



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



MARIANA SANTOS DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DE BIPIRROL E
PIRROL ANCORADO AO MARCADOR FLUORESCENTE DANSILA**

Maceió, AL

2021

MARIANA SANTOS DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DE BIPIRROL E
PIRROL ANCORADO AO MARCADOR FLUORESCENTE DANSILA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Dimas José da Paz Lima

Coorientadora: Ms. Ledja Brittes de Oliveira Davi

Maceió, AL

2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Lívia Silva dos Santos – CRB-4 – 1670

S586s Silva, Mariana Santos da.

Síntese, caracterização e polimerização química de biperol e pirrol ancorado ao mercador fluorescente dansila / Mariana Santos da Silva. – 2021.
66 f.:il.

Orientador: Dimas José da Paz Lima.

Coorientadora: Ledja Brittes de Oliveira Davi.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica e Industrial)
– Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia.
Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 61-66

1. Marcadores fluorescente. 2. Polimerização química. 3. Monômero. 4. Polipirrol.
5. Polímeros conjugados. I. Título.

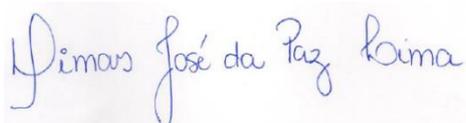
CDU: 678.7

FOLHA DE APROVAÇÃO

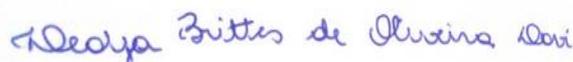
MARIANA SANTOS DA SILVA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DE BIPIRROL E PIRROL ANCORADO AO MARCADOR FLUORESCENTE DANSILA

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Instituto de Química e
Biotecnologia da Universidade federal de
Alagoas e aprovado no dia 27/09/2021.

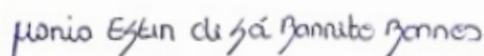


Prof. Dr. Dimas José da Paz Lima, IQB/UFAL (Orientador)

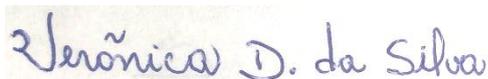


Mestre Ledja Brittes de Oliveira Davi, IQB/UFAL (Coorientadora)

Banca Examinadora:



Prof^a. Dr^a. Maria Ester de Sá Barreto Barros, IQB/UFAL



Dr^a Verônica Diniz da Silva, IQB/UFAL



Mestre Luís Paulo Alves da Silva, IQB/UFAL

Dedico este trabalho aos meus pais Quitéria Maria e Elias Firmino, por todo amor, compreensão e apoio, sem eles esse sonho não seria possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que sempre me fortaleceu, por ter colocado pessoas de luz em minha vida e por todas as bênçãos alcançadas.

À minha família, que é minha base e força para continuar sonhando, em especial aos meus pais Quitéria e Elias por todo o amor, dedicação e apoio durante esses anos, sem eles não teria chegado tão longe. Tudo que tenho e sou devo totalmente a eles, amo vocês!

Às minhas irmãs Valquíria e Vitória, obrigado por todo amor, cuidado e por sempre estarem ao meu lado quando precisei, ao meu irmão Felipe por todo apoio e ajuda quando necessário, amo vocês!

Aos meus amigos de graduação, por terem sido os melhores amigos em todos os momentos vividos e compartilhados dentro e fora da UFAL. Obrigado por tornar tudo mais leve e feliz, com toda certeza vocês foram minha fortaleza dentro da UFAL. #daufalpravida

À minha amiga e coorientadora Ledja Brittes, obrigado pela amizade, por toda paciência, carinho e ensinamentos. Pelo incentivo e contribuições no desenvolvimento desse trabalho, obrigado por tudo dupla, você é a melhor!

Ao meu querido orientador, professor Dimas, que desde o início da minha graduação sempre foi um exemplo e inspiração à seguir. Obrigado pela oportunidade, por todos os ensinamentos, pela paciência e orientação durante esse período.

À professora Adriana S. Ribeiro por toda colaboração e ensinamentos durante o desenvolvimento do projeto que deu vida à esse trabalho.

Aos meus amigos do laboratório, Luís e Jorge por todo carinho desde a época do C.A, vocês são os caras. Ao trio Ledja, Sara e Ricarte pelos bons momentos vividos dentro e fora do Lab. e aos demais do time LMC. Gratidão por todos os momentos e ajuda, sozinhos não somos nada, vocês foram essenciais!

E à todos aqueles que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desse trabalho e para minha formação.

RESUMO

Os polímeros conjugados são materiais que têm despertado grande atenção por suas excelentes propriedades elétricas e ópticas. Em particular, o polipirrol e seus derivados são considerados materiais promissores para muitas aplicações, além das propriedades eletrocromáticas, possuem boa condutividade elétrica, estabilidade térmica e química. Essas propriedades podem ser moduladas a partir de modificações na estrutura química do monômero, como a inserção de marcadores fluorescentes e a obtenção de sistemas conjugados estendidos. Diante disso, foram sintetizados dois monômeros derivados de pirrol, o monômero *p*-fenilpirroldansila obtido em 98% de rendimento apresentando fluorescência quando submetido à luz UV 365 nm e o monômero *p*-fenilbipirrol obtido com 42,3% de rendimento a partir da reação de Clauson-Kaas. A polimerização química dos monômeros obtidos forneceu dois novos derivados de polipirrol, a formação dos polímeros foi evidenciada pela diminuição das bandas referentes às ligações C-H do anel pirrol no espectro de infravermelho. Os compostos obtidos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e FTIR.

Palavras-chaves: Síntese, polímeros, monômero, pirrol, polimerização.

ABSTRACT

Conjugated polymers are materials that have been attracting great attention due to their excellent electrical and optical properties. In particular, polypyrrole and its derivatives are considered promising materials for many applications, in addition to their electrochromic properties, they have good electrical conductivity, thermal and chemical stability. These properties can be modulated from modifications in the chemical structure of the monomer, such as the insertion of fluorescent labels and the obtaining of extended conjugated systems. Therefore, two pyrrole-derived monomers were synthesized, the p-phenylpyrroldansyl monomer obtained in 98% yield showing fluorescence when subjected to UV light and the p-phenylbipyrrole monomer obtained with 42.3% yield from the Clauson-reaction. Kaas. The chemical polymerization of the obtained monomers provided two new polypyrrole derivatives, the formation of the polymers was evidenced by the reduction of the bands referring to the C-H bonds of the pyrrole ring in the infrared spectrum. The compounds obtained were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR and FTIR spectroscopic techniques.

Keywords: Synthesis, polymers, monomer, pyrrole, polymerization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1:	Bandas energéticas para materiais isolantes, semicondutores.....	18
Figura 2:	Estrutura química dos polímeros conjugados mais estudados.	19
Figura 3:	Mecanismo de eletropolimerização proposto para o polipirrol.....	23
Figura 4:	Eletrocromismo em polipirrol.	24
Figura 5:	Estruturas de dipirróis ligados por diferentes espaçadores	25
Figura 7:	a) Rota sintética para obtenção do monômero SNSD e b) imagens do filme polimérico depositado em ITO.....	28
Figura 8:	Imagens de impressões digitais reveladas por eletrografia.....	29
Figura 9:	Comportamento do <i>p</i> -fenilpirroldansila a) em CHCl ₃ (luz ambiente) b) em CHCl ₃ sob luz UV e c) sólido exposto à luz UV.....	39
Figura 10:	Estrutura do derivado de dansila e possíveis rotações.	39
Figura 11:	Espectro de RMN ¹ H do PPyAn.	43
Figura 12:	Espectro de RMN ¹³ C do PPyAn.	45
Figura 13:	Espectro de RMN ¹ H do <i>p</i> -fenilpirroldansila.	47
Figura 14:	Espectro de RMN ¹³ C do <i>p</i> -fenilpirroldansila.....	49
Figura 15:	Espectro de RMN ¹ H do <i>p</i> -fenilbipirrol.	51
Figura 16:	Espectro de RMN ¹³ C do <i>p</i> -fenilbipirrol.	53
Figura 17:	Espectros de FTIR do monômero PyDns e do polímero PPyDns.....	56
Figura 18:	Espectros de FTIR do monômero BPy e do polímero PBPY.	59

LISTA DE ESQUEMAS

Esquemas 1:	Reação de Clauson-Kaas	25
Esquemas 2:	Rota de síntese para obtenção de polipirrol	26
Esquemas 3:	Rota de Síntese para obtenção do <i>o</i> -PDDS.	28
Esquemas 4:	Rota sintética para obtenção do monômero TEDG.	29
Esquemas 5:	Análise retrossintética do monômero PPyDns.	36
Esquemas 6:	Esquema reacional para obtenção do PPyAn.	36
Esquemas 7:	Mecanismo de reação do 4-(1H-pirrol-1-il)anilina.	37
Esquemas 8:	Esquema reacional para obtenção do PyDns.	38
Esquemas 9:	Mecanismo da reação de dansilação do composto PyDns.	38
Esquemas 10:	Análise retrossintética do monômero BPy.	40
Esquemas 11:	Esquema reacional para obtenção do monômero BPy.	40
Esquemas 12:	Esquema reacional para obtenção do PPyDns.	41
Esquemas 13:	Esquema reacional para obtenção do PBPpy.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados do espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do PPyAn.....	42
Tabela 2: Dados do espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do PPyAn.....	44
Tabela 3: Dados do espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do PyDns.	46
Tabela 4: Dados do espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do PyDns.	48
Tabela 5: Dados do espectro de RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) do BPy.	50
Tabela 6: Dados do espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do BPy.	52
Tabela 7: Bandas de absorção do espectro de FTIR do PyDns e PPyDns.	55
Tabela 8: Bandas de absorção do espectro de FTIR do BPy e PBPpy.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reflectância total atenuada
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
BPY	1,4-di(1H-pirrol-1-il)benzeno
cm	Unidade em Centímetro
CDCl ₃	Clorofórmio Deuterado
DTHF	2,5-dimetoxitetrahydrofurano
E_g	Gap de energia
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
g	gramas
Hz	Hertz
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
J	Constante de acoplamento
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
MHz	Megahertz
mmol	milimol
mL	mililitros
nm	Nanômetro
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânica
ppm	Unidade em partes por milhão
PPy	Polipirrol
PPyAn	4-(1H-pirrol-1-il)anilina
PyDns	<i>p</i> -fenilpirroldansila
PBPy	Poli(1,4-di(1H-pirrol-1-il)benzeno)
PPyDns	Poli(<i>p</i> -fenilpirroldansila)
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono treze
TMS	Tetrametil-silano
UV	Ultra Violeta
δ	Deslocamento químico
ν_s	Banda de Estiramento simétrico

ν_{as} Banda de estiramento assimétrico
 δ Banda de deformação angular

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	16
2.1	Gerais	16
2.2	Específicos	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Polímeros Conjugados.....	17
3.2	Métodos de síntese para obtenção de polímeros conjugados.....	19
3.3	Polipirrol.....	21
3.4	Síntese de Polímeros conjugados	24
3.4.1	Síntese de monômeros derivados de polipirrol	25
3.4.2	Inserção de moléculas com propriedades fluorescentes.....	27
4.	METODOLOGIA	30
4.1	Reagentes, Solventes e Condições	30
4.2	Métodos Cromatográficos	30
4.3	Métodos Espectroscópicos	30
4.4	Sínteses	31
4.4.1	Síntese do monômero <i>p</i> -fenilpirroldansila (N-(4-(1H-pirrol-1-il)-5-(dimetilamino)naftaleno-1-sulfonamida - (PyDns).....	31
4.4.2	Síntese do Poli [(N-(4-(1H-pirrol-1-il)-5-(dimetilamino)naftaleno-1-sulfonamida] - (PPyDns)	33
4.4.3	Síntese do monômero <i>p</i> -fenilbipirrol 1,4-di(1H-pirrol-1-il)benzeno – (BPy)	34
4.4.4	Síntese do Poli [1,4-di(1H-pirrol-1-il)benzeno] – (PBPy)	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1	Planejamento sintético para obtenção do monômero <i>p</i> -fenilpirroldansila (PyDns) ...	36
5.1.1	Síntese do 4-(1H-pirrol-1-il)anilina (PPyAn).....	36
5.1.2	Síntese do monômero <i>p</i> -fenilpirroldansila (PyDns)	37
5.2	Planejamento sintético para obtenção do monômero <i>p</i> -fenilbipirrol (BPy).....	40
5.2.1	Síntese do monômero <i>p</i> -fenilbipirrol	40
5.3	Polimerização química dos monômeros obtidos.....	41

5.3.1	Síntese do Poli [(N-(4-(1H-pirrol-1-il)-5-(dimetilamino)naftaleno-1-sulfonamida) - (PPyDns)	41
5.3.2	Síntese do Poli [1,4-di(1H-pirrol-1-il)benzeno] – (PBPy)	41
5.4	Caracterização dos compostos sintetizados.....	42
5.4.1	Caracterização do 4-(1H-pirrol-1-il)anilina (PPyAn)	42
5.4.2	Caracterização do monômero <i>p</i> -fenilpirroldansila (PyDns).....	44
5.4.3	Caracterização do monômero <i>p</i> -fenilbipirrol (BPy).....	48
5.4.4	Caracterização por FTIR do monômero PyDns e do polímero PPyDns.....	54
5.4.5	Caracterização por FTIR do monômero BPy e do polímero PBPy.....	57
6.	CONCLUSÕES	60
	REFERÊNCIAS	61

1. INTRODUÇÃO

A demanda do mercado mundial por novas tecnologias e materiais que combinem baixo custo, alta eficiência e reduzam o impacto ambiental na área de energia está crescendo a cada dia (OLIVEIRA e TORRESI, 2000). Neste cenário, uma ampla classe de materiais opticamente ativos vem despertando grande interesse de pesquisa, esses materiais são chamados de cromógenos e são conhecidos pela sua capacidade de modificar suas propriedades ópticas, em resposta a uma variação nas condições do meio (ANDRADE, 2015). O eletrocromismo, efeito cromógeno, é uma propriedade característica que alguns materiais ou sistemas apresentam em mudar de cor reversivelmente, em resposta a um potencial externo aplicado (QUINTANILHA et al., 2014).

Dentre os materiais eletrocromicos, encontram-se os polímeros conjugados, que são de grande interesse devido a sua grande eficiência de coloração, tempos de resposta rápida, excelente processabilidade, baixo custo e condutividade elétrica (RIBEIRO e MORTIMER, 2015). Esse tipo de material apresenta uma longa vida útil, alto contraste ótico, estados de oxirredução estáveis, excelente reprodutibilidade de troca de cor e flexibilidade, e o mais importante, muitos deles apresentam mais de dois estados de oxirredução e possibilitam múltiplas colorações (LIMA et al., 2018).

Essas características favoráveis podem superar alguns problemas conhecidos nos materiais de cristais líquidos, colocando os dispositivos eletrocromicos em uma posição destacada na produção de painéis de grande ângulo visual e dispositivos optoeletrônicos. Sendo assim, há uma grande motivação, tanto a nível acadêmico como industrial, direcionada à tecnologia de dispositivos eletrocromicos no intuito de aumentar a eficiência do uso e/ou consumo de energia elétrica (OLIVEIRA e TORRESI, 2000).

Uma das aplicações desta tecnologia se encontra nas janelas inteligentes, que podem ser utilizadas em edifícios, carros e aviões. Esses dispositivos possuem um material que tem a capacidade de alterar a sua coloração, por meio de um estímulo elétrico externo. Com isso, a intensidade de luz do sol que é transmitida através dessas janelas pode ser controlada, possibilitando, dessa forma, que os ambientes tenham sua luminosidade e o calor controlados (OLIVEIRA et al., 2015).

A aplicabilidade dos polímeros conjugados como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos requer, além de baixo custo e impactos ambientais reduzidos, o controle preciso

da coloração em termos de tonalidade, saturação, intensidade e brilho. Uma das estratégias mais interessantes para se obter tais propriedades se dá por meio da funcionalização da estrutura do polímero conjugado a partir da modificação estrutural do seu monômero precursor, com a finalidade de adequar, ou mesmo, melhorar as propriedades dos polímeros resultantes (ALMEIDA, 2016).

Atualmente, a síntese de polímeros conjugados a partir de compostos heterocíclicos aromáticos de cinco membros, como pirróis e tiofenos, desperta grande interesse, principalmente quando submetidos a modificações em sua estrutura, como a inserção de compostos fluorescentes, que podem levar à formação de polímeros com possível aplicação no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, ou no desenvolvimento de sondas e biosensores fluorescentes, dependendo da sensibilidade e seletividade do polímero (AYRANCI, et al., 2017, NETO et al., 2020). Também é possível a inserção de corantes azo, o que possibilita modular as propriedades de cor e contraste do polímero conjugado (CIHANER e ALGI, 2009). Além disso, propriedades eletrocromicas melhoradas podem ser alcançadas usando derivados de tiofeno-pirrol-tiofeno triméricos (SNS) (NETO et al., 2021)

Dessa forma, a síntese de polímeros conjugados vem crescendo ao longo dos anos e novos polímeros conjugados estão sendo sintetizados ou modificados, e continuam atraindo a atenção do meio científico devido ao seu amplo potencial em aplicações tecnológicas, como em dispositivos eletrocromicos, diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), supercapacitores e sensores fluorescentes (ATILGAN et al., 2010; RENUGA et al., 2012; ERMIS et al., 2013; DUMUR, 2015).

2. OBJETIVOS

2.1 Gerais

Sintetizar novos monômeros híbridos derivados de pirrol visando à obtenção de novos polímeros conjugados com propriedades eletrocromicas e/ou fluorescentes para aplicação em dispositivos eletroquímicos.

2.2 Específicos

- Sintetizar um novo monômero derivado de pirrol ancorado ao marcador fluorescente dansila;
- Sintetizar um monômero derivado de dipirrol a partir da reação de Clauson-Kaas;
- Realizar polimerização química dos monômeros obtidos;
- Caracterizar os monômeros e polímeros obtidos por meio das técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono treze (RMN ^1H e RMN ^{13}C) e por Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros Conjugados

A descoberta de uma nova classe de materiais, chamada de polímeros condutores, ocorreu em 1977 a partir de observações realizadas durante o processo de preparação do poliacetileno (SHIRAKAWA, et al., 1977). Durante a realização de estudos mais detalhados, os pesquisadores Heeger, MacDiarmid e Shirakawa observaram que após a dopagem do poliacetileno com vapores de iodo, houve o aumento da condutividade do polímero (10^{-8} a 10^3 S.cm⁻¹), sendo a maior condutividade encontrada para os polímeros conhecidos na época (ZOPPI e DE PAOLI, 1993; FAEZ et al., 2000). A relevância da descoberta e o desenvolvimento de polímeros conjugados culminou aos pesquisadores o Prêmio Nobel de Química em 2000. Desde então, o interesse por esses materiais vem crescendo e outros polímeros vêm sendo estudados (CAMURLU, 2014).

Os polímeros conjugados são materiais que apresentam em sua estrutura uma sequência de ligações simples e duplas alternadas, que permitem os elétrons π desemparelhados se deslocarem ao longo da cadeia polimérica. Sendo basicamente, esta estrutura química, o que diferencia os polímeros convencionais dos polímeros condutores, também são chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores (FAEZ et al., 2000; MEDEIROS et., al 2012).

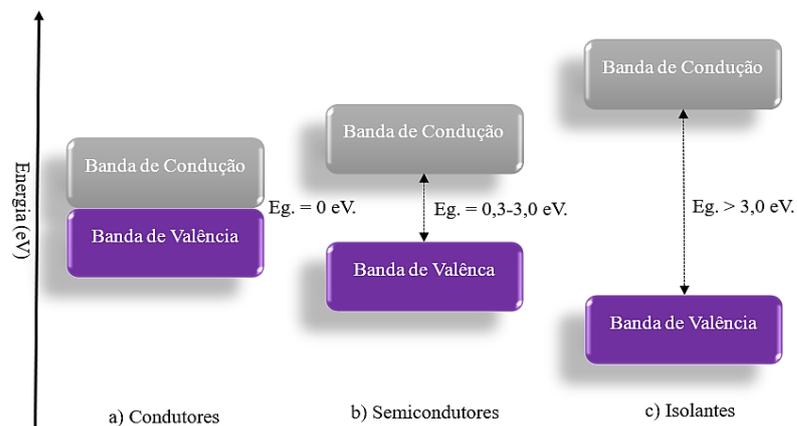
A conjugação na cadeia é um requisito básico para que um polímero se torne um condutor elétrico, no entanto, essa condição não é suficiente. Para que um polímero se torne condutor, é necessário que ocorra a deslocalização de elétrons π , para isso, é necessário que os elétrons sejam removidos (oxidação) ou adicionados (redução) por meio de processos de dopagem, desta forma, esses materiais passam de isolantes a semicondutores (MEDEIROS et., al 2012; SILVA, 2016).

A oxidação da cadeia polimérica leva à formação de um polímero com carga positiva (dopagem tipo p) e a redução conduz à formação de um polímero carregado negativamente (dopagem tipo n). Esse processo de dopagem conduz à formação de defeitos de conjugação, como pólarons e bipólarons (BREDAS e STREET, 1985) na cadeia do polímero e com isso os polímeros conjugados apresentam valores de condutividade intermediário entre os materiais condutores e semicondutores (CAMURLU, 2014).

A condutividade de um polímero conjugado é explicada pela teoria do orbital molecular em analogia à teoria de bandas dos semicondutores inorgânicos, em que a interação dos orbitais atômicos p_z leva à formação de orbitais moleculares ligantes π e antiligantes π^* . A sobreposição dos orbitais moleculares de mais alta energia ocupado (HOMO) constitui a banda de valência (BV) e a interação entre orbitais moleculares desocupados de mais baixa energia (LUMO) constitui a banda de condução (BC). Esses níveis eletrônicos são separados por uma barreira energética chamada de energia de *gap* (E_g), quanto menor este *gap*, menor será a energia necessária para a molécula ser excitada, o que determina as propriedades elétricas intrínsecas do material (BREDAS e STREET, 1985; LUNA, 2009; ALMEIDA, 2016).

Nos materiais isolantes a energia de *gap* é muito grande, de forma que a transição eletrônica entre as bandas de valência e condução não é possível, no caso dos semicondutores observa-se que a barreira energética entre as BV e BC é suficientemente pequena para que a energia térmica promova a excitação eletrônica, para os condutores as bandas estão sobrepostas, e ocorre livremente a condução de elétrons entre elas (Figura 1) (LEE, 1999; DAVI, 2018).

Figura 1: Bandas energéticas para materiais isolantes, semicondutores e condutores.



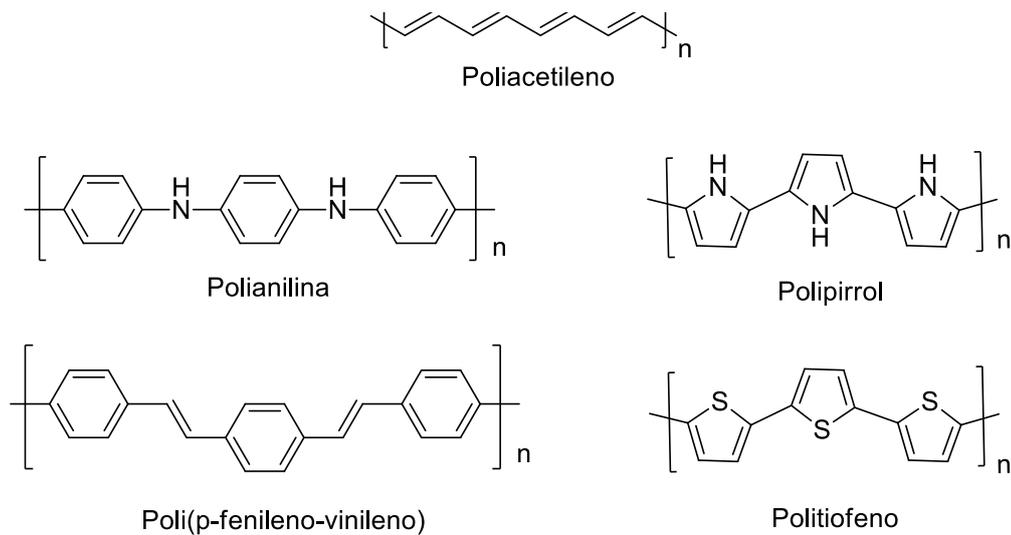
Fonte: Adaptado de DAVI, 2018.

Dentre esses, os polímeros conjugados são classificados como materiais semicondutores, pois a presença da conjugação nesses materiais reduz a energia de *gap* entre as bandas de valência e de condução, fazendo com que passem da forma isolante para semicondutora por meio dos processos de dopagem. Quanto maior o sistema conjugado, maior será a energia do HOMO e menor a energia do LUMO tornando a E_g menor, o que contribui

para que as transições eletrônicas ocorram mais facilmente (BAGHERI, et al., 2013; CARMULU, 2014).

Desde a descoberta dos polímeros conjugados, novos polímeros foram desenvolvidos com diferentes estruturas, nas quais podem ser incorporados heteroátomos, tais como átomos de oxigênio, enxofre ou nitrogênio. Dentre os polímeros conjugados mais estudados e aplicados estão os poliaromáticos como polifenileno e polianilina, além dos poli-heterocíclis de 5 membros como polipirrol e politiofeno, mostrados na figura 2 (CARROLL e ROTH, 2004).

Figura 2: Estrutura química dos polímeros conjugados mais estudados.



Fonte: Adaptado de CARROLL e ROTH, 2004.

3.2 Métodos de síntese para obtenção de polímeros conjugados

Os polímeros conjugados podem ser sintetizados por diferentes métodos, incluindo a polimerização química e eletroquímica (ARSLAN, et al., 2007), que tem sido amplamente aplicada na indústria e nas áreas de pesquisa. Dentre estes métodos, a síntese química é a mais utilizada industrialmente, sendo o método mais útil e vantajoso por possibilitar a produção de grandes quantidades de material. Nesse caso, a oxidação do monômero ocorre de forma direta por meio de oxidantes químicos ou catalizadores, geralmente utiliza-se persulfato de amônio $((NH_4)_2S_2O_8)$ ou Cloreto férrico $(FeCl_3)$, no final, o polímero é obtido na forma de pó (FAEZ, et al., 2000; BAGHERI, et al., 2013; TAN e GHANDI, 2013). A princípio, o requisito básico

para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero (DIAS, 2011).

De acordo com estudos realizados, a taxa de polimerização é dependente da concentração de monômero e do tipo de agente oxidante. O tipo de oxidante desempenha um papel importante na polimerização e na condutividade resultante do polímero. (MINKSTIMIENE et al., 2015).

Na polimerização química o agente oxidante, além de ser o iniciador da polimerização, atua também como dopante, melhorando a condutividade até determinada concentração. Dessa forma, a razão molar oxidante-monômero influencia diretamente na formação das cadeias. Quando há excesso de oxidante na polimerização, ocorre muito frequentemente a formação e interrupção de muitos segmentos de cadeia. Assim, para altas concentrações de oxidante, é muito provável a formação de cadeias com tamanho médio menor do que para baixas concentrações. Essas variáveis experimentais influenciam diretamente nas alterações das propriedades do polímero, como condutividade e solubilidade (ARMES,1987; BLINOVA et al., 2007; SANTIM, 2011)

Os polímeros conjugados também podem ser depositados eletroquimicamente na forma de filmes sobre eletrodos metálicos ou semicondutores. A polimerização eletroquímica é normalmente realizada em uma cela eletroquímica, constituída por três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (o eletrodo onde o filme do polímero vai ser depositado), um contra eletrodo e um eletrodo de referência. Esses são imersos em uma solução contendo o monômero e o eletrólito (os ânions dopantes). O meio reacional pode ser aquoso ou orgânico, dependendo da solubilidade do precursor polimérico e da estabilidade do produto. As dimensões do filme formado são limitadas pela área geométrica do eletrodo e pela densidade de carga utilizada na síntese (FAEZ, et al, 2000; ARSLAN et al., 2007; WALLACE et al., 2009).

O método eletroquímico apresenta algumas vantagens em relação à síntese química, além da simplicidade e versatilidade, esta técnica ainda tem como vantagem, a utilização de pequenas quantidades de monômero, ausência de catalizadores e obtenção de filmes de espessura controlada, o qual pode ser caracterizado pelas técnicas eletroquímicas e espectroscópicas (SILVA et al., 2012; CAMURLU, 2014).

Na literatura, tem sido amplamente relatado a obtenção de novos polímeros conjugados a partir das duas metodologias. Almeida e colaboradores (2014) sintetizaram um novo polímero

derivado de pirrol, o qual foi obtido por polimerização química e eletroquímica, o polímero obtido apresentou propriedades eletrocromáticas e fluorescentes, no entanto, as propriedades do material polimerizado podem mudar de acordo com a rota de síntese utilizada.

3.3 Polipirrol

Dentre os vários polímeros conjugados, o polipirrol (PPy) é um dos mais estudados e utilizados, principalmente devido à sua estabilidade química, ambiental, elevada condutividade elétrica, baixo custo do monômero e facilidade de síntese (ERTAS et al., 2004). Sua condutividade, em torno de 10^{-2} S. cm^{-1} , varia de acordo com a estrutura da cadeia, a forma de polimerização, a natureza do agente oxidante e o pH do meio (MEDEIROS et al., 2012).

Durante a busca por polímeros conjugados com propriedades eletrônicas e ópticas adequadas para a aplicação em dispositivos eletrocromáticos verificou-se que aqueles compostos por pirróis e tiofenos se mostraram promissores (RENDE et al., 2014). Atualmente, o polipirrol e seus derivados são considerados materiais promissores para muitas aplicações, como em eletrodos para baterias recarregáveis e supercapacitores, materiais de blindagem eletromagnética, sensores e materiais anticorrosivos (CHEN et al., 2015; NAUTIYAL et al., 2018; RATAUTAITE et al., 2019).

Na literatura as propriedades mais exploradas para o PPy são as propriedades eletrocromáticas e capacitivas (SILVA et al., 2011; AFZAL et al., 2017). Yang e colaboradores (2019) desenvolveram um dispositivo bifuncional baseado em filme de polipirrol eletrodepositado que possui características de dispositivo eletrocromático autoalimentado e de bateria auto-recarregável. Esse tipo de dispositivo é fabricado para obter um design de janela eletrocromática, detecção quantitativa de espécies reativas de oxigênio (ROS) e armazenamento de energia (ZHAI et al., 2019).

A formação do PPy se dá a partir de combinações de monômeros de pirrol na presença de contra-íons em reações de oxidação (CAMURLU, 2014). É muito comum observar na literatura a síntese do PPy utilizando cloreto férrico (FeCl_3) como iniciador (agente oxidante), existem muitos trabalhos que estudam a influência da concentração de FeCl_3 na condutividade elétrica e até mesmo na morfologia do polipirrol.

O mecanismo de polimerização foi descrito inicialmente para o processo de eletropolimerização do polipirrol por Diaz e colaboradores (1983) e apoiado posteriormente pelos estudos teóricos de Waltman e Bargon (1986), os quais afirmam que a polimerização de

heterocíclon aromáticos de cinco membros, ocorre via acoplamento radicalar e a repulsão dos cátions radicais é diminuída pelos contra íons (A^-) presentes na solução eletrolítica, sendo esse o mais referenciado na literatura como o mecanismo mais próximo do processo de formação dos filmes poliméricos por eletrodeposição, assim como para polimerização química. (TAN e GHANDI, 2013; MINKSTIMIENE et al., 2015).

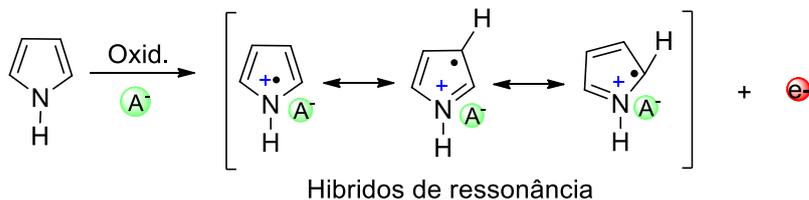
A polimerização do pirrol (figura 3), se inicia com a oxidação do monômero formando um cátion radical, seguido de acoplamento entre dois radicais resultando em uma dimerização radicalar com a formação de ligações entre os átomos de carbono nas posições 2 e 5 (acoplamento α - α). A terceira etapa segue com a formação do dímero pela perda de dois prótons levando ao restabelecimento da aromatização do sistema. A quarta etapa é definida pela propagação da cadeia conjugada, em que o dímero é rapidamente oxidado para formar o cátion radical que passa a se acoplar com outro radical monomérico formando trímeros e oligômeros em oxidações subsequentes (DIAZ et al., 1983; COSNIER e KARYAKIN, 2010; TAN e GHANDI, 2013).

No caso da polimerização química, é considerado que o mecanismo seja similar ao descrito na eletropolimerização, promovendo a oxidação de monômeros como, tiofeno e pirrol, convertendo-os em cátions radicais altamente reativos que ao reagir com outros monômeros produzem oligômeros e polímeros, respectivamente. Nesse caso, os contra-íons dopantes (A^-) que podem ser incorporados na cadeia do polímero durante a polimerização são, geralmente, limitados aos íons associados aos agentes oxidantes. (WALLACE et al., 2009, ALMEIDA, 2016). A síntese do polipirrol por via eletroquímica é um processo facilmente controlado, devido a isso a cinética de eletropolimerização do pirrol tem recebido mais atenção do que a polimerização química (VILLARREAL et al., 2001).

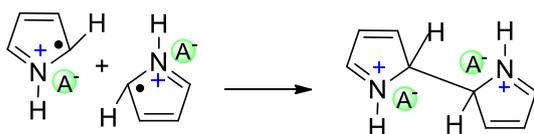
O crescimento ideal das cadeias do polipirrol resultante de uma polimerização apresenta preferencialmente acoplamento das posições α - α dos átomos de carbono do anel do pirrol. Desta maneira, a conjugação entre as ligações duplas e simples seriam maximizadas, uma vez que aumentam a mobilidade dos portadores de carga. Entretanto, também podem ocorrer acoplamentos α - β e β - β , esses tipos de acoplamentos afetam a cristalinidade de polímeros conjugados, assim como a condutividade e estabilidade do polímero (CAMURLU, 2014).

Figura 3: Mecanismo de eletropolimerização proposto para o polipirrol.

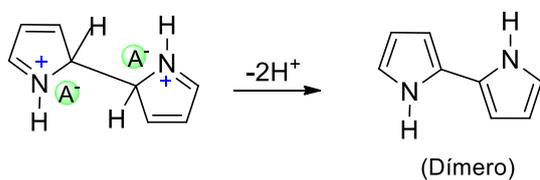
Etapa 1: Oxidação do Monômero



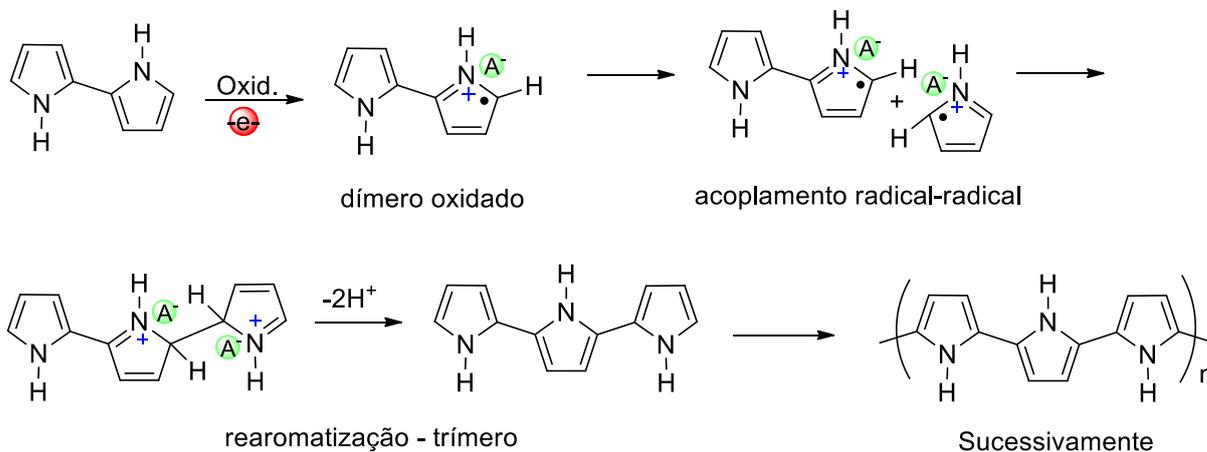
Etapa 2: Acoplamento radical-radical



Etapa 3: Desprotonação / Re-aromatização - dímero



Etapa 4: Propagação da cadeia



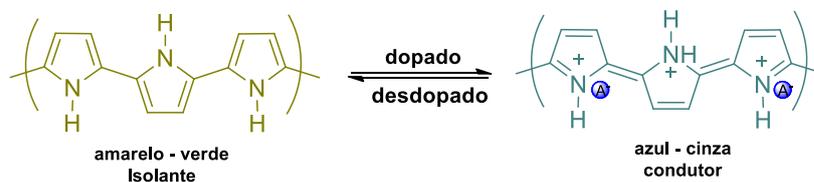
Fonte: Adaptado de TAN e GHANDI, 2013.

3.4 Síntese de Polímeros conjugados

A preparação de novos polímeros conjugados para aplicações em dispositivos eletrocromicos e eletroluminescentes tem despertado grande atenção nos últimos anos. Várias estratégias foram propostas para ajustar as propriedades ópticas desses materiais multifuncionais a partir da modificação estrutural de seus monômeros precursores, como a preparação com copolímeros, anéis aromáticos fundidos, sistemas π -conjugados estendidos, além da inserção de substituintes fluorescentes e eletrocromicos, como os corantes azos (ALMEIDA et., 2013; NETO et al., 2020). A literatura relata a obtenção de polímeros conjugados que apresentam fluorescência e propriedades eletrocromicas no mesmo material (YIGIT et., al 2015; NOGUEIRA et al., 2019), um material que combina essas duas características se torna vantajoso por possuir versatilidade de uso (CIHANER e ALGI, 2008).

Todos os polímeros condutores são potencialmente eletrocromicos na forma de filme fino eletrodepositado. Dentre eles, o polipirrol foi o primeiro a ser investigado, devido as suas propriedades ópticas, cuja estrutura eletrônica pode mudar reversivelmente de acordo com o nível de dopagem, passando a exibir uma variação de cor entre amarelo - verde no estado desdopado e azul - cinza no estado dopado (Figura 4), essas características podem ser exploradas na montagem de janelas eletrocromicas ou em displays (RIBEIRO et al., 2006)

Figura 4: Eletrocromismo em polipirrol.



Fonte: Adaptado de MORTIMER et al., 2006.

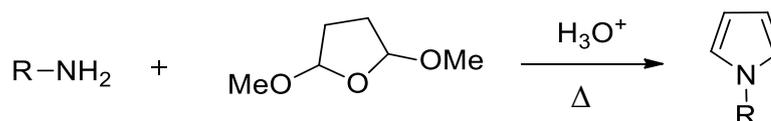
Em trabalhos anteriores do nosso grupo, Silva e colaboradores desenvolveram um dispositivo eletrocromico de tipo duplo baseado em derivados de polipirrol e politiofeno que apresentou multieletrocromismo, o dispositivo elaborado apresentou variação de cor do verde-amarelo ao cinza e se mostrou interessante para aplicações tecnológicas, com o diferencial de poder operar em condições atmosféricas, além do uso de um eletrólito polimérico (SILVA et al., 2011).

3.4.1 Síntese de monômeros derivados de polipirrol

Os monômeros de pirrol podem ser obtidos por meio de diversas metodologias de síntese, dentre elas, a reação de Clauson-Kaas é a mais utilizada e relatada na literatura por ser simples e possibilitar a adaptação das condições reacionais para substratos instáveis em pH ácido e altas temperaturas. A síntese consiste na preparação de pirróis N-substituídos por meio da condensação de aminas primárias com 2,5-dimetoxitetrahydrofurano na presença de ácido acético glacial como catalisador, apresentando rendimentos que podem variar de 40 a 90% dependendo da amina utilizada (Esquema 1). Essa metodologia pode ser aplicada para uma grande variedade de aminas alifáticas e aromáticas primárias (RIBEIRO et al, 1999; DIAS, 2011).

Na preparação de monômeros de pirrol, as substituições são preferíveis nas posições 3 e 4, bem como no nitrogênio do anel, o que é necessário para possibilitar a formação de polipirrol com acoplamentos nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono do anel pirrólico, maximizando a conjugação entre as ligações duplas e simples e conseqüentemente promover alta condutividade eletrônica (NOGEIRA, 2014).

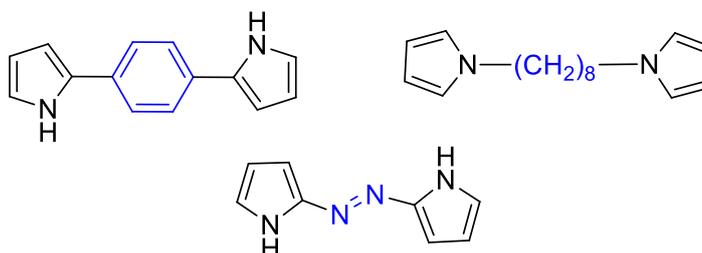
Esquemas 1: Reação de Clauson-Kaas



Fonte: WANG, 2009.

Entre os estudos sobre a preparação, propriedades e aplicações de derivados de polipirrol, existem trabalhos voltados para obtenção de monômeros de dipirrol N-substituídos e de seus polímeros correspondentes. Os dipirróis podem ser obtidos a partir de espaçadores aromáticos, alifáticos ou espaçadores azos (Figura 5) (CHING et al., 1998; ELDO e AJAYAGHOSH, 2000).

Figura 5: Estruturas de dipirróis ligados por diferentes espaçadores

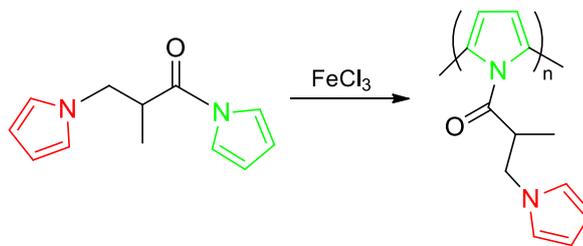


Fonte: Adaptado de CHING et al., 1998.

Os monômeros dipirrólicos relatados possuem estrutura regular com dois anéis de pirrol ligados a um espaçador simétrico, entretanto o polímero desses monômeros apresenta baixa solubilidade devido às fortes interações intermoleculares e intramoleculares, uma vez que ambas as porções de pirrol do monômero estão envolvidas na polimerização, formando polímero em forma de escada ou rede, o que pode limitar suas aplicações (CHING et al., 1998; ZHANG et al., 2014).

Afim de estudar a processabilidade do polipirrol, Zhang e colaboradores (2014) sintetizaram um derivado de polipirrol fluorescente a partir de um monômero de dipirrol por polimerização química oxidativa (Esquema 2). Nesse estudo, verificou-se que a polimerização ocorreu mais facilmente no pirrol ligado ao grupo carbonila. O polímero resultante possui estrutura amorfa e pode ser dissolvido em muitos solventes orgânicos, como DMSO, THF, DMF e CHCl_3 , as razões para a boa solubilidade estão relacionadas com o baixo peso molecular e as fracas interações de empilhamento π - π entre as cadeias do polímero.

Esquemas 2: Rota de síntese para obtenção de polipirrol



Fonte: ZHANG et al., 2014.

Esse tipo de material pode ser eletropolimerizável em potenciais mais baixos com um mínimo de reações colaterais que levam a polímeros conjugados com propriedades aprimoradas. Nesse contexto, vários trabalhos foram dedicados à síntese de dipirróis separados por cadeias conjugadas (VASILTISOV et al., 2005). Os polímeros obtidos a partir destes são bastante promissores devido às suas propriedades optoeletrônicas únicas. O dipirrol polimerizado eletroquimicamente apresenta boas propriedades eletrocromáticas, com variação de cor do amarelo no estado neutro, rosa claro no estado intermediário e azul no estado oxidado, o que possibilita aplicações como material eletrocromático e biossensores em plataformas para detecção de íons e gases (MERT et al., 2013).

3.4.2 Inserção de moléculas com propriedades fluorescentes

Atualmente os polímeros conjugados fluorescentes têm recebido grande atenção devido às suas inúmeras possibilidades de aplicações, como em dispositivos eletrocromicos (AYRANCI e AK, 2017), diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) (ALSALHI et al., 2011) e biossensores de células (BAJAJ et al., 2010; ALVAREZ et al., 2011). Esses polímeros podem ser obtidos a partir da polimerização de monômeros substituídos com cromóforos.

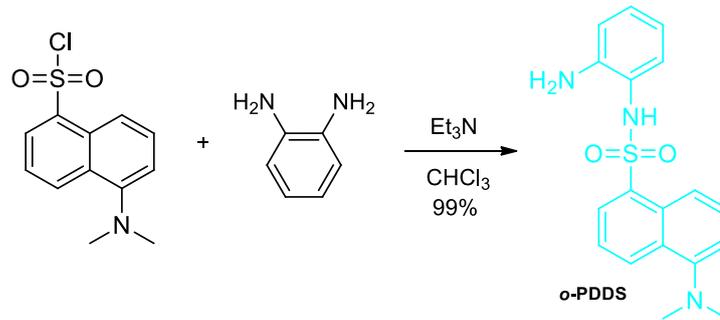
Dentre os materiais fluorescentes estudados, aqueles que possuem o grupo dansil, vêm sendo amplamente investigados devido às suas características fotossensíveis. O dansil fluoróforo contém substituintes doadores e receptores de elétrons em sua estrutura molecular, o grupo dimetilamino atua como um doador de elétrons, enquanto o grupo naftaleno sulfonila atua como um aceptor (ALMEIDA et al., 2014b). Essa classe de compostos tem desempenhado um papel importante, pois apresenta excelentes propriedades ópticas, na qual exhibe bandas de absorção intensas na região do ultravioleta e fluorescência forte na região visível com rendimentos quânticos de alta emissão (PAROLA et al., 2007).

Devidos às suas características, várias aplicações foram propostas para inserção do dansil na estrutura de um polímero, uma vez que o fluoróforo dansil possui potencial para as mais variadas aplicações, dentre elas pode-se destacar a utilização em sensores fluorescentes para detecção de íons metálicos, como mercúrio (Hg^{2+}) e chumbo (Pb^{2+}) em meio aquoso, devido à sua alta sensibilidade e seletividade para detecção desses cátions (MÉTIVIER et al., 2004; ISAAD e ACHARI, 2013). Também é relatado o monitoramento desses íons em células vivas a partir de compostos de aminoácidos ligados ao dansil, uma vez que esse possui capacidade de reagir com aminas primárias (LOHANI et al., 2011). Sondas para detecção de poluentes atmosféricos como amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) também são estudadas (KIM et al., 2011; YAN, et al., 2019).

Em trabalhos anteriores, nosso grupo de pesquisa sintetizou e caracterizou uma série de derivados poliméricos conjugados eletrocromicos à base de 5-(dimetilamino) naftaleno-1-sulfonila, também conhecido como dansil, com aplicação em diversos seguimentos.

No trabalho de Davi foram sintetizados os derivados *o*, *m*, e *p*-fenildiamina ancorados ao marcador fluorescente dansila, os monômeros obtidos demonstraram diferentes comportamentos de emissão em diferentes solventes. Dentre esses o derivado *o*-fenildiaminadansila (*o*-PDDS) demonstrou potencial para ser aplicado como sonda do tipo *on-off* para detecção de diversos íons metálicos (Esquema 3) (DAVI, 2018).

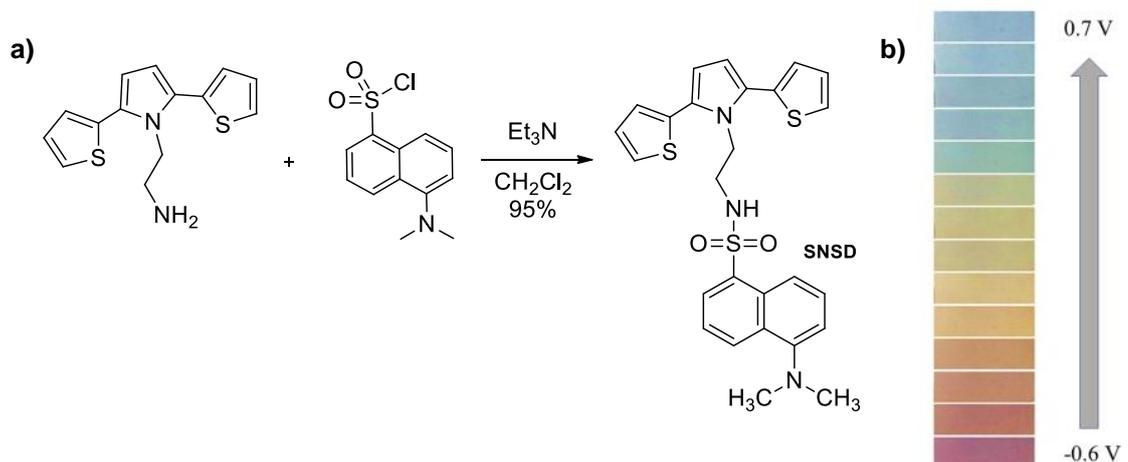
Esquemas 3: Rota de Síntese para obtenção do *o*-PDDS.



Fonte: Adaptado de DAVI, 2018.

Em outro trabalho recente, Neto e colaboradores (2020) sintetizaram o monômero SNSD a partir do derivado de 2,5-di(tienil)pirrol e do cloreto de dansila, o qual apresentou comportamento multieletrocrômico quando submetido à copolimerização eletroquímica, em que foram obtidos filmes poliméricos que apresentaram variações de cores do roxo ao azul, dependendo do potencial aplicado (Figura 7). Tais propriedades tornam este copolímero potencialmente aplicável como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos, como monitores e janelas inteligentes.

Figura 6: a) Rota sintética para obtenção do monômero SNSD e b) imagens do filme polimérico depositado em ITO.

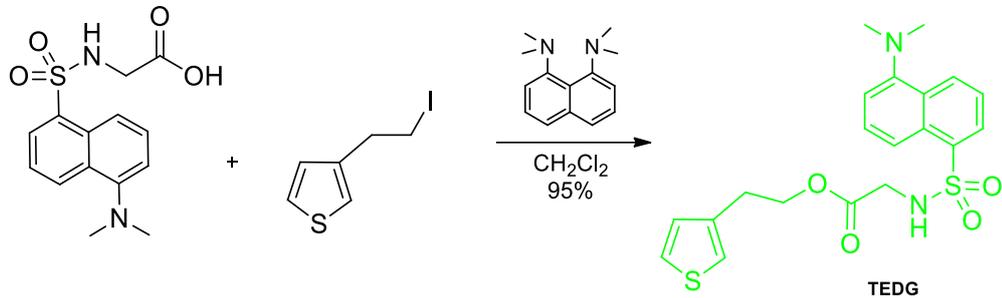


Fonte: Adaptado de NETO et al., 2020.

No trabalho desenvolvido por Almeida e colaboradores (2013), foi sintetizado um derivado de tiofeno (TEDG) ligado ao marcador fluorescente dansila (Esquema 4), o qual foi submetido à polimerização química utilizando FeCl_3 como oxidante. Os filmes poliméricos obtidos apresentaram comportamento eletrocrômico, variando sua cor do amarelo, no estado

neutro, ao cinza-azulado no estado oxidado, além disso, o monômero e o polímero apresentaram fluorescência e emitem luz verde e amarela.

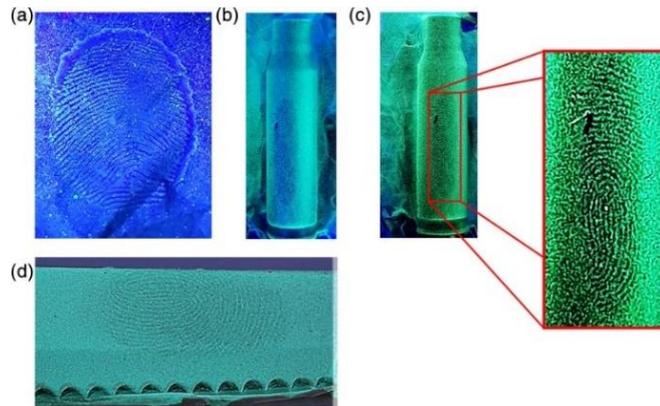
Esquemas 4: Rota sintética para obtenção do monômero TEDG.



Fonte: Adaptado de ALMEIDA et al., 2013.

Recentemente, Júnior e colaboradores (2020) utilizando a técnica de eletrofiação, desenvolveram nanofibras fluorescentes de polímero à base de dansil para o desenvolvimento de impressões digitais latentes em superfícies metálicas, visando aplicações forenses (figura 7).

Figura 7: Imagens de impressões digitais reveladas por eletrofiação.



Fonte: JÚNIOR et al., 2020.

Sendo assim, pode-se observar a grande relevância da síntese para o desenvolvimento de novos polímeros conjugados, uma vez que as propriedades eletroquímicas e optoeletrônicas destes polímeros podem ser ajustadas a partir da funcionalização do monômero precursor, podendo levar à formação de polímeros conjugados com propriedades adequadas para diversas aplicações.

4. METODOLOGIA

Todo desenvolvimento deste trabalho foi realizado no Laboratório de Química Orgânica Aplicada a Materiais e Compostos Bioativos (LMC) do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas. A seguir estarão descritos os solventes, reagentes, equipamentos e técnicas utilizadas, assim como as sínteses realizadas.

4.1 Reagentes, Solventes e Condições

Nas sínteses foram utilizados reagentes e solventes adquiridos da Aldrich, Vetec, Dinâmica e Synth (grau P.A.). Os solventes empregados nas reações foram destilados sob pentóxido de fósforo (P_2O_5) como agente dessecante, as reações foram conduzidas sob atmosfera de argônio e utilização de aquecimento ou refluxo as quais estão descritas nas respectivas preparações.

4.2 Métodos Cromatográficos

As cromatografias por adsorção foram realizadas utilizando sílica-gel (60-240 Mesh) adquirida comercialmente pela Merck. As reações foram acompanhadas por cromatografias em camada delgada (CCD), utilizando placas cromatográficas (Merck do tipo AL TLC 20x20 cm Sílica-gel 60 F254), os eluentes utilizados estão descritos nas respectivas preparações.

4.3 Métodos Espectroscópicos

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN 1H e RMN ^{13}C) foram realizadas pelo Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) da UFAL em um equipamento Bruker com frequência de 600/400 MHz e 100 MHz respectivamente. Foi utilizado Clorofórmio Deuterado ($CDCl_3$), adquirido comercialmente pela Cambridge Isotope Laboratories, para preparar as amostras dos experimentos de RMN. O deslocamento químico (δ) foi expresso em ppm, usando Tetrametilsilano (TMS) ou Hidrogênio residual do $CDCl_3$ como padrão interno.

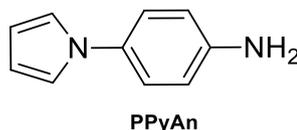
As multiplicidades das bandas de absorção de energia dos núcleos de hidrogênio nos espectros de RMN de 1H foram indicadas segundo a convenção: s (simpleto), d (duplete), t (triplete) e dd (duplo duplete).

Os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um aparelho Shimadzu, modelo IR PRESTINGE – 21 usando as técnicas de reflexão total atenuada (ATR) e com pastilhas de KBr.

4.4 Sínteses

4.4.1 Síntese do monômero *p*-fenilpirroldansila (N-(4-(1H-pirrol-1-il)-5-(dimetilamino) naftaleno-1-sulfonamida - (PyDns)

4.4.1.1 Síntese do 4-(1H-pirrol-1-il)anilina (PPyAn)



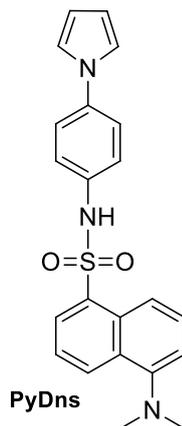
O PPyAn foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores do grupo (ALMEIDA, 2016).

Em um balão bitubulado de 50 mL adicionou-se 5 mL de água destilada, 5 mL de ácido acético (CH₃COOH) e 1,73 g (21,08 mmol) de acetato de sódio (CH₃COONa). A solução foi deixada sob agitação à temperatura ambiente até a completa dissolução do sal. Em seguida, foi adicionado à solução 1,29g (12 mmol) de *p*-fenildiamina e 1,3mL (10 mmol) de 2,5-dimetoxitetrahydrofurano gota a gota. A reação foi mantida sob atmosfera de argônio, agitação e refluxo (~ 90 °C) durante 1,5h e em seguida foi extraída em funil de separação, 3 x com 10 mL de CH₂Cl₂ e lavada 3 x com 10 mL de H₂O. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. Em seguida o material obtido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando Diclorometano (CH₂Cl₂) como eluente. Obteve-se um sólido bege, com massa de 0,791g (5,0 mmol), correspondendo a 50% de rendimento.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 3,48 (s, 2H); 6,28 (t, *J*=2,0 Hz, 2H); 6,60 (d, *J*=8,6 Hz, 2H); 6,93(t, *J*=2,1 Hz, 2H); 7,11 (d, *J*=8,6 Hz, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 109,5; 115,7; 119,7; 122,4; 132,9; 144,6.

4.4.1.2 Síntese do monômero *p*-fenilpirroldansila (PyDns)



O PyDns foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores do grupo (DAVI, 2018).

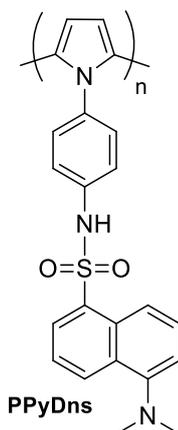
Em um balão de 50 mL foram adicionados 0,154 g (0,5 mmol) de cloreto de dansila e 0,091g (0,5 mmol) de 4-(1H-pirrol-1-il)anilina, dissolvidos em 10 mL de clorofórmio (CHCl₃), em seguida foi adicionado 0,07 mL (0,5 mmol) de trietilamina (Et₃N) gota a gota. A reação foi mantida sob atmosfera de argônio e refluxo (~80 °C) por 7 horas e em seguida foi extraída com Acetato de Etila e lavada com H₂O (6 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. O produto foi obtido como um sólido de coloração amarela com massa de 0,219 g (0,56 mmol) equivalente a 98 % de rendimento.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 2,92 (s, 6H); 6,28 (t, *J*= 2,2 Hz, 2H); 6,92 (t, *J*= 2,2 Hz, 2H); 6,99 (d, *J*= 8,6 Hz, 2H); 7,13(d, *J*= 8,8 Hz, 2H); 7,23 (d, *J*= 8,0 Hz, 1H); 7,44 (t, *J*= 7,8 Hz, 1H); 7,59 (t, *J*= 8,2 Hz, 1H); 8,15 (dd, *J*= 1,2 e 1,2 Hz, 1H); 8,39 (d, *J*= 8,4 Hz, 1H); 8,56 (d, *J*= 7,2 Hz, 1H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 45,6; 110,5; 119,1; 120,9; 123,4; 128,6; 129,5; 130,4; 133,7; 138,2.

FTIR (ATR)(cm⁻¹): 3268 (ν_{N-H}); 3094(ν_{C-H} pirrol); 2926 (ν_sC-H (CH₃)); 2850 (ν_{as} C-H (CH₃)); 1610 (ν_{C=C} aromático); 1570 (ν_{C=C} pirrol); 1454(δ_{C-H} (CH₃)); 1325(ν_{as} sulfonamida); 1140 (ν_s sulfonamida); 920, 831, 785 (δ_{C-H} aromáticos); 721(δ_{C-H} pirrol).

4.4.2 Síntese do Poli [(N-(4-(1H-pirrol-1-il)-5-(dimetilamino)naftaleno-1-sulfonamida) - (PPyDns)

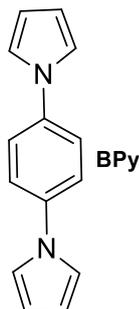


O PPyDns foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores do grupo (ALMEIDA et al., 2013; ALMEIDA et al., 2014).

Em um balão de 100 mL o monômero (PyDns) 0,09g (0,23 mmol) foi dissolvido em 30 mL de Clorofórmio (CHCl₃) anidro. Em seguida, foi adicionado gota a gota 0,149g (0,91mmol) de FeCl₃ dissolvido em 20 mL de CHCl₃ anidro. A mistura foi mantida sob agitação em atmosfera de argônio e temperatura ambiente durante 24 horas. Em seguida, o precipitado formado foi filtrado a vácuo e lavado com 20 mL de metanol, o processo de purificação do produto bruto foi realizado em extrator de soxhlet usando metanol como solvente a 65 °C durante 24 horas, em seguida o produto foi mantido sob vácuo durante algumas horas. Obteve-se um pó preto com massa de 0,017g (PPyDns).

FTIR (KBr) (cm⁻¹): 3260 (ν_{N-H}); 2906 (ν_sC-H (CH₃)); 2825 (ν_{as} C-H (CH₃)); 1559 (ν_{C=C} aromático); 1560 (ν_{C=C} pirrol); 1440 (δ_{C-H} (CH₃)); 1312 (ν_{as} sulfonamida); 1137 (ν_s sulfonamida); 914, 825, 777 (δ_{C-H} aromáticos).

4.4.3 Síntese do monômero *p*-fenilbipirrol 1,4-di(1H-pirrol-1-il)benzeno – (BPy)



O BPy também foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores do grupo (ALMEIDA, 2016).

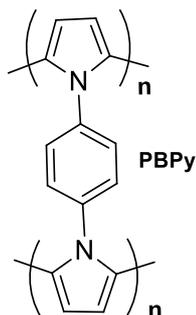
Em um balão bitubulado de 50 mL adicionou-se 5 mL de água destilada, 5 mL de ácido acético (CH₃COOH) e 1,73 g (21,08 mmol) de acetato de sódio (CH₃COONa). A solução foi deixada sob agitação à temperatura ambiente até a completa dissolução do sal. Em seguida, foi adicionado à solução 0,54g (5,0 mmol) de *p*-fenildiamina e 1,98mL (15 mmol) de 2,5-dimetoxitetrahydrofurano gota a gota. A reação foi mantida sob atmosfera de argônio em refluxo por uma noite a 90°C, posteriormente a mistura foi extraída com CH₂Cl₂ e lavada com H₂O (4 x 50mL), a fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. Em seguida o material obtido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando CH₂Cl₂ como eluente. Obteve-se um sólido bege, com massa de 0,439g (2,10 mmol), correspondendo a 42,3% de rendimento.

RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 6,37 (t, *J*=2,1Hz, 4H); 7,09 (t, *J*=2,1, 4H); 7,44 (s, *J*=8,6, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 110,6; 119,3; 121,5; 138,4.

FTIR (ATR) (cm⁻¹): 3110 (νC-H pirrol); 1575, 1652 (νC=C aromático); 1321(δC-H aromático no plano); 1063(δC-H pirrol no plano); 740, 838 (δC-H aromático fora do plano); 723 (δ C-H do pirrol).

4.4.4 Síntese do Poli [1,4-di(1H-pirrol-1-il)benzeno] – (PBPY)



Assim como o PPyDns, o PBPY foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores do grupo (ALMEIDA et al., 2013; ALMEIDA et al., 2014).

Em um balão de 100 mL o monômero (BPY) 0,1g (0,48 mmol) foi dissolvido em 30 mL de Clorofórmio (CHCl_3) anidro. Em seguida, foi adicionado gota a gota 0,467 g (2,8mmol) de FeCl_3 dissolvido em 20 mL de CHCl_3 anidro. A mistura foi mantida sob agitação em atmosfera de argônio e temperatura ambiente durante 24 horas. Em seguida, o precipitado formado foi filtrado a vácuo e lavado com 20 mL de metanol, o processo de purificação do produto bruto foi realizado em extrator de soxhlet usando metanol como solvente a 65 °C durante 48 horas para aumentar o rendimento, em seguida o produto foi mantido sob vácuo durante algumas horas. Obteve-se um sólido de coloração marrom com massa de 0,074g (PBPY).

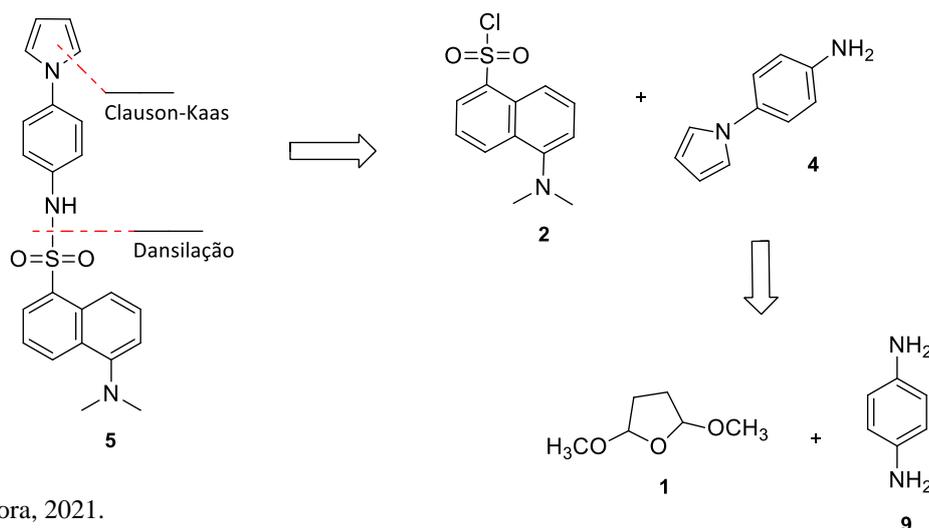
FTIR (KBr) (cm^{-1}): 1665, 1572 ($\nu\text{C}=\text{C}$ aromático); 1325 ($\delta\text{C-H}$ aromático no plano); 1068 ($\delta\text{C-H}$ pirrol no plano); 738, 842 ($\delta\text{C-H}$ aromático fora do plano).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Planejamento sintético para obtenção do monômero *p*-fenilpirroldansila (PyDns)

A análise retrossintética para a síntese do pirrol dansilado (**5**) mostra que esse pode ser obtido a partir da reação de dansilação entre o 4-(1H-pirrol-1-il)anilina (PPyAn) (**4**) e o cloreto de dansila (**2**). Já o PPyAn (**4**) pode ser obtido a partir da reação de Clauson-Kaas entre o 2,5-dimetoxitetrahydrofurano (**1**) e a *p*-fenildiamina (**9**) (Esquema 5).

Esquemas 5: Análise retrossintética do monômero PPyDns.

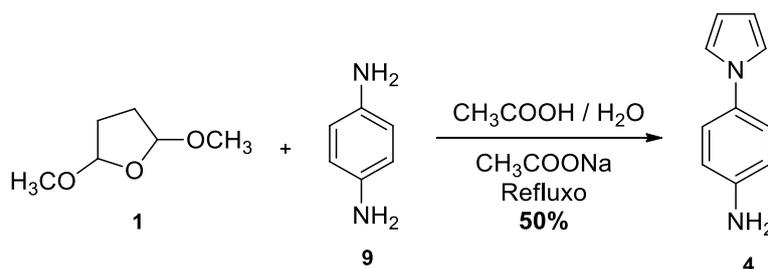


Fonte: Autora, 2021.

5.1.1 Síntese do 4-(1H-pirrol-1-il)anilina (PPyAn)

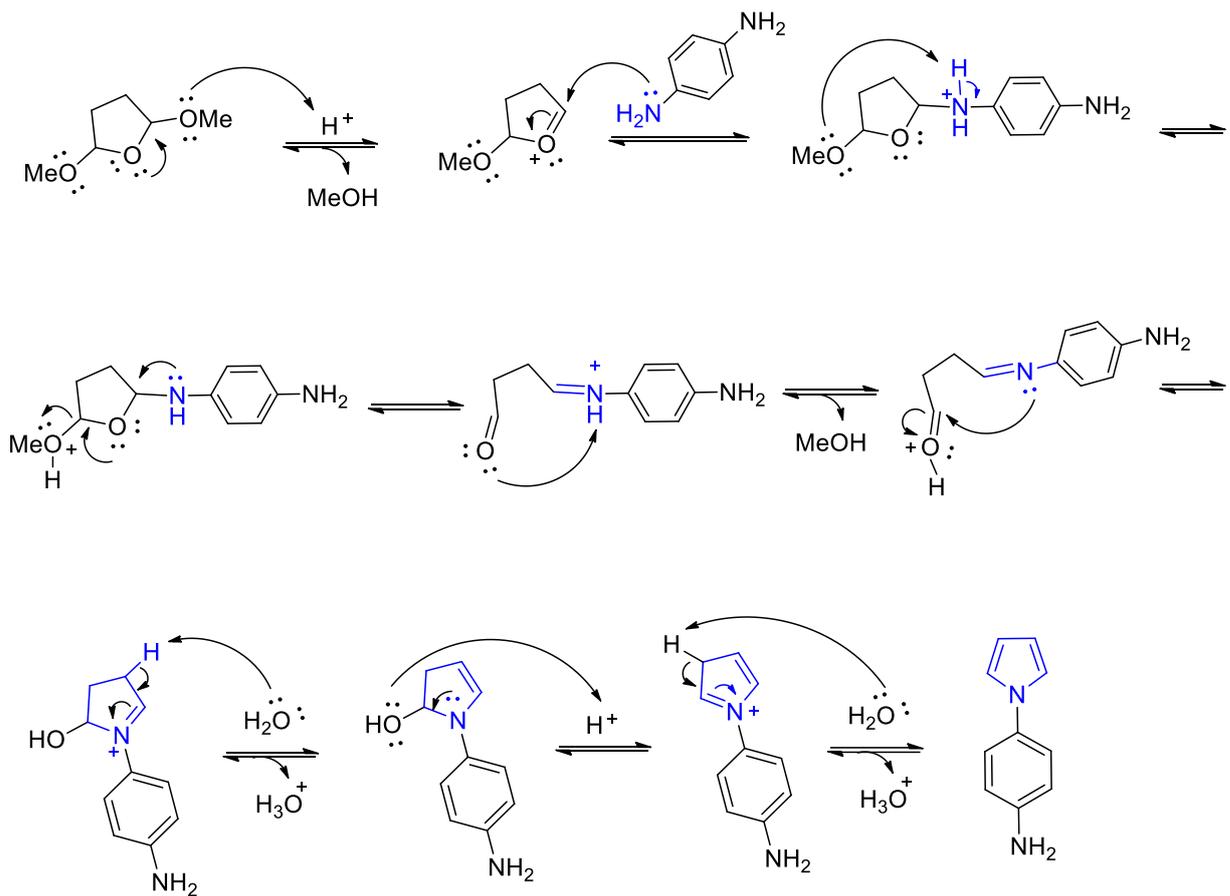
O monômero *p*-fenilpirroldansila foi obtido em duas etapas, inicialmente foi sintetizado o 4-(1H-pirrol-1-il)anilina (PPyAn) (**4**) por meio da reação de Clauson-Kaas entre a *p*-fenildiamina (**9**) e 2,5-Dimetoxitetrahydrofurano (**1**), em meio de ácido acético, após purificação em coluna cromatográfica o produto foi obtido em 50% de rendimento (Esquema 6).

Esquemas 6: Esquema reacional para obtenção do PPyAn.



A reação para obtenção do pirrol ocorre por meio de catalise por ácido acético e para conseguir bons rendimentos a partir dessa metodologia é necessário o controle do pH em torno de 5 e 6, para isso, a reação é conduzida em tampão acetato de sódio para evitar a oxidação do pirrol formado durante a reação, além de manter condições de pH adequados para que a reação ocorra (DIAS, 2011; MINKSTIMIENE et al., 2015). O mecanismo dessa reação é mostrado no esquema 7.

Esquemas 7: Mecanismo de reação do 4-(1H-pirrol-1-il)anilina.

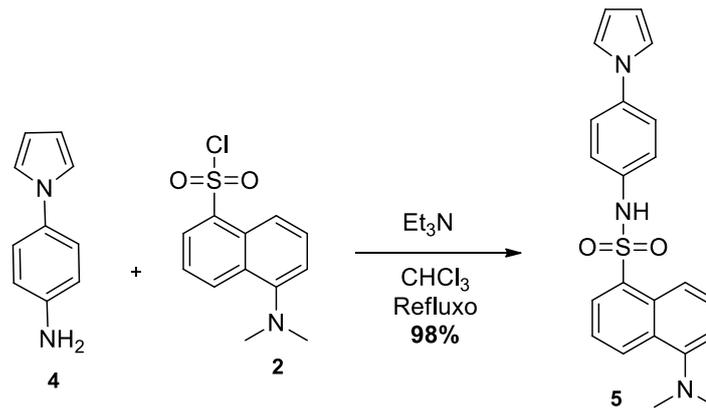


Fonte: Adaptado de Neto, 2017.

5.1.2 Síntese do monômero *p*-fenilpirroldansila (PyDns)

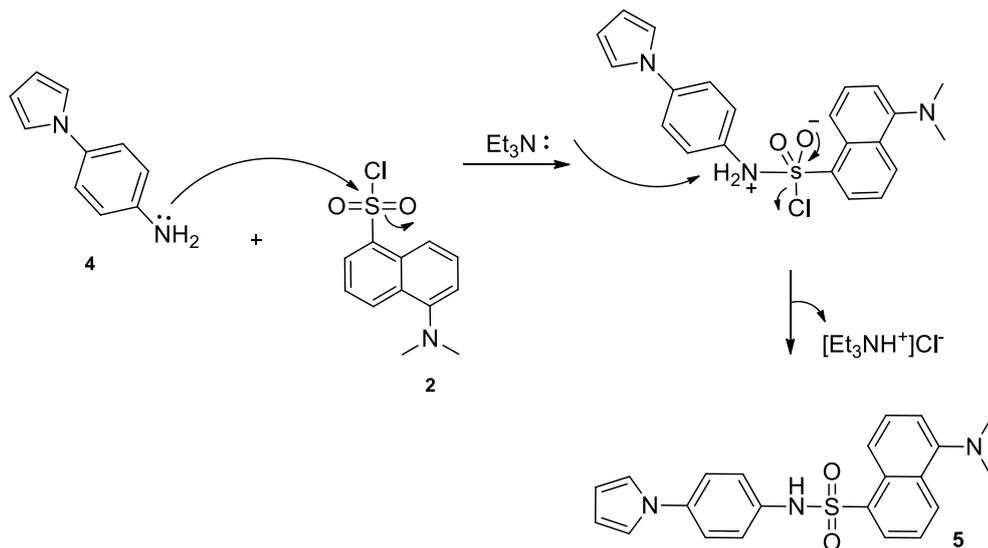
Na segunda etapa, o PPyAn (**4**) foi submetido a uma reação de dansilação utilizando cloreto de dansila (**2**) na presença de trietilamina, em refluxo de clorofórmio. O monômero PyDns (**5**) foi obtido em 98% de rendimento (Esquema 8).

Esquemas 8: Esquema reacional para obtenção do PyDns.



A reação de dansilação ocorre por meio de uma substituição nucleofílica do tipo acíclica, em que a amina primária do monômero (4) reage com o grupo sulfonila do cloreto de dansila (2), em seguida ocorre a desprotonação do átomo de nitrogênio e eliminação do cloro, por fim é formando um grupo sulfonamida (5), como mostrado no esquema 9.

Esquemas 9: Mecanismo da reação de dansilação do composto PyDns.



Fonte: Autora, 2021.

O monômero PyDns foi obtido como um sólido de coloração amarela que ao ser exposto à luz UV em 365 nm apresentou emissão de fluorescência em sua forma sólida e em solvente (Figura 8). A presença da porção pirrol em sua estrutura molecular oferece a possibilidade de se obter filmes poliméricos com interessantes propriedades condutoras e fluorescentes.

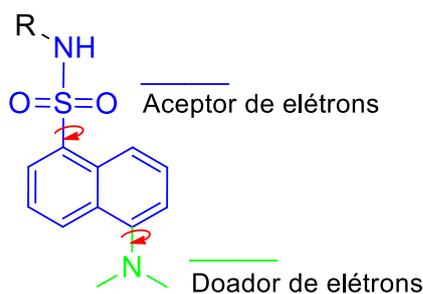
Figura 8: Comportamento do *p*-fenilpirroldansila a) em CHCl_3 (luz ambiente) b) em CHCl_3 sob luz UV e c) sólido exposto à luz UV.



Fonte: Autora, 2021.

A fluorescência dos derivados de dansila está relacionada aos grupos doadores e aceptores de elétrons em sua estrutura (Figura 9), o fenômeno fluorescente está relacionado ao mecanismo do estado excitado por meio da Transferência de Carga Intramolecular Torcida (TICT), que corresponde ao isômero rotacional estabilizado em meio polar. No estado fundamental a molécula se encontra plana, ao ser excitada é rotacionada e ao relaxar retorna à geometria plana. O grupo dimetilamino ligado ao anel aromático do dansila, pode exibir uma dupla fluorescência após uma única excitação, a primeira emissão ocorre em comprimentos de onda menores resultante da excitação local (LE) e a segunda a partir do estado TICT que desloca a segunda emissão para comprimentos de onda maiores, sendo sensível à fatores físicos como a temperatura, a polaridade e a viscosidade do solvente, uma vez que solventes polares estabilizam o estado torcido e os viscosos podem impedir ou dificultar a rotação (FERNANDEZ, 2014; ALMEIDA, 2016; DAVI, 2018).

Figura 9: Estrutura do derivado de dansila e possíveis rotações.

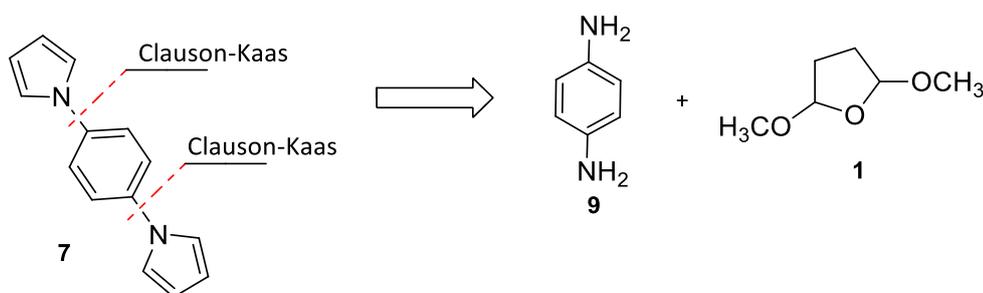


Fonte: Adaptado de DAVI, 2018.

5.2 Planejamento sintético para obtenção do monômero *p*-fenilbipirrol (BPy)

A análise retrossintética mostra a estratégia utilizada para síntese do monômero *p*-fenilbipirrol (BPy) (**7**). Esse pode ser obtido a partir da reação Clauson-Kaas entre o 2,5-dimetoxitetrahydrofurano (DTHF) (**1**) e a *p*-fenildiamina (**9**) (Esquema 10).

Esquemas 10: Análise retrossintética do monômero BPy.

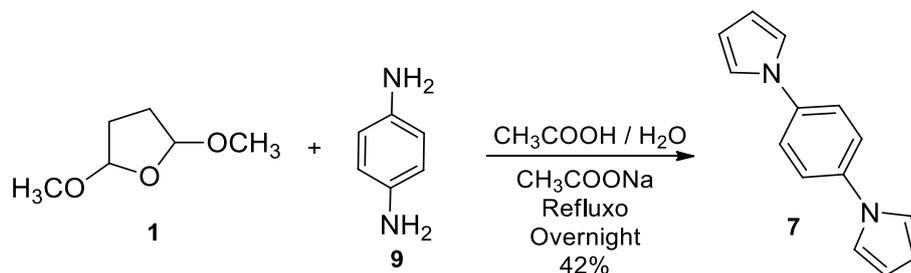


Fonte: Autora, 2021.

5.2.1 Síntese do monômero *p*-fenilbipirrol

O monômero (**7**) foi obtido a partir da condensação de uma amina primária (**9**) com o DTHF (**1**) catalizada por ácido acético (Esquema 11).

Esquemas 11: Esquema reacional para obtenção do monômero BPy.



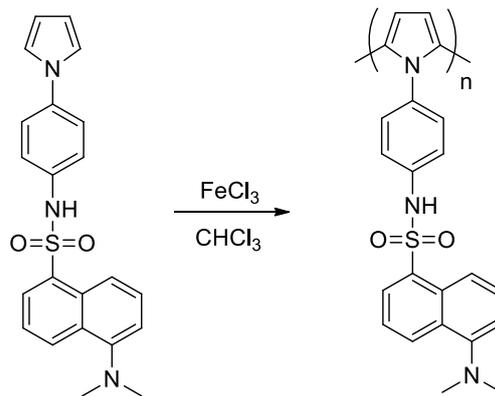
Para obtenção do monômero dissustituído, foi utilizado inicialmente excesso de DTHF (2:1) e a reação foi conduzida em refluxo durante 2,5 horas, no entanto, o monômero foi obtido com baixo rendimento 8,3% (0,173g). Maiores rendimentos foram obtidos com o aumento da concentração de DTHF (3:1) e do tempo de reação (24h), após purificação em coluna cromatográfica, o produto foi obtido com massa de 0,439g equivalente a 42,3% de rendimento. O mecanismo reacional para obtenção do BPy é o mesmo demonstrado para obtenção do PPyAn, no qual ocorre por meio de catalise por ácido acético (Esquema 7).

5.3 Polimerização química dos monômeros obtidos

5.3.1 Síntese do Poli [(N-(4-(1H-pirrol-1-il)-5-(dimetilamino)naftaleno-1-sulfonamida) - (PPyDns)

A polimerização química do PyDns forneceu o derivado de polipirrol como um pó preto com massa de 0,017g, o qual foi caracterizado por FTIR. A reação para obtenção do polímero PPyDns foi realizada pela dissolução do monômero em clorofórmio utilizando FeCl_3 como agente oxidante (Esquema 12). O mecanismo de polimerização do pirrol é demonstrado na figura 3.

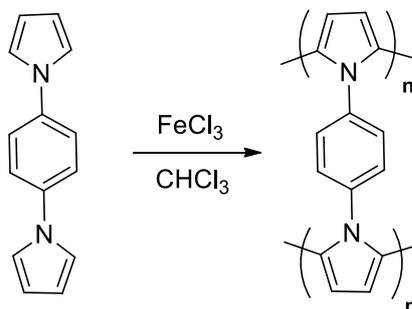
Esquemas 12: Esquema reacional para obtenção do PPyDns.



5.3.2 Síntese do Poli [1,4-di(1H-pirrol-1-il)benzeno] – (PBPY)

A polimerização química do BPy foi realizada pela dissolução do monômero em clorofórmio utilizando FeCl_3 como agente oxidante (Esquema 13), foi obtido um pó marrom com massa de 0,074g que foi caracterizado por FTIR. O mecanismo de polimerização do pirrol é demonstrado na figura 3. Não foi possível a realização de estudos apropriados acerca das propriedades do polímero e de sua estrutura química.

Esquemas 13: Esquema reacional para obtenção do PBPY.



5.4 Caracterização dos compostos sintetizados

Os derivados de pirrol foram caracterizados por meio das técnicas de RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e por FTIR.

5.4.1 Caracterização do 4-(1H-pirrol-1-il)anilina (PPyAn)

No espectro de RMN ^1H do PPyAn (Figura 10) os sinais **1**, **2**, **3**, e **4** foram atribuídos aos hidrogênios da região aromática, esses são mais desblindados e apresentam deslocamentos químicos maiores devido ao campo anisotrópico gerado pelos elétrons do sistema π do anel. O sinal **5** foi atribuído aos hidrogênios da amina primária. Os deslocamentos químicos dos sinais observados, assim como a constante de acoplamento, a multiplicidade e o valor de integração para cada um deles estão dispostos na tabela 1.

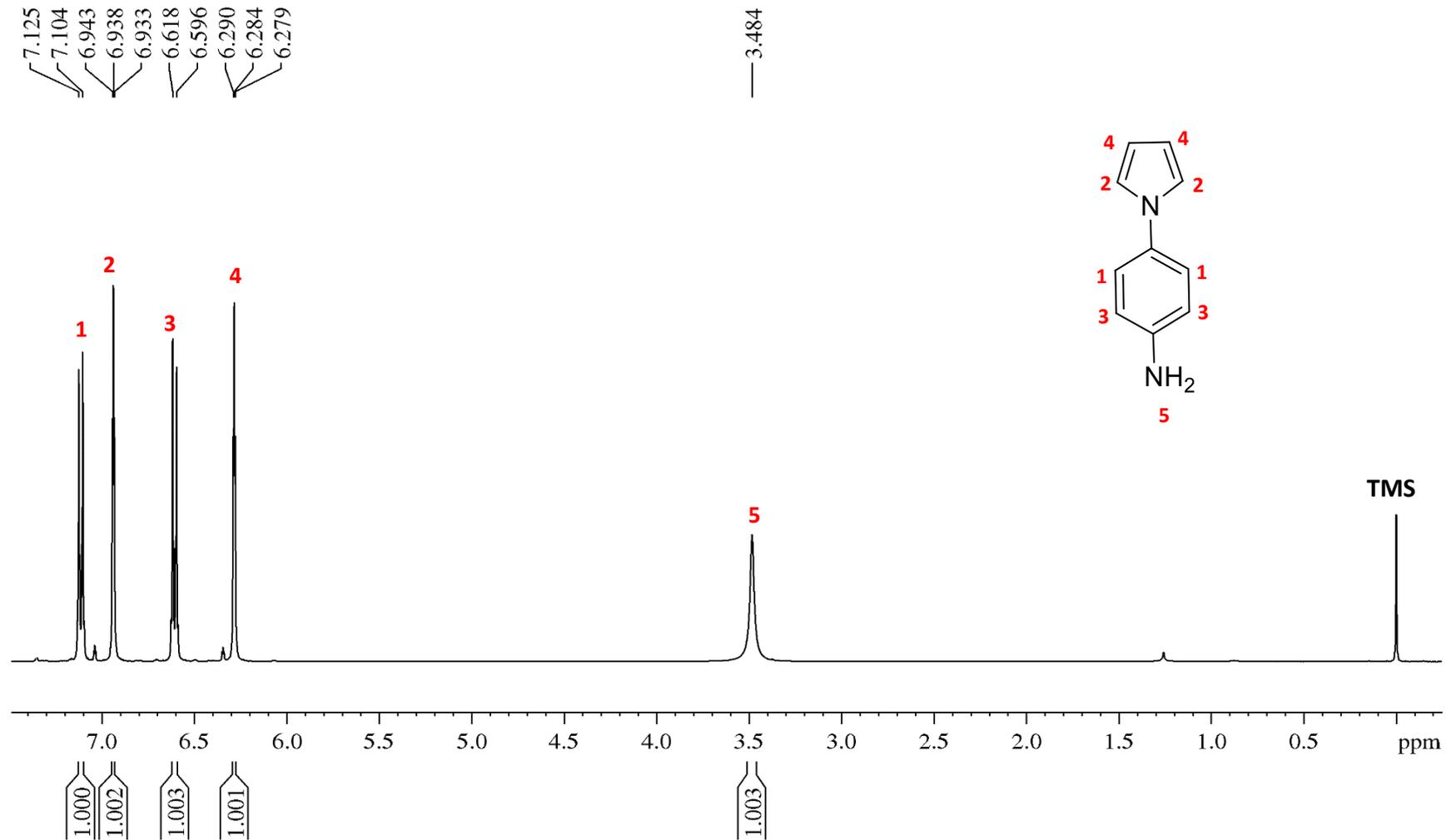
Tabela 1: Dados do espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do PPyAn.

Atribuição	δ (ppm)	Constante de acoplamento (J) (Hz)	Multiplicidade	Integração do sinal
1	7,11	8,6	d	2H
2	6,93	2,1	t	2H
3	6,60	8,6	d	2H
4	6,28	2,0	t	2H
5	3,48	---	s	2H

Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Os sinais em **2** e **4** referem-se aos tripletos com $\delta = 6,93$ e $6,28$ ppm respectivamente, esses sinais foram atribuídos aos hidrogênios do pirrol. Devido à eletronegatividade do átomo de nitrogênio, os hidrogênios em **2** encontram-se mais desblindados do que os hidrogênios em **4**, o que influencia diretamente nos deslocamentos químicos. Já os sinais em **1** e **3** referem-se aos dupletos com $\delta = 6,6\text{ppm}$ e $\delta = 7,11\text{ppm}$ respectivamente, os quais foram atribuídos aos hidrogênios do anel benzênico. Os hidrogênios em **1** estão mais blindados devido à densidade eletrônica do nitrogênio (efeito mesomérico), logo, terão menor deslocamento do que os hidrogênios em **3**. O simpleto com $\delta = 3,48\text{ppm}$ foi atribuído aos hidrogênios da amina primária (**5**), esses são levemente desblindados pelo efeito de ressonância do nitrogênio e pela anisotropia do anel aromático. As atribuições para os sinais obtidos foram condizentes com os relatados na literatura (YONEKURA et al., 2016).

Figura 10: Espectro de RMN ^1H do PPyAn.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Os deslocamentos químicos dos sinais observados no espectro de RMN ^{13}C estão apresentados na tabela 2. Os sinais relacionados aos carbonos em diferentes ambientes químicos foram numerados para melhor ilustração.

No espectro de RMN ^{13}C do PPyAn (Figura 11), os sinais com deslocamento químico entre 109,5 e 144,6 ppm são característicos de carbonos não hidrogenados (-C-) e monohidrogenados (-CH-) de anéis aromáticos. Os substituintes ligados à estrutura produzem um efeito de desblindagem em carbono análogo aos hidrogênios do campo magnético.

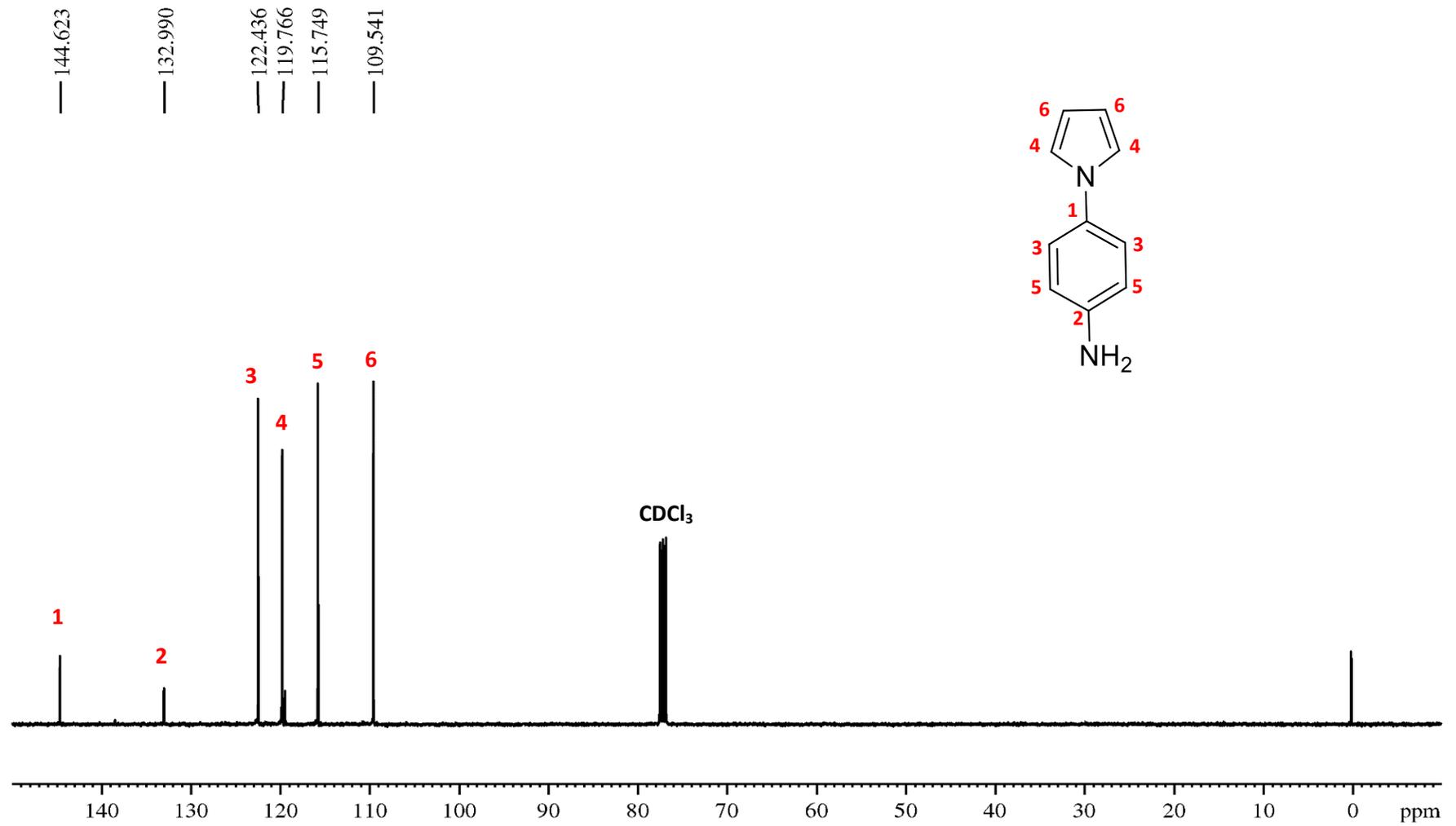
Desta forma, os sinais com $\delta = 144,6$ e $132,9$ ppm foram atribuídos aos carbonos **1** e **2** respectivamente, esses encontram-se com o núcleo mais desprotegido devido à eletronegatividade do nitrogênio. O mesmo ocorre com o carbono em **4** do pirrol, o qual apresenta $\delta = 119,7$ ppm.

Tabela 2: Dados do espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do PPyAn.

Atribuição do sinal	δ (ppm)	Carbono
Aromáticos	144,6	1
	132,9	2
	122,4	3
	119,7	4
	115,7	5
	109,5	6

Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Figura 11: Espectro de RMN ^{13}C do PPyAn.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

5.4.2 Caracterização do monômero *p*-fenilpirroldansila (PyDns)

O espectro de RMN de ^1H do PyDns (Figura 12) forneceu sinais com deslocamentos químicos (δ) referentes aos hidrogênios aromáticos e metílicos. Os dados dos sinais obtidos, assim como a constante de acoplamento e valor de integração estão dispostos na tabela 3.

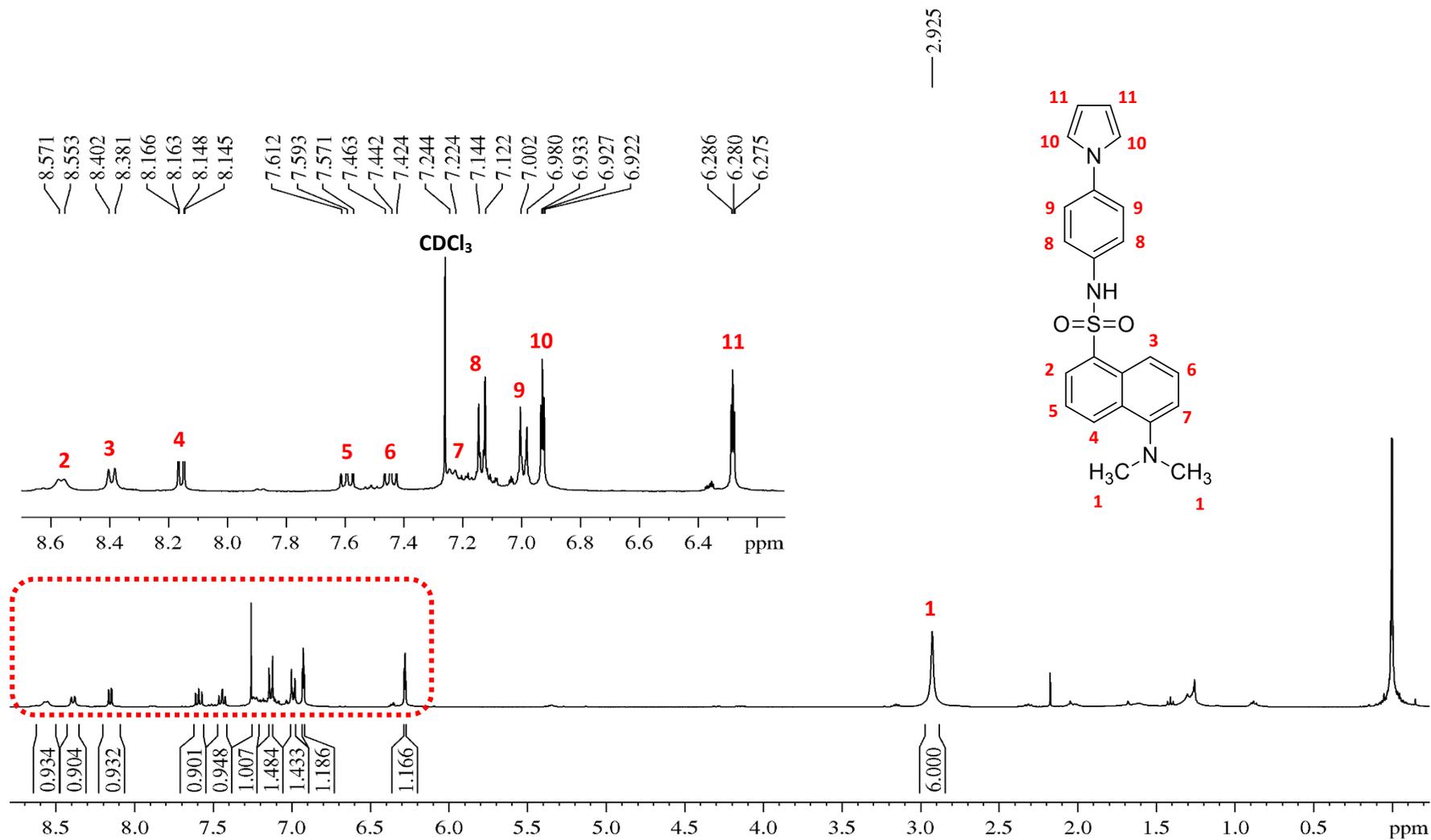
Os sinais na região de 7,23 e 8,56 ppm foram atribuídos aos hidrogênios aromáticos do dansila, devido ao efeito de eletronegatividade dos substituintes presentes no anel naftalênico os hidrogênios dessa região encontram-se mais desblindados, uma vez que ocorrem variações na densidade eletrônica em torno dos núcleos. O simpleto com $\delta = 2,92$ ppm é característico dos hidrogênios do grupo dimetilamino. É possível também observar os sinais característicos do pirrol com $\delta = 6,28$ e $6,92$ ppm, os sinais em $6,99$ e $7,13$ foram atribuídos aos hidrogênios do anel benzênico. As atribuições para os sinais obtidos foram condizentes com os relatados na literatura para derivados de dansila (LIN et al., 2013).

Tabela 3: Dados do espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do PyDns.

Atribuição	δ (ppm)	Constante de acoplamento (J)(Hz)	Multiplicidade	Integração do sinal
Aromáticos	8,56	7,2	d	1H
	8,39	8,4	d	1H
	8,15	1,2 e 1,2	dd	1H
	7,59	8,2	t	1H
	7,44	7,8	t	1H
	7,23	8,0	d	1H
	7,13	8,8	d	2H
	6,99	8,6	d	2H
	6,92	2,2	t	2H
	6,28	2,2	t	2H
1	2,92	---	s	6H

Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Figura 12: Espectro de RMN ^1H do *p*-fenilpirroldansila.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

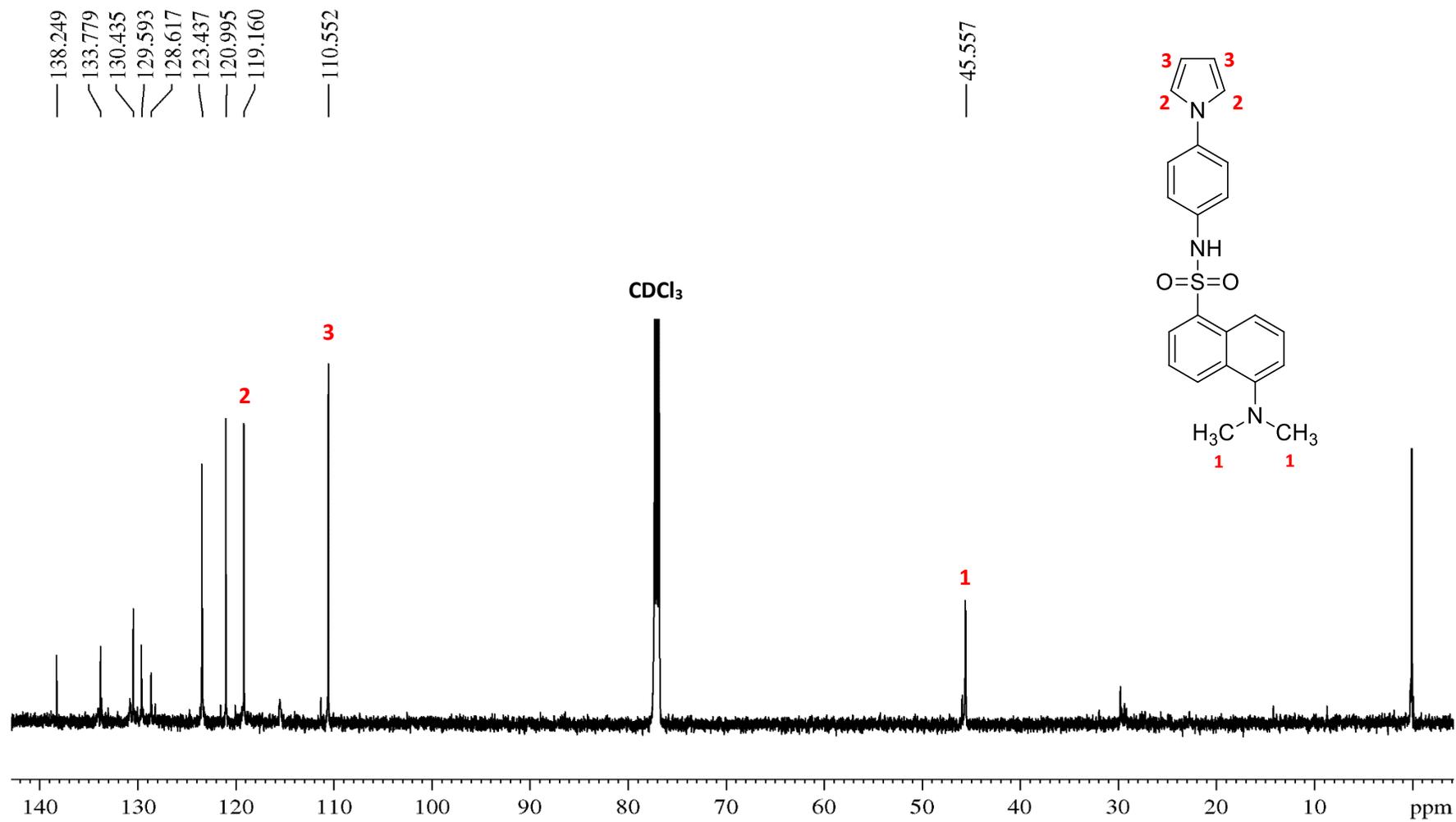
Os sinais observados no espectro de RMN ^{13}C do PyDns (Figura 13) estão dispostos na tabela 4. Foram obtidos sinais com deslocamentos químicos (δ) entre 138,2 e 110,5 ppm atribuídos aos carbonos monohidrogenados (CH) e não hidrogenados da região aromática do monômero. O sinal com $\delta = 45,5\text{ppm}$ foi atribuído aos carbonos metílicos do grupo dimetilamino do dansila.

Tabela 4: Dados do espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do PyDns.

Atribuição do sinal	δ (ppm)
Aromáticos	138,2
	133,7
	130,4
	129,5
	128,6
	123,4
	120,9
	119,1
	110,5
1	45,5

Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Figura 13: Espectro de RMN ^{13}C do *p*-fenilpirroldansila.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

5.4.3 Caracterização do monômero *p*-fenilbipirrol (BPy)

A partir da análise de RMN ^1H do BPy, foi possível verificar os sinais característicos do anel de pirrol (Figura 14). Os sinais obtidos, assim como os respectivos dados de multiplicidade e constante de acoplamento encontram-se na tabela 5.

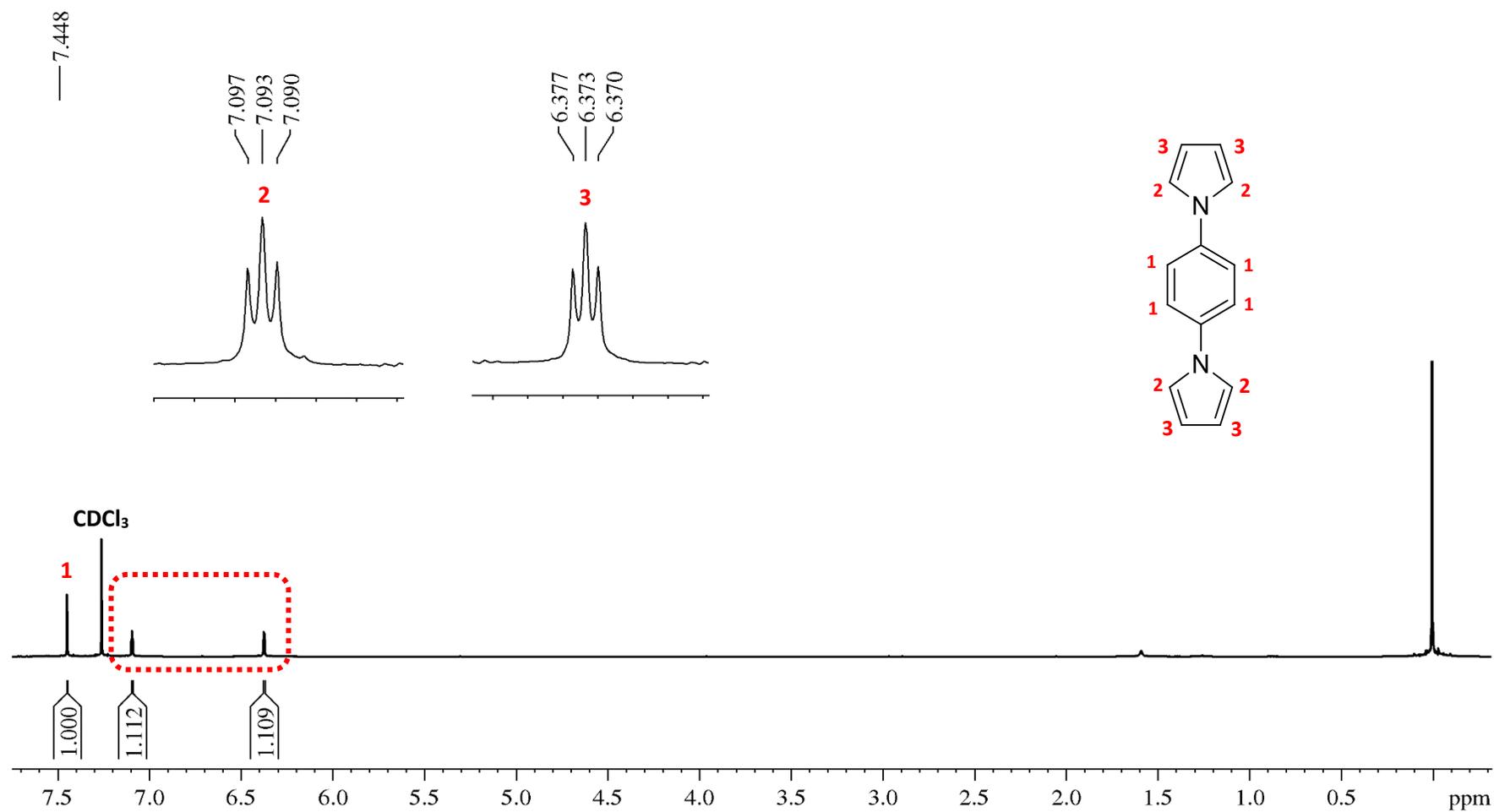
Os sinais de deslocamentos químicos (δ) para o bipirrol foram similares aos observados no espectro de ^1H do PPyAn. Os sinais **2** e **3** referentes aos dois tripletos com $\delta = 7,09$ e $6,37$ ppm foram atribuídos aos hidrogênios aromáticos do pirrol, os quais equivalem a quatro hidrogênios. O simpleto em **1** com $\delta = 7,44$ ppm é referente aos hidrogênios do benzeno, com integração equivalente a quatro hidrogênios. As atribuições para os sinais obtidos foram condizentes com os relatados na literatura (REDDY, et al., 2011).

Tabela 5: Dados do espectro de RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) do BPy.

Atribuição	δ (ppm)	Constante de acoplamento (J) (Hz)	Multiplicidade	Integração do sinal
1	7,44	8,6	s	4H
2	7,09	2,1	t	4H
3	6,37	2,1	t	4H

Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Figura 14: Espectro de RMN ^1H do *p*-fenilbipirrol.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

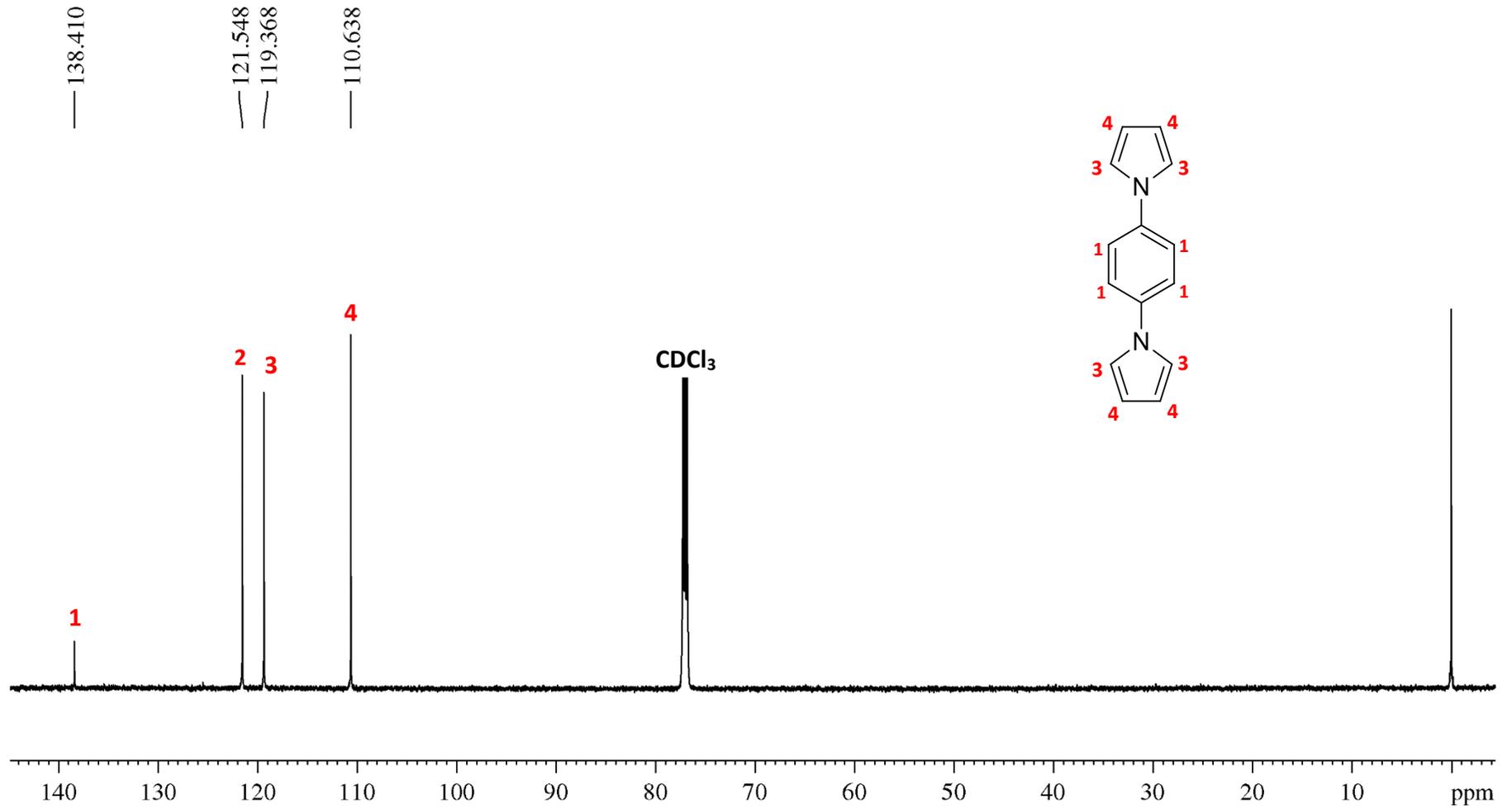
No Espectro de ^{13}C do BPy (Figura 15) foram obtidos sinais com δ entre 138,4 e 110,6 ppm da região aromática, referentes aos doze carbonos monohidrogenados (CH) e aos dois carbonos não hidrogenados do monômero (Tabela 6).

Tabela 6: Dados do espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do BPy.

Atribuição do sinal	δ (ppm)
Aromáticos	138,4
	121,5
	119,3
	110,6

Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Figura 15: Espectro de RMN ^{13}C do *p*-fenilbipirrol.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

5.4.4 Caracterização por FTIR do monômero PyDns e do polímero PPyDns

A partir dos espectros de FTIR obtidos (Figura 17), foi possível observar as principais regiões de absorção para os grupos funcionais presentes na molécula. As bandas de absorção e as respectivas atribuições para os espectros de infravermelho do PyDns e PPyDns, estão dispostos na tabela 7.

As regiões de absorção no infravermelho para os derivados de polipirrol e derivados de dansila são amplamente relatados na literatura (LIN et al., 2013; MINKSTIMIENE et al., 2015).

A presença do grupo fluorescente dansila foi evidenciado pela presença das bandas em 1325 e 1140 cm^{-1} para o PyDns e 1312 e 1137 cm^{-1} para o PPyDns, atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico respectivamente, do grupo sulfonamida. Também foi possível observar as bandas em 3268 cm^{-1} e 3260 cm^{-1} referentes ao estiramento N-H da amina secundária e das bandas em 1454 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} atribuídas à deformação angular C-H referente às metilas do grupo dimetilamino.

O pirrol foi caracterizado pela presença da banda em 3094 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C-H do anel de pirrol para o PyDns, além das bandas em 1570 cm^{-1} referente ao estiramento C=C de pirróis e derivados. A banda em 721 cm^{-1} presente no espectro do monômero é típica da deformação angular C-H de pirrol.

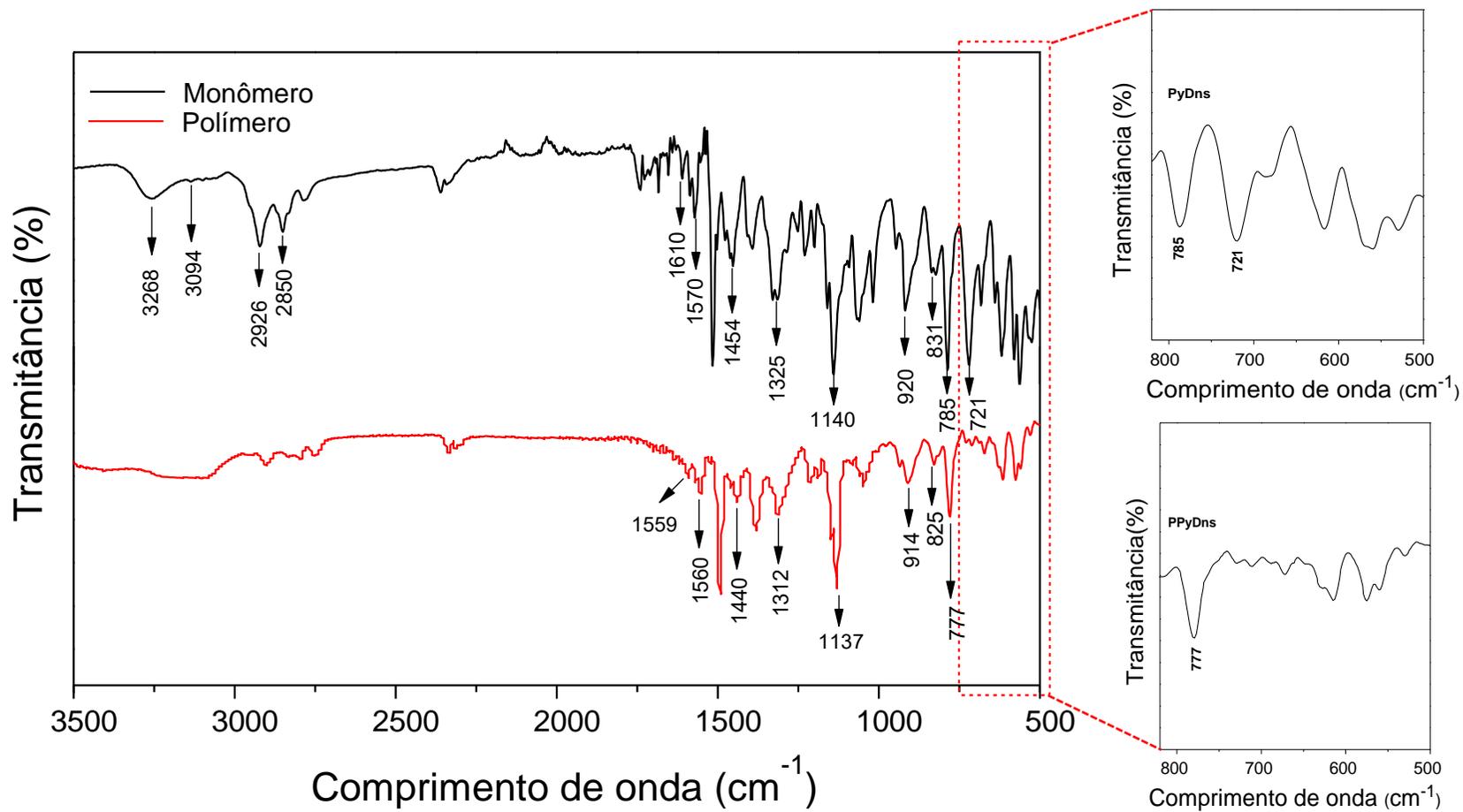
A diminuição das bandas em 721 cm^{-1} e 3094 cm^{-1} no espectro do polímero referente à ligação C-H das posições 2 e 5 do pirrol indica que houve acoplamento α - α das unidades monoméricas. O acoplamento nessas posições é preferível, pois diminui a presença de defeitos e ocorre formação de cadeias lineares, o que possibilita maior deslocalização de carga e conseqüentemente maior condutividade e estabilidade do polímero (CIHANER e ALGI, 2008; ALMEIDA, 2016).

Tabela 7: Bandas de absorção do espectro de FTIR do PyDns e PPyDns.

PyDns (cm⁻¹)	PPyDns (cm⁻¹)	Atribuições
3268	3260	ν N-H da amina secundária
3094	-----	ν C-H α do pirrol
2926, 2850	2906, 2825	ν_s C-H e ν_{as} C-H (CH ₃)
1610, 1570	1559, 1560	ν C=C aromático e pirrol
1454	1440	δ C-H (CH ₃)
1325	1312	ν_{as} do grupo sulfonamida
1140	1137	ν_s do grupo sulfonamida
920, 831, 785	914, 825, 777	δ C-H de aromáticos fora do plano
721	-----	δ C-H do pirrol

Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Figura 16: Espectros de FTIR do monômero PyDns e do polímero PPyDns.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

5.4.5 Caracterização por FTIR do monômero BPy e do polímero PBPY

As bandas de absorção do polipirrol já foram amplamente estudadas, os valores para as bandas de absorção encontradas foram equivalentes aos relatados na literatura (OMASTOVA et al., 2003; MINKSTIMIENE et al., 2015). Os espectros de FTIR obtidos para o BPy e PBPY são mostrados na Figura 18, e as principais bandas e as respectivas atribuições estão listadas na Tabela 8.

Tabela 8: Bandas de absorção do espectro de FTIR do BPy e PBPY.

BPy (cm ⁻¹)	PBPY (cm ⁻¹)	Atribuições
3110	-----	ν C-H α do pirrol
1652,1575	1655, 1572	ν C=C Aromático e pirrol
1321, 1063	1325, 1068	δ C-H aromático e pirrol no plano
838,740	842, 738	δ C-H aromático fora do plano
723	-----	δ C-H do pirrol

Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

As bandas características de pirrol e polipirrol podem ser claramente observadas no espectro de infravermelho. A banda em 3110 cm⁻¹ no BPy foi atribuída ao estiramento das ligações C-H α do pirrol.

As vibrações de estiramento do anel pirrol e benzeno originam as bandas em 1575 e 1652 cm⁻¹, respectivamente, atribuídas às ligações C=C. O alargamento dessa banda no polímero indica a presença de grande conjugação.

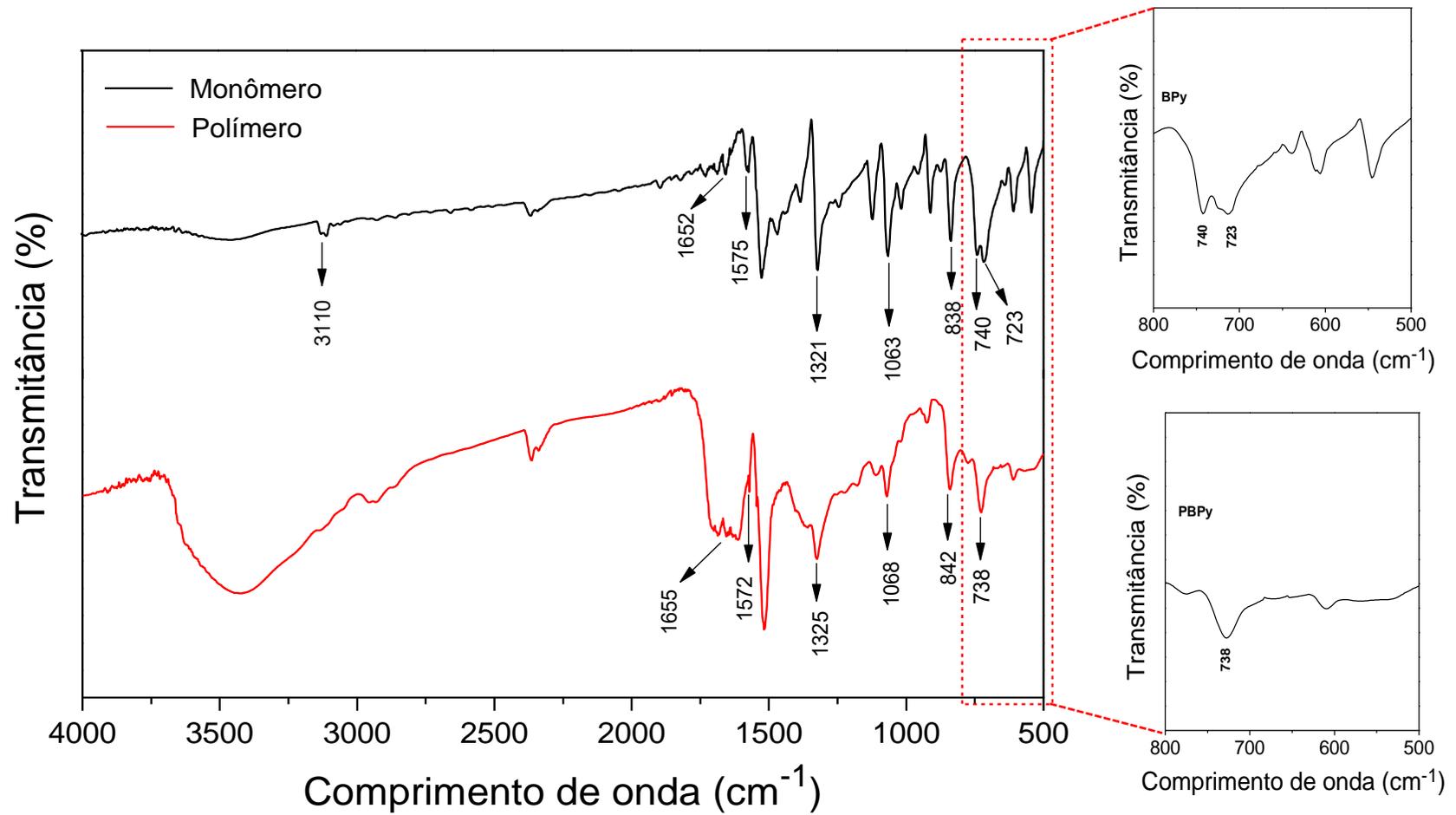
É possível observar também as bandas em 1063 e 723 cm⁻¹ referentes à deformação C-H no plano e fora do plano, respectivamente, características de pirróis e derivados, sendo possível observar a diminuição dessas bandas no polímero.

A formação do polímero foi evidenciada pela diminuição das bandas em 723 cm⁻¹ e 3110 cm⁻¹ no espectro do PBPY, referentes às ligações C-H das posições 2 e 5 do pirrol, indicando que houve acoplamento α - α das unidades monoméricas. O acoplamento nessas

posições é preferível, pois diminui a presença de defeitos e ocorre formação de cadeias lineares, o que possibilita maior deslocalização de carga e conseqüentemente maior condutividade e estabilidade do polímero (CIHANER e ALGI, 2008; ALMEIDA, 2016).

De acordo com Dias et al., 2006, a presença do sistema π -elétrons conjugado origina bandas largas no espectro de FTIR de polímeros eletronicamente condutores. A banda larga na faixa de 2.000 a 4.000 cm^{-1} , que é conhecida como "cauda da banda de absorção eletrônica" é característica da forma condutora de polipirrol e é claramente visível em amostras do polímero.

Figura 17: Espectros de FTIR do monômero BPy e do polímero PBPY.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, dois monômeros derivados de pirrol foram sintetizados e obtidos com bons rendimentos. Vale ressaltar que o monômero *p*-fenilpirroldansila (PyDns) é inédito, assim como os polímeros conjugados obtidos a partir da polimerização química. Os produtos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de RMN de ^1H , RMN ^{13}C e FTIR.

O monômero PyDns foi obtido em 98% de rendimento e apresentou emissão de fluorescência quando submetido à luz UV na frequência de 366 nm. A polimerização química desse monômero forneceu um novo derivado de polipirrol cuja formação foi evidenciada a partir dos espectros de FTIR, em que foi observada a diminuição das bandas em 721 cm^{-1} e 3094 cm^{-1} , referente à ligação C-H do anel pirrol, indicando que houve acoplamento α - α das unidades monoméricas.

O monômero *p*-fenilbipirrol foi obtido em 42,3% de rendimento após purificação em coluna cromatográfica, os dados de FTIR do monômero forneceram bandas características do anel pirrol, no espectro do polímero foi observado a diminuição das bandas em 723 cm^{-1} e 3110 cm^{-1} referente à ligação C-H das posições 2 e 5 do pirrol, indicando que houve polimerização.

Em relação aos polímeros obtidos, é necessário estudar suas propriedades e caracterizar sua estrutura. Estudos em relação a fluorescência do monômero PyDns também são necessários. A partir disso é possível determinar as possíveis aplicações para cada composto.

REFERÊNCIAS

AFZAL, A. et al. Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: Technological advances and challenges. **Journal of Power Sources**, v. 352, p. 174-186, 2017.

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, 2014 a.

_____. et al. Synthesis and characterization of a dansyl-based fluorescent conjugated polymer. **Synthetic metals**, v. 171, p. 45-50, 2013.

_____.et al. Synthesis and spectroscopic characterization of a fluorescent pyrrole derivative containing electron acceptor and donor groups. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 128, p. 812-818, 2014 b.

_____. **Síntese e Caracterização Espectroeletróquímica de Derivados Eletrocromáticos e Fluorescentes de Polipirrol e Politiofeno**. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – UFAL. Maceió, p.138. 2016.

ALSALHI, M. S. et al. Recent advances in conjugated polymers for light emitting devices. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 3, p. 2036-2054, 2011.

ALVAREZ, A. et al. Fluorescent conjugated polymers for chemical and biochemical sensing. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1513-1525, 2011.

ANDRADE, J.R. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocromáticos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2015.

ARMES, S. P. Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron (III) chloride in aqueous solution. **Synthetic Metals**, v. 20, n. 3, p. 365-371, 1987.

ARSLAN, A. et al. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1*H*-pyrrole). **Materials Chemistry and Physics**. v. 104, p. 410, 2007.

ATILGAN, N.; CIHANER, A.; ÖNAL, A.M. Electrochromic performance and ion sensitivity of a terthienyl based fluorescent polymer. **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, n. 4, p. 244-250, 2010.

AYRANCI, R.; AK, M.A. Fluorescence and Electroactive Surface Design: Electropolymerization of Dansyl Fluorophore Functionalized PEDOT. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 13, p. H925, 2017.

BAGHERI, H. et al. Conductive Polymer-Based Microextraction Methods: A Review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 767, p. 1–13, 2013

BAJAJ, Avinash et al. Array-based sensing of normal, cancerous, and metastatic cells using conjugated fluorescent polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 3, p. 1018-1022, 2010.

BLINOVA, N.V. et al. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. **European polymer journal**, v. 43, n. 6, p. 2331-2341, 2007.

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

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

CHANE-CHING, K. I. et al. Anodic oxidation of dipyrrolyls linked with flexible or rigid spacers: study of the electropolymerization mode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 453, n. 1-2, p. 139-149, 1998.

CHEN, GF. et al. Hierarchical polypyrrole based composites for high performance asymmetric supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 283, p. 484-493, 2015.

CIHANER, Atilla; ALGI, Fatih. An electrochromic and fluorescent polymer based on 1-(1-naphthyl)-2,5-di-2-thienyl-1H-pyrrole- **Electrochimica Acta**, v.614, p.101-106, 2008a.

_____. Electrochemical and optical properties of new soluble dithienylpyrroles based on azo dyes - **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1702-1709, 2009.

_____. Processable electrochromic and fluorescent polymers based on N-substituted thienylpyrrole. **Electrochimica acta**, v. 54, n. 2, p. 665-670, 2008b.

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

DAVI, L.B.O. **Síntese dos Derivados de Fenildiamina Contendo Marcador Fluorescente Dansila Visando Aplicação como Sonda Fluorescente e na Síntese de Polímeros Conjugados e C-DOTS**. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – UFAL. Maceió, p.108. 2018.

DIAS, H.V. R.; FIANCHINI, M.; RAJAPAKSE, R.M.G. Greener method for high-quality polypyrrole. **Polymer**, v. 47, n. 21, p. 7349-7354, 2006.

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

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

DUMUR, F. Carbazole-based polymers as hosts for solution-processed organic light-emitting diodes: Simplicity, efficacy. **Organic Electronics**, v. 25, p. 345-361, 2015.

ELDO, J.; ARUNKUMAR, E.; AJAYAGHOSH, A. Fluorescent bispyrroles. New building blocks for novel π -conjugated polymers. **Tetrahedron Letters**, v. 41, n. 32, p. 6241-6244, 2000.

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

ERTAS, M.; CIRPAN, A.; TOPPARE, L. Synthesis and characterization of conducting copolymers of succinic acid bis-(4-pyrrol-1-yl-phenyl) ester and their electrochromic properties. **Synthetic Metals**, v. 143, n. 1, p. 49-58, 2004.

FABRETTO, M. et al. Colouration efficiency measurements in electrochromic polymers: The importance of charge density. **Electrochemistry communications**, v. 9, n. 8, p. 2032-2036, 2007.

FAEZ, Roselena et al. Polímeros condutores. **Química nova na escola**, v. 11, n. 1, p. 13-18, 2000.

FERNÁNDEZ, S.M. **Polímeros hiper-ramificados fluorescentes: síntese, propriedades e aplicações como sensores**, 2014. Tese (Doutorado em Química) - CSIC, Madrid.

ISAAD, J.; EL ACHARI, Ahmida. Azathia crown ether possessing a dansyl fluorophore moiety functionalized silica nanoparticles as hybrid material for mercury detection in aqueous medium. **Tetrahedron**, v. 69, n. 24, p. 4866-4874, 2013.

KAUSAITE-MINKSTIMIENE, A. et al. Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 483, p. 224-231, 2015.

KIM, J. et al. A fluorescent ammonia sensor based on a porphyrin cobalt (II)-dansyl complex. **Tetrahedron letters**, v. 52, n. 21, p. 2645-2648, 2011.

LIMA, P. H. C. et al. Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocrômicas: Uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 1, 2018.

LIN, K. et al. AN-(2-aminophenyl)-5-(dimethylamino)-1-naphthalenesulfonic amide (Ds-DAB) based fluorescent chemosensor for peroxyxynitrite. **Organic letters**, v. 15, n. 16, p. 4242-4245, 2013.

LOHANI, C. R.; KIM, JOUNG M.; LEE, K. Two dansyl fluorophores bearing amino acid for monitoring Hg^{2+} in aqueous solution and live cells. **Tetrahedron**, v. 67, n. 22, p. 4130-4136, 2011.

LUNA, J.G.A. **Estudo de dispositivo eletrônico e opto-eletrônico a base de semicondutores orgânicos utilizando a Ressonância Magnética Detectada Eletricamente**. Tese (Doutorado em ciências) Universidade de São Paulo, p.156, 2009.

MAIA, D.J. et al. Síntese de Polímeros Condutores Em Matrizes Sólidas Hospedeiras. **Química Nova**, vol. 23, n. 2, pp. 204-15, 2000.

MAZZINI J. E. G. et al. Fluorescent polymer nanofibers based on polycaprolactone and dansyl derivatives for development of latent fingerprints. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 46, p. 49804, 2020.

MEDEIROS, E. S. et al. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.2, 62-77, 2012.

MERT, O.; DEMIR, A. S.; CIHANER, A. Pyrrole coupling chemistry: investigation of electroanalytic, spectroscopic and thermal properties of N-substituted poly (bis-pyrrole) films. **RSC advances**, v. 3, n. 6, p. 2035-2042, 2013.

MÉTIVIER, R.; LERAY, I.; VALEUR, B. Lead and mercury sensing by calixarene-based fluoroionophores bearing two or four dansyl fluorophores. **Chemistry—A European Journal**, v. 10, n. 18, p. 4480-4490, 2004.

MORTIMER, R. J.; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Displays**, v. 27, n. 1, p. 2-18, 2006.

NAUTIYAL, A. et al. High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 922-930, 2018.

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, p. 116-545, 2020.

NOGUEIRA, F.A.R. **Síntese e Caracterização Eletroquímica de Derivados de Polipirrol para Aplicação em Dispositivos Eletrocromicos e Capacitores**. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – UFAL. Maceió, p.118. 2014.

_____. et al. Transmissive to Dark Electrochromic and Fluorescent Device Based on Poly (fluorene-bisthiophene) Derivative. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 2702-2711, 2019.

OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S.I.C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v. 23, p. 79-87, 2000.

OMASTOVA, M. et al. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic metals**, v. 138, n. 3, p. 447-455, 2003.

OLIVEIRA, R.S.; SEMAAN, F. S.; PONZIO, E. A. Janelas Eletrocromicas: uma nova era em eficiência energética. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 336-356, 2015.

PAROLA, A. J. et al. Synthesis and photophysical properties of dansyl-based polyamine ligands and their Zn (II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, n. 3, p. 1200-1208, 2007.

RATAUTAITE, V. et al. An application of conducting polymer polypyrrole for the design of electrochromic pH and CO₂ sensors. **Journal of the electrochemical society**, v. 166, n. 6, p. B297, 2019.

REDDY, V. P.; KUMAR, A. V.; RAO, K. R. New strategy for the synthesis of N-aryl pyrroles: Cu-catalyzed C–N cross-coupling reaction of trans-4-hydroxy-1-proline with aryl halides. **Tetrahedron Letters**, v. 52, n. 7, p. 777-780, 2011.

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.

RENUGA, D. et al. Novel thiophene based colorimetric and fluorescent receptor for selective recognition of fluoride ions. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 38, p. 5068-5070, 2012.

RIBEIRO, A. S. et al. Electrochromism of dinitrobenzoyl-derivatised polypyrrole films deposited on ITO/glass electrodes. **Electrochimica acta**, v. 51, n. 23, p. 4892-4896, 2006.

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

_____; MORTIMER, R. J. Conjugated conducting polymers with electrochromic and fluorescent properties. **Electrochemistry**. v.13, p. 21-49, 2015.

ROTH, S.; CARROLL, D. **One-dimensional metals: conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotubes**. 2.ed. John Wiley & Sons, 2004.

SANTIM, R. H. Síntese e Caracterização de Polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão. 2011. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais) -UNESP. São Paulo, p.80. 2011

SHIRAKAWA, H. et al - Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivates of Polyacetylene, (CH)_x. **J. C. S. CHEM. COMM.**, p. 578-580, 1977.

SILVA, A.J.C. **Preparação e Caracterização Espectroscópica de Copolímeros Eletrocromicos e Fluorescentes Derivados de Pirrol e Oligômeros de Tiofeno para Aplicação em Dispositivos Eletrocromicos e Diodos Emissores de Luz Orgânicos (OLEDs)**. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – UFAL. Maceió, p.158. 2016.

_____ et al. - Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 8, p. 2255-2259, 2011.

SILVA, R. S.; CARDOZO, H. M.; FERREIRA, J. Z. Filme Autosuportado de Polianilina Desdopada para Aplicações Anticorrosivas. **Polímeros**, V 22, p. 288- 294, 2012.

TAN, Y.; GHANDI, K. Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. **Synthetic metals**, v. 175, p. 183-191, 2013.

VASIL'TSOV, A. M. et al. Synthesis and electrochemical characterization of dipyrroles separated by diphenyleneoxide and diphenylenesulfide spacers via the Trofimov reaction. **Tetrahedron**, v. 61, n. 32, p. 7756-7762, 2005.

Villarreal, I. et al. "Electropolymerization Kinetics of Pyrrole in Aqueous Solution on Graphite Felt Electrodes". *Synthetic Metals*, vol. 123, n° 3, p. 487–92, 2001.

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

WALTMAN, R. J.; BARGON, J. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 64, n. 1, p. 76-95, 1986.

WANG, Zerong Daniel Zerong. *Comprehensive organic name reactions and reagents*. **John Wiley**, 2009.

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

YAN, Y. et al. A turn-on fluorescent probe with a dansyl fluorophore for hydrogen sulfide sensing. **RSC advances**, v. 9, n. 47, p. 27652-27658, 2019.

YANG, B. et al. A self-rechargeable electrochromic battery based on electrodeposited polypyrrole film. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 192, p. 1-7, 2019.

YIĞİT, 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.

YONEKURA, K.; OKI, K.; TSUCHIMOTO, T. Indium-Catalyzed Formal N-Arylation and N-Alkylation of Pyrroles with Amines. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 358, n. 18, p. 2895-2902, 2016.

ZHAI, Y. et al. Self-rechargeable-battery-driven device for simultaneous electrochromic windows, ROS biosensing, and energy storage. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, n. 31, p. 28072-28077, 2019.

ZHANG, S. et al. Synthesis and fluorescence properties of a soluble polypyrrole derivative based on a dipyrrole monomer. **Synthetic metals**, v. 195, p. 185-192, 2014.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. - Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, v.16, n.6, p. 560-569, 1993.