

UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

RICARTE TAVARES

**SÍNTESE DE DIPIRROL E PIRROL ANCORADO AO CORANTE AZO
PARA-RED VISANDO A SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS COM
PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS.**

Maceió/AL
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
LABORATÓRIO DE POLÍMERO CONDUTORES, ELETROCRÔMICOS E
FLUORESCENTES
LABORATÓRIO DE PESQUISA EM QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS E
SÍNTESE ORGÂNICA

SÍNTESE DE DIPIRROL E PIRROL ANCORADO AO CORANTE AZO PARA-RED VISANDO A SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS COM PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Mestre.

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

Coorientador: **Prof^o. Dr. Dimas José da Paz Lima.**

Maceió/AL
2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

T231s Tavares, Ricarte.

Síntese de dipirrol e pirrol ancorado ao corante azo Para-Red visando a síntese de polímeros conjugados com propriedades eletrocromáticas / Ricarte Tavares. – 2019.
101 f. : il. color.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Coorientador: Dimas José da Paz Lima.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 94-101.

1. Síntese orgânica. 2. Pirrol. 3. Polímeros conjugados. 4. Corantes. 5. Compostos azo. I. Título.

CDU: 547.556.33



PPGQB

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia



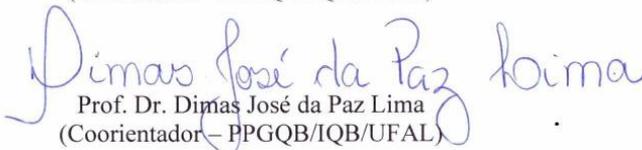
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

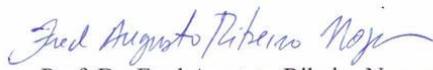
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da comissão julgadora da defesa de dissertação de mestrado de **RICARTE TAVARES**, intitulada: **“Síntese de dipirrol e pirrol ancorado ao corante azo Para-Red visando a síntese de polímeros conjugados com propriedades eletrocromicas”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, no dia 17 de outubro de 2019, às 9h, na sala B do primeiro andar do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.ª. Dra. Adriana Santos Ribeiro
(Orientadora - PPGQB/IQB/UFAL)


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


Prof. Dr. Fred Augusto Ribeiro Nogueira
(IFAL)


Prof.ª. Dra. Valéria Rodrigues dos Santos Malta
(PPGQB/IQB/UFAL)

DEDICATÓRIA

Dedico a realização deste trabalho primeiramente a Deus que me guia nessa jornada na Terra, aos meus pais, Maria dos Prazeres e Manoel Ricardo por ter me dado base para o meu crescimento pessoal.

Meus irmão Ricardo, Carleana e Robson pelo apoio incondicional as minhas decisões.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pois sem ele esta jornada não seria cumprida.

Aos meus pais, Maria dos Prazeres e Manoel Ricardo por me incentivar diretamente e indiretamente a não desistir dos meus sonhos, mostrando o melhor caminho para seguir.

Ao Prof. Dr. Dimas José por me aceitar a fazer parte do grupo de pesquisa, pelo o incentivo e o estímulo. Agradeço além disso, pelos conselhos e paciência que teve comigo durante todo esse tempo. Agradeço pela educação, respeito com o próximo e a sensibilidade.

A Prof^a. Dr^a Adriana por ter me aceitado no seu grupo de pesquisa como orientadora, apesar das minhas limitações e falta de experiência na pesquisa.

A prof^a. Dr^a. Lúcia Maria Conserva pelas palavras de carinho e conselhos nas horas certas. Agradeço por ter me oferecido o privilégio de poder receber um pouco da sua experiência de vida que, com certeza, levarei para a minha vida pessoal e profissional.

A prof^a.Dr^a. Éster de Sá Barreto Barros pela oportunidade de ter trabalhado juntos no estágio, do qual aprendi muito.

Ao Prof. Dr^o Fred Augusto Ribeiro Nogueira pela disponibilidade e paciência em me ajudar a conseguir obter mais resultados nos experimentos de eletroquímica.

O Pato e o Jorge, essa dupla inseparável que sempre me ajudou indiretamente e diretamente nos meus experimentos. Das brincadeiras das quais me sentia criança novamente!!

A Ledja Brittes, Luana Barros e Saraliny pela amizade, carinho, incentivos e as muitas risadas, além do companheirismo em todas as horas que estávamos juntos.

A David Frame, um amigo australiano que Deus me enviou para me motivar a não desistir e persistir nos meus objetivos. Meu parceiro de muitas viagens que foram fundamentais para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao “grupo Benzeno” Saraliny, Ledja Brittes, Jessica Lane, Francielle e Tiago que sempre estávamos juntos nas horas boas e ruins durante toda a disciplina de Química Orgânica Avançada I.

A Carol pela disponibilidade para fazer as análises das minhas moléculas quando eu mais precisava.

A Elaine Paula (“Cansadaa”), esposa, companheira e amiga por ter aturado meus estresses, desabafos, perrengues, e pelas palavras sábias que muito ajudaram a me manter com pé no chão. TE AMO!

Ao Aziel que foi e está sendo muito especial na minha vida, e que eu admiro muito como pessoa e profissional.

“Mas, sem o tempo, qual seria a razão de nossa existência? Não teríamos objetivos a alcançar, nem mesmo saberíamos quem somos. O tempo é algo precioso e acho que precisamos aprender a utilizá-lo com sabedoria, em vez de desperdiçá-lo”.

Eckhart Tolle.

RESUMO

O polipirrol é um dos polímeros que desperta interesse de pesquisadores pelo fato de apresentar boa estabilidade térmica, propriedades magnéticas, elétricas e ópticas. Concomitantemente, estes apresentam variedade estrutural a qual pode ser modificada pela incorporação de substituintes eletrocromicos, como corante azo, e pela extensão da cadeia, como os dipirróis, com o intuito de otimizar suas propriedades eletrônicas e eletroquímicas. Dessa forma, a preparação de derivados do pirrol permite obter novos materiais poliméricos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, sensores, capacitores, LEDs, células solares, músculos artificiais, dentre outros. Com esse intuito, foram sintetizados dois monômeros derivados do pirrol, um ligado ao corante azo Para-Red através da reação de substituição entre o corante azo Para-Red e o 1-(iodopropil)pirrol e o monômero 1,6-dipirrol alquil que ocorreu através da reação de Clauson-Kaas entre o 1,6-hexanodiamina e o 2,5-dimetoxitetrahydrofurano. Os monômeros foram caracterizados por RMN ^1H , RMN ^{13}C e FTIR. A polimerização química dos monômeros conduziram os derivados de polipirrol, sendo confirmados por FTIR. Foi observada a diminuição da banda em 714 cm^{-1} referente à ligação C-H das posições 2 e 5 do pirrol, o que indica que houve acoplamento α - α das unidades monoméricas. Realizaram-se estudos eletroquímicos dos monômeros 1,6-di(pirrol)hexano (1,6-ByPy) e Pirrol/Para-Red (PyPR). Os respectivos filmes foram eletrodepositados utilizando o método potenciodinâmico. Durante o experimento de deposição potenciodinâmica, evidenciaram-se a oxidação dos monômeros em potenciais de 0,9 V (1,6-ByPy) e 1,0V (PyPR) com a subsequente formação do polímero. Após a caracterização espectroeletroquímica destes filmes, foram observados os *gap* de energia, sendo 1,66 eV para o 1,6-ByPY e 2,29 eV para PyPR. Além do mais, na caracterização dos filmes poliméricos, pode observar as mudanças na tonalidade dos filmes durante os experimentos. Durante a caracterização, os filmes 1,6-PByPy e PPyPR não evidenciaram propriedades para serem aplicados em dispositivos eletrocromicos, mas os voltamogramas mostraram feição característica de material capacitivo.

Palavras-chave: Síntese Orgânica. Pirrol. Polímeros conjugados. Corante.

ABSTRACT

Polypyrrol is one of the polymers of interest to researchers because it has good thermal stability, magnetic, electrical and optical properties. Concomitantly, they have structural variety which can be modified by incorporating electrochromic substituents, such as azo dye, and by chain extension, such as dipyrrolS, in order to optimize their electronic and electrochemical properties. Thus, the preparation of pyrrol derivatives allows new polymeric materials to be obtain for application in optoelectronic devices, sensors, capacitors, LEDs, solar cells, artificial muscles, among others. To this end, two pyrrol-derived monomers were synthesized, one linked to the Para-Red azo dye by the substitution reaction between the Para-Red azo dye and 1- (Iodinepropyl) pyrrol and the 1,6-dipyrrol alkyl monomer which occurred through the Clauson-Kaas reaction between 1,6-hexanediamine and 2,5-dimethoxytetrahydrofuran. Monomers were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR and FTIR. Chemical polymerization of the monomers led to the polypyrrole derivatives and were confirmed by FTIR. The band decrease of 714 cm^{-1} was observed regarding the C-H bond of positions 2 and 5 of the pyrrol, which indicates that there was α - α coupling of the monomer units. Electrochemical studies of 1,6-di (pyrrol) hexane (1,6-ByPy) and Pyrrole/ Para-Red (PyPR) monomers were performed. The respective films were electroplated using the potentiodynamic method. During the potentiodynamic deposition experiment, oxidation of the monomers to potentials of 0.9 V (1.6-ByPy) and 1.0V (PyPR) with subsequent polymer formation was evidenced. After spectraelectrochemical characterization of these films, the energy gap was observed, being 1.66 eV for 1.6-ByPY and 2.29 eV for PyPR. Moreover, in the characterization of polymeric films, it was possible to observe the changes in the tone of the films during the experiments were observed. During characterization, the 1,6-PByPy and PPyPR films did not show interesting properties to be applied in electrochromic devices, but the voltammograms showed the characteristic feature of capacitive material.

Keywords: Organic Synthesis. Pyrrole Conjugated polymers. Dye.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Reação de Clauson-Kaas.....	34
Esquema 2 – síntese do poli(1-(3-((1-((4nitrofenil) diazenil) naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol) (PyPR)	51
Esquema 3 – Síntese do poli[1,6-di(pirrol)hexano] (PByPy)	52
Esquema 4 – Análise retrossintética do Pirrol/Para-red (6) e 1,6 –dipirrol alquil.....	56
Esquema 5 – Síntese do 1-(3-Iodopropil)pirrol	57
Esquema 6 – Mecanismo da reação para formação do 1(3-Iodopropil)pirrol.....	57
Esquema 7 – Síntese reacional para obtenção de 1-(3-Iodopropil)pirrol	58
Esquema 8 – Mecanismo de reação para obtenção do 1-(3-Iodopropil)pirrol.....	58
Esquema 9 – Síntese do Pirrol/Para-Red.....	59
Esquema 10 – Síntese do monômero 1,6-di(pirrol)hexano.....	59
Esquema 11 – Mecanismo de formação do 1,6-di(pirrol)hexano	60
Esquema 12 – síntese do poli(1-(3-((1-((4nitrofenil) diazenil) naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol) (PyPR)	76
Esquema 13 – Síntese do poli[1,6-di(pirrol)hexano] (PByPy)	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conjugação em β -caroteno e seus homólogos sintéticos	37
Tabela 2 – Propriedades eletrocromicas de derivados de polipirrol	40
Tabela 3 – Sinais obtidos no espectro de RMN 1H do IPPy (600 MHz, CDCl ₃).....	61
Tabela 4 – Sinais obtidos no espectro de RMN 1H do PyPR (400 MHz, CDCl ₃).	63
Tabela 5 – Sinais obtidos no espectro de RMN 13C do PyPR (100 MHz, CDCl ₃)....	66
Tabela 6 – Bandas de absorção do espectro de infravermelho do monômero PyPR	68
Tabela 7 – Dados do espectro de RMN 1H (600 MHz, CDCl ₃) do 1,6-ByPy	69
Tabela 8 – Dados do espectro de RMN 13C (600 MHz, CDCl ₃) do 1,6-ByPy	72
Tabela 9 – Dados do espectro de FTIR do 1,6-di(pirrol)hexano	74
Tabela 10 – Analise do espectro de FTIR do Pirrol/Para-Red.....	78
Tabela 11 – Analise do espectro de FTIR do 1,6-di(pirrol)hexano	80
Tabela 12 – Relação de espaçadores com os Epa e Epc.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Alguns polímeros conjugados aromáticos mais conhecidos	23
Figura 2 – Formas aromáticas e quinoides para: I) Poli(p-fenileno), II) Politiofeno, III) Polipirrol.....	23
Figura 3 – Exemplos de aparelhos OLEDs	25
Figura 4 – Exemplos de retrovisores de carro eletrocromicos	26
Figura 5 – Estrutura do Pirrol	29
Figura 6 – Representação do ataque no carbono C2 do pirrol, mostrando as formas de ressonância possíveis.	30
Figura 7 – Mecanismo de Polimerização do polipirrol	31
Figura 8 – Segunda proposta de mecanismo de polimerização do pirrol	33
Figura 9 – Característica do polipirrol em seu estado dopado e desdopado.....	33
Figura 10 – Os componentes do 4-hidroxazobenzeno (Corante).....	36
Figura 11 – Estrutura do Poli[3-(N-pirrolil)propil 2-(4-dimetilaminofenilazo)benzoato] (PMRPy).....	37
Figura 12 – Estruturas de dipirróis com espaçadores de forma: a) aromática, b) alifática c) contendo heteroátomos	38
Figura 13 – Diferentes estruturas poliméricas possíveis obtidas com monômeros contendo dois grupos eletropolimerizáveis. ○ porção eletropolimerizável; □ espaçador.	43
Figura 14 – Estruturas de monômero 1 a 9	43
Figura 15 – 1-(3-Bromopropil)pirrol.....	47
Figura 16 – 1-(3-Iodopropil)pirrol.....	48
Figura 17 - Monômero Pirrol/Para-Red	48
Figura 18 - monômero 1,6-di(pirrol)hexano	50
Figura 19 – Esquema da montagem do sistema eletroquímico.....	54
Figura 20 – Espectro de RMN 1H do 1-(3-iodopropil)pirrol em CDCl ₃ (4).....	62
Figura 21 – Espectro de RMN 1H do monômero PyPR (6)	65
Figura 22 – Espectro de RMN 13C - DEPTQ do monômero PyPR (6)	67
Figura 23 – Espectro de IV do monômero PyPR.....	68
Figura 24 – Espectro de RMN 1H do 1,6-ByPy (8).....	71
Figura 25 – Espectro de RMN 13C do 1,6-ByPy.....	73

Figura 26 – Espectro de IV do 1,6-di(pirrol)hexano	75
Figura 27 – Espectro de FTIR do PyPR (Cima) e PPyPR (baixo)	79
Figura 28 – Espectro de FTIR do 1,6-ByPY (Cima) e PByPy (baixo)	80
Figura 29 – Voltamogramas cíclicos do filme de 1,6-ByPy. Em 0,1 mol. L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$	82
Figura 30 – Voltamogramas cíclicos obtido na caracterização do filme de 1,6-PByPy em ITO. Em 0,1 mol. L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN.	83
Figura 31 – Caracterização espectroeletroquímica do filme de 1,6-PByPy sobre o ITO. Em 0,1 mol. L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN. Mostrando a absorção em função do potencial aplicado de 0,0 para 0,8 V.	84
Figura 32 – Luminância (%Y) vs. Potencial aplicado para o 1,6-PByPy	86
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos dos filmes 1,6-ByPy e PPy	87
Figura 34 – Voltamogramas cíclicos do filme de PPyPR Em 0,1 mol. L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$	88
Figura 35 – Voltamogramas cíclicos obtido na caracterização do filme de PPyPR em ITO. Em 0,1 mol. L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN.	89
Figura 36 – Caracterização espectroeletroquímica do filme de PyPR sobre o ITO. Em 0,1 mol. L ⁻¹ de (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN. Mostrando a absorção em função do potencial aplicado de 0,0 para 0,8 V.	90
Figura 37 – Luminância (%Y) vs. Potencial aplicado para o PPyPR	91

LISTA DE SIGLAS

1,6-ByPy – 1,6-di(pirrol)hexano

ATR – reflexão total atenuada

BC – Banda de Condução

BrPPY – 1-(3-Bromopropil)pirrol

BV – Banda de Valência

C – Velocidade da luz

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

D – duplete

DD – duplo dublete

Eg – *Gap* de energia

Epa – Potencial do pico anódico

Epc – Potencial do pico catódico

eV – Eletrovolts

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

H – Constante de Plank

HOMO – Orbital Molecular Ocupado de Maior energia

IPPy – 1-(3-Iodopropil)pirrol

ITO – *índium Tin Oxide*

LED – Diodo Emissor de Luz

LPqNSO – Laboratório de pesquisa em Química em Produtos Naturais e Síntese Orgânica

LUMO – Orbital Molécula Desocupado de Menor energia

M – multiplete

MHz – Megahertz

OLED – Diodo Emissore de Luz Orgânico

OSC – Célula Solar Orgânica

PC – Polímero Conjugado

pH – Potencial hidrogeniônico

ppm – Partes por milhão

PPy – Polipirrol

PyPR – Pirrol/Para-Red

Q – quarteto

Qdep – Carga de deposição

Quint – quinteto

RMN ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

S – singleto

S_N^2 – Substituição nucleofílica de segunda ordem

T – Tripleto

TMS – Tetrametil-silano

UFAL – Universidade Federal de Alagoas

ν_{as} – Estiramentos assimétricos

ν_{s} – Estiramentos simétricos

δ – deslocamento químico

λ – Comprimento de onda de emissão

v - velocidade de varredura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Polímeros Conjugados	22
2.2 Aplicação dos polímeros conjugados	24
2.2.1 Dispositivos eletrônicos	25
2.2.2 Células solares	26
2.2.3 Sensores	27
2.3 Pirrol e Polipirrol	28
2.4 Reação de Clauson-Kaas	34
2.5 Modificação estrutural de novos polímeros derivados de pirrol	35
2.5.1 Inserção de corantes	36
2.5.2 Moléculas dipirróis	38
2.5.2.1 Estruturas poliméricas de dipirróis com espaçadores flexíveis e rígidos.....	42
3. OBJETIVOS	45
3.1 Geral	45
3.2 Objetivos Específicos:	45
4. METODOLOGIA	46
4.1 Reagentes e Solventes	46
4.2 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	46
4.3 Métodos Espectroscópicos	46
4.4 Sínteses dos monômeros	47
4.4.1.1 Síntese do 1-(3-Bromopropil)pirrol (BrPPy)	47
4.4.1.2 Síntese do 1-(3-Iodopropil)pirrol (IPPy)	48
4.4.1.3 Síntese do monômero híbrido Pirrol/Para-Red (PyPR).....	48
4.4.2 Síntese do 1,6-di(pirrol)hexano	49
4.5 Síntese dos Polímeros	51

4.5.1 Síntese do poli(1-(3-((1-((4nitrofenil) diazenil) naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol) (PyPR)	51
4.5.2 Síntese do poli[1,6-di(pirrol)hexano] (PByPy)	52
4.5 Estudos Eletroquímicos dos monômeros.	53
4.5.1 Limpeza dos ITO.....	53
4.5.2 Limpeza dos eletrodos de referência e do contra-eletrodo.....	53
4.5.3 Montagem da cela eletroquímica e eletrodeposição	53
4.5.4 Eletrodeposição de 1,6-(dipirrol)hexano	54
4.5.5 Eletrodeposição de Pirrol/Para-Red	54
4.6 Caracterização dos filmes poliméricos	55
4.6.1 Caracterização eletroquímica e Espectroeletroquímica do 1,6-(dipirrol)hexano	55
4.6.2 Caracterização eletroquímica e Espectroeletroquímica do 1,6-(dipirrol)hexano	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1 Análise Retrossintética	56
5.2 Síntese do 1,6-di(pirrol)hexano	59
5.3 Caracterização dos monômeros Pirrol/Para-Red e 1,6-dipirrol alquil	60
5.3.1 Caracterização do 1-(3-Iodopropil)pirrol (4)	60
5.3.2 Caracterização do monômero 1-(3-((1-((4-nitrofenil) diazenil) naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol (PyPR).....	63
5.3.3 Caracterização do 1,6-di(pirrol)hexano (8)	69
5.4 Polimerização Química dos monômeros 1,6-ByPy e PyPR	75
5.4.1 Síntese do poli(1-(3-((1-((4nitrofenil) diazenil) naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol) (PyPR)	75
5.4.2 Síntese do poli[1,6-di(pirrol)hexano] (PByPy)	76
5.5 FTIR dos monômeros PyPR e ByPY	77
5.5.1 FTIR do PyPR	77

5.5.2 FTIR do ByPy e do PByPy	79
5.6 Eletrodeposição dos filmes de 1,6-PByPy sobre os ITO.	81
5.6.1 Caracterização espectroeletróquímica do polímero 1,6-di(pirrol)hexano (1,6-PByPy).....	82
5.7 Eletrodeposição dos filmes de Poli(Pirrol/Para-Red) (PyPR) sobre os ITO..	87
5.7.1 Caracterização espectroeletróquímica do polímero PPyPR.....	88
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados foram descobertos no começo da década de 70 quando o Professor Shirakawa e colaboradores demonstraram a possibilidade de um polímero apresentar propriedades de semicondutores inorgânicos (KIM *et al.*, 2014). Tal descoberta possibilitou o desenvolvimento da pesquisa para essa nova classe de polímeros, o que levou à síntese de diversas moléculas conhecidas, como poliacetileno, polianilina, politiofeno e polipirrol (MOLAPO *et al.*, 2012).

Dentre as aplicações que os polímeros conjugados podem apresentar estão: materiais para dispositivos eletrocromicos, diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) e células solares orgânicas (OSCs) (VISHNUMURTHY *et al.*, 2011), (WANG *et al.*, 2012). Todas estas aplicações são advindas da polimerização de monômeros comerciais ou que sofreram alguma modificação sintética.

Desta forma, a sintética dos polímeros com a modificação da estrutura das moléculas precursoras é possível controlar as propriedades eletrônicas, ópticas e sua condutividade (DYER; REYNOLDS, 2007), possibilitando a síntese de novos materiais que servirão para a aplicação desejada (CIHANER; MERT; DEMIR, 2009).

Uma das estratégias usadas é a incorporação de corantes azo na estrutura do monômero precursor e sua posterior polimerização com o objetivo de melhorar as propriedades ópticas destes materiais. Por exemplo, Almeida e colaboradores (2017) obtiveram polímeros conjugados via polimerização eletroquímica de sistemas de anéis de polipirrol derivado de corante azo vermelho de metila com aplicação proposta em indicadores de pH.

Além do mais, polímeros contendo pirróis em sua estrutura têm atraído a atenção de pesquisadores, uma vez que eles possuem boas propriedades de condutividade elétrica, estabilidade química e ambiental, além de apresentarem síntese relativamente simples, tornando-se material potencialmente útil para diversas aplicações no campo tecnológico (ALMEIDA *et al.*, 2017).

Por sua vez, os dipirróis são moléculas que contêm dois pirróis interligados por cadeia alifática, aromática ou diretamente, podem possuir propriedades derivadas do pirrol que aumenta ainda mais a versatilidade do material sintetizado. Cihaner e colaboradores (2009) sintetizaram e caracterizam o polímero derivado do 1,1'-dipirrol e concluíram que o filme obtido na eletrodeposição possuía comportamento

eletrocromico. Além do mais, foi demonstrado que o filme tem potencial para ser usado como lasers orgânicos ou material eletroluminescente.

Devido a tais propriedades apresentadas pelos dipirróis e pirrol ligado ao corante azo vermelho de metila, este trabalho objetiva a síntese do 1,6-hexanodipirrol e do pirrol ancorado ao corante azo para-red visando sua polimerização química e eletroquímica para investigação das suas propriedades eletrocromicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

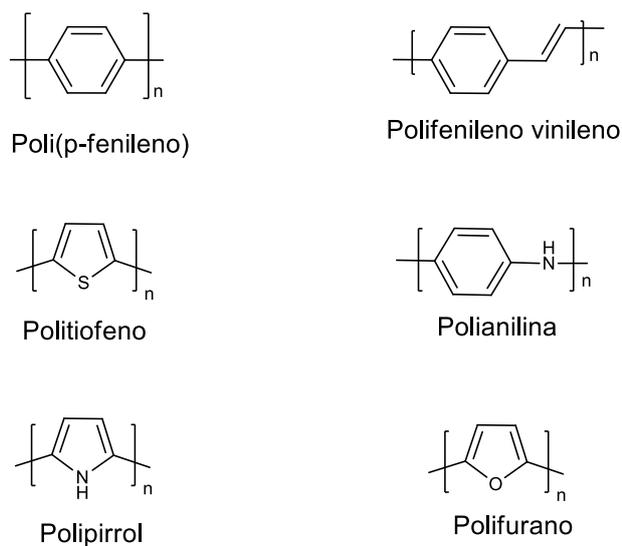
2.1 Polímeros Conjugados

Polímeros conjugados são macromoléculas formadas pela repetição de unidades monoméricas, que apresentam ligações simples e duplas alternadas. Em tais polímeros os elétrons são capazes de se moverem de uma extremidade a outra da cadeia polimérica através do sistema eletrônico de orbitais π , que são responsáveis por fornecer características, tais como condutividade elétrica, propriedades ópticas e magnéticas (RAHMAN *et al.*, 2008). As características destes polímeros são investigadas desde 1977 quando os Professores Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa descobriram que uma película fina de poliacetileno poderia ser oxidada com vapores de iodo, transformando o material em um condutor elétrico. Essa descoberta rendeu-lhes o Prêmio Nobel de Química em 2000 (ALSALHI *et al.*, 2011).

Em meados dos anos 80, os interesses científicos e industriais na ciência dos polímeros conjugados aumentaram devido ao seu potencial para aplicação na tecnologia de dispositivos emissores de luz que eram economicamente viáveis para iluminação e *displays* (PAUL, 1995).

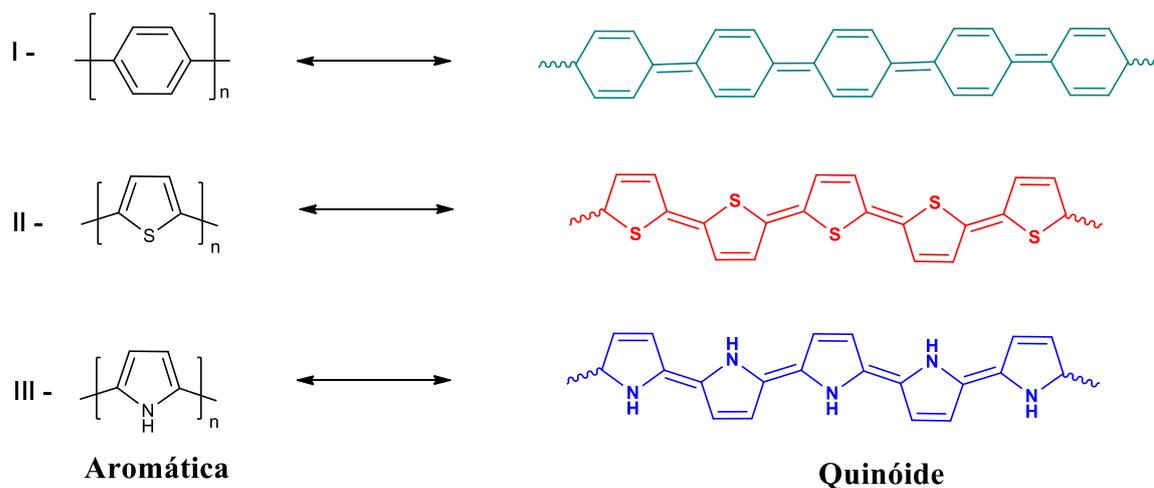
As últimas décadas, na área das ciências de materiais, foram marcadas pela importância de duas classes de materiais: polímeros conjugados e semicondutores inorgânicos. Os polímeros conjugados foram propostos como substituintes de materiais inorgânicos, uma vez que eles apresentam diversas vantagens, tais como: materiais leves, de baixo custo e que permitem a fabricação de dispositivos flexíveis. Estas características rapidamente se tornaram assunto de considerável interesse para pesquisadores acadêmicos e industriais em diferentes campos da química, física e eletroquímica (ALSALHI *et al.*, 2011).

Dentre os polímeros conjugados mais conhecidos, estão os polímeros de cadeia aromática como o politiofeno, polifurano, polianilina e polipirrol (Figura 1) (MOLAPO *et al.*, 2012). Estes por sua vez, estão cada vez mais sendo explorados nas áreas da química, física, e materiais devido as suas propriedades mecânicas e ópticas.

Figura 1 – Alguns polímeros conjugados aromáticos mais conhecidos

Fonte: Adaptada de BIDAN, 2010.

Esses sistemas conjugados poliaromáticos possuem duas estruturas de ressonância para o estado fundamental e não degenerado: a estrutura aromática; e a estrutura quinoide, oriunda da deslocalização dos elétrons fluindo ao longo da cadeia conjugada, que simultaneamente convertem uma ligação dupla em uma ligação simples e vice-versa, como mostrado na figura 2.

Figura 2 – Formas aromáticas e quinoides para: I) Poli(*p*-fenileno), II) Politiofeno, III) Polipirrol

Fonte: Adaptada de BREDAS; STREET, 1985.

A forma aromática é energeticamente mais estável, enquanto que a forma quinoide possui um potencial de ionização menor e maior afinidade ao elétron do que a sua forma aromática. Esse processo de relaxação estrutural da forma aromática para a forma quinoide ocorre quando o polímero é dopado, passando a exibir variação de cor ou de tonalidade. Tais propriedades podem ser de grande valor para diversas aplicações nas indústrias. (BREDAS e STREET, 1985; LIU *et al.*, 2016).

2.2 Aplicação dos polímeros conjugados

Os polímeros conjugados podem ser aplicados na montagem de Diodos Emissores de Luz Orgânicos (OLEDs) (BAR *et al.*, 2009; KARZAZI, 2014), células fotovoltaicas orgânicas (CHEN *et al.*, 2010), transistores orgânicos (OFETs), sensores (MCQUADE *et al.*, 2000), entre outros.

Os *displays* Diodos Emissores de Luz Orgânica (OLEDs) estão sendo desenvolvidos desde a década de 1990, o que permitiu a comercialização de *displays* para aparelhos eletrônicos. O interesse gerado pelos OLEDs se deve às inúmeras vantagens oferecidas por esta tecnologia, tais como ângulo de visão amplo, uma possível emissão em todo o campo do visível (por modificação da estrutura química do material), acesso às telas flexíveis e custos de produção reduzidos (KAMTEKAR, 2010).

O OLED é semelhante a um LED (Diodo Emissor de Luz); no entanto, um OLED possui uma camada eletroluminescente emissiva de filme composta de moléculas orgânicas, nestes casos polímeros conjugados. Isso acontece quando a luz é emitida e a corrente elétrica é conduzida através das moléculas orgânicas. Em comparação com LED, o OLED é mais fino e tem uma resolução melhor, um visor de contraste mais brilhante, com tempos de resposta mais rápidos, ângulos de visão mais amplos e menor consumo de energia. Além disso, é utilizado para fabricação de telas de telefones celulares, televisores, computadores, câmeras digitais, *headset* de realidade virtual e *laptops* (Figura 3) (KARZAZI, 2014).

Geralmente, os substratos são feitos de folhas metálicas flexíveis ou plásticos. Os dobráveis são muito leves e duráveis, o que pode ajudar a evitar quebras nos dispositivos. Atualmente algumas empresas de telefonia celular, como a LG, Samsung e Sony, começaram a incorporar esta tecnologia em seus produtos.

Figura 3 – Exemplos de aparelhos OLEDs

Fontes: (TV) – LG Nordic, 2015; (Celulares) MULLER, 2018. (Computador) NAGY, 2018.

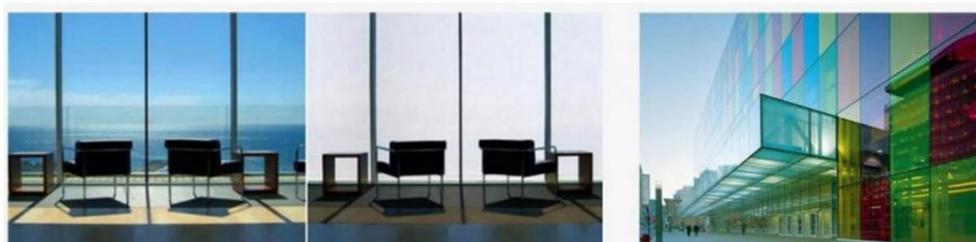
2.2.1 Dispositivos eletrônicos

Uma outra propriedade dos polímeros utilizada pela indústria para produção de materiais é o eletrocromismo, sendo definido como modificações ópticas persistentes e reversíveis de um material eletrocromico, resultante de uma reação redox (AHMED *et al.*, 2012). Estas descobertas trouxeram os polímeros conjugados para a comercialização de dispositivos eletrocromicos, sendo usados na fabricação de espelhos e janelas inteligentes, tetos solares, viseiras ou espelhos retrovisores para veículos automotores, filtros de luz, *displays*, entre outros (Figura 4) (MONK *et al.*, 2007; BAR *et al.*, 2009).

Figura 4 – Exemplos de retrovisores de carro eletrocrômicos



Retrovisores de automóveis



Janelas eletrocrômicas

Fontes: (Janelas) GEAR, 2018; (Retrovisores) HALL, 2013, MITSUBISHI-MOTORS, 2017.

As janelas eletrocrômicas representam um avanço importante no campo da construção civil e da indústria automobilística pelo fato de conseguir variar as propriedades deste material, podendo modificar sua transparência e refletividade quando necessário.

Versões modernas de retrovisores de carro têm detectores de fóton que identificam a quantidade de luz que chega ao espelho. Quando os detectores entendem que a quantidade de luz que chega ao espelho está aumentando além dos níveis aceitáveis, uma carga elétrica é aplicada ao vidro eletrocrômico e as propriedades de transmissão de luz do vidro são alteradas (ESHKOVSKA, 2016).

Outra aplicação de polímeros em dispositivos é o da janela inteligente, utilizadas em casa e escritórios, no qual tem um potencial significativo na redução de consumo de energia, uma vez que o dispositivo na janela pode deixar o ambiente mais agradável, sem fonte de luz, economizando no ar-condicionado (SBAR, 2012).

2.2.2 Células solares

Percebe-se que o regime energético atual, o qual depende de fontes de energia não renováveis e poluidoras, tem consequências insustentáveis para as questões sociais, econômicas, geopolíticas e ambientais. A única fonte totalmente renovável que tem a capacidade de atender à grande e crescente demanda de energia do mundo

é a energia solar. As células solares, que convertem diretamente a luz do sol em eletricidade, são uma das tecnologias mais promissoras e eficientes para coletar essa energia (LI, 2012).

Atualmente, as células solares inorgânicas baseadas em materiais como silício cristalino, telureto de cádmio ou selênio de germânio-índio-cobre (CIGS) são dispositivos que exibem uma eficiência de conversão de energia solar relativamente alta, o que diminui as tecnologias disponíveis comercialmente (LU, 2015). No entanto, o alto custo das células solares inorgânicas e questões ambientais relacionadas têm impedido parcialmente o seu ritmo de implantação generalizada, o que estimula o esforço de pesquisadores para explorar abordagens alternativas, dada a crescente demanda por energia em todo o mundo (SUN, 2018).

As células solares a partir de polímeros são conhecidas por produzir dispositivos leves e flexíveis com baixo custo e alta produtividade. Devido a essas vantagens, extensos esforços de pesquisadores em todo o mundo estão em busca de melhorar o desempenho destes materiais poliméricos nas últimas décadas (LU, 2015).

Uma célula solar orgânica típica consiste em duas camadas semicondutoras feitas de polímeros e outros materiais flexíveis. A célula gera eletricidade ao absorver partículas de luz ou fótons. Quando a célula absorve a luz, o elétron salta da banda de valência para a banda de condução, criando uma corrente elétrica (VANDEWAL, 2014).

As células fotovoltaicas são usadas em sistemas de eletricidade doméstica e rural, usinas de energia, sistemas híbridos, no qual um sistema solar pode ser combinado com outra fonte de energia - um gerador de biomassa, uma turbina eólica ou um gerador a diesel. Além do mais, elas são usadas em muitos aparelhos elétricos, incluindo relógios, calculadoras, brinquedos, carregadores de bateria e teto solar para automóvel (JANSSEN, 2005; EPIA 2009; LU, 2015).

2.2.3 Sensores

Nos últimos 20 anos, a pesquisa e o desenvolvimento global no campo de sensores poliméricos expandiram-se exponencialmente em termos de investimento financeiro, bem como em pesquisas científicas. É conhecida que a função de um sensor é fornecer informações sobre o ambiente físico, químico e biológico (SEKHAR,

2010; CICHOSZ, 2018), assim a legislação em diversos países está promovendo o desenvolvimento de materiais para monitorar fatores que possam ameaçar a vida humana, como a presença de vapores tóxicos e gases no meio ambiente, a poluição da água causada por efluentes industriais ou pesticidas usados na lavoura. (SEKHAR, 2010; CICHOSZ, 2018).

As propriedades químicas e físicas dos polímeros podem ser adaptadas para necessidades particulares, ganhando importância na construção de sensores, sendo usados como um revestimento ou material de encapsulação em uma superfície de eletrodo. (ADHIKARI, 2004; LIAO, 2013; ADHIKARI, 2004).

Cichosz e Zaborski (2018) descrevem como os polímeros podem ser indispensáveis na montagem de dispositivos de sensores modernos. Atualmente, existem vários tipos de sensores baseados em polímeros, tais como, sensores de temperatura, pH, gás, íons, tensão de cisalhamento e/ou alongamento, biossensores e multissensores.

O polipirrol é um dos polímeros conjugados mais utilizados na produção de sensores bioanalíticos desde 1990. Em 2005, uma busca de trabalhos sobre polipirrol realizada por RAMANA VIČIUS no *Journal Electrochimica Acta*, mostrou mais de 300 artigos sobre várias propriedades e aplicações do polipirrol como sensores. (RAMANA VIČIUS, 2006).

Até o momento foram apresentadas algumas propriedades e características dos polímeros conjugado e forma geral, além de suas aplicações. A partir dos próximos itens é apresentado um estudo sobre o polipirrol e seus derivados, uma vez que eles são as fontes principais deste trabalho.

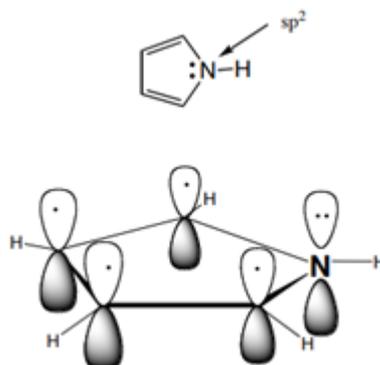
2.3 Pirrol e Polipirrol

Compostos heterocíclicos são cadeias que possuem além de átomos de carbono e hidrogênio ligados, um ou mais heteroátomo, podendo ser enxofre, oxigênio e nitrogênio na estrutura do anel. Os heterocíclicos contendo nitrogênio como heteroátomo são conhecidos por *N*-heterocíclico (BHARDWAJ et al., 2015).

Um dos *N*-heterocíclicos conhecido é o pirrol (Figura 5) o qual é um composto aromático, com 6 π elétrons deslocalizados em torno do anel dos quais 4 elétrons

pertencem as 2 ligações duplas e os outros 2 correspondem ao par isolado localizado no átomo de nitrogênio.

Figura 5 – Estrutura do Pirrol



Fonte: Adaptada do CLAYDEN, 2012.

Pode-se observar, na estrutura do pirrol que a hibridação sp^2 faz o nitrogênio coplanar com o resto da molécula e coloca o par de elétrons isolado em um orbital p paralelo aos outros orbitais p . Isto leva à aromaticidade e maior estabilidade por efeito de ressonância.

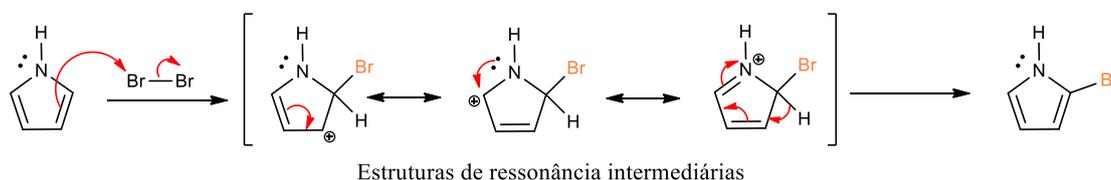
Os pirróis ($pK_a = -0,27$) têm baixa basicidade comparadas as aminas alifáticas e outros compostos aromáticos como as piridinas ($pK_a=5,3$). Essa baixa basicidade é devida à deslocalização do par de elétrons desemparelhados do átomo de nitrogênio no anel aromático. Como o par de elétrons do átomo de nitrogênio faz parte do sistema aromático, ele não está disponível para protonação. (BHARDWAJ *et al.*, 2015). Uma maneira do pirrol reagir como base é usar condições extremas, sob pK_a 0, precisamente -4, sendo possível obrigá-lo a aceitar um próton. (KATRITZKY *et al.*, 2010)

O pirrol é tão ácido quanto alguns álcoois, então as bases mais fortes que os alcóxidos o converterão em seu ânion. O átomo de nitrogênio tem dois pares de elétrons no ânion: um é deslocado em torno do anel, mas o outro está localizado em um orbital sp^2 em nitrogênio. Uma base comumente utilizada é o hidreto de sódio (NaH), mas as bases mais fracas produzem ânions suficientes para a reação ocorrer. (CLAYDEN, 2012).

O pirrol também pode sofrer reações esperadas para um sistema aromático, como a substituição eletrofílica aromática, sendo mais reativo que o benzeno, e baixas

temperaturas são frequentemente necessárias para controlar a reação. A substituição eletrofílica aromática ocorre principalmente no carbono 2 (C2) ou carbono alfa (α), pois o intermediário formado durante o ataque em C2 é estabilizado por ressonância, como pode-se observar na figura 6 (KLEIN, 2011).

Figura 6 – Representação do ataque no carbono C2 do pirrol, mostrando as formas de ressonância possíveis.



Fonte: Adaptada do KLEIN, 2011.

Quando o ataque ocorre em C2, o intermediário tem três estruturas de ressonância. Em contraste, quando o ataque ocorre em C3, o intermediário tem apenas duas estruturas de ressonância (KLEIN, 2011).

O pirrol é um líquido volátil incolor que escurece prontamente quando exposto ao ar e com a ação da luz, no entanto, o polipirrol é considerado um dos mais importantes polímeros conjugados pela facilidade de ser dopado sem precisar usar compostos altamente tóxicos, também por ser estável.

Os polipirróis podem ser sintetizados tanto por via química quanto eletroquímica. Para que a polimerização química ocorra, os monômeros têm de ser oxidados para iniciar a reação. O persulfato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e cloreto férrico FeCl_3 são os agentes oxidantes mais comumente utilizados (MASER, *et al.*, 2008). No entanto, existem outros oxidantes menos usados, os mais conhecidos são o peróxido de hidrogênio, sulfato de céσιο (IV) e dicromato de potássio (MOLAPO *et al.*, 2012).

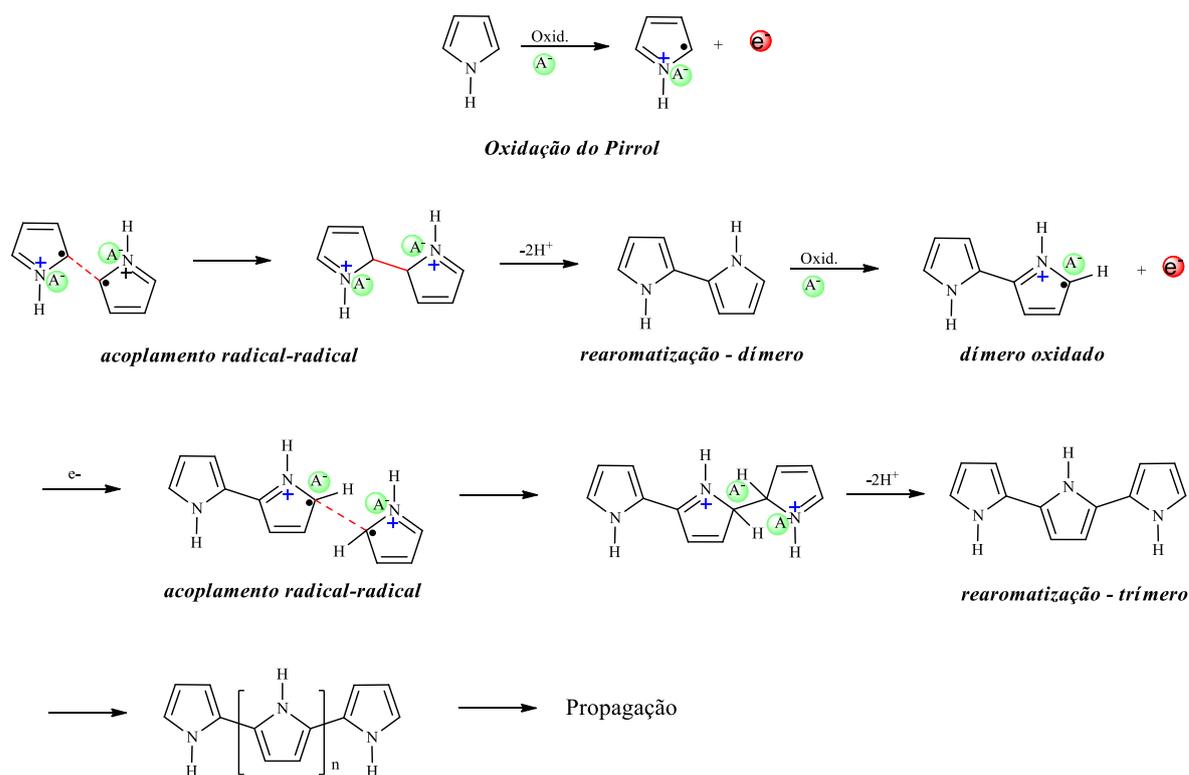
A polimerização eletroquímica pode ser realizada empregando um de três métodos. Estes métodos envolvem a aplicação de (i) um potencial constante (potenciostática), (ii) uma rampa de potencial (potenciodinâmica) e (iii) uma corrente constante (galvanostática). Para realizar a eletropolimerização usando qualquer uma das três técnicas mencionadas, é necessário um conjunto de três eletrodos. Estes eletrodos são conhecidos como contraeletrodo, eletrodo de referência e um eletrodo de trabalho. O polímero é depositado sobre o eletrodo de trabalho que pode ser de ouro, platina, carbono vítreo ou óxido de estanho de índio (ITO) (MOLAPO *et al.*,

2012). O sistema se conecta a um potenciostato para resultar em um cronoamperograma, cronopotenciograma ou voltamograma cíclico, dependendo do método utilizado.

Em relação à polimerização há uma controvérsia em curso sobre o seu mecanismo devido à complexidade do processo de formação do filme e a falta de abordagens eficazes para investigar a cinética da reação (TAN; GHANDI, 2013).

No entanto, considera-se que o mecanismo implica a formação de um cátion-radical, seguido por um acoplamento cátion-radical/cátion-radical ou pela reação de um cátion-radical com um monômero neutro. O mecanismo representado na figura 7 descrito por Diaz *et al.*, (1983), posteriormente apoiado pelos estudos teóricos de Waltman *et al.*, (1984), é o mais frequentemente referenciado na literatura. De acordo com a abordagem de Diaz, após o primeiro passo eletroquímico, que consiste na oxidação do monômero em um cátion radical, o acoplamento dos dois cátions radicais resulta na formação de um cátion-dímero. Consecutivamente, ocorre a etapa química, o que leva à formação de dímeros, seguida pela perda de dois prótons e a rearomatização.

Figura 7 – Mecanismo de Polimerização do polipirrol

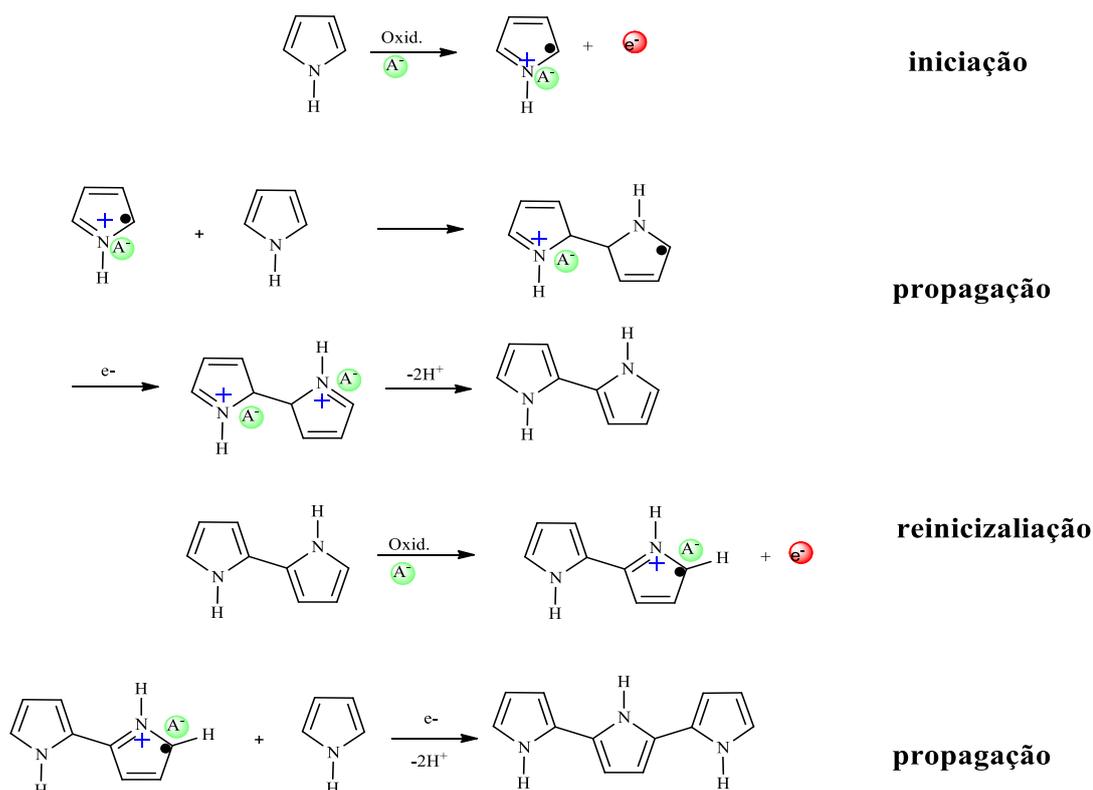


Fonte: Adaptada de TAN e GHANDI, 2013.

Vale ressaltar, que por causa da conjugação prolongada sobre dois anéis, o dímero oxida prontamente para formar o cátion radical com menor potencial de oxidação que o monômero, e em seguida sofre acoplamento com um radical monomérico. Propõe-se a eletropolimerização para um mecanismo, no qual ocorrem etapas eletroquímicas e químicas consecutivas até que os oligômeros se tornem insolúveis e precipitem na superfície do eletrodo (RONCALI, 1998).

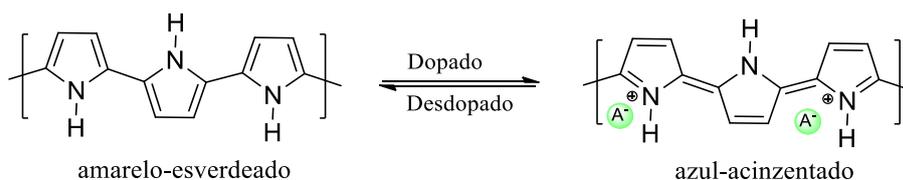
Normalmente, um elétron é removido a cada três ou quatro unidades de monômero, o que resulta na condutividade elétrica intrínseca, fornecendo uma estrutura de bandas de elétrons π . Além do mais, no estado oxidado, o polímero é balanceado com ânions, também chamados de "dopantes", que são incorporados ao filme para manter a neutralidade elétrica (CAMURLU, 2014).

Em contrapartida, estudos cinéticos descritos e discutidos por Tan e Gandhi (2013) mostram que o cátion-radical formado na oxidação reage com um monômero neutro, seguindo de uma outra oxidação e desprotonação para produzir um dímero, este dímero será oxidado imediatamente e formará um cátion dimérico que atacará outro monômero neutro, levando à formação de um trímero, como mostra a figura 8.

Figura 8 – Segunda proposta de mecanismo de polimerização do pirrol

Fonte: Adaptada de TAN e GANDHI, 2013

Entre os polímeros conjugados, o polipirrol foi o primeiro a ser investigado por suas propriedades eletrocromáticas, ou seja, uma mudança de cor após aplicação de uma tensão ou corrente elétrica (HYODO, 1994; MONK, 2001; ARGUN, *et al.*, 2004). A figura 9 mostra que quando o polipirrol está na forma neutra ele apresenta uma cor amarelo-esverdeado e na forma oxidada a cor azul-acinzentado (CAMURLU, 2014).

Figura 9 – Característica do polipirrol em seu estado dopado e desdopado.

Fonte: Adaptada de CAMURLU, 2014

O polipirrol (PPy) e seus derivados são de particular interesse, devido à sua alta condutividade, estabilidade no estado oxidado e por apresentar boas propriedades redox. A simplicidade dos procedimentos sintéticos e a disponibilidade

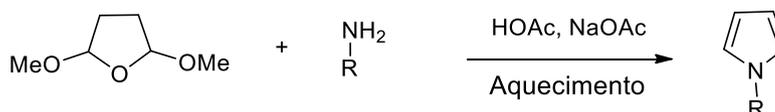
dos monômeros iniciais também são características atraentes do PPy (JAIN *et al.*, 2017; VERNITSKAYA, 1997).

2.4 Reação de Clauson-Kaas

A reação de Clauson-Kaas é um método comum encontrado na literatura na síntese de pirrol por ser relativamente de baixo custo e simples de ser realizada.

A síntese do pirrol utilizando a reação de Clauson-Kaas envolve a reação de condensação de uma amina primária alifática ou aromática com 2,5-dimetoxitetrahydrofurano na presença de ácido acético glacial como catalizador para produzir pirróis *N*-substituídos, em que as posições 2 e 3 podem reagir para posterior funcionalização. (ZUO, 2009). Além disso, tendo como pontos positivos a simplicidade, condições suaves e rendimentos de moderado a bons (Esquema 1)

Esquema 1 - Reação de Clauson-Kaas



Apesar de algumas modificações da reação de Clauson-Kaas terem sido desenvolvidas, estas estão associadas a uma ou mais desvantagens, como o uso de solventes orgânicos voláteis e perigosos, a exigência de catalisador caro e forno de micro-ondas. Assim, um procedimento simples, eficiente, econômico e verde para a preparação de pirróis substituídos, como a Reação de Clauson-Kaas tradicional ainda é a mais empregada tanto do ponto de vista do mercado industrial como sustentável (WANG, Ping; MA, Fei-Ping; ZHANG, Zhan-Hui, 2014).

Contudo, pesquisadores na área de química orgânica e de materiais despertam interesse em desenvolver derivados de polipirróis com propriedades eletrocromáticas através de uma síntese simples e barata. Nesse sentido, este trabalho busca estudar propriedades de derivados de polipirróis por meio da modificação estrutural como será descrito a seguir.

2.5 Modificação estrutural de novos polímeros derivados de pirrol

As condições sintéticas para a obtenção de polímeros conjugados afetam as propriedades globais do material, como a capacidade de armazenamento de carga, o comportamento eletroquímico, a resistência e a vida útil da ciclagem de eletrodos modificados. Os efeitos podem estar relacionados às mudanças eletrônicas ou morfológicas. Desta forma, vários estudos investigam o efeito das condições experimentais no material final; estas condições incluem a influência do dopante, a metodologia química ou eletroquímica da síntese, o substrato de deposição, o eletrólito empregado. Além disso, a modificação estrutural leva a diferentes propriedades nos polímeros pelo meio da otimização (WOLFART *et al.*, 2017).

Polímeros *N*-substituídos, como pirrol proporciona a inserção de várias estruturas, das mais simples as mais complexas. Camurlu (2014) estudou alguns derivados de pirrol, incluindo derivados de pirrol com estruturas simétricas e observou uma variação de coloração.

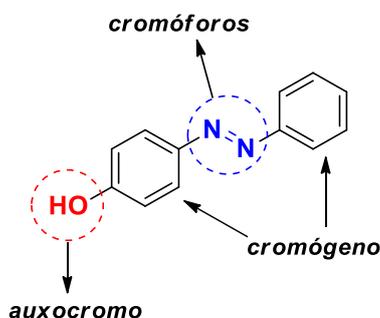
A síntese de novos polímeros conjugados por moléculas precursoras funcionalizadas é uma maneira atraente de adaptar as características ópticas e eletrônicas desses materiais (WOLFART *et al.*, 2017). Moléculas precursoras funcionalizantes têm sido usadas principalmente para fornecer novos derivados de polipirróis, devido às suas propriedades eletrônicas adequadas associadas à estabilidade ambiental e a relativa facilidade de modificar a estrutura do monômero. O caráter eletrônico do polímero pode ser alterado pela natureza da unidade de repetição e pela fixação de grupos retiradores e doadores de elétrons. O caráter e a posição das cadeias laterais podem afetar propriedades como solubilidade, *gap* de energia, condutividade iônica, morfologia e miscibilidade com outras substâncias (TARKUC, S. *et al.*, 2006).

A modificação estrutural dos polímeros conjugados pode ocorrer através da preparação com copolímeros; anéis aromáticos fundidos; sistemas estendidos de conjugação π , além da inserção de substituintes fluorescentes e eletrocromicos, como os corantes azos, e também por extensão de conjugação, formando dipirróis (RIBEIRO; MORTIMER, 2015). Estes dois últimos serão discutidos a seguir.

2.5.1 Inserção de corantes

Em meados do século XIX, uma vez que a química orgânica estava começando a se desenvolver, os químicos usavam métodos empíricos para sintetizar corantes. Entretanto, em meados de 1867, os cientistas Graebe e Liebermann relataram que a cor das moléculas de corante estava relacionada à insaturação dentro das moléculas. Segundo essa teoria, um corante consiste de três componentes: um ou mais anéis de benzeno ligados por grupos insaturados, chamados de cromóforos ($-N=N-$, $-NO_2$, $-C=O$), e grupos chamados de auxocromos (NH_2 , OH) (Figura 10). Sendo que os grupos cromóforos e auxocromos são responsáveis por fornecer a cor para molécula (GÜRSES *et al.*, 2016). O cromóforo é geralmente um grupo que retira elétrons, enquanto um auxocromo é comumente um grupo doador de elétrons e os dois estão ligados por meio de um sistema conjugado.

Figura 10 – Os componentes do 4-hidroxazobenzeno (Corante)



Fonte: Adaptada de GÜRSES *et al.*, 2016

Os corantes às vezes também são classificados de acordo com seu cromóforo principal, por exemplo, corantes azo contêm o cromóforo $-N = N-$ (GÜRSES *et al.*, 2016).

Vale ressaltar que ao contrário da maioria dos compostos orgânicos, os corantes possuem cor porque absorvem luz no espectro visível (400 –700 nm), tem pelo menos um cromóforo (grupo com cor), possui um sistema conjugado, e exibem ressonância de elétrons, que é uma força estabilizadora em compostos orgânicos (HOSSAIN 2014).

Além disso, existe as relações entre o comprimento de onda do visível e a cor absorvida/observada pelos corantes. O espectro de comprimento de onda da luz

absorvida, que determina a cor da matéria, é afetado por sua estrutura química composta por componentes como os cromóforos e auxocromos. (Tabela 1).

Tabela 1 – Conjugação em β -caroteno e seus homólogos sintéticos

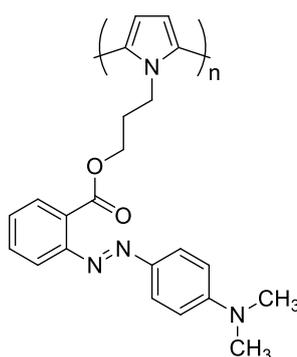
Carotenos	Número de ligações duplas	Cor
$C_{30}H_{44}$	7	Amarelo
$C_{40}H_{56}$ (β-caroteno)	11	Vermelho-laranja
$C_{50}H_{68}$	15	Azul escuro
$C_{60}H_{80}$	19	Preto

Fonte: GÜRSES *et al.*, 2016

De acordo com a tabela 1, pode-se observar que o aumento de duplas ligações do comprimento do sistema conjugado em β -caroteno e seus homólogos sintéticos provoca uma significativa mudança batocrômica, isto é, para uma cor mais escura (GÜRSES *et al.*, 2016).

Nosso grupo de pesquisa vem estudando o uso de corante azo ligados a monômeros tais como o alaranjado de metila e vermelho de metila, entre outros. Por exemplo, Almeida e colaboradores, (2017) sintetizaram o monômero híbrido utilizando o corante azo vermelho de metila (Figura 11), e descobriram que o filme polimérico depositado sobre o eletrodo transparente proporcionou propriedades eletroquímicas e ópticas interessantes, variando sua coloração do amarelo ao magenta quando submetido a uma diferença de potencial de 0,0V a 1,0V respectivamente, o que torna os filmes dos polímeros possíveis de serem utilizados como camadas ativas em dispositivos optoeletrônicos e sensores de pH.

Figura 11 – Estrutura do Poli[3-(N-pirrolil)propil 2-(4-dimetilaminofenilazo)benzoato] (PMRPy)

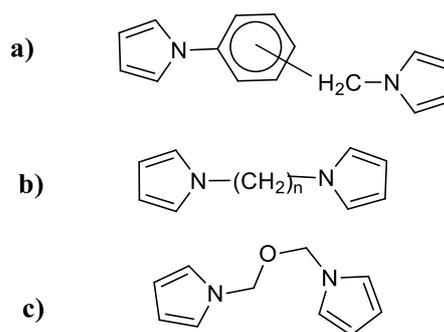


Fonte: Almeida *et al.*, 2017.

2.5.2 Moléculas dipirróis

Moléculas que contêm dois pirróis ligados por espaçadores aromáticos e/ou alifáticos são usualmente mencionadas como dipirrol (Figura 12). Pode-se encontrar na literatura diversos estudos de polímeros conjugados derivados destas moléculas. Algumas delas estão descritas na tabela 2 e discutidas a seguir.

Figura 12 – Estruturas de dipirróis com espaçadores de forma: a) aromática, b) alifática c) contendo heteroátomos



Fonte: Autor, 2019

Dipirróis substituídos nas posições α e β e seus polímeros correspondentes ganharam destaque devido às suas propriedades optoeletrônicas. Ademais, eles são adequados para uma ampla utilização, como biossensores de fase orgânica, intermediários em sínteses de porfirinas e qualquer tipo de plataformas de detecção de íons e gases (MERT, 2012).

Como descrito na tabela 2, o dipirrol substituído sintetizado por Benincori e colaboradores (2000) possui um potencial de oxidação menor do que o pirrol, isto pode estar relacionado à conjugação do dipirrol comparado ao pirrol. Além disso, o dipirrol em questão apresenta dois fatores que podem aumentar o potencial de oxidação, como a presença do grupo metila (eletrodoador) e a distorção induzida da planaridade do sistema.

Ainda segundo os estudos de Benincori (2000), a presença de um grupo metil adjacente à ligação carbono-carbono interanular, conectada ao carbono, produz um deslocamento batocrômico do comprimento de onda de absorção máximo. Isso indica que a perda na conjugação, produzida por impedimento estérico devido à presença de um grupo metil, é desprezível e não está relacionada à posição do mesmo.

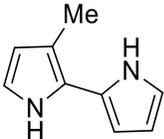
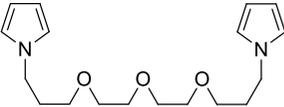
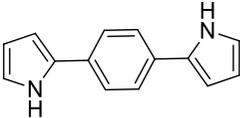
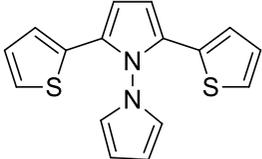
O aumento da conjugação do monômero estudado por BERLIN e colaboradores (1997) também possibilita a diminuição do potencial de oxidação do dipirrol, uma vez que possui um sistema aromático trimérico.

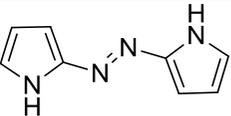
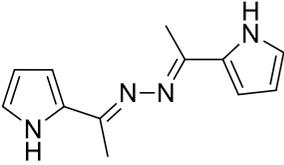
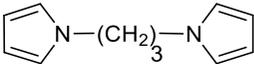
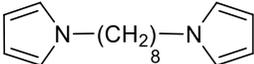
O monômero dipirrol sintetizado por Mert (2013) apresenta um potencial de oxidação de 1,1 eV, sendo maior do que o Pirrol. A possível razão para isto está no efeito estérico do espaçador flexível, que perturba a planaridade da molécula. Além disso, o filme polimérico exhibe várias cores ao aplicar diferentes potenciais, podendo ser ajustada de amarelo transparente (no estado neutro) para rosa claro (no estado intermediário) e azul (no estado oxidado). O *gap* de energia deste polímero é menor do que o polipirrol devido maior conjugação da cadeia polimérica.

Cihaner, Mert e Demir (2009) fizeram uma tentativa de polimerizar um dipirrol contendo dois pirróis ligados diretamente, mas não conseguiram formar o filme na superfície do eletrodo devido à estrutura torcida dos anéis de dipirrol, sendo que os dois anéis não são coplanares e o cátion radical formado é instável. Para contornar esse problema, dois anéis externos de tiofeno foram anexados a ambos os lados de um dos anéis de pirrol para diminuir o efeito da planaridade na eletropolimerização. O filme de polímero também demonstrou comportamento eletrocromico, por exemplo, laranja quando no estado neutro e violeta quando no estado oxidado.

Como mostra a tabela 2, os monômeros sintetizados por ZOTTI *et al.*(1996) e POZO-GONZALO (2007) são dipirróis ligados a espaçadores azo conjugados. A diferença é que um deles possui grupos metilênicos (eletrodoadores) ligados ao espaçador. O que possibilita o efeito estérico, distorção na planaridade e, portanto, anula o efeito eletrônico, o que explica o maior potencial de oxidação deste monômero. Contudo, cálculos de orbitais moleculares seriam necessários para entender a reatividade, planaridade e impedimento estérico desses novos monômeros 2,2'-dipirrólicos com aza-espaçadores conjugados.

Tabela 2 – Propriedades electrocrômicas de derivados de polipirrol

Nome do Polímero	Estrutura do monômero	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	E_g (eV)	Potencial de oxidação vs. Referência	Referência
Polipirrol		351	3,2	0,8 Ag/AgCl	GUNBAS. 2008
		730			
Poli(3-Metil-2,2-bipirrol)		365	---	0,5 Ag/AgCl	BENINCORI, <i>et al.</i> , 2000
		450			
1-(3-(2-(2-(3-(1 <i>H</i> -pyrrol-1-yl)propoxy)ethoxy)ethoxy)propyl)-1 <i>H</i> -pyrrole.		315	2,71	1,1V vs. Ag/AgCl	MERT, 2013.
		484	2,56		
		1000	1,24		
1,4-bis(pyrrol-2-yl)benzene (BPB)		440	2,8	0,65 SCE	BERLIN <i>et al.</i> , 1997
1,1-bipirrol		444	2,21	0,98V vs. Ag/AgCl	CIHANER MERT E DEMIR, 2009
		661			
		1000			

2,2'-azopirrol		580	1,0	0,40V vs. Pt	ZOTTI <i>et al.</i> , 1996
<i>N,N'</i>-bis-[1-(1<i>H</i>-pyrrol-2-yl)-ethylidene]-hydrazine		---	0,7	0,87V vs. Ag/AgCl	POZO-GONZALO, 2007
1,3-di-(1-pirrol)propano		---	---	0,77	CHANE-CHING <i>et al.</i> , 1998
1,8-di-(1-pirrol)octano		---	---	0,95	CHANE-CHING <i>et al.</i> , 1998

$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) – Lambda máximo red/oxi; Eg (eV) – gap de energia

Fonte: Autor, 2019.

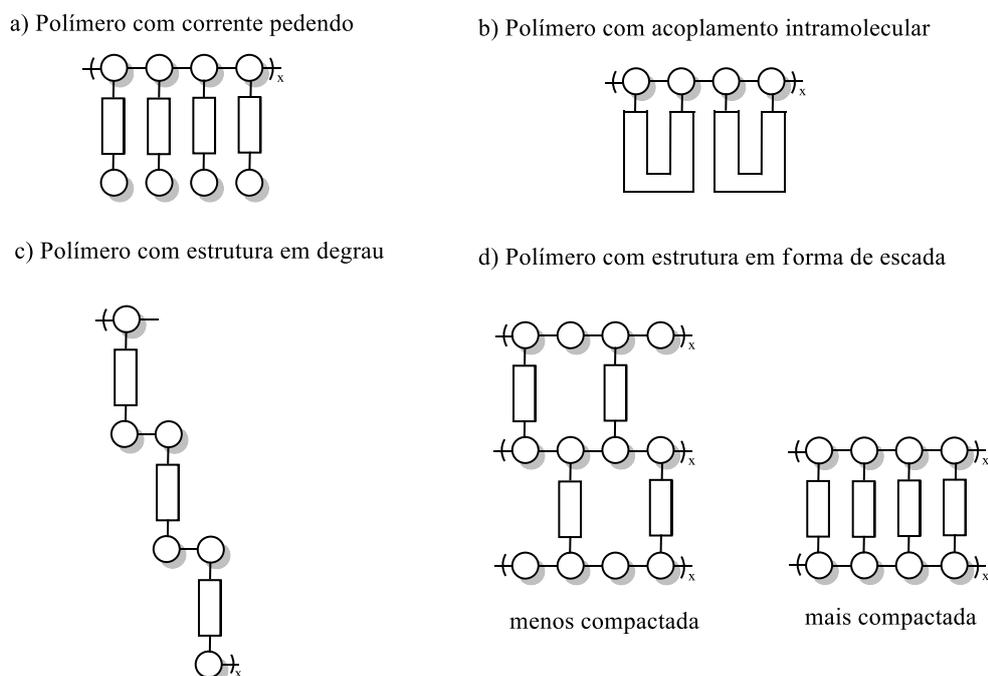
CHANE-CHING *et al.* (1998) estudaram monômeros com espaçadores flexíveis dos quais foram usados como modelos para entender que tipo de estrutura pode ser gerada na polimerização, portanto, encontra-se, disposto na tabela 2 apenas o potencial de oxidação das duas moléculas. Comparando os potenciais de oxidação destes dipirróis com o do pirrol, observa-se que são maiores. Isso é explicador devido ao fato do espaçador fornecer impedimento estérico, implicado no maior potencial de oxidação.

2.5.2.1 Estruturas poliméricas de dipirróis com espaçadores flexíveis e rígidos.

A maioria das propriedades macroscópicas dos polímeros conjugados é determinada pela organização entre as cadeias monoméricas do material e não por suas propriedades intracadeias. Por esse motivo, a maioria dos polímeros conjugados possui condutividades semelhantes, embora suas estruturas moleculares sejam muito diferentes.

Uma estratégia alternativa para gerar um certo grau de organização entre cadeias é projetar estruturas dos polímeros. Chane-Ching e colaboradores (1998) sintetizaram moléculas que possuem dois grupos polimerizáveis, neste caso dois pirróis separados por espaçador flexível e/ou rígido, e fizeram estudos para sugerir a estrutura polimérica deles (Figura 13).

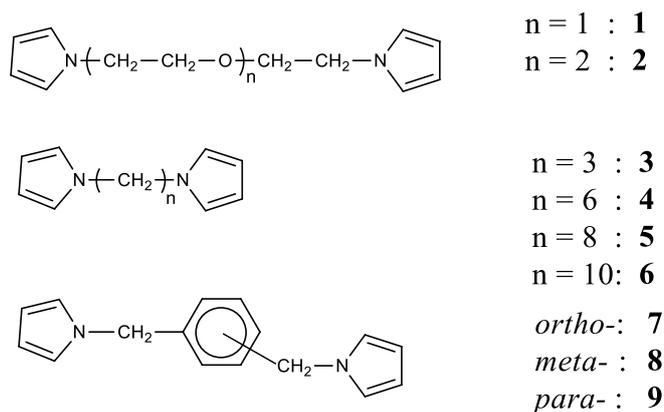
Figura 13 – Diferentes estruturas poliméricas possíveis obtidas com monômeros contendo dois grupos eletropolimerizáveis. ○ porção eletropolimerizável; □ espaçador.



Fonte: Adaptada de CHANE-CHING *et al* (1998)

Esse modelo foi criado para entender que tipo de estrutura o polímero pode ser gerado e que tipo de espaçador é necessário para controlar o espaçamento entre cadeias. Para isso, eles usaram homopolímeros contendo espaçadores de cadeia aromática, alifática e ainda com heteroátomos (Figura 14).

Figura 14 – Estruturas de monômero 1 a 9



Fonte: Adaptada de CHANE-CHING *et al* (1998)

Esses modelos foram investigados utilizando estudos eletroquímicos dos monômeros e seus polímeros correspondentes, análise ESCA (Espectroscopia de elétrons para análise química) e medidas de massa.

Considerando a estrutura dos diferentes monômeros investigados, as diferenças em seu comportamento eletroquímico indicam que:

1) os monômeros 3 e 7, cujos espaçadores favorecem a proximidade de dois pirróis, tendem a sofrer acoplamento intramolecular durante a oxidação, levando a polímeros do tipo b.

2) os monômeros 1, 2 e 4-6, que possuem espaçadores flexíveis e mais longos, levam a polímeros com um comportamento eletroquímico semelhante ao do poli- *N*-alquilpirrol. Polímeros do tipo b ou d podem ser gerados com tais compostos, mas o tipo d é mais provavelmente obtido.

3) o uso de um espaçador rígido *meta* -ou *para*- oxil, como nos monômeros 8 e 9, respectivamente, impede que os dois anéis de pirróis se aproximem. Estruturas tipo escada (polímeros do tipo d) podem, portanto, ser geradas.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Síntese de dipirrol e pirrol ancorado ao corante azo Para-Red visando a obtenção de polímeros conjugados com propriedades eletrocromáticas.

3.2 Objetivos Específicos:

- Sintetizar os monômeros Pirrol/Para-Red e 1,6-dipirrol hexano;
- Caracterizar os monômeros obtidos por técnicas espectroscópicas;
- Polimerizar química e eletroquimicamente os monômeros propostos;
- Caracterizar espectroeletroquimicamente os polímeros sintetizados.

4. METODOLOGIA

O trabalho de síntese orgânica foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Produtos Naturais e Síntese Orgânica (LPqPNSO) e os estudos eletroquímicos foram desenvolvidos no Laboratório de Polímeros Conjugados, ambos situados no Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

4.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados foram todos de grau P.A. O Hexano e Acetato de Etila foram previamente destilados. As reações foram realizadas sob atmosfera de argônio, refluxo e agitação.

4.2 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

As reações foram acompanhadas por CCD, utilizando placas cromatográficas (Merck do tipo AL TLC 20x20 cm Sílica-gel 60 F254) eluídas em Hexano e Acetato de Etila. A purificação dos produtos foi realizada em colunas cromatográficas (Merck Sílica-gel 60-240 Mesh) sob pressão atmosférica, usando os mesmos solventes que as CCD.

4.3 Métodos Espectroscópicos

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e Carbono (RMN ^{13}C) foram obtidos em solução de Clorofórmio deuterado (CDCl_3) em equipamento Bruker Avance 400/600 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) da UFAL. O deslocamento químico (δ) foi expresso em ppm, usando Tetrametilsilano (TMS) ou Hidrogênio residual do CDCl_3 como padrão interno. Sendo que as multiplicidades das bandas de absorção de energia dos núcleos de hidrogênio nos espectros de RMN de ^1H foram indicadas segundo a convenção: s (singlete), d (dubleto), t (triplete), q (quarteto), quint (quinteto), dd (duplo dubleto) e m (multiplete).

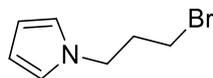
Os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em equipamento da Shimadzu, modelo IR PRESTIGE – 21 com reflexão total atenuada (ATR) da Pike com cristal de ZnSe.

4.4 Sínteses dos monômeros

4.4.1 Síntese do monômero híbrido Pirrol/Para-Red (1-(3-((1-(4nitrofenil)diazenil)naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol) (PyPR)

4.4.1.1 Síntese do 1-(3-Bromopropil)pirrol (BrPPy)

Figura 15 – 1-(3-Bromopropil)pirrol



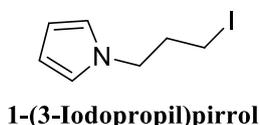
1-(3-Bromopropil)pirrol

Fonte: Autor, 2019.

O BrPPy foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado por Almeida (ALMEIDA, 2016). Em um balão de 100 mL adicionou-se 10 mL de água destilada, 10 mL de ácido acético e 3,45 g (42,16 mmol) de acetato de sódio (CH_3COONa). Deixou-se a solução sob agitação à temperatura ambiente até a completa dissolução do sal. Em seguida adicionou-se 4,37g (20,00 mmol) de Hidrobrometo de 3-Bromopropilamina e 2,64g (2,59 mL, 20,00 mmol) de 2,5-dimetoxitetraidrofurano a solução. A mistura foi mantida sob atmosfera de argônio, agitação e refluxo a 90 °C durante 1,5h e em seguida foi extraída em funil de separação com CH_2Cl_2 e H_2O (4 x 50 mL), sendo a fase orgânica seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente removido a pressão reduzida. Em seguida o material obtido foi purificado por coluna cromatográfica com CH_2Cl_2 como eluente. Obteve-se um líquido de coloração esverdeada com massa de 3,454 g (18,3 mmol), correspondendo a 80% de rendimento.

4.4.1.2 Síntese do 1-(3-Iodopropil)pirrol (IPPy)

Figura 16 – 1-(3-Iodopropil)pirrol



Fonte: Autor, 2019.

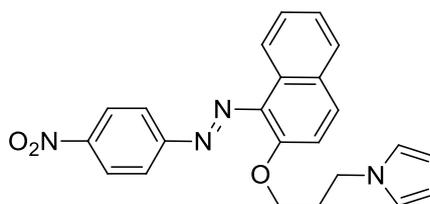
O IPPy foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado por Almeida (ALMEIDA, 2016). Em um balão de 25 mL adicionou-se 10 mL de acetona, 1,02g (5,43 mmol) de 1-(3-bromopropil)pirrol e 0,919g de Iodeto de sódio. A reação foi mantida sob atmosfera de argônio, agitação e refluxo a 50 °C durante 1,5h. Em seguida o precipitado formado foi filtrado e lavado com éter etílico e a solução filtrada foi levada ao rotaevaporador, para que o solvente fosse retirado, obtendo-se um líquido de coloração marrom escuro.

Rendimento: 4,27 g (18,0 mmol, 80%). Foi utilizado na próxima etapa sem purificação prévia.

RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 6,62 (d, *J* = 1,5 Hz, 2H); 6,11 (d, *J* = 1,5 Hz, 2H); 3,93 (t, *J* = 6,2 Hz, 2H); 2,99 (t, *J* = 6,2 Hz, 2H); 2,13 (quint, *J* = 6,2 Hz, 2H).

4.4.1.3 Síntese do monômero híbrido Pirrol/Para-Red (PyPR)

Figura 17 - Monômero Pirrol/Para-Red



1-(3-((1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol

Fonte: Autor, 2019.

A síntese do monômero PyPR foi realizada adaptando-se ao procedimento reportado por Crisp e Millan (CRISP e MILLAN, 1998). Em um balão de 100 mL foi adicionado 0,146 g (0,621 mmol) de 1-(3-Iodopropil)pirrol, 0,086 g (0,621 mmol) de Carbonato de Potássio e 0,091 g (0,3105 mmol) do corante azo ParaRed em 5,00 mL de *N,N*-dimetilformamida anidra (DMF). A solução foi mantida sob atmosfera de argônio, agitação e refluxo a 110 °C por aproximadamente 24 horas. Em seguida a solução foi extraída em funil de separação com 20 mL de acetato de etila e lavada com água destilada (10 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e o solvente removido a pressão reduzida, obtendo-se um líquido viscoso de coloração vermelha escura.

Rendimento: 0,102g (0,250 mmol, 80%). Purificado em Sephadex com Metanol.

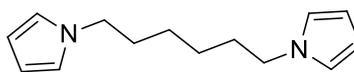
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 8,62 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H); 8,42 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 8,09 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 7,93 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H); 7,84 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H); 7,6 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H); 7,47 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H), (d, *J* = 9,0 Hz, 1H); 6,61 (d, 2H); 6,10 (s, 2H); 4,14 (m, *J* = 5,4 Hz, 4H); 2,23 (quint, *J* = 8,6 Hz, 2H)

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 133,7 (CH); 129,7 (C); 129,2 (C); 128,6 (CH); 128,1 (CH); 125,0 (CH); 124,9 (CH); 123,3 (CH); 123,0 (CH); 120,7 (CH); 115,2 (CH); 108,3 (CH); 66,4 (CH₂); 45,6 (CH₂); 31,4 (CH₂).

IV (ATR) (cm⁻¹): 3097 (*vs*C–H e *vas*C–H (CH₂)); 1562-1498 (*ν*C=C do pirrol); 1614 (*ν*C=C Aromático); 1516 (*vs* C-NO₂ do grupo Nitro); 1330 (*vas* C-NO₂ do grupo Nitro); 1273 (*vas* =C-O-C do grupo éter); 1407 (*vs* =C-O-C do grupo éter); 858 (*ν* C-N do grupo Nitro); 617 (*δ* CNO do grupo Nitro).

4.4.2 Síntese do 1,6-di(pirrol)hexano

A síntese do 1,6–dipirrol alquil (Figura 18) ocorreu através da reação de Clauson-Kaas entre 1,6-hexanodiamino e o 2,5-dimetoxitetrahydrofurano em um solução-tampão com pH próximo de 5,2.

Figura 18 - monômero 1,6-di(pirrol)hexano**1,6-di(pirrol)hexano**

Fonte: Autor, 2019

Em um balão de 100mL foi adicionado 20mL de água destilada, 2,38 mL (59 mmol) de ácido acético e 5 g (60 mmol) de acetato de sódio. Deixou a solução sob agitação a temperatura ambiente até completa dissolução. Em seguida foi adicionado 1,94 mL (15mmol) de 2,5-dimetoxitetraidrofurano e 0,580g (5,0mmol) de 1,6-hexanodiana a solução. A mistura foi mantida sob atmosfera de argônio, agitação e refluxo (~90°C) durante 3 h. A reação foi acompanhada por Cromatografia de Camada Delgada (CCD). Depois foi realizada extração em um funil de separação com diclorometano (CH₂Cl₂) e água (H₂O), sendo a fase orgânica secada com Na₂SO₄ anidro e o solvente removido a pressão reduzida.

Rendimento: 50% (0,958 g, 4,4 mmol). Purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, usando como fase móvel um sistema de hexano/acetato de etila (9:1)

RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 6,63 (t, *J* = 2,04 Hz, 4H); 6,14(t, *J* = 1,92 Hz, 4H); 3,85 (t, *J* = 7,1 Hz, 4H); 1,75 (q, *J* = 2,64, *J* = 4,62 Hz, 4H); 1,30 (q, *J*=3,66, *J*=3,84 Hz, 4H)

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 120,49 (CH); 107,93 (CH); 49,47 (2 CH₂); 31,43 (2 CH₂); 26,37 (2 CH₂).

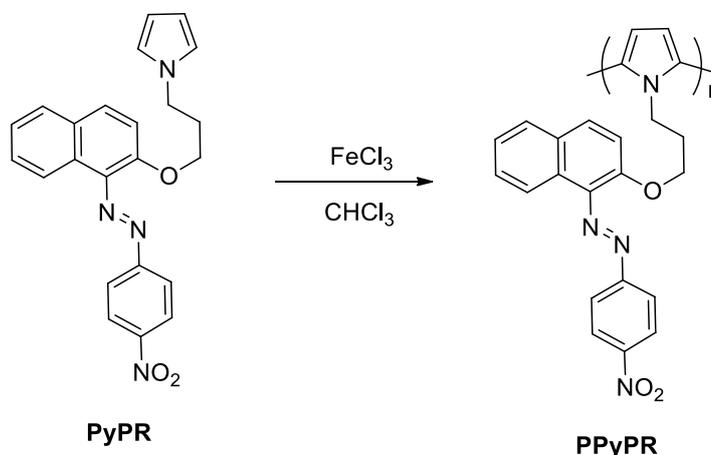
IV (ATR) (cm⁻¹): 3098 (ν_sC–H e ν_{as}C–H do pirrol); 2095-2853 (ν_sC–H e ν_{as}C–H (CH₂)); 1506-1499 (νC=C do pirrol); 1281 (ν C-N); 714 (δCH₂).

4.5 Síntese dos Polímeros

4.5.1 Síntese do poli(1-(3-((1-((4nitrofenil)diazenil)naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol) (PyPR)

O PPyPR, assim como o monômero (Esquema 2), foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado em trabalhos anteriores pelo grupo (ALMEIDA, 2012; ALMEIDA et al., 2014).

Esquema 2 – síntese do poli(1-(3-((1-((4nitrofenil)diazenil)naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol) (PyPR)



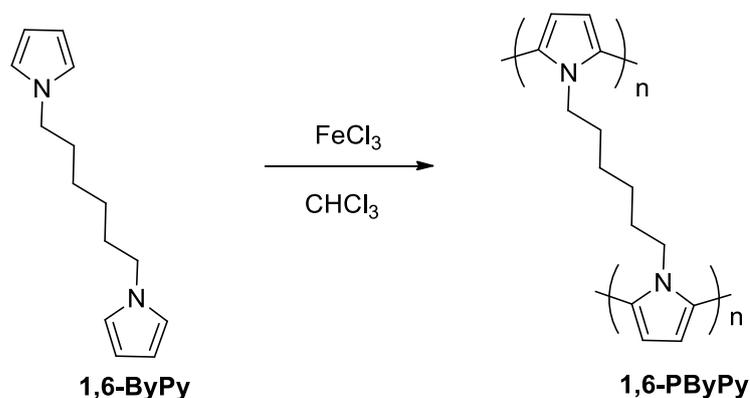
Fonte: Autor, 2019.

Em um balão de 50 mL foi adicionado, sob agitação, 0,216 g (0,54 mmol) de PyPR em 20 mL de clorofórmio (CHCl_3) anidro. Em seguida adicionou-se lentamente 0,440 g (2,70 mmol) de FeCl_3 , também dissolvido em 20 mL de clorofórmio anidro. Deixou-se a mistura sob agitação em atmosfera de argônio e temperatura ambiente durante 48 horas. Em seguida foram adicionados 20 mL de metanol ao balão reacional e o precipitado formado foi filtrado. O produto foi purificado em um extrator Soxhlet usando metanol como solvente por 48 horas sob refluxo. O produto foi mantido sob vácuo a uma temperatura de 50 °C por 8 h e resultou em 210,0 mg de um sólido vermelho escuro. FTIR: (ATR) (cm^{-1}): 3097 ($\nu_{\text{C-H}}$ e $\nu_{\text{asC-H}}$ (CH_2)); 1562-1498 ($\nu_{\text{C=C}}$ do pirrol); 1614 ($\nu_{\text{C=C}}$ Aromático); 1516 ($\nu_{\text{C-NO}_2}$ do grupo Nitro); 1330 (ν_{as}

C-NO₂ do grupo Nitro); 1273 (ν_{as} =C-O-C do grupo éter); 1407 (ν_s =C-O-C do grupo éter); 858 (ν C-N do grupo Nitro); 617 (δ CNO do grupo Nitro).

4.5.2 Síntese do poli[1,6-di(pirrol)hexano] (PByPy)

Esquema 3 – Síntese do poli[1,6-di(pirrol)hexano] (PByPy)



Em um balão de 50 mL foi adicionado, sob agitação, 0,140 g (0,65 mmol) de PByPy em 20 mL de clorofórmio (CHCl₃) anidro. Em seguida adicionou-se lentamente 0,52 g (3,25 mmol) de FeCl₃, também dissolvido em 20 mL de clorofórmio anidro. Deixou-se a mistura sob agitação em atmosfera de argônio e temperatura ambiente durante 48 horas. Em seguida foram adicionados 20 mL de metanol ao balão reacional e o precipitado formado foi filtrado. O produto foi purificado em um extrator Soxhlet usando metanol como solvente por 48 horas sob refluxo. O produto foi mantido sob vácuo a uma temperatura de 50 °C por 8 h e resultou em 97,0 mg de um sólido acinzentado. FTIR: (ATR) (cm⁻¹): 3098 (ν_s C-H e ν_{as} C-H do pirrol); 2095-2853 (ν_s C-H e ν_{as} C-H (CH₂)); 1506-1499 (ν C=C do pirrol); 1281 (ν C-N); 714 (δ CH₂).

4.5 Estudos Eletroquímicos dos monômeros.

4.5.1 Limpeza dos ITO

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

4.5.2 Limpeza dos eletrodos de referência e do contra-eletrodo

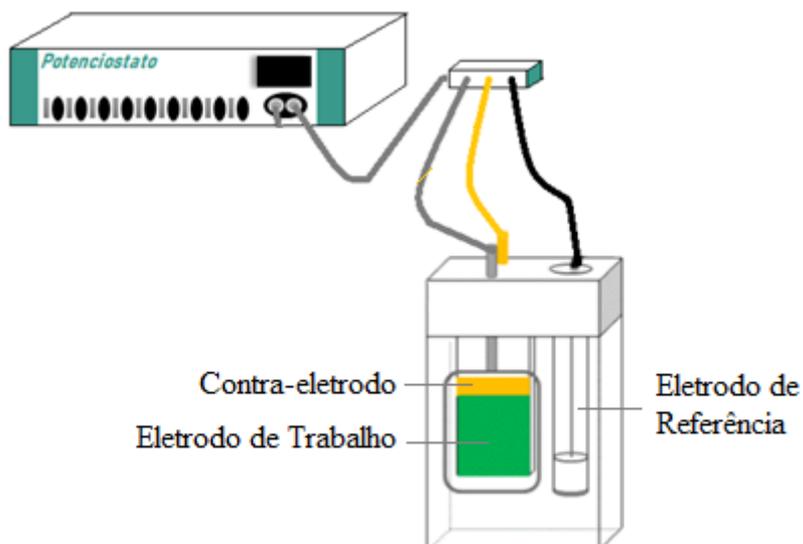
Os eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos foram limpos antes e depois da realização dos experimentos. O eletrodo de platina utilizado como contra eletrodo foi polido com um feltro umedecido com alumina. O eletrodo de cobre utilizado como contato elétrico do eletrodo de trabalho (ITO) foi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

4.5.3 Montagem da cela eletroquímica e eletrodeposição

O sistema eletroquímico (Figura 15), utilizando a célula eletroquímica nos experimentos de eletrodeposição foi montada usando uma cubeta de vidro óptico com seção de 1,0 cm x 3,0 cm com tampa de teflon. O eletro de trabalho (ITO) foi colocado paralelo a uma distância fixa do contra-eletrodo (placa de platina) e o eletrodo de

referência Ag/AgNO₃ 0,1 mol. L⁻¹ em CH₃CN foi fixado o mais próximo possível do eletrodo de trabalho.

Figura 19 – Esquema da montagem do sistema eletroquímico.



Fonte: Adaptada de ALMEDIA, 2016

4.5.4 Eletrodeposição de 1,6-(dipirrol)hexano

O filme do 1,6-PPyBy foi eletrodepositado através do método eletroquímico potenciodinâmico. Os processos de eletrodeposição dos filmes foram realizados a partir de uma solução do monômero de (0,01 mol/L) em CH₃CN contendo 0,1 mol. L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ como eletrólito de suporte.

Os estudos eletroquímicos do 1,6-ByPy consistiram em aumentar gradativamente o potencial numa faixa entre $0,0 \leq E \leq 0,9$ vs Ag/Ag⁺ com velocidade de varredura (v) de 20 mVs⁻¹. Após o processo de eletrodeposição os filmes foram lavados com CH₃CN para remoção de eletrólitos e oligômeros presentes na superfície.

4.5.5 Eletrodeposição de Pirrol/Para-Red

O filme do PyPR foi eletrodepositado através do método eletroquímico potenciodinâmico. Os processos de eletrodeposição dos filmes foram realizados a

partir de uma solução do monômero de (0,01 mol/L) em CH₃CN contendo 0,1 mol. L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ como eletrólito de suporte.

Os estudos eletroquímicos do 1,6-ByPy consistiram em aumentar gradativamente o potencial numa faixa entre $0,0 \leq E \leq 1,0$ vs Ag/Ag⁺ com velocidade de varredura (v) de 20 mVs⁻¹. Após o processo de eletrodeposição os filmes foram lavados com CH₃CN para remoção de eletrólitos e oligômeros presentes na superfície.

4.6 Caracterização dos filmes poliméricos

4.6.1 Caracterização eletroquímica e Espectroeletroquímica do 1,6-(dipirrol)hexano

A cela eletroquímica utilizada nos experimentos foi montada usando uma cubeta de vidro óptico. O eletrodo de trabalho (ITO) foi colocado no caminho óptico do espectrofotômetro, o contra-eletrodo (fio de platina) foi colocado em paralelo e a uma distância fixa do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foi fixado fora do caminho do feixe de luz do espectrofotômetro. Os espectros foram adquiridos na faixa de comprimento de onda (λ) entre 300 e 1100 nm. A técnica eletroquímica utilizada foi a voltametria cíclica na faixa de potencial entre $0,0. \leq E \leq 0,7$ V vs. Ag/ Ag⁺ (CH₃CN; 0,1 mol L⁻¹) com $v = 20$ mV s⁻¹.

4.6.2 Caracterização eletroquímica e Espectroeletroquímica do 1,6-(dipirrol)hexano

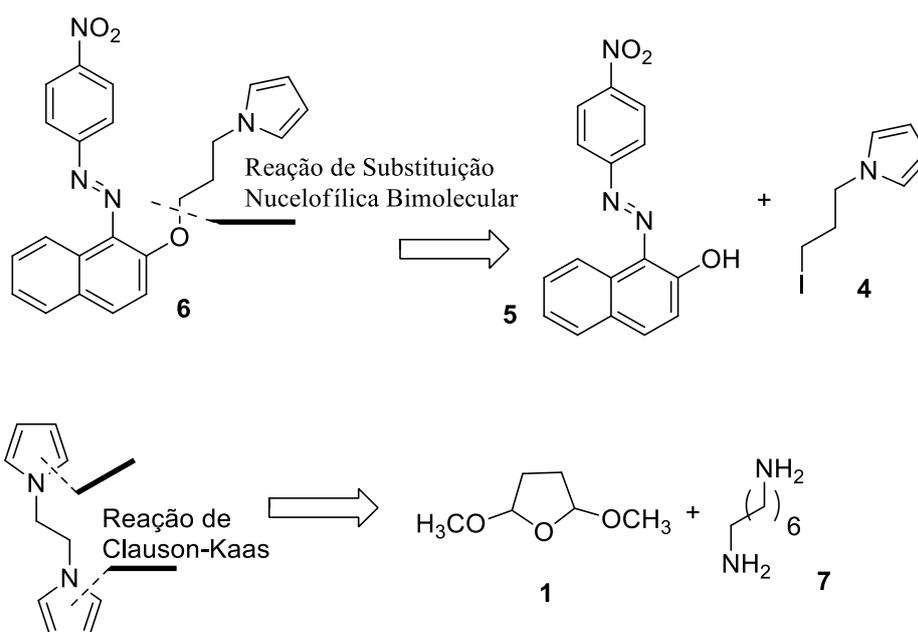
A cela eletroquímica utilizada nos experimentos foi montada usando uma cubeta de vidro óptico. O eletrodo de trabalho (ITO) foi colocado no caminho óptico do espectrofotômetro, o contra-eletrodo (fio de platina) foi colocado em paralelo e a uma distância fixa do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foi fixado fora do caminho do feixe de luz do espectrofotômetro. Os espectros foram adquiridos na faixa de comprimento de onda (λ) entre 300 e 1100 nm. A técnica eletroquímica utilizada foi a voltametria cíclica na faixa de potencial entre $0,0. \leq E \leq 0,8$ V vs. Ag/ Ag⁺ (CH₃CN; 0,1 mol L⁻¹) com $v = 20$ mV s⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise Retrossintética

A síntese dos monômeros derivados do pirrol foi elaborada a partir de duas estratégias, a reação de Clauson-Kaas e do acoplamento via reação de substituição nucleofílica bimolecular como mostrado no esquema 4.

Esquema 4 – Análise retrossintética do Pirrol/Para-red (6) e 1,6 –dipirrol alquil.

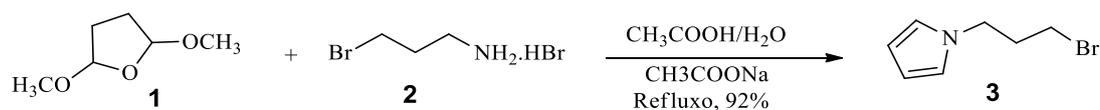


Fonte: Autor, 2019.

A reação de Clauson-Kaas foi escolhida para preparação dos derivados de polipirróis por ser um método usual na literatura para síntese de polipirróis, por ser uma síntese de baixo custo e que leva a bons rendimentos comparados a outros métodos.

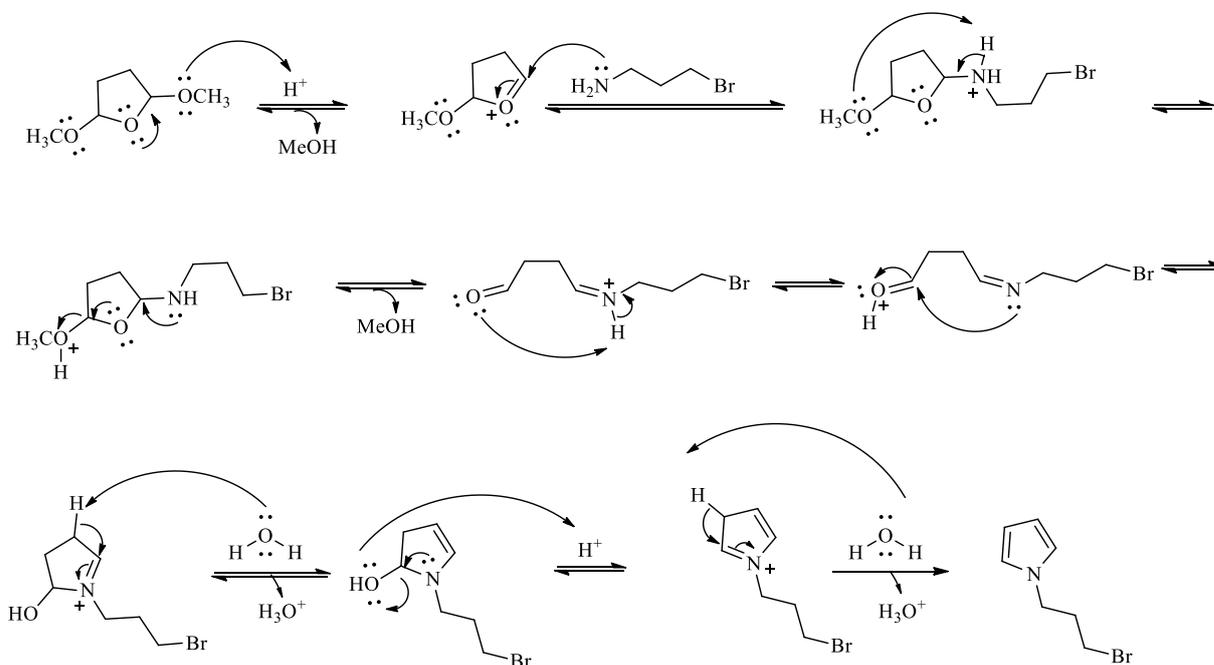
A síntese do monômero Pirrol/Para-red (6) foi realizada a partir da reação de substituição entre o corante azo Para-Red (5) e o 1-(3-Iodopropil)pirrol (4). Para isso, inicialmente foi necessário realizar a síntese do 1-(3-Bromopropil)pirrol (3) por meio da reação de Clauson-Kaas entre o Hidrobrometo de 3-Bromopropilamina (2) e 2,5-dimetoxitetrahydrofurano (1), levando à formação do pirrol (3) em 92% de rendimento (Esquema 5).

Esquema 5 – Síntese do 1-(3-Iodopropil)pirrol



A reação transcorre por meio de catálise ácida usando ácido acético, com isso foi necessário adicionar uma solução-tampão acetato/água para que o meio reacional não se torne muito ácido, formando subprodutos indesejados. O mecanismo desta reação é mostrado no esquema 6.

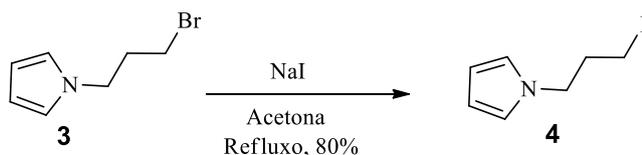
Esquema 6 – Mecanismo da reação para formação do 1(3-Iodopropil)pirrol



Fonte: Autor, 2019

Na segunda etapa, o 1-(bromopropil)pirrol (**3**) sofreu uma substituição de haletos por meio da reação com iodeto de sódio em acetona sob refluxo e agitação, levando ao 1-(3-Iodopropil)pirrol (**4**) (Esquema 7), em 80% de rendimento.

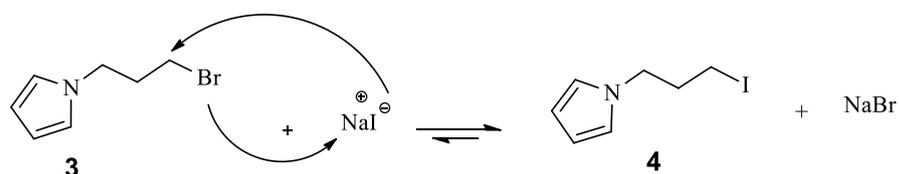
Esquema 7 – Síntese reacional para obtenção de 1-(3-Iodopropil)pirrol



Fonte: Autor, 2019.

A troca entre o Bromo e o Iodo é importante pois o substrato é mais reativo numa reação de substituição nucleofílica de segunda ordem (S_N^2). Os iodetos de alquila são mais reativos que os outros haletos devido à polarizabilidade, tamanho e fraca basicidade do íon iodeto, que o torna capaz de estabilizar a carga negativa após romper-se a ligação carbono-iodo (YURKANIS, 2007). A reação de substituição de átomos de Bromo ou Cloro por Iodo em haletos de alquila é conhecida como reação de Finkelstein e ocorre por meio de uma reação de substituição nucleofílica (geralmente S_N^2), onde há um processo de equilíbrio entre os haletos de sódio formados no meio reacional. Enquanto o iodeto de sódio é solúvel em acetona, a solubilidade do brometo de sódio é muito baixa, ocorrendo a precipitação deste em solução. Isso faz com que haja um deslocamento do equilíbrio e de acordo com o princípio de Le Chatelier, o equilíbrio se desloca para a formação da espécie precipitada. Dessa forma o íon brometo não volta a reagir com o iodeto de alquila formado (KURTI e CZAKÓ, 2005; WANG, 2009). O mecanismo desta reação é mostrado no esquema 8.

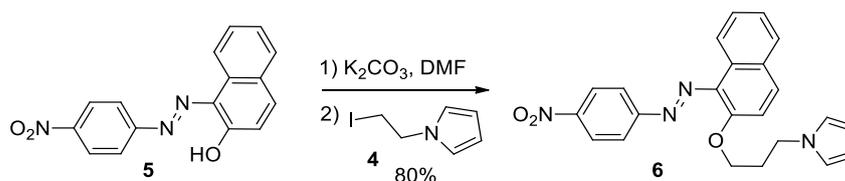
Esquema 8 – Mecanismo de reação para obtenção do 1-(3-Iodopropil)pirrol



Fonte: Autor, 2019

Por fim, reagiu o 1-(Iodopropil)pirrol (4) com o corante azo Para-Red (5) na presença de K_2CO_3 por meio de uma reação de substituição, formando o novo monômero Pirrol/Para-Red (6) (Esquema 9) com 80% de rendimento.

Esquema 9 – Síntese do Pirrol/Para-Red



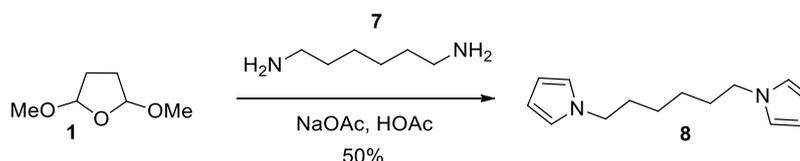
Fonte: Autor, 2019

A utilização de carbonato de potássio em DMF promove vários processos orgânicos, tais como a síntese de aminas primárias, redução de nitro compostos a oximas e reações de alquilações (FORRYAN et al, 2005). A hidroxila fenólica do Para-Red possui $pK_a \sim 10$. A força do ânion carbonato (CO_3^{2-}) é quase a mesma que do íon fenolato (PhO^-), o que proporciona um equilíbrio entre ambas as espécies, entretanto o equilíbrio se desloca no sentido de formação do íon fenolato, permitindo que a reação de substituição ocorra (CLAYDEN, GREEVES e WARREN 2012).

5.2 Síntese do 1,6-di(pirrol)hexano

Para a síntese do 1,6 –dipirrol alquil (**8**) ocorreu através da reação de Clauson-Kaas entre 1,6-hexanodiamina e o 2,5-dimetoxitetrahidrofurano e forneceu o dipirrol em 50 % (Esquema 10).

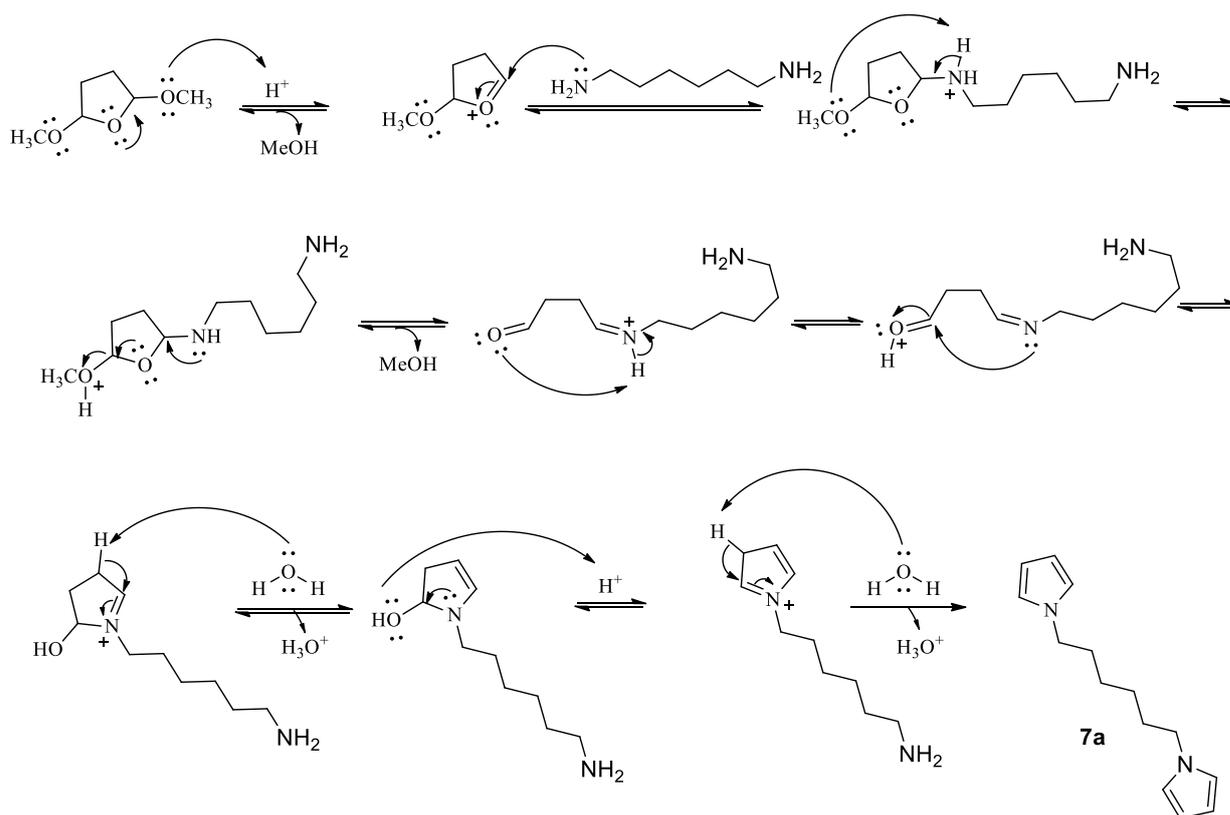
Esquema 10 – Síntese do monômero 1,6-di(pirrol)hexano



Fonte: Autor, 2019

O mecanismo de reação para a formação do 1,6-di(pirrol)hexano (**8**) está representada no esquema 11.

Esquema 11 – Mecanismo de formação do 1,6-di(pirrol)hexano



Fonte: Autor, 2019.

5.3 Caracterização dos monômeros Pirrol/Para-Red e 1,6-dipirrol alquil

Os monômeros foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio (1H) e Carbono (^{13}C), e por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

5.3.1 Caracterização do 1-(3-Iodopropil)pirrol (4)

A caracterização deste composto foi realizada através da técnica de RMN 1H . O deslocamento químico (δ) dos sinais no espectro foram obtidos a partir do composto referência tetrametil-silano (TMS). O espectro de RMN 1H do IPPy está apresentado na figura 16, e o deslocamento químico dos sinais observados, assim como a constante de acoplamento, a multiplicidade e o valor de integração para cada um deles, estão dispostos na tabela 3.

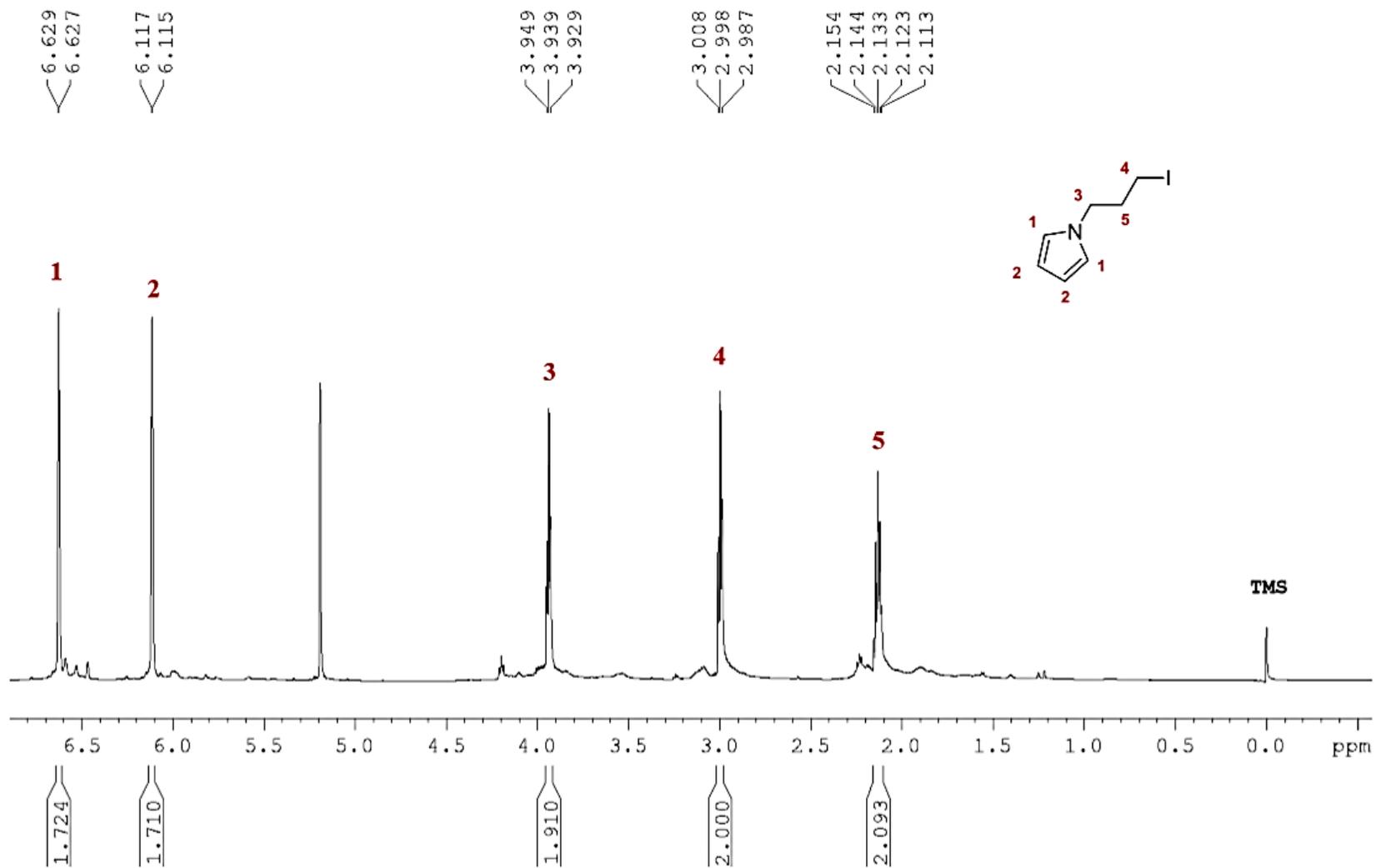
Tabela 3 – Sinais obtidos no espectro de RMN 1H do IPPy (600 MHz, CDCl₃).

Atribuição	δ (ppm)	Constante de acoplamento (J) (Hz)	Multiplicidade	Integração do sinal
1	6,6	1,5	d	2H
2	6,1	1,5	d	2H
3	3,9	6,2	t	2H
4	3,0	6,2	t	2H
5	2,1	6,2	quint.	2H

Fonte: Autor, 2019.

Os sinais 1 e 2 foram atribuídos aos hidrogênios aromáticos, que apresentam deslocamento químico mais desblindados devido à anisotropia do anel, que desprotege os núcleos de hidrogênio. Os sinais 3, 4 e 5 referem-se aos hidrogênios metilênicos. O tripleto com $\delta = 3,9$ ppm é proveniente do metileno ligado ao átomo de nitrogênio do pirrol, que devido a sua eletronegatividade desprotege os núcleos próximos. Já o tripleto com $\delta = 3,0$ ppm é proveniente do metileno ligado ao átomo de iodo. Por fim, o sinal desdobrando em quinteto, com $\delta = 2,1$ ppm é proveniente do metileno entre os outros dois grupos CH₂.

Como os sinais obtidos foram condizentes com os reportados por Ribeiro e colaboradores (RIBEIRO *et al*, 1999), não foi necessário usar as demais técnicas para caracterizar o material.

Figura 20 – Espectro de RMN 1H do 1-(3-iodopropil)pirrol em CDCl₃ (4)

5.3.2 Caracterização do monômero 1-(3-((1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol (PyPR).

A elucidação estrutural deste composto foi realizada através das técnicas de RMN de ^1H , ^{13}C (DEPTQ) e Espectroscopia de Infravermelho (IV). Os sinais relacionados aos hidrogênios em seus diferentes ambientes químicos obtidos através do espectro de RMN ^1H , assim como suas constantes de acoplamento, multiplicidade e valores de integrações estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^1H do PyPR (400 MHz, CDCl_3).

Atribuição	δ (ppm)	Constante de acoplamento (J) (Hz)	Multiplicidade	Integração do sinal
Aromáticos	8,6	8,6	d	1H
	8,4	8,7	d	2H
	8,1	8,7	d	2H
	7,9	9,0	d	1H
	7,8	8,1	d	1H
	7,6	7,7	t	1H
	7,5	7,5	t	1H
	7,3	9,0	d	1H
	6,6	-	s	2H
	6,1	-	s	2H
1	4,1	5,4	m	4H
2	2,3	8,6	quint.	2H

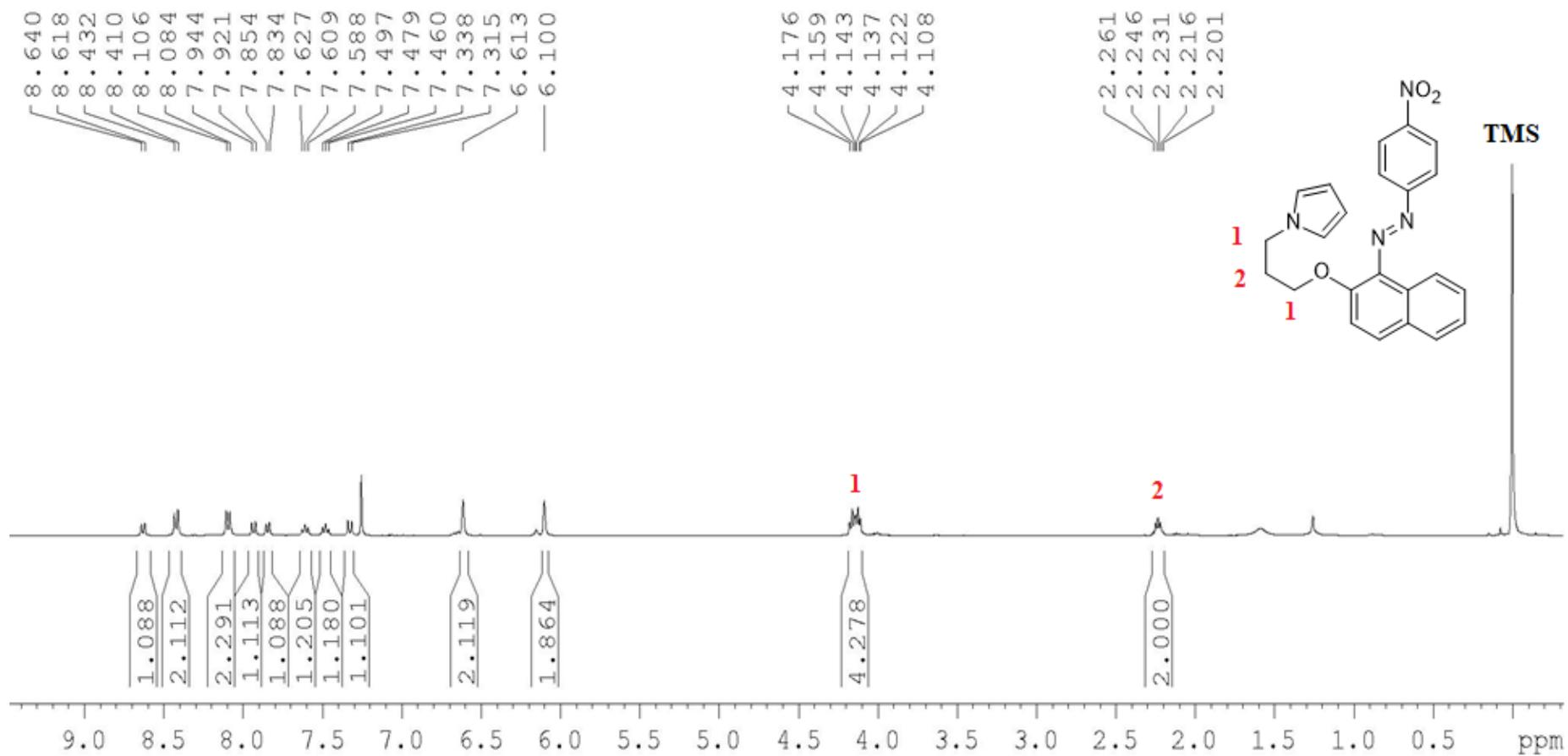
Fonte: Autor, 2019.

A partir da teoria de deslocamento químico, pode-se observar no espectro (Figura 17) e atribuir os sinais com δ entre 8,6 e 6,1 ppm aos hidrogênios aromáticos. O sinal atribuído como 1 refere-se ao multiplete com δ de 4,1 ppm e valor de integração para 4 hidrogênios. Esse sinal pertence aos hidrogênios metilênicos que estão ligados ao átomo de oxigênio da função éter e ao átomo de nitrogênio do pirrol. No espectro do 1-(3-iodopropil)pirrol (Figura 16) esse sinal se desdobrava em dois tripletos com δ de 3,9 ppm, para os hidrogênios metilênicos ligado ao átomo de nitrogênio do pirrol, e 3,0 ppm para os hidrogênios metilênicos ligado ao átomo de iodo, sendo cada sinal equivalente para 2 hidrogênios. Entretanto, após a formação do monômero o efeito da eletronegatividade do átomo de oxigênio e dos anéis aromáticos ligados a ele afeta diretamente os hidrogênios metilênicos que antes

estavam ligados ao átomo de iodo, fazendo com que haja a desproteção desses núcleos e deslocando-os para regiões de maior deslocamento químico.

O sinal atribuído a 2 refere-se a um quinteto com δ de 2,26 ppm e valor de integração para 2 hidrogênios. Esse sinal pertence aos hidrogênios metilênicos entre os outros dois grupos metilenos da cadeia alifática do pirrol.

Figura 21 – Espectro de RMN 1H do monômero PyPR (6)



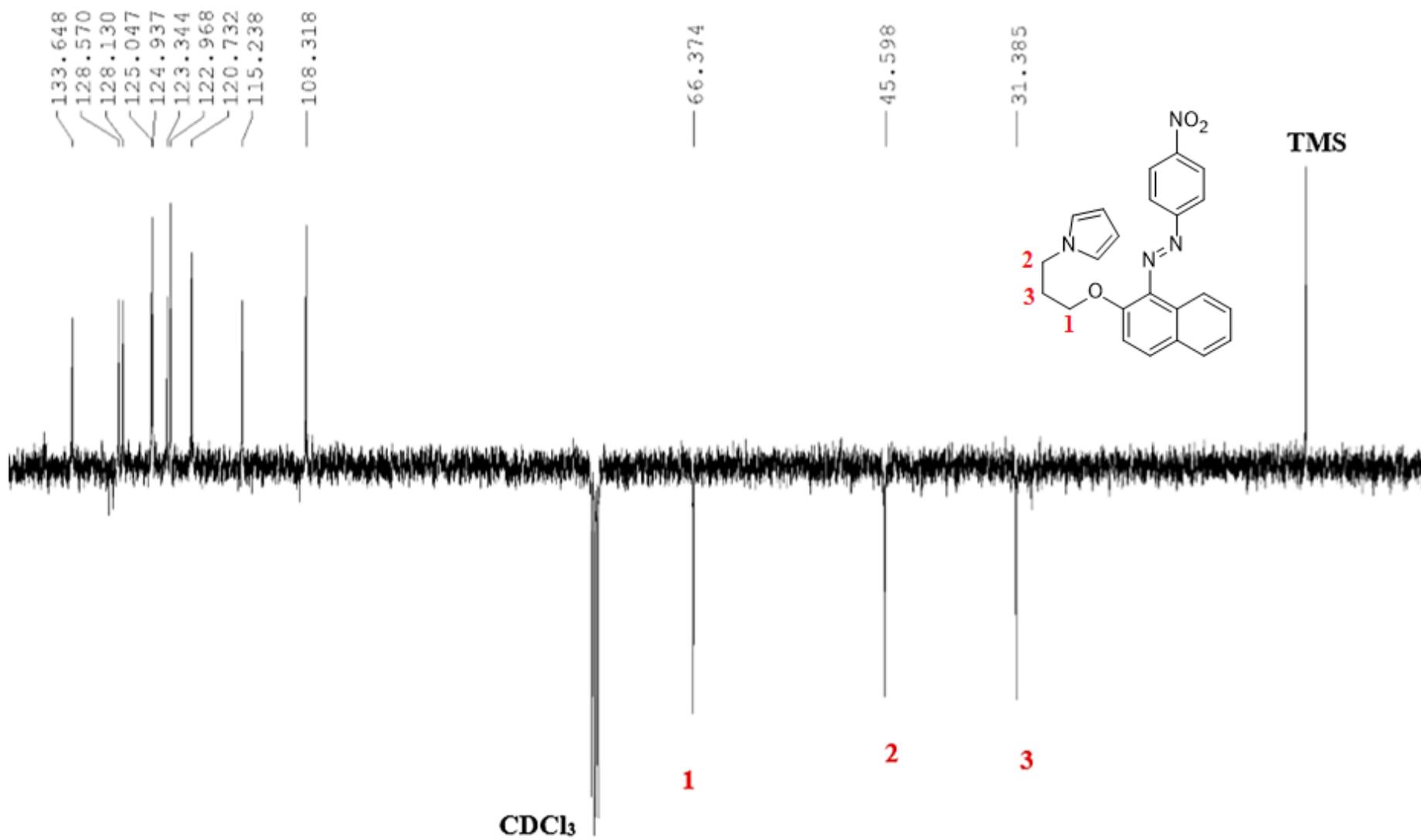
O espectro de RMN ^{13}C foi obtido através do experimento DEPTQ 135 (Figura 18), onde os átomos de carbonos $-\text{C}-$ e $-\text{CH}_2-$ aparecem como sinais para baixo (fase negativa) e os carbonos $-\text{CH}-$ e $-\text{CH}_3-$ aparecem como sinais para cima (fase positiva). Os deslocamentos químicos obtidos e a atribuição aos sinais estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^{13}C do PyPR (100 MHz, CDCl_3).

Atribuição do sinal	δ (ppm)
Aromático	133,7
	129,7
	129,2
	128,6
	128,1
	125,0
	125,9
	123,3
	123,0
	120,7
	115,2
	108,3
1	66,3
2	45,6
3	31,4

Fonte: Autor, 2019.

No espectro de RMN ^{13}C obtido os sinais com δ entre 133,7 e 108,3 ppm são atribuídos aos carbonos $-\text{C}-$ e $-\text{CH}-$ presentes nos anéis aromáticos. Os sinais com δ entre 66,4 e 31,4 ppm são atribuídos aos carbonos alifáticos ligado ao pirrol, onde o sinal atribuído a 1 refere-se ao carbono metilênico ligado ao átomo do oxigênio, sendo o mais desprotegido, devido à eletronegatividade do oxigênio. O sinal atribuído a 2 refere-se ao carbono metilênico ligado ao nitrogênio do pirrol; e o sinal atribuído a 3 refere-se ao carbono metilênico entre os outros dois grupos metilenos, sendo o mais protegido dos três carbonos, uma vez que não está ligado diretamente a nenhum átomo eletronegativo.

Figura 22 – Espectro de RMN 13C - DEPTQ do monômero PyPR (6)

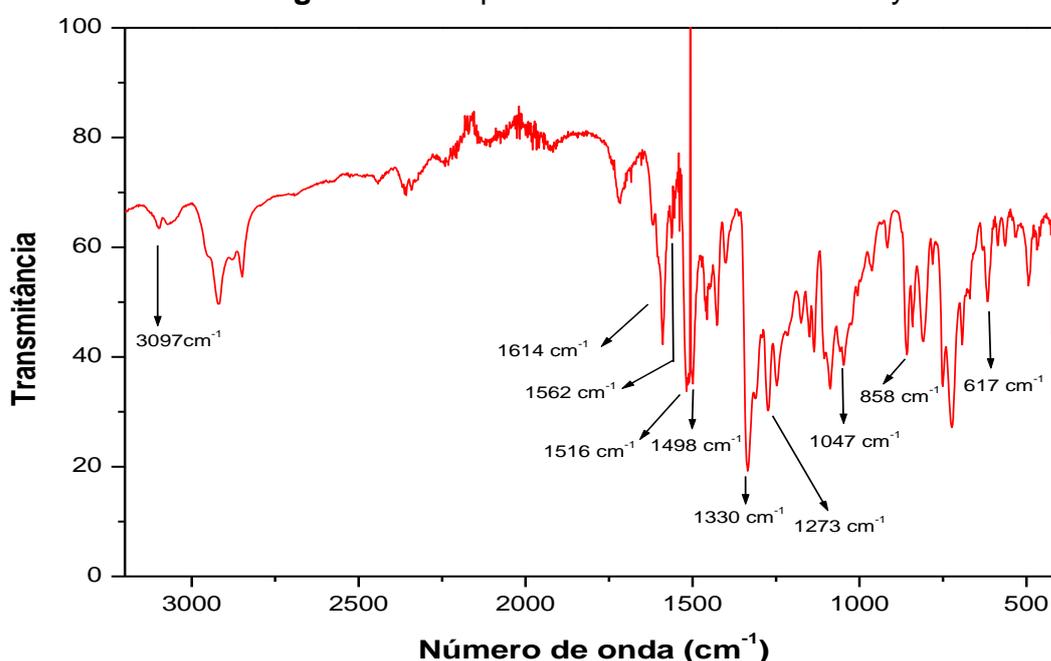
A análise através da espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier traz informações importantes acerca dos grupos funcionais presentes na molécula. O espectro do monômero foi obtido por refletância total atenuada (ATR) (Figura 19), onde foi possível observar as seguintes bandas de absorção (Tabela 6)

Tabela 6 – Bandas de absorção do espectro de infravermelho do monômero PyPR

Frequência (cm ⁻¹)	atribuição
3097	$\nu_{\text{S}}\text{C-H}$ e $\nu_{\text{AS}}\text{C-H}$ do pirrol
2918	$\nu_{\text{S}}\text{C-H}$ e $\nu_{\text{AS}}\text{C-H}$ (CH ₂)
1614	$\nu\text{C=C}$ Aromático
1562-1498	$\nu\text{C=C}$ do pirrol
1516	$\nu_{\text{S}}\text{C-NO}_2$ do grupo Nitro
1330	$\nu_{\text{AS}}\text{C-NO}_2$ do grupo Nitro
1273	$\nu_{\text{AS}}\text{=C-O-C}$ do grupo éter
1047	$\nu_{\text{S}}\text{=C-O-C}$ do grupo éter
858	$\nu\text{C-N}$ do grupo Nitro
617	δCNO do grupo Nitro

Fonte: Autor, 2019.

Figura 23 – Espectro de IV do monômero PyPR



Fonte: Autor, 2019.

Além de observar-se as bandas de absorção características dos grupos funcionais pertencentes aos dois compostos utilizados na síntese do monômero PyPR, as bandas de estiramento simétrica (ν_s) e assimétrica (ν_{as}) da ligação =C-O-C presentes do espectro confirmam a formação da função éter e, conseqüentemente, a formação do monômero desejado. Diante das informações obtidas através dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C – DEPTQ e da espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, podemos confirmar a síntese do monômero derivado de Pirrol portando o corante azo Para-Red – PyPR.

5.3.3 Caracterização do 1,6-di(pirrol)hexano (8)

Inicialmente foi realizada a caracterização do monômero por RMN ^1H (Figura 20) no qual os referentes deslocamentos químicos dos sinais foram obtidos a partir do composto de referência tetrametil-silano (TMS), onde permitiu identificar os sinais referentes ao composto, como mostra a tabela 7.

Tabela 7 – Dados do espectro de RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) do 1,6-ByPy

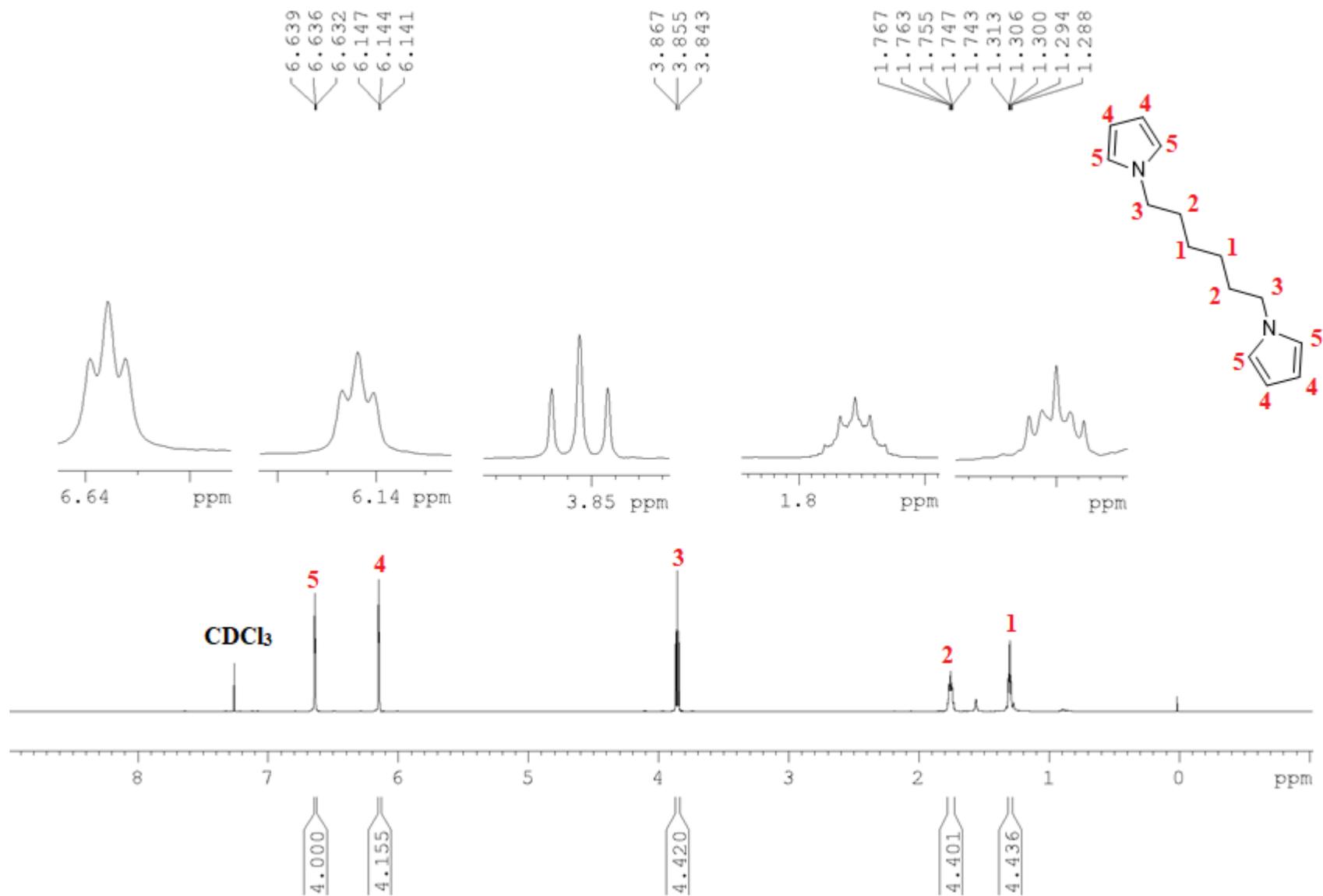
Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante acoplamento J (Hz)	de Integração do sinal
1	1,3	Quinteto	3,64; 3,84	4H
2	1,7	Quinteto	2,64; 4,62	4H
3	3,8	Tripleto	7,1	4H
4	6,1	Tripleto	1,92	4H
5	6,6	Tripleto	2,04	4H

Fonte: Autor, 2019.

Os sinais 1 e 2 foram atribuídos os hidrogênios aromáticos, que apresenta deslocamento químico mais desblindado, devido ao efeito anisotrópico do anel, desprotegendo o núcleo de hidrogênio. O tripleto que possui $\delta = 3,8$ ppm está relacionado aos hidrogênios metilênicos ligados ao átomo de nitrogênio do pirrol, que pelo fato de ser mais eletronegativo desprotege os núcleos próximos a ele. Já os

Quintetos dos sinais 4 e 5 estão relacionados aos hidrogênios metilênicos menos desprotegidos.

Figura 24 – Espectro de RMN 1H do 1,6-ByPy (8)



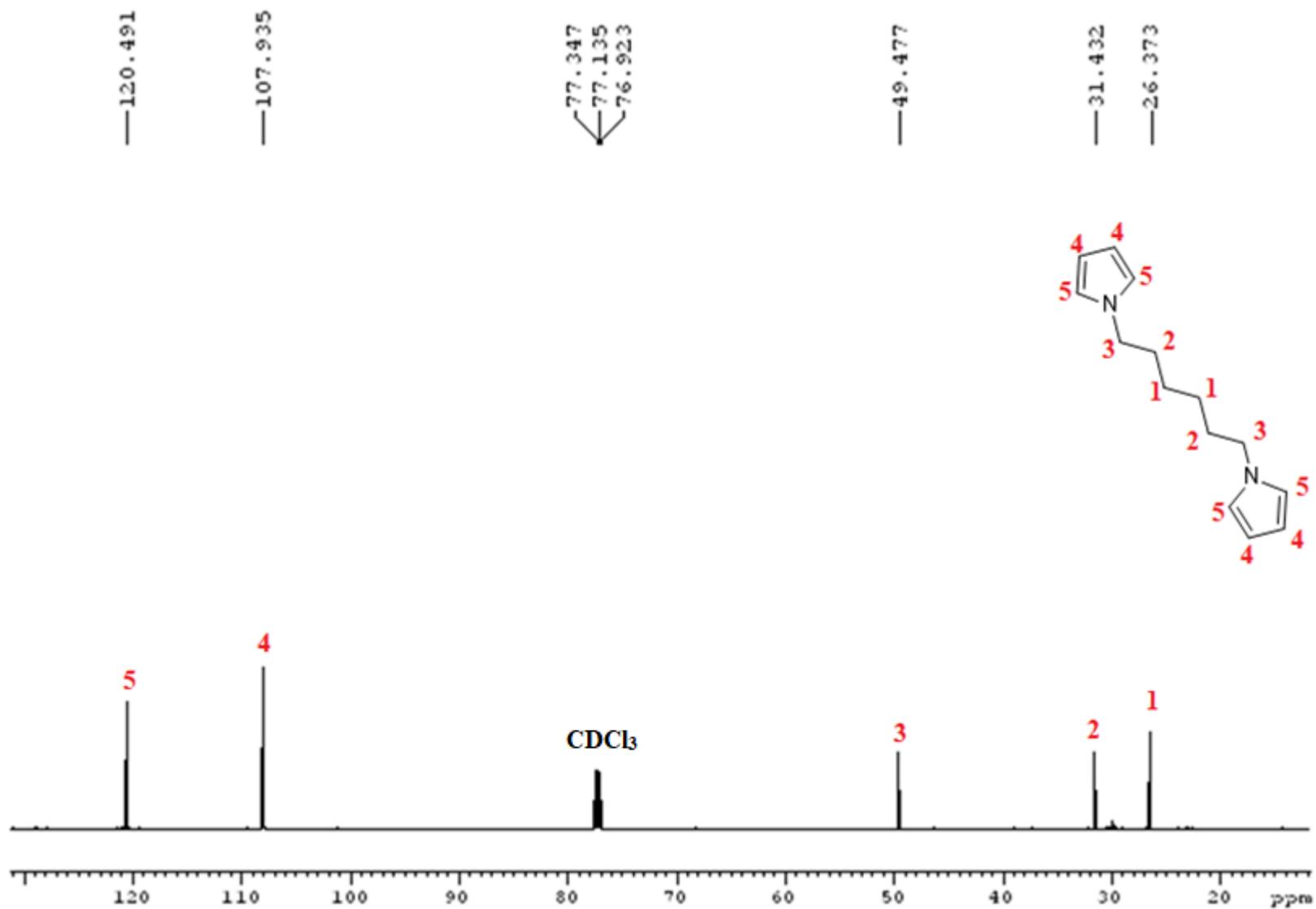
A caracterização por RMN ^{13}C foi possível identificar e atribuir os sinais em 49,5 ppm referentes aos carbonos metilênicos ligados ao nitrogênio do pirrol (3), pouco protegidos. Os sinais com δ entre 26,3 e 31,4 ppm são atribuídos aos carbonos metilênicos mais protegidos uma vez que eles não estão ligados a átomos mais eletronegativos. Foi atribuído também os sinais em 120,4 e 107,9 ppm dos carbonos monohidrogenados do pirrol. Os deslocamentos químicos obtidos e a atribuição aos sinais estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – Dados do espectro de RMN ^{13}C (600 MHz, CDCl_3) do 1,6-ByPy

Atribuição	δ (ppm)
1	26,3
2	31,4
3	49,4
4	107,9
5	120,4

Fonte: Autor, 2019.

Figura 25 – Espectro de RMN 13C do 1,6-ByPy

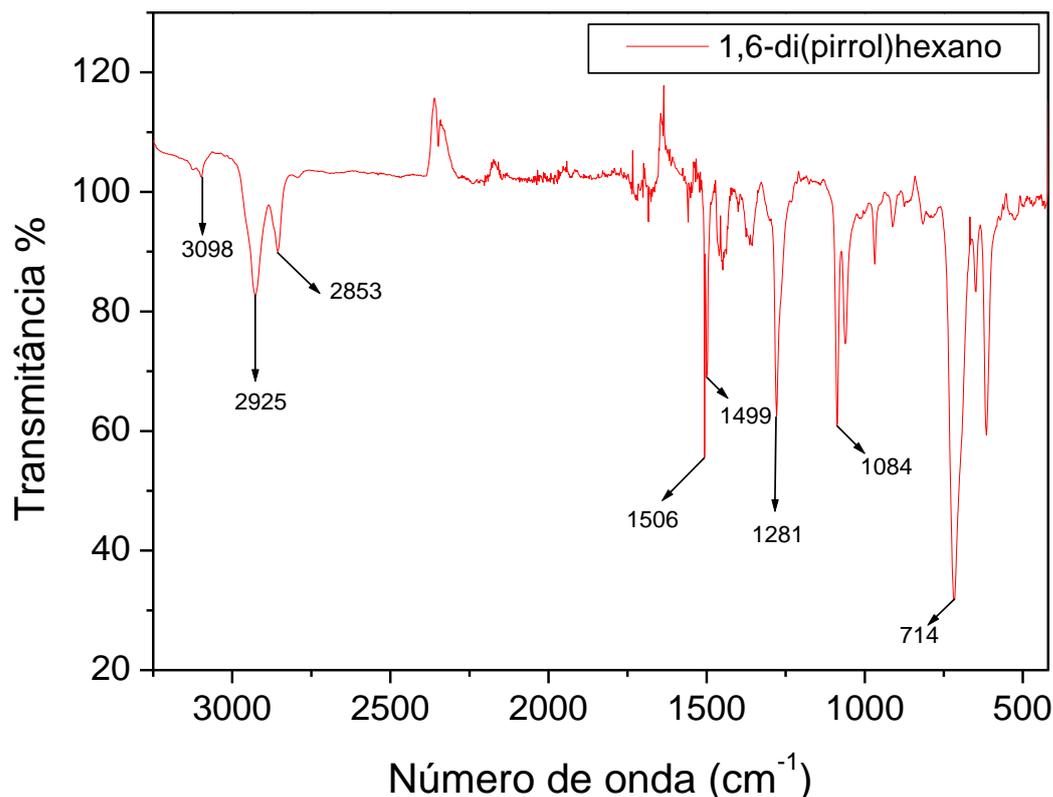


Foi realizada a análise da Espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier no qual pode-se identificar os grupos funcionais referentes ao monômero (tabela 9). A banda 3098 é referente ao estiramento (ν) C-H do pirrol. Em 2095 e 2853 são bandas referentes aos estiramentos simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}) da ligação C-H dos CH₂ da cadeia alifática. As bandas 1506-1499 são referentes aos de estiramento C=C do pirrol, e por fim, a banda 714 é referente à deformação angular assimétrica no plano (PAVIA *et al*, 2010). O espectro está representado na figura 22.

Tabela 9 – Dados do espectro de FTIR do 1,6-di(pirrol)hexano

Frequência (cm⁻¹)	Atribuição
3098	ν_s C-H e ν_{as} C-H do pirrol
2095-2853	ν_s C-H e ν_{as} C-H (CH ₂)
1506-1499	ν C=C do pirrol
1281	ν C-N
714	δ CH ₂

Fonte: Autor, 2019.

Figura 26 – Espectro de IV do 1,6-di(pirrol)hexano

Fonte: Autor, 2018.

De acordo com os resultados mostrados na caracterização por RMN ^1H , RMN ^{13}C e IV, foi possível confirmar que a síntese do monômero 1,6-di(pirrol)hexano (8).

5.4 Polimerização Química dos monômeros 1,6-ByPy e PyPR

5.4.1 Síntese do poli(1-(3-((1-((4nitrofenil) diazenil) naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol) (PyPR)

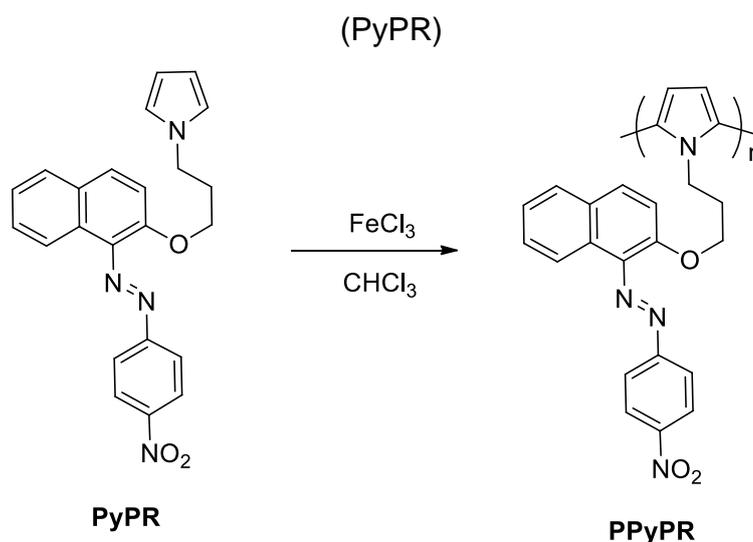
Os polímeros PPyPR e PByPy foram obtidos de acordo com os procedimentos relatados em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo (ALMEIDA, 2012; ALMEIDA et al., 2013 e 2014), conforme o esquema 12 e 13.

Na reação, o monômero foi dissolvido em CHCl_3 e oxidado utilizando o FeCl_3 . O cloreto de ferro (III) é um agente oxidante escolhido por ser usual para a preparação química do polipirrol, uma vez que seu potencial de oxidação corresponde

adequadamente ao potencial de oxidação do pirrol. Devido a isso, o polipirrol obtido não é superoxidado e fornece maior condutividade. Além disso, vários trabalhos na literatura relatam o uso de FeCl_3 como agente oxidante na síntese de polipirrol e seus derivados (RAO et al, 2013).

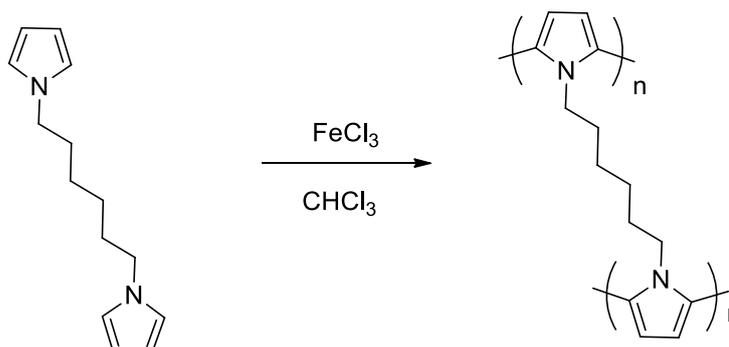
Quando o FeCl_3 é usado como oxidante, o íon Cl^- é incorporado como contra-íon, garantindo a eletro-neutralidade da matriz polimérica, diminuindo a repulsão dos cátions radicais. (ANSARI, 2006).

Esquema 12 – síntese do poli(1-(3-((1-((4nitrofenil)diazenil)naftalen-2-il)oxi)propil)-1H-pirrol) (PyPR)



5.4.2 Síntese do poli[1,6-di(pirrol)hexano] (PByPy)

Esquema 13 – Síntese do poli[1,6-di(pirrol)hexano] (PByPy)



5.5 FTIR dos monômeros PyPR e ByPY

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica instrumental simples e rápida que pode evidenciar a presença de vários grupos funcionais (SOLOMONS e FRYHLE, 2000).

Os resultados provenientes dos espectros de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos monômeros PPyPR e 1,6-PByPY e de seus respectivos polímeros servem para elucidar que ocorreu a polimerização. Neste trabalho, os polímeros apresentaram bandas características dos grupos funcionais existentes dos monômeros, o que pode comprovar que estes foram preservados durante a polimerização.

5.5.1 FTIR do PyPR

Os resultados obtidos dos espectros no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR) em pastilha de KBr dos polímeros de PPyPR e 1,6-PByPy, e seus respectivos monômeros foram colocados em forma de tabelas (Tabela 10 e 11) para facilitar a identificação das bandas e as suas atribuições.

Os espectros de infravermelhos do PyPR e do PPyPR apresentados na figura 23, permitiram observar uma banda de absorção característica de estiramento das ligações C-H α em 3097 cm⁻¹ do anel de pirrol para o PyPR ausente para o PPyPR.

Foi observada a diminuição da banda em 723 cm⁻¹ referente à ligação C-H das posições 2 e 5 do pirrol, o que indica que houve acoplamento α - α das unidades monoméricas, a presença dessa banda no polímero em menor intensidade é também atribuída às ligações C-H das posições 3 e 4 do pirrol (RAMOS *et al*, 2010). Foram observadas as bandas em 3429 cm⁻¹ e 3460 cm⁻¹ referentes à presença de metanol e água advindos da reação de polimerização e da umidade presente no KBr utilizado, respectivamente.

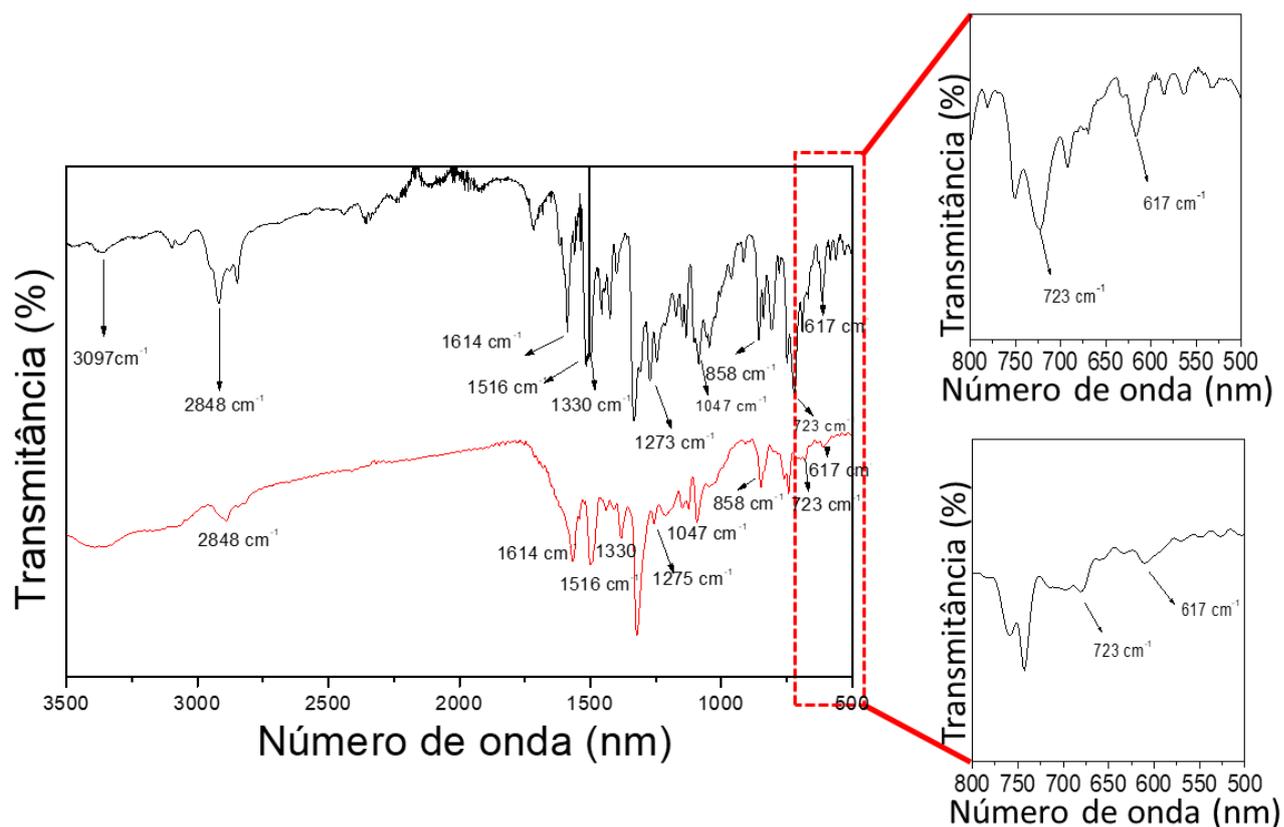
Tabela 10 – Análise do espectro de FTIR do Pirrol/Para-Red

PyPR (cm⁻¹)	PPyPR (cm⁻¹)	Intensidade	Atribuição
3097	-	f--	$\nu_{\text{vs}}\text{C-H}$ e $\nu_{\text{vas}}\text{C-H}$ do pirrol
2918	-	M-f	$\nu_{\text{vs}}\text{C-H}$ e $\nu_{\text{vas}}\text{C-H}$ (CH ₂)
1614	-	F-f	$\nu\text{C=C}$ Aromático
1562-1498	-	F-M	$\nu\text{C=C}$ do pirrol
1516	-	F-M	$\nu_{\text{vs}}\text{C-NO}_2$ do grupo Nitro
1330	-	F-M	$\nu_{\text{vas}}\text{C-NO}_2$ do grupo Nitro
1273	-	M-f	$\nu_{\text{vas}}\text{=C-O-C}$ do grupo éter
1047	-	M-f	$\nu_{\text{vs}}\text{=C-O-C}$ do grupo éter
858	-	M-f	$\nu\text{C-N}$ do grupo Nitro
617	-	M-f	δCNO do grupo Nitro

Fonte: Autor, 2019.

Nota. F= Forte, f= fraca, m= Média, δ = Deformação angular, γ = Deformação angular fora do plano, ν = Estiramento, ν_{vas} = Estiramento assimétrico e ν_{vs} = Estiramento simétrico

Figura 27 – Espectro de FTIR do PyPR (Cima) e PPyPR (baixo)



Fonte: Autor, 2019.

5.5.2 FTIR do ByPy e do PByPy

Os espectros de infravermelhos do ByPy e do PByPy apresentados na figura 24, permitiram observar uma banda de absorção característica de estiramento das ligações C-H α em 3098 cm⁻¹ do anel de pirrol para o ByPy ausente para o PByPy. Característica típicas de polímeros derivados de polipirróis (COELHO *et al*, 2014).

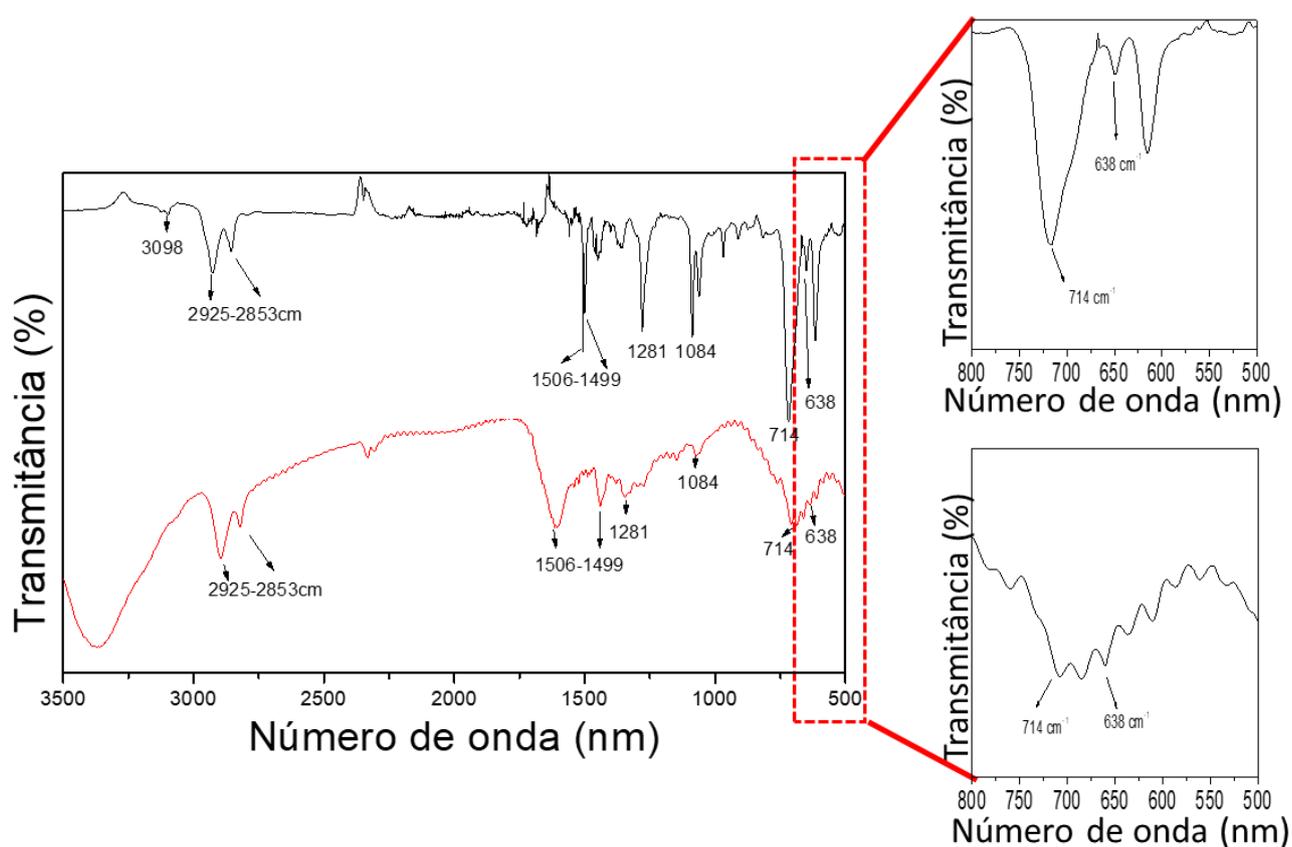
Foi observada a diminuição da banda em 714 cm⁻¹ referente à ligação C-H das posições 2 e 5 do pirrol, o que indica que houve acoplamento α - α das unidades monoméricas, a presença dessa banda no polímero em menor intensidade é também atribuída às ligações C-H das posições 3 e 4 do pirrol (RAMOS *et al*, 2010). Foram observadas as bandas em 3429 cm⁻¹ e 3460 cm⁻¹ referentes à presença de metanol e água advindos da reação de polimerização e da umidade presente no KBr utilizado, respectivamente.

Tabela 11 – Análise do espectro de FTIR do 1,6-di(pirrol)hexano

1,6-ByPy (cm^{-1})	PByPy (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
3098	3098	f--	$\nu_s\text{C-H}$ e $\nu_{as}\text{C-H}$ do pirrol
2095-2853	2095-2853	f-f	$\nu_s\text{C-H}$ e $\nu_{as}\text{C-H}$ (CH_2)
1506-1499	1506-1499	F-f	$\nu\text{C=C}$ do pirrol
1281	1281	M-f	$\nu\text{C-N}$
714	714	F-f	δCH_2

Fonte: Autor, 2019.

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

Figura 28 – Espectro de FTIR do 1,6-ByPY (Cima) e PByPy (baixo)

Fonte: Autor, 2019.

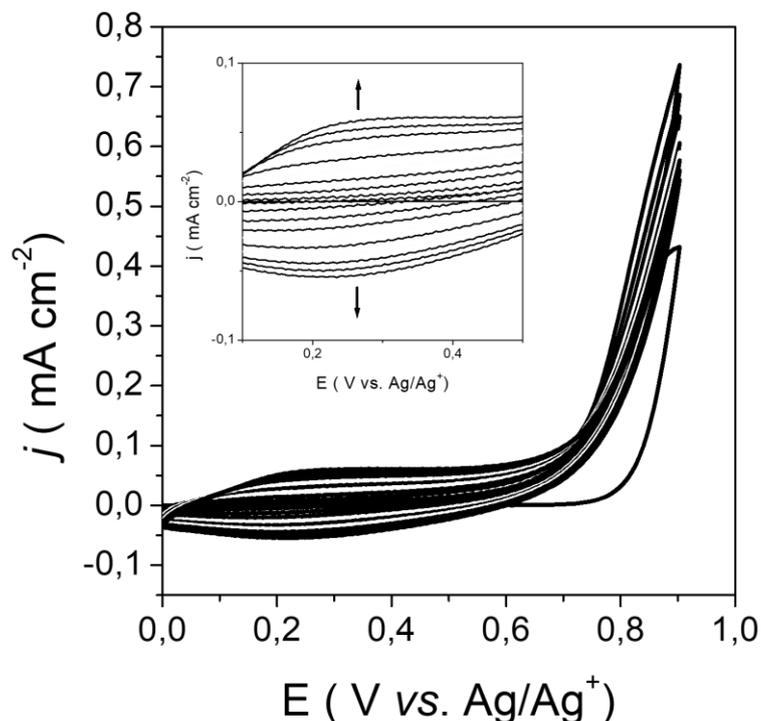
5.6 Eletrodeposição dos filmes de 1,6-PByPy sobre os ITO.

Os experimentos de eletrodeposição do 1,6-ByPy pelo método potenciodinâmico foram realizados usando $E_1 = 0,0$ e $E_2 = 0,9$ V em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Durante os experimentos de deposição foi evidenciada a formação do filme polimérico sobre a superfície do ITO (Figura 25).

Os voltamogramas cíclicos do 1,6-PByPy evidenciam a oxidação do monômero em potencial de $0,9$ V com a subsequente formação do polímero. O aumento súbito da corrente neste potencial é indicativo do processo de polimerização, visto que, como ilustrado no mecanismo de polimerização do pirrol, há formação do cátion radical que prontamente acopla com outro cátion radical formando um dímero. Como o potencial de oxidação do dímero é menor que o potencial de oxidação do monômero, há formação de trímero e assim sucessivamente (mecanismo ECE) neste mesmo potencial, sendo assim a corrente neste potencial aumenta. Quando o potencial começa a decrescer ainda há polimerização e a corrente permanece elevada. No segundo ciclo e também nos subsequentes o potencial de oxidação é menor em virtude de já haver um filme eletroativo de 1,6-PByPy.

Comparando o potencial de oxidação obtido para o 1,6-ByPy com o potencial de oxidação do pirrol ($0,8$ V) (SKOTHEIM, 1986), percebeu-se que o monômero 1,6-ByPy apresenta potencial de oxidação maior do que o pirrol. Isto pode ser explicado devido ao fato de que o monômero 1,6-ByPy possui um espaçador alquilo com 6 carbonos, que fornece flexibilidade à molécula, e devido ao grau de liberdade de rotação entre as ligações simples, o que ocasiona maior efeito estérico, dificultando o processo de oxidação (MERT, 2013).

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos do filme de 1,6-ByPy. Em 0,1 mol. L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor, 2019.

5.6.1 Caracterização espectroeletroquímica do polímero 1,6-di(pirrol)hexano (1,6-PByPy).

Após a eletrodeposição do filme de 1,6-PByPy foram realizadas medidas de voltametria cíclica desse filme usando uma solução de (C₄H₉)₄NBF₄ em CH₃CN (0,1 mol L⁻¹), variando o potencial de 0,0 a 0,8 V e velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹. O voltamograma cíclico obtido do 1,6-PByPy é apresentado na figura 25. O voltamograma cíclico do filme de 1,6-PByPy depositado em ITO mostra um par redox, com potencial de pico anódico (E_{pa}) em 0,46 V e potencial de pico catódico (E_{pc}) em 0,26 V, atribuído ao processo de dopagem/desdopagem. Além disso, foi possível observar que a feição do voltamograma cíclico do filme do 1,6-PByPy apresenta uma maior característica de material capacitivo (YUE, *et al.*, 2012). Observa-se que os valores da diferença entre E_{pa} e E_{pc} (ΔE_p) é de 0,20 V, comumente observados para polímeros condutores que são entre 0,15 e 0,20 V. Tal valor é atribuído aos processos de reorganização estrutural dentro do filme (RIBEIRO *et al.*, 2006).

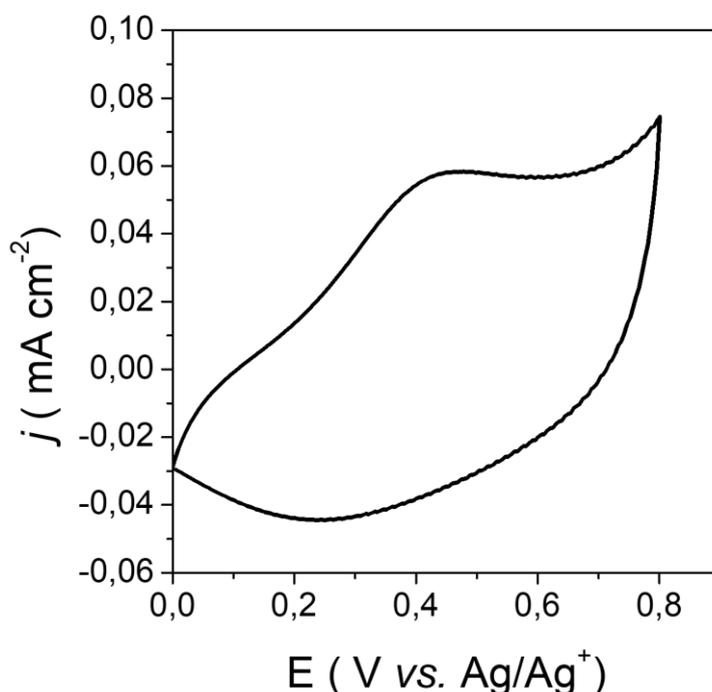
Estes valores estão coerentes com os de CHANE-CHING e colaboradores (1998) que estudaram polímeros derivados de dipirrois com espaçadores alquilo de 3 e 8 carbonos. Eles observaram que o polímero com espaçador de três carbonos apresentava $E_{pa} = 0,36$ V e $E_{pc} = 0,20$ V, e o espaçador com oito carbonos apresentava $E_{pa} = 0,54$ V e $E_{pc} = 0,50$ V. Tal comportamento pode estar relacionado com o comprimento da conjugação na cadeia polimérica, onde foi observado que espaçadores menores, favorecem reações de oxidação intramoleculares, apresentando estrutura similar o da figura 26 e conseqüentemente, faz com que o polímero apresente valores de E_{pa} e E_{pc} menores (CHANE-CHING *et al.*, 1998). A tabela 12 mostra a diferenças destes valores em relação aos espaçadores.

Tabela 12 – Relação de espaçadores com os E_{pa} e E_{pc}

Espaçadores	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)
3 carbonos	0,36	0,20
6 carbonos (1,6-ByPy)	0,46	0,26
8 carbonos	0,54	0,50

Fonte: Adaptada de CHANE-CHING *et al.*, 1998.

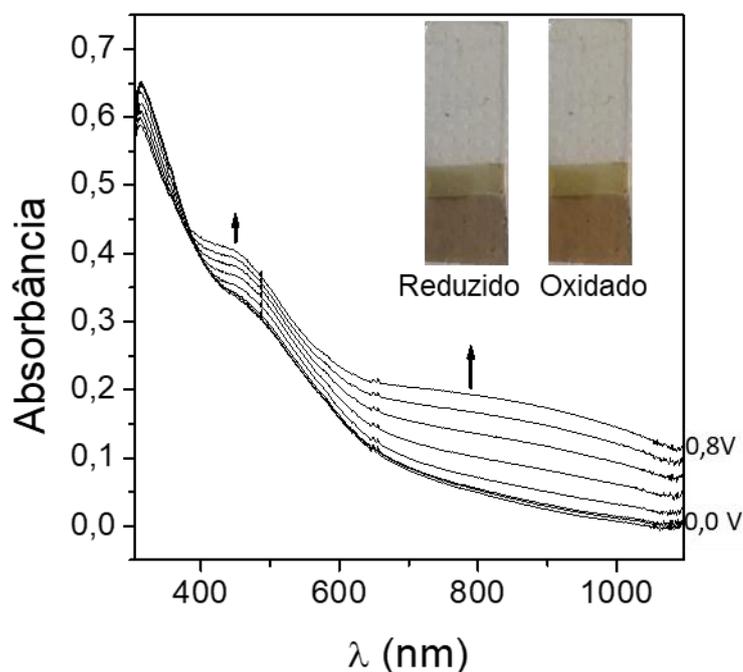
Figura 30 – Voltamogramas cíclicos obtido na caracterização do filme de 1,6-PByPy em ITO. Em $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$.



Fonte: Autor, 2019.

A figura 27 mostra o espectro de absorção do filme de 1,6-PByPy quando se aplica uma varredura de potencial entre 0,0 e 0,8 V durante o processo de caracterização por espectrovoltametria cíclica do 1,6-PByPy, no qual mostra a formação de bandas de absorção máxima em $\lambda = 328$ nm quando o polímero encontra-se no estado neutro (0,0 V) referente à transição π - π^* do polipirrol e em $\lambda = 550$ nm quando o polímero encontra-se no estado oxidado (0,8 V). Os espectros registrados mostram uma diminuição da absorção da banda em 328 nm e o aumento simultâneo da absorção da banda em 550 nm durante o processo de oxidação/redução. Um ponto isobéstico em 380 nm, relacionado à transição do estado reduzido para o oxidado (polaron/bipolaron) também foi observado no espectro.

Figura 31 – Caracterização espectroeletroquímica do filme de 1,6-PByPy sobre o ITO. Em $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Mostrando a absorção em função do potencial aplicado de 0,0 para 0,8 V.



Fonte: Autor, 2019.

A partir da figura 27 foi possível obter o valor do comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) nos estados reduzido e oxidado do filme de 1,6-PByPy. Outro importante valor que se pode calcular através do espectro de absorção, é a energia do *gap* (E_g). O valor da energia de *gap* do 1,6-PByPy foi calculado a partir do comprimento de onda correspondente à absorção máxima (λ_{max}) no espectro,

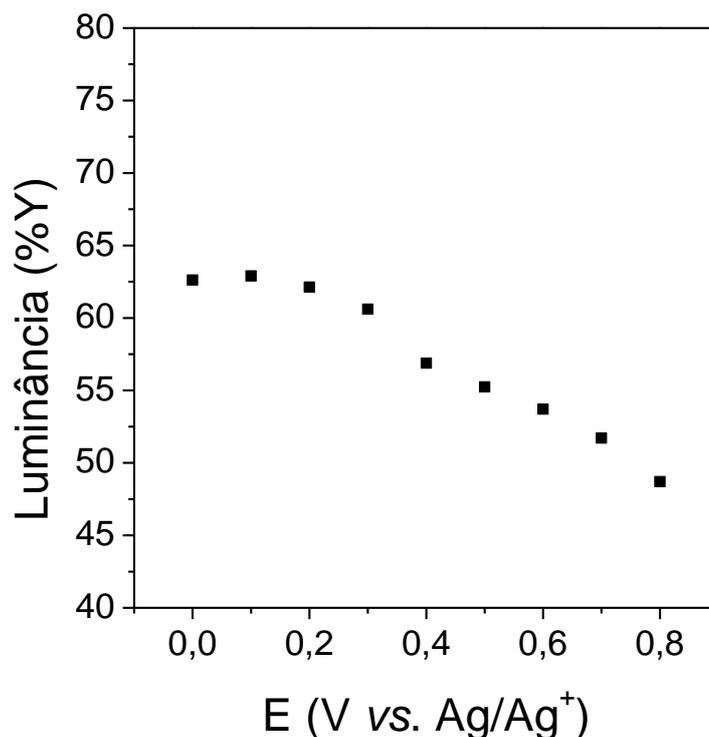
através da equação 1 (TOPARRE *et al.*, 2007). O valor de E_g para o PByPY no estado neutro ($E = 0,00V$) foi de 1,66 eV, que foi calculada a partir da transição $\pi - \pi^*$, $\lambda_{onset} = 697$ nm.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 1}$$

Comparando os dados obtidos do *gap* de energia do 1,6-PByPy com outros dipirróis encontrados na literatura (tabela 2), observa-se que o *gap* do PByPy está na faixa dos outros polímeros. Exceto para os estudos de Zotti *et al* (1996) e Pozo-Gonzalo *et al* (2007). Eles sintetizaram dipirróis contendo grupos azos interligados aos pirróis, onde determinou que o baixo *gap* de energia está relacionado com a presença de grupos eletrodadores e eletroreceptores na cadeia conjugada do polímero (ZOTTI *et al*, 1996) (POZO-GONZALO *et al*, 2007).

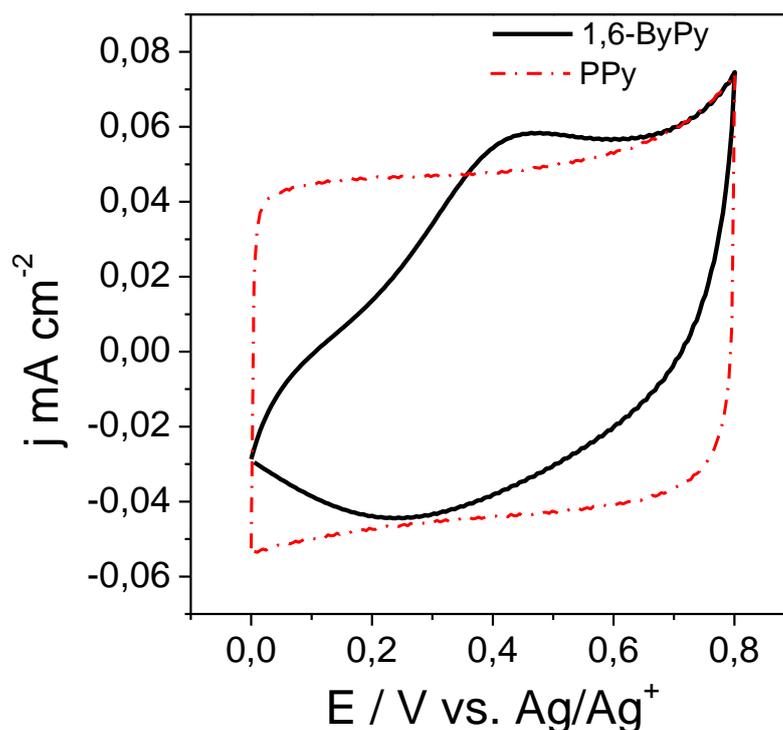
Na caracterização do filme poliméricos, não foi possível observar a mudança de coloração durante o processo de oxidação e redução, o que pode observar foi a mudança na tonalidade do filme durante os experimentos. Neste caso, determinou-se a luminância do filme 1,6-PByPy.

A luminância (%Y) pode oferecer uma perspectiva diferente sobre a transmitância luminosa do filme em relação à espectroeletróquímica, onde um baixo valor de luminância corresponde a um material opaco, enquanto um alto valor de luminância é característico de um material altamente transparente, dando assim uma percepção das mudanças de brilho. Desta forma, a luminância fornece informações importantes, que permite ao observador compreender as mudanças de cor do material (THOMPSON *et al.*, 2000). A Figura 28 mostra o gráfico de luminância x potencial onde pode-se notar que o filme de 1,6-PByPy apresentou uma pequena variação (49-63%) de luminância de acordo com o potencial aplicado. Neste caso, observou-se a mudança na coloração de marrom claro (reduzido) para marrom escuro (oxidado).

Figura 32 – Luminância (%Y) vs. Potencial aplicado para o 1,6-PByPy

Fonte: Autor, 2019

A comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para o 1,6-ByPy e PPy (Figura 29) mostra que ambos possuem características de materiais capacitivos, no entanto, observa-se que o 1,6-ByPy tem uma menor corrente capacitiva quando comparado ao polipirrol, isto está relacionado ao formato do voltamograma cíclico. Segundo Wang et al (2007), a forma retangular do voltamograma cíclico, em PPy e seus derivados, indica um comportamento ideal para aplicação em dispositivos capacitivos. No entanto, como não foi realizado nenhum estudo de propriedades capacitivas para o filme 1,6-ByPy não terá como comparar as respostas capacitivas de ambos os filmes, como capacitância específica, tempo de carga e descarga e estabilidade.

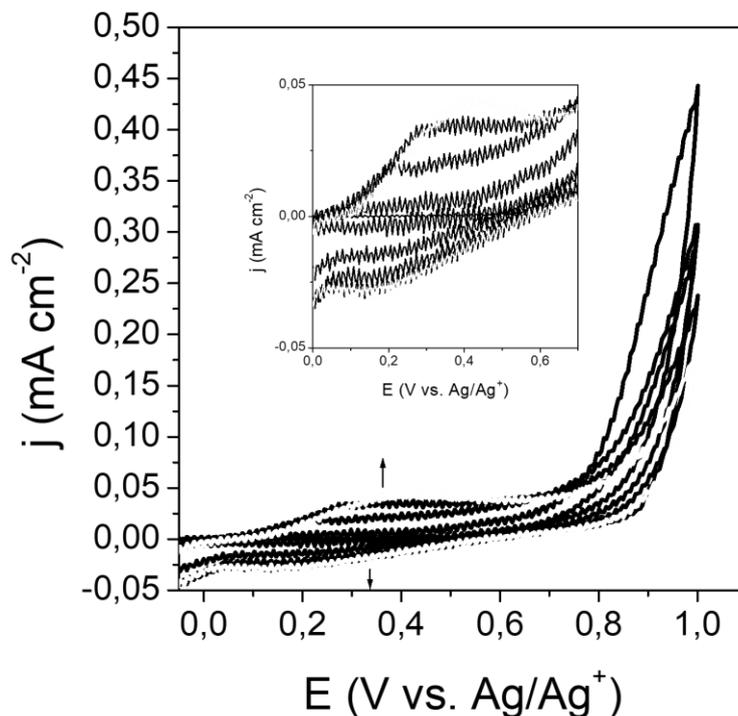
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos dos filmes 1,6-ByPy e PPy

5.7 Eletrodeposição dos filmes de Poli(Pirrol/Para-Red) (PyPR) sobre os ITO.

Os experimentos de eletrodeposição do PyPR pelo método potenciodinâmico foram realizados usando $E_1 = 0,0$ e $E_2 = 1,0$ V em solução de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Durante o experimento de deposição foi evidenciada a formação dos filmes poliméricos sobre a superfície do ITO (Figura 30).

Os voltamogramas cíclicos do PyPR evidenciam a oxidação do monômero em potencial de $1,0$ V com a subsequente formação do filme polimérico. O aumento súbito da corrente neste potencial é indicativo do processo de polimerização.

Figura 34 – Voltamogramas cíclicos do filme de PPyPR Em 0,1 mol. L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄/CH₃CN, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



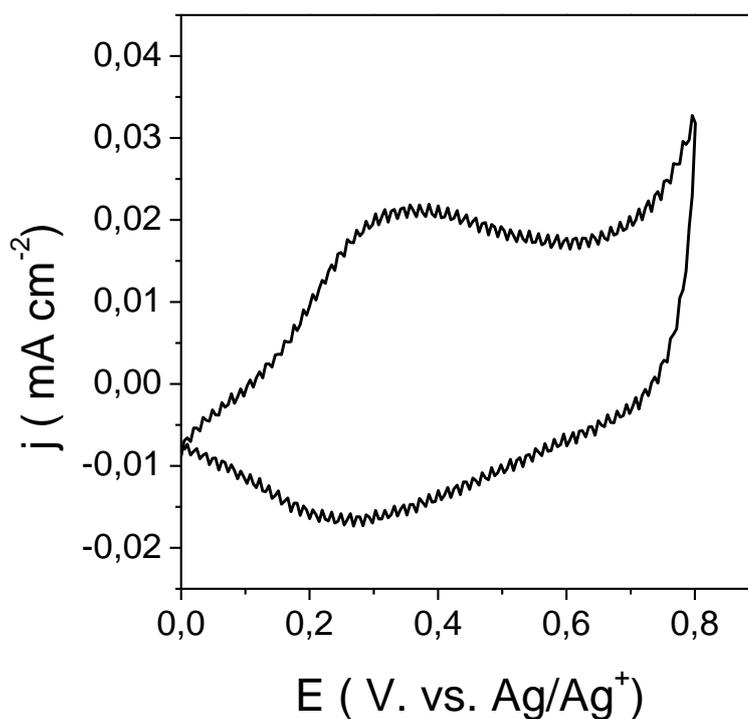
Fonte: Autor, 2019.

5.7.1 Caracterização espectroeletroquímica do polímero PPyPR

Após a eletrodeposição do filme de PyPR foram realizadas medidas de voltametria cíclica desse filme usando uma solução de (C₄H₉)₄NBF₄ em CH₃CN (0,1 mol L⁻¹), variando o potencial de 0,0 a 0,8 V e velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹. O voltamograma cíclico do filme de PyPR (Figura 31) mostra um par redox, com potencial de pico anódico (E_{pa}) em 0,37 V e potencial de pico catódico (E_{pc}) em 0,23 V, atribuído ao processo de dopagem/desdopagem.

Os valores da diferença entre E_{pa} e E_{pc} (ΔE_p) é de 0,14 V, comumente observados para polímeros condutores são entre 0,15 e 0,20 V, sendo atribuído aos processos de reorganização estrutural dentro do filme polimérico (RIBEIRO *et al.*, 2006).

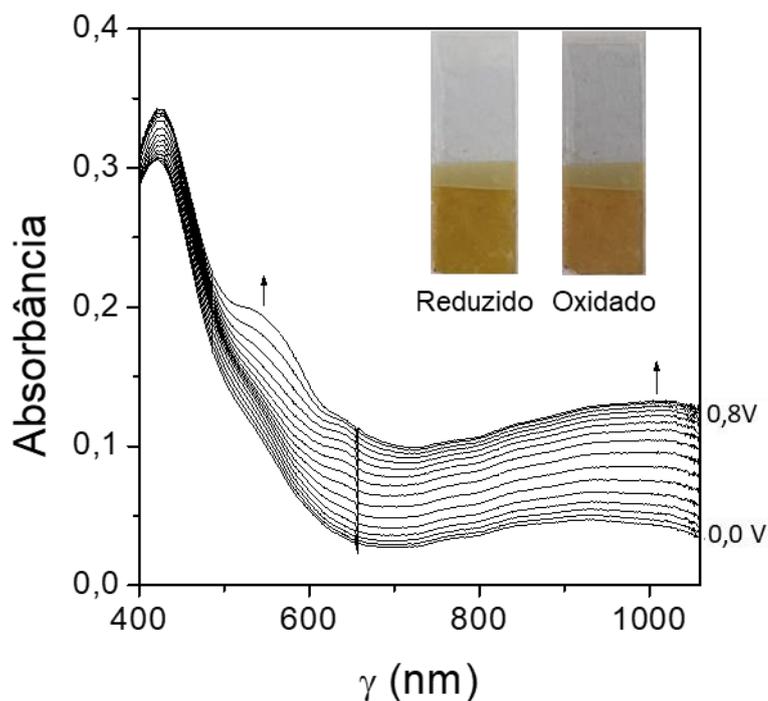
Figura 35 – Voltamogramas cíclicos obtido na caracterização do filme de PPyPR em ITO. Em $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$.



Fonte: Autor, 2019.

A figura 32 mostra o espectro de absorção do filme de PPyPR quando se aplica uma varredura de potencial entre 0,0 a 0,8 V durante o processo de caracterização por espectrovoltametria cíclica do PPyPR (Figura 31), no qual mostra a formação de bandas de absorção máxima em $\lambda = 328 \text{ nm}$ quando o polímero encontra-se no estado neutro (0,0 V) referente à transição $\pi\text{-}\pi^*$ do polipirrol e em $\lambda = 533 \text{ nm}$ quando o polímero encontra-se no estado oxidado (0,8 V).

Figura 36 – Caracterização espectroeletróquímica do filme de PyPR sobre o ITO. Em $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Mostrando a absorção em função do potencial aplicado de 0,0 para 0,8 V.



Fonte: Autor, 2019.

O espectro de absorção da figura 32 é um dos meios para determinar o *gap* de energia. O E_g de um semicondutor corresponde à diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução (WHITE, 1999). A energia de *gap* foi calculada utilizando a equação 1, sendo, portanto, E_g 2,29 eV.

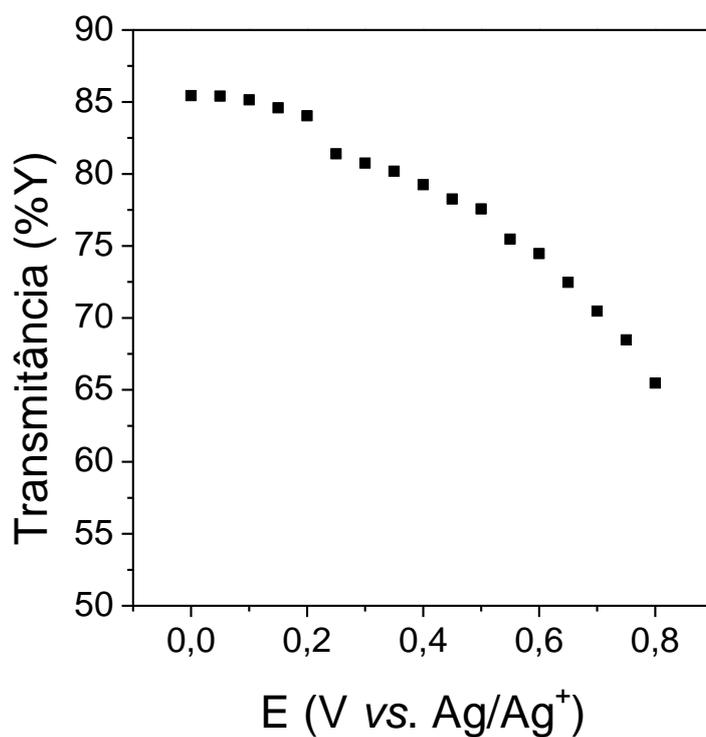
O fato do *gap* de energia do PyPR ser menor do que E_g do polipirrol (3,2 eV) pode estar relacionado com a modificação do HOMO e LUMO do sistema eletrônico de orbitais π , onde a inserção de grupos eletrodoares e receptores do PyPR podem aumentar e diminuir esses orbitais de fronteira fazendo com que seja facilitada a transição dos elétrons entre o HOMO e LUMO. (RONCALI, 1997; RASMUSSEN, 2015).

Kin *et al* (2013) e HASHEMI *et al* (2019) investigaram uma série de polímeros conjugados dos quais foram inseridos tanto grupos eletrodoadores quanto eletroretiradores e concluíram que esses grupos tem uma forte influência na energia de *gap*, podendo diminuir ainda mais o E_g de polímeros conjugados caso tenha uma combinação destes grupos.

Na caracterização do filme polimérico, não foi possível observar a mudança de coloração durante o processo de oxidação e redução, o que pode observar foi a mudança na tonalidade do filme durante os experimentos. Neste caso, determinou-se a luminância do filme PPyPR.

A Figura 33 mostra o gráfico de luminância x potencial onde pode-se notar que o filme de PPyPR apresentou uma pequena variação de luminância de acordo com o potencial aplicado. Neste caso, observou-se a mudança na coloração de amarelo claro (reduzido) para amarelo alaranjado (oxidado).

Figura 37 – Luminância (%Y) vs. Potencial aplicado para o PPyPR



Fonte: Autor, 2019.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foram sintetizados dois monômeros (PyPR e ByPy) por meio de planejamento retrossintético. Os monômeros sintetizados foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C , e Infravermelho com Transformada de Fourier e ATR.

O monômero Pirrol/Para-Red foi obtido como um líquido avermelhado escuro e viscoso com massa 0,102g (0,250 mmol, 80%) após purificação em Sephadex com Metanol.

O monômero 1,6-di(pirrol)hexano foi obtido como um líquido transparente viscoso, com massa de 0,958 g (4,4 mmol, 50%) após purificado por cromatografia em coluna de sílica gel.

A formação do 1,6-PByPy e PPyPR na superfície do ITO foi obtida pelo método de deposição potenciodinâmico. Durante a deposição dos polímeros foi confirmado que a natureza do substituinte e o tamanho da cadeia alquílica é um fator importante no processo de eletrodeposição, desta forma o 1,6-PByPy e PPyPR tiveram o maior potencial de oxidação comparado ao polipirrol.

Os estudos eletroquímicos dos monômeros 1,6-ByPy e PyPR demonstraram a formação dos filmes poliméricos no potencial em 0,9 e 1,0 V, respectivamente, por meio de voltametria cíclica. Os voltamogramas mostraram o aumento da corrente redox com o aumento do número de ciclos, evidenciando que a quantidade de polímero aumenta a cada ciclo.

Os filmes de 1,6-PByPy e PPyPR formados foram caracterizados por espectroeletróquímica, não sendo possível observar a mudança de coloração do filme, mas foi possível observar a mudança de tonalidade. A tonalidade da coloração foi verificada através do gráfico de luminância, no qual percebeu-se que o filme 1,6-PByPy teve variação de marrom claro (reduzido) para marrom escuro (oxidado). E o PPyPR variou de amarelo claro (reduzido) para amarelo alaranjado (oxidado).

Além do mais, os voltamogramas cíclicos dos filmes 1,6-PByPy e PPyPR resultantes da caracterização espectroeletróquímica mostraram a feição característica de material capacitivo. Devido a isso, os filmes deverão ser estudados com o propósito de sua aplicação em um dispositivo capacitivo. As propriedades capacitivas dos filmes 1,6-PByPy e PPyPR serão investigadas através de cálculos da eficiência coulômbica,

e da capacitância específicas obtidas a partir das curvas de carga-descarga dos filmes.

Após a obtenção dos resultados dos estudos eletroquímica em relação as propriedades capacitivas, eles serão avaliados para definir o melhor derivado de polipirrol a ser utilizado como dispositivos de armazenagem de energia do tipo bateria ou capacitor e dispositivos eletrocromicos.

Os resultados almejados ao final da execução deste trabalho é a obtenção de dispositivos com características viáveis à sua aplicação tecnológica na área de armazenamento de energia ou um dispositivo eletrocromico construído a partir de um novo material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. **Progress in polymer science**, v. 29, n. 7, p. 699-766, 2004.

AHMED, M. S. et al. Synthesis and characterization of an electrochromic copolymer based on 2, 2': 5', 2''-terthiophene and 3, 4-ethylenedioxythiophene. **Applied Nanoscience**, v. 2, n. 2, p. 133-141, 2012.

AKELIS, Liudvikas et al. Greener Paal–Knorr pyrrole synthesis by mechanical activation. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2016, n. 1, p. 31-35, 2016.

ALMEIDA, A. K. A. **Síntese e caracterização espectroeletróquímica de derivados electrocrômicos e fluorescentes de polipirrol e politiofeno**. 2016. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió

ALMEIDA, A. KA et al. A magenta polypyrrole derivatised with Methyl Red azo dye: synthesis and spectroelectrochemical characterisation. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 239-249, 2017.

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.

ANSARI, R. Polypyrrole conducting electroactive polymers: synthesis and stability studies. **Journal of Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 186-201, 2006.

ARGUN, A. A. et al. Multicolored electrochromism in polymers: structures and devices. **Chemistry of materials**, v. 16, n. 23, p. 4401-4412, 2004.

ARIAS PARDILLA, J. et al. **Oxidación electroquímica de los isómeros del aminofenol en medio ácido. Caracterización de los polímeros formados**. 2007.

BAGHAHI, S. M. et al. **Electrochemical Preparation Of A Novel Electroactive/Conductive Polymer Based On B-Naphthylamine In Aqueous Acid Media**. 2002.

BAR, Galit et al. A new approach for design of organic electrochromic devices with inter-digitated electrode structure. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 12, p. 2118-2124, 2009.

BEAUJUGE, Pierre M.; REYNOLDS, John R. Controle de cor em polímeros orgânicos π conjugados para uso em dispositivos electrocrômicos. **Revisões químicas**, v. 110, n. 1, p. 268-320, 2010.

BENINCORI, T. et al. Steric and Electronic Effects in Methyl-Substituted 2, 2'-Bipyrrroles and Poly (2, 2'-Bipyrrrole) s: Part I. Synthesis and Characterization of Monomers and Polymers. **Chemistry of materials**, v. 12, n. 5, p. 1480-1489, 2000.

BERLIN, A. et al. Low band-gap pyrrole-based conducting polymers. **Synthetic metals**, v. 84, n. 1-3, p. 451-452, 1997.

BIDAN, G.. Electropolymerized Films of π -Conjugated Polymers. A Tool for Surface Functionalization: A Brief Historical Evolution and Recent Trends. *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*, p. 1-26, 2010.

BREDAS, J. L.; STREET, G. B.. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

BURKINSHAW, S. M. **Physico-chemical aspects of textile coloration**. John Wiley & Sons, 2016.

CAMURLU, P.. Polypyrrole derivatives for electrochromic applications. **RSC Advances**, v. 4, n. 99, 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, S.; JEN, T.; LU, Hsin-Hung. A Review on the Emitting Species in Conjugated Polymers for Photo-and Electro-luminescence. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 57, n. 3B, p. 439-458, 2010.

CHENG, Y.; YANG, S.; HSU, Chain-Shu. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chemical reviews*, v. 109, n. 11, p. 5868-5923, 2009.

CICHOSZ, Stefan; MASEK, Anna; ZABORSKI, Marian. **Polymer-based sensors: A review. Polymer Testing**, v. 67, p. 342-348, 2018.

CIHANER, A.; MERT, O.; DEMIR, A. S. A novel electrochromic and fluorescent polythienylpyrrole bearing 1, 1'-bipyrrole. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 4, p. 1333-1338, 2009.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.G. *Organic Chemistry*. 2ed. New York: **Oxford OUP**. 2012, p 740.

COELHO, Elaine CS et al. Electrochemical and optical properties of new electrochromic and fluorescent nitrobenzoyl polypyrrole derivatives. **Electrochimica Acta**, v. 123, p. 441-449, 2014.

COLLADET, K. et al. Low-band gap polymers for photovoltaic applications. **Thin Solid Films**, v. 451, p. 7-11, 2004.

CRISP, G. T.; MILLAN, M. J. - Conjugate Addition of Amino Acid Side Chains to Dyes Containing Alkynone, Alkynoic Ester and Alkynoic Amide Linker Arms - **Tetrahedron**, v. 54, p. 649-666, 199

DIAZ, A. F.; Funt B. L., **Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide**, Marcel Dekker, New York, 1991, pp. 1337.

DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization**. 2007.

EPIA. european photovoltaic industry association. Project 'Creating Markets for Renewable Energy Sources' financed by the **6th European Framework Programme for Research**", 2009. Disponível em: https://www.motiva.fi/files/9179/Photovoltaic_Energy_Electricity_from_the_Sun_EPIA.pdf. Acesso em: 30 de nov. 2018

FORRYAN, C. L. et al. Heterogeneous kinetics of the dissolution of an inorganic salt, potassium carbonate, in an organic solvent, dimethylformamide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 16, p. 8263-8269, 2005.

GEAR, L. **Electrochromic glass: the largest smart glass Market**. 2018. Disponível em: <<https://www.idtechex.com/research/articles/electrochromic-glass-the-largest-smart-glass-market-00014388.asp>> . Acesso em 25 nov. 2018.

GUNBAS, G. E. et al. A fast switching, low band gap, p-and n-dopable, donor–acceptor type polymer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 615, n. 1, p. 75-83, 2008.

GÜRSES, A.t et al. Dyes and pigments: their structure and properties. In: **Dyes and Pigments**. Springer, Cham, 2016. p. 13-29.

HASHEMI, Daniel et al. Design principles for the energy level tuning in donor/acceptor conjugated polymers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 2, p. 789-799, 2019.

HEINZE J.; RASCHE, A.; PAGELS, M. GESCHKE, M. On the Origin of the So-Called Nucleation Loop during Electropolymerization of Conducting Polymers. **Journal Phys. Chem. B**, v. 111, 2007.

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

HOSSAIN, Md et al. **Investigation into cotton knit dyeing with reactive dyes to achieve right first time (RFT) shade**. 2014.

HYODO, K. Electrochromism of conducting polymers. **Electrochimica acta**, v. 39, n. 2, p. 265-272, 1994.

JAIN, R.; JADON, N.; PAWAIYA, A. Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 2017.

JANSSEN, R. **Introduction to polymer solar cells. Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2005.**

JOSEY, A. D.; JENNER, E. L. N-Functionally substituted pyrroles. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 27, n. 7, p. 2466-2470, 1962. ZUO, Bing et al. Scandium triflate-catalysed synthesis of N-substituted pyrroles from amine and 2, 5-dimethoxytetrahydrofuran. **Journal of Chemical Research**, v. 2009, n. 1, p. 14-16, 2009.

JUST, P. E. et al. Electrochemical oxidation of dipyrrolyl derivatives: application to the formation of reticulated conducting polymers with conjugated spacers. **Electrochimica acta**, v. 46, n. 20-21, p. 3279-3285, 2001.

KAMTEKAR, K. T.; MONKMAN, A. P.; BRYCE, M. R. Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (WOLEDs). **Advanced Materials**, v. 22, n. 5, p. 572-582, 2010.

KARZAZI, Y. Organic light emitting diodes: Devices and applications. **J. Mater. Environ. Sci**, v. 5, n. 1, p. 1-12, 2014.

KIM, Bong-Gi et al. Energy Level Modulation of HOMO, LUMO, and Band-Gap in Conjugated Polymers for Organic Photovoltaic Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 4, p. 439-445, 2013.

KIM, Hwajeong et al. Organic solar cells based on conjugated polymers: History and recent advances. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 7, p. 1095-1104, 2014.

KNORR, Ludwig. Synthese von Furfuranderivaten aus dem Diacetbernsteinsäureester. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 17, n. 2, p. 2863-2870, 1884.

KURTI, L.; CZAKÓ, B.. Strategic applications of named reactions in organic synthesis. **Elsevier**, 2005

LE, T; KIM, Y.; YOON, H.k. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. **Polymers**, v. 9, n. 4, p. 150, 2017.

LG NORDIC. LG Display OLED Wallpaper TV (long). 2015. (1m47s), Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=fE4lmXzKbHQ>>. Acesso em: 25 nov. 2018.

LI, Gang; ZHU, R.; YANG, Y. Polymer solar cells. **Nature photonics**, v. 6, n. 3, p. 153, 2012.

LIAO, Caizhi; YAN, Feng. Organic semiconductors in organic thin-film transistor-based chemical and biological sensors. **Polymer reviews**, v. 53, n. 3, p. 352-406, 2013.

LIU, C. et al. Low bandgap semiconducting polymers for polymeric photovoltaics. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 17, p. 4825-4846, 2016.

LU, L. et al. Recent advances in bulk heterojunction polymer solar cells. **Chemical reviews**, v. 115, n. 23, p. 12666-12731, 2015.

MASER, Wolfgang K. et al. Electroactive polymer-carbon nanotube composites: smart organic materials for optoelectronic applications. **Contributions to science**, p. 187-192, 2008.

MCQUADE, D. T.; PULLEN, A. E.; SWAGER, T. M. Conjugated polymer-based chemical sensors. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 7, p. 2537-2574, 2000.

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.

MITSUBISHI-MOTORS. **Auto dimming rear view mirror**. 2017. Disponível em: <<http://mitsubishi-motors.com.my/mobile/images/models/triton/features/>> . Acesso em 25 nov. 2018

MOLAPO, K. M. et al. Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 12, p. 11859-11875, 2012.

MONK, P. M. S. Electrochromism and electrochromic materials for displays. **In: Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. 2001. p. 105-159.

MONK, P.; MORTIMER, R.; ROSSEINSKY, D. **Electrochromism and electrochromic devices**. Cambridge University Press, 2007.

MULLER, L. **Motorola registra mais uma patente para smartphone dobrável**. 2018. Disponível em: <<https://www.tecmundo.com.br/produto/130121-motorola-registra-patente-smartphone-dobravel.htm>>. Acesso em: 25 nov. 2018.

NAGY, A.. **Samsung foldabel laptop coming with flexible display**. 2018. Disponível em: <<https://pocketnow.com/samsung-foldable-laptop-coming-with-flexible-display>>. Acesso em: 25 nov. 2018

NESHKOVSKA, R. Multiple applications of electrochromic materials in the automotive industry. **Зборник На Трудови**, p. 173, 2016.

PAUL, M. Polymer electronics—fact or fantasy?. **Physics world**, v. 8, n. 3, p. 52, 1995.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à Espectroscopia**, tradução da 4ª edição norte americana. **São Paulo: Cengage Learning**, 2010.

POZO-GONZALO, C. et al. Synthesis and electrochemical study of narrow band gap conducting polymers based on 2, 2'-dipyrroles linked with conjugated aza-spacers. **Synthetic metals**, v. 157, n. 1, p. 60-65, 2007.

RAHMAN, Md A. et al. Electrochemical sensors based on organic conjugated polymers. **Sensors**, v. 8, n. 1, p. 118-141, 2008.

RAMANAČIUS, A.; RAMANAČIENĖ, A.; MALINAUSKAS, A. Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole. **Electrochimica acta**, v. 51, n. 27, p. 6025-6037, 2006.

RAMOS, JC, Dias, JMM, Souto-Maior, RM, Ribeiro, AS, Tonholo, J., Barbier, V.,... Navarro, M. Synthesis and characterization of poly[(R)-(-) and (S)-(+)-3-(1 - pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)--phenylglycinate]s as chiral oligomers of pyrrole. **Synth Metals**, 160 (2010), p.1920

RAO, Chepuri RK et al. Synthesis and properties of polypyrrole obtained from a new Fe (III) complex as oxidizing agent. **Indian Journal of Chemistry**. Vol. 52A, June 2013, pp. 744-748

RASMUSSEN, Seth. Low-bandgap polymers. **Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials**, p. 1155-1166, 2015.

RIBEIRO, A. S. et al. New functionalized 3-(alkyl) thiophene derivatives and spectroelectrochemical characterization of its polymers. **Synthetic metals**, v. 145, n. 1, p. 43-49, 2004.

RIBEIRO, A. S.; KANAZAWA, A.; NAVARRO, D. M. A. F.; Moutet, J.C.; Navarro, M. - 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. 3735–3745, 1999.

RIBEIRO, A. S.; MORTIMER, Roger J. Conjugated conducting polymers with electrochromic and fluorescent properties. In: **Electrochemistry**. 2015. p. 21-49.

RONCALI, J. Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 4, p. 711-738, 1998.

RONCALI, Jean. Princípios sintéticos para controle de bandgap em sistemas lineares conjugados com π . **Chemical reviews** , v. 97, n. 1, p. 173-206, 1997.

SBAR, N. L. et al. Electrochromic dynamic windows for office buildings. **International Journal of sustainable built environment**, v. 1, n. 1, p. 125-139, 2012.

SEKHAR, P. K. et al. Chemical sensors for environmental monitoring and homeland security. **The Electrochemical Society Interface**, v. 19, n. 4, p. 35-40, 2010.

SUN, Chenkai et al. A low cost and high performance polymer donor material for polymer solar cells. **Nature communications**, v. 9, n. 1, p. 743, 2018.

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

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

THOMAS, C. A. **Donor-Acceptor methods for band gap reduction in conjugated polymers: the role of electron rich donor heterocycles**. 2002. Tese de Doutorado. University of Florida.

TZANKOVA, Diana et al. Synthesis Of Pyrrole And Substituted Pyrroles. **Journal of Chemical Technology & Metallurgy**, v. 53, n. 3, 2018.

VANDEWAL, K. et al. Efficient charge generation by relaxed charge-transfer states at organic interfaces. **Nature materials**, v. 13, n. 1, p. 63, 2014.

VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOV, Oleg Nikolaevich. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian chemical reviews**, v. 66, n. 5, p. 443-457, 1997.

VISHNUMURTHY, K. A. et al. Synthesis, electrochemical and optical studies of new cyanopyridine based conjugated polymers as potential fluorescent materials. **Polymer**, v. 52, n. 19, p. 4174-4183, 2011.

WALTMAN, R. J.; BARGON, J. Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations. **Tetrahedron**, v. 40, n. 20, p. 3963-3970, 1984.

WANG, Bin et al. Electrosynthesis and characterization of an electrochromic material from poly (1, 4-bis (3-methylthiophen-2-yl) benzene) and its application in electrochromic device. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 98, p. 161-167, 2012

WANG, Ping; MA, Fei-Ping; ZHANG, Zhan-Hui. l-(+)-Tartaric acid and choline chloride based deep eutectic solvent: an efficient and reusable medium for synthesis of N-substituted pyrroles via Clauson-Kaas reaction. **Journal of Molecular Liquids**, v. 198, p. 259-262, 2014.

WANG, Z.D. Z. **Comprehensive organic name reactions and reagents**. John Wiley, 2009

WANG, Jie et al. Capacitance properties of single wall carbon nanotube/polypyrrole composite films. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 14, p. 2981-2985, 2007.

WHITE, M. A. **Properties of materials**. New York: Oxford University Press, 1999.

WOLFART, F. et al. Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 21, n. 9, p. 2489-2515, 2017.

YUE, Binbin et al. Electrodeposition of pyrrole and 3-(4-tert-butylphenyl) thiophene copolymer for supercapacitor applications. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 24, p. 2216-2221, 2012.

YURKANIS, B. P. Organic Chemistry, fifth edition. Prentice Hall, New Jersey, 2007.

ZHOU, Erjun; HASHIMOTO, Kazuhito; TAJIMA, Keisuke. Low band gap polymers for photovoltaic device with photocurrent response wavelengths over 1000 nm. **Polymer**, v. 54, n. 24, p. 6501-6509, 2013.

ZOTTI, G. et al. Synthesis and characterization of polyazopyrrole. A novel narrow-bandgap polypyrrole with proton-exchange properties. **Synthetic metals**, v. 78, n. 1, p. 51-57, 1996.