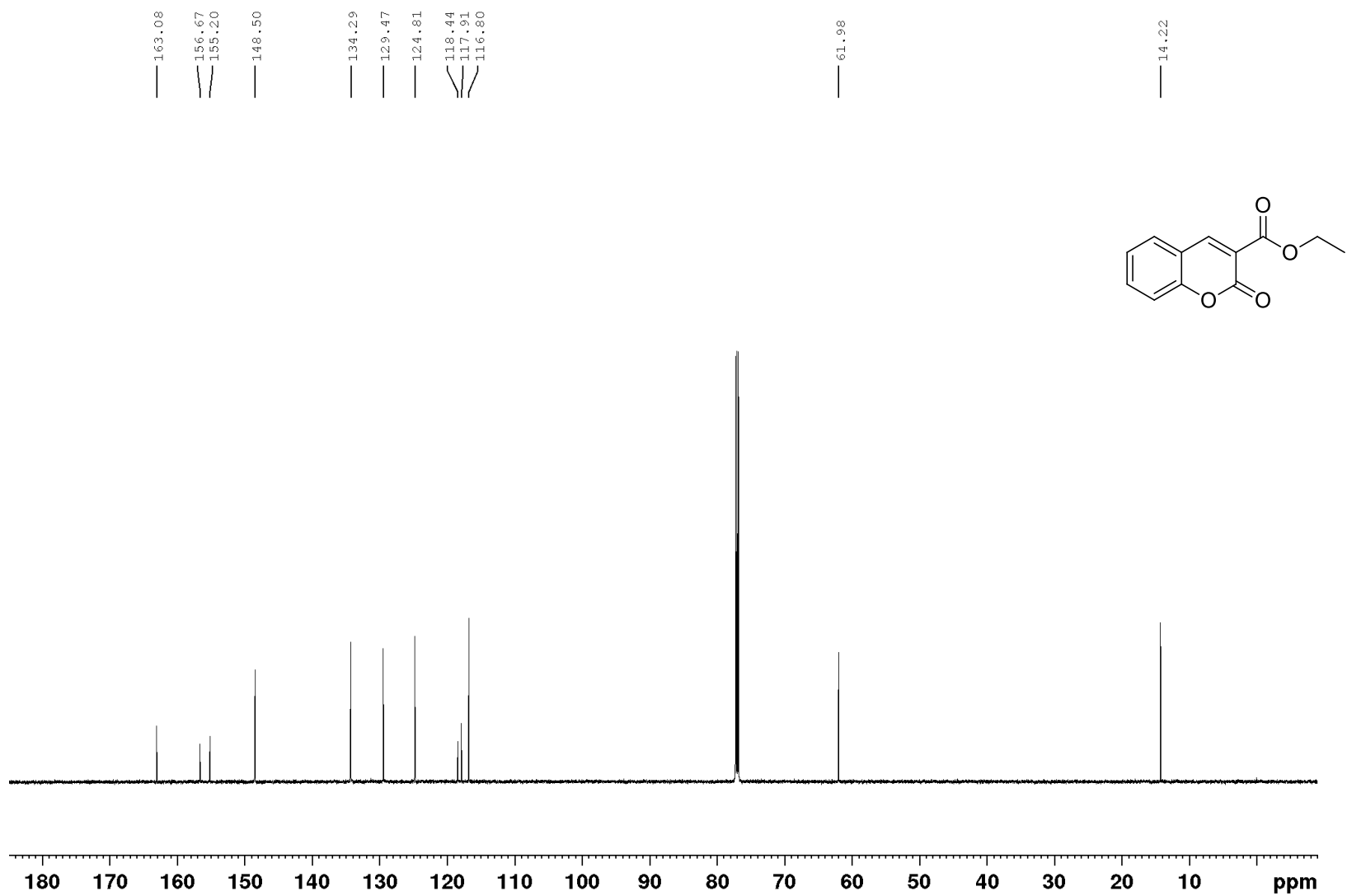
O sinal desdobrado em simpleto em 8,53 ppm foi atribuído ao hidrogênio **A** da cumarina por esse não acoplar com outro hidrogênio próximo. Os sinais em 7,63 ppm e 7,34 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios da cumarina por causa do efeito anisotrópico do anel que levam a maiores valores de deslocamentos químicos, e das constantes de acoplamento característicos de anéis aromáticos. Os sinais em 4,42 ppm, 1,41 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos de núcleos de hidrogênio de grupo metileno e metila, respectivamente, aquele desdobrado em quarteto com integral 2 e esse em tripleto com integral 3.

O intermediário CM também foi analisado por RMN ^{13}C . O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de carbono está representado na figura 24. Os valores de seus deslocamentos químico foram organizados na tabela 6. Por sofrerem maior efeito de desblindagem, os sinais de δ em 163,08 ppm, 156,66 ppm, 155,20 ppm, 148,50 ppm, 134,29 ppm, 129,47 ppm, 124,81 ppm, 118,44 ppm, 117,91 ppm e 116,79 ppm foram atribuídos aos carbonos dos anéis aromáticos e da carbonila. Os sinais de δ em 61,97 ppm e 14,22 ppm foram atribuídos aos carbonos dos grupos metilenos que apresentam maior blindagem.

Figura 23 - Espectro de RMN¹H do CM



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 24 - Espectro de RMN¹³C do CM.

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

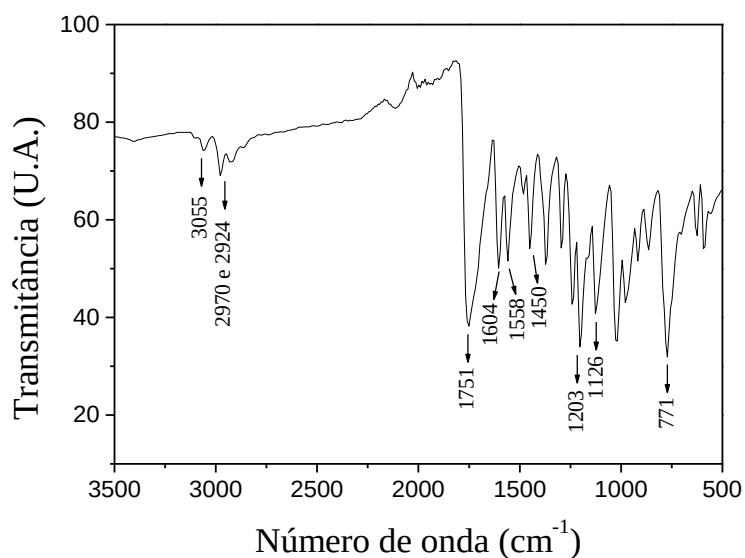
Tabela 6 - Valores de deslocamentos químicos dos sinais dos núcleos de Carbono da molécula CM.

Atribuição no espectro	δ (ppm)
Aromáticos	163,08
	156,66
	155,20
	148,50
	134,29
	129,47
	124,81
	118,44
	117,91
	116,79
Alifáticos	61,97
	14,22

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

O intermediário CM também foi analisado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier utilizando refletância atenuada (FTIR-ATR). O espectro com as bandas de absorção dos grupos funcionais da molécula está representado na figura 25. As principais bandas observadas foram organizadas na tabela 7. Dentre as bandas observadas na tabela, destacam-se aquelas que confirmam a presença do grupo éster etílico (2970, 2924 e 1751 cm^{-1}) e dos anéis aromáticos (3055, 1604, 1558, e 1450 cm^{-1}) na estrutura da cumarina, o que evidencia a obtenção do intermediário CM.

Figura 25 - Espectro de FTIR do intermediário CM



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Tabela 7 - Número de onda e bandas de absorção dos grupos funcionais da CM.

Frequência (cm ⁻¹)	Banda de absorção atribuída
3055	ν C-H sp ² (Aromático)
2970/2924	ν_s e ν_{as} C-H sp ³ (metileno)
1751	ν C=O (Carbonila)
1604, 1558 e 1450	ν C=C (Aromático)
1203	ν C-O (Éster)
1126	ν C-O (Éster)
771	δ C-H (Aromático)

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

5.2.4. Caracterização do monômero precursor SNS-CM.

O monômero SNS-CM foi analisado por RMN ¹H. O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de hidrogênio está representado na figura 26. Os valores de seus deslocamentos químicos, multiplicidades, constantes de acoplamentos (*J*) e integrações foram organizados na tabela 8.

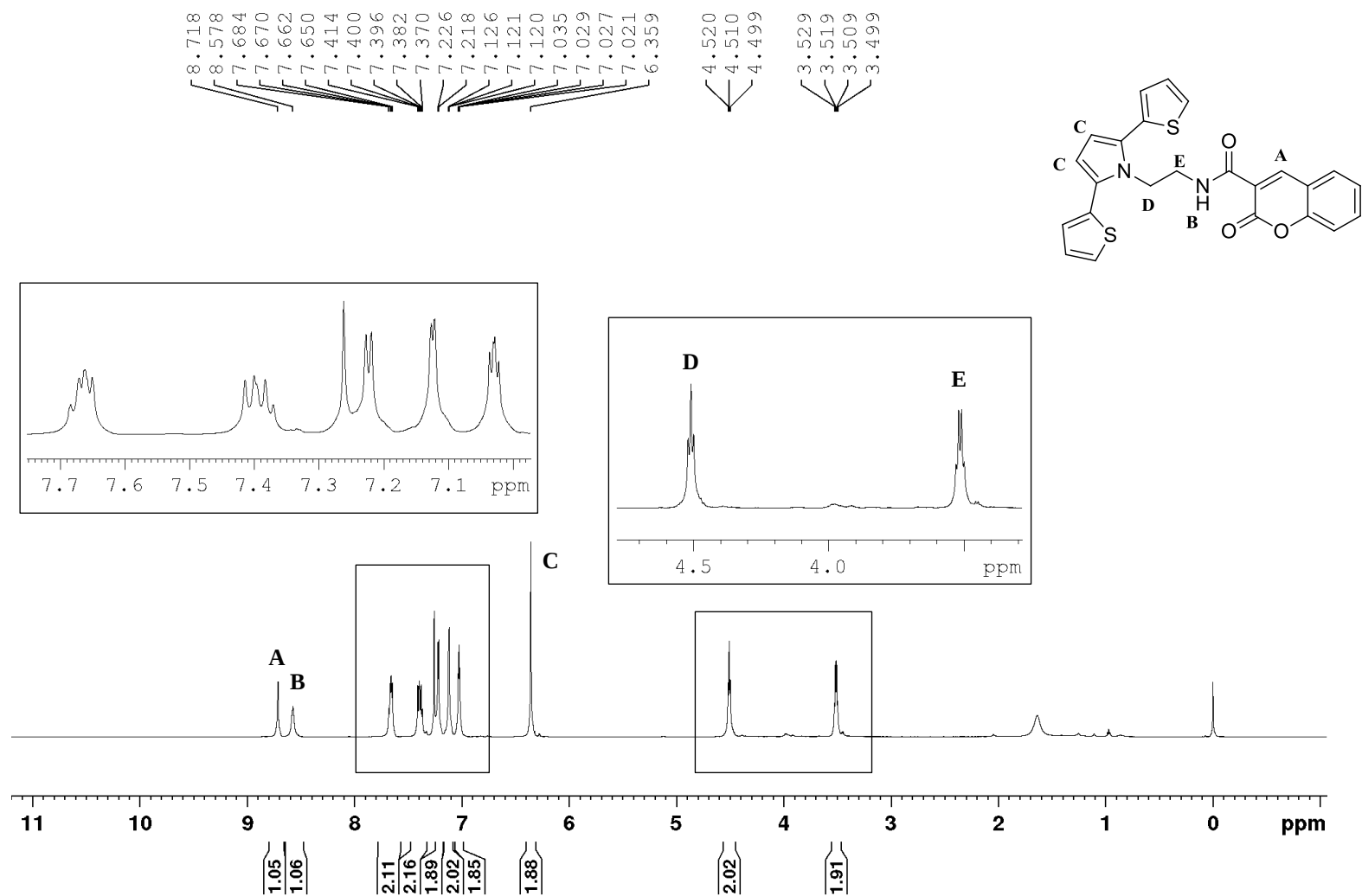
Tabela 8 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula SNS-CM.

Atribuição no espectro	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (<i>J</i>) (Hz)	Integração do sinal
A	8,72	Simpleto (s)	-	1H
B	8,58	Tripleto (t)	-	1H
	7,67	Mutipleto (m)	-	2H
	7,40	Mutipleto (m)	-	2H
	7,22	Mutipleto (m)	-	2H
	7,12	Mutipleto (m)	-	2H
	7,02	Mutipleto (m)	-	2H
	6,35	Simpleto (s)	-	2H
C	4,43	Tripleto (t)	6,6	2H
D	1,41	Quarteto (q)	6,0	3H

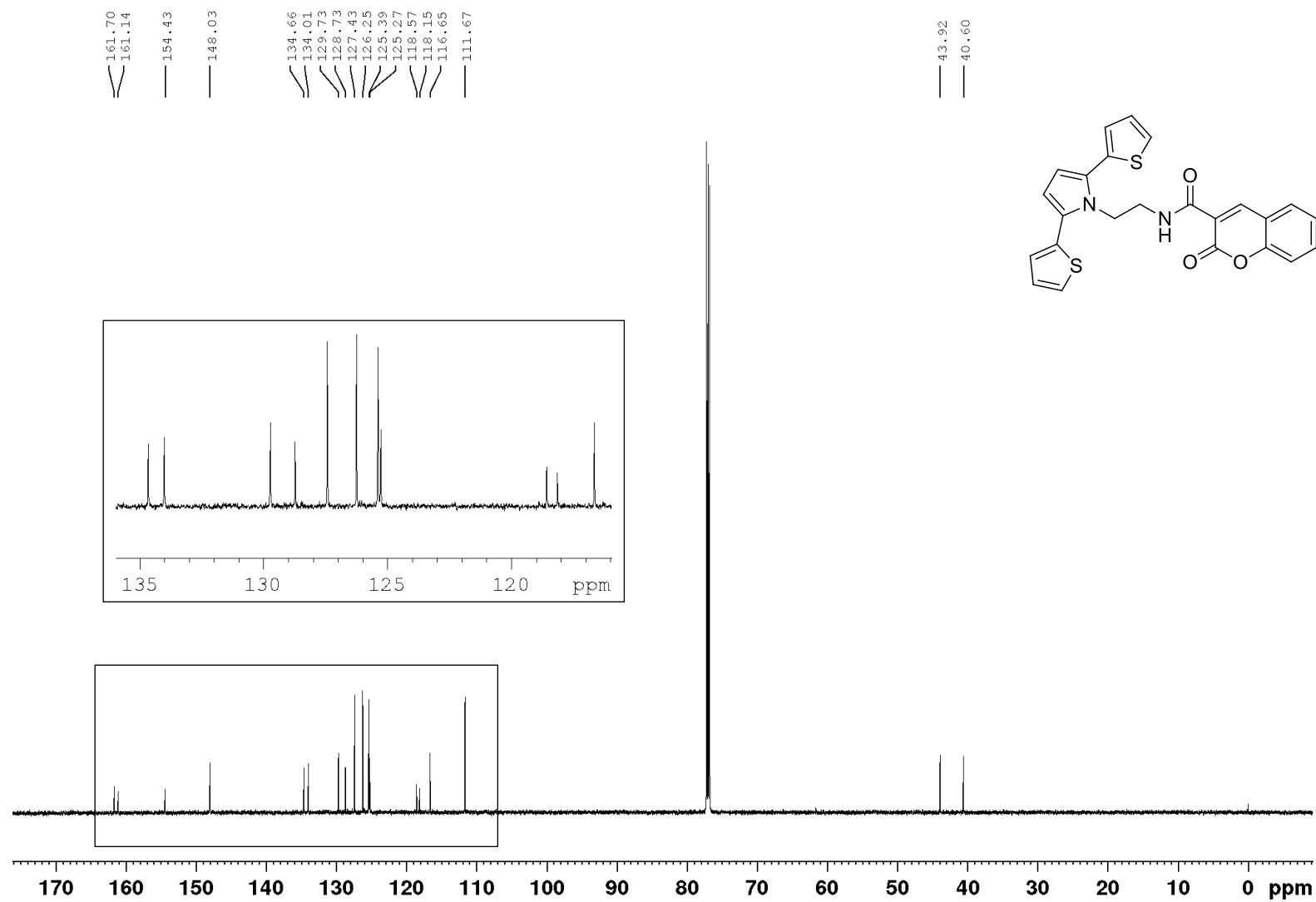
Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

O sinal desdobrado em simpleto em 8,72 ppm com integral proporcional a 1H foi atribuído ao hidrogênio na posição 4 da cumarina por esse não acoplar com outro hidrogênio próximo. O sinal na forma de um tripleto mal definido em 8,58 ppm com integral proporcional a 1H foi atribuído ao deslocamento químico do núcleo de hidrogênio do grupamento amida. Os

Figura 26 - Espectro de RMN¹H do SNS-CM



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 27 - Espectro de RMN¹³C do SNS-CM

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

sinais mal definidos em 7,67 ppm, 7,40 ppm, 7,22 ppm, 7,12 ppm e 7,02 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios dos anéis aromáticos na cumarina e tiofeno. O sinal desdobrado em simpleto em 6,35 ppm, por estar em igual ambiente químico e magnético, foi atribuído ao δ do núcleo de hidrogênio do pirrol.

Os sinais em 4,43 ppm, 1,41 ppm foram atribuídos aos δ dos núcleos de hidrogênio dos grupos metilenos. O primeiro, desdobrado em tripleto com integral proporcional a 2H, é referente ao hidrogênio do metileno próximo ao anel pirrol, por acoplar apenas com metileno vizinho; enquanto o segundo, desdobrado em quarteto com integral proporcional a 2H, foi atribuído ao metileno próximo ao grupo amida por causa do seu sinal está desdobrado em quarteto, evidenciando, assim, o acoplamento não apenas com o metileno vizinho, mas também com o hidrogênio do grupo amida.

Tabela 9 - Valores de deslocamentos químicos dos sinais dos núcleos de Carbono da molécula SNS-CM.

Atribuição no espectro	δ (ppm)
Aromáticos	161,69
	161,14
	154,42
	148,02
	134,65
	134,00
	129,72
	128,75
	127,42
	126,25
	125,38
	125,26
	118,57
	118,14
	116,65
	111,67
Alifáticos	43,92
	40,60

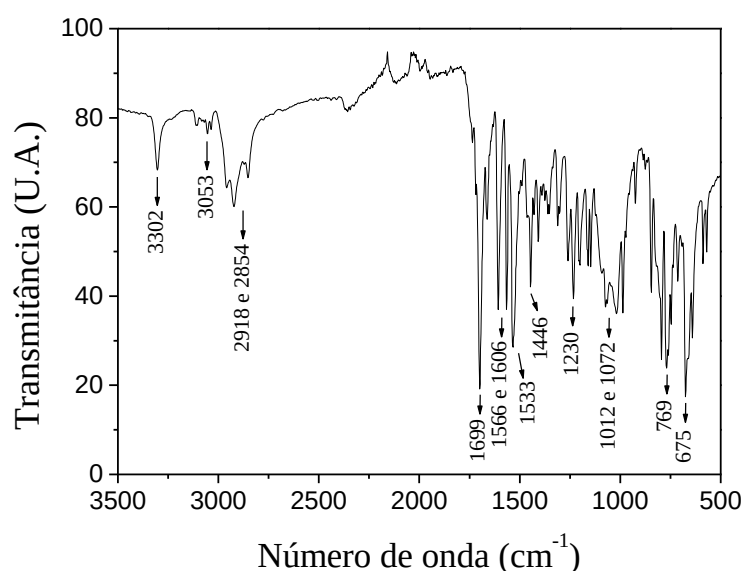
Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

O monômero SNS-CM também foi analisado por RMN ^{13}C . O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de carbono está representado na figura 27. Os valores de seus deslocamentos químicos foram organizados na tabela 9. Por sofrerem maior efeito de desblindagem, os sinais de δ em 161,69 ppm, 161,14 ppm, 154,42 ppm, 148,02 ppm, 134,65 ppm, 134,00 ppm, 129,72 ppm, 128,75 ppm, 127,42 ppm, 126,25 ppm, 125,38 ppm,

125,26 ppm, 118,57 ppm, 118,14 ppm, 116,65 ppm e 11,67 ppm foram atribuídos aos carbonos dos anéis aromáticos e das carbonilas do anel cumarina e da amida. Os sinais de δ em 43,92 ppm e 40,60 ppm foram atribuídos aos carbonos dos grupos metilenos que apresentam maior blindagem.

O monômero SNN-CM foi analisado por FTIR-ATR. O espectro com as bandas de absorção dos grupos funcionais da molécula está representado na figura 28. As principais bandas observadas foram organizadas na tabela 10. Dentre as bandas observadas na tabela, destacam-se aquelas que confirmam a presença do grupo amida secundária (3302, 1699 e 1533 cm^{-1}) e dos anéis aromáticos (3053, 1606, 1566, e 1446 e 675 cm^{-1}), o que evidencia o êxito da obtenção do monômero final SNS-CM.

Figura 28 - Espectro de FTIR do intermediário SNS-CM



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Tabela 10 - Número de onda e bandas de absorção dos grupos funcionais da SNS-CM.

Frequência (cm^{-1})	Banda de absorção atribuída
3302	ν N-H (Amida)
3053	ν C-H sp^2 (Aromático)
2918/2854	ν_s e ν_{as} C-H sp^3 (Metileno)
1699	ν C=O (Amida)
1606, 1566 e 1446	ν C=C (Aromático)
1533	ν C-N / δ N-H (amida)
1230/1072/1012	ν C-O (Éster) / ν C-N (Pirrol)
726	δ C-H (Aromático)
675	δ C-H (Tiofeno)

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

5.2.5. Caracterização do intermediário 1-(3-iodopropil)pirrol (PY-I)

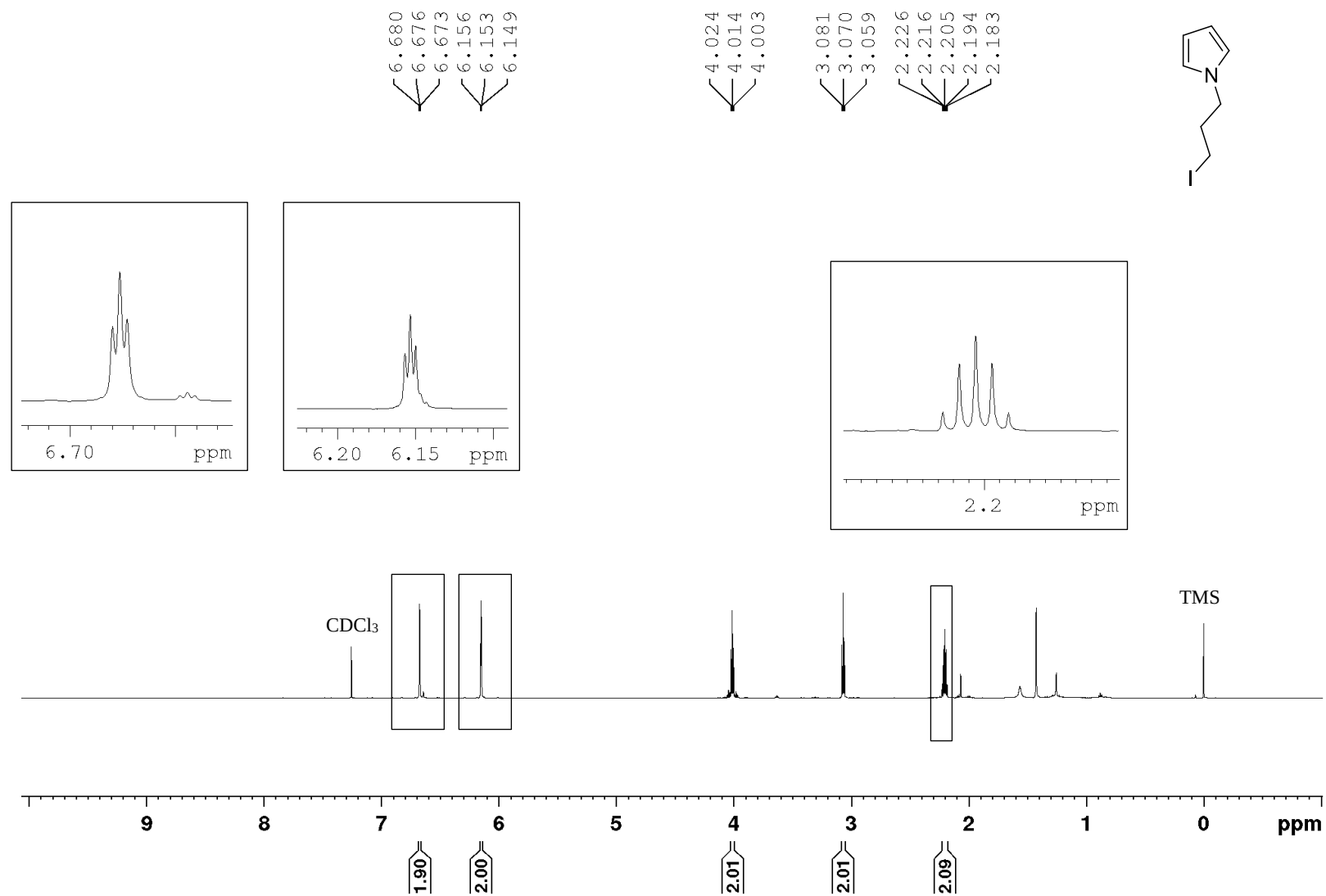
O monômero PY-I foi analisado pela técnica de RMN ^1H . O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de hidrogênio está representado na figura 29. Os valores de seus deslocamentos químico, multiplicidades, constantes de acoplamentos (J) e integrações foram organizados na tabela 11.

Os sinais de δ em 6,67 ppm e 6,15 ppm, com integrais proporcionais a 2H, foram atribuídos aos hidrogênios do anel pirrol. Isso pode ser verificado em análise conjunta dos seus valores de integrais e constantes de acoplamentos característicos de hidrogênios de anel pirrol que são compatíveis com valores encontrados na literatura para sistemas aromáticos heterocíclicos de cinco membros (CAGNIANT et al., 1986). Os tripletos com δ em 4,01 ppm e 3,07 ppm, com integrais proporcionais a 2H, foram atribuídos aos núcleos de hidrogênios dos grupos metilenos ligados diretamente às porções pirrol e iodo, por acoplarem com apenas um metileno. Por fim, o quinteto em 2,20 ppm (integral 2H) foi atribuído ao grupo metileno central, porque esse acopla com os hidrogênios de dois grupos metilenos. Como os sinais de δ contidos no espectro de RMN ^1H estão de acordo com aqueles relatados por Almeida (2017), não foi necessário realizar as outras técnicas de caracterização (RMN ^{13}C e FTIR-ATR).

Tabela 11 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula PY-I.

Atribuição no espectro	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (J) (Hz)	Integração do sinal
Aromático	6,67	Tripleto (t)	1,5	2H
	6,15	Tripleto (t)	1,5	2H
Alifático	4,01	Tripleto (t)	6,2	2H
	3,07	Tripleto (t)	6,2	2H
	2,20	Quinteto (q)	6,2	2H

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 29 - Espectro de RMN¹H do PY-I

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

5.2.6. Caracterização do monômero PY-RES

O monômero PY-RES foi analisado pela técnica de RMN ^1H . O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de hidrogênio está representado na figura 30. Os valores de seus deslocamentos químicos, multiplicidades, constantes de acoplamentos (J) e integrações foram organizados na tabela 12.

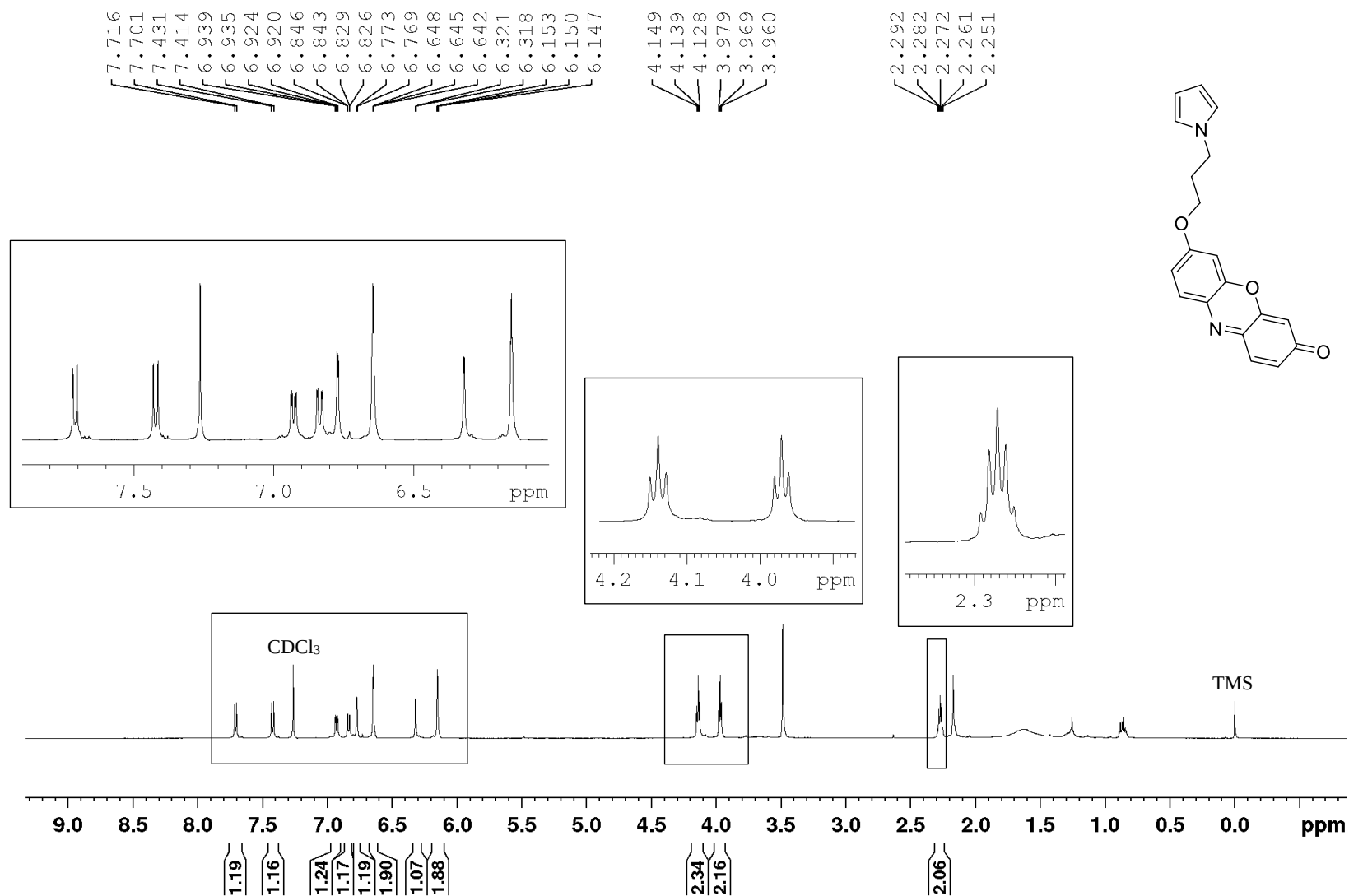
Tabela 12 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula PY-RES.

Atribuição no espectro	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (J) (Hz)	Integração do sinal
Aromático	7,70	Dupleto (d)	8,80	1H
	7,42	Dupleto (d)	9,72	1H
	6,92	Duplo dupleto (dd)	2,58 e 8,88	1H
	6,83	Duplo dupleto (dd)	1,86 e 9,78	1H
	6,76	Dupleto (d)	2,52	1H
	6,64	Tripleto (t)	1,86	2H
	6,32	Dupleto (d)	1,86	1H
	6,15	Tripleto (t)	1,86	2H
Alifático	4,13	Tripleto (t)	6,60	2H
	3,96	Tripleto (t)	5,82	2H
	2,27	Quinteto (q)	6,18	2H

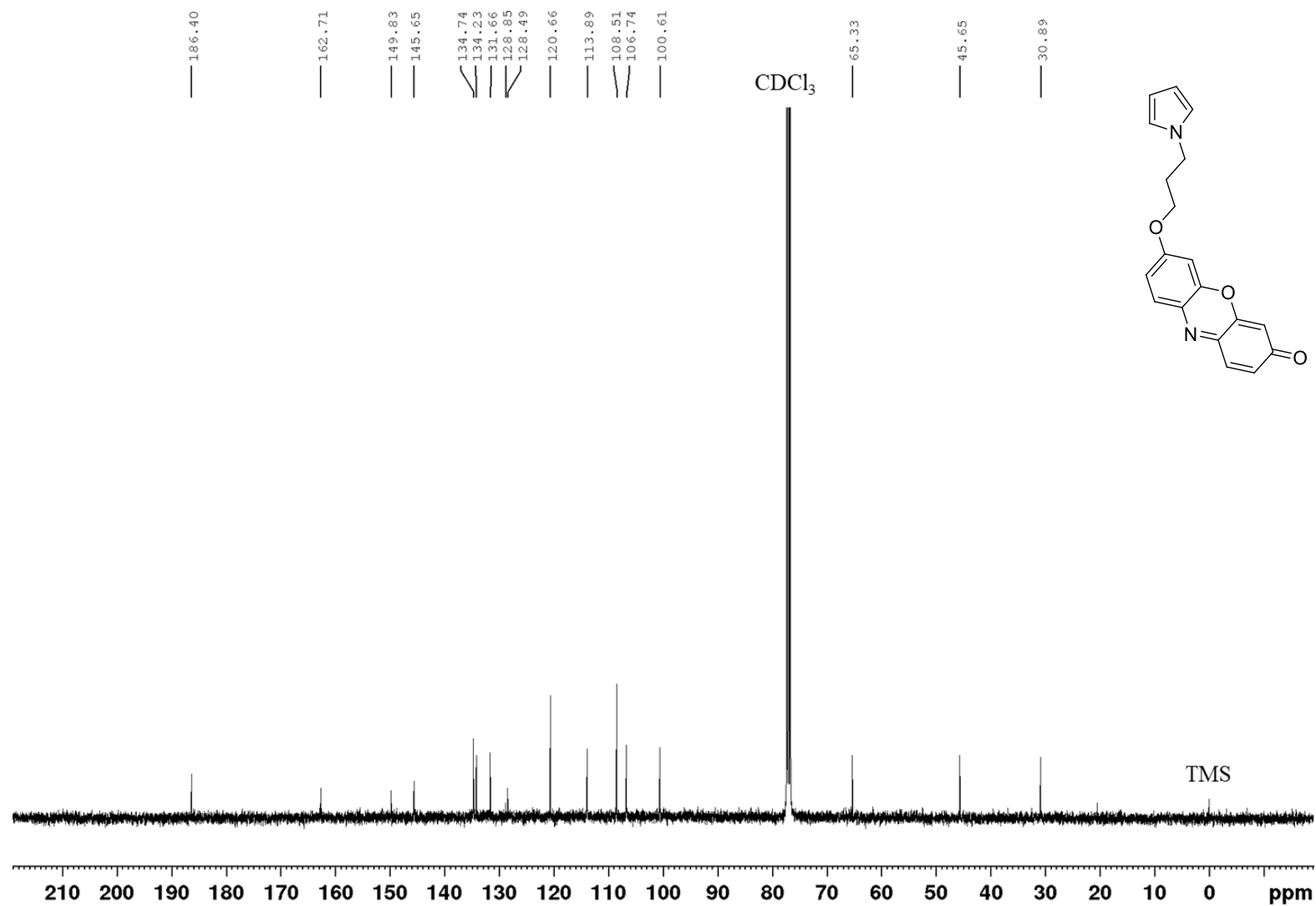
Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Os sinais de δ em 7,70 ppm, 7,42 ppm e 6,92 ppm, 6,83 ppm, 6,76 ppm e 6,32 ppm, com integrais proporcionais a 1H, foram atribuídos aos hidrogênios dos anéis aromáticos da porção resorufina. Isso pode ser verificado em análise conjunta dos seus valores de integrais com suas constantes de acoplamentos característicos de anéis aromáticos de seis membros que apresentam $^3J_{\text{HH}}$ (8,88 Hz; 8,80 Hz e 9,72 Hz) e $^4J_{\text{HH}}$ (1,86 Hz; 2,52 Hz e 2,58 Hz) (PAVIA et al., 2010). Os sinais em 6,64 ppm e 6,15 ppm foram atribuídos aos hidrogênios do anel pirrol devido as suas multiplicidades e constantes de acoplamento serem compatíveis com valores encontrados na literatura para sistemas aromáticos heterocíclicos de cinco membros (CAGNIANT et al., 1986). Os tripletos com deslocamento químico em 4,13 ppm e 3,96 ppm e 2,27 ppm, com integrais proporcionais a 2H, foram atribuídos aos núcleos de hidrogênios dos grupos metilenos ligados diretamente às porções pirrol e resorufina, por acoplarem com apenas um metileno. Por fim, o quinteto com deslocamento químico em 2,27 ppm (integral 2H) foi atribuído ao grupo metileno central, porque esse acopla com os hidrogênios de dois grupos metilenos.

Figura 30 - Espectro de RMN¹H do PY-RES



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 31 - Espectro de RMN¹³C do PY-RES

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

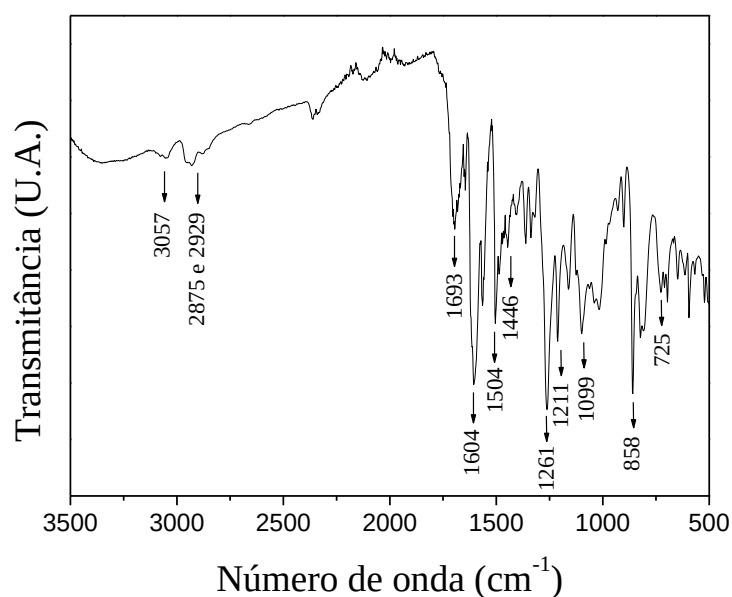
O monômero PY-RES foi analisado por RMN ^{13}C . O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de carbono está representado na figura 31. Os valores de seus deslocamentos químicos foram organizados na tabela 13. Por sofrerem maior efeito de desblindagem, os sinais de δ em 186,40 ppm, 162,71 ppm, 149,83 ppm, 145,65 ppm, 134,74 ppm, 134,23 ppm, 131,66 ppm, 128,85 ppm, 128,49 ppm, 120,66 ppm e 113,89 ppm, 108,51 ppm, 106,74 ppm e 100,61 ppm foram atribuídos aos carbonos dos anéis aromáticos. Por fim, os sinais de δ em 65,33 ppm, 45,65 ppm e 30,89 ppm foram atribuídos aos núcleos de carbonos dos grupos metileno.

Tabela 13 - Valores de deslocamentos químicos dos sinais dos núcleos de Carbono do monômero PY-RES.

Atribuição no espectro	δ (ppm)
Aromático	186,40
	162,71
	149,83
	145,65
	134,74
	134,23
	131,66
	128,65
	128,49
	120,66
	113,89
	108,51
	106,74
	100,61
Alifático	65,33
	45,65
	30,89

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

O monômero PY-RES foi analisado por FTIR-ATR. O espectro com as bandas de absorção dos grupos funcionais da molécula está representado na figura 32. As principais bandas observadas foram organizadas na tabela 14. Dentre as bandas observadas na tabela, destacam-se aquelas que confirmam a presença do grupo alquil-aril-éter (1261 e 1099 cm^{-1}), dos grupos metilenos (2929 e 2875 cm^{-1}), do anel pirrol (1211 e 725 cm^{-1}) e dos anéis aromáticos da resorufina (3053, 1606, 1566, e 1446 cm^{-1}), o que evidencia o êxito da obtenção do monômero final PY-RES.

Figura 32 - Espectro de FTIR do intermediário PY-RES

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Tabela 14 - Número de onda e bandas de absorção dos grupos funcionais da PY-RES.

Frequência (cm ⁻¹)	Banda de absorção atribuída
3057	ν C-H sp ² (Aromático)
2929/2875	ν_s e ν_{as} C-H sp ³ (metileno)
1693	ν C=O (Carbonila)
1604, 1504 e 1446	ν C=C (Aromático)
1261/1099	ν C-O-Ar (Éter)
1211	ν C-N (Pirrol)
858/725	δ C-H (Aromático)

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

5.2.7. Caracterização do intermediário CHA

O intermediário CHA foi analisado pela técnica de RMN ¹H. O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de hidrogênio está representado na figura 33. Os valores de seus deslocamentos químico, multiplicidades, constantes de acoplamentos (J) e integrações foram organizados na tabela 15.

Os sinais de δ em 7,94 ppm, 7,56 ppm e 6,71 ppm foram atribuídos aos hidrogênios dos anéis aromáticos. Isso pode ser verificado em análise conjunta dos seus valores de integrais com suas constantes de acoplamentos característicos de anéis aromáticos de seis membros que

apresentam $^3J_{HH}$ (8,80 Hz) (PAVIA et al., 2010). Os sinais em 7,79 ppm e 7,38 ppm desdobrados em duplete foram atribuídos aos hidrogênios da ligação dupla *trans* C=C da cetona α,β -insaturada, pois apresentam constantes de acoplamento característicos para hidrogênios substituídos na posição *trans* (15,6 Hz) (CAGNIANT et al., 1986). O simpleto em 4,13 ppm (integral 2H) foi atribuído aos núcleos de hidrogênio do grupo amino. Por fim, o simpleto em 3,05 ppm (integral 6 H) foi atribuído ao núcleo de hidrogênios dos grupos metila no dimetilamino.

Tabela 15 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula CHA.

Atribuição no espectro	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (J) (Hz)	Integração do sinal
Aromático	7,94	Duplete (d)	8,80	2H
	7,79	Duplete (d)	15,6	2H
	7,56	Duplete (d)	8,80	2H
	7,38	Duplete (d)	15,2	2H
	6,71	Duplete (d)	8,80	4H
Amina	4,13	Simpleto (s)	-	2H
Alifático	3,05	Simpleto (s)	-	6H

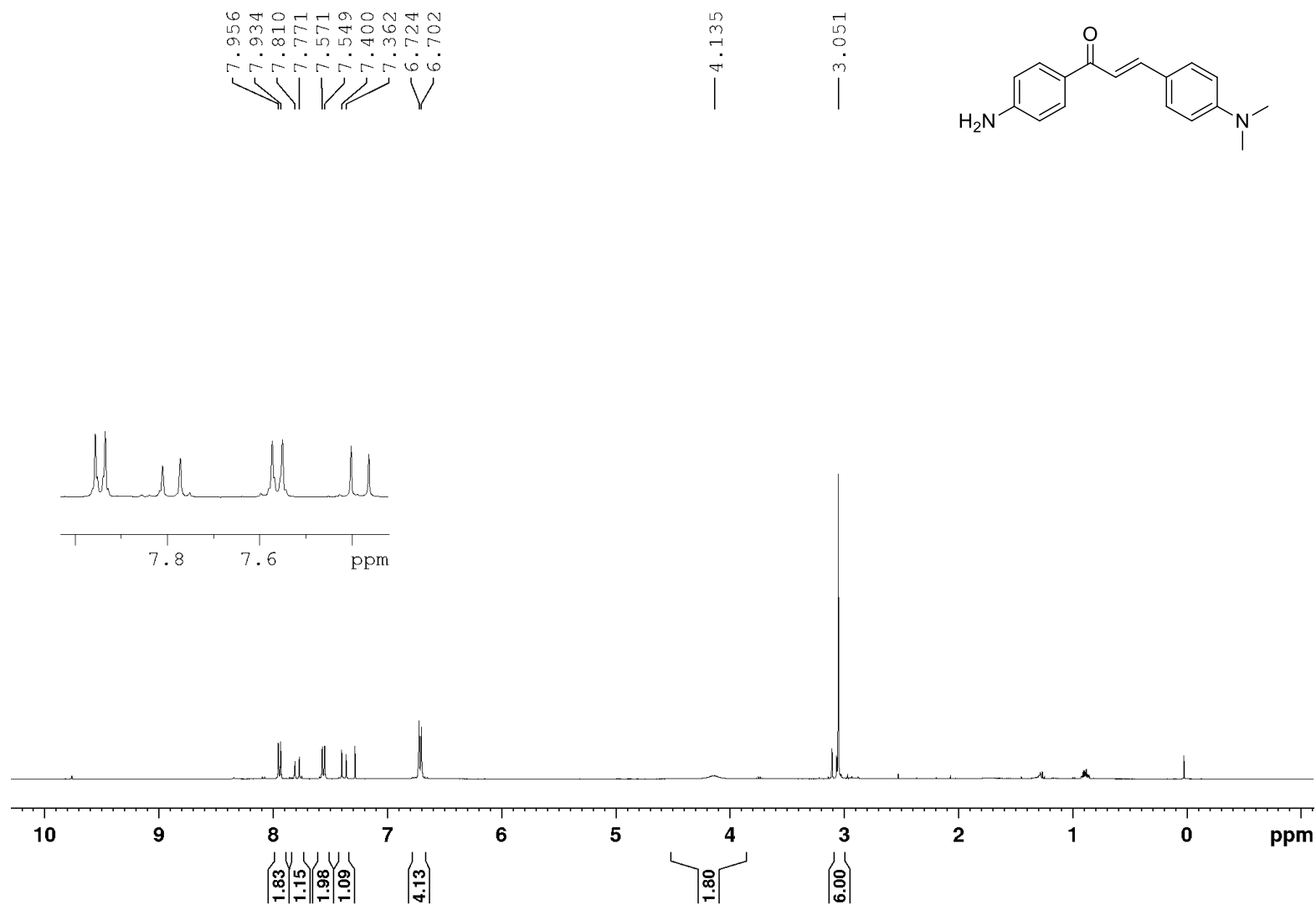
Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

O intermediário CHA foi analisado por RMN ^{13}C . O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de carbono está representado na figura 34. Os valores de seus deslocamentos químico foram organizados na tabela 16. Por sofrerem maior efeito de desblindagem, os sinais de δ em 188 ppm, 151,76 ppm, 150,63 ppm, 144,11 ppm, 130,79 ppm, 130,11 ppm, 129,33 ppm, 123,13 ppm, 116,88 ppm, 113,92 ppm e 111,86 ppm foram atribuídos aos carbonos dos anéis aromáticos e da ligação *trans* C=C. Por fim, o sinal de δ em 40,18 ppm foi atribuído aos núcleos de carbonos dos grupos metila no dimetilamino. Como os sinais de δ contidos no espectro de RMN ^1H /RMN ^{13}C estão similares com aqueles relatados por RAMMOHAN e colaboradores (2020), não foi necessário realizar a outras técnicas de caracterização (FTIR-ATR, MS).

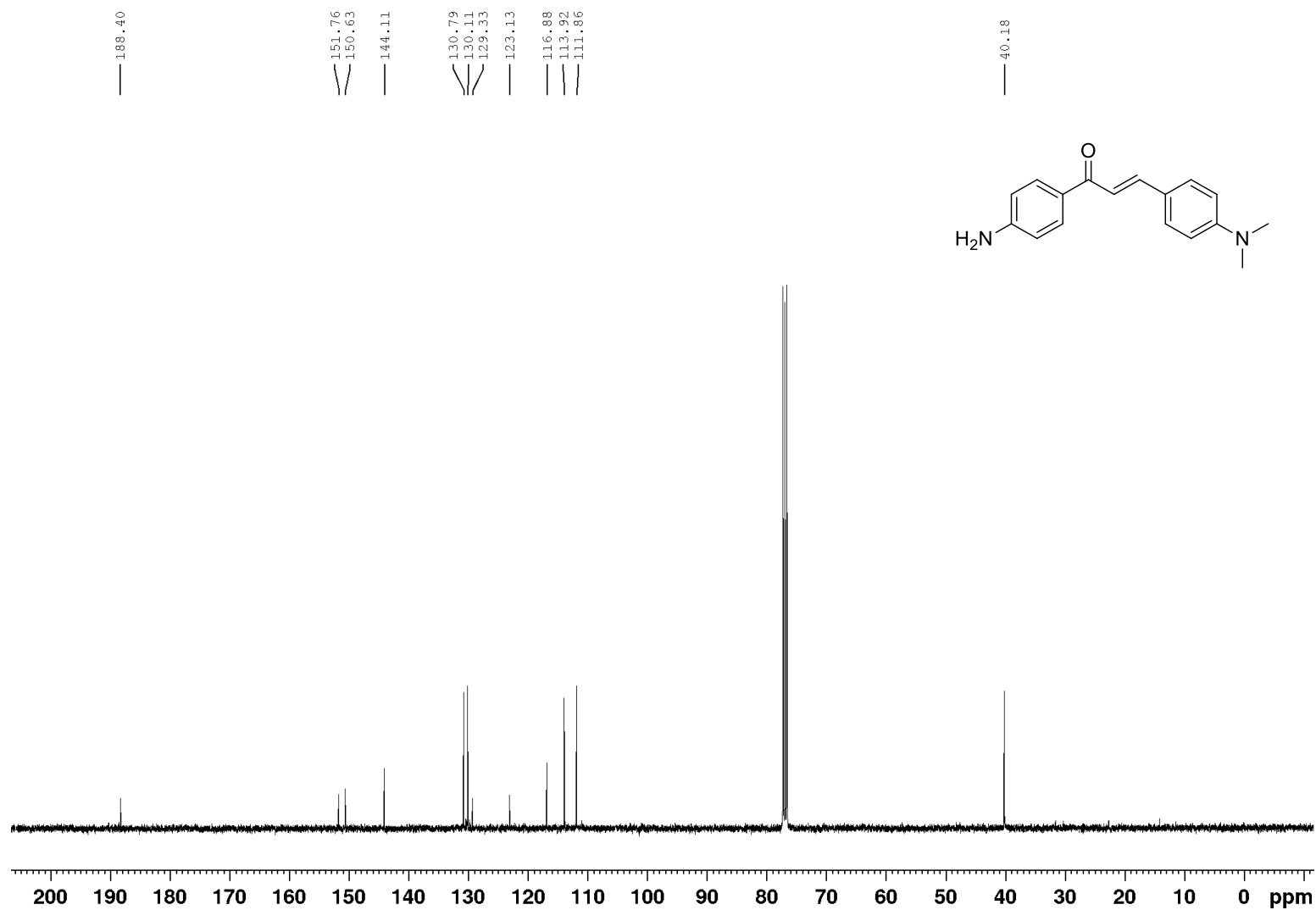
Tabela 16 - Valores de deslocamentos químicos dos sinais dos núcleos de Carbono da molécula CHA.

Atribuição no espectro	δ (ppm)
Aromático	188,40
	151,76
	150,63
	144,11
	130,79
	130,11
	129,33
	123,13
	116,88
	113,92
	111,86
Alifático	40,18

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 33 - Espectro de RMN¹H do CHA

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 34 - Espectro de RMN¹³C do CHA

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

5.2.8. Caracterização do monômero PY-CHA

O monômero PY-CHA foi analisado pela técnica de RMN ^1H . O espectro com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de hidrogênio está representado na figura 35. Os valores de seus deslocamentos químico, multiplicidades, constantes de acoplamentos (J) e integrações foram organizados na tabela 17.

Tabela 17 - Valores de deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e sinal de integração dos sinais dos núcleos de hidrogênios da molécula PY-CHA.

Atribuição no espectro	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (J) (Hz)	Integração do sinal
Aromático	8,10	Dupleto (d)	8,40	2H
	7,82	Dupleto (d)	15,0	2H
	7,56	Dupleto (d)	9,00	2H
	7,49	Dupleto (d)	8,40	2H
	7,35	Dupleto (d)	15,6	2H
	7,18	Tripleto (t)	2,40	2H
	6,70	Dupleto (d)	8,40	2H
	6,39	Tripleto (t)	2,40	2H
Alifático	3,05	Simpleto (s)	-	6H

Fonte: Autor deste trabalho, 2024

Os sinais de δ em 8,10 ppm, 7,56 ppm, 7,49 ppm, 7,18 ppm, 6,70 ppm e 6,39 ppm foram atribuídos aos hidrogênios dos anéis aromáticos da porção chalcona, enquanto os sinais em 7,18 ppm e 6,39 ppm aos hidrogênios do anel pirrol. Ambos os sinais corroboram com os valores das constantes de acoplamentos característicos de anéis aromáticos de seis membros $^3J_{\text{HH}}$ (8,40 Hz) e hetrocíclicos de cinco membros $^3J_{\text{HH}}$ (2,40 Hz) (PAVIA et al., 2010). Os sinais em 7,82 ppm e 7,35 ppm foram atribuídos aos hidrogênios da ligação dupla *trans* C=C da cetona α,β -insaturada (CAGNIANT et al., 1986). Por fim, o sinal em 3,05 ppm (integral 6H) foi atribuído aos hidrogênios do grupo dimetilamino.

O espectro de RMN ^{13}C do PY-CHA com os sinais de deslocamento químico dos seus núcleos de carbono está representado na figura 36. Os valores de seus deslocamentos químico foram organizados na tabela 18. Por sofrerem maior efeito de desblindagem, os sinais de δ em 189,01 ppm, 152,13 ppm, 145,85 ppm, 143,44 ppm, 135,99 ppm, 130,46 ppm, 130,11 ppm, 122,69 ppm, 119,47 ppm, 119,09 ppm, 116,48 ppm, 111,87 ppm e 111,38 ppm foram atribuídos

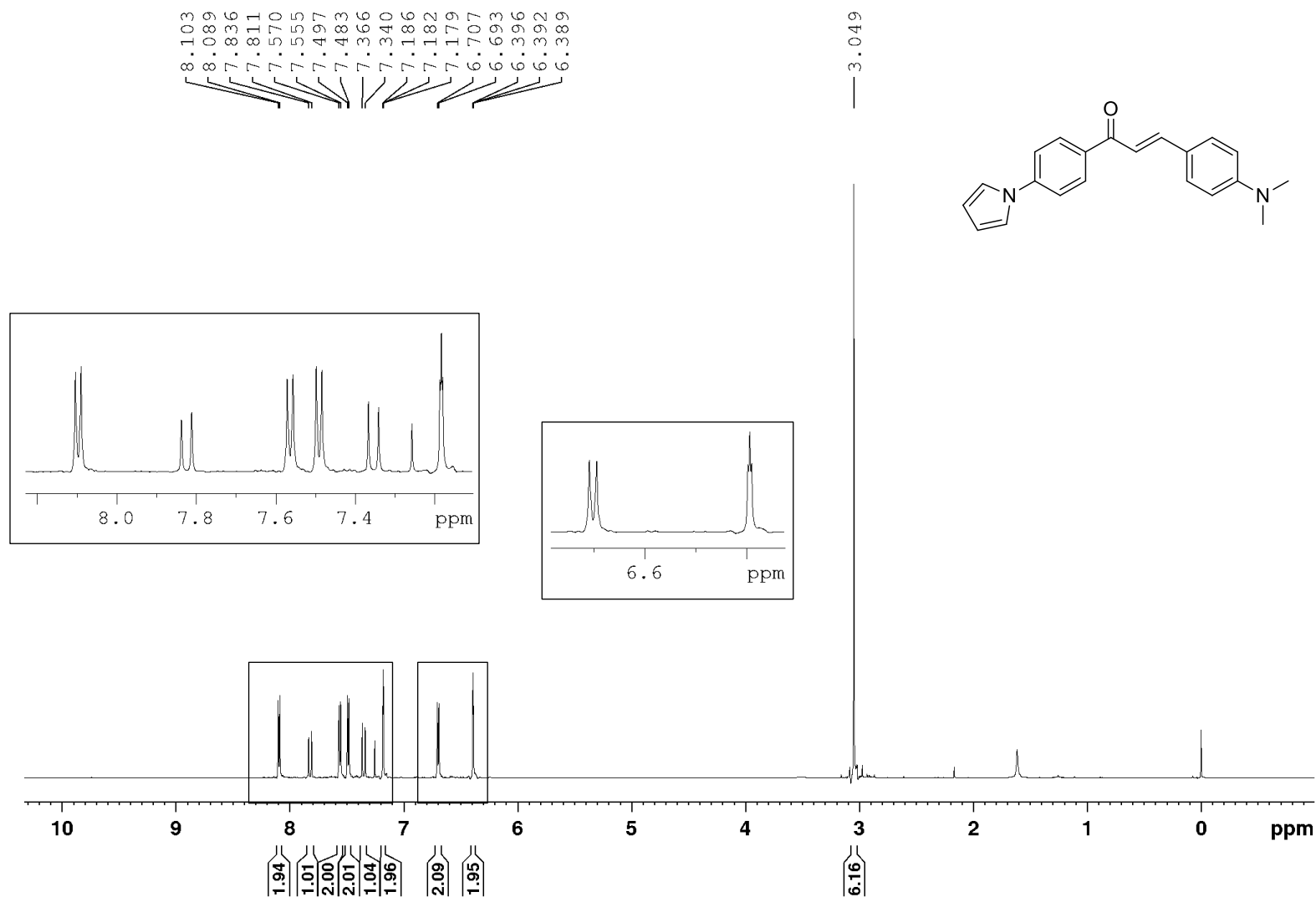
aos carbonos dos anéis aromáticos e da ligação trans C=C. Por fim, o sinal de δ em 40,11 ppm foi atribuído aos núcleos de carbonos dos grupos metila no dimetilamino.

Tabela 18 - Valores de deslocamentos químicos dos sinais dos núcleos de Carbono da molécula PY-CHA.

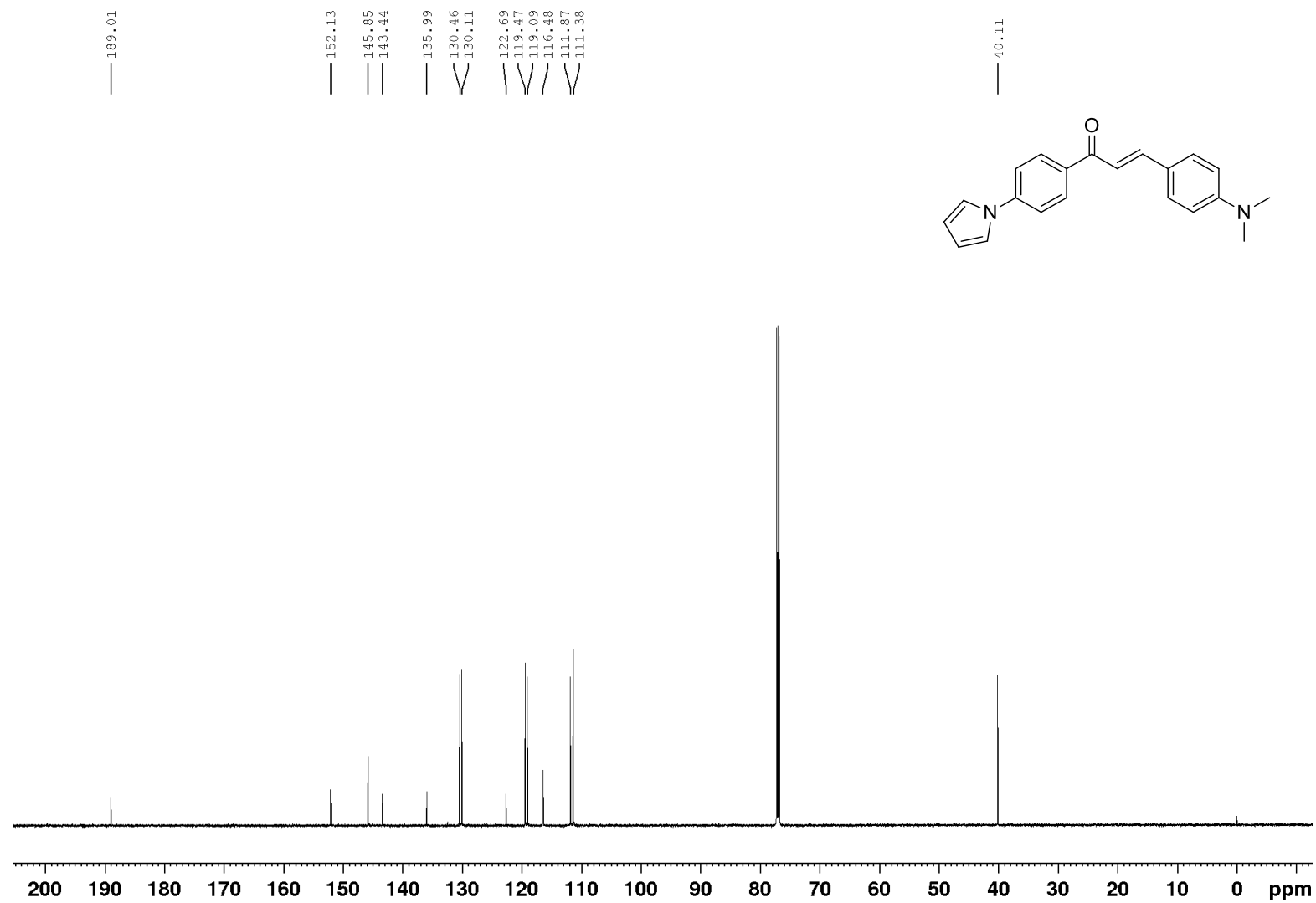
Atribuição no espectro	δ (ppm)
Aromático	189,01
	152,13
	145,85
	143,44
	135,99
	130,46
	130,11
	122,69
	119,47
	119,09
	116,48
	111,87
	111,38
Alifático	40,11

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

O espectro de FTIR-ATR do PY-CHA com as bandas de absorção dos grupos funcionais da molécula está representado na figura 37. As principais bandas observadas foram organizadas na tabela 19. Dentre as bandas observadas na tabela, destacam-se aquelas que confirmam a presença do grupo pirrol (1172, 1228, e 717 cm^{-1}), dos grupos metilas (2916 cm^{-1}), da carbonila (1643 cm^{-1}) e dos anéis aromáticos da chalcona (810 cm^{-1}), o que evidencia o êxito da obtenção do monômero final PY-CHA.

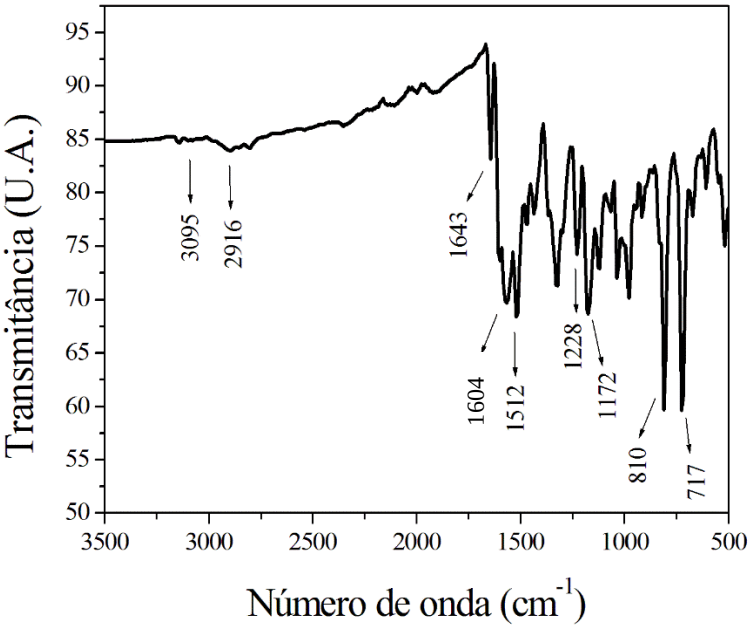
Figura 35 - Espectro de RMN¹H do PY-CHA

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 36 - Espectro de RMN ^{13}C do PY-CHA

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 37 - Espectro de FTIR do monômero PY-CHA



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Tabela 19 - Número de onda e bandas de absorção dos grupos funcionais da PY-CHA.

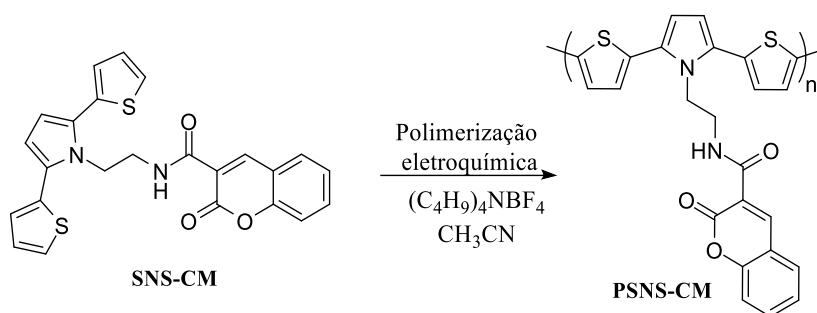
Frequência (cm ⁻¹)	Banda de absorção atribuída
3095	ν C-H sp^2 (Aromático)
2916	ν_s e ν_{as} C-H sp^3 (metila)
1643	ν C=O (Carbonila)
1604/1512	ν C=C (Aromático)
1172/1228	ν C-N (Pirrol)
810	δ C-H (Aromático)
717	δ C-H (Pirrol)

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

5.3. Eletrodeposição dos filmes

5.3.1. Eletrodeposição do polímero PSNS-CM

Esquema 26 - Polimerização eletroquímica do SNS-CM



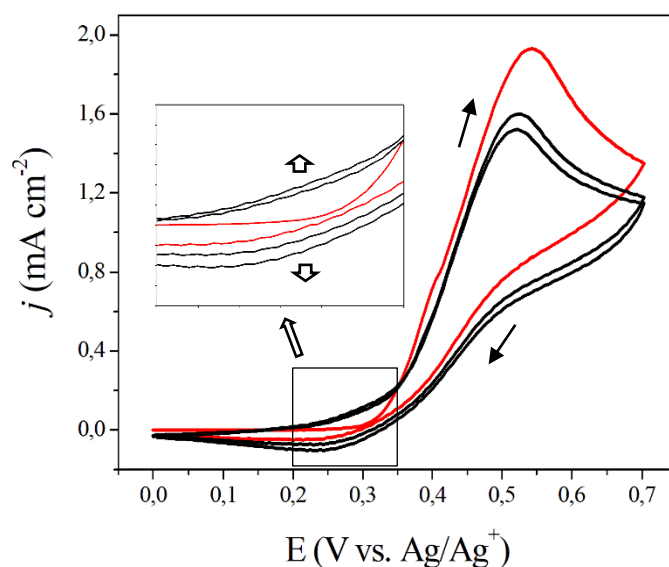
Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Os estudos da eletrodeposição do PSNS-CM ocorreram utilizando o método potenciodinâmico por meio da técnica de voltametria cíclica em uma solução contendo 0,1 mol.L⁻¹ (C₄H₉)₄NBF₄ (eletrólito suporte) e 0,01 mol.L⁻¹ do monômero SNS-CM em CH₃CN (Esquema 26). Baseando-se nos valores de potencial de oxidação para derivados de SNS (BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022b), iniciou-se o estudo de voltametria cíclica variando o potencial de 0,0 V a 0,6 V. Como não foi observado a formação de material na superfície do ITO, aumentou-se a faixa de potencial de 0,0 V a 0,7 V na qual foi possível observar a deposição de um material sobre a superfície do eletrodo. Além disso, foi possível notar o surgimento de um pico anódico referente ao potencial de oxidação do monômero (0,54 V vs. Ag/AgNO₃) em que é atribuído ao início da formação do filme na superfície do ITO (Figura 38). Esse valor está em concordância com aqueles descritos na literatura para os derivados de SNS (BEZGIN; GÜL; ERGUN, 2022b).

Observa-se que a cumarina proporcionou um decréscimo no potencial de oxidação do SNS quando comparado a outros derivados. Esse decréscimo pode estar associado ao efeito indutivo do sistema conjugado amida-cumarina, apesar de esse não estar diretamente ligado ao trímero SNS. A introdução de substituintes volumosos na estrutura da cadeia do polímero pode levar a um efeito estérico significativo, que pode afetar o acoplamento radical-radical durante o processo de eletropolimerização. Assim, a presença de um espaçador alquil entre o

substituinte e a cadeia também é uma alternativa importante para diminuir o potencial de oxidação do monômero e facilitar a formação do polímero. Polímeros conjugados formados com baixos potenciais de oxidação são excelentes estratégias para se chegar a filmes com estruturas mais estáveis e com fácil eletrodeposição. Filmes com diferentes espessuras foram obtidos por meio da voltametria cíclica utilizando de 2 a 5 ciclos voltamétricos, a fim de produzir filmes com cargas de deposição na faixa de 45 mC.cm^{-2} a 110 mC.cm^{-2} . Além disso, observou-se o aumento gradual da corrente elétrica na região $0,2 \text{ V} - 0,4 \text{ V}$ quando o sistema foi submetido a sucessivos ciclos redox (Figura 38), o que pode ser atribuído a formação de uma camada polimérica eletroativa na superfície do eletrodo ITO.

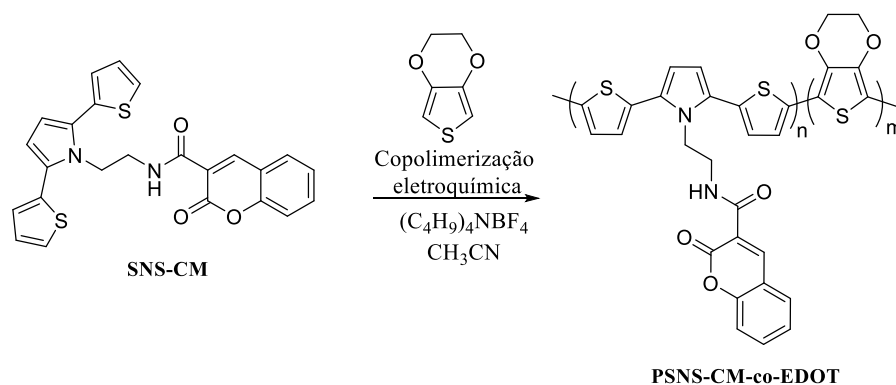
Figura 38 - VC obtido na eletrodeposição do PSNS-CM ($Q_{\text{dep}} = 65 \text{ mC.cm}^{-2}$) em eletrodo de ITO utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

5.3.2. Eletrodeposição do copolímero PSNS-CM-co-EDOT

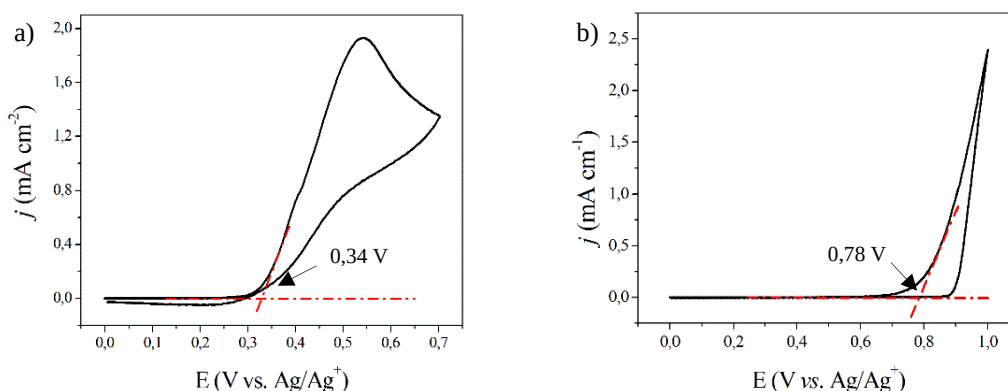
Esquema 27 - Copolimerização eletroquímica do SNS-CM e EDOT



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

A preparação de cadeias de copolímeros com unidades monoméricas alternadas é realizada por meio de monômeros de partida com potenciais de oxidação relativamente próximos, com variação geralmente inferior a 0,2 V entre ambos (SILVA et al., 2015; VARIS et al., 2007). De acordo com a figura 39, observa-se que os potenciais iniciais de oxidações dos monômeros SNS-CM e EDOT são 0,34 V e 0,78 V vs. Ag/Ag^+ , respectivamente. Como a variação de potencial inicial de oxidação foi maior que 0,2 V, existe a possibilidade de a polimerização ocorrer majoritariamente com o monômero de menor potencial de oxidação. Visando minimizar esse efeito, foi utilizado o método descrito por Kuwabata *et. al.* para garantir a copolimerização dos filmes (KUWABATA; ITO; YONEYAMA, 1988). Esse método também foi utilizado e descrito por NETO e colaboradores na formação do copolímero formado pela mistura dos monômeros SNS-Dansila e EDOT (NETO et al., 2020b).

Dessa forma, os estudos da eletrodeposição do copolímero PSNS-CM-co-EDOT ocorreram utilizando o método potenciodinâmico por meio da técnica de voltametria cíclica em soluções dos comonômeros SNS-CM e EDOT (Esquema 27) nas proporções descritas na tabela 20. Os experimentos foram conduzidos pelo aumento gradativo do potencial utilizando a faixa exploratória $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,9 \text{ V}$, com objetivo de observar as condições necessárias para obtenção dos filmes.

Figura 39 - Curvas de polarização anódica do (a) SNS-CM e (b) EDOT no primeiro ciclo.

Fonte: Autor do trabalho, 2024.

Tabela 20 - Concentrações dos monômeros utilizados para formação do copolímeros PSNS-CM-co-EDOT

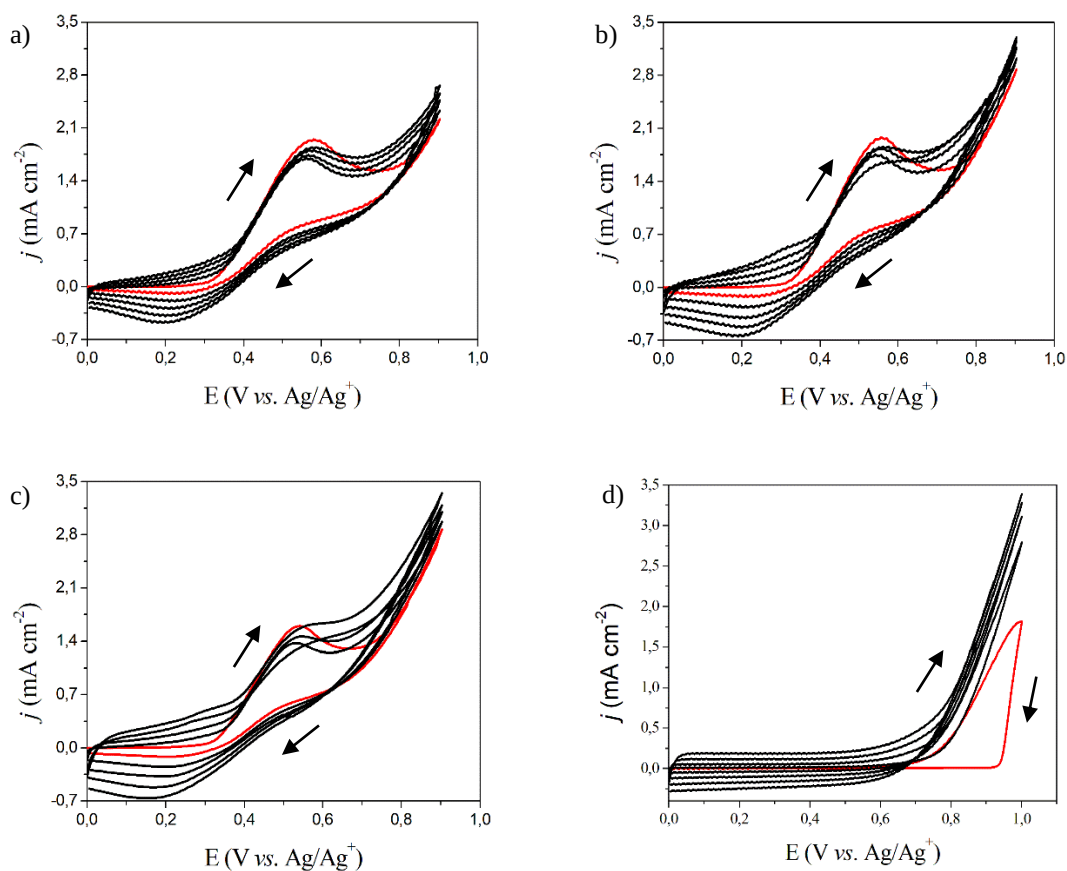
Proporção	Concentração (mol L ⁻¹)	
	SNS-CM (mol L ⁻¹)	EDOT (mol L ⁻¹)
1:1	0,01	0,01
1:3	0,01	0,03
1:5	0,01	0,05

Fonte: Autor do trabalho, 2024.

Os voltamogramas dos copolímeros (figura 40) mostram o aumento gradual da corrente elétrica quando o sistema foi submetido a sucessivos ciclos redox, o que pode ser atribuído à formação de uma camada polimérica eletroativa na superfície do eletrodo ITO. Por meio de seus VCs, foram comparados os comportamentos das eletrodeposições dos copolímeros e do PEDOT. Foi observada no VC do copolímero (1:1), a onda anódica similar àquela do PSNS-CM a qual diminuiu para potenciais ligeiramente mais baixos ao aumentar a concentração do EDOT, o que está relacionado com a sinergia dos monômeros (SNS-CM e EDOT) presentes durante a copolimerização (SILVA et al., 2015). Além disso, pode ser observado que a densidade da corrente elétrica em cada um dos VCs dos copolímeros aumentou gradativamente conforme os sucessivos ciclos, o que evidencia a formação de camada eletroativa na superfície do ITO. Além disso, na região $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,4 \text{ V}$, os VCs dos copolímeros apresentaram comportamento de corrente capacitiva semelhante àquele observado no PEDOT, o que evidencia a contribuição das unidades EDOTs no novo material. Outro aspecto que sugere a formação do copolímero é a coloração verde apresentada pelos filmes, o que difere do

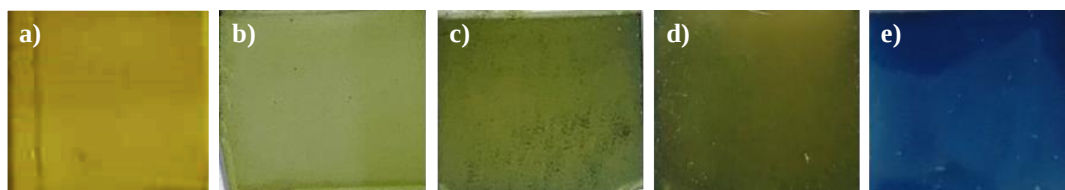
homopolímero PEDOT que apresenta cor azul claro e azul escuro em seus estados redox (Figura 41). Os filmes foram obtidos com dois a cinco ciclos voltamétricos, o que correspondeu a filmes com cargas de deposição na faixa de 125 mC.cm⁻² a 245 mC.cm⁻².

Figura 40 - VCs obtidos nas eletrodeposições do PSNS-CM-co-EDOT nas proporções (a) 1:1 ($Q_{\text{dep}} = 218 \text{ mC.cm}^{-2}$), (b) 1:3 ($Q_{\text{dep}} = 225 \text{ mC.cm}^{-2}$), (c) 1:5 ($Q_{\text{dep}} = 245 \text{ mC.cm}^{-2}$) e (d) PEDOD em eletrodo de ITO utilizando solução de 0,1 mol L⁻¹ (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

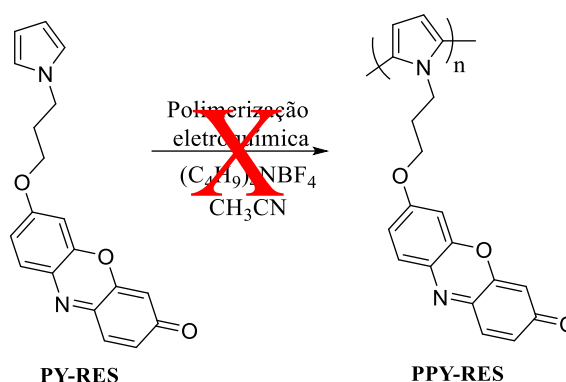
Figura 41 - Fotos dos filmes (a) PSNS-CM e PSNS-CM-co-EDOT (b) 1:1, (c) 1:3, (d) 1:5 e (e) PEDOT depositados sobre ITO no seu estado neutro.



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

5.3.3. Eletrodeposição do polímero PPY-RES

Esquema 28 - Polimerização eletroquímica do PY-RES



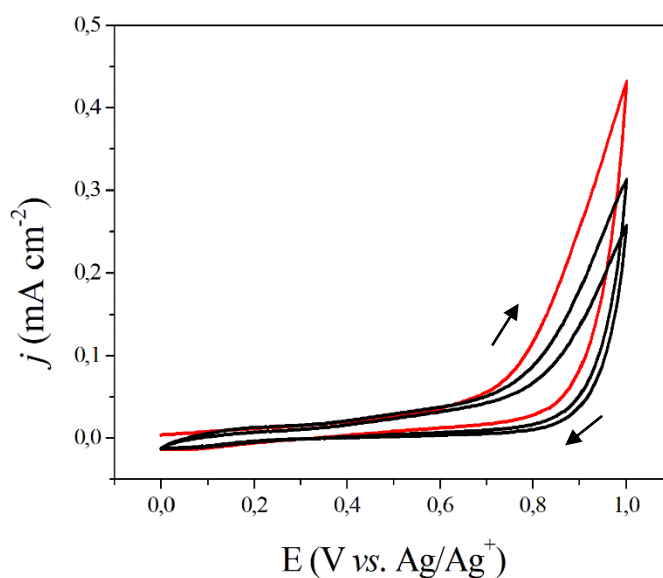
Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Os estudos da eletrodeposição do PPY-RES foram realizados utilizando o método potenciodinâmico por meio da técnica de voltametria cíclica em uma solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ (eletrólito suporte) e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ do monômero PY-RES em CH_3CN (Esquema 28). Baseando-se nos valores de potencial de oxidação para derivados de PY (Tabela 2), usou-se a faixa de potencial de $0,0 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ na qual foi possível observar a deposição/adsorção de oligômeros sobre a superfície do eletrodo (ITO) (Figura 42). O material foi depositado a partir de três a cinco ciclos voltamétricos, o que correspondeu a filmes com cargas de deposição na faixa de 9 mC.cm^{-2} a 14 mC.cm^{-2} .

Notou-se o aumento da corrente em potenciais maiores que $\sim 0,7 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$ atribuído ao início da oxidação do PY-RES (Figura 42). Esse valor está em concordância com aqueles descritos na literatura para os derivados de pirrol (Tabela 1). Nos ciclos subsequentes, observou-se a diminuição gradual da corrente máxima na região entre $0,7 \text{ V}$ e $1,0 \text{ V}$ e não foi

possível observar a formação de um par redox, que corresponderia ao processo de oxi-redução do polímero. Além disso, após ciclos subsequentes, a superfície do ITO apresentou material aderido, mas com baixa carga de deposição obtida (9 mC.cm^{-2} a 14 mC.cm^{-2}). Esses comportamentos indicam a não formação de polímero e podem estar associados à formação de cátions radicais que apresentam baixa reatividade (possivelmente pelo efeito do impedimento estérico da resorufina). Esse efeito pode dificultar a formação de polímeros com cadeias longas, o que resulta apenas na formação de cadeias mais curtas (oligômeros) que podem ser solúveis e se desprenderem da superfície do eletrodo.

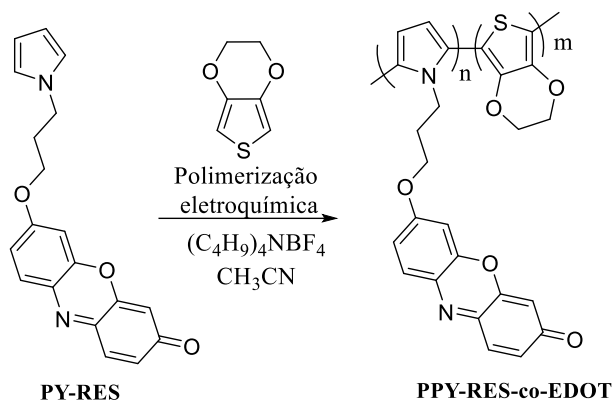
Figura 42 - VC obtido na eletrodeposição do PPY-RES ($Q_{\text{dep}} = 14 \text{ mC.cm}^{-2}$) em eletrodo de ITO utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

5.3.4. Eletrodeposição do copolímero PPY-RES-co-EDOT

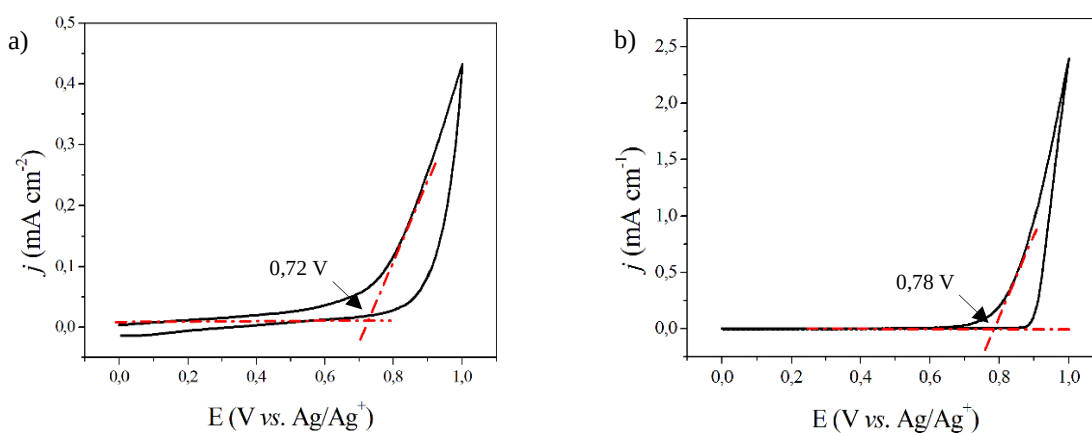
Esquema 29 - Copolimerização eletroquímica do PY-RES com EDOT



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

A eletrodeposição do copolímero PPY-RES-co-EDOT ocorreu utilizando o método potenciodinâmico por meio da técnica de voltametria cíclica (Esquema 29). De acordo com a figura 43, observa-se que os potenciais iniciais de oxidações dos monômeros PY-RES e EDOT são 0,72 V e 0,78 V vs. Ag/Ag^+ , respectivamente. Como os potenciais iniciais de oxidação dos monômeros foram similares, existe a possibilidade da formação de cadeias poliméricas com cadeias alternadas (SILVA et al., 2015).

Figura 43 - Curvas de polarização anódica do (a) PY-RES e (b) EDOT no primeiro ciclo.

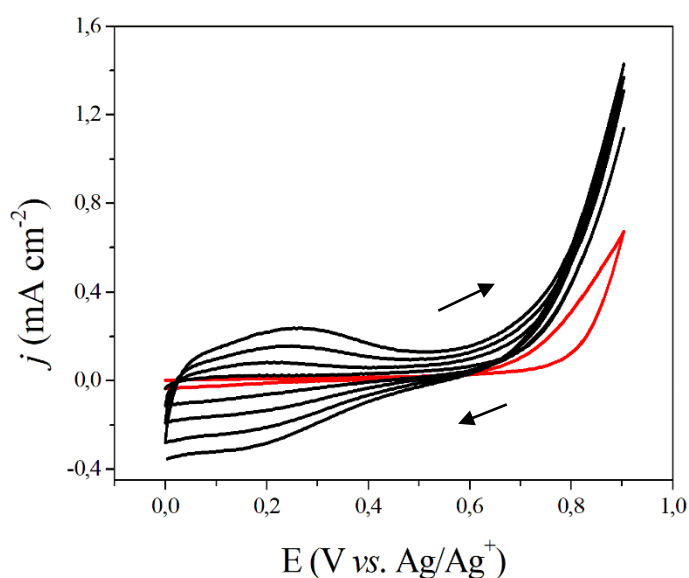


Fonte: Autor do trabalho, 2024.

Como a formação do copolímero PSNS-CM-co-EDOT apresentou melhores propriedades eletrocromicas na proporção 1:5 (monômero/EDOT), utilizou-se essa proporção como modelo para formação do copolímero PPY-RES-co-EDOT. Os experimentos foram conduzidos pelo aumento gradativo do potencial utilizando a faixa exploratória $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,9 \text{ V}$, com objetivo de observar as condições necessárias para obtenção dos filmes. O voltamograma cíclico da copolimerização (Figura 44) mostra o aumento gradual da corrente elétrica quando o sistema foi submetido a sucessivos ciclos redox, o que foi acompanhado à formação de uma camada polimérica eletroativa na superfície do eletrodo ITO.

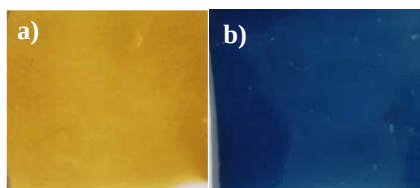
Além disso, na região $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,4 \text{ V}$, os VCs dos copolímeros apresentaram comportamento de corrente capacitiva semelhante àquele observado no PEDOT, o que evidencia a contribuição das unidades EDOTs no novo material. Outro aspecto que sugere a formação do copolímero é a coloração amarelo mostarda apresentada pelo filme, o que difere do homopolímero PEDOT que apresenta cor azul claro e azul escuro em seus estados redox (Figura 45). Os filmes foram obtidos com três a cinco ciclos voltamétricos, o que correspondeu a filmes com cargas de deposição na faixa de 18 mC.cm^{-2} a 42 mC.cm^{-2} .

Figura 44 - VC obtido na eletrodeposição do PPY-RES-co-EDOT ($Q_{\text{dep}} = 42 \text{ mC.cm}^{-2}$) em eletrodo de ITO utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

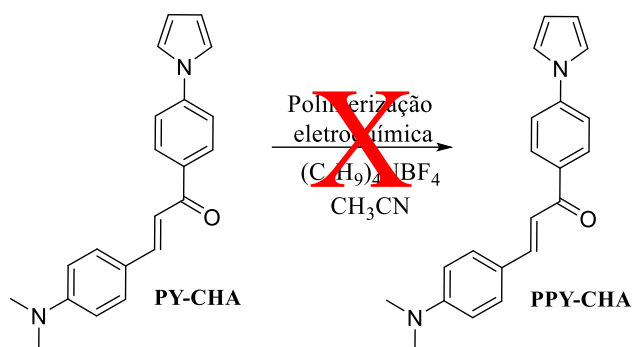
Figura 45 - Fotos dos filmes a) PPY-RES-co-EDOT na proporção 1:5 e b) PEDOT depositados sobre ITO em seus estados neutros.



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

5.3.5. Tentativa de eletrodeposição do PPY-CHA

Esquema 30 - Tentativa de polimerização eletroquímica do PY-CHA



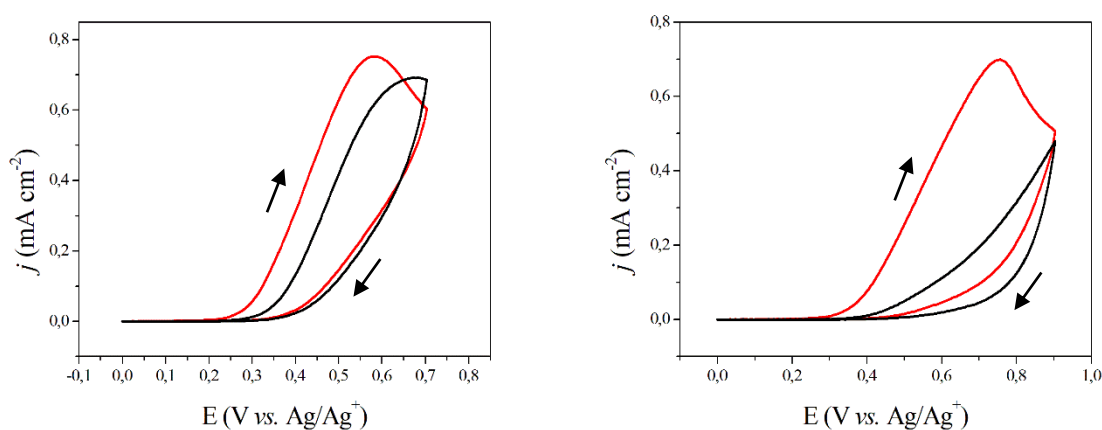
Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Os estudos da eletrodeposição do PPY-CHA ocorreram utilizando o método potenciodinâmico por meio da técnica de voltametria cíclica em uma solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ (eletrólito suporte) e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ do monômero PY-CHA em CH_3CN (Esquema 30). Baseando-se nos valores de potencial de oxidação para derivados de PY (Tabela 1), realizou-se o estudo de voltametria cíclica utilizando faixas de potenciais $0,0 \leq V \leq 0,70 \text{ V}$ e $0,0 \leq V \leq 0,90 \text{ V}$ com velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} (Figura 46). Não foi observado a formação de material na superfície do ITO, apenas de oligômeros solúveis que se desprendiam da superfície do eletrodo. Além disso, foi possível notar o surgimento de uma onda irreversível em $\sim 0,52 \text{ V}$ que se deslocou para potenciais maiores quando foram repetidos os experimentos.

Comportamento similar foi reportado por Neto e colaboradores (2020), os quais descreveram que o derivado de SNS apresentando grupo dimetilamino ligado à sua estrutura não sofria polimerização eletroquímica utilizando, mesmo utilizando métodos potenciodinâmicos ou potenciostáticos (NETO *et. al.*; 2020). Com a mesma metodologia,

Almeida e colaboradores (2013) também observaram o surgimento de ondas de oxidação irreversível durante polimerização eletroquímica de derivados de pirrol e tiofeno ligados ao substituinte dansila, que apresenta grupo dimetilamino em sua estrutura. Os autores atribuíram esse comportamento à oxidação da amina terciária do grupo dimetilamino presente na estrutura do substituinte dansila, o que dificulta a formação do cátion radical do monômero e, consequentemente, o crescimento da cadeia polimérica (ALMEIDA et al., 2013). Como não foi possível obter o filme polimérico, optou-se pela metodologia de copolimerização utilizando EDOT para obtenção do copolímero.

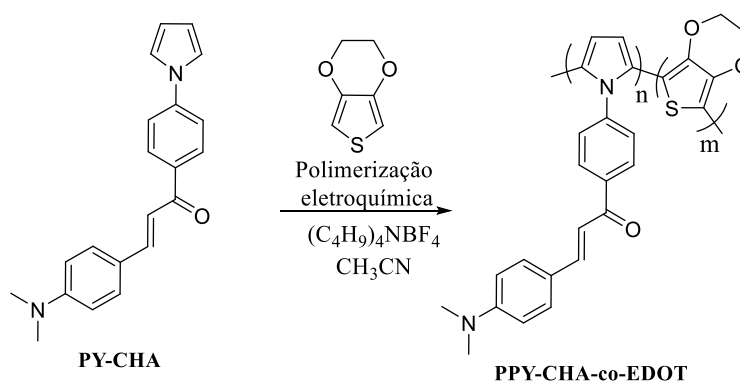
Figura 46 - VCs obtidos na tentativa de eletrodeposição do PPY-CHA em eletrodo de ITO utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

5.3.5. Eletrodeposição do copolímero PPY-CHA-co-EDOT

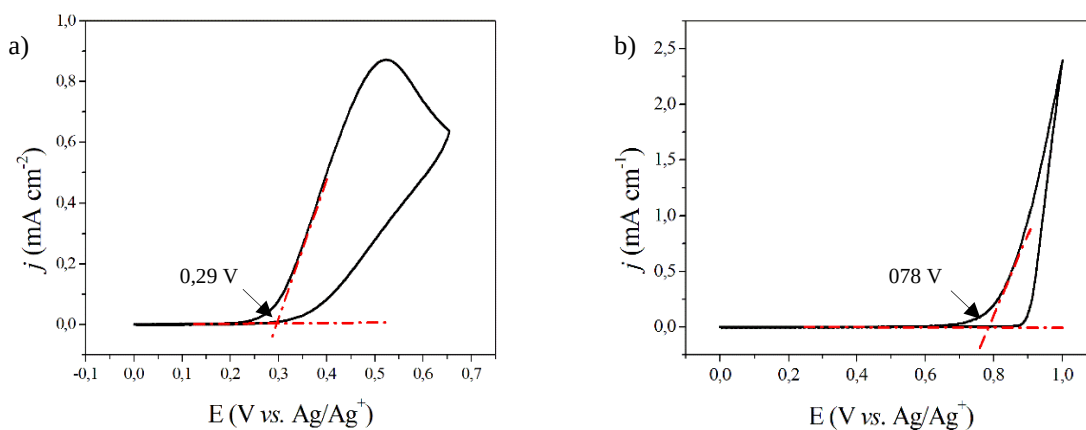
Esquema 31 - Copolimerização eletroquímica do PY-CHA-co-EDOT



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

De acordo com a figura 47, observa-se que os potenciais iniciais de oxidações dos monômeros PY-CHA e EDOT são 0,29 V e 0,78 V vs. Ag/Ag^+ , respectivamente. Como a variação de potencial inicial de oxidação foi maior que 0,2 V, foi utilizado o método descrito por Kuwabata *et. al.* para garantir a copolimerização do filme (KUWABATA; ITO; YONEYAMA, 1988). A eletrodeposição do copolímero PPY-CHA-co-EDOT ocorreu utilizando o método potenciodinâmico por meio da técnica de voltametria cíclica (Esquema 31). Como a formação do copolímero PSNS-CM-co-EDOT apresentou melhores propriedades eletrocromicas na proporção 1:5 (monômero/EDOT), utilizou-se essa proporção como modelo para formação do copolímero PPY-CHA-co-EDOT. Os experimentos foram conduzidos pelo aumento gradativo do potencial utilizando a faixa exploratória $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,9 \text{ V}$, com objetivo de observar as condições necessárias para obtenção dos filmes. O voltamograma cíclico da copolimerização (Figura 48) mostra o aumento gradual da corrente elétrica quando o sistema foi submetido a sucessivos ciclos redox, o que pode ser atribuído à formação de uma camada polimérica eletroativa na superfície do eletrodo ITO.

Figura 47 - Curvas de polarização anódica do (a) PY-CHA e (b) EDOT no primeiro ciclo.

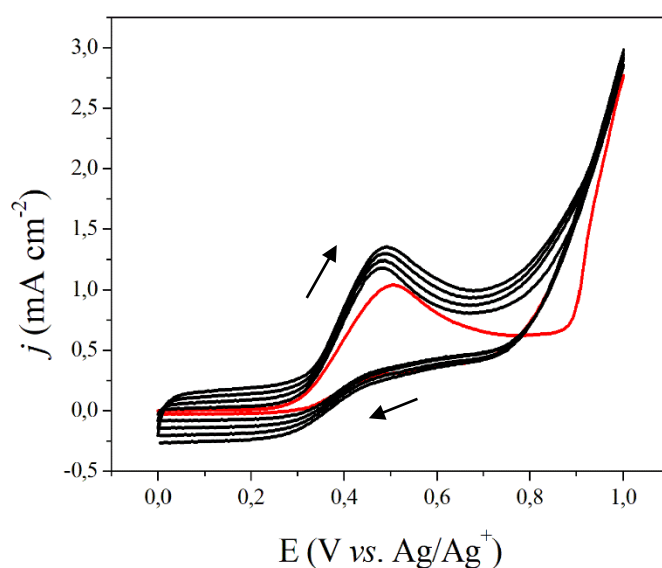


Fonte: Autor do trabalho, 2024.

Além disso, na região $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,4 \text{ V}$, o copolímero apresentou comportamento de corrente capacitiva semelhante àquele observado na deposição de PEDOT, o que evidencia a contribuição das unidades EDOTs no novo material. Outro aspecto que sugere a formação do copolímero é a coloração verde apresentada pelo copolímero, o que difere do homopolímero PEDOT que apresenta cor azul claro (Figura 49). Os filmes foram obtidos com três a cinco

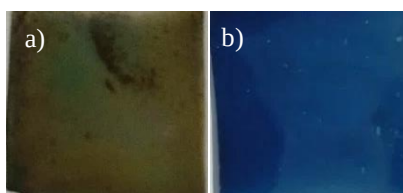
ciclos voltamétricos, o que correspondeu a filmes com cargas de deposição na faixa de 111 mC.cm⁻² a 203 mC.cm⁻².

Figura 48 - Voltamograma cíclico obtido na eletrodeposição do PPY-CHA-co-EDOT na proporção 1:5 ($Q_{\text{dep}} = 203 \text{ mC.cm}^{-2}$) em eletrodo de ITO em solução de 0,1 mol.L⁻¹ (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

Figura 49 - Fotos dos filmes a) PPY-CHA-co-EDOT na proporção 1:5 e b) PEDOT depositados sobre ITO em seus estados neutros.



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

5.4. Caracterização dos filmes poliméricos e copolímeros

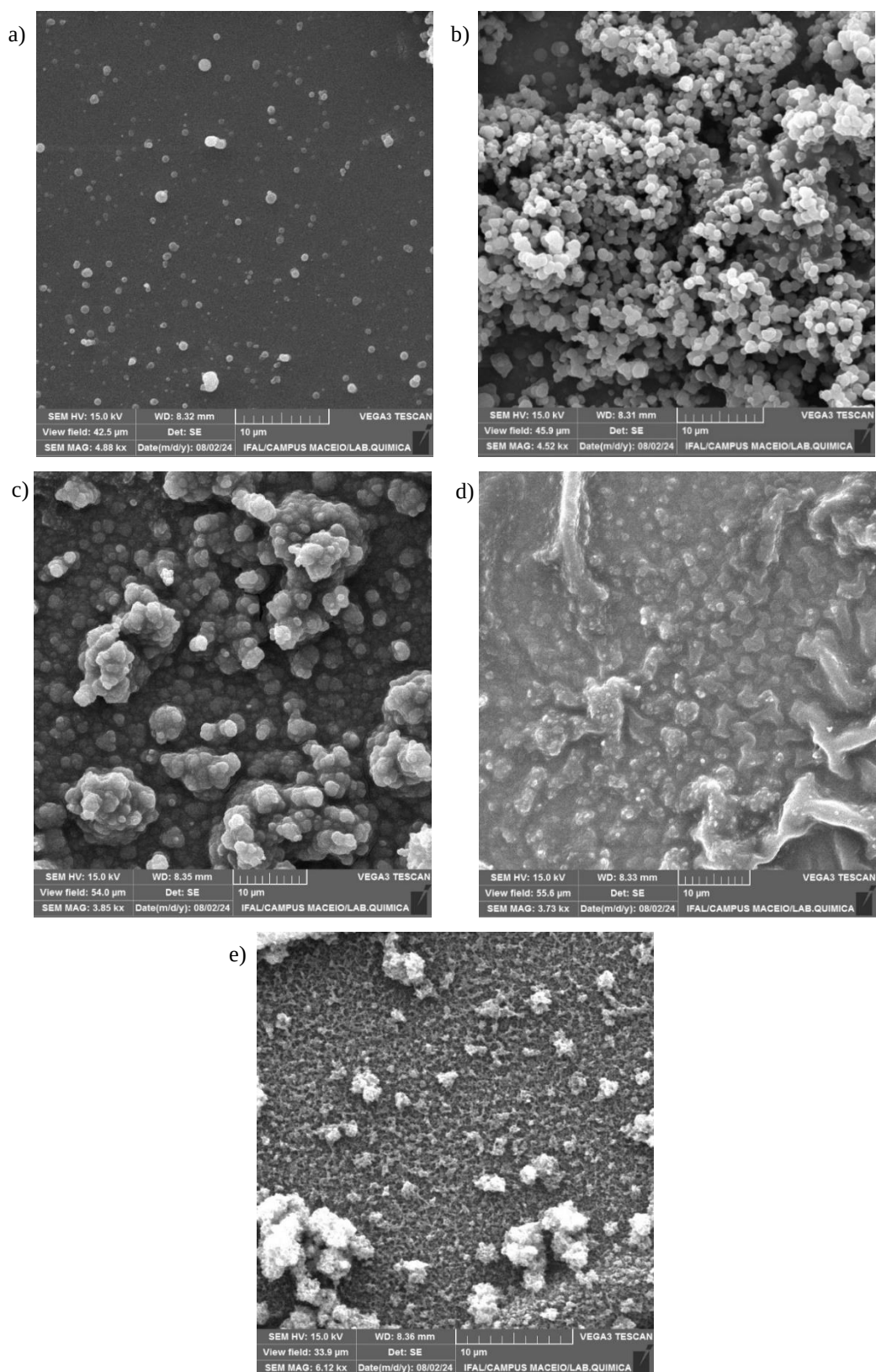
5.4.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Filmes eletrocrômicos devem apresentar superfícies com boa homogeneidade não apenas em dimensões macroscópicas, mas também em microscópicas. Para avaliar a morfologia dessas superfícies, pode ser utilizada a técnica de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) que pode produzir imagens de alta resolução, o que proporciona informações importantes dos filmes formados. Com objetivo de analisar sua morfologia, os filmes foram submetidos à técnica de MEV. O experimento foi realizado com os filmes PSNS-CM, PSNS-CM-co-EDOT, PPY-RES, PPY-RES-co-EDOT e PEDOT depositados em ITO conforme os parâmetros já destacados anteriormente pela técnica de voltametria cíclica.

Comparando os filmes PSNS-CM, PSNS-CM-co-EDOT e PEDOT, as micrografias desses filmes mostram que o PSNS-CM tem superfície suave e compacta com pequenos glóbulos aglomerados, comportamento diferente do PEDOT que apresenta superfície esponjosa (Figura 50). O copolímero apresentou superfície diferente de seus homopolímeros, com regiões de aglomerados de glóbulos. Essa diferença pode ser atribuída à formação do copolímero. Em trabalhos relatados na literatura, os derivados de PSNS mostram morfologias com superfícies compactas e homogêneas, enquanto o PEDOT apresenta superfície esponjosa (CANSU ERGUN; BEZGIN CARBAS, 2022; SILVA, 2012).

Em relação aos filmes PPY-RES, PPY-RES-co-EDOT e PEDOT, as micrografias mostram superfície lisa e homogênea para o PPY-RES e com aglomerados para o seu copolímero PPY-RES-co-EDOT na proporção 1:5. Comportamento que difere da superfície esponjosa do PEDOT (Figura 50). Por fim, o copolímero PPY-CHA-co-EDOT mostrou superfície mais enrugada, o que difere da superfície esponjosa do PEDOT (Figura 50). Essas diferenças de morfologia dos filmes PPY-RES-co-EDOT e PPY-CHA-co-EDOT em relação a seus homopolímeros, podem ser atribuídas ao efeito de copolimerização.

Figura 50 - Micrografias MEV dos filmes a) PSNS-CM, b) PSNS-CM-co-EDOT (1:5), c) PPY-RES-co-EDOT (1:5), d) PPY-CHA-co-EDOT (1:5) e e) PEDOT.



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

5.4.2. Caracterização espectroeletroquímica

Com intuito de encontrar a faixa de potencial adequada para obtenção do maior contraste de cor, os filmes foram submetidos a combinações das técnicas de espectroscopia de absorção no UV-Vis-NIR e de voltametria cíclica. Além disso, com esses estudos foi possível localizar os comprimentos de onda máximos do filme em seus estados reduzido e oxidado, o que proporcionou obter-se informações importantes acerca de sua estrutura. Por fim, para avaliar as propriedades eletrocromáticas e a estabilidade dos filmes, utilizou-se a técnica de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial.

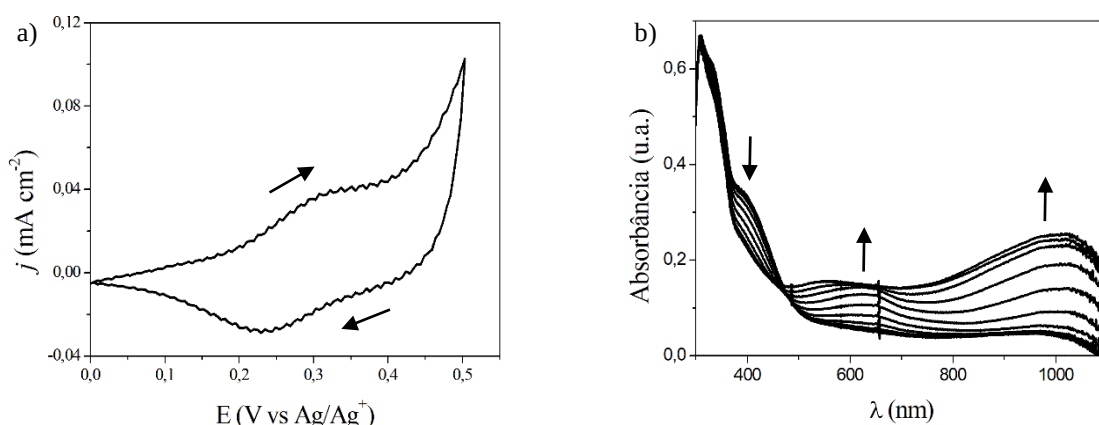
5.4.3.1. PSNS-CM

No experimento de espectrovoltametria cíclica, os espectros de absorção no UV-vis-NIR foram registrados a cada intervalo de 2,5 segundos simultaneamente à aplicação da variação de potencial $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,5 \text{ V}$ em velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . O voltamograma do filme PSNS-CM (Figura 51a) mostrou um potencial de pico anódico (E_{pa}) e um pico catódico (E_{pc}) mal definidos em torno de $0,36 \text{ V}$ e $0,24 \text{ V}$ vs. Ag/Ag^+ , respectivamente, correspondentes aos processos de dopagem e desdopagem do filme. Em comparação aos valores reportados na tabela 2 para os derivados de PSNS, observa-se que substituinte (cumarina-amida-etinelo) proporcionou baixos valores em E_{pa} e E_{pc} . Isso pode estar relacionado a melhor organização espacial da cadeia do polímero (planaridade), quando no estado oxidado/reduzido, a qual que favorece a deslocalização da carga formada, alterando, assim, os potenciais de picos anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) (SILVA et al., 2015). A diferença entre E_{pa} e E_{pc} de $0,08 \text{ V}$ se encontra na faixa de valores encontrados para polímeros conjugados e é atribuído a limitações cinéticas como os processos de reorganização da estrutura do polímero, difusão iônica, interface de solução do polímero, entre outros (ALMEIDA, 2016).

Os espectros de absorção do filme PSNS-CM foram registrados à medida que o potencial foi aumentado gradativamente de $0,0 \text{ V}$ a $0,50 \text{ V}$ (Figura 51b). Na forma neutra ($0,0\text{V}$), observou-se uma banda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) em 402 nm que está relacionada à transição interbandas $\pi-\pi^*$ das estruturas dietinilpirróis no polímero PSNS-CM. O band gap óptico (E_g^{op}) do filme no estado neutro foi estimado por meio da metodologia na qual considera que a luz de comprimento de onda inferior ao comprimento de onda de corte (λ_c) é absorvido

para formar portadores de carga enquanto a luz com maior comprimento de onda (λ_c) atravessa o semicondutor.

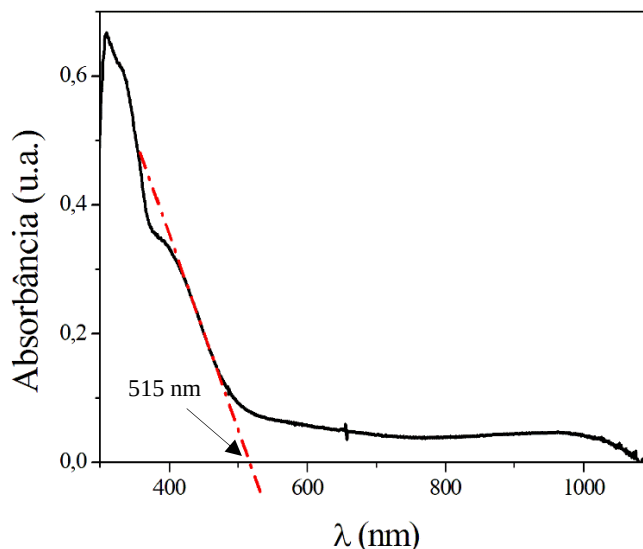
Figura 51 - Caracterização espectroeletroquímica do PSNS-CM depositado sobre ITO inserido em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila, mostrando os (a) espectros de absorção durante a (b) variação de potencial $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,5 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} .



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

O λ_c está relacionado com o comprimento de onda no início da absorção do material (borda de absorção), o que permite a determinação do gap energético no início da transição $\pi-\pi^*$ (BANKS; MORTIMER; MCINTOSH, 2016a). Assim, utilizando o λ_c (515 nm) (Figura 52) e a equação de Planck ($E = hc/\lambda$) foi possível calcular o E_g^{op} que foi obtido com valor de 2,41 eV, que é similar aqueles encontrados para os derivados de PSNS da tabela 2. Polímeros conjugados com *band gap* entre 3,00 eV e 1,5 eV podem apresentar diferentes cores em seu estado neutro (RENDE et al., 2014). A cumarina inserida na estrutura do PSNS contribuiu para modulação da propriedade óptica do filme PSNS-CM que mostrou coloração amarelo esverdeado, enquanto o PSNS não substituído apresentou cor amarelo laranja (Tabela 2).

Figura 52 - Espectro de absorção do filme PSNS-CM depositado sobre ITO registrado no estado neutro (0,0 V) mostrando o comprimento de onda de corte (λ_c).

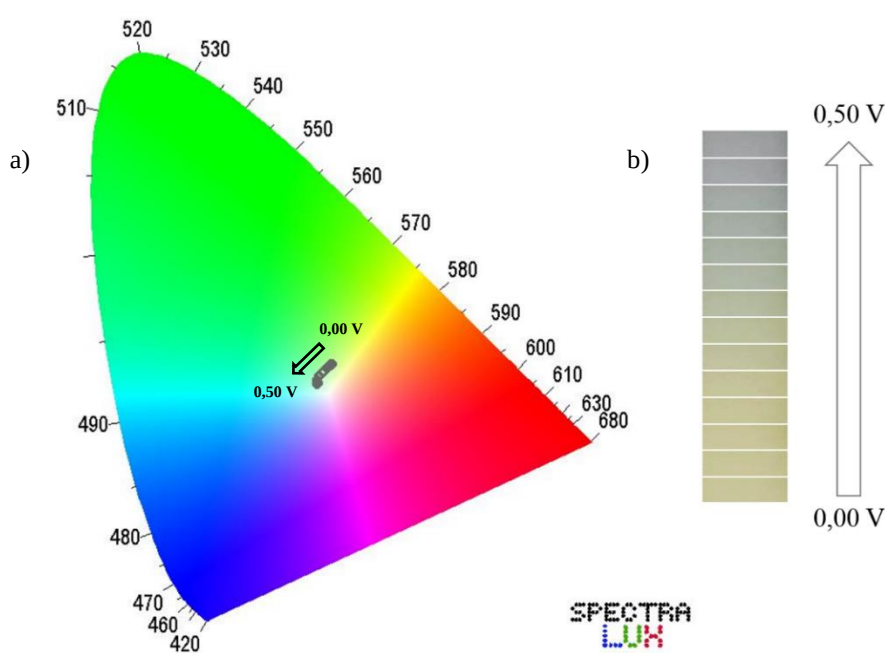


Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Ao passo que o potencial aplicado foi aumentado, essa banda diminuiu de intensidade enquanto uma banda de absorção em 631 nm surgiu e aumentou sua intensidade, o que está relacionado à formação de bandas de menor energia chamadas de polarons. Além disso, notaram-se o surgimento e o aumento de intensidade de uma banda de absorção localizada na região do infravermelho próximo em torno de 1008 nm que está associado à formação das bandas bipolarons, estado altamente condutor do polímero (CHUNG et al., 1984; SATO; TANAKA; KAERIYAMA, 1986).

Com intuito de proporcionar melhor interpretação em relação à mudança de cor do filme quando submetido à variação de potencial, utilizou-se um método de padronização de cor da Comissão Internacional de Iluminação (CIE) no qual as coordenadas de cor xy CIE 1931 do filme PSNS-CM foram obtidas por meio de uma planilha de cálculos do Microsoft Excel desenvolvida por Mortimer e Varley (MORTIMER; VARLEY, 2011) e inseridas no software SpectraLuxR (SANTA-CRUZ; TELES, 2003). O diagrama de cor do filme PSNS-CM representando a variação de cor entre os estados neutro (amarelo-verde) e oxidado (azul-acinzentado) está representado na figura 53.

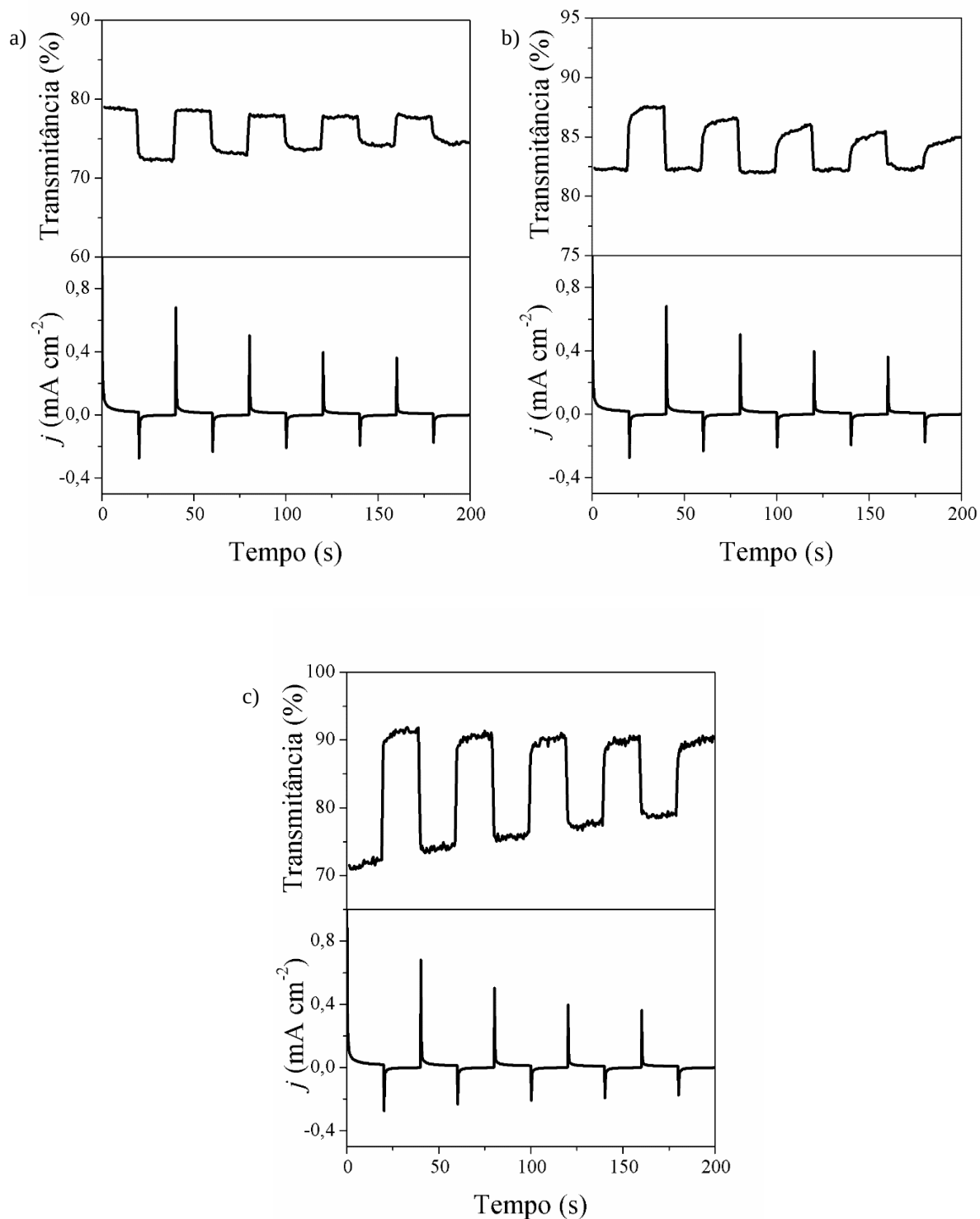
Figura 53 - (a) Diagrama de cor CIE 1931 e (b) ITO descrevendo a variação de cor do filme PSNS-CM durante a variação de potencial.



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

O filme PSNS-CM foi submetido ao estudo de estabilidade de ciclos redox e das propriedades eletrocrômicas por meio da caracterização espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial. Os potenciais $E_1 = 0,00 \text{ V}$ e $E_2 = 0,50 \text{ V}$ foram escolhidos por serem os potenciais máximos utilizados no voltamograma cíclico da figura 54, enquanto os λ (420 nm, 640 nm e 1010 nm) foram escolhidos previamente por serem as regiões de maiores variações de absorbância entre os estados oxidados e reduzidos. Os saltos de potenciais foram aplicados com tempo de 20 segundos de duração em cada salto de potencial. Os coronoamperomgramas registrados simultaneamente aos espectros de absorção nos comprimentos de ondas selecionados estão representados na figura 54. Com esse experimento foram analisadas as principais propriedades eletrocrômicas: variação de transmitância, eficiência coulômbica, eficiência eletrocrômica e tempo de resposta.

Figura 54 - Variação de transmitância em 420 nm (a), 640 nm (b) e 1010 nm (c), e cronamperogramas com $E_1 = 0,00$ V e $E_2 = 0,60$ V para o filme PSNS-CM no 1º ciclo.



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

No primeiro ciclo redox do polímero, é possível observar as variações de transmitância nos comprimentos de onda na região do visível (420 nm e 640 nm) e infravermelho próximo (1010 nm) (tabela 21).

Tabela 21 - Variação de transmitância ($\Delta T\%$) do PSNS-CM no 1º e 40º ciclo redox.

Polímero	λ (nm)	$\Delta T\%$ 1º	$\Delta T\%$ 40º
PSNS-CM	420	6,37	~0
	640	5,30	~0
	1010	21,1	~0

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Ao ser submetido a sucessivos ciclos redox, observou-se a perda de sua estabilidade redox em torno do 40º ciclo. Essas perdas de estabilidade perante os sucessivos ciclos redox são geralmente encontradas nos filmes poliméricos. O fator que pode ter influência na estabilidade é o fenômeno de sobreoxidação que é a degradação oxidativa eletroquímica e irreversível do filme quando submetido à potencial anódico limite. Partindo dessa análise, Otero e colaboradores (2004) relataram que sobreoxidação do polipirrol está relacionada com a formação de ilhas rígidas, de algumas regiões do polímero, que causam a resistência estrutural para a difusão dos contra-íons. Esse comportamento pode ser induzido tanto por ataques nucleofílicos em alguns cátions radicais nas cadeias oxidadas como também pela recombinação de dois cátions radicais de cadeias oxidadas vizinhas que interrompem e diminuem a conjugação dos elétrons π (LEWIS, 1998; OTERO; MÁRQUEZ; SUÁREZ, 2004). Esses fatores podem ocorrer repetidamente em vários ciclos de oxidação/redução, o que proporciona o aumento da sua degradação e perda da sua morfologia inicial. Assim, esses parâmetros podem influenciar nas perdas das eletroquímicas e eletrocromáticas.

Na eficiência coulômbica, as cargas de oxidação e redução foram calculadas pela integração da área correspondente as regiões de oxidação e redução no cronoamperograma representado pelo gráfico de corrente *versus* tempo (i. vs. t) (Figura 54). Assim, a eficiência coulômbica (EC) foi calculada pela razão entre a carga de oxidação pela carga de redução no 1º ciclo redox. Em processos totalmente reversíveis, a EC deve apresentar valores próximos a 100%, ou seja, a carga necessária para oxidar deve ser próxima da carga necessária para reduzir o polímero. Os valores obtidos de Q_{ox} (0,59 mC cm⁻²) foram maiores que Q_{red} (0,16 mC cm⁻²). Esse comportamento está relacionado com a diferença na cinética de inserção/deinserção dos íons dopantes. Nem todos os íons dopantes que se acomodaram na cadeia durante a oxidação

estão saindo durante a redução, o que proporciona carga menor na redução, ou seja, valores de EC abaixo de 100%. Observou-se que o polímero P(SNS-CM) apresentou grande diminuição na estabilidade durante os 40 ciclos além de baixo EC (27%) comparado a outros derivados relatados na literatura. Esse baixo valor de EC está relacionado à perda significativa da estabilidade devido a mudanças morfológicas com os sucessivos ciclos, prejudicando a inserção/deinserção dos íons dopantes na cadeia do polímero (BEZGIN; CIHANER; ÖNAL, 2008, OTERO; MÁRQUEZ; SUÁREZ, 2004; SILVA, 2016).

Na eficiência eletrocromica (η), seus valores foram calculados por meio da equação $\eta = \Delta OD / Q$ utilizando os valores das cargas de oxidação (Q_{ox}) e redução (Q_{red}) obtidas no cronoamperograma de duplo salto de potencial e os das variações de absorbância (ΔOD) nos comprimentos de onda 420 nm, 640 nm e 1010 nm. A tabela 22 mostra os valores das eficiências eletrocromicas de oxidação (η_{oxi}) e redução (η_{red}) nos respectivos comprimentos de onda no 1º ciclo. Observa-se que os valores de η_{red} são maiores que os de η_{oxi} , o que está relacionado ao fato de o processo de redução da cadeia necessitar de menor carga quando comparado à oxidação.

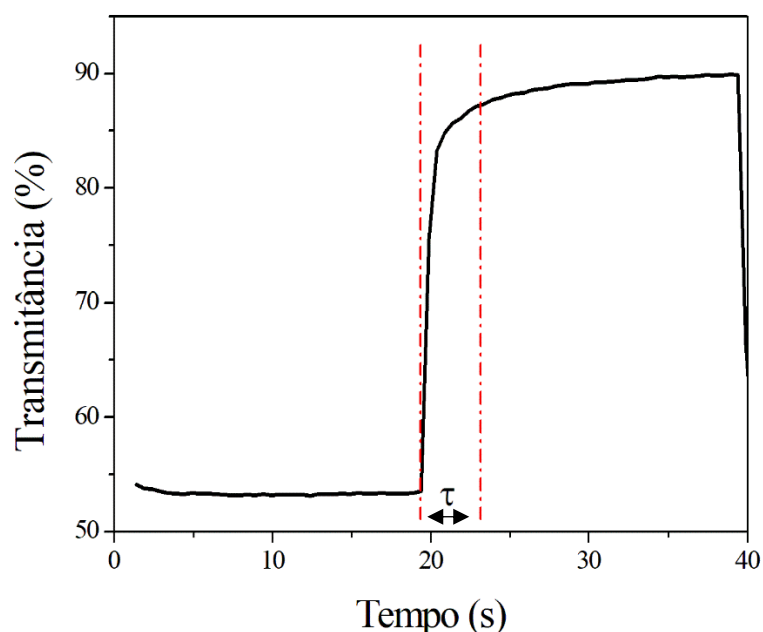
Tabela 22 - Eficiência eletrocromica do filme PSNS-CM.

Polímero	λ / nm	η_{oxi} / cm ² C ⁻¹	η_{red} / cm ² C ⁻¹
PSNS-CM	420	111,6	411,0
	640	45,25	166,6
	1010	173,2	637,8

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

O tempo de resposta (τ) do polímero foi estimado a partir do gráfico de transmitância vs. tempo nos comprimentos de onda 465 nm, 520 nm e 938 nm obtido no experimento de espectrocronoamperometria de dupla salto de potencial. O tempo estimado está relacionado a 95% da variação da transmitância total observada no comprimento de onda em questão e está representado na figura 55. Os tempos obtidos estão representados na tabela 23, em que é possível observar que os tempos foram maiores nos casos que os polímeros saíram de seu estado reduzido para o oxidado. Esse comportamento está relacionado à cinética de inserção do ânion que é mais lenta que a sua saída, o que pode é atribuído as mudanças conformacionais da cadeia do polímero durante a entrada e saída do dopante no processo redox (SILVA, 2016).

Figura 55 - Gráfico de transmitância modelo representando a obtenção do tempo de resposta estimado



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Tabela 23 - Tempo de resposta do filme PSNS-CM nos comprimentos de ondas 420 nm, 640 nm e 1010 nm no 1º.

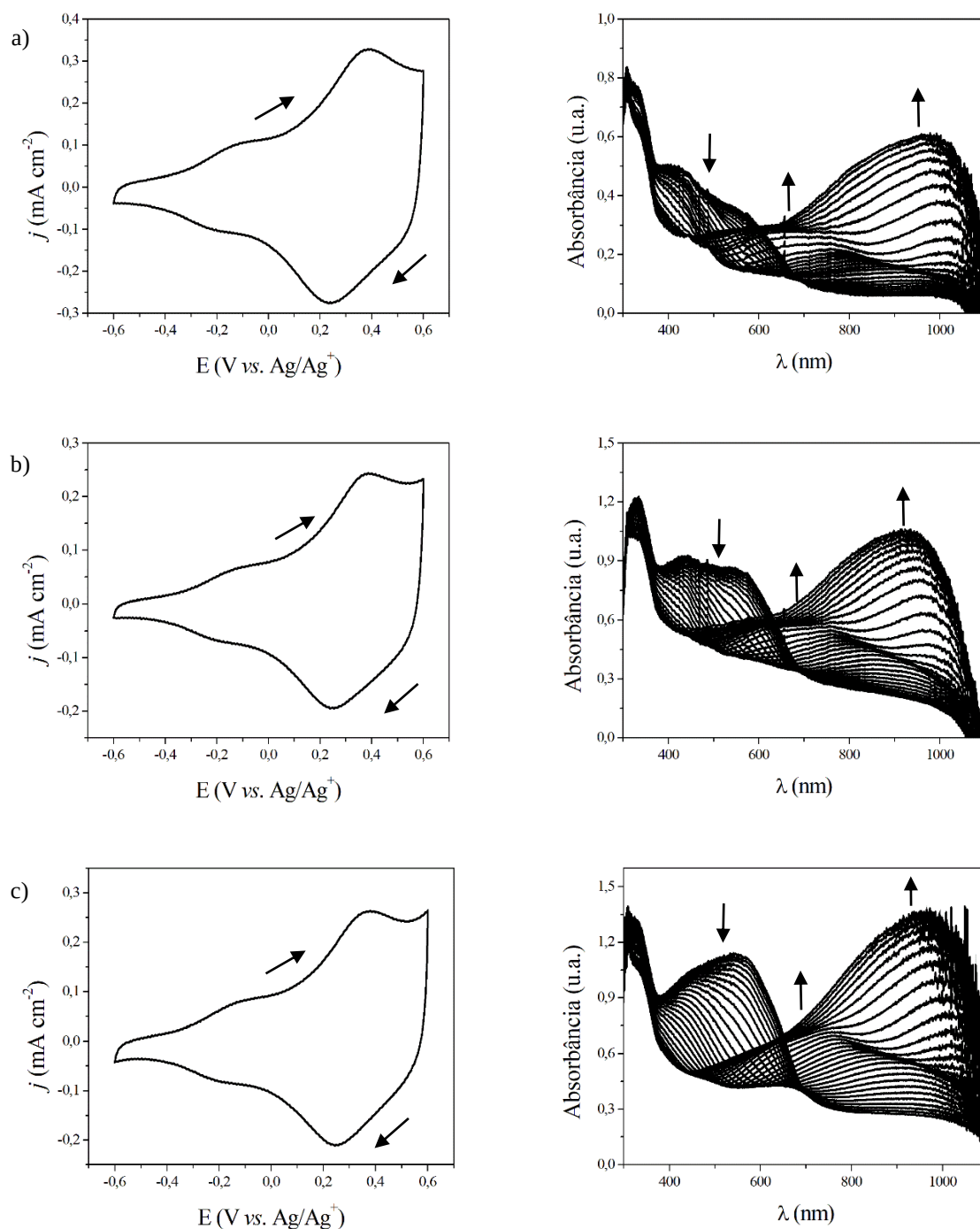
Polímero	λ (nm)	τ_{red}	τ_{oxi}
PSNS-CM	420	2,0	2,5
	640	2,0	2,5
	1010	1,5	2,0

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Esses dados mostram que esse novo polímero necessita de quantidade relativamente pequena de carga aplicada por unidade de área (η) para a sua efetiva mudança de cor perceptível. Além disso, o filme apresentou grande absorção na região do infravermelho próximo, no entanto, apresentou perda significativa na EC durante seus sucessivos ciclos. Assim, apesar de se mostrar promissor em algumas propriedades eletrocromicas, o material apresentou perda significativa em sua estabilidade de ciclos redox. Com isso, visando a melhora dessas propriedades, foi realizada a copolimerização utilizando 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) como comonômero a qual está descrita na secção mais adiante.

5.4.3.2. Copolímeros PSNS-CM-co-EDOT nas proporções 1:1, 1:3 e 1:5

Figura 56 - Caracterização espectroeletroquímica dos copolímeros PSNS-CM-co-EDOT nas proporções (a) 1:1, (b) 1:3 e (c) 1:5 depositados sobre ITO inseridos em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila, mostrando os espectros de absorção durante a variação de potencial $-0,6 \text{ V} \leq E \leq 0,6 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} .



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

No experimento de espectrovoltametria cíclica, os espectros de absorção no UV-vis-NIR foram registrados a cada intervalo de 2,5 segundos simultaneamente à aplicação da variação de potencial $-0,6 \text{ V} \leq E \leq 0,6 \text{ V}$ em velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Os voltamogramas dos filmes dos copolímeros PSNS-CM-co-EDOT nas proporções 1:1, 1:3 e 1:5 (Figura 56) mostraram potenciais de pico anódico ($E_{pa1} = 0,36 \text{ V}$) e catódico ($E_{pc1} = 0,25 \text{ V}$) bem definidos em regiões similares àsquelas encontradas no VC do PSNS-CM, o que pode ser atribuído ao par redox da porção SNS-CM do copolímero. Além disso, diferentemente do VC do PSNS-CM, os VCs dos copolímeros mostraram maior densidade de corrente acompanhado ao surgimento de outro par redox com $E_{pa2} = -0,26 \text{ V}$ e $E_{pc2} = -0,19 \text{ V}$. Isso está relacionado ao aumento da proporção das unidades EDOT na cadeia do polímero que proporciona um novo filme com características capacitivas similares aquelas apresentadas pelo PEDOT (BINGOL; TEKIN; CARBAS, 2017; FENG et al., 2016).

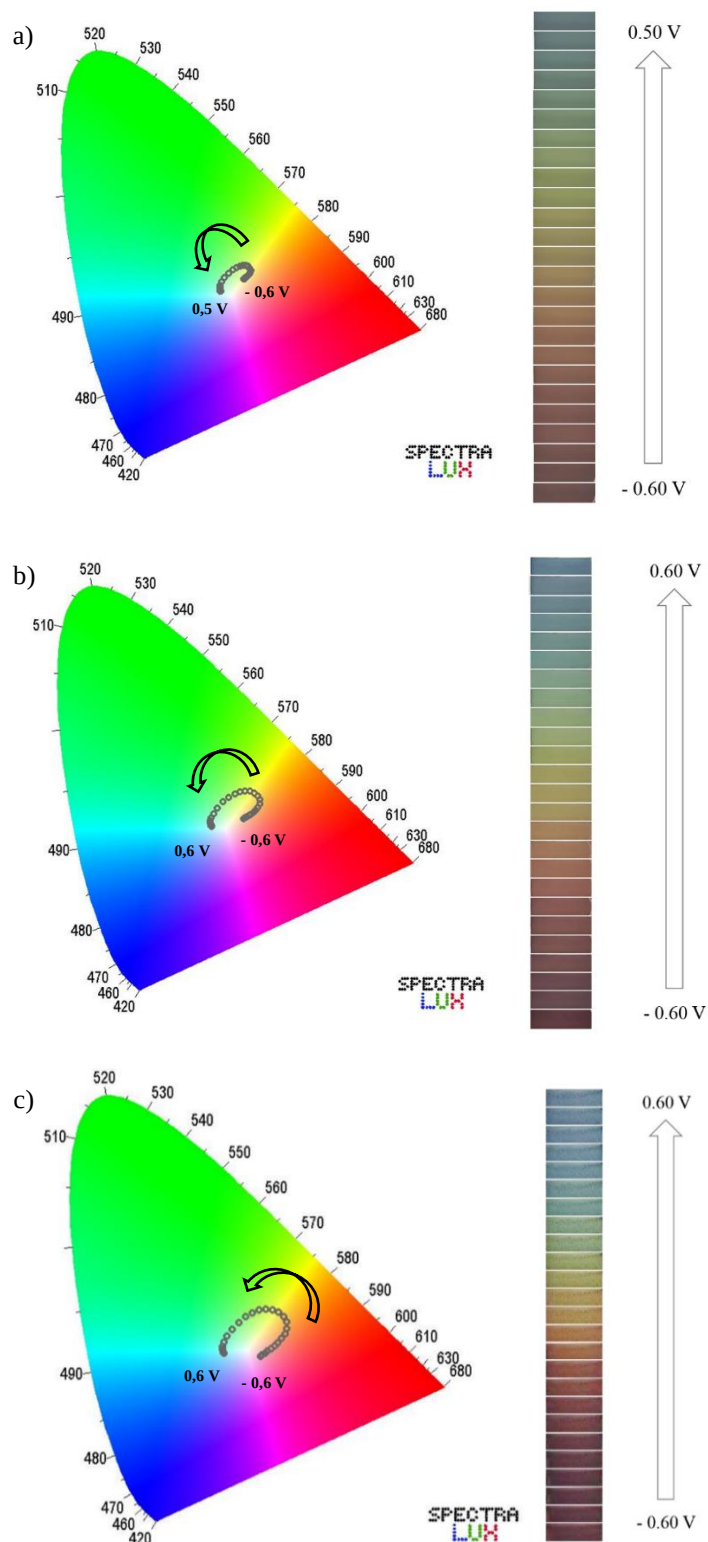
Os espectros de absorção dos filmes dos copolímeros PSNS-CM-co-EDOT são mostrados na figura 56. Na forma reduzida do PSNS-CM-co-EDOT 1:1 ($-0,6\text{V}$), observou-se uma banda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) em 432 nm e um ombro em torno de 550 nm que estão relacionadas à transição interbandas $\pi-\pi^*$. O band gap óptico (E_g^{op}) do filme no estado reduzido foi obtido com valor de $1,65 \text{ eV}$, que é similar a valores encontrados para derivados de PSNS-co-EDOT (CANSU ERGUN; BEZGIN CARBAS, 2022). Com o aumento do potencial aplicado, essas bandas diminuíram de intensidade enquanto uma banda de absorção em 690 nm surgiu e aumentou sua intensidade, o que está relacionado à formação de bandas de menor energia chamadas de polarons. Além disso, notaram-se o surgimento e o aumento de intensidade de uma banda em 970 nm na região do infravermelho próximo que está associada à formação das bandas bipolarons, estado altamente condutor do copolímero (CHUNG et al., 1984; SATO; TANAKA; KAERIYAMA, 1986). Os valores dos E_g^{op} dos filmes nas proporções 1:3 e 1:5 no estado reduzido foram $1,59 \text{ eV}$ e $1,57 \text{ eV}$, respectivamente.

Observando os espectros de absorção, com o aumento da porção EDOT, é possível observar o aumento da intensidade das bandas de absorção dos copolímeros (estado reduzido) na região em torno de 560 nm . Esse comportamento pode estar associado ao aumento das unidades EDOT na cadeia do copolímero, pois os espectros de absorção característicos de filmes de polímero PEDOT apresentam $\lambda_{\text{máx}}$ em torno de 590 nm em seu estado reduzido (SILVA, 2012). As cores dos copolímeros PSNS-CM-co-EDOT em seus estados reduzido e oxidado são mostrados na figura 60. Enquanto o PSNS-CM apresentou cor amarelo no estado

reduzido e azul acinzentado no estado oxidado, seus copolímeros apresentaram multieletrocromismo com cores variando entre roxo, vermelho, amarelo, verde e azul entre seus estados reduzido e oxidado. Os diagramas de cores CIE 1931 dos copolímeros PSNS-CM-co-EDOT representando a variação de cor entre os estados reduzido e oxidado está representado na figura 57. Esses dados mostram a contribuição do aumento das unidades EDOT inseridas nas cadeias desses copolímeros. Devido a suas características estruturais, o EDOT contribui para melhor planaridade da cadeia do copolímero, minimizando o efeito estérico do substituinte cumarina, o que leva a redução do gap e ajustes nas propriedades ópticas como a maior absorção na região do visível. Essa formação de copolímeros com diferentes propriedades eletrocromicas proporciona potencial aplicação em janelas inteligentes e *displays*.

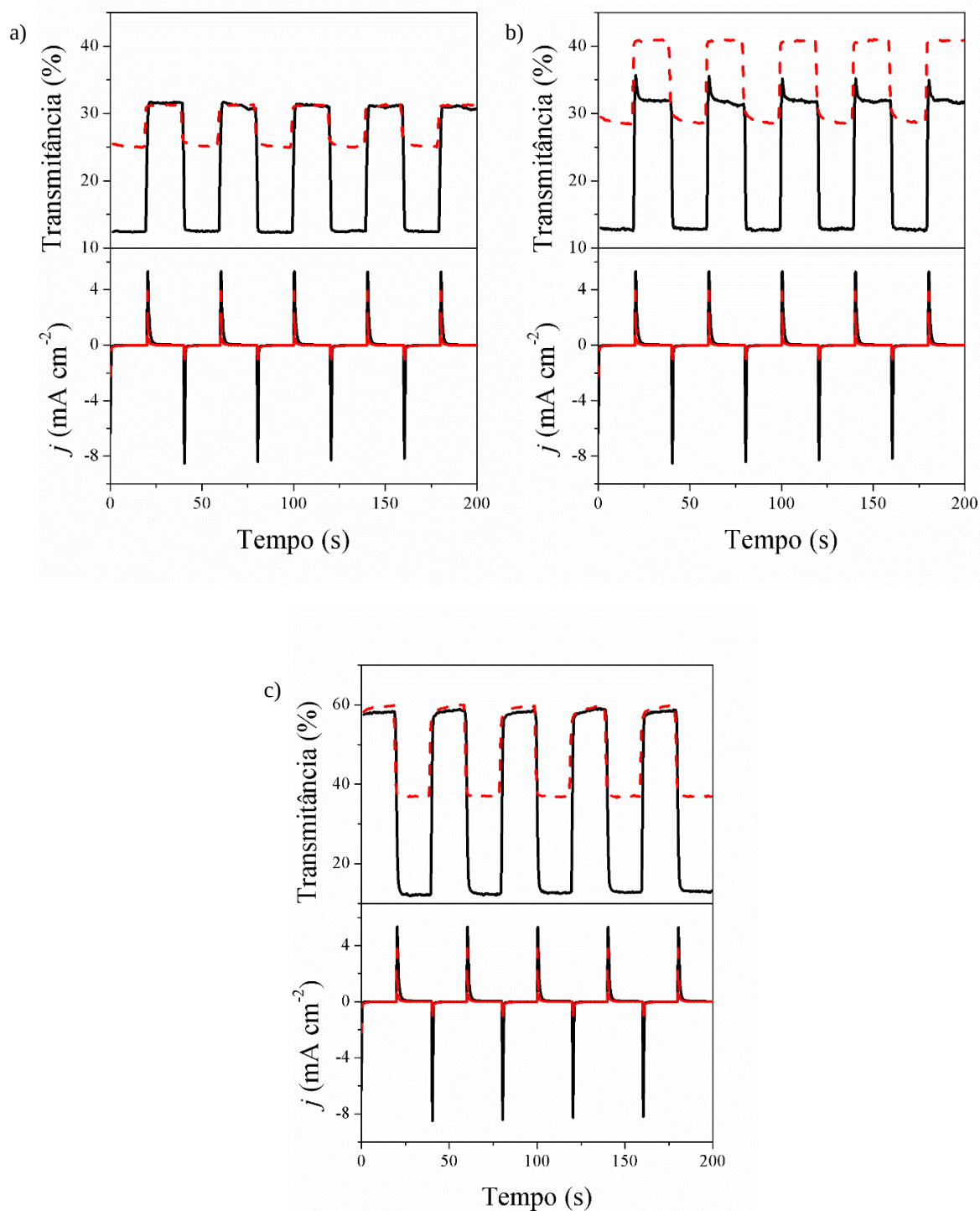
Por apresentar maior variação de cor, o copolímero na proporção 1:5 foi escolhido para o estudo de estabilidade de ciclos redox e das propriedades eletrocromicas por meio da caracterização espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial. Os potenciais $E_1 = -0,60$ V e $E_2 = 0,60$ V foram escolhidos por serem os potenciais máximos utilizados no voltamograma cíclico do PSNS-CM-co-EDOT (Figura 56), enquanto os λ (465 nm, 520 nm e 970 nm) foram escolhidos por apresentarem as regiões de maiores variações de absorbância entre os estados oxidados e reduzidos ao longo dos ciclos. Os saltos de potenciais foram aplicados com tempo de 20 segundos de duração em cada salto de potencial. Os coronoamperomgramas registrados simultaneamente aos espectros de absorção nos comprimentos de ondas selecionados estão representados na figura 58. Com esse experimento foram analisadas as principais propriedades eletrocromicas: variação de transmitância, eficiência coulômbica, eficiência eletrocromica e tempo de resposta.

Figura 57 - Diagrama de cor CIE 1931 e imagens dos filmes de PSNS-CM-co-EDOT nas proporções (a) 1:1, (b) 1:3 e (c) 1:5 depositados sobre ITO mostrando a mudança de cor dos filmes durante a variação de potencial $-0,6 \text{ V} \leq E \leq 0,6 \text{ V}$.



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 58 - Variação de transmitância em 465 nm (a), 520 nm (b) e 938 nm (c), e cronamperogramas com $E_1 = -0,60$ V e $E_2 = 0,60$ V para o filme PSNS-CM-co-EDOT 1:5 no 1º ciclo (—) e 500º ciclo (---).



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

No primeiro ciclo redox do PSNS-CM-co-EDOT 1:5, é possível observar maiores variações de transmitância nos comprimentos de onda na região do visível (465 nm e 520 nm) e infravermelho próximo (938 nm) quando comparados ao homopolímero PSNS-CM (Tabela 24). Comportamento similar pode ser observado em outros copolímeros derivado de SNS-co-EDOT relatados na literatura (NETO *et. al.*, 2021; SONGANCI *et. al.*, 2017). Ao ser submetido quinhentos ciclos redox, observou-se diminuição de 68% na $\Delta T\%$ em 465 nm, enquanto em 520 nm e 938 nm ocorreu diminuição de variação de transmitância, apenas 32% e 40%, respectivamente. Essas perdas de estabilidade perante os sucessivos ciclos redox são geralmente encontradas nos filmes poliméricos, e estão relacionados aos efeitos de dilatação/contração e sobreoxidação da cadeia polimérica. Assim, esses parâmetros podem influenciar nas perdas das eletroquímicas e eletrocromáticas.

Tabela 24 - Contraste cromático ($\Delta T\%$) dos filmes no 1º e 500º ciclo redox.

Polímero	λ (nm)	$\Delta T\%$ 1º	$\Delta T\%$ 500º
PSNS-CM	420	6,37	-
	640	5,30	-
	1010	21,1	-
PSNS-CM-co-EDOT (1-5)	465	19,32	6,28
	520	19,33	13,06
	938	46,01	25,04

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Na eficiência coulômbica, as cargas de oxidação e redução foram calculadas pela integração da área correspondente as regiões de oxidação e redução no cronoamperograma representado pelo gráfico de corrente *versus* tempo (i. vs. t) (Figura 58). Assim, a eficiência coulômbica (EC) foi calculada pela razão entre a carga de oxidação pela carga de redução no 1º e 500º ciclo redox (Tabela 25). Com os resultados obtidos é possível observar que os valores de Q_{ox} foram maiores que Q_{red} . Além disso, observou-se que o copolímero apresentou melhores EC (>70%) que aquelas observadas no homopolímero.

Tabela 25 - Cargas anódica e catódica e eficiências colômbicas nos ciclos 1 e 500 para os filmes PSNS-CM e PSNS-CM-co-EDOT.

Polímero	Ciclos	$Q_{\text{oxi}} / \text{mC cm}^{-2}$	$Q_{\text{red}} / \text{mC cm}^{-2}$	EC %
PSNS-CM	1	0,59	0,16	27,00
PSNS-CM-co-EDOT (1:5)	1	6,20	4,94	79,67
	500	1,82	1,28	70,30

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Na eficiência eletrocromica (η), seus valores foram calculados por meio da equação $\eta = \Delta OD / Q$ utilizando os valores das cargas de oxidação e redução obtidas no cronoamperograma de duplo salto de potencial e os das variações de absorbância nos comprimentos de onda 465 nm, 520 nm e 938 nm. A tabela 26 mostra os valores das eficiências eletrocromicas de oxidação (η_{oxi}) e redução (η_{red}) nos respectivos comprimentos de onda no 1° e 500° ciclo redox. Observa-se que os valores de η_{red} são maiores que os de η_{oxi} , o que está relacionado ao fato de o processo de redução da cadeia necessitar de menor carga quando comparado à oxidação. Apesar dos menores valores em relação ao homopolímero, as η do copolímero devem ser analisadas conjuntamente com as outras propriedades eletrocromicas, como o $\Delta T\%$, pois, existe a possibilidade de o material apresentar altos valores de η mas com baixos $\Delta T\%$ (QUINTANILHA *et. al.*, 2014). Esse comportamento pode ser observado no copolímero. Observa-se que apesar de o homopolímero PSNS-CM apresentar altos valores de η , apresentam menores valores de $\Delta T\%$ quando comparados com os dados do copolímero (Tabela 26).

Tabela 26 - Eficiência eletrocromica do copolímero PSNS-CM-co-EDOT.

Polímero	1° ciclo			500° ciclo	
	λ (nm)	η_{oxi} ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)	η_{red} ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)	η_{oxi} ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)	η_{red} ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)
PSNS-CM	420	111,6	411,0	-	-
	640	45,25	166,6	-	-
	1010	173,2	637,8	-	-
PSNS-CM-co-EDOT (1-5)	465	65,00	81,57	82,42	117,2
	520	63,87	80,16	86,32	122,6
	938	109,9	137,9	115,9	164,8

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

O tempo de resposta (τ) do copolímero foi estimado a partir do gráfico de transmitância vs. tempo nos comprimentos de onda 465 nm, 520 nm e 938 nm obtido no experimento de espectrocronoamperometria de dupla salto de potencial. Os tempos obtidos estão representados na tabela 27 em que é possível observar que os tempos foram maiores nos casos que os polímeros saíram de seu estado reduzido para o oxidado. Esse comportamento está relacionado à cinética de inserção do ânion que é mais lenta que a sua saída, o que pode ser atribuído às mudanças conformacionais da cadeia do polímero durante a entrada e saída do dopante no processo redox.

Tabela 27 - Tempo de resposta do copolímero PSNS-CM-co-EDOT nos comprimentos de ondas 465 nm, 520 nm e 938 nm no 1º e 500º ciclo.

Polímero	λ (nm)	Ciclo	τ_{red} (s)	τ_{oxi} (s)
PSNS-CM-co-EDOT (1-5)	465	1º	1,5	2,0
		500º	1,5	1,5
	520	1º	1,5	1,5
		500º	2,5	1,5
	938	1º	2,5	3,0
		500º	2,0	2,5

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

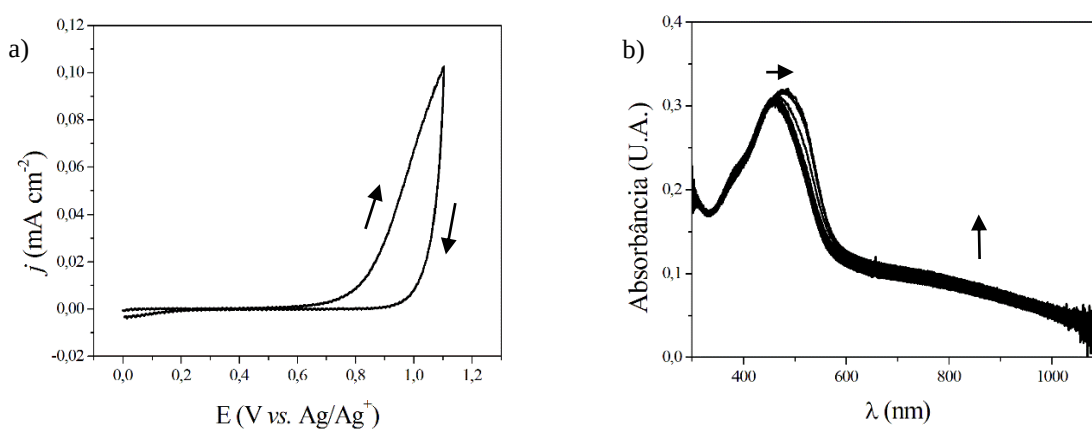
Esses dados mostram que esse novo copolímero (PSNS-CM-co-EDOT) modificado do PSNS-CM melhorou suas propriedades eletrocromáticas, com melhor resistência a ciclos redox, maior variação de cor (roxo, vermelho, amarelo, verde e azul), alta eficiência coulômbica e alta variação de transmitância. Assim, o material se mostra promissor para futuros estudos para aplicações em dispositivos eletrocromáticos e tecnologias que controlam a absorção de radiação na região do infravermelho como as janelas inteligentes.

5.4.3.2. PPY-RES

No experimento de espectrovoltametria cíclica, os espectros de absorção no UV-vis-NIR foram registrados a cada intervalo de 2,5 segundos simultaneamente à aplicação da variação de potencial $0,0 \text{ V} \leq E \leq 1,1 \text{ V}$ em velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} (Figura 59). O voltamograma do material não mostrou região redox. Os espectros de absorção do filme foram registrados à medida que o potencial foi aumentado gradativamente de $0,0 \text{ V}$ a $1,1 \text{ V}$. Na forma neutra ($0,0 \text{ V}$), observou-se uma banda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$)

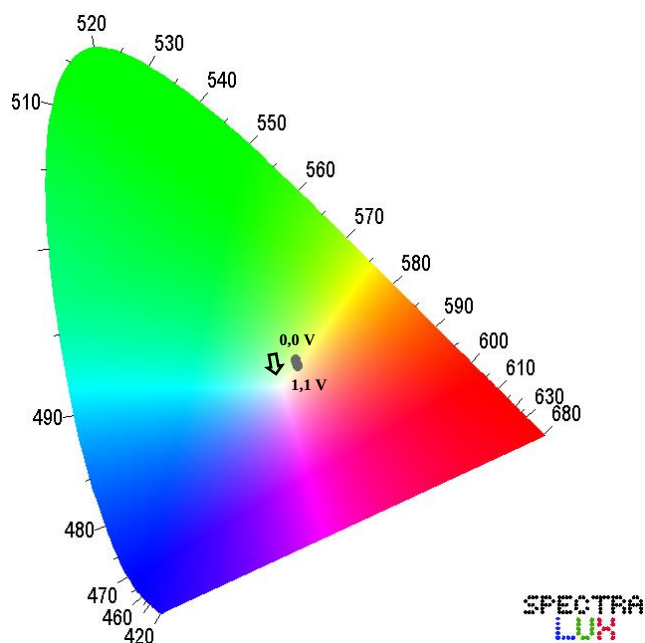
em 463 nm que está relacionada à transição interbandas π - π^* . Ao passo que o potencial aplicado foi aumentando, essa banda foi deslocada para 487 nm, o que está relacionado à formação de bandas de menor energia chamadas de polarons. Além disso, não foi observado aumento de intensidade das bandas bipólarons na região entre 700 nm e 1000 nm (CHUNG et al., 1984; SATO; TANAKA; KAERIYAMA, 1986). O diagrama de cromaticidade mostra que o material da superfície do ITO não apresentou variação de cor entre o estado reduzido e oxidado (Figura 60). Com os dados obtidos, é possível observar que o material depositado não apresentou eletrocromismo. Esses dados sugerem que não ocorreu a formação das cadeias poliméricas, mas sim de oligômeros. Visando melhorar essas propriedades, foi realizada a copolimerização do PY-RES com o comonômero EDOT.

Figura 59 - Caracterização espectroeletroquímica do oligômero de PY-RES depositado sobre ITO inserido em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila, mostrando os (b) espectros de absorção durante a (a) variação de potencial $0,0 \text{ V} \leq E \leq 1,1 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 60 - Diagrama de cor CIE 1931 do oligômero de PY-RES depositado sobre ITO descrevendo sua variação de cor durante a variação de potencial $0,0 \text{ V} \leq E \leq 1,1 \text{ V}$.



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

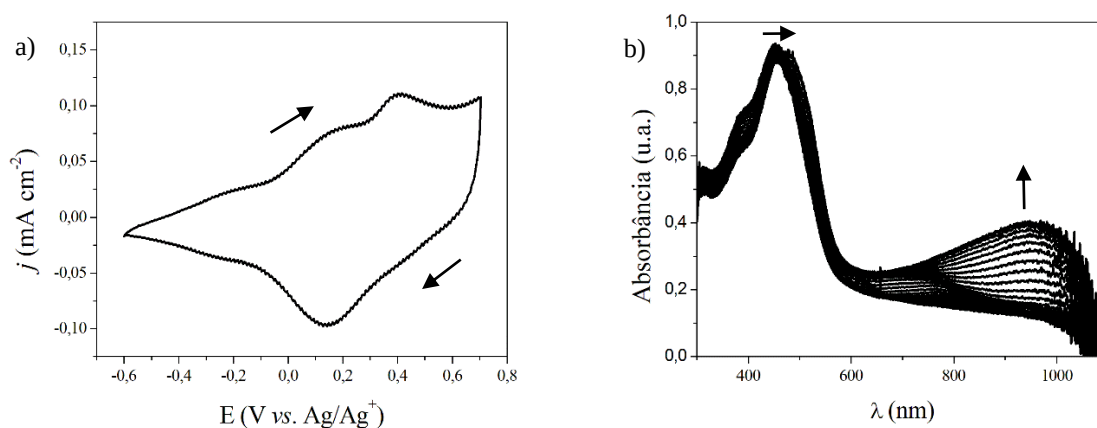
5.4.4.3. Copolímero PY-RES-co-EDOT

No experimento de espectrovoltametria cíclica, os espectros de absorção no UV-vis-NIR foram registrados a cada intervalo de 2,5 segundos simultaneamente à aplicação da variação de potencial - $0,60 \text{ V} \leq E \leq 0,70 \text{ V}$ em velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} (Figura 61). O voltamograma do filme PPY-RES-co-EDOT mostrou potenciais de pico anódico ($E_{pa1} = 0,18 \text{ V}$ e $E_{pa2} = 0,40 \text{ V}$) e catódico ($E_{pc1} = 0,12 \text{ V}$) bem definidos, correspondente à região de dopagem e desdopagem do filme.

Os espectros de absorção do copolímero foram registrados à medida que o potencial foi aumentado gradativamente de $-0,60 \text{ V}$ a $0,70 \text{ V}$. Na forma reduzida ($-0,60 \text{ V}$), observou-se uma banda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) em 465 nm que está relacionada à transição interbandas $\pi-\pi^*$ da cadeia do polímero. O valor do E_g^{op} foi obtido com valor de $2,0 \text{ eV}$, que é similar aqueles encontrados para os derivados de copolímero pirrol-edot (JAROSZ; LEDWON, 2021). Ao passo que o potencial aplicado foi aumentando, essa banda de absorção foi deslocada para 490 nm , o que está relacionado à formação de bandas de menor energia chamadas de polarons. Além disso, notaram-se o surgimento e o aumento de intensidade de uma banda em 965 nm na região

do infravermelho próximo que está associada à formação das bandas bipolarons, estado altamente condutor do copolímero (CHUNG et al., 1984; SATO; TANAKA; KAERIYAMA, 1986). O diagrama de cromaticidade do copolímero PPY-RES-co-EDOT representando a variação de cor entre os estados reduzido e oxidado está representado na figura 62. O copolímero apresentou cor amarelo mostarda no estado reduzido (-0,60 V) e laranja no estado oxidado (0,70 V).

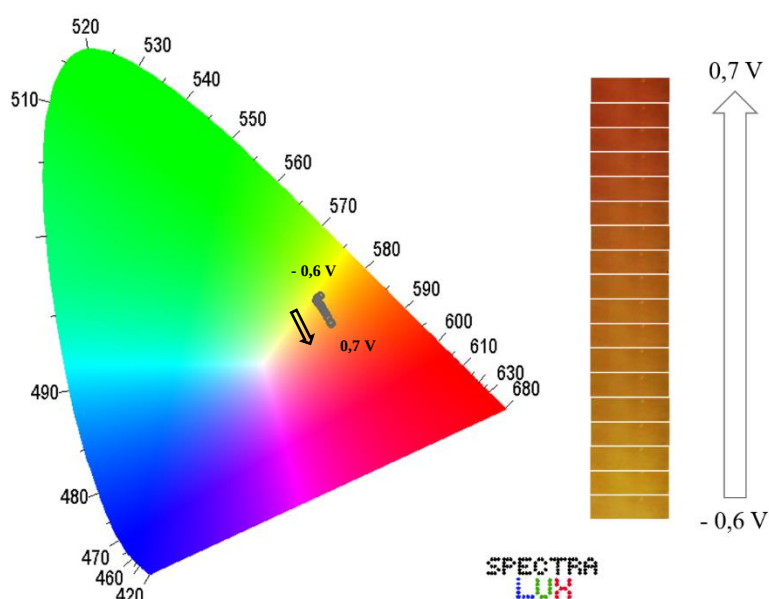
Figura 61 - Caracterização espectroeletroquímica do copolímero PPY-RES-co-EDOT depositado sobre ITO inserido em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila, mostrando os (b) espectros de absorção durante a (a) variação de potencial $-0,60 \text{ V} \leq E \leq 0,70 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Com os dados obtidos, é possível observar a contribuição da porção EDOT no copolímero formado. O copolímero apresentou absorção em 465 nm e na faixa do infravermelho próximo. Além disso, o copolímero apresentou variação de cor (amarelo-laranja-vermelho) com o aumento do potencial (eletrocromismo). Esses novos comportamentos estão associados à contribuição do aumento das unidades EDOT as quais proporcionam melhor planaridade da cadeia, minimizando o efeito estérico do substituinte resorufina, o que leva a redução do gap e ajustes nas propriedades ópticas com maior absorção na região do visível (SILVA, 2012).

Figura 62 - Diagrama de cor CIE 1931 do filme PPY-RES-co-EDOT depositado sobre ITO descrevendo sua variação de cor durante a variação de potencial - $0,60 \text{ V} \leq E \leq 0,70 \text{ V}$.

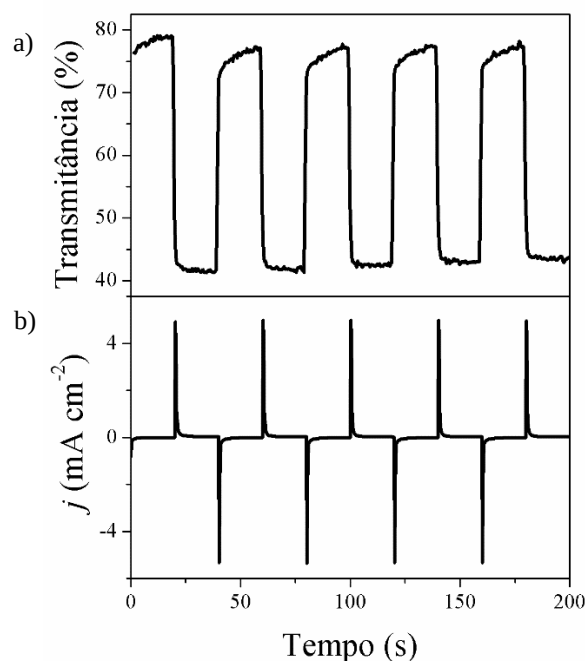


Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Para avaliar a estabilidade de ciclos redox e as propriedades eletrocromicas, o copolímero foi submetido à caracterização espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial. Os potenciais $E_1 = -0,60 \text{ V}$ e $E_2 = 0,70 \text{ V}$ foram escolhidos por serem os potenciais máximos utilizados no voltamograma cíclico da figura 61, enquanto o λ (950 nm) foi escolhido por apresentar a região de maior variação de absorbância entre os estados oxidado e reduzido. Os saltos de potenciais foram aplicados com tempo de 20 segundos de duração em cada salto de potencial. O coronoamperograma registrado simultaneamente aos espectros de absorção no comprimento de onda selecionado está representado na figura 63.

É possível observar variação de transmitância (38%) no comprimento de onda na região do infravermelho próximo (950 nm). A eficiência coulômbica (EC) foi calculada pela razão entre a carga de oxidação ($3,81 \text{ mC cm}^{-2}$) e a carga de redução ($2,51 \text{ mC cm}^{-2}$) e apresentou o valor de 65,8%. O valor de Q_{ox} foi maior que Q_{red} , o que está relacionado à diferença na cinética de inserção/deinserção dos íons dopantes. As eficiências eletrocromicas de oxidação (η_{oxi}) e redução (η_{red}), no comprimento de onda 950 nm, foram $72,49 \text{ mC cm}^{-2}$ e $110,0 \text{ mC cm}^{-2}$, respectivamente. Observa-se que os valores de η_{red} são maiores que os de η_{oxi} , o que está relacionado ao fato de o processo de redução da cadeia necessitar de menor carga quando comparado à oxidação.

Figura 63 - (a) Variação de transmitância em 950 nm e (b) cronamperograma com saltos de potenciais de $E_1 = -0,60$ V e $E_2 = 0,70$ V para o filme PPY-RES-co-EDOT.



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

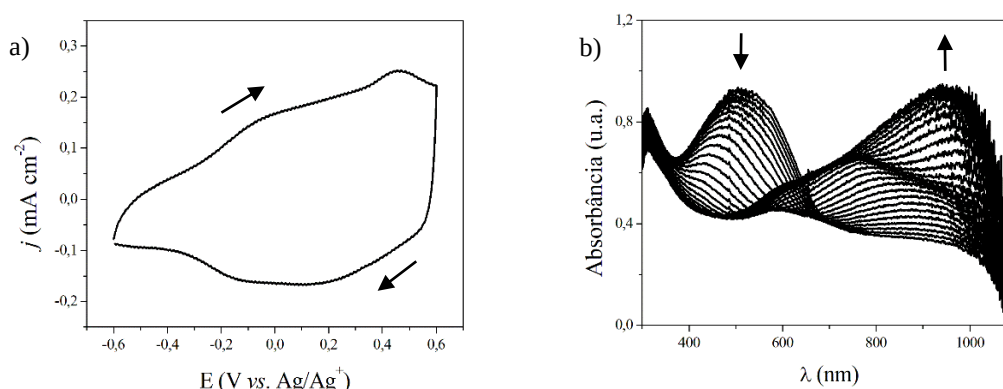
O tempo de resposta (τ) do copolímero foi estimado a partir do gráfico de transmitância vs. tempo no comprimento de onda 950 nm obtido no experimento de espectrocronoamperometria de dupla salto de potencial. Os tempos obtidos foram 2,5 s para redução e 3,0 s para oxidação. Observa-se que o tempo foi maior no caso em que o copolímero saiu de seu estado reduzido para o oxidado. Esse comportamento está relacionado à cinética de inserção do ânion que é mais lenta que a sua saída, o que é atribuído às mudanças conformacionais da cadeia do polímero durante a entrada e saída do dopante no processo redox.

Esses dados mostram que foi formado novo copolímero PPY-RES-co-EDOT com propriedades eletrocromicas em comparação a seu homopolímero, com maior variação de cor (amarelo mostarda para laranja), alta eficiência coulômbica e alta variação de transmitância na região do infravermelho próximo (38%). Assim, o material se mostra promissor para futuros estudos para aplicações em tecnologias que controlam a absorção de radiação na região do infravermelho como as janelas inteligentes.

5.4.4.4. Copolímero PY-CHA-co-EDOT 1-5

No experimento de espectrovoltametria cíclica, os espectros de absorção no UV-vis-NIR foram registrados a cada intervalo de 2,5 segundos simultaneamente à aplicação da variação de potencial $-0,60 \text{ V} \leq E \leq 0,60 \text{ V}$ em velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} (Figura 64). O voltamograma do filme PPY-CHA-co-EDOT mostra que o copolímero apresentou comportamento de corrente capacitiva similar aos derivados de PEDOT, o que está relacionada à presença das unidades EDOT. Além disso, observa-se potenciais de pico anódico ($E_{pa1} = \sim 0,05 \text{ V}$ e $E_{pa2} = \sim 0,48 \text{ V}$) e catódico ($E_{pc1} = \sim -0,18 \text{ V}$ e $E_{pc2} = \sim 0,28 \text{ V}$) mal definidos, correspondente à região de dopagem e desdopagem do filme.

Figura 64 - Caracterização espectroeletroquímica do copolímero PPY-CHA-co-EDOT depositado sobre ITO inserido em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila, mostrando os (b) espectros de absorção durante a (a) variação de potencial $-0,60 \text{ V} \leq E \leq 0,60 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

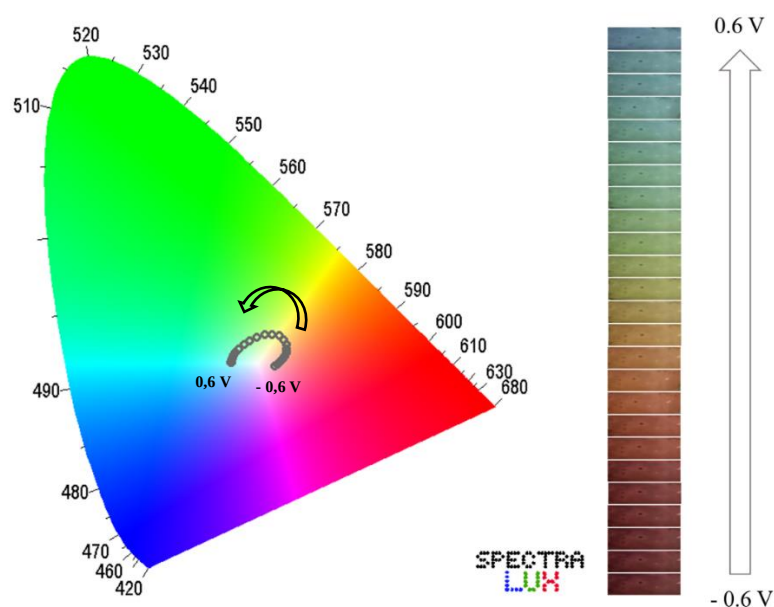


Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Os espectros de absorção do copolímero foram registrados à medida que o potencial foi aumentado gradativamente de $-0,60 \text{ V}$ a $0,60 \text{ V}$ (Figura 64). Na forma reduzida ($-0,60 \text{ V}$), observou-se uma banda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) em 520 nm que está relacionada à transição interbandas $\pi-\pi^*$ da cadeia do polímero. O valor do E_{g}^{op} foi obtido com valor de $1,63 \text{ eV}$, que é similar aqueles encontrados para os derivados de copolímero pirrol-edot (JAROSZ; LEDWON, 2021). Ao passo que o potencial aplicado foi aumentando, essa banda foi diminuindo de intensidade e bandas na região de 600 nm a 850 nm foram surgindo e aumentando de intensidade, o que está relacionado à formação de bandas de menor energia

chamadas de polarons. Além disso, notaram-se o surgimento e o aumento de intensidade de uma banda em 970 nm na região do infravermelho próximo que está associada à formação das bandas bipolarons, estado altamente condutor do copolímero (CHUNG et al., 1984; SATO; TANAKA; KAERIYAMA, 1986). O diagrama de cor CIE 1931 do copolímero PPY-CHA-co-EDOT com a variação de cor entre os estados reduzido e oxidado está representado na figura 65. O copolímero variou da cor púrpura, vermelho, laranja, amarelo, verde e azul entre seus estados reduzido (- 0,60 V) e oxidado (0,60 V).

Figura 65 - Diagrama de cor CIE 1930 do filme PPY-CHA-co-EDOT depositado sobre ITO descrevendo sua variação de cor durante a variação de potencial $-0,60 \text{ V} \leq E \leq 0,60 \text{ V}$.

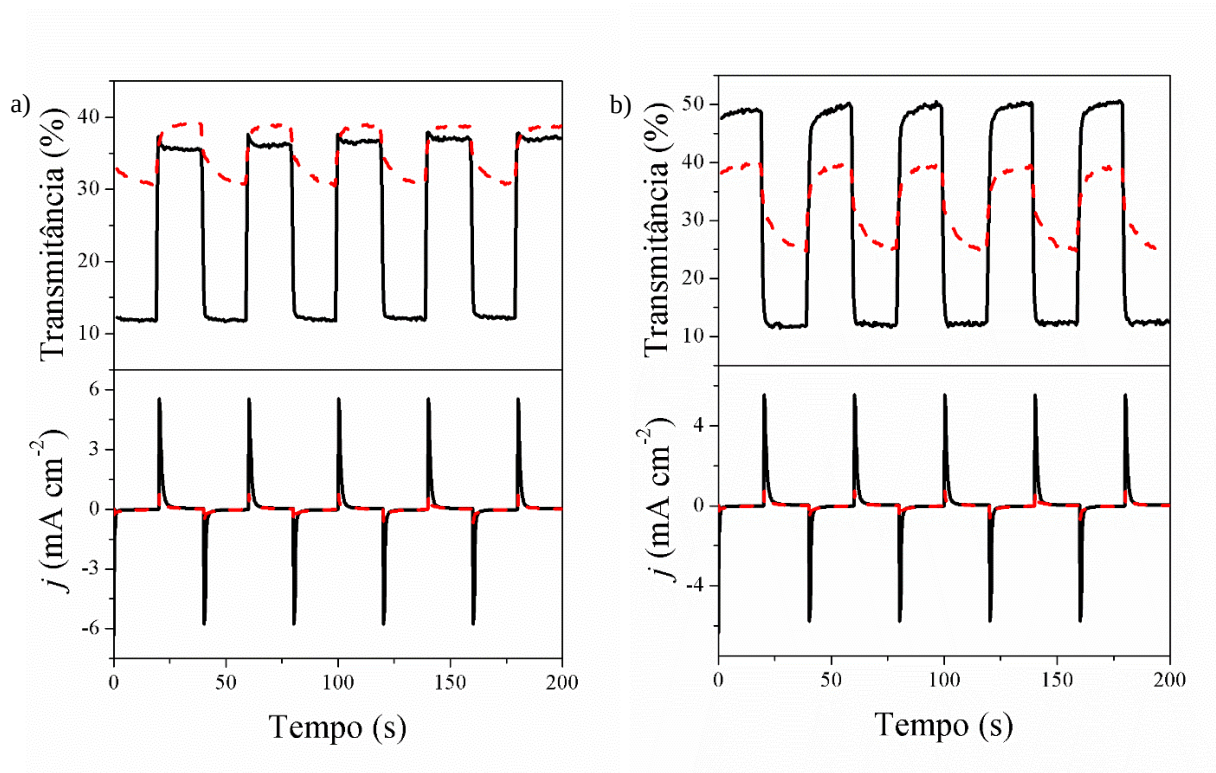


Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Diferente do que é observado no PEDOT que apresenta mudança de cor limitada (azul claro e azul escuro), o copolímero apresenta maior variação de cor com o aumento do potencial (eletrocromismo). Esses novos comportamentos estão associados à contribuição do aumento das unidades EDOT as quais proporcionam ao copolímero melhor planaridade da cadeia, minimizando o efeito estérico do substituinte chalcona, o que leva a redução do gap e ajustes nas propriedades ópticas com maior absorção na região do visível (SILVA, 2012). Essa formação de copolímeros com diferentes propriedades eletrocromicas proporciona sua aplicação em janelas inteligentes e *displays*.

Para avaliar a estabilidade de ciclos redox e as propriedades eletrocrômicas, o copolímero foi submetido à caracterização espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial. Os potenciais $E1 = -0,60$ V e $E2 = 0,60$ V foram escolhidos por serem os potenciais máximos utilizados no voltamograma cíclico da figura 64, enquanto os λ (520 nm e 940 nm) foram escolhidos por apresentarem as regiões de maiores variações de absorbância entre os estados oxidado e reduzido. Os saltos de potenciais foram aplicados com tempo de 20 segundos de duração em cada salto de potencial. O cronograma registrado simultaneamente aos espectros de absorção no comprimento de onda selecionado está representado na figura 66.

Figura 66 - Variação de transmitância em (a) 520 nm e (b) 940 nm (c), e cronamperogramas com $E1 = -0,60$ V e $E2 = 0,60$ V para o filme PPY-CHA-co-EDOT no 1º ciclo (–) e 500º ciclo (—).



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

No primeiro ciclo redox do filme PPY-CHA-co-EDOT, é possível observar maiores variações de transmitância nos comprimentos de onda na região do visível (520 nm) e infravermelho próximo (948 nm) (tabela 28). Ao ser submetido quinhentos ciclos redox, observou-se diminuição de 66% na $\Delta T\%$ em 520 nm, enquanto em 940 nm ocorreu menor perda

(58%). Essas perdas de estabilidade perante os sucessivos ciclos redox são geralmente encontradas nos filmes poliméricos, e estão relacionados aos efeitos de dilatação/contração e sobreoxidação da cadeia polimérica. Assim, esses parâmetros podem influenciar nas perdas das eletroquímicas e eletrocrômicas.

Tabela 28 - Contraste cromático ($\Delta T\%$) do copolímero no 1º e 500º ciclo redox.

Polímero	λ (nm)	$\Delta T\%$ 1º	$\Delta T\%$ 500º
PPY-CHA-co-EDOT	520	25,80	8,60
(1-5)	940	37,50	15,58

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

A eficiência coulômbica (EC) foi calculada pela razão entre a carga de oxidação pela carga de redução no 1º e 500º ciclo redox (Tabela 29). Com os resultados obtidos é possível observar que os valores de Q_{ox} foram maiores que Q_{red} , o que está relacionado à diferença na cinética de inserção/deinserção dos íons dopantes. Além disso, observou-se que o copolímero apresentou ótima EC no 500º ciclo (~98,70%).

Tabela 29 - Cargas anódica e catódica e eficiências coulômbicas (EC) do copolímero no 1º e 500º ciclo redox.

Polímero	Ciclos	$Q_{oxi} / \text{mC cm}^{-2}$	$Q_{red} / \text{mC cm}^{-2}$	EC %
PPY-CHA-co-EDOT	1	8,10	6,19	76,42
(1:5)	500	1,55	1,53	98,70

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Na eficiência eletrocrômica (η), seus valores foram calculados por meio da equação $\eta = \Delta OD / Q$ utilizando os valores das cargas de oxidação e redução obtidas no cronoamperograma de duplo salto de potencial e os das variações de absorbância nos comprimentos de onda 520 nm e 948 nm. A tabela 30 mostra os valores das eficiências eletrocrômicas de oxidação (η_{oxi}) e redução (η_{red}) nos respectivos comprimentos de onda no 1º e 500º ciclo redox. Observa-se que os valores de η_{red} são maiores que os de η_{oxi} , o que está relacionado ao fato de o processo de redução da cadeia necessitar de menor carga quando comparado à oxidação. Os valores de η estão de acordo com os valores encontrados na literatura para os derivados de pirrol e tiofeno (SILVA, 2016). Os altos valores de η mostram que o

copolímero necessita de pequena quantidade de carga por unidade de área para que ocorra a mudança de coloração, o que torna esse material promissor para aplicações em dispositivos eletrocrômicos.

Tabela 30 - Eficiência eletrocrômica do copolímero PPY-CHA-co-EDOT.

Polímero	1º ciclo			500º ciclo	
	λ (nm)	η_{oxi} (cm ² C ⁻¹)	η_{red} (cm ² C ⁻¹)	η_{oxi} (cm ² C ⁻¹)	η_{red} (cm ² C ⁻¹)
PPY-CHA-co-EDOT (1:5)	520	61,27	80,18	67,93	68,82
	940	77,88	101,78	133,74	135,49

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Os tempos de respostas (τ) obtidos estão representados na tabela 31, em que é possível observar que os tempos foram maiores nos casos que os polímeros saíram de seu estado reduzido para o oxidado. Esse comportamento está relacionado à cinética de inserção do ânion que é mais lenta que a sua saída, o que pode é atribuído as mudanças conformacionais da cadeia do polímero durante a entrada e saída do dopante no processo redox.

Tabela 31 - Tempo de resposta do copolímero PPY-CHA-co-EDOT nos comprimentos de ondas 520 nm e 940 nm no 1º e 500º ciclo.

Polímero	λ (nm)	Ciclo	τ_{red} (s)	τ_{oxi} (s)
PPY-CHA-co-EDOT (1-5)	520	1º	1,0	1,5
		500º	10	12
	940	1º	2,5	3,0
		500º	15	16

Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

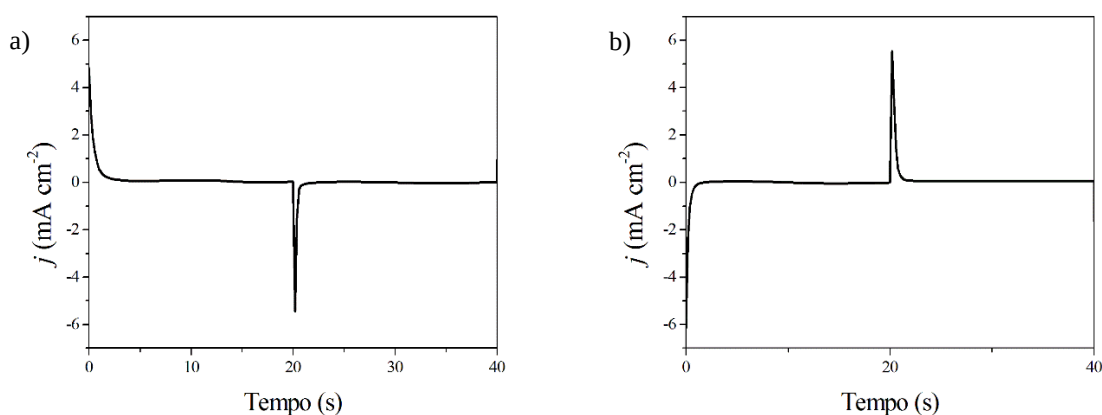
Esses dados mostram que o novo copolímero PPY-CHA-co-EDOT apresentou boas propriedades eletrocrômicas, com grande variação de cor (púrpura, vermelho, laranja, amarelo, verde e azul), alta eficiência coulômbica e alta variação de transmitância na região do visível e infravermelho próximo. Assim, o material se mostra promissor para futuros estudos para aplicações em dispositivos eletrocrômicos e tecnologias que controlam a absorção de radiação na região do infravermelho como as janelas inteligentes.

5.5. Dispositivo eletrocromico

Devido às promissoras propriedades eletrocromicas do copolímero PSNS-CM-co-EDOT na proporção 1:5 com variação de cor entre roxo, amarelo, verde e azul entre seus estados oxidados e alta absorção na região do infravermelho, decidiu-se realizar a montagem de dois dispositivos eletrocromicos visando aplicação em janelas inteligentes. O primeiro dispositivo (DEC 1) foi montado utilizando os ITOs com os filmes PSNS-CM-co-EDOT e PEDOT, enquanto no segundo (DEC 2) utilizou-se um ITO sem filme e outro com PSNS-CM-co-EDOT.

Inicialmente, foi realizado um estudo prévio sobre as cargas de oxidação e redução dos filmes PSNS-CM-co-EDOT e PEDOT utilizados na montagem do dispositivo. Essa análise é necessária para o bom desempenho do dispositivo, o qual é alcançado quando as cargas Q_{oxi} e Q_{red} são iguais ou próximas. O estudo das cargas foi realizado por meio da técnica de cronoamperometria de duplo salto de potencial usando uma solução 0,1 mol $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NBF}_4$ como eletrólito em acetonitrila e os potenciais de salto $E_1 = -0,6 \text{ V}$ e $E_2 = 0,6 \text{ V}$. As cargas Q_{oxi} e Q_{red} foram obtidas pelo cronoamperograma (Figura 67). Para montagem do dispositivo, foram escolhidos os filmes PSNS-CM-co-EDOT e PEDOT que apresentaram cargas Q_{oxi} e Q_{red} com maiores proximidades, $Q_{\text{oxi}} = 2,23 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{\text{red}} = 3,00 \text{ mC cm}^{-2}$ para o copolímero e $Q_{\text{oxi}} = 2,23 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{\text{red}} = 3,00 \text{ mC cm}^{-2}$ para o PEDOT.

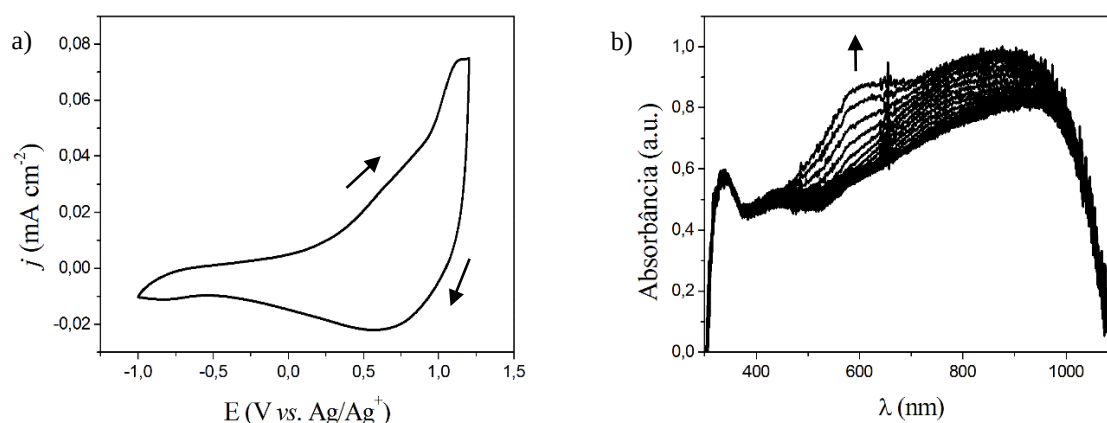
Figura 67 - Cronoamperogramas dos filmes (a) PSNS-CM-co-EDOT e (b) PEDOT utilizados no cálculo das cargas Q_{oxi} e Q_{red} .



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

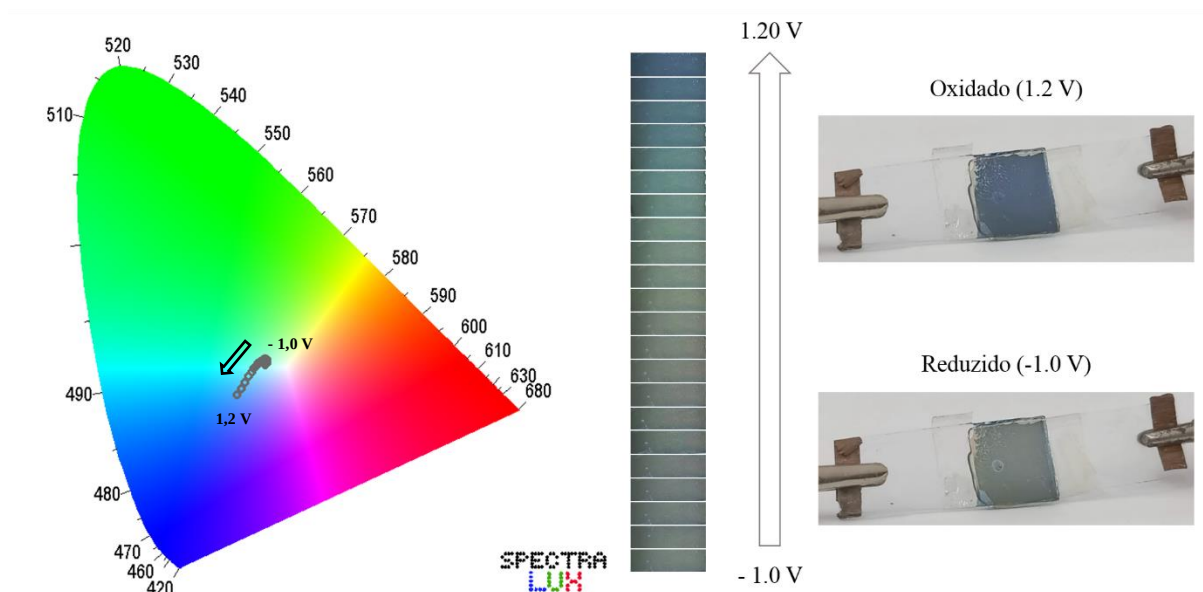
Após a montagem do dispositivo, foi realizado o estudo de caracterização do dispositivo pela técnica de voltametria cíclica com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Como não era possível montar o sistema com o eletrodo de referência entre os eletrodos do dispositivo (copolímero e PEDOT), utilizou-se o próprio eletrodo modificado com PEDOT como pseudo-referência. A faixa de potencial em que o dispositivo apresentou melhor resposta electrocrômica foi $-1,0 \text{ V} < E < 1,2 \text{ V}$ (Figura 68).

Figura 68 - Caracterização espectroeletroquímica do dispositivo PSNS-CM-co-EDOT vs. PEDOT mostrando os (b) espectros de absorção durante a (a) variação de potencial $-1,0 \text{ V} \leq E \leq 1,2 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 69 - a) Diagrama de cor CIE 1931 e b) variação de cor do dispositivo eletrocromico PSNS-CM-co-EDOT vs. PEDOT durante a variação de potencial $-1,0 \text{ V} \leq E \leq 1,2 \text{ V}$.



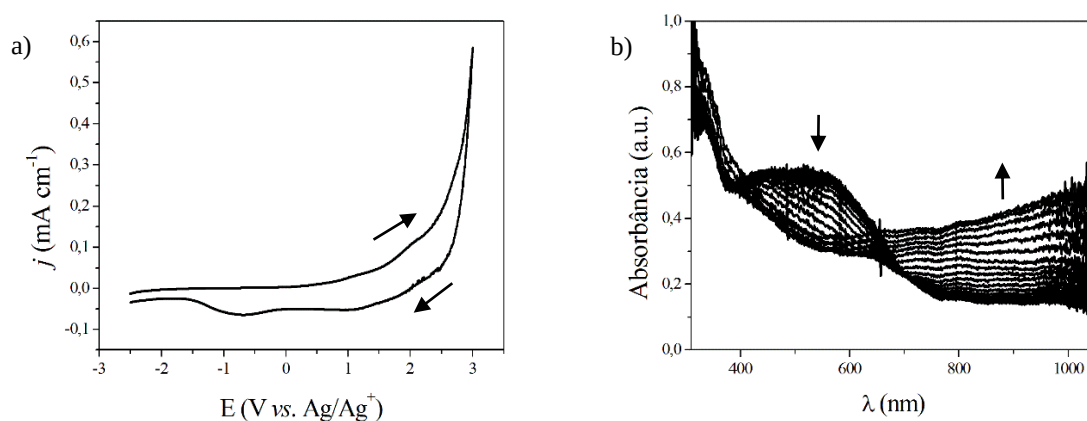
Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Durante a variação de potencial, também foram registrados os espectros de absorvância do dispositivo que apresentou maior variação de absorvância/transmitância em 609 nm. O dispositivo variou sua coloração entre verde em seu estado reduzido ($-1,0 \text{ V}$) e azul claro a azul escuro em seus estados mais oxidados ($1,5 \text{ V}$). A figura 69 mostra o diagrama CIE com a trajetória de cor percorrida quando o dispositivo é submetido a variação de potencial $-1,0 \text{ V} < E < 1,2 \text{ V}$.

No DEC 2, foi utilizado o filme PSNS-CM-co-EDOT com $Q_{\text{oxi}} = 2,73 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{\text{red}} = 3,20 \text{ mC cm}^{-2}$. Como o outro eletrodo do dispositivo era livre de polímero, não era preciso realizar análise de proximidade de carga. Realizou-se o estudo de caracterização do dispositivo pela técnica de voltametria cíclica com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Como não era possível montar o sistema com o eletrodo de referência entre os eletrodos do dispositivo, utilizou-se o próprio eletrodo livre de filme como pseudo-referência. A faixa de potencial em que o dispositivo apresentou melhor resposta eletrocromica foi $-2,5 \text{ V} \leq E \leq 3,0 \text{ V}$ (Figura 70). Durante a variação de potencial, também foram registrados os espectros de absorvância do dispositivo que apresentou maior variação de absorvância em 550 nm. O dispositivo variou sua cor entre púrpura em seu estado reduzido ($-2,5 \text{ V}$), amarelo mostarda e verde em seus estados mais oxidados ($3,0 \text{ V}$). A

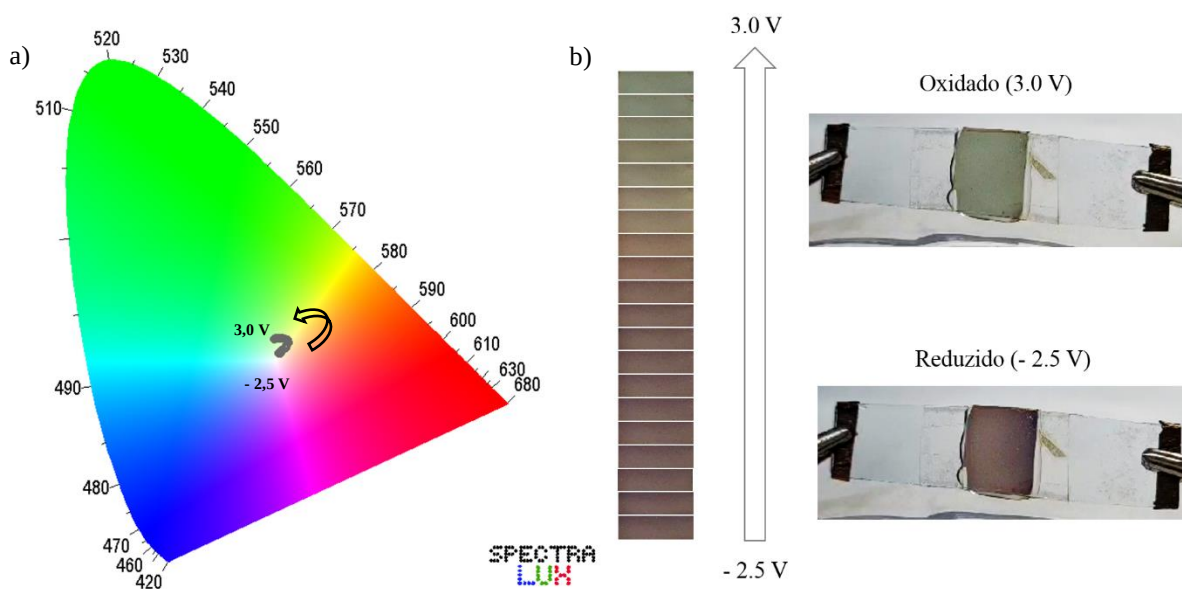
figura 71 mostra o diagrama CIE com a trajetória de cor percorrida quando o dispositivo é submetido a variação de potencial $-2,5 \text{ V} < E < 3,0 \text{ V}$.

Figura 70 - Caracterização espectroeletróquímica do dispositivo PSNS-CM-co-EDOT mostrando os (b) espectros de absorção durante a (a) variação de potencial $-2,5 \text{ V} \leq E \leq 3,0 \text{ V}$ utilizando velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Figura 71 - a) Diagrama de cor CIE 1931 e b) variação de cor do dispositivo eletrocromico PSNS-CM-co-EDOT durante a variação de potencial $-2,5 \text{ V} \leq E \leq 3,0 \text{ V}$.



Fonte: Autor deste trabalho, 2024.

Com os dados obtidos, foi possível construir, sob condições ambientais, dois dispositivos eletrocromicos (DEC 1 e DEC 2) com diferentes variações de cores. Outros parâmetros ainda precisam ser estudados e otimizados para se chegar a um dispositivo adequado a aplicações comerciais.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente trabalho, foram sintetizados três novos monômeros híbridos derivados de 2,5-di(2-tienil)pirrol (SNS) e Pirrol (SNS-CM, PY-RES e PY-CHA) com rendimentos globais de 30%, 26,25% e 74,62%. Por meio de polimerização eletroquímica, foram obtidos novos polímeros conjugados: PPSNS-CM e PPY-RES. Não foi possível obter o filme PPY-CHA. Além disso, visando melhorar as propriedades desses polímeros, foi realizado a copolimerização eletroquímica utilizando monômero mais EDOT. Enquanto o filme PSNS-CM mostrou mudança reversível de cor amarelo no estado reduzido para azul-cinza no estado oxidado, o seu copolímero PSNS-CM-co-EDOT apresentou maior variação de cor (púrpura, vermelho, laranja, amarelo, verde e azul).

O filme PPY-RES não foi formado, enquanto seu copolímero PPY-RES-co-EDOT apresentou coloração amarelo mostarda no estado reduzido e laranja em estados mais oxidados. Apesar da não formação do filme PPY-CHA, o seu copolímero apresentou mudança reversível de cor entre seus estados reduzidos e oxidados (púrpura, vermelho, laranja, amarelo, verde e azul). Além disso, observou-se que o copolímero PSNS-CM-co-EDOT na proporção 1:5 apresentou alta estabilidade mesmos após 500 ciclos de dopagem/desdopagem, quando comparado a seu homopolímero. O copolímero também apresentou alta variação de transmitância ($\Delta T\%$) (6% - 40%), alta eficiência eletrocromica (η) ($45,25 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ - $600,0 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$), boa eficiência coulombica (EC) (76% - 98%) e tempo de resposta (τ) entre 2 e 3 segundos, o que sugere que esses filmes podem ser melhor estudados para aplicações em dispositivos eletrocromicos ou sistemas que modulam a temperatura em ambientes fechados (janelas inteligentes), devido à grande absorção de radiação na região do infravermelho próximo.

Devido as promissoras propriedades eletrocromicas, utilizou-se o copolímero PSNS-CM-co-EDOT na proporção 1:5 para montagem de dois dispositivos eletrocromicos: o primeiro (DEC1) usando o copolímero como eletrodo eletrocromico e o PEDOT como eletrodo secundário, e o segundo (DEC2) usando o copolímero como eletrodo eletrocromico e o ITO como eletrodo secundário. O DEC1 apresentou mudança reversível de cor entre verde e azul enquanto o DEC2 entre púrpura, amarelo e verde.

Como perspectivas, realizaremos o estudo de estabilidade dos dispositivos frente aos ciclos redox, além da otimização dos estudos eletrocromicos.

REFERÊNCIAS

- AK, M.; AK, M. S.; TOPPARE, L. Electrochemical properties of a new star-shaped pyrrole monomer and its electrochromic applications. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, n. 15, p. 1351–1358, 2006.
- ALMEIDA, A. K. A. et al. Synthesis and spectroscopic characterization of a fluorescent pyrrole derivative containing electron acceptor and donor groups. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 128, p. 812–818, 2014a.
- ALMEIDA, A. K. A. et al. Conjugated and fluorescent polymer based on dansyl-substituted pyrrole prepared by electrochemical polymerization in acetonitrile containing boron trifluoride diethyl etherate. **Electrochimica Acta**, v. 122, p. 50–56, 2014b.
- ALMEIDA, A. K. A. **Síntese e caracterização espectroeletroquímica de derivados eletrocrômicos e fluorescentes de polipirrol e politiofeno**. 2016. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- ALMEIDA, A. K. A. et al. A magenta polypyrrole derivatised with Methyl Red azo dye: synthesis and spectroelectrochemical characterisation. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 239–249, 2017.
- ALMEIDA, A. K. A. DE et al. Synthesis and characterization of a dansyl-based fluorescent conjugated polymer. **Synthetic Metals**, v. 171, p. 45–50, 2013.
- ALVES, M. D. P. A. D. S. **Síntese e caracterização de blendas de PVC/politiofeno**. 2015. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco.
- ALVES, M. R. DE A. et al. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2165–2175, 2010.
- ANANTHA-IYENGAR, G. et al. Functionalized conjugated polymers for sensing and molecular imprinting applications. **Progress in Polymer Science**, v. 88, p. 1–129, 2019.
- ANDRADE, J. R. DE. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos**. 2015. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- AY, M. et. al. **Use of synthesized compounds as an inhibitor of ef2-kinase enzyme**. Depositante: Cankaya Patent Marka ve Danismanlik Limited Sirketi. WO 2021/167554 Al. Depósito: 16/03/2020. Concessão 26/08/2021.
- BANKS, C.; MORTIMER, R.; MCINTOSH, S. **Electrochemistry Volume 13**. SPR-Electrochemistry, 2015.

BATHULA, C. et al. Facile synthesis of an indacenodithiophene-based conjugated polymer for acid vapor sensing. **Dyes and Pigments**, v. 184, n. September 2020, p. 108847, 2021.

BEVERINA, L.; PAGANI, G. A.; SASSI, M. Multichromophoric electrochromic polymers: Colour tuning of conjugated polymers through the side chain functionalization approach. **Chemical Communications**, v. 50, n. 41, p. 5413–5430, 2014a.

BEZGIN, B.; CIHANER, A.; ÖNAL, A. M. Electrochemical polymerization of 9-fluorenicarboxylic acid and its electrochromic device application. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 21, p. 7329–7334, 1 set. 2008.

BEZGIN, B.; GÜL, E.; ERGUN, C. A classified and comparative review of Poly electrochromic applications. **European Polymer Journal**, v. 175, n. April, p. 111363, 2022a.

BEZGIN CARBAS, B. **Fluorene based electrochromic conjugated polymers: A review**. PolymerElsevier Ltd, , 21 jul. 2022.

BEZGIN CARBAS, B. et al. Electrochromic properties of a polydithienylpyrrole derivative with N-phenyl pyrrole subunit. **Materials Chemistry and Physics**, v. 293, n. October 2022, p. 126916, 2023.

BINGOL, B. E.; TEKIN, B.; CARBAS, B. B. An investigation on electrochromic properties of new copolymers based on dithienylpyrrole and propylenedioxythiophene. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 806, n. September, p. 107–115, 2017.

BLATTNER, P. The international commission on illumination (Cie) and aspects of measurement uncertainty in photometry. **Digest of Technical Papers - SID International Symposium**, v. 52, n. 1, p. 698–701, 2021.

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons , Bipolarons , and Solitons in Conducting Polymers. **Acc. Chem. Res**, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.

CAGNIANT, P. et al. Alkylthiophenes and their Reactions. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, S. Gronowitz (Ed.), v. 44, 1986.

CAI, S. et al. Electrochromic polymers electrochemically polymerized from 2, 5–dithienylpyrrole (DTP) with different triarylamine units: Synthesis, characterization and optoelectrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 228, p. 332–342, 2017.

CAMURLU, P. Polypyrrole derivatives for electrochromic applications. **RSC Advances**, v. 4, n. 99, p. 55832–55845, 2014.

CAMURLU, P.; EREN, E.; GÜLTEKIN, C. A Solution-processible, n-dopable polypyrrole derivative. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 23, p. 4847–4853, 1 dez. 2012.

CAMURLU, P.; GÜLTEKIN, C. Utilization of novel bithiazole based conducting polymers in electrochromic applications. **Smart Materials and Structures**, v. 21, n. 2, 2012.

CANSU ERGUN, E. G.; BEZGIN CARBAS, B. **Electrochromic copolymers of 2,5-dithienyl-N-substituted-pyrrole (SNS) derivatives with EDOT: Properties and electrochromic device applications.** *Materials Today Communications* Elsevier Ltd, , 1 ago. 2022.

CHEN, X. et al. **Advanced Electrochromic Energy Storage Devices Based on Conductive Polymers.** *Advanced Materials Technologies* John Wiley and Sons Inc, , 2024.

CHUA, M. H. et al. Diversity of electron acceptor groups in donor–acceptor type electrochromic conjugated polymers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 197, n. January, p. 32–75, 2019.

CHUNG, T. C. et al. Charge storage in doped poly(thiophene): Optical and electrochemical studies. *Physical Review B*, v. 30, n. 2, p. 702–710, 1984.

CIHANER, A.; ALGI, F. Electrochemical and optical properties of new soluble dithienylpyrroles based on azo dyes. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 6, p. 1702–1709, 2009.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. *Organic Chemistry*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford; 2012.

ÇOBAN, F.; AYRANCI, R.; AK, M. Naphthalimide clicked polycarbazoles: Synthesis, characterization, and investigation of their optical, electrochemical and spectroelectrochemical properties. *Synthetic Metals*, v. 285, 1 abr. 2022.

COELHO, E. C. S. et al. Electrochemical and optical properties of new electrochromic and fluorescent nitrobenzoyl polypyrrole derivatives. *Electrochimica Acta*, v. 121, p. 441–449, 2014.

COLEONE, A. P.; LASCANE, L. G.; BATAGIN-NETO, A. Polypyrrole derivatives for optoelectronic applications: A DFT study on the influence of side groups. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, n. 32, p. 17729–17739, 2019.

CRISP, G. T.; MILLAN, M. J. - Conjugate Addition of Amino Acid Side Chains to Dyes Containing Alkynone, Alkynoic Ester and Alkynoic Amide Linker Arms - *Tetrahedron*, v. 54, p. 649-666, 1998.

DELLA PINA, C.; FALLETTA, E.; ROSSI, M. Conductive materials by metal catalyzed polymerization. *Catalysis Today*, v. 160, n. 1, p. 11–27, 2011.

DE LYRA, A. C. F. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MONÔMEROS DERIVADOS DE PIRROL VISANDO À APLICAÇÃO EM QUÍMICA FORENSE PARA A REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES.** 2022. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

DESHMUKH, K. et al. **Biopolymer Composites with High Dielectric Performance: Interface Engineering**. [s.l.] Elsevier Inc. p. 27 - 128, 2017.

DOS SANTOS, M. B., et. al. (2019). Antiproliferative activity and p53 upregulation effects of chalcones on human breast cancer cells. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, v. 34 (1), p. 1093 - 1099, 2019.

ELSENBAUMER, R. L.; JEN, K. Y.; OBOODI, R. Processible and environmentally stable conducting polymers. *Synthetic Metals*, v. 15, n. 2–3, p. 169–174, 1986.

FENG, Z. et al. Electrosynthesis and electrochemical capacitive behavior of a new nitrogen PEDOT analogue-based polymer electrode. *New Journal of Chemistry*, v. 40, n. 3, p. 2304–2314, 2016.

FERREIRA, J. M. G. O. **ESTUDO DA REAÇÃO DE KNOEVENAGEL EM CONDIÇÕES ECO-AMIGÁVEIS VISANDO AS SÍNTESES DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS α,β -INSATURADOS E CUMARINAS**. 2021. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

FRANCO, D. P. et al. The importance of cumarins for medicinal chemistry and the development of bioactive compounds in the last years. *Quimica Nova*, v. 44, n. 2, p. 180–197, 2021.

GAZOTTI, W. A. et al. **Optical devices based on conductive polymers**. [s.l.: s.n.]. v. 10
GENIES, E. M.; BIDAN, G.; DIAZ, A. F. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 149, n. 1–2, p. 101–113, jul. 1983.

GICEVICIUS, M. et al. Experimental and Theoretical Investigations of an Electrochromic Azobenzene and 3,4-Ethylenedioxythiophene-based Electrochemically Formed Polymeric Semiconductor. *ChemPhysChem*, v. 19, n. 20, p. 2735–2740, 2018.

GONÇALVES, R. et al. Mapping the electronic structure of polypyrrole with image-based electrochemical scanning tunneling spectroscopy. *Electrochemical Science Advances*, v. 2, n. 2, 1 abr. 2022.

GOURLAY, B. S. et al. A new and high yielding synthesis of unstable pyrroles via a modified Clauson-Kaas reaction. *Tetrahedron Letters*, v. 47, n. 5, p. 799–801, 2006a.

GULLAPELLI, K.; BRAHMESHWARI, G.; RAVICHANDER, M. A FACILE SYNTHESIS OF 1-ARYL PYRROLES BY CLAUSON-KAAS REACTION USING OXONE AS A CATALYST UNDER MICROWAVE IRRADIATION. *Chemical Society of Ethiopia*, v. 33, n. 1, p. 143–148, 2019.

GUMUSAY, O. et al. Purpald containing poly(2,5-dithienylpyrrole)-based multifunctional conducting polymer: synthesis, characterization, and electrochromic properties. *Ionics*, v. 26, n. 7, p. 3501–3511, 2020.

GUO, X.; BAUMGARTEN, M.; MÜLLEN, K. Designing π -conjugated polymers for organic electronics. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 1832–1908, 2013.

GUO, Y. et al. Efficient synthesis of primary and secondary amides via reacting esters with alkali metal amidoboranes. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2021.

HAN, M. G. and FOULGER, S. H. Crystalline Colloidal Arrays Composed of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Coated Polystyrene Particles with a Stop Band in the Visible Regime. **Adv. Mater.**, vol. 16, p. 231-234, 2004.

HOLZE, R. Overoxidation of Intrinsically Conducting Polymers. **Polymers**, v. 14, n. 8, 2022.

HU, B. et al. Electrochemical and Electrochromic Properties of Polymers Based on 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and Different Phenothiazine Units. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 2, p. H1–H11, 2019.

HUANG, Xiao. **Conducting Redox Polymers for Electrode Materials: Synthetic Strategies and Electrochemical Properties**. 2017. Tese de Doutorado. Acta Universitatis Upsaliensis.

JADOUN, S. et al. **Tailoring of conducting polymers via copolymerization – A review**. **European Polymer Journal** Elsevier Ltd, , 15 jul. 2021.

JAROSZ, T.; LEDWON, P. **Electrochemically produced copolymers of pyrrole and its derivatives: A plentitude of material properties using “simple” heterocyclic co-monomers**. **Materials** MDPI AG, , 2 jan. 2021.

JAYASUNDARA, W. J. M. J. S. R.; SCHRECKENBACH, G. Theoretical Study of p-and n-Doping of Polythiophene-and Polypyrrole-Based Conjugated Polymers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 32, p. 17528–17537, 13 ago. 2020.

JIN, H. et al. Electrochromic properties of novel chalcones containing triphenylamine moiety. **Dyes and Pigments**, v. 106, p. 154–160, 2014.

JUST, P. E.; CHANE-CHING, K. I.; LACAZE, P. C. Synthesis of 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole N-linked with conjugated bridges. **Tetrahedron**, v. 58, n. 18, p. 3467–3472, 2002.

KALAY, H. et al. Synthesis, electrochromic characterization and solar cell application of thiophene bearing alternating copolymers with azobenzene and coumarin subunits. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 8, p. 589–599, 2 ago. 2020.

KALÇIK, A.; KIVRAK, A.; BEZGİN ÇARBAŞ, B. Synthesis and characterization of an electrochromic copolymer based on 9, 10-di (furan-2-yl)anthracene and 3,4-ethylenedioxythiophene. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 46, n. 4, p. 1110–1119, 2022.

KAUSAR, A. Review on Structure , Properties and Appliace of Essential Conjugated Polymers. **American Journal of Polymer Science & Engineering**, v. 4, n. 1, p. 91–102, 2016.

KHAGHANINEJAD, S.; HERAVI, M. M. **ChemInform Abstract: Paal-Knorr Reaction in the Synthesis of Heterocyclic Compounds.** [s.l.] Elsevier, 2014. v. 45

KIM, J. et al. Electrochromic Conjugated Polymers for Multifunctional Smart Windows with Integrative Functionalities. **Advanced Materials Technologies**, v. 5, n. 6, p. 1–22, 2020.

KOYUNCU, S.; KOYUNCU, F. B. A new ITO-compatible side chain-functionalized multielectrochromic polymer for use in adaptive camouflage-like electrochromic devices. **Reactive and Functional Polymers**, v. 131, n. June, p. 174–180, 2018.

KURTI, L.; CZAKÓ, B. **Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis.** 1st Edition - March 4, 2005.

KUWABATA, S.; ITO, S.; YONEYAMA, H. Copolymerization of Pyrrole and Thiophene by Electrochemical Oxidation and Electrochemical Behavior of the Resulting Copolymers. **J. Electrochem. Soc.**, v. 135, p. 1691–1695, 1988.

LACERDA, G. R. B. S. **ESTUDO ELETROQUÍMICO DE FILMES FINOS DE HÍBRIDOS DE POLÍMEROS CONJUGADOS E NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA.** [s.l.: s.n.]. LAKARD, B. Electrochemical biosensors based on conducting polymers: A review. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 10, n. 18, 2020.

LEE, P.-Y.; WU, T.-Y. A Review of Synthesis, Electrochromic Polymerization, and Characterization of 4-Substituted Phenyl Containing Poly(dithienylpyrrole)s. **Journal of Innovative Technology**, v. 4, n. 2, p. 1–12, 2022.

LEWIS, T. W. **A study of the overoxidation of the conducting polymer polypyrrole.** [s.l.] University of Wollongong, 1998.

LIAO, C. Electrochemical polymerization. **Chemistry Bulletin / Huaxue Tongbao**, v. 63, n. 2, p. 37–41, 2000.

LU, S. et al. Recent development in ITO-free flexible polymer solar cells. **Polymers**, v. 10, n. 1, 2018.

MALIK, A. H. et al. **A short review article on conjugated polymers.** **Journal of Polymer Research** Springer Science and Business Media B.V., 1 mar. 2023.

MARQUES, A. C. et al. Non-enzymatic lab-on-paper devices for biosensing applications. **Comprehensive Analytical Chemistry**, 1. ed., v. 89, p. 189-237, 2020.

MARSH, A. V.; HEENEY, M. Conjugated polymers based on selenophene building blocks. **Polymer Journal**, v. 55, n. 4, p. 375–385, 1 abr. 2023.

MDLULI, S. B. et al. **π -Conjugated Polymers and Their Application in Organic and Hybrid Organic-Silicon Solar Cells.** **Polymers** MDPI, , 1 fev. 2022.

MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.

MEI, J.; BAO, Z. Side chain engineering in solution-processable conjugated polymers. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 604–615, 2014.

MING, S. et al. Electrochromic polymer with asymmetric substituents – Inhibit aggregation and modify respond speed. **European Polymer Journal**, v. 163, 15 jan. 2022.

MORTIMER, R. J.; VARLEY, T. S. Quantification of colour stimuli through the calculation of CIE chromaticity coordinates and luminance data for application to in situ colorimetry studies of electrochromic materials. **Displays**, v. 32, n. 1, p. 35–44, 2011.

MU, L. et al. Color reproduction of reflective display based on conjugated electrochromic polymer. **Organic Electronics**, v. 85, 1 out. 2020.

MUNGKALODOM, P. et al. Synthesis of Poly (2,5-dimethoxyaniline) and Electrochromic Properties. **Materials Research**, v. 18, n. 4, p. 669–676, 2015.

MURAKAMI, Y.; YAMAMOTO, T. Synthesis of New Polypyrroles by Oxidative Polymerization of N-(Benzylideneamino)pyrroles and Properties of the Polymers. **Polymer Journal**, v. 31, n. 5, p. 476–478, maio 1999.

NAMSHEER, K.; ROUT, C. S. **Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications**. RSC Advances Royal Society of Chemistry, , 3 fev. 2021.

NETO, J. L. et al. A rainbow multielectrochromic copolymer based on 2,5-di(thienyl)pyrrole derivative bearing a dansyl substituent and 3,4-ethylenedioxythiophene. **Synthetic Metals**, v. 269, n. June, p. 116545, 2020a.

NETO, J. L. et al. Multielectrochromic amide-based poly(2,5-dithienylpyrrole) bearing a fluorene derivative: Synthesis, characterization, and optoelectronic properties. **Electrochimica Acta**, v. 379, p. 138173, 2021.

NIE, S. et al. **Progress in Synthesis of Conductive Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)**. **Frontiers in Chemistry** Frontiers Media S.A., , 24 dez. 2021.

NIU, J. et al. **Infrared electrochromic materials, devices and applications**. **Applied Materials Today** Elsevier Ltd, , 1 set. 2021.

NOGUEIRA, F. A. R. **Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos**. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2010.

OTERO, T. F.; MÁRQUEZ, M.; SUÁREZ, I. J. Polypyrrole: Diffusion coefficients and degradation by overoxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 39, p. 15429–15433, 2004.

PALETI, S. H. K. et al. **Impact of doping on the mechanical properties of conjugated polymers.** *Chemical Society Reviews* Royal Society of Chemistry, , 24 jan. 2024.

PANDULE, S. S. et al. Synthesis, Properties, and Ammonia Gas Sensing Applications of Poly-[1-(4-nitronaphthalen-1-yl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole]. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n. 3, p. 268–275, 2017.

PANKOW, R. M.; THOMPSON, B. C. The development of conjugated polymers as the cornerstone of organic electronics. **Polymer**, v. 207, n. April, p. 122874, 2020.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia.** Tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2010.

PENG, H. et al. Structure and Property of Electronic Polymers. **Polymer Materials for Energy and Electronic Applications**, p. 63–106, 2017.

PRAMANIK, A.; HALDAR, D. Packing-induced solid-state fluorescence and thermochromic behavior of peptidic luminophores. **RSC Advances**, v. 7, n. 1, p. 389–395, 2017.

QUINTANILHA, R. C. et al. Electrochromism: Basis and Application of Nanomaterials in Development of High Performance Electrodes. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 677–688, 2014a.

RAMMOHAN, A. et al. Design, synthesis, docking and biological evaluation of chalcones as promising antidiabetic agents. **Bioorganic Chemistry**, v. 95, 1 jan. 2020.

RENDE, E. et al. Electrochromic properties of multicolored novel polymer synthesized via combination of benzotriazole and N-functionalized 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole units. **Electrochimica Acta**, v. 138, p. 454–463, 2014.

RENFIGE, M. et al. Electrochemical synthesis of donor-acceptor triazine based polymers with halochromic and electrochromic properties. **Electrochimica Acta**, v. 486, 10 maio 2024.

RIBEIRO, A. S. et al. Synthesis of (R)-(–) and (S)-(+)-3-(1-pyrrolyl)propyl- N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate and derivatives. A suitable chiral polymeric phase precursor. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 10, n. 19, p. 3735–3745, set. 1999.

RIMMELE, M.; GLÖCKLHOFER, F.; HEENEY, M. Post-polymerisation approaches for the rapid modification of conjugated polymer properties. **Materials Horizons**, p. 2678–2697, 2022.

SALINAS, G. et al. Electrochemical polymerization, characterization and spectroelectrochemical studies of a N-substituted-2,5-dithienyl-pyrrole bearing an aniline moiety for cross-linking (TPTBA). **Electrochimica Acta**, v. 439, 20 jan. 2023.

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. **Spectra Lux Software. Ponto Quântico Nanodispositivos/RENAMI**, 2003.

SATO, M. AKI; TANAKA, S.; KAERIYAMA, K. Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene). **Synthetic Metals**, v. 14, n. 4, p. 279–288, 1986.

SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. **Low Band Gap Conjugated Semiconducting Polymers. Advanced Materials Technologies** John Wiley and Sons Inc, , 1 abr. 2021.

SCHWEIGER, L. F. et al. Strategies towards functionalised electronically conducting organic copolymers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 107–114, 2000.

SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x . **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 36, n. 16, p. 578, 1977.

SILVA, A. J. C. et al. Copolymerisation as a way to enhance the electrochromic properties of an alkylthiophene oligomer and a pyrrole derivative : copolymer of. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 134, p. 122–132, 2015.

SILVA, A. J. C. DA. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COPOLÍMERO MULTIELETROCRÔMICO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SILVA, A. J. C. DA. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COPOLÍMEROS ELETROCRÔMICOS E FLUORESCENTES DERIVADOS DE PIRROL E OLIGÔMEROS DE TIOFENO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS E DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS (OLEDs)**. 2016. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SILVA, L. P. A. **Síntese e caracterização de novos polímeros conjugados derivados de tiofeno-pirrol-tiofeno (SNS) ligados aos corantes azos alaranjado de metila e vermelho de metila**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SILVA, L. P. A. et al. A yellow to magenta multielectrochromic , pH sensor polymer based on 2 , 5-di (thienyl) pyrrole modified with methyl orange azo dye. **Synthetic Metals**, v. 292, n. September 2022, p. 117241, 2023.

SOGANCI, T. et al. High Contrast Electrochromic Polymer and Copolymer Materials Based on Amide-Substituted Poly(Dithienyl Pyrrole). **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 2, p. H11–H20, 2017.

SOUZA, L. O. **ANÁLISE COMPARATIVA DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO COM ADITIVOS CONDUTORES DE POLIPIRROL E MONTMORILONITA/POLIPIRROL**. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais.) - Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau.

TARKUC, S. et al. A soluble conducting polymer: 1-Phenyl-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and its electrochromic application. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 25, p. 5412–5419, 2006.

TARKUC, S. et al. Electrochromic properties of “Trimeric” thiophene-pyrrole-thiophene derivative grown from electrodeposited 6-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl) hexan-1-amine and its copolymer. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 45, n. 2, p. 164–171, 2008.

TIAN, L. et al. **Resorufin-based responsive probes for fluorescence and colorimetric analysis**. **Journal of Materials Chemistry B** Royal Society of Chemistry, , 7 jan. 2021.

VARIS, S. et al. A novel multielectrochromic copolymer based on 1-(4-nitrophenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and EDOT. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 603, n. 1, p. 8–14, 2007.

VOLLHARDT, K.P.C; SCHORE, E.N. Organic Chemistry; Structure and Functions. 5th Edition, Freeman and Company, New York, 2007.

WANG, W.; CHANG, J.; WU, T. 4- (Furan-2-yl) phenyl-containing polydithienylpyrroles as promising electrodes for high contrast and coloration efficiency electrochromic devices. **Organic Electronics**, v. 74, n. March, p. 23–32, 2019.

WANG, Z. **Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

WARE, C. Color. Em: **Information Visualization**. [s.l.] Elsevier, 2021a. p. 95–141.

YİĞİT, D. et al. Novel poly(2,5-dithienylpyrrole) (PSNS) derivatives functionalized with azobenzene, coumarin and fluorescein chromophore units: spectroelectrochemical properties and electrochromic device applications. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 3371–3379, 2015.

YILIT, D. et al. Synthesis and spectroelectrochemical characterization of multi-colored novel poly(3,6-dithienylcarbazole) derivatives containing azobenzene and coumarin chromophore units. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 140–152, 1 abr. 2016.

YUE, H. et al. Synthesis of the novel thienoisindigo-based donor-acceptor type conjugated polymers and the stable switching performance of purple-to-transparent as the electrochromic materials. **Organic Electronics**, v. 95, n. May, p. 106183, 2021.

YURKANIS, Bruce. Paula. **Organic Chemistry, fifth edition**. Prentice Hall, New Jersey, 2007.

ZHAO, M. et al. Electrochemical polymerization: an emerging approach for fabricating high-quality luminescent films and super-resolution OLEDs. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 16, p. 5310–5320, 2020.

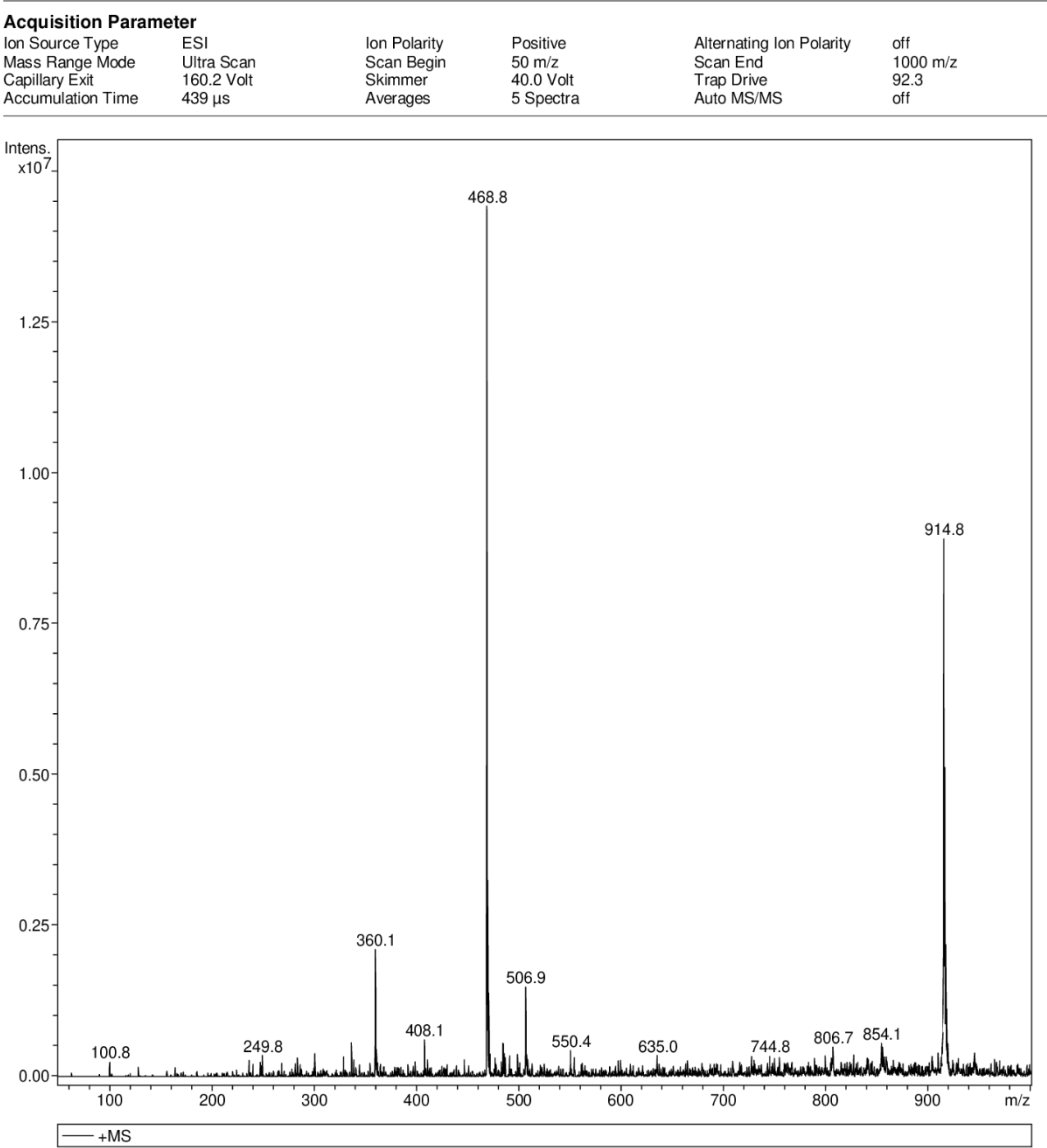
ZHAO, Y. et al. Smart windows built with a conductive polymer with net zero energy consumption. **Cell Reports Physical Science**, v. 3, n. 10, 19 out. 2022.

ZHUANG, B. et al. Dynamic multicolour tuning in π -conjugated polymers towards flexible electrochromic displays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 676, p. 670 - 679, 2024.

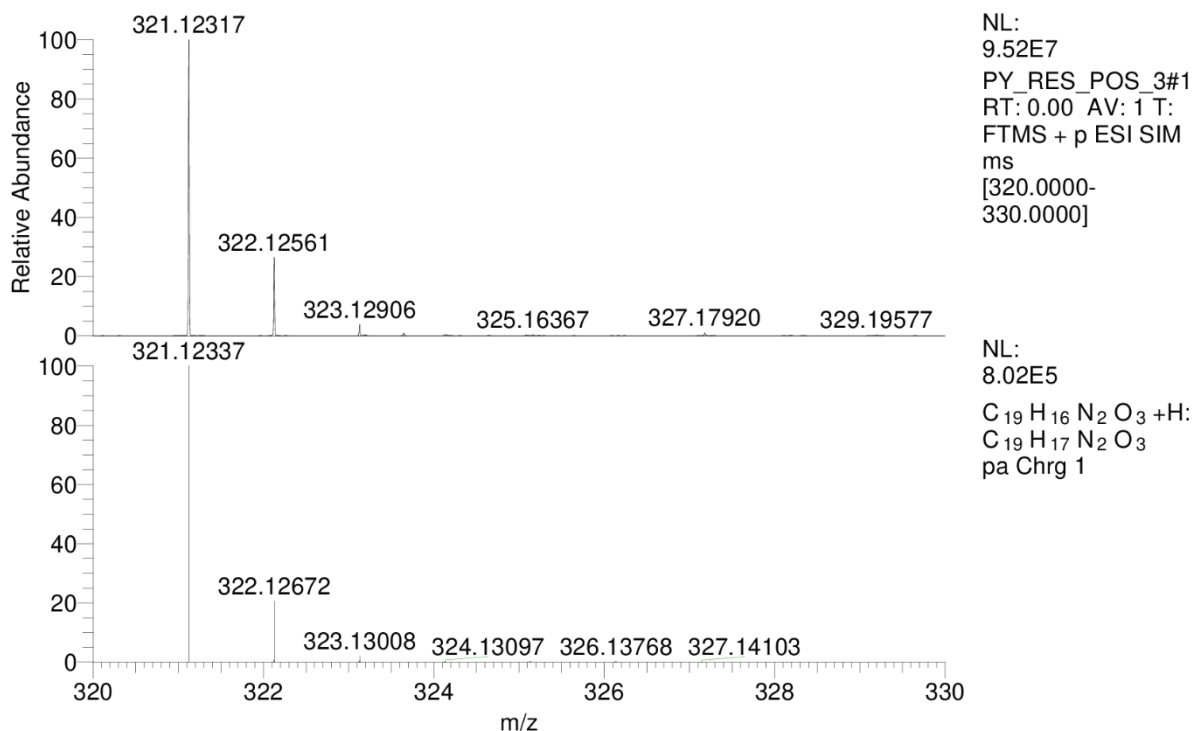
ZUPPOLINI, S.; GUARINO, V.; BORRIELLO, A. **Advanced organic electroactive nanomaterials for biomedical use**. Elsevier Inc., p. 141 - 165, 2020.

Apêndice A - Espectro de massas

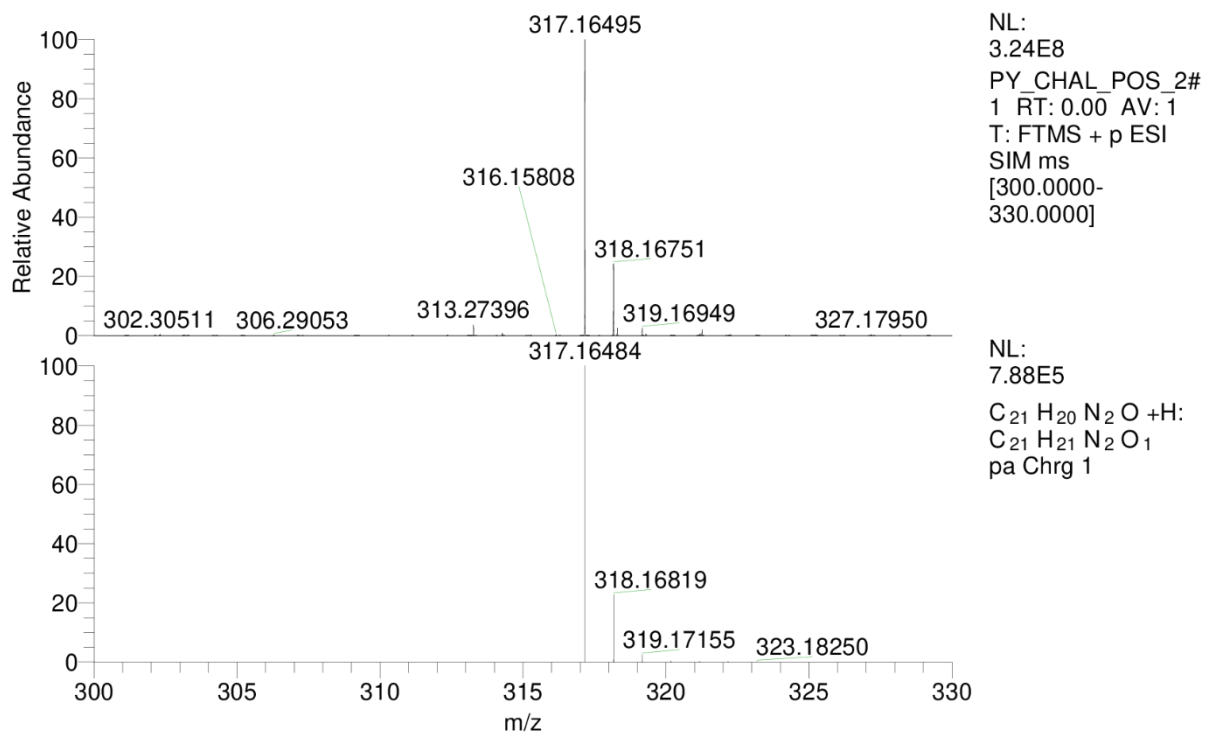
Figura A1 - Espectro de Massas do monômero SNS-CM.



Fonte: Autor do trabalho, 2024.

Figura A2 - Espectro de Massas do monômero PY-RES

Fonte: Autor do trabalho, 2024.

Figura A3 - Espectro de Massas do monômero PY-CHA obtido por ESI-LCMS.

Fonte: Autor do trabalho, 2024.