

# UFAL

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

**LUIS PAULO ALVES DA SILVA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS POLÍMEROS CONJUGADOS DERIVADOS DE  
TIOFENO-PIRROL-TIOFENO (SNS) LIGADOS AOS CORANTES AZO ALARANJADO DE METILA  
E VERMELHO DE METILA**

Maceió/AL  
2020

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



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



LUÍS PAULO ALVES DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS POLÍMEROS CONJUGADOS  
DERIVADOS DE TIOFENO-PIRROL-TIOFENO (SNS) LIGADOS AOS CORANTES  
AZO ALARANJADO DE METILA E VERMELHO DE METILA**

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

Orientador: Prof. Dr. Dimas José da Paz Lima

Coorientadora: Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro

Maceió - Al  
2020

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

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

S586s Silva, Luís Paulo Alves da.

Síntese e caracterização de novos polímeros conjugados derivados de tiofeno-pirrol-tiofeno (SNS) ligados aos corantes azo alaranjado de metila e vermelho de metila / Luís Paulo Alves da Silva. – 2020.

124 f. : il. color.

Orientador: Dimas José da Paz Lima.

Co-orientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 109-114.

Apêndices: f. 115-124.

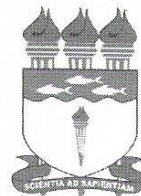
1. Eletrocromismo. 2. Polimerização eletroquímica - Magenta. 3. Dispositivos optoeletrônicos. 4. Propriedades ópticas. I. Título.

CDU: 66.087:66.095.26



# 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 **LUIS PAULO ALVES DA SILVA**, intitulada: “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS POLÍMEROS CONJUGADOS DERIVADOS DE TIOFENO-PIRROL-TIOFENO (SNS) LIGADOS AOS CORANTES AZOS ALARANJADO DE METILA E VERMELHO DE METILA”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, no dia 18 de fevereiro de 2020, às 9h30, na sala de aulas da Pós-Graduação do IQB/UFAL.

### COMISSÃO JULGADORA

*Dimas José da Paz Lima*

PROF. DR. DIMAS JOSÉ DA PAZ LIMA  
(UFAL - PRESIDENTE) – ORIENTADOR

*Adriana S.R.*

PROFA. DRA. ADRIANA SANTOS RIBEIRO  
(UFAL - COORIENTADORA)

*Isis Martins Figueiredo*

PROFA. DRA. ISIS MARTINS FIGUEIREDO  
(UFAL - EXAMINADOR(A) INTERNO(A))

*Marcelo Navarro*

PROF. DR. MARCELO NAVARRO  
(UFPE - EXTERNO(A) À UFAL)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida e por me proporcionar momentos de conquistas inesquecíveis na minha vida.

Aos meus pais pelo amor, carinho e atenção proporcionados durante todos esses anos de minha vida. Agradeço pela educação passada, pois o que me tornei hoje tem grande parcela de insistência de vocês.

À minha vó Maria José da Silva que foi um dos pilares da minha vida. Se consegui chegar até aqui, foi por insistência dela.

Aos meus irmãos Leandro, Leonardo e Lucas pelo amor, carinho, incentivo mesmos nos momentos difíceis de nossa família.

À minha namorada Bianca Oliveira por ser minha companheira durante esses longos anos. Pelo amor, carinho e atenção que você tem por mim. Pelo incentivo que vem me dando para eu alcançar meus objetivos. Pela presença nos momentos bons e ruins de minha vida.

Ao professor Doutor Dimas José da Paz Lima por aceitar me orientar neste projeto, pelos ensinamentos adquiridos durante este tempo. Agradeço pela confiança e vínculo de amizade formada.

À Professora Adriana Santos Ribeiro e suas alunas do grupo de pesquisa (Ana Júlia e Andressa) pela colaboração no projeto.

À professora Doutora Lúcia Maria Conserva pelo apoio aos estudos, conselhos dessa vida acadêmica e vínculo de amizade formada. Agradeço por tudo que aprendi nas disciplinas por você ministradas.

À professora Daniela pelo incentivo e apoio durante esses anos.

Aos demais professores pelo conhecimento adquirido na área de química durante estes 2 anos de mestrado.

Aos companheiros de Laboratório: Mari, Ledja, Sara, Ricarte, Joel, Professora Ester, Luana, Paulo.

Ao meu amigo (Jorge) de bancada pela parceria formada no curso e fora do curso. Obrigado por toda ajuda durante o mestrado.

À Doutoranda Kelly Barbosa e Mestranda Chryslane Barbosa pelo apoio e amizade formada durante esses anos de pesquisa na UFAL.

A minha amiga de curso Maria de Fátima pelos diversos momentos vividos durante esse longo tempo de graduação e mestrado. Agradeço pelo apoio, carinho e incentivo comigo durante esse período que nos conhecemos.

Aos demais colegas de curso Simone, Krystal, Emerson, Larissa, Débora, Amanda, Wanderson, Jojo, Matheus, Guimarães, Ivis, Aleff, Jefferson, Sandro, João Wiktor, Karol entre muitos outros, grande obrigado!

## RESUMO

A busca por novas tecnologias voltadas para área de dispositivos optoeletrônicos como dispositivos eletrocromáticos e *displays* vem ganhando atenção da indústria e entre pesquisadores devido a crescente aplicação de polímeros conjugados como camada opticamente ativa nesses dispositivos. As principais propriedades dos polímeros conjugados estão relacionadas a possibilidade de manipulação em suas características elétricas e ópticas mediante a modificações nas suas estruturas químicas. Tais mudanças podem ser realizadas por meio de acoplamentos na estrutura monomérica a diferentes grupos funcionais, tais como grupos eletrodoadores e/ou eletroretiradores ou ainda pelo processo de copolimerização. Dentre as metodologias alternativas relatadas na literatura destacamos em particular a síntese dos monômeros derivados de tiofeno-pirrol-tiofeno (SNS) que vêm ganhando destaque por apresentarem uma estrutura ‘trimérica’ que garante potenciais de oxidação intermediários entre seus constituintes (pirrol e tiofeno) e fornece possibilidades de funcionalização por meio do átomo de nitrogênio, tornando-os candidatos para uso como materiais eletrocromáticos. Além disso, produz precursores poliméricos centrossimétricos que procura minimizar o efeito estérico do substituinte central por meio de espaçadores tiofenos. Uma das formas de funcionalização consiste na preparação de sistemas híbridos com a inserção de um corante orgânico na unidade monomérica do polímero visando modificar as propriedades ópticas. Neste trabalho dois novos monômeros derivados de tiofeno-pirrol-tiofeno (SNS) ligados aos corantes azo alaranjado de metila (AM) ( $pK_a = 3,46$ ) e vermelho de metila (VM) ( $pK_a = 4,85$ ) foram sintetizados por meio das reações de substituição nucleofílica acíclica (95% de rendimento) e de acoplamento de Steglich (92% de rendimento), respectivamente. Todos os compostos foram caracterizados por RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C e FTIR. Os filmes de Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM) foram obtidos por meio eletroquímico a partir da técnica voltametria cíclica em uma solução contendo 0,01 M do monômero constituinte e 0,1 M do eletrólito suporte (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> em ACN utilizando uma velocidade de varredura de 20 mV.s<sup>-1</sup> e faixa de potencial de 0,0 V a 0,7 V. Os filmes foram caracterizados por espectrovoltametria cíclica em uma solução livre de monômero contendo 0,1 M de (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> em ACN e apresentaram comportamento eletrocromático com mudança de coloração amarelo no estado desdopado (0,0 V) à magenta no estado dopado (0,65 V) para o Poli(SNS-AM) e amarelo no estado desdopado (0,0 V) à magenta no estado dopado (0,60 V) para o Poli(SNS-VM). Com os experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto foi possível a obtenção de alguns respectivos parâmetros eletrocromáticos:  $E_g = 2,23$  eV e  $\Delta T\% = 23\%$  (1010 nm) para o Poli(SNS-AM) e  $E_g = 2,20$  eV e  $\Delta T\% = 13\%$  (1016 nm) para o Poli(SNS-VM). Além disso, estudo de estabilidade frente ao processo de dopagem/desdopagem apresentou uma considerável perda de estabilidade do material quando submetido a 100 ciclos. A fim de investigar a influência das propriedades ópticas frente a vapores de ácido e base, os filmes Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM) foram expostos a vapores de HCl e etilenodiamina. Os filmes de Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM) apresentaram coloração magenta quando expostos ao vapor de HCl retornando a sua coloração amarelada quando expostos ao vapor de etilenodiamina. As características dos filmes os tornam materiais promissores para aplicação como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos, sensores de ópticos de pH como também filmes de derivados de Poli(SNS) com coloração magenta ainda pouco relatado na literatura.

**Palavras chaves:** Eletrocromismo, polimerização eletroquímica, dispositivos, propriedades ópticas, magenta.

## ABSTRACT

The search for new technologies for optoelectronics such as electrochromic devices and displays has been gaining attention in among industrial and research fields due to the growing application of conjugated polymers as an optically active layer in these devices. The main properties of conjugated polymers are related to the possibility of manipulation in their electrical and optical characteristics through changes in their chemical structures. Such changes can be made through couplings in the monomeric structure to different functional groups, such as electron donor and/or electron withdrawing groups or even by the copolymerization process. Among the alternative methodologies reported in the literature, we highlight in particular the synthesis of thiophene-pyrrole-thiophene (SNS) monomers due to their 'trimeric' structure that guarantees intermediate oxidation potentials between their constituents (pyrrole and thiophene) and provides possibilities for functionalization through the nitrogen atom, making them candidates for use as electrochromic materials. In addition, it produces centrosymmetric polymeric precursors that seek to minimize the steric effect of the central substituent through thiophene spacers. One of the forms of functionalization is the preparation of hybrid systems with the insertion of an organic dye in the monomeric unit of the polymer in order to modify the optical properties. In this work, two new SNS monomers linked to the azo dyes methyl orange (AM) ( $pK_a = 3.46$ ) and methyl red (VM) ( $pK_a = 4.85$ ) were synthesized by nucleophilic acyl substitution reaction (95% yield) and Steglich coupling reaction (92% yield), respectively. All compounds were characterized by  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR and FTIR. The films of Poli (SNS-AM) and Poli (SNS-VM) were obtained by electrochemical polymerization (cyclic voltammetry technique) in a solution containing 0.01 M of the constituent monomer and 0.1 M of the supporting electrolyte  $(C_4H_9)_4NBF_4$  in ACN using a scan rate of 20 mV.s $^{-1}$  and potential range from 0.0 V to 0.7 V. The films were characterized by cyclic spectrovoltammetry in a monomer-free solution containing 0.1 M of  $(C_4H_9)_4NBF_4$  in ACN and showed electrochromic behavior between yellow color in the undoped state to magenta in the doped state. With the double-step spectrochromamperometric experiments, was possible to obtain some respective electrochromic parameters:  $E_g = 2.23$  eV and  $\Delta T\% = 23\%$  (1010 nm) for Poli (SNS-AM) and  $E_g = 2.20$  eV and  $\Delta T\% = 13\%$  (1016 nm) for Poli (SNS-VM). In addition, a stability study of the doping / undoping process showed a considerable loss of stability of the material when subjected to 100 cycles. In order to investigate the influence of optical properties against acid and base vapors, the Poli (SNS-AM) and Poli (SNS-VM) films were exposed to HCl and ethylenediamine vapors. The films of Poli (SNS-AM) and Poli (SNS-VM) showed a magenta color when exposed to HCl vapor, returning to a yellow color when exposed to ethylene diamine vapor. The characteristics of the films make them promising materials for application as active layer in optoelectronic devices, since for our knowledge Poly (SNS) derivatives with magenta color are scarce, and for optical sensor of pH.

**Keywords:** Electrochromism, electrochemical polymerization, devices, optical properties, magenta.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1</b> - Estrutura química dos principais polímeros condutores.....   | 22 |
| <b>Figura 2</b> - Representação da formação das bandas de valência (BV) e condução (BC) a partir da superposição dos orbitais $\pi$ e $\pi^*$ respectivamente, conforme aumenta a conjugação na estrutura..... | 23 |
| <b>Figura 3</b> - Estruturas dos polímeros conjugados que apresentam formas não degeneradas e degeneradas. ....  | 24 |
| <b>Figura 4</b> - Diagrama energético (a -d) e estruturas (e) do polipirrol nas formas neutra, polaron, bipolaron e dopado.....  | 25 |
| <b>Figura 5</b> - a) exemplificação da variação do potencial aplicado com o tempo e b) voltamograma representando a resposta do experimento.....   | 26 |
| <b>Figura 6</b> - a) exemplificação da variação do potencial aplicado com o tempo e b) cronoamperograma representando a resposta da corrente elétrica no experimento. ....                                     | 27 |
| <b>Figura 7</b> - a) exemplificação da variação da corrente elétrica aplicada com o tempo e b) cronoamperograma representando a resposta do potencial no experimento.....                                      | 27 |
| <b>Figura 8</b> - Estruturas do polipirrol e politiofeno e suas respectivas colorações nas formas não condutora e condutora. ....  | 29 |
| <b>Figura 9</b> - Dispositivos optoeletrônicos, a) Janela inteligente, b) Retrovisor eletrocromico e c) OLEDs.....   | 31 |
| <b>Figura 10</b> - Estruturas dos principais materiais eletrocromicos estudados na literatura.....   | 32 |
| <b>Figura 11</b> - Ilustração do gráfico da coordenada de cromaticidade (x,y). ....  | 36 |
| <b>Figura 12</b> - a) Estrutura química da unidade monomérica dos derivados de PSNS e b) imagem representativa de colorações obtidas com esses derivados. ....   | 37 |
| <b>Figura 13</b> - Estrutura representativa de um composto azo.....  | 38 |
| <b>Figura 14</b> - Esquema da estrutura bidimensional proposta do polipirrol dopado com o corante azo Remazol Black B.....   | 40 |
| <b>Figura 15</b> - Representação da montagem da cela eletroquímica utilizada no experimento de caracterização espectroeletroquímica. ....  | 52 |
| <b>Figura 16</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do DTBD.....   | 63 |
| <b>Figura 17</b> - Espectro de RMN <sup>13</sup> C do DTBD.....  | 64 |
| <b>Figura 18</b> - Espectro de Infravermelho do intermediário DTBD.....  | 66 |
| <b>Figura 19</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do SNS-ETA.....  | 69 |
| <b>Figura 20</b> - Espectro de RMN <sup>13</sup> C do SNS-ETA.....   | 70 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 21</b> - Espectro de Infravermelho do intermediário SNS-ETA.....   | 72  |
| <b>Figura 22</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do SNS-AM.....   | 73  |
| <b>Figura 23</b> - Espectro de RMN <sup>13</sup> C do SNS-AM.....  | 74  |
| <b>Figura 24</b> - Espectro de FTIR do monômero SNS-AM.....  | 78  |
| <b>Figura 25</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do SNS-VM.....   | 82  |
| <b>Figura 26</b> - Espectro de RMN <sup>13</sup> C do SNS-VM.....  | 83  |
| <b>Figura 27</b> - Espectro de FTIR do monômero SNS-VM.....  | 84  |
| <b>Figura 28</b> - a) VC do Poli(SNS-AM) sobre o ITO em solução de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN, v = 20 mV.s <sup>-1</sup> , b) Filme depositado (Q <sub>dep</sub> = 30 mC cm <sup>-2</sup> ) sobre ITO. .                     | 86  |
| <b>Figura 29</b> - a) VC do Poli(SNS-VM) sobre o ITO em solução de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN, v = 20 mV.s <sup>-1</sup> , b) Filme depositado (Q <sub>dep</sub> = 32 mC.cm <sup>-2</sup> ) sobre ITO. .                     | 87  |
| <b>Figura 30</b> - a) Voltamograma cíclico (a) e espectro de absorção (b) do filme Poli(SNS-AM) em superfície de ITO em solução de TBABF <sub>4</sub> /ACN livre de monômero em potenciais aplicados de 0,0 V à 0,65 V, e coloração do filme nos estados c) reduzido (0,0 V) e d) oxidado (0,65 V).<br>..... | 88  |
| <b>Figura 31</b> - λ <sub>c</sub> no espectro de absorção do filme Poli(SNS-AM) no estado reduzido para cálculo do E <sub>g</sub> .....  | 89  |
| <b>Figura 32</b> - Diagrama de cor CIE 1930 para o Poli(SNS-AM).....   | 90  |
| <b>Figura 33</b> - a) Voltamograma cíclico (a) e espectro de absorção (b) do filme Poli(SNS-VM) em superfície de ITO em solução de TBABF <sub>4</sub> /ACN livre de monômero em potenciais aplicados de 0,0 V a 0,6 V, e coloração do filme nos estados c) reduzido (0,0 V) e d) oxidado (0,60 V).<br>.....  | 91  |
| <b>Figura 34</b> - λ <sub>c</sub> no espectro de absorção do filme Poli(SNS-VM) no estado reduzido para cálculo do E <sub>g</sub> .....  | 92  |
| <b>Figura 35</b> - Diagrama de cor CIE 1930 para o Poli(SNS-VM).....   | 93  |
| <b>Figura 36</b> - Micrografias MEV dos filmes de a) Poli(SNS-AM) e b) Poli(SNS-VM). .....   | 94  |
| <b>Figura 37</b> - Variação de transmitância em λ = 437 nm (–), 496 nm (–) e 1010 nm (–), e cronamperometrias com E <sub>1</sub> = 0,65 V e E <sub>2</sub> = 0,00 V para o filme de Poli(SNS-AM) no a) 1º ciclo e b) 100º ciclo.....   | 95  |
| <b>Figura 38</b> - Gráfico representando o tempo de resposta estimado. ....  | 99  |
| <b>Figura 39</b> - Variação de transmitância em λ = 438 nm (–), 500 nm (–) e 1016 nm (–), e cronamperometrias com E <sub>1</sub> = 0,00 V e E <sub>2</sub> = 0,60 V para o filme de Poli(SNS-VM) no a) 1º ciclo e b) 100º ciclo.....   | 101 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 40</b> - Estruturas de ressonância das formas a) básica e b) ácida do corante alaranjado de metila.....               | 105 |
| <b>Figura 41</b> - Espectro de absorção do filme Poli(SNS-AM) submetido a vapor de Etilenodiamina (a) e vapor de HCl (b). ..... | 106 |
| <b>Figura 42</b> - Espectro de absorção do filme Poli(SNS-VM) submetido a vapor de Etilenodiamina (a) e vapor de HCl (b). ..... | 107 |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabela 1</b> - Propriedades eletrocromicas de alguns derivados de PSNS .....   | 35  |
| <b>Tabela 2</b> - Características de alguns corantes azos relatados na literatura.....  | 39  |
| <b>Tabela 3</b> - Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio obtidos no espectro de RMN <sup>1</sup> H do DTBD.....   | 62  |
| <b>Tabela 4</b> - Valores dos deslocamentos químicos obtidos no espectro de RMN <sup>13</sup> C do DTBD. ....   | 65  |
| <b>Tabela 5</b> - Valores das bandas de absorção e seus respectivos grupos atribuídos.....  | 65  |
| <b>Tabela 6</b> - Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios obtidos no espectro de RMN <sup>1</sup> H do SNS-ETA.....   | 67  |
| <b>Tabela 7</b> - Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos obtidos no espectro de RMN <sup>13</sup> C do SNS-ETA. ....  | 68  |
| <b>Tabela 8</b> - Espectro de Infravermelho do intermediário SNS-ETA.....   | 71  |
| <b>Tabela 9</b> - Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios da molécula SNS-AM no espectro de RMN <sup>1</sup> H. ....  | 75  |
| <b>Tabela 10</b> - Valores de deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos obtidos no espectro de RMN <sup>13</sup> C do SNS-AM.....  | 76  |
| O monômero SNS-AM também foi submetido à espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier obtido por refletância atenuada (FTIR) em que as principais bandas de absorção foram organizadas na tabela 11..... | 77  |
| <b>Tabela 11</b> - Bandas de absorção do espectro de FTIR do monômero SNS-AM. ....  | 77  |
| <b>Tabela 12</b> - Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios da molécula SNS-VM no espectro de RMN <sup>1</sup> H. ....   | 79  |
| <b>Tabela 13</b> - Valores de deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos obtidos no espectro de RMN <sup>13</sup> C do SNS-VM.....  | 81  |
| <b>Tabela 14</b> - Bandas de absorção do espectro de FTIR do monômero SNS-VM. ....  | 84  |
| <b>Tabela 15</b> - Contraste cromático nos comprimentos de onda 430 nm, 490 nm e 1010 nm do filme Poli(SNS-AM). ....  | 96  |
| <b>Tabela 16</b> - Cargas anódica e catódica e suas eficiências colômbicas nos ciclos 1, 51 e 100 para o filme Poli(SNS-AM) com 30 mC cm <sup>-2</sup> . Um ciclo corresponde a um salto de potencial. ....             | 98  |
| <b>Tabela 17</b> - Eficiência eletrocromica do filme Poli(SNS-AM) com Q <sub>dep</sub> = 30 mC.cm <sup>-2</sup> . ....  | 98  |
| <b>Tabela 18</b> - Tempo de resposta eletrocromica do filme Poli(SNS-AM). ....  | 100 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabela 19</b> - Contraste cromático nos comprimentos de onda 435 nm, 510 nm e 1020 nm do filme Poli(SNS-VM).....   | 102 |
| <b>Tabela 20</b> - Cargas anódica e catódica em função do número de ciclos para o filme Poli(SNS-VM) com 32 mC cm <sup>-2</sup> . Um ciclo corresponde a um salto de potencial..... | 102 |
| <b>Tabela 21</b> - Eficiência eletrocromática do filme Poli(SNS-VM) com Q <sub>dep</sub> = 32 mC.cm <sup>-2</sup> . ....  | 103 |
| <b>Tabela 22</b> - Tempo de resposta eletrocromática do filme Poli(SNS-VM).....   | 104 |

## LISTA DE ESQUEMAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Esquema 1</b> - Mecanismo de polimerização eletroquímica proposto para o polipirrol. ....   | 30 |
| <b>Esquema 2</b> - Rota sintética para obtenção das unidades monoméricas SNS e estruturas de substituintes que conferem diferentes propriedades. ....  | 37 |
| <b>Esquema 3</b> - Representação das reações de diazotação de uma amina aromática e de acoplamento diazótico de outras cadeias aromáticas. ....  | 38 |
| <b>Esquema 4</b> - Rota sintética para obtenção dos dois derivados SNS-AB2 e SNS-AB3 (a), voltamograma cíclico de deposição e espectros de absorção com aumento do potencial aplicado no PSNS-AB2 (b) e PSNS-AB3 (c). .... | 41 |
| <b>Esquema 5</b> - Síntese do monômero híbrido PPy-VM (a), voltamograma da deposição do filme PPy-VM (b) e espectros de absorção do filme com o aumento do potencial (c) e com diminuição do pH (d). ....                  | 42 |
| <b>Esquema 6</b> - Análise retrossintética para obtenção do novo monômero SNS-AM. ....   | 53 |
| <b>Esquema 7</b> - Síntese do 1,4-di(tiofen-2-il)butano-1,4-diona (DTBD). ....   | 54 |
| <b>Esquema 8</b> - Mecanismo proposto para a síntese do DTBD. ....   | 54 |
| <b>Esquema 9</b> - Síntese do segundo intermediário 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (SNS-ETA). ....  | 55 |
| <b>Esquema 10</b> - Mecanismo proposto para a síntese do segundo intermediário SNS-ETA. ....   | 56 |
| <b>Esquema 11</b> - Síntese do novo monômero N-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenosulfonamida (SNS-AM). ....   | 57 |
| <b>Esquema 12</b> - Mecanismo proposto para a síntese do monômero híbrido SNS-AM. ....   | 57 |
| <b>Esquema 13</b> - Análise retrossintética para obtenção do novo monômero SNS-VM. ....  | 58 |
| <b>Esquema 14</b> - Síntese do novo monômero N-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenosulfonamida (SNS-VM). ....   | 59 |
| <b>Esquema 15</b> - Mecanismo proposto para a síntese do monômero híbrido SNS-VM. ....   | 60 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**PIR-VM** - Pirrol-vermelho de metila

**pH** - Potencial Hidrogeniônico

**BV** - Banda de valência

**BC** - Banda de condução

**LUMO** - Orbital molecular de mais baixa energia não preenchido

**HOMO** - Orbital molecular de mais alta energia preenchido

**E<sub>g</sub>** - Gap de energia

**PA** - Poliacetileno

**ITO** - Óxido de índio e estanho

**LED** - Diodo emissor de luz

**LCD** - *Display* de cristal líquido

**OLEDs** - Diodo emissor de luz orgânica

$\lambda$  - Comprimento de onda

$\lambda_{\text{máx}}$  - Comprimento de onda máximo

$\Delta T\%$  - variação máxima da transmitância

**T** - Tempo de resposta

$\eta$  - Eficiência eletrocromica

$\Delta A_b$  - variação de absorbância

$\Delta Q$  - Variação carga aplicada

**PSNS** - Poli(2,5-di(2-tienil)pirrol)

**SNS-F** - SNS ligado ao fluoreno

**SNS-2-N** - SNS ligado ao naftaleno

**SNS-C** - SNS ligado ao benzo-15-coroa-5

**SNS-ETA** – 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina

**SNS-AM** - 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazetil)benzenosulfonamida

**Poli(SNS-AM)** - poli(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazetil)benzenosulfonamida)

**SNS-VM** - (2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)-2-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzamide

**Poli(SNS-VM)** - Poli(2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)-2-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzamide)

**DCU** - dicitcloexilcarboimida

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

**DCM** - diclorometano

**DMF** - Dimetilformamida

**DCC** - Dicitclohexilcarbodiimida

**DMAP** - dimetilaminopiridina

**pTsOH** - Ácido *p*-toluenosulfônico

**UV/Vis** - Ultravioleta/Visível

**AB2** - 2-metil-4-(*o*-toluidiazetil)anilina

**AB3** - 2-metoxi-4-((2-metoxifenil)diazetil)anilina

**PSNS-AB2** - SNS ligado ao AB2

**PSNS-AB3** - SNS ligado ao AB3

**BP** - 3-bromopropilamina

**DTHF** - 2,5-dimetoxitetraidrofurano

**Py-BP** - 1-(3-bromopropil)pirrol

**Py-IP** - 1-(3-iodopropil)pirrol

**VM** - vermelho de metila

**Py-VM** - 3-(1H-pirrol-1-il)propil 2-((4-(dimetilamino)fenil)diazetil)benzoato

**<sup>1</sup>H-RMN** - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

**<sup>13</sup>C-RMN** - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

**FTIR** - Infravermelho com transformada de Fourier

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**MHz** - Megahertz

**mV s<sup>-1</sup>** - milivolt por segundo

**nm** - Nanômetro

**P.A.** - Grau para análise

**ppm** - partes por milhão



**Q<sub>dep</sub>** - Carga de deposição

**Q<sub>oxi</sub>** - Cargas de oxidação

**Q<sub>red</sub>** - Cargas de redução

**J** - Constante de acoplamento

**dd** - Duplo duplete

**t** - Tripleto

**d** - Duplete

**td** - triplo duplete

**s** - Simpleto

**TMS** - Tetrametilsilano

**VC** - Voltametria cíclica

**v<sub>as</sub>** - banda de estiramento assimétrico

**v<sub>s</sub>** - banda de estiramento simétrico

**δ** - deslocamento químico

**δ** - banda de deformação

**EE** - Eficiência eletrocromica

**EC** - Eficiência colômbica

**PBS** - Phosphate Buffer Solutions (Tampão fosfato)

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....  | 20 |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | 22 |
| <b>2.1. Polímeros Conjugados</b> .....  | 22 |
| <b>2.2. Síntese dos polímeros conjugados</b> .....  | 25 |
| <b>2.3. Polipirrol e Politiofeno</b> .....  | 28 |
| <b>2.4. Eletrocromismo</b> .....  | 31 |
| <b>2.5. Sistemas híbridos derivados de Poli(2,5-di(2-tienil)pirrol) (PSNS) e suas propriedades electrocrômicas.</b> .....                             | 36 |
| <b>2.6. Inserção de corantes orgânicos em polímeros conjugados</b> .....  | 37 |
| <b>3. OBJETIVOS</b> .....   | 44 |
| <b>3.1. Objetivos gerais</b> .....  | 44 |
| <b>3.2. Objetivos específicos</b> .....   | 44 |
| <b>4. METODOLOGIA</b> .....   | 45 |
| <b>4.1. Reagentes, Solventes e Condições</b> .....  | 45 |
| <b>4.2. Métodos Cromatográficos</b> .....   | 45 |
| <b>4.3. Equipamentos</b> .....  | 45 |
| <b>4.4. Sínteses dos monômeros SNS-AM e SNS-VM</b> .....  | 46 |
| 4.4.1. Síntese do monômero <i>N</i> -(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazetil)benzenosulfonamida (SNS-AM)..... | 46 |
| 4.4.2. Síntese do monômero <i>N</i> -(2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)-2-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzamide (SNS-VM).....     | 49 |
| <b>4.5. Polimerização Eletroquímica do Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM)</b> .....  | 50 |
| 4.5.1. Limpeza dos eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo. ....  | 50 |
| 4.5.2. Eletrodeposição dos filmes Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM).....  | 51 |
| <b>4.6. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....  | 51 |
| <b>4.7. Caracterização espectroeletroquímica dos Filmes Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM)</b> . 51  |    |

|   |     |
|---|-----|
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | 52  |
| <b>5.1. Sínteses dos dois novos monômeros precursores SNS-AM e SNS-VM.</b> .....  | 52  |
| 5.1.1. Síntese do <i>N</i> -(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenosulfonamida (SNS-AM).....                  | 52  |
| 5.1.2. Síntese do novo monômero <i>N</i> -(2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)-2-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzamide (SNS-VM).....        | 58  |
| <b>5.2. Caracterização dos compostos sintetizados.</b> .....  | 61  |
| 5.2.1 Caracterização dos intermediários DTBD e SNS-ETA .....  | 61  |
| 5.2.2. Caracterização do monômero <i>N</i> -(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenosulfonamida (SNS-AM).....  | 72  |
| 5.2.3. Caracterização do novo monômero <i>N</i> -(2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)-2-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzamide (SNS-VM)..... | 78  |
| <b>5.3. Polimerização eletroquímica dos filmes Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM)</b> .....  | 85  |
| 5.3.1. Eletrodeposição do Poli(SNS-AM).....   | 85  |
| 5.3.2. Eletrodeposição do Poli(SNS-VM).....   | 86  |
| <b>5.4 Caracterização espectroeletroquímica dos filmes obtidos</b> .....  | 87  |
| 5.4.1. Caracterização espectroeletroquímica do filme Poli(SNS-AM).....  | 87  |
| 5.4.2. Caracterização espectroeletroquímica do filme Poli(SNS-VM).....  | 90  |
| <b>5.5. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....  | 93  |
| <b>5.6. Propriedades eletrocrômicas dos filmes obtidos</b> .....  | 94  |
| 5.6.1. Propriedades eletrocrômicas do Poli(SNS-AM) .....  | 95  |
| 5.6.2. Propriedades eletrocrômicas do Poli(SNS-VM).....   | 100 |
| <b>5.7. Influência do pH na coloração dos filmes</b> .....  | 104 |
| 5.7.1 Poli(SNS-AM) .....  | 105 |
| 5.7.2 Poli(SNS-VM) .....  | 106 |
| <b>6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....   | 108 |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....  | 109 |
| <b>Apêndice A - Espectros dos experimentos de RMN 2D COSY, HSQC e HMBC</b> .....  | 116 |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Apêndice B - Espectro do experimento de espectrometria de massas.....</b> | <b>125</b> |
|--|------------|

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por novas tecnologias voltadas para área de dispositivos optoeletrônicos vem ganhando atenção da indústria e entre pesquisadores devido a crescente aplicação dos polímeros conjugados. Essas macromoléculas são formadas por cadeias que apresentam ligações simples e duplas alternadas e exibem propriedades elétricas e ópticas de metais e semicondutores quando submetidas a reações redox, além de possuírem propriedades mecânicas e de processamento dos polímeros convencionais. Um dos primeiros trabalhos relacionados às propriedades elétricas dos polímeros conjugados foi realizado em meados da década de 1970 por Shirakawa e colaboradores ao estudarem a alta condutividade do poliacetileno submetido a vapores de halogênios (SHIRAKAWA et al., 1977). Esse trabalho alavancou a atenção no estudo destes tipos de materiais e ainda concedeu aos cientistas Shirakawa, Heeger e MacDiarmid em 2000 o prêmio Nobel de Química.

O avanço das aplicações dos polímeros conjugados pode ser notado pela sua utilização em dispositivos eletrocromicos, diodos emissores de luz orgânica, *displays*, células solares, sensores ópticos e capacitores. Os dispositivos eletrocromicos apresentam como principal característica a mudança de coloração mediante a aplicação de um estímulo elétrico externo. Como a coloração está relacionada com o comprimento de onda de absorção, a depender do comprimento de onda no qual o material absorva energia, é possível filtrar de maneira seletiva e controlada a radiação solar diminuindo, por exemplo, a incidência de radiação infravermelha em edificações. Com isso, dispositivos a base desse tipo de materiais, janelas eletrocromicas por exemplo, têm como principal função regular a luminosidade e o calor em ambientes fechados contribuindo diretamente para o aumento da eficiência no consumo em energia elétrica no que se refere à utilização de lâmpadas e aparelhos de ar condicionado, respectivamente (GAZOTTI et al., 2001; RIOS, 2007).

Para aplicação como camada opticamente ativa em dispositivos optoeletrônicos é necessário aliar tanto o baixo custo de produção e redução dos impactos ambientais desses polímeros na indústria eletrônica como também a manipulação de alguns parâmetros como coloração, tonalidade, potencial de operação, estabilidade a vários ciclos de reação redox entre outros. Uma das formas mais utilizadas para melhorar as propriedades optoeletrônicas desses materiais se dá pela funcionalização da sua cadeia polimérica.

Neste contexto, novas metodologias têm sido desenvolvidas para síntese desses polímeros funcionalizados, podendo envolver a inserção de grupos cromógenos orgânicos as suas unidades monoméricas ou oligoméricas, oferecendo assim, aos materiais, uma absorção

em largas faixas de comprimento de onda na região visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Dentre as unidades monoméricas e os grupos cromógenos, derivados de pirrol/tiofeno e corantes orgânicos indicadores de pH, respectivamente, demonstraram ser excelentes candidatos para uso como materiais eletrocromáticos (ALMEIDA, 2016; FERREIRA et al., 2006; RENDE et al., 2014). Em trabalho publicado pelo grupo em 2017, Almeida e colaboradores realizaram a polimerização eletroquímica do monômero híbrido pirrol-vermelho de metila (PIR-VM). O polímero conjugado obtido apresentou boas propriedades eletroquímicas e ópticas, tornando esses filmes materiais promissores tanto na utilização como camadas ativas em dispositivos eletrocromáticos como para o desenvolvimento de polímeros sensores de pH (ALMEIDA et al., 2017).

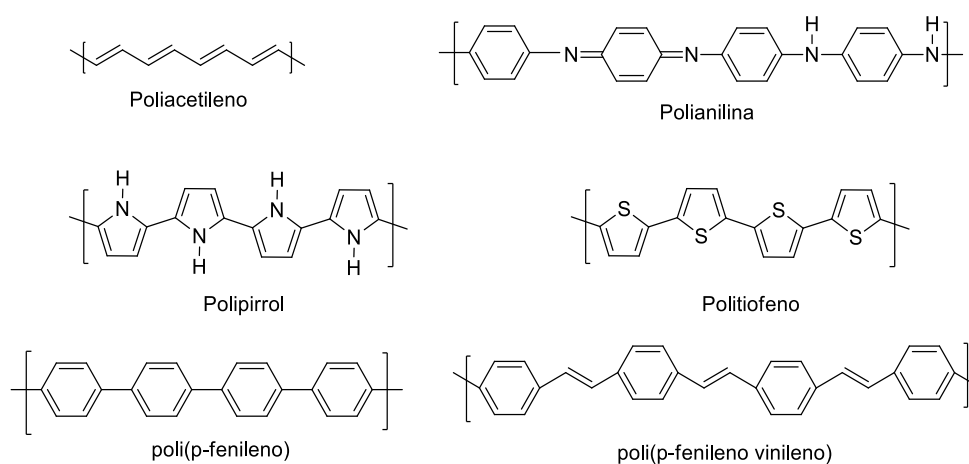
Diante disto, faz-se necessário a busca por novos materiais que apresentem potencial para serem aplicados em camadas ativadas em dispositivos optoeletrônicos, baixo custo de produção e contribua para otimização do consumo de energia elétrica em ambientes fechados.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Polímeros Conjugados

Os polímeros conjugados são materiais que apresentam estrutura constituída em uma sequência de ligações simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\pi$ ) alternadas conferindo deslocamento eletrônico ao longo da cadeia polimérica (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998). Entretanto, esses polímeros só apresentarão propriedades elétricas e ópticas de metais e semicondutores ao sofrerem um processo de “dopagem”, termo em analogia a inserção de elétrons ou formação de vacâncias nos semicondutores inorgânicos, que levam à formação de carregadores de cargas. Isso pode ser feito mediante reações de oxidação ou redução chamados também de dopagem tipo p e n que estão relacionados ao sinal positivo ou negativo injetada na cadeia, respectivamente, cuja carga é neutralizada pela incorporação de um contra-íon conhecido como dopante (GAZOTTI et al., 2001). A condutividade elétrica do material é favorecida quando dopado devido à mobilidade dos elétrons causada pela extensão do efeito da conjugação que distribui a carga formada ao longo da cadeia polimérica (FRIEND et al., 1985). Por esses motivos, esses materiais são conhecidos como metais sintéticos e apresentam propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas. Dentre os polímeros conjugados mais estudados destaca-se os derivados de poliacetileno, poli(p-fenileno), poli(p-fenileno vinileno), polipirrol, politiofeno e polianilina (Figura 1).

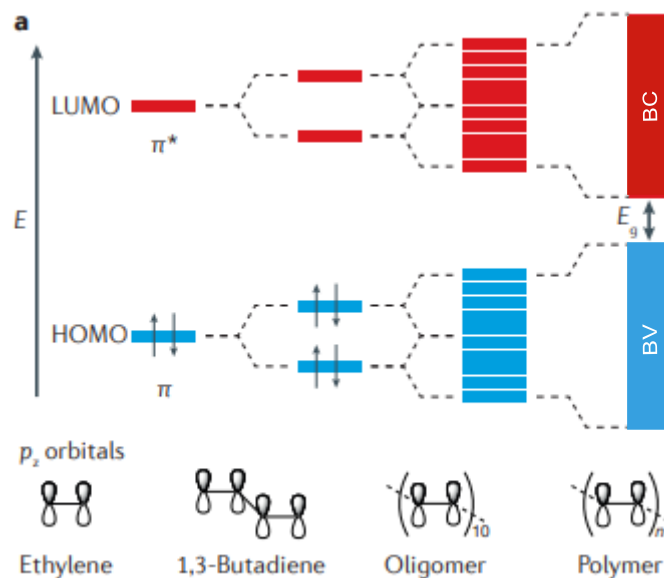
**Figura 1** - Estrutura química dos principais polímeros condutores.



Fonte: Adaptado de KAUSAR, 2016.

A descrição das propriedades elétricas de um polímero conjugado é feita por meio do modelo de bandas energéticas aliado à teoria do orbital molecular na qual define que a interação dos orbitais atômicos  $p_z$  ao longo da cadeia leva à formação de orbitais moleculares ligantes  $\pi$  e antiligantes  $\pi^*$ . A sobreposição dos vários orbitais moleculares de mais alta energia preenchidos (HOMO) leva à formação das chamadas bandas de valência (BV) enquanto a interação dos orbitais moleculares de mais baixa energia não preenchidos (LUMO) constitui a banda de condução (BC) (BORGES, 2001; HEEGER, 2001). Entre essas bandas existe uma região de energia não acessível aos elétrons, chamada de banda ou lacuna de energia proibida também conhecida pelo termo inglês “*gap*” (Figura 2). Dependendo do *gap* de energia ( $E_g$ ), o material pode ser classificado como isolante, semiconductor ou condutor. Os polímeros conjugados estão incluídos no grupo dos materiais semicondutores por apresentarem valores de  $E_g$  numa faixa de 0,5 a 3,2 eV (BORGES, 2001; PEREIRA, 2008).

**Figura 2** - Representação da formação das bandas de valência (BV) e condução (BC) a partir da superposição dos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  respectivamente, conforme aumenta a conjugação na estrutura.



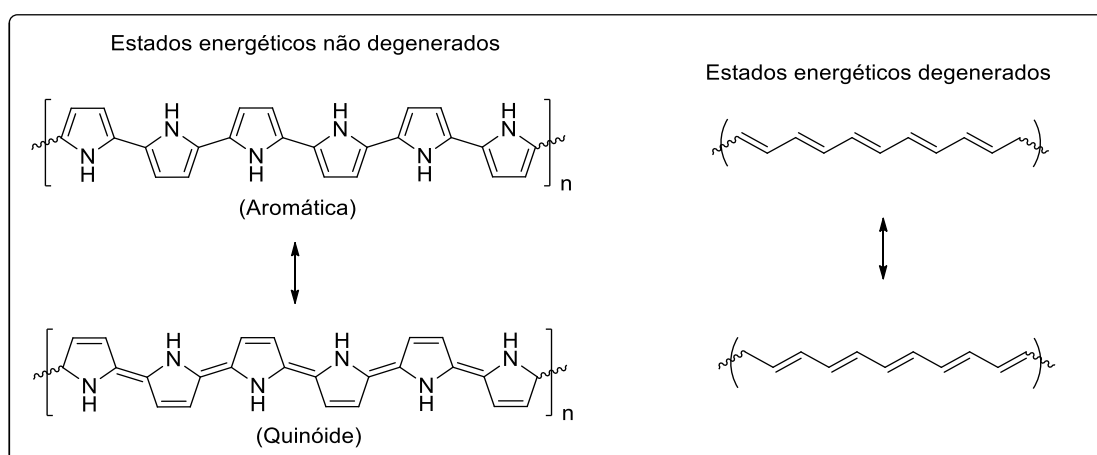
Fonte: Adaptado de LI; CHANG; YANG, 2017.

Outros dois modelos teóricos relacionados à condutividade elétrica dos polímeros conjugados são importantes de se estudar. O primeiro representa o comportamento dos polímeros que apresentam estados energéticos degenerados devido à possibilidade de alternância entre ligações simples e duplas sem custo de energia e teve como um dos primeiros



polímeros mais estudados, o *trans*-poliacetileno (PA). O segundo modelo retrata o comportamento dos polímeros aromáticos que apresentam estados energéticos não degenerados constituídos de estruturas com diferentes energias, quinóide e aromática (Figura 3) (BREDAS; STREET, 1985).

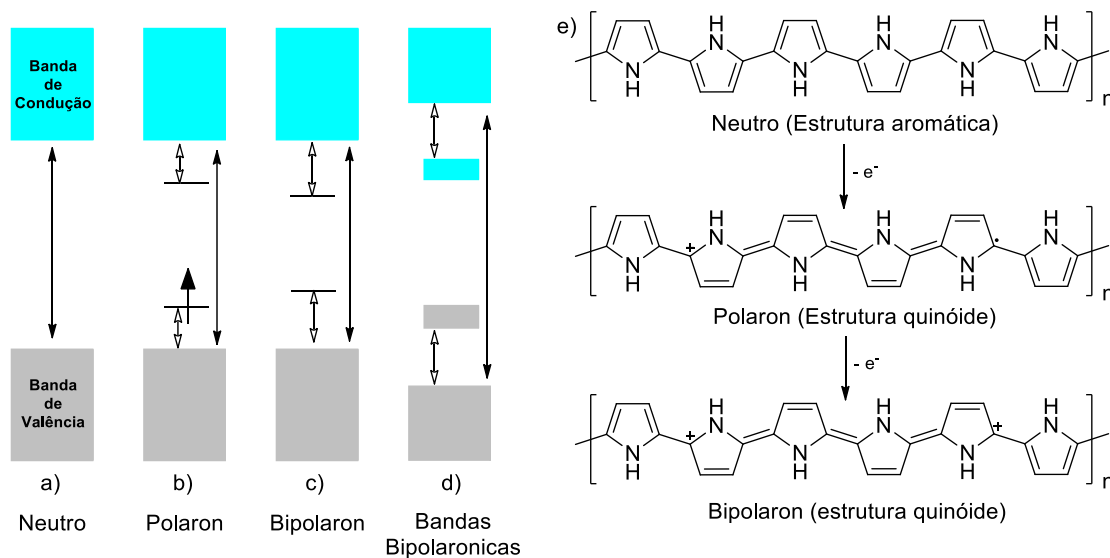
**Figura 3** - Estruturas dos polímeros conjugados que apresentam formas não degeneradas e degeneradas.



Fonte: Adaptado de BREDAS; STREET, 1985.

Dentre os polímeros condutores aromáticos heterocíclicos o polipirrol foi um dos primeiros a ser investigado devido a suas propriedades optoeletrônicas, cujas estruturas podem ser modificadas ao serem submetidas a níveis de dopagens tipo p. Quando oxidado (remoção de elétrons na banda de valência) o polipirrol neutro sofre relaxamento da estrutura aromática para quinóide a qual consiste em um cátion radical chamado polaron (Figura 4e). A formação do polaron induz o surgimento de dois níveis de energia com spin  $\frac{1}{2}$  no meio do *bandgap*, os quais proporcionam duas novas transições eletrônicas (Figura 4b). A perda de um segundo elétron na cadeia do polipirrol leva à formação de uma espécie dicatiônica chamada bipolaron (Figura 4e) cujo defeito estrutural resulta em dois níveis de energia sem spin dentro do *bandgap* (Figura 4c). Estudos relatados na literatura afirmam que a estrutura bipolaron é mais favorável que a polaron. Quanto mais oxidado for o polímero, mais os estados de energias bipolarônicas se sobrepõem, resultando na formação de duas bandas bipolarônicas mais largas no meio do *bandgap*. (Figura 4d) (ALMEIDA, 2016; BREDAS; STREET, 1985; CAMURLU, 2014; GAZOTTI et al., 2001).

**Figura 4** - Diagrama energético (a -d) e estruturas (e) do polipirrol nas formas neutra, polaron, bipolaron e dopado.



Fonte: Adaptado de CAMURLU, 2014.

Como a transição energética ( $E_g$ ) está relacionada diretamente com o valor do comprimento de onda na qual o material absorve a luz, então o comportamento óptico do polímero é alterado por meio das novas transições energéticas (menor energia e maior comprimento de onda) que são formadas durante a dopagem p. Diante disto, os polímeros conjugados também podem ser classificados como materiais eletrocromáticos cujas propriedades ópticas inerentes estão baseadas na criação de estruturas com carregadores de carga (polarons e bipolarons) (CAMURLU, 2014).

## 2.2. Síntese dos polímeros conjugados

As propriedades elétricas e ópticas dos polímeros conjugados podem ser afetadas por alguns fatores estruturais como ramificação, polidispersidade, cristalinidade entre outros. Como consequência, essas propriedades são fortemente influenciadas pelo método utilizado na síntese desses materiais (GAZOTTI et al., 2001). A obtenção desses polímeros pode ser alcançada geralmente por meio de duas vias: polimerização química e polimerização eletroquímica as quais se baseiam no processo de oxidação de seus monômeros constituintes (FERREIRA, 2015).

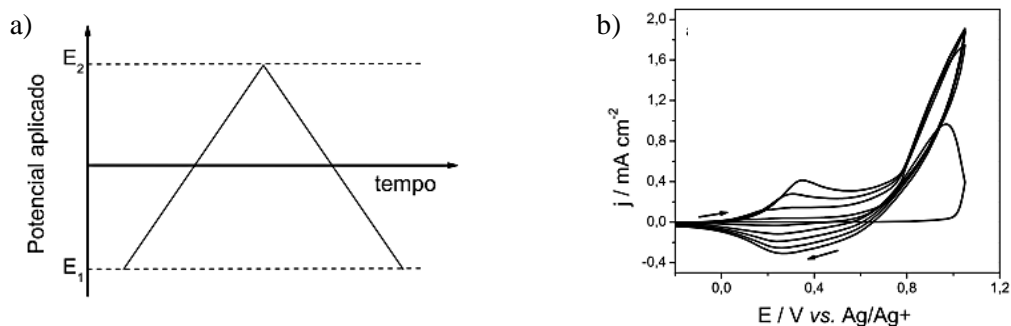
Na reação de polimerização eletroquímica, também chamada de eletrodeposição, o material polimérico é formado sobre um eletrodo de trabalho constituído de um substrato

transparente contendo uma camada condutora de óxido de índio e estanho (ITO). Este eletrodo é imerso em uma solução eletrolítica contendo os monômeros e uma diferença de potencial positiva é aplicada (ALMEIDA, 2016; FERREIRA, 2015; RONCALI, 1992).

A polimerização eletroquímica pode ser realizada por meio dos métodos potenciodinâmicos (varredura múltiplos à velocidade controlada), potenciostáticos (aplicação de um potencial constante) e galvanostáticos (passagem de uma corrente constante) (RIBEIRO 2005; VALLE et al., 2008).

O método de deposição potenciodinâmico consiste na aplicação da técnica da voltametria cíclica que se baseia em uma varredura de potencial (com velocidade constante) que varia de forma linear de um potencial inicial ( $E_1$ ) até atingir o potencial final desejado ( $E_2$ ). Dessa forma, a direção da varredura é invertida até o potencial voltar ao seu valor inicial ( $E_1$ ) (Figura 5a). A resposta obtida com a técnica de voltametria cíclica é o voltamograma representado por curvas de corrente em função do potencial (Figura 5b) (SKOOG et al., 2002; BRETT e BRETT, 1993).

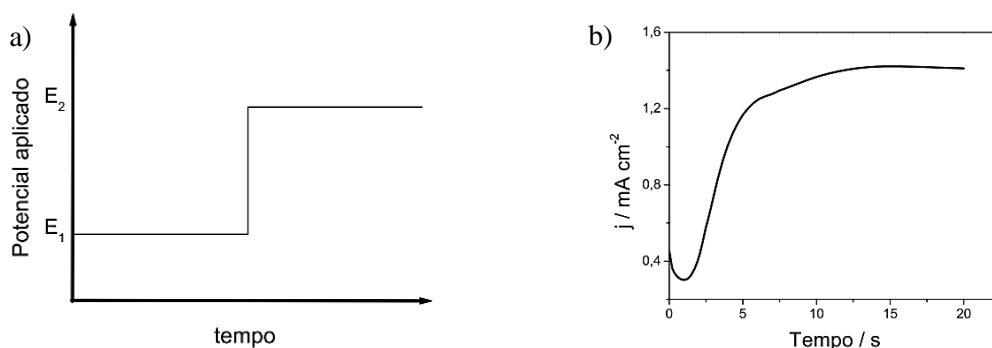
**Figura 5** - a) exemplificação da variação do potencial aplicado com o tempo e b) voltamograma representando a resposta do experimento.



Fonte: Adaptado de NOGUEIRA, 2010.

O método de deposição potenciostático consiste na aplicação da técnica de cronoamperometria que se baseia na aplicação de um salto de potencial no eletrodo de trabalho em função do tempo (Figura 6a). A resposta obtida com a técnica é um gráfico da corrente em função do tempo (Figura 6b) no qual a carga envolvida no processo pode ser calculada por meio da integração da área sob a curva (GIROTTO; DE PAOLI, 1999).

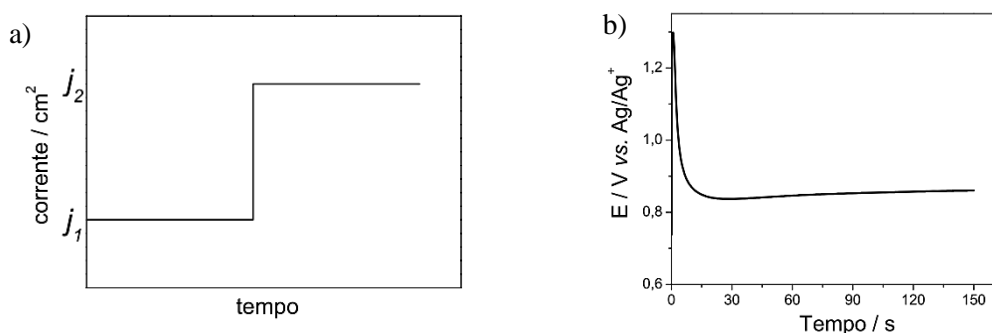
**Figura 6** - a) exemplificação da variação do potencial aplicado com o tempo e b) cronoamperograma representando a resposta da corrente elétrica no experimento.



Fonte: Adaptado de NOGUEIRA, 2010.

O método galvanostático consiste na aplicação da técnica de cronopotenciometria que se baseia na aplicação de uma densidade de corrente elétrica e medição do potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência (Figura 7a). A resposta obtida na técnica é um gráfico de potencial em função do tempo (Figura 7b) (BRETT e BRETT, 1993).

**Figura 7** - a) exemplificação da variação da corrente elétrica aplicada com o tempo e b) cronoamperograma representando a resposta do potencial no experimento.



Fonte: Adaptado de NOGUEIRA, 2010.

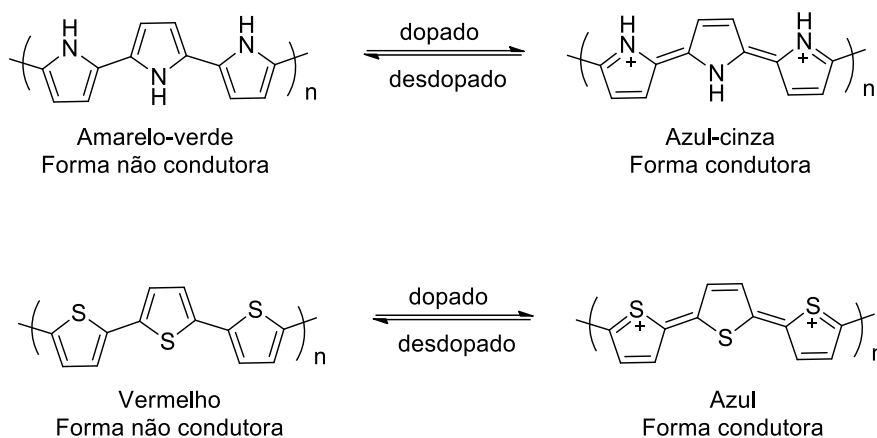
Na polimerização química o monômero sofre oxidação por meio de um agente oxidante químico adequado a qual leva à formação de um cátion radical reativo que após reagir com outro monômero produz os dímeros, trímeros, oligômeros e conseqüentemente o polímero. Muitos agentes oxidantes químicos utilizados para oxidação dos monômeros são relatados na literatura. Na polimerização química do polipirrol é bastante utilizado o  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , enquanto no politiofeno  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CuCl}_4$ . (ALMEIDA, 2016; GAZOTTI et al., 2001).

Em comparação a outros polímeros condutores obtidos por polimerização química, os materiais que são formados via eletrodeposição apresentam várias vantagens, como ausência de catalisador, polímero dopado na superfície do eletrodo de referência, fácil controle da espessura do filme por meio da variação da carga de deposição e caracterização dos filmes por meio de técnicas espectroscópicas. Em relação a quantidade de material obtido, o método químico se torna mais vantajoso por resultar numa maior quantidade de polímero em comparação com método eletroquímico já que o mesmo se restringe às dimensões de uma célula eletroquímica ou, mais especificamente, a um tipo de eletrodo utilizado (NOGUEIRA, 2010; RONCALI, 1992).

### **2.3. Polipirrol e Politiofeno**

Dentre os polímeros conjugados relatados na literatura, polipirróis e politiofenos são um dos mais estudados devido algumas propriedades inerentes a esses materiais além das já conhecidas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (ALVES et al., 2010). O polipirrol apresenta baixo potencial de oxidação, baixo custo de seu monômero, boa estabilidade ao ar e maior compatibilidade com sistemas aquosos que possibilitam sua utilização em inúmeras aplicações como sensores eletroquímicos, baterias, capacitores, dispositivos optoeletrônicos entre outras (CAMURLU, 2014). Além disso, a mudança estrutural da cadeia mediante os níveis de dopagens confere ao polipirrol propriedades ópticas com mudança de coloração amarelo-verde no estado desdopado para azul-cinza no estado dopado (Figura 8) (ALMEIDA, 2016). No caso do politiofeno este apresenta estabilidade química e eletroquímica quando exposto ao ar e a umidade tanto em seu estado desdopado como dopado, entretanto não é compatível com sistemas aquosos cujo potencial de oxidação é maior que o potencial de decomposição da água. Com relação as propriedades ópticas, o filme de politiofeno sofre variação de coloração vermelho no seu estado reduzido para azul no seu estado dopado (Figura 8) (ALMEIDA, 2016; GIACOMINI, 2001; WALLACE et al., 2008).

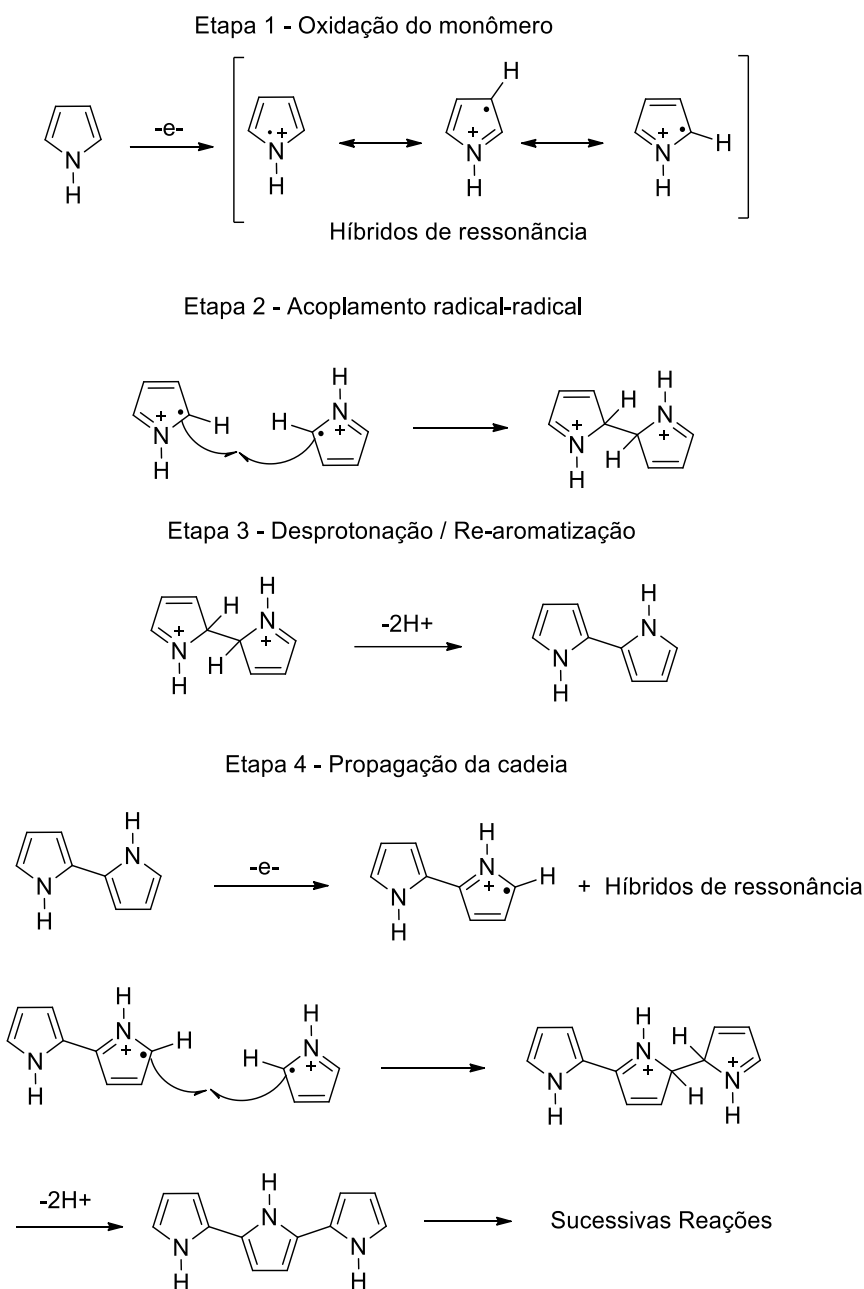
**Figura 8** - Estruturas do polipirrol e politiofeno e suas respectivas colorações nas formas não condutora e condutora.



Fonte: Adaptado de ALMEIDA, 2016.

O mecanismo reacional de polimerização de polipirrol foi descrito primeiro por Diaz e colaboradores (1983). O filme polimérico é formado por meio de acoplamentos sucessivos entre cátion-radicais nas posições 2-5 do carbono (Esquema 1). Na primeira etapa do mecanismo, mediante oxidação do pirrol ocorre a formação do cátion radical que é estabilizado pelo efeito de ressonância. Em seguida, os cátions radicais sofrem acoplamento seguido da re-aromatização da estrutura e formação do dímero. Por fim, os dímeros são oxidados e acoplados (posição 5-5') com outro monômero (posição 2) resultando na estrutura trimérica. A posição 3-3' (posição  $\beta$ ) do trímero apesar de ser pouco acessível pode sofrer reações de acoplamento com outros oligômeros, pois quanto maior for a cadeia oligomérica maior será a deslocalização do elétron desemparelhado no cátion radical e com isso, o acoplamento  $\alpha$ , apesar de predominante, não será o único acoplamento possível durante a polimerização. Esses tipos de acoplamentos ( $\beta$ ) interferem na ordem de cristalinidade dos polímeros conjugados. O mecanismo de polimerização proposto para o politiofeno pode ser considerado análogo ao descrito para a obtenção do polipirrol. (ALMEIDA, 2016; CAMURLU, 2014; DELLA PINA; FALLETTA; ROSSI, 2011; DIAZ et al., 1981; GENIES; BIDAN; DIAZ, 1983).

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



Fonte: Adaptado de ALMEIDA, 2016.

Devido às rígidas cadeias e suas fortes interações entre si, esses polímeros não substituídos são insolúveis em muitos solventes, além disso, o alto potencial de oxidação de seus monômeros (tiofeno) levam muitas vezes a superoxidação de seus polímeros cujas propriedades electrocrômicas são afetadas com diminuição do seu desempenho (CAI et al., 2017). No entanto, o grande avanço nos últimos anos em relação a estudos dos polímeros conjugados proporcionou alternativas de metodologia de sínteses para obtenção de seus

derivados visando melhorar esses fatores. Por exemplo, ELSENBAUMER e colaboradores (1986) utilizaram uma das primeiras metodologias que consistiu na inserção de grupos alquila na posição  $\beta$  do anel tiofeno rendendo ao derivado de politiofeno uma melhor solubilidade em solventes como dimetilformamida, diclorometano, tolueno entre outros, como também manipulação das propriedades elétricas e eletrocromicas (ALVES, 2015; ELSENBAUMER; JEN; OBOODI, 1986; SANTOS, 2005).

No entanto, a introdução de grupos funcionais nos monômeros tiofeno e pirrol pode resultar frequentemente em polímeros com baixa condutividade elétrica a qual está relacionada com o efeito de impedimento estérico dos grupos vizinhos que reduzem o comprimento da conjugação nas cadeias poliméricas (RONCALI, 2007; SÖYLEYICI et al., 2013). Visando resolver esses problemas e ainda melhorar as propriedades elétricas e ópticas, muitos grupos de pesquisa têm intensificado seus estudos na síntese de algumas espécies monoméricas como dímeros e trímeros com dois ou mais anéis aromáticos heterocíclicos, como por exemplo os derivados de ditiofeno, tritiofeno e tienilpirrol que apresentam potencias de oxidações menores do que aqueles encontrados nas unidades constituintes (pirrol e tiofeno) (CAI et al., 2017; MCLEOD et al., 1986).

## 2.4. Eletrocromismo

Os materiais eletrocromicos têm despertado a atenção da sociedade e vêm recebendo investimentos nos estudos direcionados a aplicação desses materiais como camadas opticamente ativas em automóveis (espelhos retrovisores, tetos solares), janelas inteligentes, telas LED (*do inglês, light emission diode*) telas LCD (*do inglês, liquid crystal display*) entre outros (OLIVEIRA et al., 2013) (Figura 9).

**Figura 9** - Dispositivos optoeletrônicos, a) Janela inteligente, b) Retrovisor eletrocromico e c) OLEDs.

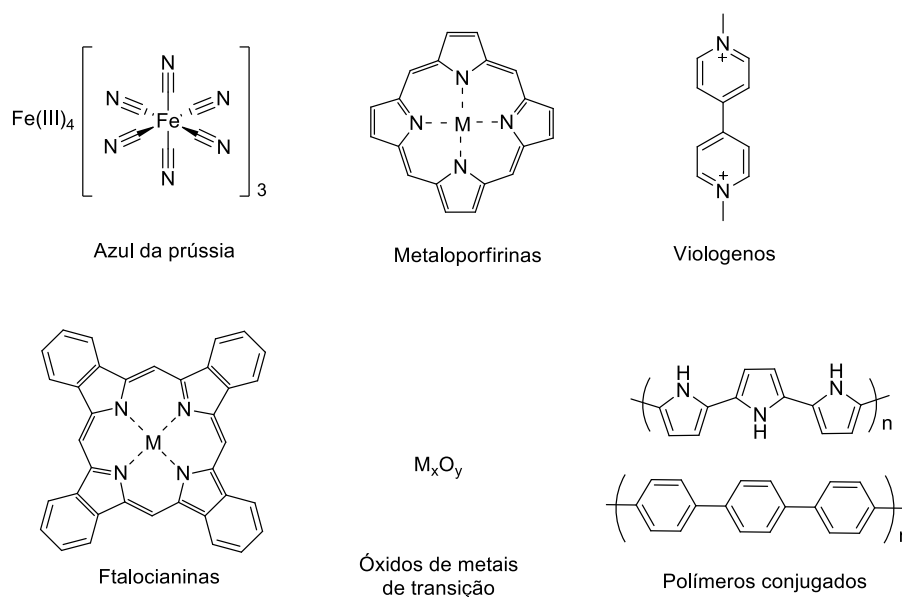


Fonte: Compilação do Autor a partir de imagens coletadas no site Google Imagens, 2019.



O eletrocromismo é definido como a mudança reversível e visível na transmitância e/ou reflectância de um material eletrocromico depositado na superfície de um eletrodo como filme fino, submetido a um processo redox induzido eletroquimicamente (RIBEIRO; MORTIMER, 2016; CAMURLU, 2014). Esse fenômeno é resultado da formação de diferentes bandas de absorções energéticas na região do visível mediante alteração entre os estados redox (SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2002). A mudança na coloração pode ocorrer entre um estado transparente e um estado colorido ou entre dois estados coloridos. Em situações que possuem mais de dois estados redox, os polímeros eletrocromicos podem assumir várias colorações e podem ser chamados de multieletrocromicos (SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2002). Grande quantidade de materiais relatados na literatura apresentam o fenômeno de eletrocromismo, como por exemplo azul da prússia, viologens, óxidos de metais de transição, metaloporfirinas, ftalocianinas metálicas e polímeros conjugados (Figura 10).

**Figura 10** - Estruturas dos principais materiais eletrocromicos estudados na literatura.



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Os polímeros conjugados em geral apresentam maior perda de estabilidade ao serem submetidos a vários ciclos redox quando comparados com os materiais inorgânicos, fazendo com que os materiais inorgânicos ainda sejam muito utilizados em dispositivos optoeletrônicos. No entanto, os polímeros conjugados vêm ganhando certa atenção por apresentarem geralmente vantagens específicas sobre as pequenas moléculas e sólidos inorgânicos, como alta eficiência de coloração, obtenção de várias colorações com o mesmo material, flexibilidade de filmes

finos e boa relação de custo-benefício. Dentre as vantagens citadas, é possível a manipulação do  $E_g$  mediante funcionalização da cadeia do polímero (RIBEIRO; MORTIMER; 2016). Os polímeros conjugados com valores de  $E_g$  maiores que 3 eV são conhecidos como anodicamente coloridos porque são incolores no estado neutro, enquanto apresentam coloração no estado oxidado. Por outro lado, aqueles com  $E_g$  menores do que 1,5 eV são coloridos no estado neutro e incolores no estado oxidado. Polímeros com  $E_g$  intermediário apresentam distintas mudanças de colorações ao longo da região do visível, como por exemplo o politiofeno ( $E_g = 2$  eV, vermelho para azul) e o polipirrol ( $E_g = 2,7$  eV, amarelo-verde para azul-cinza) (CAMURLU, 2014).

O *bandgap* pode ser classificado como eletroquímico ou óptico. O *bandgap* óptico é o mais utilizado na literatura e pode ser determinado a partir de técnicas espectroscópicas a partir da borda de absorção de baixa energia do espectro de absorção eletrônica do polímero no estado neutro mediante a equação 1:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

na qual  $\lambda$  é o comprimento de onda de corte na borda de absorção,  $h$  é a constante de Planck ( $4,14 \times 10^{-15}$  eV.s) e  $c$  é a velocidade da luz ( $3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>) (RIBEIRO; MORTIMER; 2016).

Alguns parâmetros são estabelecidos para determinar o desempenho de um material eletrocromico sendo os mais relevantes o tempo de resposta, eficiência eletrocromica, contraste ou variação de transmitância  $\Delta T\%$ .

O contraste cromático é um dos parâmetros mais importantes e o cálculo é feito pela porcentagem de variação máxima da transmitância ( $\Delta T\%$ ) do material eletrocromico entre seus estados redox em um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ). Para uma possível aplicação em janelas inteligentes por exemplo, o filme polimérico deve apresentar  $\Delta T\% \geq 30\%$  (NOGUEIRA, 2010).

O Tempo de resposta ( $\tau$ ) é o tempo necessário que o material leva para variar sua coloração em resposta a um estímulo elétrico e pode ser da ordem de minutos a milissegundos. Para a maioria dos materiais eletrocromicos este tempo é na ordem de segundos. No entanto, não existe um critério específico para determinar o  $\tau$ . Muitos trabalhos consideram  $\tau$  como o tempo necessário para a mudança de 2/3 da variação total do contraste óptico (QUINTANILHA et al., 2014).

A eficiência eletrocromica ( $\eta$ ) que é medida em cm<sup>2</sup>.C<sup>-1</sup> e calculada para um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) pode ser definida como a razão entre a variação de

absorbância ( $\Delta Ab$ ) e a quantidade de carga aplicada ( $Q$ ) necessária para induzir a mudança de cor do material eletrocromico por unidade de área (FERREIRA, 2003; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2002), ou seja,

$$\eta = \frac{\Delta Ab}{Q} \quad (2)$$

Embora a eficiência eletrocromica seja um parâmetro de análise de um material eletrocromico,  $\eta$  deve ser analisada juntamente com a variação de contraste óptico apresentado ( $\Delta T\%$ ) pois é possível encontrar materiais com alta eficiência eletrocromica, mas com baixo contraste óptico (FERREIRA, 2003; QUINTANILHA et al., 2014). Além da eficiência, os materiais eletrocromicos devem apresentar memória óptica que consiste na permanência da coloração após a aplicação do potencial. No monitoramento desse parâmetro, o eletrodo é ajustado para um potencial característico da oxidação ou redução com a finalidade de adquirir a coloração correspondente a esse estado (FERREIRA, 2003).

A estabilidade de um material eletrocromico também é outro parâmetro analisado e consiste em verificar a durabilidade do material após o mesmo ser submetido a repetidos ciclos de redução e oxidação, a fim de verificar quantos ciclos o material suporta sem perda significativa de suas propriedades eletrocromicas. A degradação destes materiais está relacionada com as reações redox irreversíveis causadas pela aplicação de potenciais elevados (ROSSEINSKY, 2001; ANDRADE, 2015).

Os dispositivos eletrocromicos também podem ser analisados por outro método denominado colorimetria que utiliza modelos matemáticos para descrever, quantificar e simular as percepções do olho humano em relação às colorações. A fim de descrever a cor, é utilizado o sistema CIE, organizado pela Comissão Internacional de Iluminação, para padronização de observadores e iluminantes. O observador padrão está relacionado à sensibilidade do olho humano em função da mistura das três cores primárias: azul, vermelho e verde. O iluminante é uma luz definida por sua energia espectral e pode se originar de fonte física ou natural. Dentre os iluminantes adotados (A, B, C e D), o iluminante nomeado  $D_{65}$  foi aceito como o padrão por conta da sua distribuição de energia espectral (SPD - Spectral Power Distribution) se aproximar da luz do dia, com temperatura de cor de 6504 K (LOPES, 2009; QUINTANILHA et al, 2014).

Para a quantificar numericamente uma cor são necessários os valores dos parâmetros tristímulo X, Y e Z (obtidos em função do comprimento de onda) que consideram as distribuições espectrais do iluminante/observador padrão e são calculados por meio da

intensidade da cor obtida no espectro de reflectância (mistura das componentes vermelho, verde e azul). Não é possível obter facilmente a relação entre os valores de triestímulos e a cor de uma amostra, pois essa depende de alguns fatores como cores adjacentes e estado de adaptação dos olhos. A fim de melhorar o nível de dificuldade provocada pela natureza tridimensional da cor, o sistema CIE considera apenas uma ou duas dimensões de cada vez. Com este fim, o valor triestímulo Y passou a ser utilizado como luminosidade da amostra, enquanto as coordenadas de cromaticidade (x, y e z), que representam as outras dimensões da cor (X e Z), são empregadas na construção de um gráfico de y versus x. Para o cálculo das coordenadas de cromaticidade (x, y e z) são utilizadas as equações 3 a 5 (LOPES, 2009; QUINTANILHA et al, 2014).

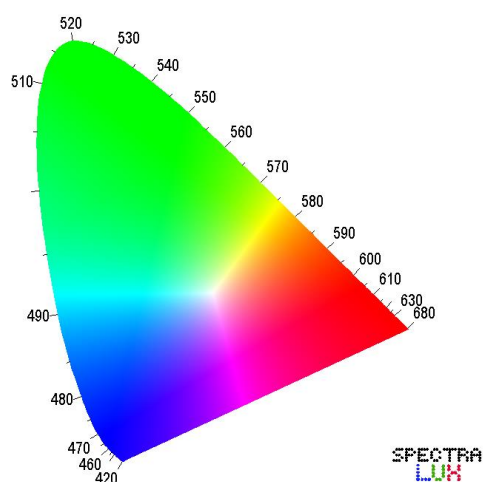
$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (4)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (5)$$

Nas equações é possível observar que  $x + y + z = 1$  para qualquer cor. Diante disto, são necessárias apenas duas coordenadas de cromaticidade para construção de um gráfico bidimensional chamado de diagrama de cromaticidade que em medidas eletrocromáticas facilita a rápida observação de mudança de coloração do material e torna-se uma ferramenta útil para obtenção de resultados confiáveis. A representação do diagrama de cromaticidade é mostrada na figura 11 (LOPES, 2009; QUINTANILHA et al, 2014).

**Figura 11** - Ilustração do gráfico da coordenada de cromaticidade (x,y).



Fonte: Autor do trabalho, 2020.

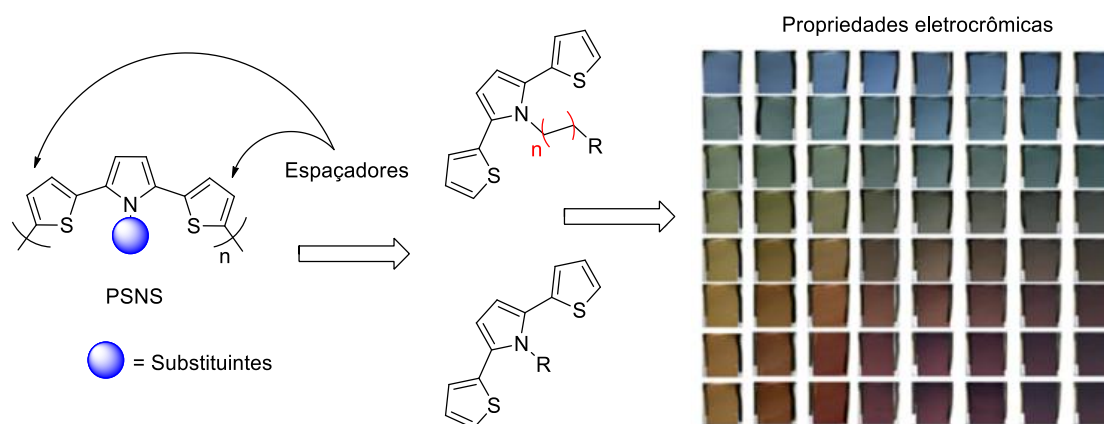
Reunir resultados satisfatórios para cada um desses parâmetros ao mesmo tempo não é uma tarefa fácil, assim, torna-se importante a procura de novos métodos de preparação de filmes electrocrômicos buscando materiais com potenciais aplicações em dispositivos electrocrômicos (ANDRADE, 2015).

## 2.5. Sistemas híbridos derivados de Poli(2,5-di(2-tienil)pirrol) (PSNS) e suas propriedades electrocrômicas.

Nos últimos anos, uma nova classe de polímeros conjugados baseados nessas espécies oligoméricas, os poli(2,5-ditienil-1-substituinte-pirrol) (PSNS), vem ganhando destaque devido a suas propriedades electrocrômicas. Os SNS consistem em uma estrutura trimérica formada por anéis de tiofeno e pirrol interligados por suas posições  $\alpha$ , conferindo ao monômero e ao seu polímero baixos potenciais de oxidação os quais atraem o interesse para aplicação desses materiais como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos (CAMURLU, 2014; SÖYLEYICI et al., 2013). Esse tipo de estratégia também produz precursores poliméricos centrossimétricos que procura minimizar o efeito estérico do substituinte central por meio de espaçadores tiofenos além de ser possível a manipulação das propriedades ópticas mediante modificação de seus substituintes N-ligados à cadeia (Figura 12) (BELEN’KII; GROMOVA; SMIRNOV, 2008).

As propriedades dos polímeros conjugados também dependem fortemente da estrutura eletrônica do monômero precursor e podem ser ajustadas mediante modificação no monômero por meio do acoplamento de grupos doadores e/ou retiradores de elétrons (ATILGAN; CIHANER; ÖNAL, 2010). As cadeias laterais contendo grupos doadores de elétrons podem doar densidade eletrônica para o esqueleto do polímero por meio de grupos funcionais como alcóxido (-OR), alquiltio (-SR), alquilamino (-NHR e -NRR'), acetatos (-OCOR) e amidas (-NHCOR) e tem como principal consequência o aumento na energia do HOMO. Por outro lado, grupos retiradores de elétrons são capazes de diminuir a densidade eletrônica do sistema  $\pi$  conjugado do polímero através de grupos funcionais como acetil (-COR), éster (-COOR), amidas (-CONHR) e sulfonilas (-SO<sub>3</sub>R) e tem como principal consequência a diminuição na energia do LUMO. Esses grupos funcionais podem estar ligados diretamente à cadeia polimérica ou estarem contidos em cadeias funcionalmente terminais e acabam influenciando geralmente na diminuição dos valores de  $E_g$  e conseqüentemente na mudança no comportamento electrocrômico dos polímeros (Figura 12) (CHENG; YANG; HSU, 2009; MEI; BAO, 2014).

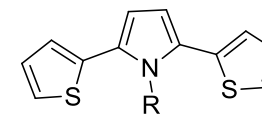
**Figura 12** - a) Estrutura química da unidade monomérica dos derivados de PSNS e b) imagem representativa de colorações obtidas com esses derivados.



Fonte: Adaptado de CAMURLU, 2014.

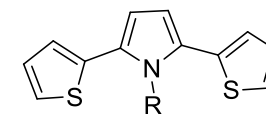
Desde a década de 1990 vários trabalhos relacionados aos derivados de poliditienilpirrois *N*-substituídos foram relatados na literatura em que mostram a influência dos substituintes nas propriedades eletroquímicas e ópticas (Tabela 1) como potencial de oxidação do polímero, variação de mudança de coloração, energia de *gap* ( $E_g$ ), comprimento de onda

máximo de absorção entre outras. As primeiras pesquisas relacionadas aos derivados de PSNS aconteceu com Ferraris e Skiles (1987) que estudaram a síntese e caracterização desses polímeros como também a influência dos substituintes alquilas nas propriedades elétricas e eletroquímicas (potencias de oxidação) (FERRARIS; SKILES, 1987). Cihaner e Algi (2008) realizaram a síntese e caracterização de uma série de novos PSNS *N*-substituídos contendo fluoreno (SNS-F), naftaleno (SNS-2-N) e benzo-15-coroa-5 (SNS-C) cujas estruturas conferiu os propriedades eletrocromáticas que foram devidamente estudadas e estão representadas na tabela 1 (CIHANER; ALGI, 2008a). As estruturas e as respectivas propriedades eletrocromáticas de outros trabalhos com derivados de PSNS relatados na literatura estão representados na tabela 1. De acordo com a tabela 1, a maioria dos derivados de PSNS apresentaram um contraste cromático variando numa faixa de 10,5 a 48 %. A eficiência eletrocromática é encontrada da ordem de 95 a 245 cm<sup>2</sup> C<sup>-1</sup>. Já o tempo de resposta encontrado para esses polímeros está numa faixa de 0,4 a 4,5 s.

**Tabela 1** - Propriedades electrocrômicas de alguns derivados de PSNS

| Sigla do monômero  | Estruturas dos grupos R ligados ao SNS | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) Neutro | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) Oxidado | $\Delta T\%$  | $E_{\text{pa}}$ (V) | $E_{\text{g}}$ (eV) | $\tau_{\text{ox/red}}$ (s) | EE ( $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ) | Referência                       |
|--------------------|--|------------------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------------|---------------------|----------------------------|--|----------------------------------|
| SNS                |  | -                                  | -                                   | -             | 0,62                | 2,6                 | -                          | -  | (FERRARIS; ANDRUS; HRNCIR, 1989) |
| SNS-N <sub>3</sub> |  | 345                                | -                                   | 47,9          | 0,54                | 2,5                 | -                          | -  | (CAMURLU; KARAGOREN, 2013)       |
| CPTP               |  | 413                                | -                                   | 27,0          | 0,37                | 2,2                 | -                          | -  | (TARKUC et al., 2006)            |
| SNS-2-N            |  | 400                                | -                                   | 10,5          | 0,63                | 2,4                 | -                          | 95,0                                     | (CIHANER; ALGI, 2008b)           |
| SNS-F              |  | 445 (amarelo)                      | 687 e 763 (Ver-azul e violeta)      | 21,7 (445 nm) | 0,62                | 2,18                | 4,5/1,4                    | 107                                      | (CIHANER; ALGI, 2008a)           |

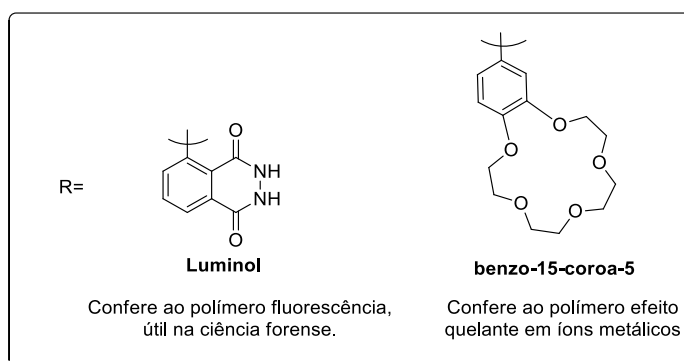
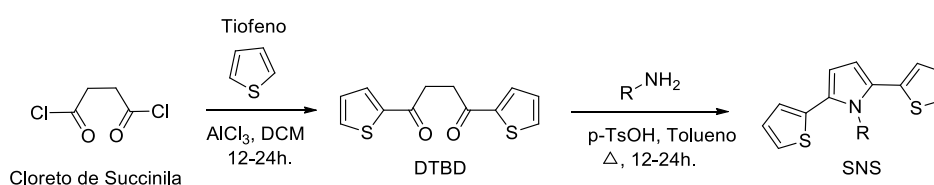



**Tabela 1** - Propriedades electrocrômicas de alguns derivados de PSNS

|         |  |                                   |                 |                  |      |      |         |     |                             |
|---------|--|-----------------------------------|-----------------|------------------|------|------|---------|-----|-----------------------------|
| SNS-C   |  | 444                               | -               | 17,8<br>(444 nm) | 0,50 | 2,14 | -       | 101 | (ALGI;<br>CIHANER,<br>2008) |
| SNS-AB2 |  | 435<br>(amarelo-<br>verde)        | Verde<br>escuro | -                | 0,62 | 2,31 | -       | -   | (CIHANER;<br>ALGI, 2009a)   |
| SNS-PDI |  | Vermelho para o azul<br>(400-600) |                 | 48               | 0,50 | 2,20 | 0,9/0,4 | 254 | (SEFER et al.,<br>2015)     |
| SNS-Flo |  | 459/490                           | 610             | -                | 0,74 | 2,31 | -       | -   | (YIĞIT et al.,<br>2015)     |
| PDPN    |  | 430<br>(amarelo)                  | Azul            | 60<br>(900 nm)   | 0,84 | 2,07 | -       | -   | (SOYLEYICI,<br>2019)        |

A rota reacional mais utilizada na literatura para obtenção dessas unidade monoméricas (SNS) *N*-substituídas consiste em duas etapas: acilação de Friedel-Crafts entre cloreto de succinila e tiofeno seguido de uma reação de Paal-Knorr entre a amina mono substituída e o 1,4-di(2-tienil)-1,4-butadiona (DTBD) catalisado por ácido (*p*-toluenosulfônico) e submetido a aquecimento (~130°C) durante uma faixa de 12-24h (Esquema 2). Dependendo do substituinte utilizado, o polímero resultante pode apresentar, além do eletrocromismo, variadas características como fluorescência, efeito quelante e sensibilidade a variação de pH.

**Esquema 2** - Rota sintética para obtenção das unidades monoméricas SNS e estruturas de substituintes que conferem diferentes propriedades.



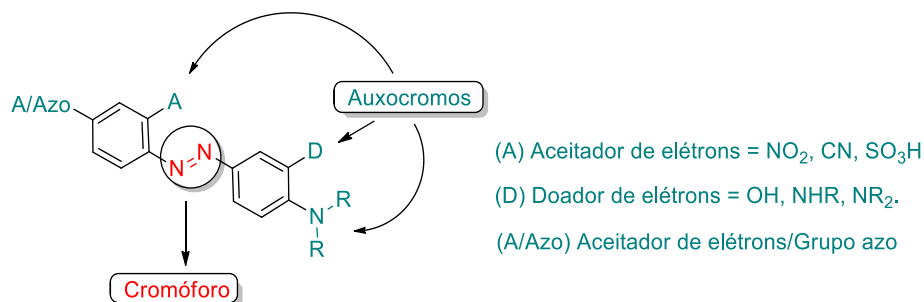
Fonte: Adaptado de ABASHEV; BUSHUEVA; SHKLYAEVA, 2011; ALGI; CIHANER; ALGI, 2014.

## 2.6. Inserção de corantes orgânicos em polímeros conjugados

Como mencionado anteriormente, o aprimoramento das propriedades ópticas dos polímeros conjugados também pode ser obtido por meio da incorporação de corantes azos na estrutura das cadeias poliméricas. Os corantes azos estão incluídos no grupo mais importante dos corantes orgânicos e apresentam em sua estrutura molecular um grupamento azo (cromóforo) que é formado por uma ligação dupla entre nitrogênios (-N=N-). O grupo azo geralmente está ligado a anéis aromáticos que podem estar substituídos com grupos funcionais (auxocromo) como o grupamento amina (-NH<sub>2</sub>) ou sulfônico (-SO<sub>3</sub>H) que fornecem a estrutura do corante um sistema  $\pi$  conjugado. As substâncias azo usadas como corantes são geralmente

derivadas de aminas aromáticas apresentando em sua estrutura anéis benzeno ligado por um ou mais grupamentos azo. Essas estruturas aromáticas substituídas formam um sistema com grande conjugação que é responsável pelas intensas absorções na região do espectro UV-Vis (Figura 13) (CHUNG, 2016; DERKOWSKA-ZIELINSKA et al., 2015; FATIMA et al., 2017).

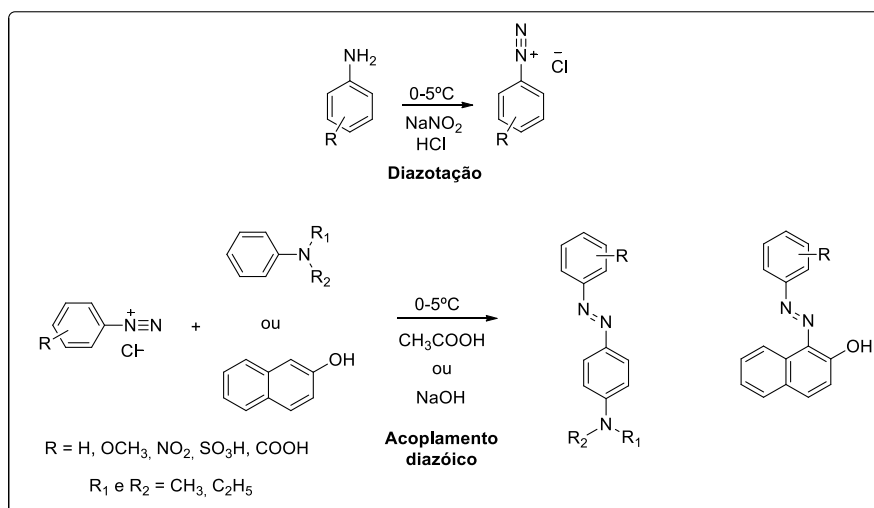
**Figura 13** - Estrutura representativa de um composto azo.



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

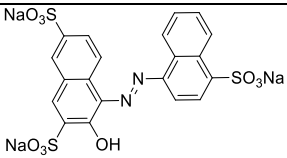
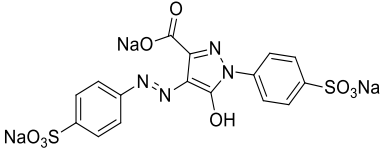
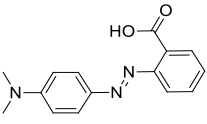
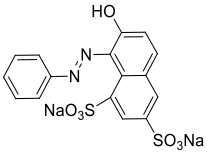
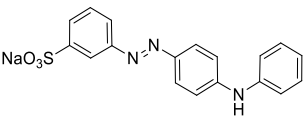
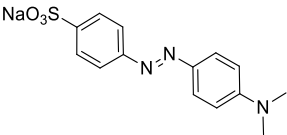
Um dos métodos mais utilizados para a síntese dos corantes azos consiste em duas etapas reacionais, a diazotação e o acoplamento diazótico. O processo de diazotação é realizado utilizando amina aromática, ácido clorídrico e nitrito de sódio, enquanto o acoplamento diazótico consiste na reação do sal de diazônio com a cadeia aromática substituída (Esquema 3) (CÂMARA, 2017). Exemplos de alguns corantes azos relatados na literatura são mostrados na tabela 2 que ilustra a enorme variedade estrutural possível em corantes azos.

**Esquema 3** - Representação das reações de diazotação de uma amina aromática e de acoplamento diazótico de outras cadeias aromáticas.



Fonte: Adaptado de CÂMARA, 2017.

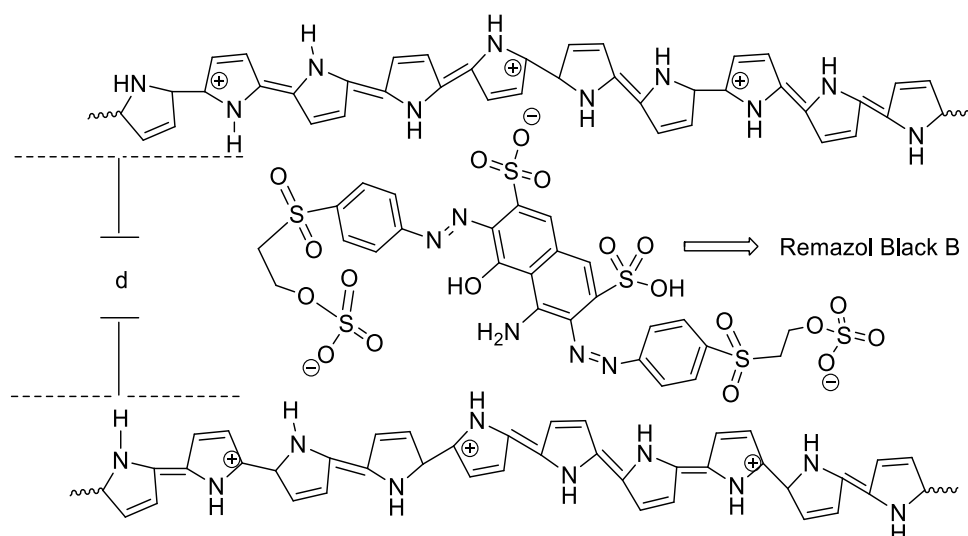
**Tabela 2** - Características de alguns corantes azo relacionados na literatura.

| Corante azo           | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) / coloração | pK <sub>a</sub> | Estrutura molecular   |
|-----------------------|---|-----------------|---|
| <i>Amaranth</i>       | 540 (Vermelho escuro/Purpura)           | 10,36           |    |
| <i>Tartrazine</i>     | 430 (Amarelo)                           | 9,40            |    |
| <i>Methyl red</i>     | 425 (Vermelho escuro)                   | 2,50<br>4,80    |    |
| <i>Orange G</i>       | 483 (Laranja)                           | 11,50           |    |
| <i>Metanil yellow</i> | 414 (Amarelo)                           | 6,50            |   |
| <i>Methyl Orange</i>  | 456 (Laranja)                           | 3,46            |  |

Fonte: Adaptado de FLORIANO et al., 2018; HONG et al., 2007; JAIN; SHARMA; RADHAPYARI, 2009; ZHANG et al., 2012.

A influência da natureza do corante azo nas características estruturais, eletroquímicas e ópticas dos polímeros conjugados foi investigada por Ferreira e colaboradores (2006) cujos estudos relatados mostraram que o uso do corante azo (*Remazol Black B*) como contra-íon melhorou as propriedades optoeletrônicas devido a um maior grau de organização da cadeia do pirrol (Figura 14) quando comparado ao pirrol sintetizado com íons comuns (FERREIRA et al., 2006).

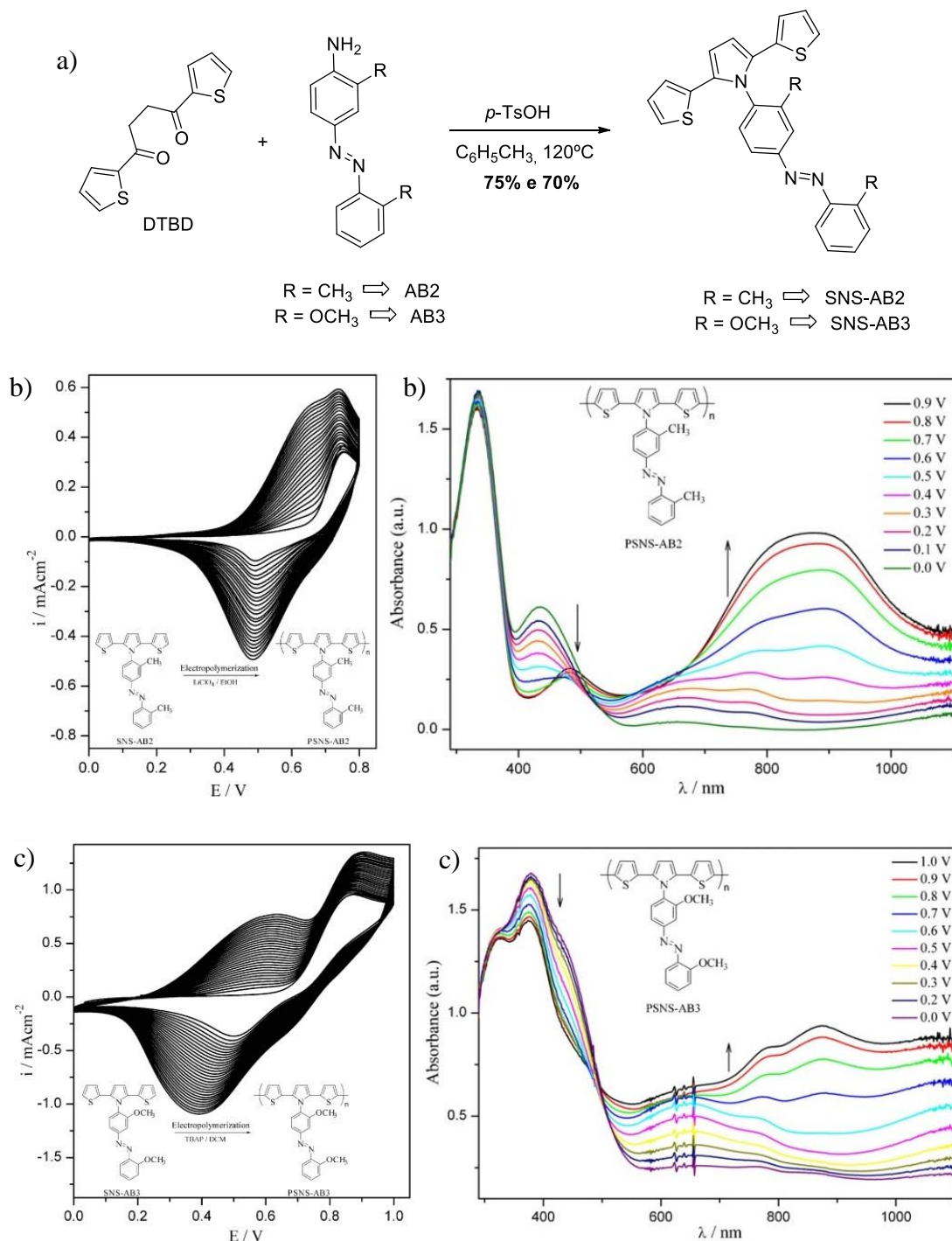
**Figura 14** - Esquema da estrutura bidimensional proposta do polipirrol dopado com o corante azo *Remazol Black B*.



Fonte: Adaptado de FERREIRA et. al, 2006.

Cihaner e Algi (2009) sintetizaram novos monômeros derivados de ditienilpirrol *N*-substituídos aos corantes azos 2-metil-4-(*o*-toluildiazenil)anilina (AB2) e 2-metoxi-4-((2-metoxifenil)diazenil)anilina (AB3) a partir de uma reação de Paal-Knorr (Esquema 4). Os filmes poliméricos produzidos a partir desses monômeros apresentaram baixos potenciais de oxidações e estabilidades à polimerização eletroquímica em meio aquoso e em soluções orgânicas. Em relação ao eletrocromismo, os filmes apresentaram mudança de coloração amarelo esverdeado para verde no PSNS-AB2 e amarelo mostarda para o verde no PSNS-AB3 (CIHANER; ALGI, 2009).

**Esquema 4** - Rota sintética para obtenção dos dois derivados SNS-AB2 e SNS-AB3 (a), voltamograma cíclico de deposição e espectros de absorção com aumento do potencial aplicado no PSNS-AB2 (b) e PSNS-AB3 (c).

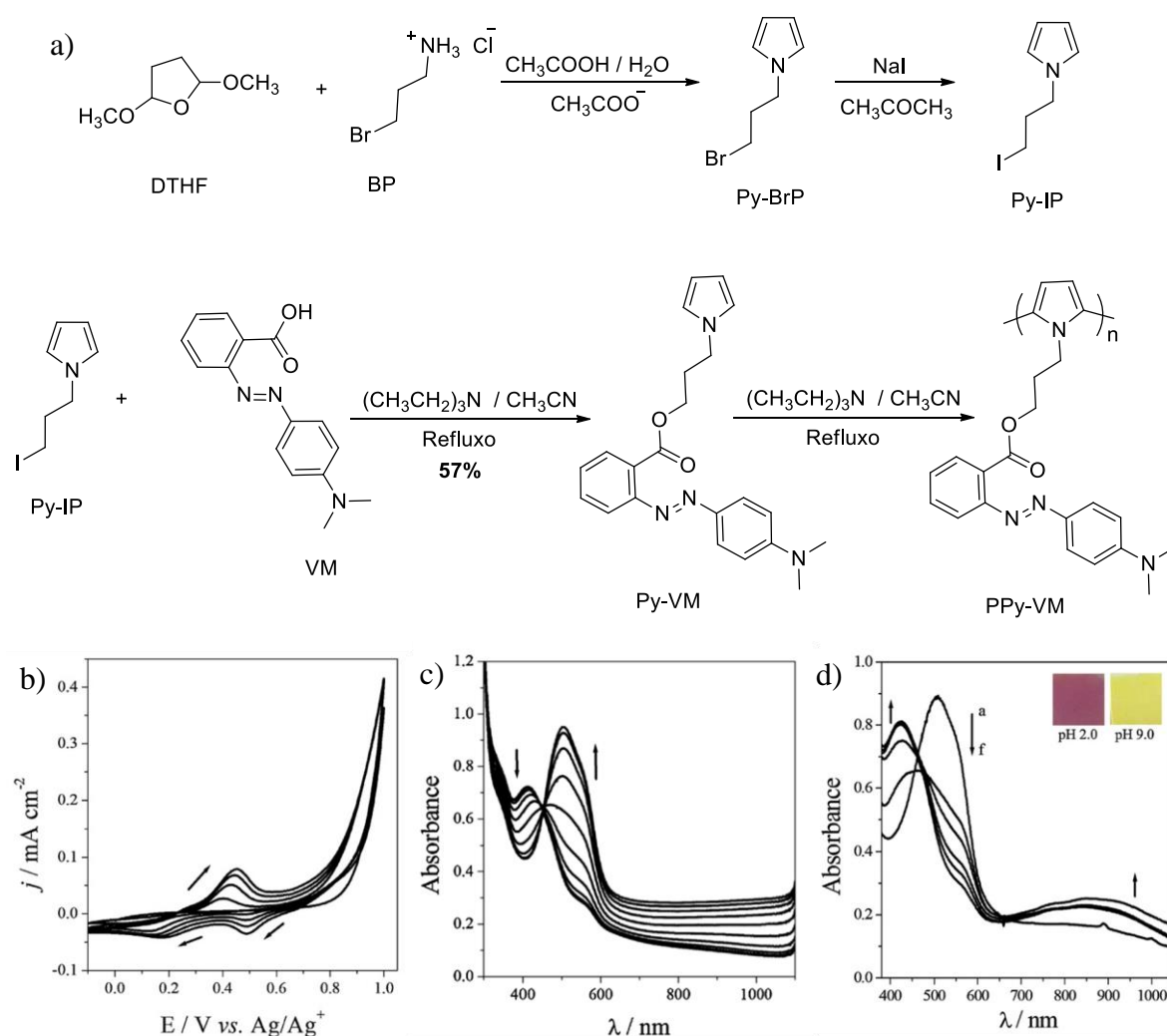


Fonte: adaptado de CIHANER; ALGI, 2009.

Em trabalho realizado por Almeida e colaboradores (2017), um novo monômero híbrido pirrol ligado ao corante vermelho de metila foi sintetizado por meio de três etapas reacionais

(Esquema 5). Na primeira, mediante uma reação de Clauson-Kaas entre 3-bromopropilamina (BP) e 2,5-dimetoxitetrahydrofurano (DTHF), foi obtido o 1-(3-bromopropil)pirrol (Py-BP) que após uma reação de troca de haleto foi submetido a reação de substituição nucleofílica entre 1-(3-iodopropil)pirrol (Py-IP) e vermelho de metila (VM) para a formação do 3-(1H-pirrol-1-il)propil 2-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzoato Py-VM. Os filmes do PPy-VM obtidos pelo método eletroquímico apresentaram promissoras propriedades eletroquímicas e ópticas, tornando-os susceptíveis a serem utilizados como camadas ativas em dispositivos optoeletrônicos ou como sensores de pH (ALMEIDA et al., 2017).

**Esquema 5** - Síntese do monômero híbrido PPy-VM (a), voltamograma da deposição do filme PPy-VM (b) e espectros de absorção do filme com o aumento do potencial (c) e com diminuição do pH (d).



Fonte: Adaptado de ALMEIDA et al, 2017.

Devido à grande versatilidade estrutural dos azobenzenos e sua forte absorção na região visível este trabalho buscou a síntese de dois novos polímeros conjugados baseados em derivados de 2,5-tienylpirrois ligados aos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila, o (Poli(SNS-AM)) e o (Poli(SNS-VM)) ambos com variação de cor (amarela/magenta) tanto pela exposição a meio básico/ácido quanto por reação eletroquímica de oxidação/redução, visando filmes para possível aplicação em sensores ópticos de pH ou dispositivos electrocrômicos. Apesar da grande quantidade de trabalhos relatados na literatura sobre a síntese e as propriedades electrocrômicas dos derivados de SNS, ainda é bastante limitada a preparação destes filmes N-ligados a corantes azos e que apresentem a cor magenta.



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivos gerais

Sintetizar dois novos monômeros derivados de SNS N-substituídos aos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila para obtenção de dois novos polímeros conjugados via polimerização eletroquímica e posteriormente o estudo de suas propriedades electrocrômicas.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar dois novos monômeros SNS *N*-substituídos aos corantes alaranjado de metila (SNS-AM) e vermelho de metila (SNS-VM);
- Caracterizar esses compostos por meio das técnicas de espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono 13 ( $^1\text{H}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN), Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Espectrometria de Massas;
- Realizar com esses monômeros a polimerização eletroquímica de cada um deles por meio do método potenciodinâmico utilizando a técnica de voltametria cíclica;
- Caracterizar os filmes poliméricos obtidos por meio das técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroeletróquímica;
- Realizar estudos de estabilidade dos filmes poliméricos formados por meio da técnica de cronoamperometria de duplo salto de potencial acoplada ao espectrofotômetro de UV-Vis/NIR (Espectrocronoamperometria de duplo salto).
- Caracterizar morfológicamente os filmes poliméricos obtidos por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

## 4. METODOLOGIA

Todo desenvolvimento deste trabalho foi realizado nos Laboratórios de Pesquisa em Química de Produtos Naturais e Síntese Orgânica (LPqPNSO) e Laboratório de Polímeros Conjugados, Eletrocromicos e Fluorescentes (LPCEIF) do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas. A seguir estarão descritos os solventes, reagentes, equipamentos e técnicas utilizadas, assim como as sínteses realizadas neste trabalho.

### 4.1. Reagentes, Solventes e Condições

Nas sínteses foram utilizados reagentes e solventes adquiridos da Aldrich, Vetec, Dinâmica e Synth (grau P.A.). Os solventes utilizados nas reações foram destilados sob pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) como agente dessecante, exceto a *N,N*-dimetilformamida, que foi adquirida em 99,8% anidro e  $CH_3CN$  utilizado nos experimentos eletroquímicos que foi adquirida, na Sigma Aldrich, com teor de  $H_2O < 0,001\%$ . As reações foram conduzidas sob atmosfera de argônio e utilização de aquecimento ou refluxo, ambos descritos nas respectivas preparações.

### 4.2. Métodos Cromatográficos

As cromatografias por adsorção foram realizadas utilizando sílica-gel 60 (0,063-0,200 mm) adquiridas comercialmente pela Merck. Os eluentes empregados estão descritos nas respectivas preparações. As cromatografias em camada delgada foram realizadas em cromatoplasmas de vidro com dimensões de 10 x 5 cm preparadas no laboratório utilizando sílica gel com sílica-gel 60 PF<sub>254</sub> adquirida comercialmente pela Merck.

### 4.3. Equipamentos

O ponto de fusão dos monômeros foi obtido em um aparelho MQAPF-302 comercializado pela Microquímica LTDA. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1H$ ) e Carbono (RMN  $^{13}C$ , utilizando a técnica DEPTQ) foram realizadas pelo Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) em um equipamento Bruker com frequência de 600/400 MHz e 100/150 MHz respectivamente. Foram

utilizados Clorofórmio ( $\text{CDCl}_3$ ) e Metanol ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) deuterados, adquiridos comercialmente pela Cambridge Isotope Laboratories, para preparar as amostras dos experimentos de RMN. Os espectros de Infravermelho (IV) foram obtidos em um aparelho Shimadzu IR PRESTINGE – 21 usando a técnica de reflexão total atenuada (ATR). A análise por espectrometria de massa de alta resolução foi realizada no laboratório de Química Bio-Orgânica situado na Universidade Federal de São Carlos em um espectrômetro de massas de alta resolução IMPACT HDTM (Bruker Daltonics, Alemanha), composto por fonte electrospray e analisador de íons híbrido quadrupolo-tempo de vóo (Qq-ToF).

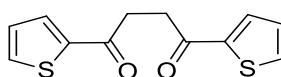
Os filmes poliméricos foram depositados utilizando um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT30 acoplado a um computador. Os espectros na região UV/visível/infravermelho próximo foram registrados em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett Packard 8453 acoplado a um computador. As micrografias das superfícies dos filmes foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging.

#### 4.4. Sínteses dos monômeros SNS-AM e SNS-VM

4.4.1. Síntese do monômero *N*-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenosulfonamida (SNS-AM).

O monômero SNS-AM foi obtido a partir de uma síntese linear formada por três etapas reacionais. Na primeira etapa, a acilação de Friedel-Crafts levou à formação do primeiro intermediário 1,4-di(2-tienil)-butano-1,4-diona (DTBD). Em seguida, o segundo intermediário 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (SNS-ETA) foi obtido pela reação de Paal-Korr. Por fim, o novo monômero *N*-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenosulfonamida (SNS-AM) foi sintetizado a partir de uma reação de substituição nucleofílica acíclica. Cada uma das etapas citadas será demonstrada a seguir.

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



**DTBD**

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 7,82 (dd, 2H); 7,65 (dd, 2H); 7,15 (dd, 2H); 3,40 (s, 4H).

**RMN<sup>13</sup>C (100 MHz),  $\delta$  (ppm):** 191,4; 143,7; 133,7; 132,1; 128,1; 33,16.

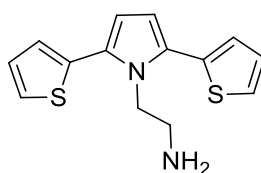
**FTIR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3101, 2916, 1650, 1516, 1408, 732.

**PONTO DE FUSÃO:** 132,2  $\pm$  1 °C

Em um balão de duas bocas, adicionou-se 15,8 g (0,12 mol) de cloreto de alumínio (AlCl<sub>3</sub>) em 20 mL de diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), previamente destilado, mantidos à temperatura ambiente e sob vigorosa agitação. Em seguida, com auxílio de um funil de adição acoplada ao balão de duas bocas, adicionou-se, gota a gota, uma mistura de 6,54 mL (0,12 mol) de tiofeno e 9,50 mL (0,06 mol) de cloreto de succinila em 30 mL de diclorometano. O sistema foi mantido em atmosfera inerte de argônio e agitação por cerca de 20h. Após o término do tempo estimado, a suspensão foi transferida para um erlenmeyer contendo cubos de gelos e 9,9 mL de ácido clorídrico (HCl) fumegante os quais foram mantidos sob agitação por 2h.

Com o término da reação, a mistura reacional foi submetida à sequência de extrações: 3 x 15mL de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) 10% (m/v), 3 x 15mL de cloreto de sódio 10% e 3 x 15 mL de diclorometano. A fase orgânica reunida foi seca com sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtrada e levada ao rotaevaporador a fim de evaporar o solvente, e logo em seguida submetida à recristalização com etanol. Foram obtidos 8,94 g (0,036 mol) g de cristais sólidos de coloração prateada com 82% de rendimento.

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



**SNS-ETA**

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 7,45 (dd, 2H); 7,15 (dd, 2H); 7,12 (dd, 2H); 6,30 (s, 4H); 4,35 (t, 2H); 2,76 (t, 2H), 1,87 (s, 2H).

**RMN<sup>13</sup>C (100 MHz),  $\delta$  (ppm):** 135,5; 129,8; 128,7; 127,7; 126,9; 112,5; 46,04; 41,80.

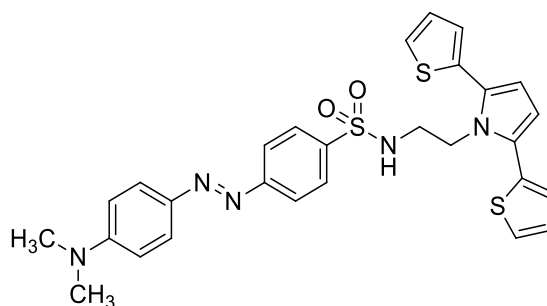
**FTIR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3304, 3263, 3101, 3070, 2916, 2848, 1635, 1519, 1408, 1309 e 688.

**PONTO DE FUSÃO:** 119,5  $\pm$  1 °C

Em um balão de 100 mL foi adicionado 0,447 g (1,78 mmol) de DTBD junto a 10 mL de tolueno previamente seco em pentóxido de difosforo ( $P_2O_5$ ). Em seguida, transferiu-se 0,28 g (4,8 mmol) de etilenodiamina e 5,82 g (0,078 mmol) de ácido propiônico. Juto ao sistema montado foi acoplado um Dean-stark no qual a reação se procedeu por cerca de 24h em refluxo sob agitação intensa em atmosfera inerte de argônio e temperatura de 130°C.

O material foi concentrado em rotaevaporador e em seguida purificado por cromatografia em coluna de sílica utilizando como eluente acetato de etila. Após a purificação, foram obtidos 0,37 g (1,35 mmol) de um sólido de cor amarelada com 75% de rendimento.

4.4.1.3. Síntese do monômero *N*-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenosulfonamida (SNS-AM).



**SNS-AM**

**MASSA MOLAR:** 261,14 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 7,91 (d, 2H); 7,82 (d, 2H); 7,67 (d, 2H); 7,33 (dd, 2H); 7,08 (dd, 2H); 7,03 (dd, 2H); 6,77 (d, 2H); 6,29 (s, 2H); 4,3 (m, 3H); 3,2 (s, 6H); 2,99 (q, 2H).

**RMN<sup>13</sup>C (100 MHz), δ (ppm):** 155,6; 153,2; 143,6; 138,7; 133,6; 128,4; 128,0; 127,6; 126,7; 126,0; 125,8; 122,6; 111,7; 111,5; 44,37; 42,97; 40,30.

**FTIR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3232, 3064, 2920 e 2848, 1600 e 1582, 1514 e 1074, 1330 e 1130, 1309, 1230, 680.

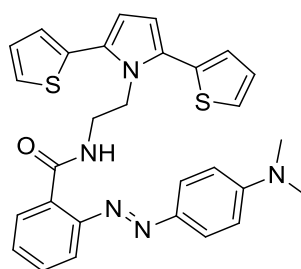
**PONTO DE FUSÃO:** 183,7 ± 1 °C

Em um balão de 25 mL dissolveu-se 135,2 mg (0,5 mmol) de SNS-ETA em 5 mL de DCM. Em seguida, transferiu-se, gota a gota, uma solução de 82 mg (0,25 mmol) de cloreto de dabsil dissolvido em 5 mL de DCM e ao final inseriu-se 0,020 mL (19,60 mg, 0,25 mmol) de piridina. A mistura reacional foi mantida em atmosfera de argônio em temperatura ambiente sob agitação por cerca de 20h. Posteriormente, a mistura reacional foi transferida para funil de

separação e diluída com 10 mL de  $\text{CHCl}_3$ , sendo lavada com 3 x 15 mL de água destilada. A fase orgânica separada foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, filtrada e rotaevaporada a pressão reduzida. Por fim, o material sólido obtido foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel usando como fase móvel hexano/acetato (8:2) levando à obtenção de 133,41 g (0,2375 mmol) de um sólido de coloração vermelha com 95% de rendimento.

#### 4.4.2. Síntese do monômero *N*-(2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)-2-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzamide (SNS-VM).

O monômero SNS-VM foi obtido a partir de uma síntese linear formada por três etapas reacionais. As duas primeiras etapas foram as mesmas utilizadas para obtenção dos intermediários DTBD e SNS-ETA respectivamente. Por fim, na última etapa o novo monômero SNS-VM foi sintetizado a partir de uma reação de acoplamento de Steglich. O procedimento desta etapa será demonstrado a seguir.



**SNS-VM**

**RMN<sup>1</sup>H (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm):** 9,25 (t, 1H); 8,24 (dd, 1H); 7,73 (dd, 1H); 7,56 (d, 2H); 7,49 (td, 1H); 7,42 (td, 1H); 7,18 (dd, 2H); 7,06 (dd, 2H); 6,96 (dd, 2H); 6,76 (d, 2H); 6,29 (s, 2H); 4,53 (q, 2H); 3,62 (t, 2H); 3,16 (s, 6H).

**RMN<sup>13</sup>C (100 MHz),  $\delta$  (ppm):** 166,3; 153,1; 150,4; 143,5; 134,5; 131,7; 131,3; 129,3; 128,9; 128,7; 127,5; 126,1; 125,9; 125,2; 115,7; 111,8; 111,3; 44,52; 40,63; 40,37.

**FTIR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3270, 3065, 2926 e 2848, 1645, 1541, 1328, 1286, 1222, 736, 690.

**PONTO DE FUSÃO:**  $174,5 \pm 1$  °C

Em um balão de 25 mL dissolveu-se 134,9 mg (0,5 mmol) de *Methyl Red*, 68,6 mg (0,25 mmol) de SNS-ETA e 3,67 mg (0,03 mmol) de dimetilaminapiridina (DMAP) em 5 mL de DCM, o sistema foi mantido sob agitação com temperatura de 0° C. Em seguida, transferiu-se,

gota a gota, uma solução de 61,9 mg (0,30 mmol) de Diciclohexilcarbodiimida (DCC) dissolvido em 5 mL de DCM. A mistura reacional foi mantida em atmosfera de argônio em temperatura ambiente sob agitação por cerca de 20h. Posteriormente, a mistura reacional foi transferida para funil de separação, diluída com 10 mL de DCM e submetida a três processos de lavagens: 3 x 15 mL com HCl 5% (m/v), 3 x 15 mL com  $\text{KHCO}_3$  e 3 x 15 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ . A fase orgânica separada foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, filtrada e rotaevaporada a pressão reduzida. Por fim, o material sólido obtido foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel usando como fase móvel hexano/acetato (7:3) levando à obtenção de 121,0 g (0,24 mmol) de um sólido de coloração vermelha com 92% de rendimento.

#### 4.5. Polimerização Eletroquímica do Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM).

Os experimentos de polimerização eletroquímica foram iniciados pelos procedimentos de limpeza dos três eletrodos constituintes do sistema eletroquímico: eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e contra eletrodo. Em seguida, montou-se o sistema eletroquímico formado por uma cela eletroquímica de compartimento único, utilizando os três eletrodos: placa de platina (área =  $1,0 \text{ cm}^2$ ) como contra eletrodo, eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) como eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho ITO. Por fim, com o sistema eletroquímico montado, as polimerizações eletroquímicas dos filmes Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM) foram iniciadas utilizando o método de deposição galvanostático através da técnica de voltametria cíclica. Os procedimentos foram seguidos conforme descrito a seguir.

##### 4.5.1. Limpeza dos eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo.

Os eletrodos de trabalho transparentes ITO (*Indium Tin Oxide*, 8-10  $\Omega$ , área  $1,0 \text{ cm}^2$ , *Delta Technologies*) foram imersos em uma solução 10% Extran MA01 alcalino (Merck) / Água destilada na qual ficaram mantidos por 30 min. Em seguida, os ITOs foram lavados com água destilada e mantidos por mais 30 min em água destilada. Após o tempo, os ITOs foram novamente lavados com água destilada e mantidos por mais 30 minutos em álcool isopropílico a fim de retirar o excesso do Extran. Por fim, esses foram secos ao ar e após o processo de determinação de sua superfície condutora (delimitada em  $1 \text{ cm}^2$  de área marcada por uma fita adesiva), a partir de um multímetro, foram armazenados em um dessecador.

O eletrodo de referência  $0,1 \text{ mol. L}^{-1} \text{ Ag/AgNO}_3$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$  foi lavado com  $\text{CH}_3\text{CN}$  e em seguida seco com lenços de papel. Já o contra eletrodo de platina foi polido com um feltro umedecido com alumina.

#### 4.5.2. Eletrodeposição dos filmes Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM)

Para formação do filme de Poli(SNS-AM), inicialmente foi preparado uma solução de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  do monômero SNS-AM e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  do eletrólito suporte  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ , em seguida transferido para a cubeta eletroquímica. Os filmes foram depositados sobre a superfície do ITO a partir da técnica voltametria cíclica numa faixa de potencial entre  $0,0 \text{ V}$  à  $0,7 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$  utilizando uma velocidade de varredura ( $v$ ) de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Encerrado o experimento de deposição, os filmes obtidos foram lavados com  $\text{CH}_3\text{CN}$  a fim de remover eletrólitos e oligômeros solúveis presentes na superfície do ITO.

Já para a deposição dos filmes de Poli(SNS-VM), foi preparado uma solução de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  do monômero SNS-VM e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  do eletrólito suporte  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  e em seguida transferido para a cubeta eletroquímica. Os filmes foram depositados sobre a superfície do ITO a partir da técnica voltametria cíclica numa faixa de potencial entre  $0,0 \text{ V}$  à  $0,8 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$  utilizando uma velocidade de varredura ( $v$ ) de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Os filmes obtidos foram lavados como já descrito anteriormente.

#### 4.6. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens das superfícies dos filmes de Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM) foram obtidas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para as medidas, os filmes foram desdopados aplicando um potencial de  $0,0 \text{ V}$  e lavados em seguida com acetoneitrila.

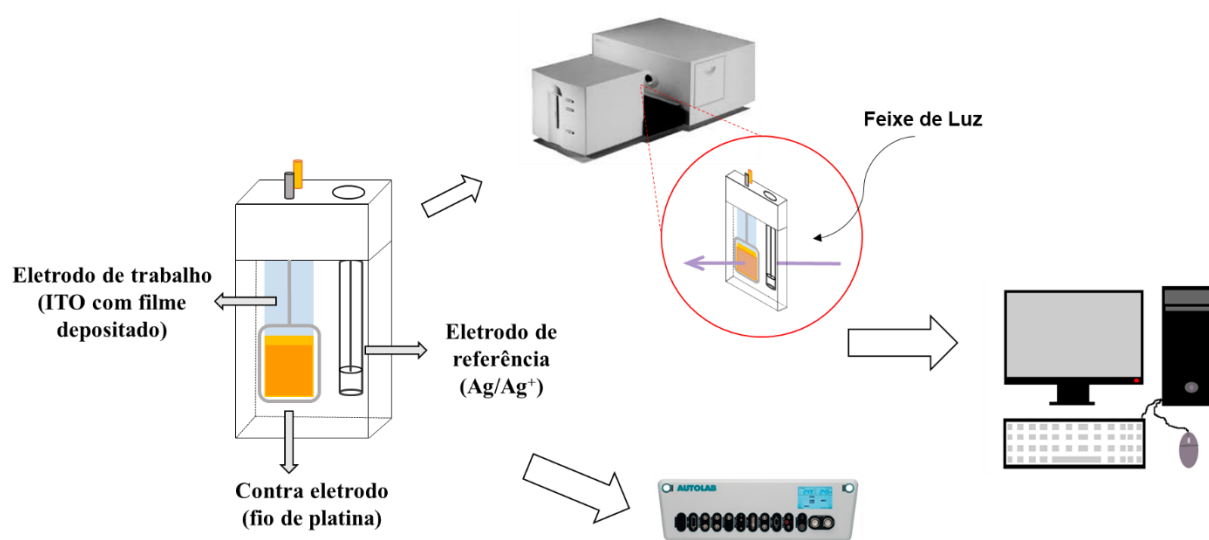
#### 4.7. Caracterização espectroeletroquímica dos Filmes Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM)

Montou-se a cela eletroquímica composta por uma cubeta de vidro óptico no qual foi inserido o eletrodo de trabalho, previamente depositado com o filme, um fio de platina como contra-eletrodo posicionado paralelamente e com distância fixa do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência ajustado de uma forma que não ficasse no caminho do feixe de luz do espectrofotômetro. A cubeta foi ajustada de forma que a área depositada do filme permanecesse



no caminho óptico do espectrofotômetro (Figura 15). O experimento espectroeletroquímico foi realizado em uma solução de  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  do eletrólito suporte  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  e livre de monômero. Os espectros foram registrados numa faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ) entre 300 e 1100 nm simultaneamente ao experimento de voltametria cíclica na faixa de potencial entre 0,0 V à 0,6 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> para os filmes Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM) utilizando em ambos velocidade de varredura de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Nesses experimentos, o espectrofotômetro foi ajustado para registrar a cada 2,5 s espectros de absorção dos estados reduzidos e oxidados dos filmes Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM). O branco utilizado para os experimentos foi a superfície transparente de ITO.

**Figura 15** - Representação da montagem da cela eletroquímica utilizada no experimento de caracterização espectroeletroquímica.



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

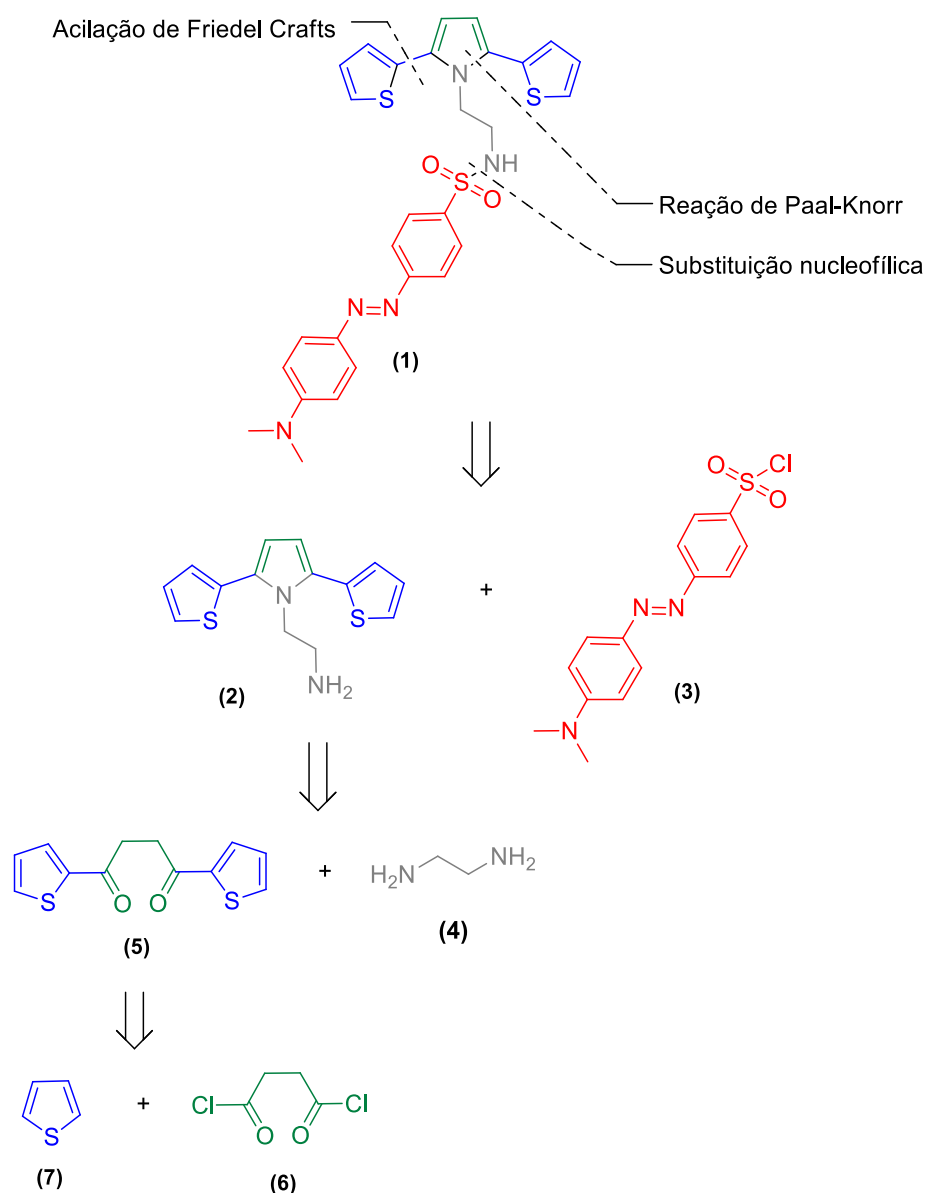
### 5.1. Sínteses dos dois novos monômeros precursores SNS-AM e SNS-VM.

5.1.1. Síntese do *N*-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenosulfonamida (SNS-AM).

A análise retrossintética (Esquema 6) a seguir mostra as principais desconexões e estratégias para a síntese do monômero SNS-AM (1). Este pode ser obtido mediante reação de

substituição nucleofílica acíclica entre o cloreto de dabsil (**3**) e a SNS-ETA (**2**). Por sua vez, o SNS-ETA pode ser sintetizado a partir da reação de Paal-Knorr entre o etilenodiamina (**4**) e o derivado de dicetona (**5**). Por fim, o derivado de dicetona pode ser obtido via reação de acilação de Friedel-Crafts entre o cloreto de succinila (**6**) e o tiofeno (**7**).

**Esquema 6** - Análise retrossintética para obtenção do novo monômero SNS-AM.

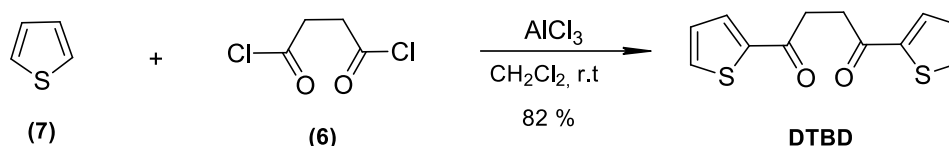


Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

A tentativa de obtenção do monômero SNS-AM se deu inicialmente com a síntese do primeiro intermediário DTBD (**5**), obtido por meio da reação de acilação de Friedel-Crafts entre tiofeno (**7**) e cloreto de succinila (**6**) na presença do cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ) como ácido de

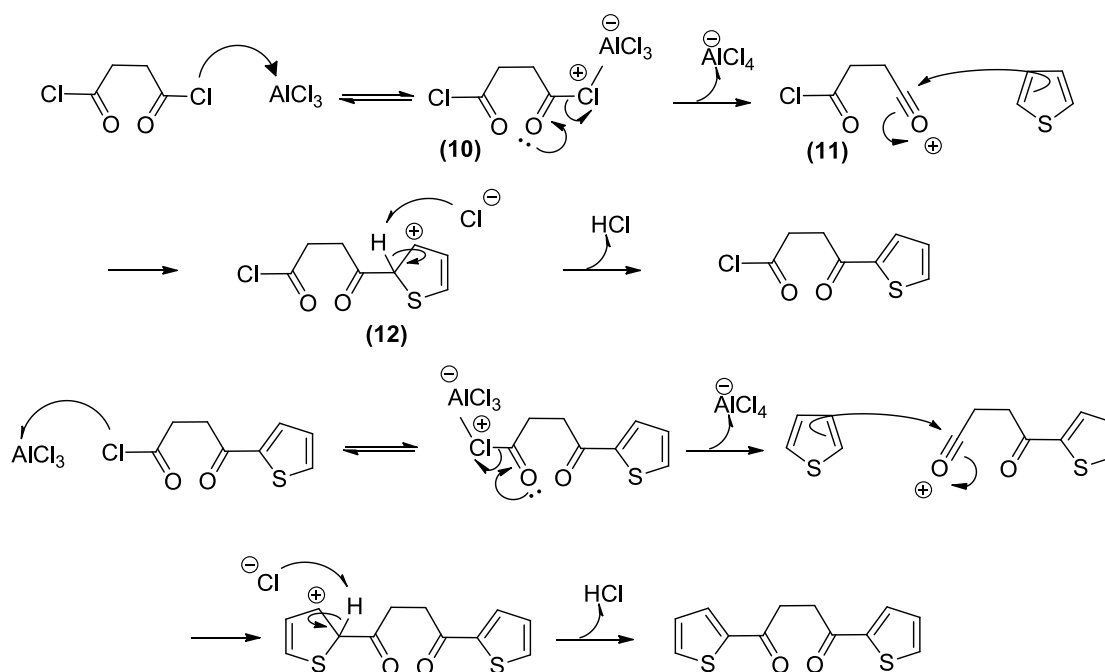
Lewis, levando à formação de um sólido de cor prateada com um rendimento de 82% após passar por um processo de purificação por recristalização utilizando etanol como solvente (Esquema 7). O mecanismo proposto para a síntese do DTBD é representado no esquema 08.

**Esquema 7** - Síntese do 1,4-di(tiofen-2-il)butano-1,4-diona (DTBD).



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

**Esquema 8** - Mecanismo proposto para a síntese do DTBD.



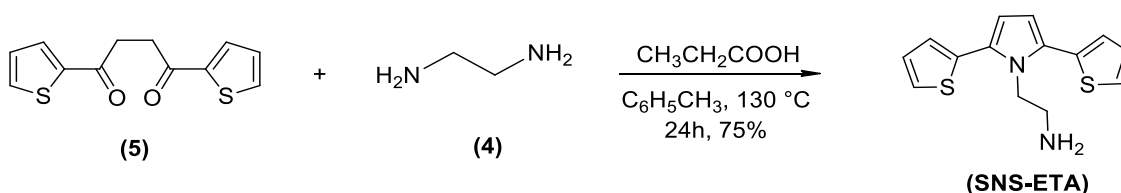
Fonte: Adaptado de CLAYDEN, 2012; VOLLHARDT, 2007.

Na primeira etapa o cloreto de succinila reage com ácido de Lewis para formar o complexo (10) aumentando assim a eletrofilicidade do halogeneto de acila. Em seguida ocorre a perda do cloro para o ácido de lewis levando à formação do íon acílico eletrofilico (11) que é estabilizado por suas estruturas de ressonância. Na terceira etapa, os elétrons  $\pi$  do anel tiofeno atuando como nucleófilo atacam o íon acílico para formar um cátion intermediário (12) apresentando perda da aromaticidade do anel tiofeno. Por fim, para reestabelecer a

aromacidade do anel, o íon cloreto do complexo  $[AlCl_4]^-$  remove um próton do carbono  $sp^3$  contendo o grupo acila liberando HCl e restabelecendo o catalisador  $AlCl_3$ . O mecanismo se repete para o segundo equivalente de tiofeno. Por fim, o produto final formado por grupos carbonilas suficientemente básicos complexa com o cloreto de alumínio presente no meio reacional e é liberado pelo uso de excesso de água (CLAYDEN, 2012; VOLLHARDT, 2007).

De posse do DTBD, o segundo intermediário SNS-EDA foi preparado utilizando a metodologia de Tarkuc e colaboradores (2008) via reação de Paal-Knorr por meio da ciclicização do DTBD (**5**) com 1,2-diaminoetano (**4**) na presença do catalisador ácido propiônico levando à formação do produto desejado em 75% de rendimento após purificação em coluna com sílica gel utilizando acetato de etila como solvente de eluição (Esquema 9) (TARKUC et al., 2008). O mecanismo sugerido está representado no esquema 10.

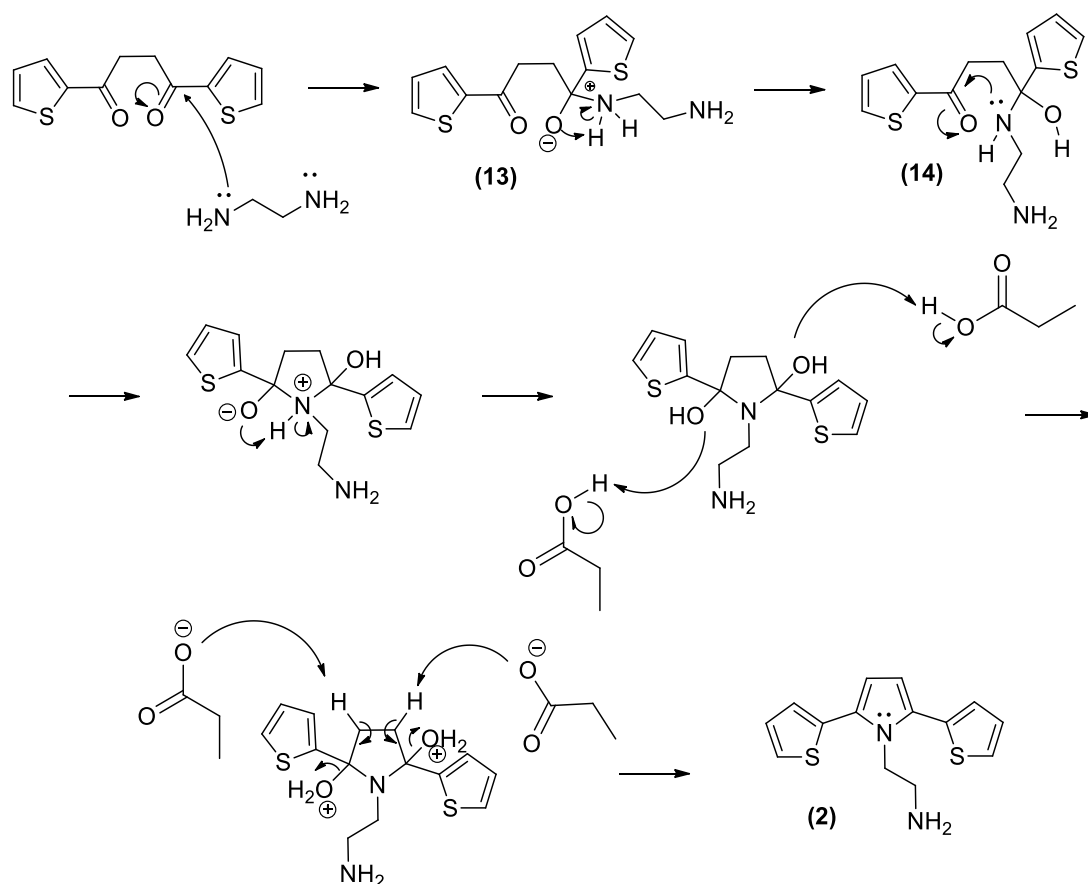
**Esquema 9** - Síntese do segundo intermediário 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (SNS-ETA).



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

Na etapa inicial desta reação a etilenodiamina em excesso atuando como nucleófilo ataca a carbonila do DTBD levando à formação de um complexo (**13**) que sofre transferência de próton intramolecular para formar um derivado de hemiaminal (**14**) o qual passa por um processo de ciclicização na etapa determinante da reação. Por fim, mediante ácido propiônico, ocorre a etapa de desidratação levando à formação do anel aromático do pirrol (**2**) (Esquema 10) (KHAGHANINEJAD; HERAVI, 2014).

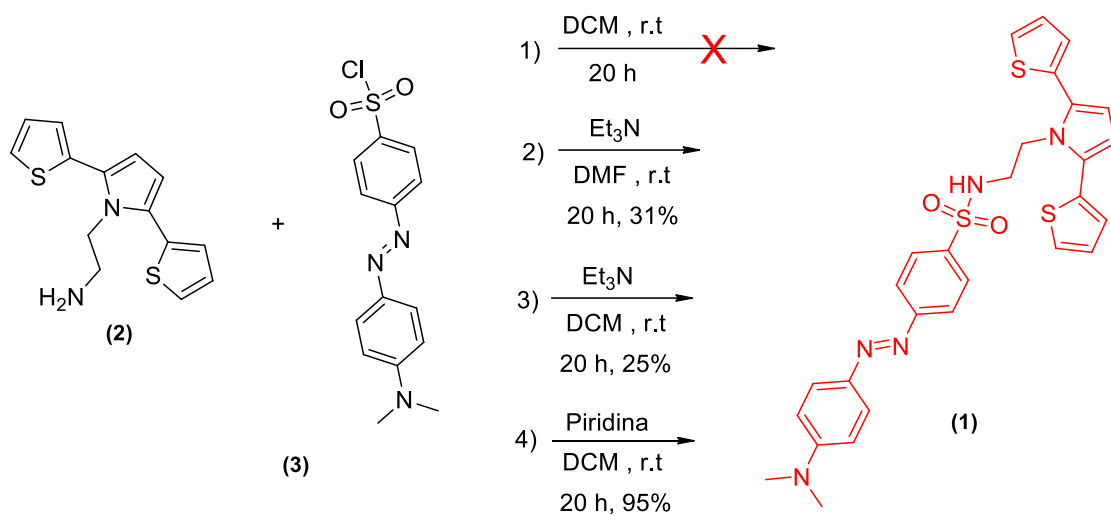
Esquema 10 - Mecanismo proposto para a síntese do segundo intermediário SNS-ETA.



Fonte: Adaptado de KHAGHANINEJAD e HERAVI, 2019.

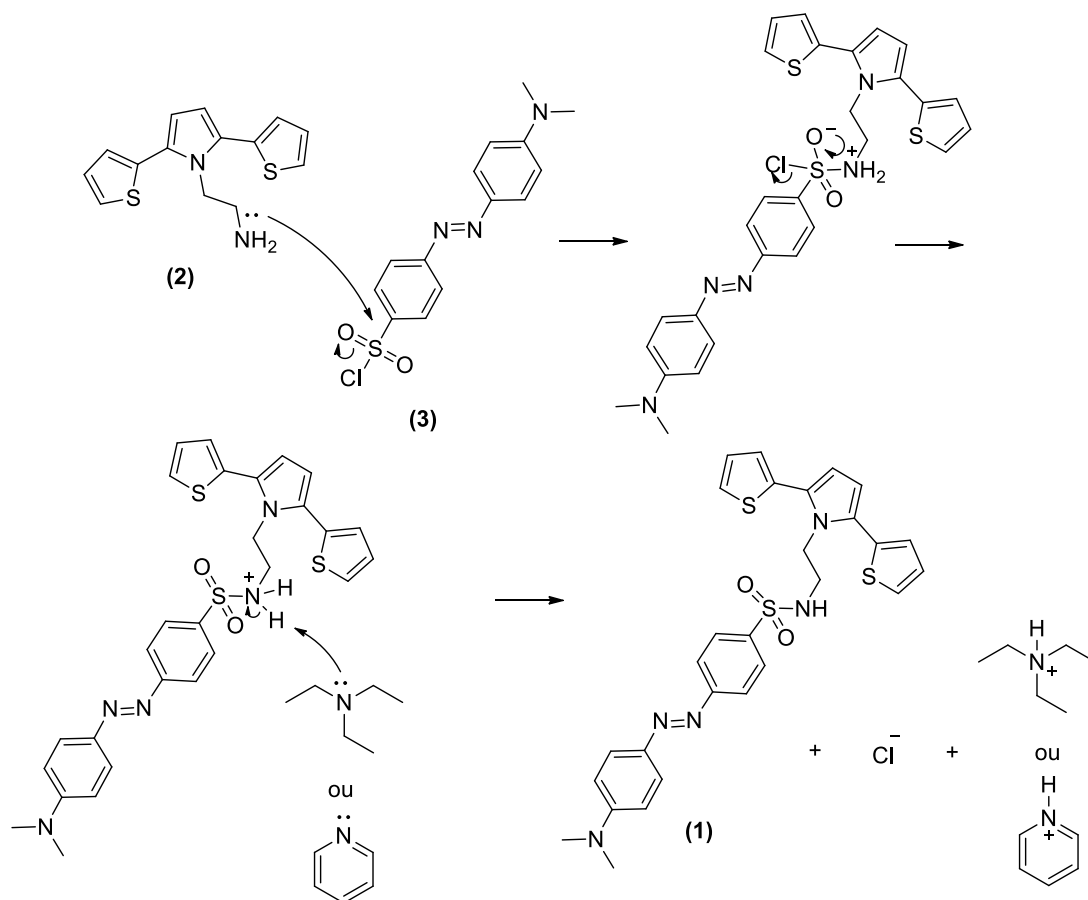
De posse do SNS-ETA (**2**), realizou-se quatro tentativas (Esquema 11) para a reação de substituição nucleofílica acíclica deste com cloreto de dabsil (**3**). Na primeira, foi utilizado como solvente DCM, entretanto, com ajuda de análises de cromatografia em camada delgada e RMN<sup>1</sup>H o produto desejado não foi observado. Mudando o solvente de DCM para DMF e utilizando uma base (Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>, Pk<sub>a</sub> = 10,75), o monômero foi formado com 31% de rendimento. Mudando apenas o solvente de DMF para DCM observou-se a formação do produto com 25% de rendimento. A fim de melhorar o rendimento da reação, foi mantido o solvente reacional (DCM) e agora utilizou-se uma espécie abstradora de próton com menor força básica (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH<sup>+</sup>, Pk<sub>a</sub> = 5,21), a qual levou à formação do monômero SNS-AM (**1**) de cor vermelha com 95% de rendimento após purificação em coluna de sílica gel com hexano-acetato de etila (8:2) como eluente. O mecanismo proposto para a síntese do SNS-AM (**1**) é representado no esquema 12.

**Esquema 11** - Síntese do novo monômero N-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenosulfonamida (SNS-AM).



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

**Esquema 12** - Mecanismo proposto para a síntese do monômero híbrido SNS-AM.



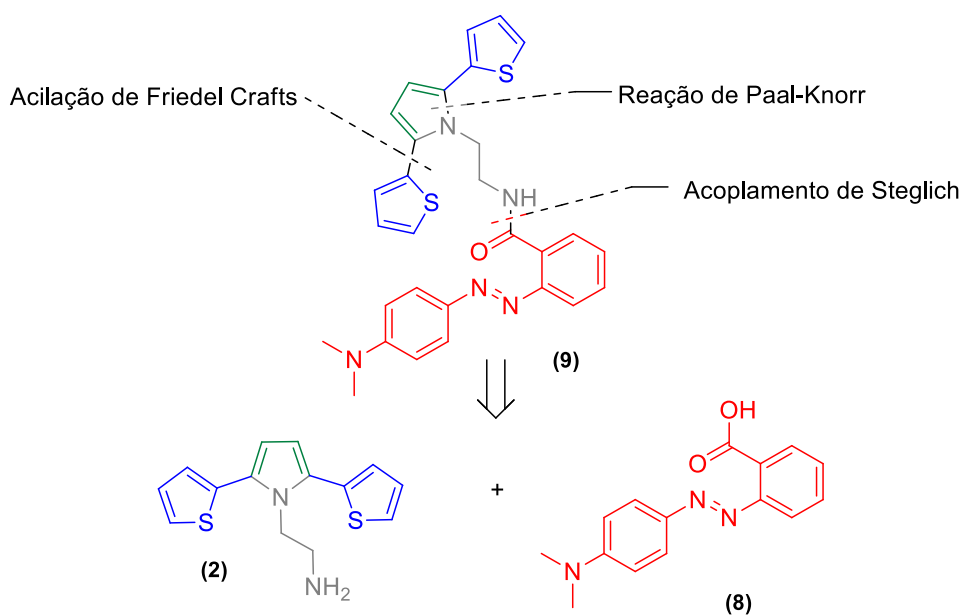
Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

A primeira etapa da reação envolve o ataque nucleofílico do SNS (2) a sulfonila do cloreto de dabsil (3) levando à formação de um intermediário que em seguida sofre eliminação do íon cloreto. Por fim, a base de Lewis em quantidade equimolar (piridina ou trietilamina) captura o próton ligado ao nitrogênio para a formação no composto SNS-AM (1). Dentre as duas bases de Lewis utilizadas, a piridina mostrou maior eficiência que está relacionada com o menor impedimento estérico da piridina (comparada a trietilamina) para se aproximar do próton durante a etapa de desprotonação.

### 5.1.2. Síntese do novo monômero N-(2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)-2-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzamide (SNS-VM).

Em uma análise retrossintética similar (Esquema 13) observou-se que o segundo novo monômero SNS-VM (9) pode ser obtido a partir da reação de acoplamento de Steglich entre o corante azo *methyl red* (8) e o intermediário SNS-ETA (2) do qual a rota sintética já foi descrita anteriormente.

#### Esquema 13 - Análise retrossintética para obtenção do novo monômero SNS-VM.

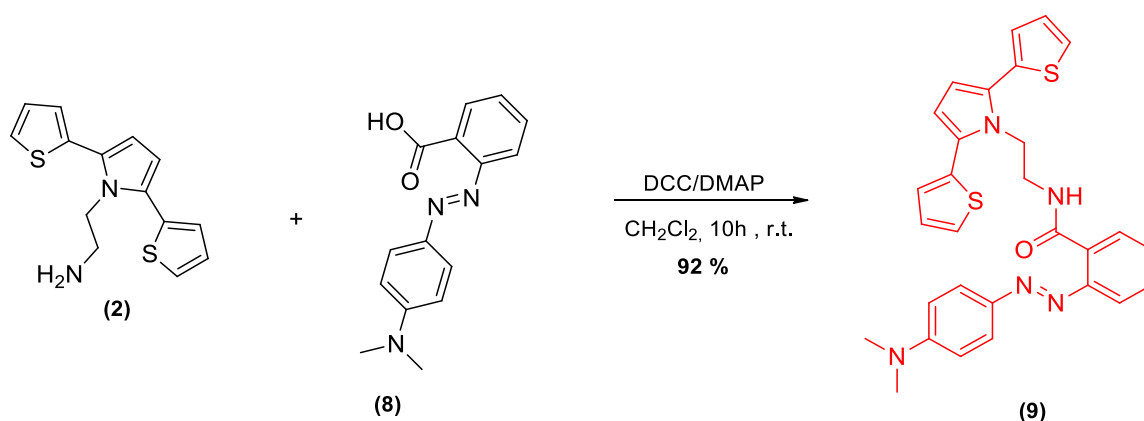


Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

Para a síntese do novo monômero SNS-VM (9), foram obtidos primeiramente os dois intermediários citados anteriormente, DTBD (4) e SNS-ETA (2), utilizando os mesmos procedimentos experimentais. Já para síntese do produto desejado, ele foi obtido a partir de

uma reação de acoplamento de Steglich entre o intermediário SNS-ETA (**2**) e dois equivalentes do corante azo *methyl red* (**8**) catalisados por DMAP e utilizando um ativador de carbonila (DCC) levando a assim ao produto final SNS-VM (**9**) em 92% de rendimento após purificação em coluna com sílica gel utilizando Hexano/Acetato de etila (7:3) como eluente (Esquema 14). O mecanismo proposto para reação é descrito a seguir no Esquema 15.

**Esquema 14** - Síntese do novo monômero *N*-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenosulfonamida (SNS-VM).

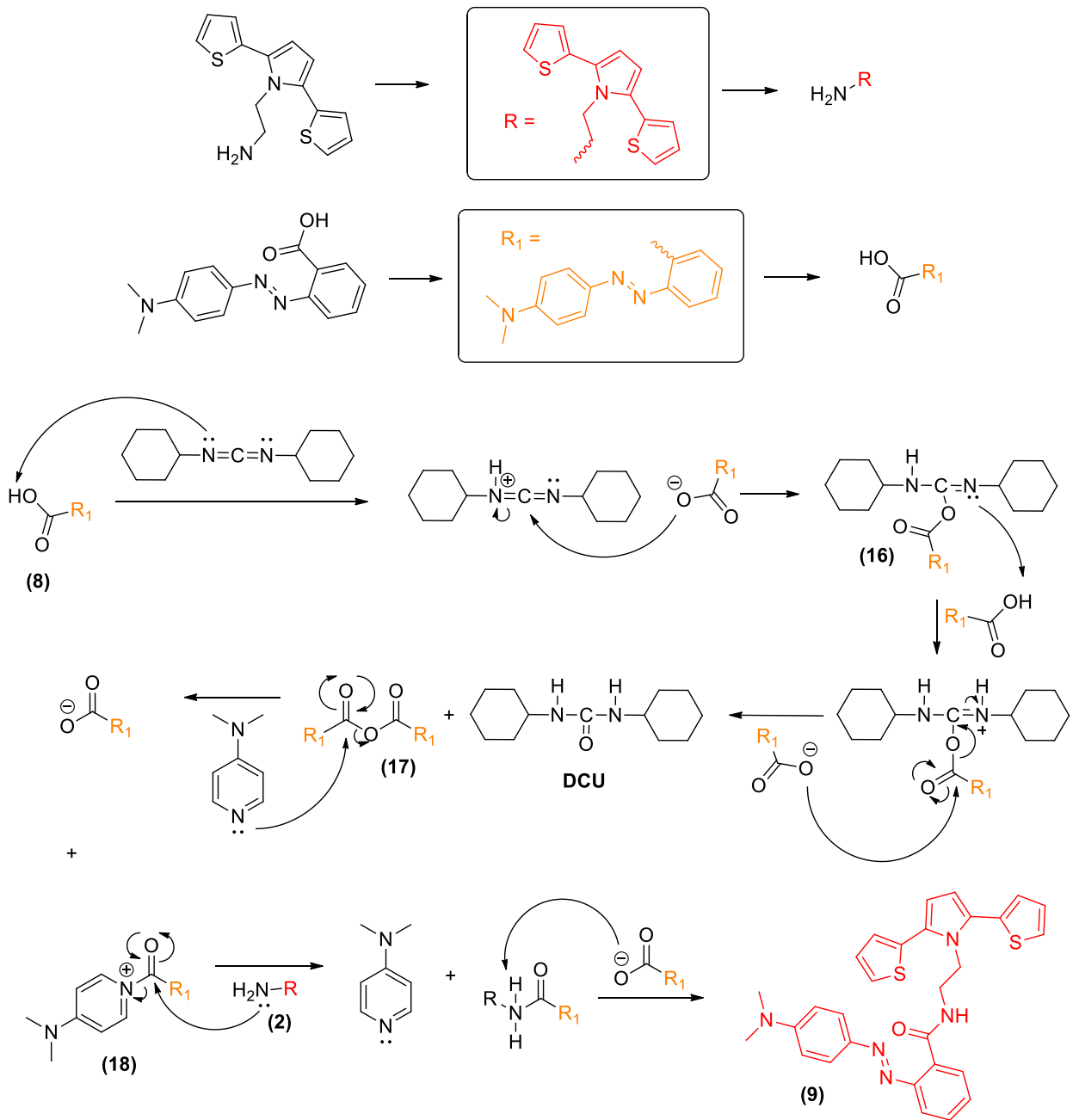


Fonte: Autor do trabalho, 2019.

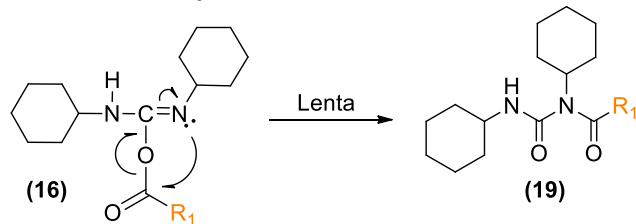
A primeira etapa da reação envolve a condensação do ácido carboxílico (**8**) com o DCC para formar o *O*-Aciluréia (**16**) que por ser mais reativo que seu reagente de partida reage com outro equivalente do ácido levando à formação do anidrido (**17**) e do dicicloexilcarboimida (DCU) que por não ser solúvel em DCM pode ser facilmente separada por filtração. Em seguida, o ataque nucleofílico do DMAP no anidrido forma o sal acilpiridina (**18**) que após reagir com a amina (**2**) leva ao monômero final (**9**) liberando DMAP e o ácido os quais são regenerados para formar mais anidrido (Esquema 15). A utilização do excesso de ácido junto a quantidade catalítica de DMAP é descrita como importante pois visa evitar o rearranjo intramolecular do *O*-aciluréia à *N*-aciluréia (**19**) não reativa (Esquema 15) que compromete tanto o rendimento quanto a purificação do produto (MONTALBETTI; FALQUE, 2005).



**Esquema 15** - Mecanismo proposto para a síntese do monômero híbrido SNS-VM.



**Rearranjo intramolecular da O-aciluréia**



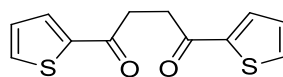
## 5.2. Caracterização dos compostos sintetizados.

Cada um dos compostos sintetizados (DTBD, SNS-ETA, SNS-AM e SNS-VM) foram devidamente caracterizados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e Carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ) utilizando a técnica DEPT-Q e por infravermelho com transformada de Fourier utilizando a reflexão total atenuada (FTIR-ATR). Os dados de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  dos compostos foram analisados juntamente com os dados de COSY, HSQC e HMBC a fim de identificar cada um dos carbonos e hidrogênios da molécula. O espectro de COSY (Homonuclear Correlation Spectroscopy) estabelece as correlações entre os hidrogênios que estão acoplado por  $^2\text{-}^3J_{\text{H,H}}$ , o espectro de HSQC (Heteronuclear Single Quantum Co herence) fornece a correlação entre hidrogênio e carbono que acoplam por  $^1J_{\text{C-H}}$  e o espectro de HMBC estabelece as correlações entre hidrogênio e carbono que acoplam por  $^2J_{\text{C-H}}$ ,  $^3J_{\text{C-H}}$  e  $^4J_{\text{C-H}}$  (Apêndice A).

### 5.2.1 Caracterização dos intermediários DTBD e SNS-ETA

#### 5.2.1.1 Caracterização do 1,4-di(2-tienil)-butano-1,4-diona (DTBD)

O intermediário DTBD foi analisado por RMN $^1\text{H}$  no qual os sinais de deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio foram organizados na tabela 3, assim como a multiplicidade, constante de acoplamento ( $J$ ) e valor de integração. O espectro contendo os sinais do composto está representado na figura 16.



(DTBD)

A análise dos sinais de deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios do composto foi baseada na teoria de blindagem e desblindagem a qual é fundamentada no efeito de grupos doadores ou retiradores de elétrons que contribuem, respectivamente, para o aumento ou redução da densidade eletrônica ao redor das ligações carbono-hidrogênio, e no fenômeno conhecido como efeito anisotrópico que contribui consideravelmente para um maior deslocamento químico de núcleos de hidrogênio referentes a região aromática .

**Tabela 3** - Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio obtidos no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DTBD.

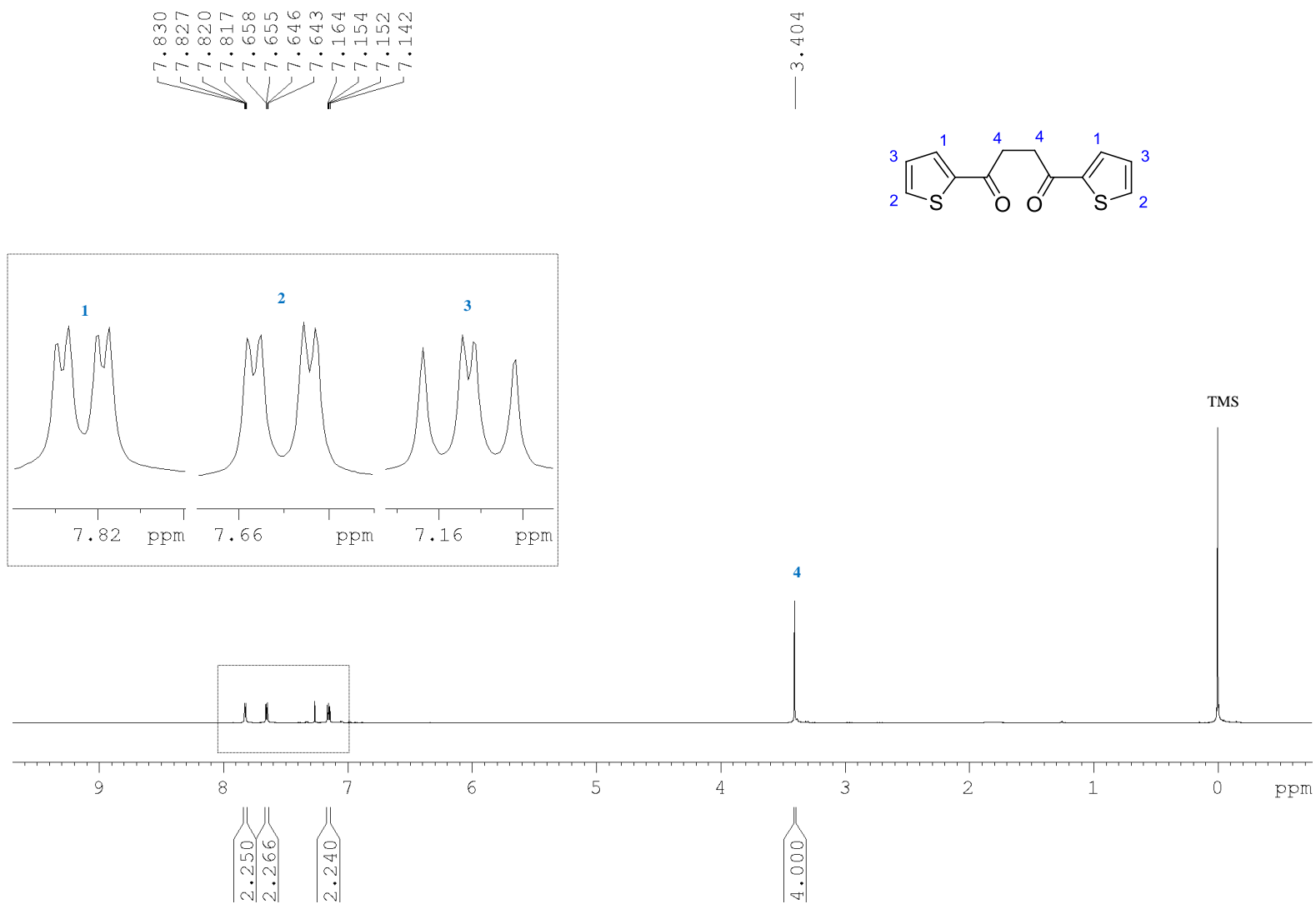
| Sinal atribuído | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade     | Constante de acoplamento ( $J$ ) (Hz) | Integração |
|-----------------|----------------|--------------------|---------------------------------------|------------|
| <b>1</b>        | 7,82           | Duplo Duplete (dd) | 3,9 e 1,1                             | 2H         |
| <b>2</b>        | 7,65           | Duplo Duplete (dd) | 4,9 e 1,1                             | 2H         |
| <b>3</b>        | 7,15           | Duplo Duplete (dd) | 4,9 e 3,8                             | 2H         |
| <b>4</b>        | 3,40           | Simpleto (s)       | -                                     | 4H         |

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

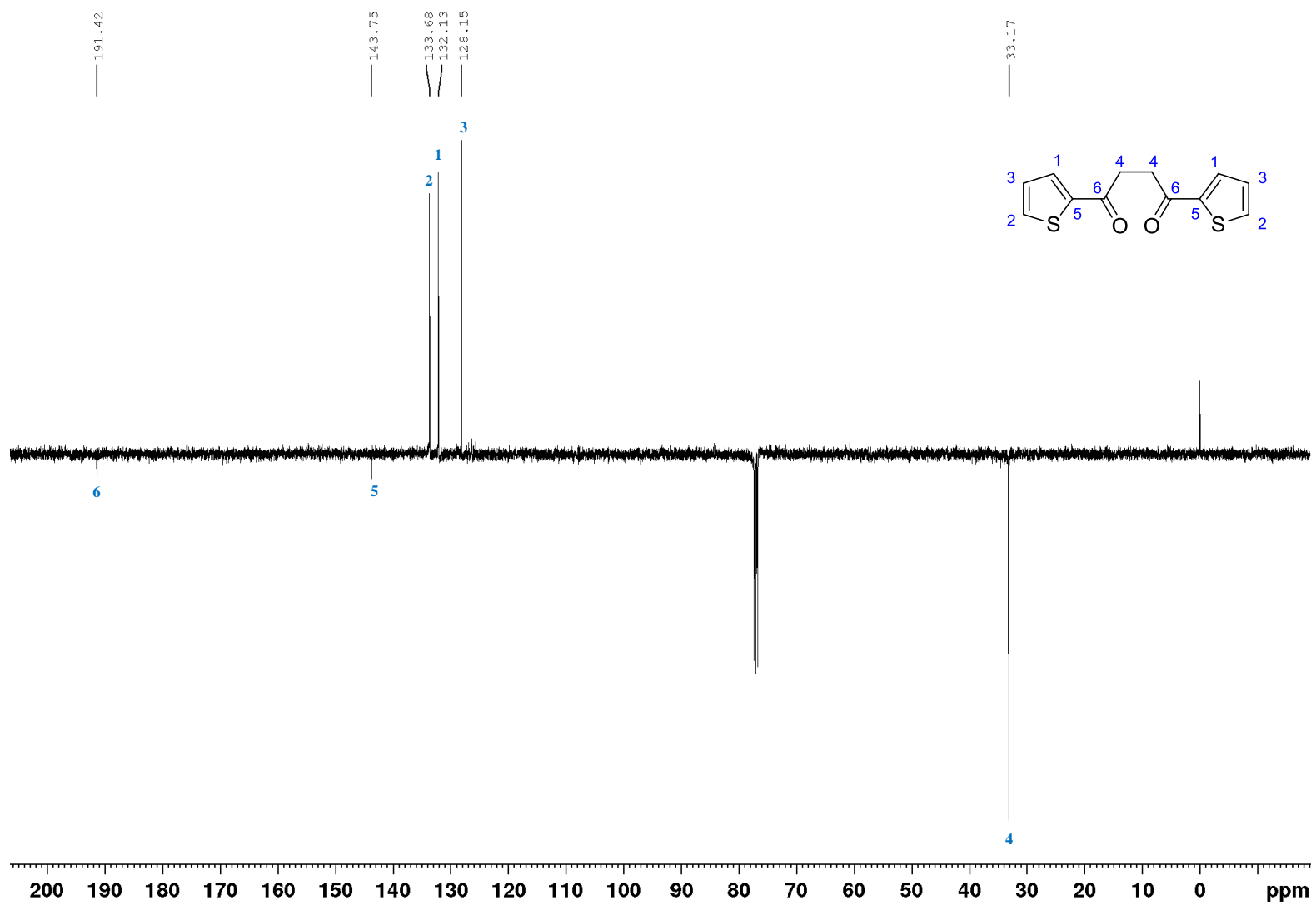
Deste modo, os sinais em 7,82 ppm, 7,65 ppm e 7,15 ppm foram atribuídos a deslocamentos químicos característicos de hidrogênios ligados a anéis aromáticos que sofrem o efeito atenuante da anisotropia, enquanto o sinal  $\delta$  em 3,40 ppm foi atribuído a hidrogênios característicos do grupo metileno (PAVIA, 2010). Os valores observados em 7,82 ppm, 7,15 ppm e 7,65 ppm, com integrações proporcionais a 2H e multiplicidade dd em ambos foram rotulados como 1,2 e 3 respectivamente (Figura 16). Os valores de constantes de acoplamentos calculados e comparados com valores similares encontrados na literatura (para o tiofeno) contribuíram para identificação dos sinais de deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios (CAGNIANT et al., 2008). O valor da constante de acoplamento 1,06 Hz para  $\text{H}_1$  e  $\text{H}_2$  indica um acoplamento à longa distância ( $^4J_{\text{HH}}$ ) entre ambos, característico de sistemas aromáticos heterocíclicos. Já os valores de constante de acoplamento  $J = 4,92$  Hz e  $J = 3,84$  Hz apresentados nos sinais 2 e 1 respectivamente, são característicos de acoplamentos a três ligações ( $^3J_{\text{HH}}$ ) (Tabela 3). O simpleto com deslocamento químico de 3,40 ppm característico de região alifática foi atribuído aos hidrogênios 4 (Tabela 3).

O DTBD também foi analisado por espectroscopia de RMN $^{13}\text{C}$ , no qual seu espectro (Figura 17) foi obtido com a técnica DEPT-Q 135. O espectro obtido nesta técnica apresenta sinais em fase positiva para os carbonos de grupos  $-\text{CH}-$  e  $-\text{CH}_3-$  e sinais em fase negativa (invertida) para carbonos de grupos  $-\text{C}-$  e  $-\text{CH}_2-$ . Os sinais de deslocamentos químicos para os núcleos de carbonos estão representados na tabela 4.

**Figura 16** - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do DTBD



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

**Figura 17** - Espectro de RMN<sup>13</sup>C do DTBD.

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

**Tabela 4** - Valores dos deslocamentos químicos obtidos no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do DTBD.

| Sinal atribuído | $\delta$ (ppm) |
|-----------------|----------------|
| <b>6</b>        | 191,4          |
| <b>5</b>        | 143,7          |
| <b>2</b>        | 133,7          |
| <b>1</b>        | 132,1          |
| <b>3</b>        | 128,1          |
| <b>4</b>        | 33,16          |

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

Os sinais observados em 191,4 ppm, 143,7 ppm, 133,7 ppm, 132,1 ppm, e 128,1 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos característicos de carbonos de sistemas aromáticos heterocíclicos pelo motivo dos núcleos de carbono apresentarem maior efeito de desblindagem nessa região. Os sinais em 133,7 ppm, 132,1 ppm, e 128,1 ppm no espectro com fases positivas correspondem aos núcleos de carbonos de grupos CH, enquanto os sinais 191,4 ppm e 143,7 ppm de fases invertidas correspondem aos núcleos de carbonos não hidrogenados. Por fim, o sinal em 33,16 ppm foi atribuído ao deslocamento químico do núcleo de carbono com grupo  $\text{CH}_2$  devido ser o único sinal que aparece na região característica de carbono alifático  $\text{CH}_2$  que aparece no espectro. O composto também foi caracterizado por FTIR no qual seu espectro (Figura 18) mostra as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes na molécula. Os valores das bandas de absorção e seus respectivos grupos funcionais estão representados na tabela 5.

**Tabela 5** - Valores das bandas de absorção e seus respectivos grupos atribuídos.

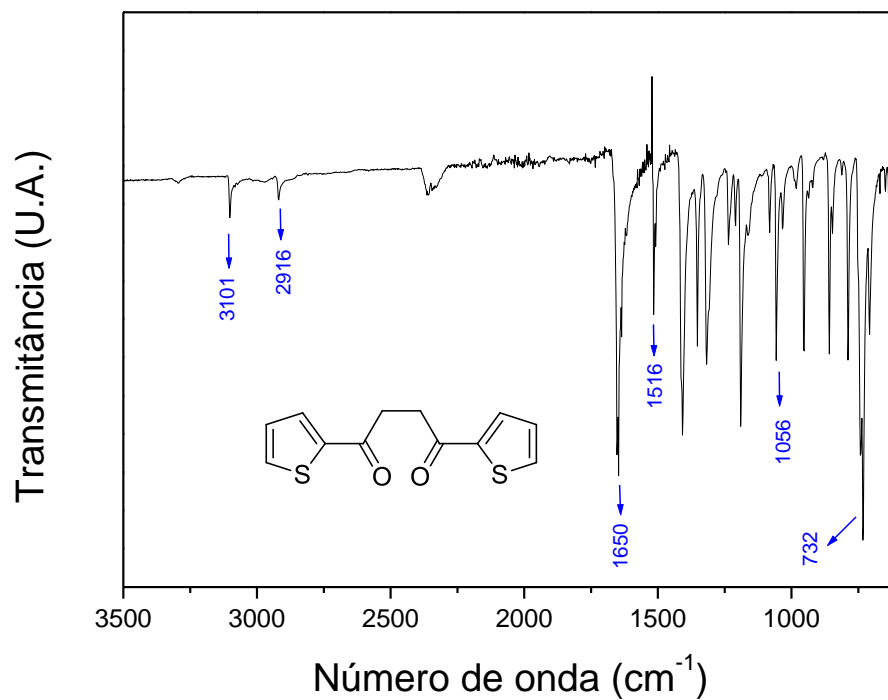
| Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Banda de absorção atribuída                                |
|---------------------------------|--|
| 3101                            | $\nu$ C-H $\text{sp}^2$ (Tiofeno)                          |
| 2918                            | $\nu_s$ e $\nu_{as}$ C-H $\text{sp}^3$ (- $\text{CH}_2$ -) |
| 1650                            | $\nu$ C=O (Carbonila)                                      |
| 1516 e 1056                     | $\nu$ C=C (Tiofeno)  |
| 732                             | $\delta$ C-H (grupo tiofeno)                               |

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

Dentre os valores das bandas de absorção características dos grupos presentes na molécula destaca-se as bandas em 3101 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  que evidenciam a presença de anéis

tiofenos e grupos carbonilas no mesmo composto, ou seja, confirmando assim a formação o produto.

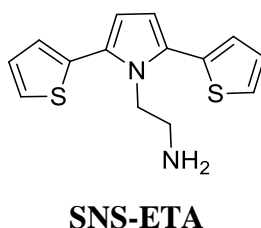
**Figura 18** - Espectro de Infravermelho do intermediário DTBD.



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

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

O segundo intermediário SNS-ETA também foi analisado por RMN<sup>1</sup>H nos quais os sinais de deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios da molécula foram organizados em tabela, assim como a suas multiplicidades, constantes de acoplamentos (*J*) e valores de integrações (Tabela 6). O tetrametil-silano (TMS) foi utilizado como composto de referência, no entanto, o SNS-ETA foi dissolvido em metanol deuterado (CD<sub>3</sub>OD) devido a sua baixa solubilidade frente a clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>). O espectro contendo os sinais do composto está representado na figura 19.



**Tabela 6** - Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios obtidos no espectro de RMN <sup>1</sup>H do SNS-ETA.

| Sinal atribuído | (ppm) | Multiplicidade      | Constante de Acoplamento (Hz) | Integração do sinal |
|-----------------|-------|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| <b>1</b>        | 7,45  | Duplo-dupletto (dd) | 5,1 e 1,1                     | 2H                  |
| <b>2</b>        | 7,15  | Duplo-dupletto (dd) | 3,5 e 1,1                     | 2H                  |
| <b>3</b>        | 7,12  | Duplo-dupletto (dd) | 5,1 e 3,5                     | 2H                  |
| <b>4</b>        | 6,30  | Simpleto (s)        | -                             | 2H                  |
| <b>5</b>        | 4,35  | Tripletto (t)       | 7,7                           | 2H                  |
| <b>6</b>        | 2,76  | Tripletto (t)       | 7,7                           | 2H                  |
| <b>7</b>        | 1,89  | Simpleto (s)        | -                             | 2H                  |

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

Os sinais em 7,45 ppm, 7,15 ppm e 7,12 ppm e suas respectivas constantes de acoplamentos apresentados na tabela 6 foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios do tiofeno os quais se assemelham as constantes de acoplamento dos sinais H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>3</sub> verificado anteriormente na estrutura do DTBD. O sinal em 6,30 ppm foi atribuído ao hidrogênio 4 devido a sua multiplicidade de spin (simpleto), a sua integral proporcional a 2H e ao fato deste está localizado na região de núcleo de hidrogênios aromáticos.



Os sinais em 4,35 ppm e 2,76 ppm apresentaram multiplicidades em tripleto e constantes de acoplamento 7,60 Hz, dados que comprovam o acoplamento  $^3J_{HH}$  entre ambos os grupos metilênicos. O primeiro é mais desblindado devido ao efeito retirador de elétrons do anel aromático no qual esse está ligado. Já o segundo, por estar ligado a um grupo amina ( $-NH_2$ ) sofre maior blindagem. Por fim, o simpleto em 1,89 ppm com integral proporcional a 2H foi atribuído ao deslocamento químico dos núcleos de hidrogênio  $NH_2$ .

O SNS-ETA também foi submetido à análise de RMN $^{13}C$  no qual forneceu o espectro (Figura 20) com sinais de deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos presentes na molécula. A atribuição dos deslocamentos químicos dos carbonos está representada na tabela a seguir (Tabela 7).

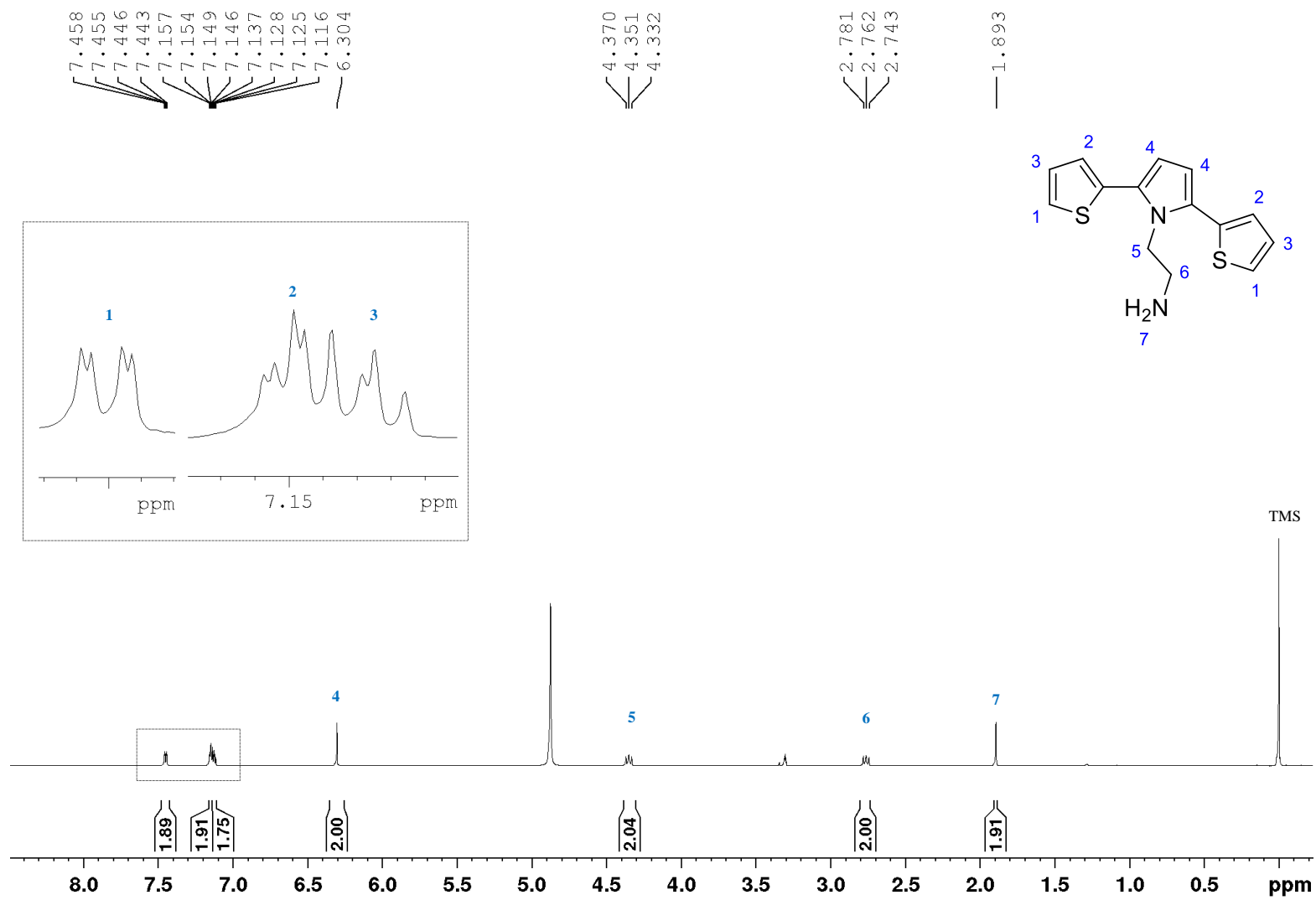
**Tabela 7** - Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos obtidos no espectro de RMN  $^{13}C$  do SNS-ETA.

| Sinal atribuído | $\delta$ (ppm) |
|-----------------|----------------|
| <b>9</b>        | 135,5          |
| <b>8</b>        | 129,8          |
| <b>3</b>        | 128,7          |
| <b>2</b>        | 127,7          |
| <b>1</b>        | 126,9          |
| <b>4</b>        | 112,5          |
| <b>5</b>        | 46,04          |
| <b>6</b>        | 41,80          |

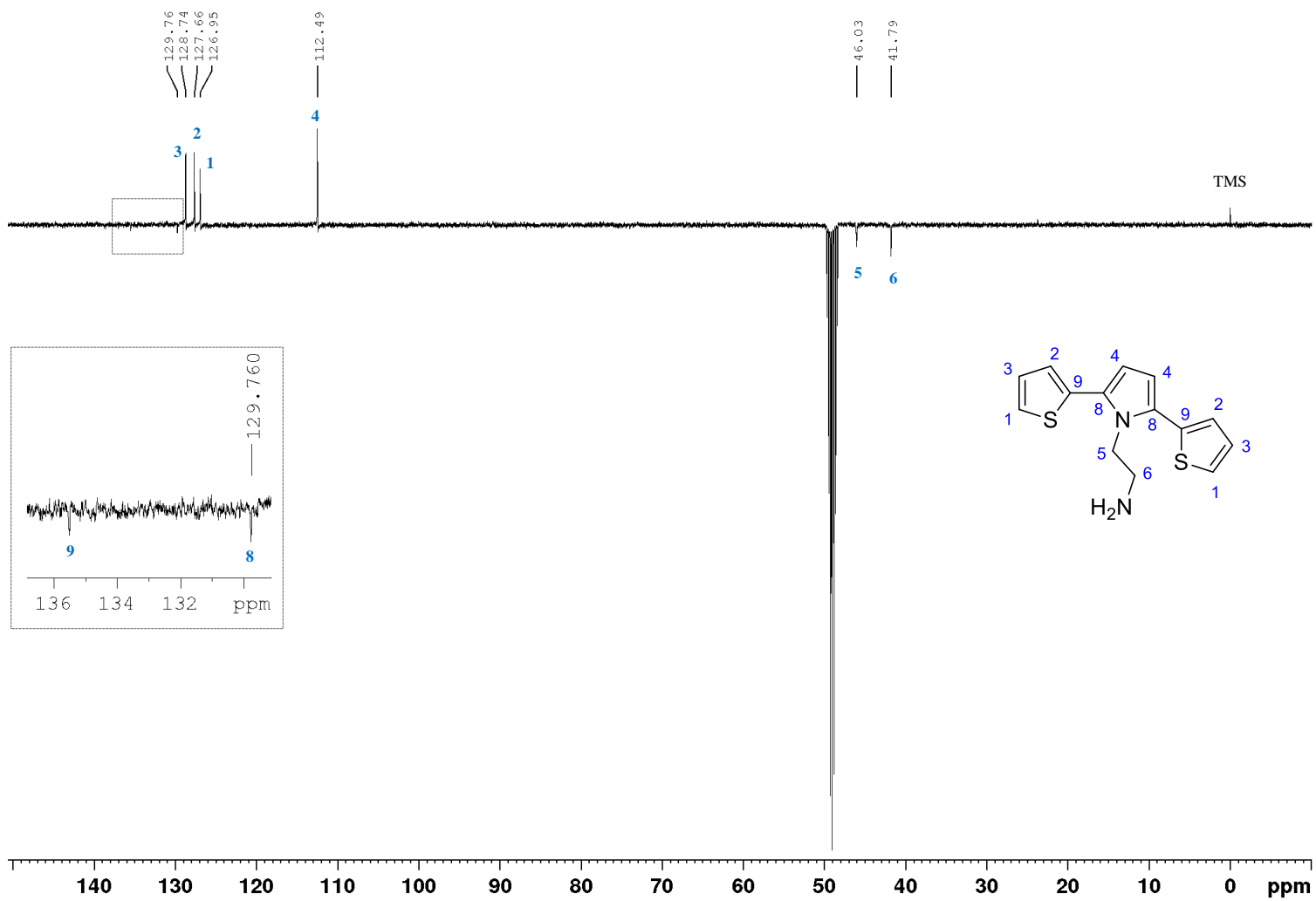
Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

Os sinais observados em 135,5 ppm, 129,8 ppm, 128,7 ppm, 127,7 ppm, 126,9 ppm e 112,5 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos característicos de carbonos do sistema aromático. Nos quais, os sinais do espectro em 128,7 ppm, 127,7 ppm, 126,9 ppm e 112,5 ppm com sinais em fase positiva correspondem aos deslocamentos químicos dos carbonos de grupos  $-CH-$ , enquanto os sinais em 135,5 ppm e 129,8 ppm de fase invertida correspondem aos deslocamentos químicos de grupos de carbonos não hidrogenados. Já os sinais de fase invertida apresentado em 46,04 ppm e 41,80 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos de grupos  $CH_2$ , com o último apresentando menor deslocamento químico devido ao maior efeito de blindagem do grupo amino  $-NH_2$ .

Figura 19 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do SNS-ETA



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

**Figura 20** - Espectro de RMN<sup>13</sup>C do SNS-ETA

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

A fim de confirmar a estrutura, o composto foi caracterizado por FTIR no qual o espectro obtido (Figura 21) mostra as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes na molécula. Os valores das bandas de absorção e seus respectivos grupos funcionais estão representados na tabela 8.

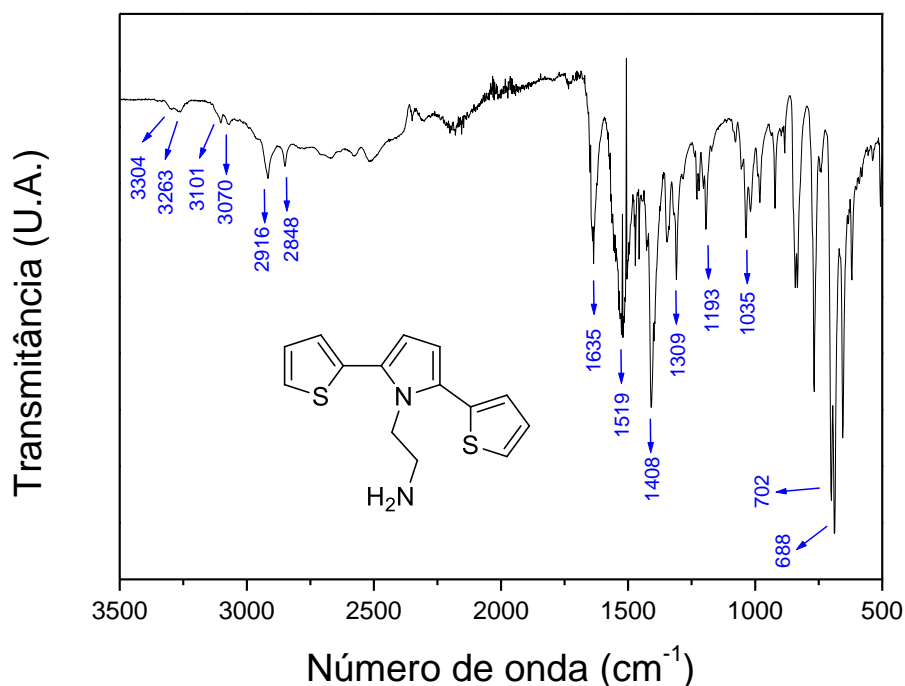
**Tabela 8** - Espectro de Infravermelho do intermediário SNS-ETA.

| Frequência (cm <sup>-1</sup> ) | Banda de absorção atribuída                                 |
|--------------------------------|---|
| 3304 e 3263                    | $\nu$ N-H (Amina primária)                                  |
| 3101 e 3070                    | $\nu$ C-H sp <sup>2</sup> (Aromáticos)                      |
| 2916 e 2848                    | $\nu_s$ e $\nu_{as}$ C-H sp <sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) |
| 1635                           | $\delta$ N-H (Amina primária)                               |
| 1516, 1408 e 1035              | $\nu$ C=C (Aromáticos)                                      |
| 1309                           | $\nu$ C-N (Pirrol)  |
| 1193                           | $\nu$ C-N (Amina primária)                                  |
| 702 e 684                      | $\delta$ C-H (Aromáticos)                                   |
| 688                            | $\delta$ N-H (Amina primária)                               |

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

Dentre as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes na molécula destacam-se aquelas localizadas em 3304 e 3263 cm<sup>-1</sup> referentes a bandas de estiramentos N-H da amina primária, 3101 e 3070 cm<sup>-1</sup> pertencentes aos estiramentos C-H dos anéis aromáticos tiofeno e pirrol, 2916 e 2848 cm<sup>-1</sup> provenientes de estiramentos C-H dos grupos metilênicos e 1309 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C-N do anel pirrol formado, confirmando assim a presença dos grupos funcionais esperados para o composto sintetizado.

**Figura 21** - Espectro de Infravermelho do intermediário SNS-ETA.



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

### 5.2.2. Caracterização do monômero *N*-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenosulfonamida (SNS-AM).

O novo monômero SNS-AM sintetizado foi caracterizado por  $\text{RMN}^1\text{H}$  no qual os deslocamentos químicos relacionados aos núcleos de hidrogênios da molécula foram organizados juntos as suas multiplicidades, constantes de acoplamentos ( $J$ ) e seus valores de integrações (Tabela 9). O espectro contendo os sinais do composto está representado na figura 22.

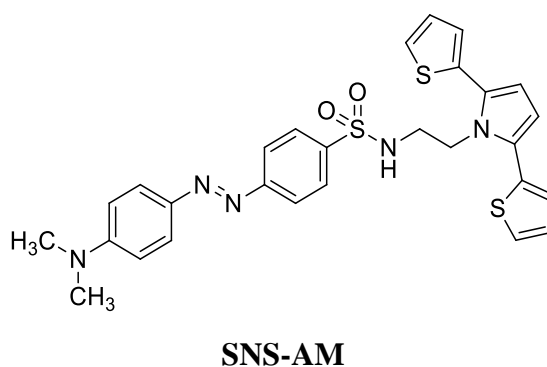
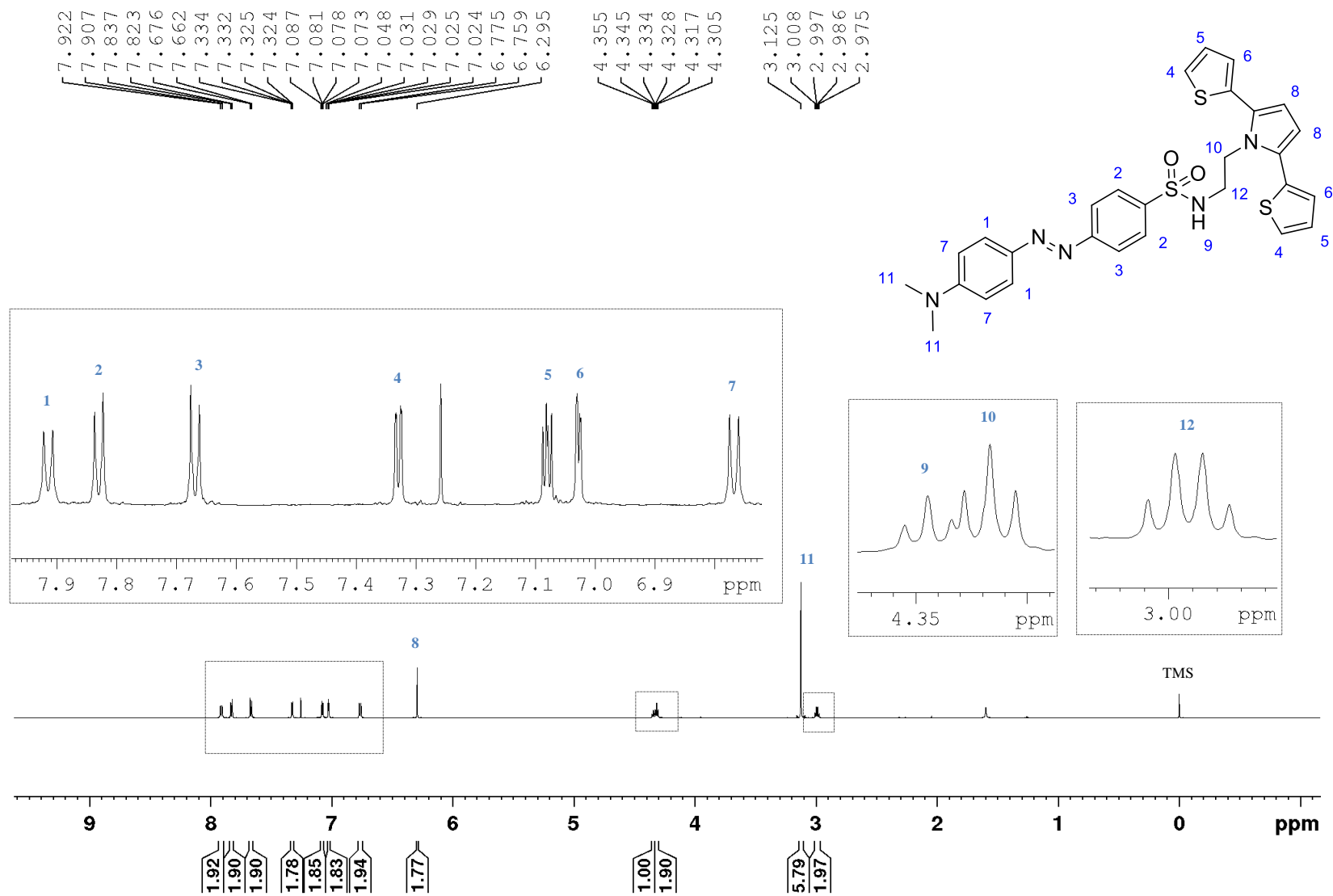
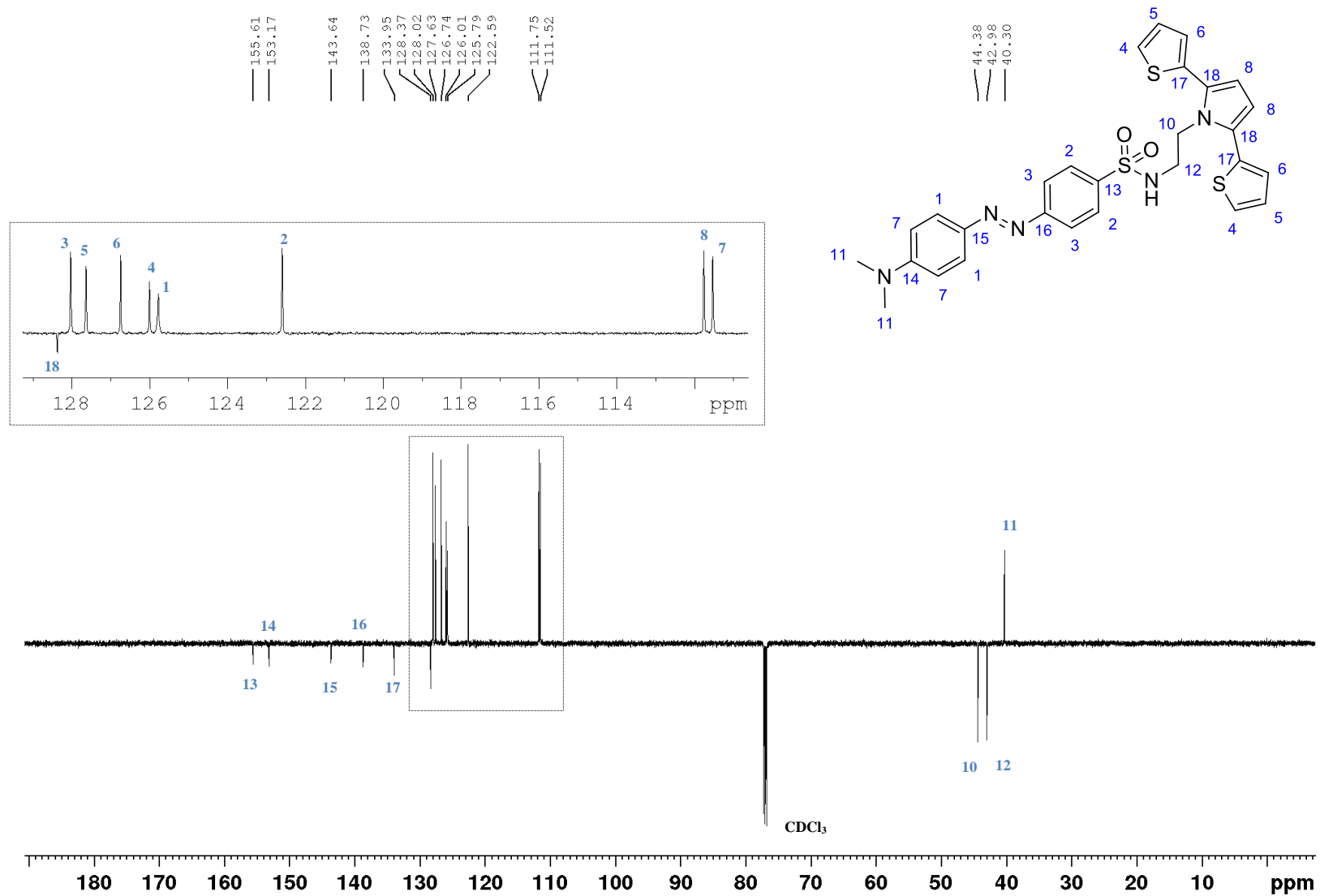


Figura 22 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do SNS-AM.



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

Figura 23 - Espectro de RMN<sup>13</sup>C do SNS-AM



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

**Tabela 9** - Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios da molécula SNS-AM no espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

| Atribuição no espectro | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade     | Constante de Acoplamento ( $J$ ) (Hz) | Integração do sinal |
|------------------------|----------------|--------------------|---------------------------------------|---------------------|
| <b>1</b>               | 7,91           | Dupleto (d)        | 9,2                                   | 2H                  |
| <b>2</b>               | 7,82           | Dupleto (d)        | 8,8                                   | 2H                  |
| <b>3</b>               | 7,67           | Dupleto (d)        | 8,4                                   | 2H                  |
| <b>4</b>               | 7,33           | Duplo-Dupleto (dd) | 0,9 e 5,1                             | 2H                  |
| <b>5</b>               | 7,08           | Duplo Dupleto (dd) | 3,5 e 5,1                             | 2H                  |
| <b>6</b>               | 7,03           | Duplo-Dupleto (dd) | 0,9 e 3,5                             | 2H                  |
| <b>7</b>               | 6,77           | Dupleto (d)        | 9,2                                   | 2H                  |
| <b>8</b>               | 6,29           | Simpleto (s)       | -                                     | 2H                  |
| <b>9</b>               | 4,34           | Tripleto (t)       | 6,3                                   | 2H                  |
| <b>10</b>              | 4,32           | Tripleto (t)       | 6,8                                   | 2H                  |
| <b>11</b>              | 3,12           | Simpleto (s)       | -                                     | 6H                  |
| <b>12</b>              | 2,99           | Quarteto (q)       | 6,8                                   | 2H                  |

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

Os sinais em 7,91 ppm, 7,82 ppm, 7,67 ppm, 7,33 ppm, 7,08 ppm, 6,77 ppm e 6,29 ppm apresentados no espectro (Figura 22) foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios característicos de região aromática devido a uma maior desblindagem causado pelo efeito anisotrópico desses anéis. Já os sinais em 4,3 ppm, 3,12 ppm e 2,99 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos de núcleos de hidrogênio  $\text{CH}_2$  de região alifática (Tabela 9).

Os sinais em 7,91 ppm, 7,82 ppm, 7,67 ppm e 6,77 desdobrados em dupletos com valores das constantes de acoplamento ( $^3J_{\text{HH}}$ ) foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios dos anéis aromáticos *p*-substituídos presentes na molécula. Seguindo a análise, os sinais em 7,33 ppm, 7,08 ppm e 7,03 ppm apresentaram deslocamentos químicos, multiplicidades em duplo-dupleto e constantes de acoplamento ( $^4J_{\text{HH}}$  e  $^3J_{\text{HH}}$ ) característicos de sistema aromático de anéis tiofeno, enquanto o simpleto em 6,29 ppm com sinal de integral 2H foi atribuído ao deslocamento químico do núcleo de hidrogênio ligado ao anel pirrol. Os sinais em 4,3 ppm e 2,99 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos de hidrogênios dos carbonos metilênicos por apresentarem multiplicidades em multipletos e quarteto



respectivamente. Já o simpleto em 3,12 ppm apresentando sinal de integração proporcional a 6H foi atribuído ao deslocamento químico dos hidrogênios do grupo dimetilamino presente no grupo azobenzeno.

O SNS-AM também foi submetido à análise de RMN<sup>13</sup>C no qual seu espectro (Figura 23) forneceu os sinais de deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos da molécula. Os valores foram distribuídos na tabela 10.

**Tabela 10** - Valores de deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos obtidos no espectro de RMN <sup>13</sup>C do SNS-AM.

| Sinal atribuído | $\delta$ (ppm) |
|-----------------|----------------|
| <b>13</b>       | 155,6          |
| <b>14</b>       | 153,1          |
| <b>15</b>       | 143,6          |
| <b>16</b>       | 138,7          |
| <b>17</b>       | 133,6          |
| <b>18</b>       | 128,4          |
| <b>3</b>        | 128,0          |
| <b>5</b>        | 127,6          |
| <b>6</b>        | 126,7          |
| <b>4</b>        | 126,0          |
| <b>1</b>        | 125,8          |
| <b>2</b>        | 122,6          |
| <b>8</b>        | 111,7          |
| <b>7</b>        | 111,5          |
| <b>10</b>       | 44,37          |
| <b>12</b>       | 42,97          |
| <b>11</b>       | 40,30          |

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

Os sinais observados em 155,6 ppm, 153,2 ppm, 143,6 ppm, 138,7 ppm, 133,6 ppm, 128,4 ppm, 128,0 ppm, 127,6 ppm, 126,7 ppm, 126,0 ppm, 125,8 ppm, 122,6 ppm, 111,7 ppm e 111,5 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos núcleos característicos de carbonos dos anéis aromáticos. Os sinais em 128,0 ppm, 127,6 ppm, 126,7 ppm, 126,0 ppm,

125,8 ppm, 122,6 ppm, 111,7 ppm e 111,5 ppm com fases positivas correspondem aos deslocamentos químicos dos carbonos de grupos –CH–, enquanto os sinais em 155,6 ppm, 153,2 ppm, 143,6 ppm, 138,7 ppm, 133,6 ppm, 128,4 ppm e 128,0 ppm de fases invertidas correspondem aos dos grupos de carbonos não hidrogenados. Já os sinais de fase negativa apresentados em 44,37 ppm e 42,97 ppm foram atribuídos aos carbonos de grupos CH<sub>2</sub>. O sinal de fase positiva em 40,30 ppm corresponde aos deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos –CH<sub>3</sub> do grupo dimetilamino.

O monômero SNS-AM também foi submetido à espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier obtido por refletância atenuada (FTIR) em que as principais bandas de absorção foram organizadas na tabela 11.

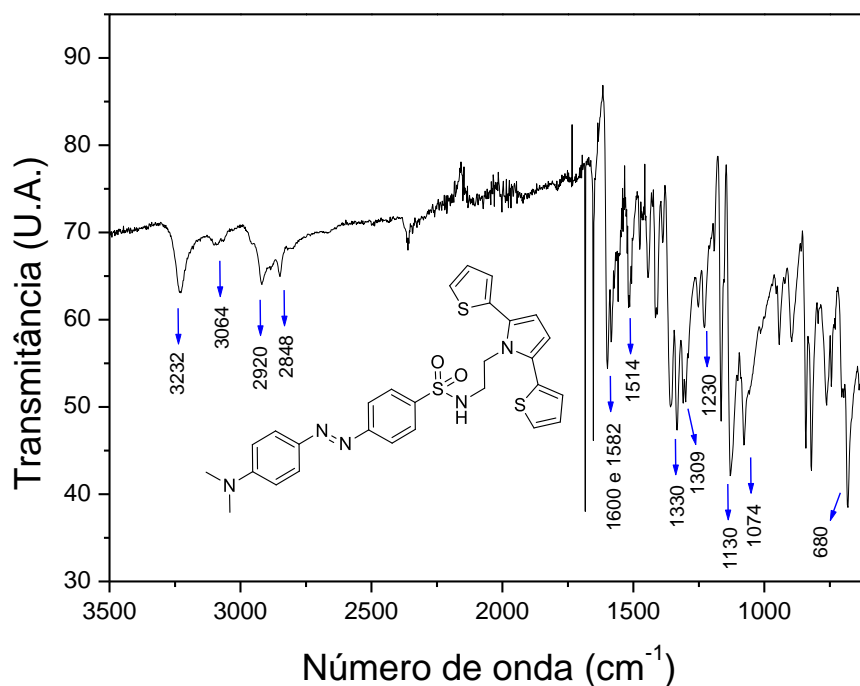
**Tabela 11** - Bandas de absorção do espectro de FTIR do monômero SNS-AM.

| Frequência (cm <sup>-1</sup> ) | Banda de absorção atribuída                                   |
|--------------------------------|---|
| 3232                           | $\nu$ N-H (Sulfonamida Secundária)                            |
| 3064                           | $\nu$ C-H sp <sup>2</sup> (Aromáticos)                        |
| 2920 e 2848                    | $\nu_s$ e $\nu_{as}$ C-H sp <sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> )   |
| 1600 e 1582                    | $\nu$ C=C (Fenila)  |
| 1514 e 1074                    | $\nu$ C=C (Pirrol e Tiofeno)                                  |
| 1330 e 1130                    | $\nu_{as}$ e $\nu_s$ SO <sub>2</sub> (Sulfonamida secundária) |
| 1309                           | $\nu$ C–N (Aromáticos)  |
| 1230                           | $\nu$ C–N (Dimetilamino)                                      |
| 680                            | $\delta$ C-H (Tiofeno)  |

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

A análise do espectro (Figura 24) mostra as bandas de absorção características dos principais grupos funcionais presentes na molécula. Dentre essas, destaca-se a banda em 3232 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento N-H da sulfonamida secundária e as bandas 1330 e 1130 cm<sup>-1</sup> provenientes dos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo sulfonamida. Essas bandas confirmam a formação do grupo sulfonamida, e conseqüentemente, a obtenção do composto.

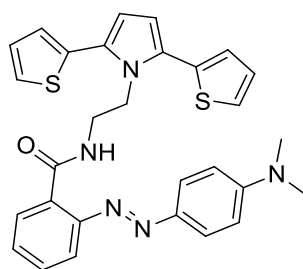
**Figura 24** - Espectro de FTIR do monômero SNS-AM.



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

### 5.2.3. Caracterização do novo monômero N-(2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)-2-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzamide (SNS-VM).

O novo monômero SNS-VM sintetizado foi caracterizado por RMN<sup>1</sup>H na qual os deslocamentos químicos relacionados aos núcleos de hidrogênios da molécula foram organizados na tabela a seguir juntos as suas multiplicidades, constantes de acoplamentos (*J*) e seus valores de integrações (Tabela 12). O espectro contendo os sinais do composto está representado na figura 25.



**SNS-VM**

**Tabela 12** - Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios da molécula SNS-VM no espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

| Atribuição no espectro | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Constante de Acoplamento ( $J$ ) (Hz) | Integração do sinal |
|------------------------|----------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------|
| <b>1</b>               | 9,26           | Tripleto (t)        | 5,7                                   | 1H                  |
| <b>2</b>               | 8,24           | Duplo-Dupleto (dd)  | 1,5 e 7,8                             | 1H                  |
| <b>3</b>               | 7,73           | Duplo-Dupleto (dd)  | 1,1 e 8,0                             | 1H                  |
| <b>4</b>               | 7,56           | Dupleto (d)         | 9,1                                   | 2H                  |
| <b>5</b>               | 7,49           | Triplo-dupleto (td) | 1,6 e 8,0                             | 1H                  |
| <b>6</b>               | 7,42           | Triplo-Dupleto (td) | 1,2 e 7,8                             | 1H                  |
| <b>7</b>               | 7,17           | Duplo-Dupleto (dd)  | 1,0 e 5,2                             | 2H                  |
| <b>8</b>               | 7,06           | Duplo-Dupleto (dd)  | 1,0 e 3,5                             | 2H                  |
| <b>9</b>               | 6,95           | Duplo-Dupleto (dd)  | 3,6 e 5,2                             | 2H                  |
| <b>10</b>              | 6,76           | Dupleto             | 9,0                                   | 2H                  |
| <b>11</b>              | 6,31           | Simpleto (s)        | -                                     | 2H                  |
| <b>12</b>              | 4,52           | Tripleto (t)        | 6,0                                   | 2H                  |
| <b>13</b>              | 3,61           | Quarteto (q)        | 6,0                                   | 2H                  |
| <b>14</b>              | 3,17           | Simpleto (s)        | -                                     | 6H                  |

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

O sinal de tripleto em 9,26 ppm foi atribuído ao hidrogênio do grupamento amida. Os sinais em 8,24 ppm, 7,73 ppm, 7,56 ppm, 7,49 ppm, 7,42 ppm, 7,17 ppm, 7,06 ppm, 6,95 ppm, 6,76 ppm e 6,31 ppm apresentados no espectro (Figura 25) foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios característicos de região aromática devido a uma maior desblindagem causado pelo efeito anisotrópico desses anéis. Já os sinais em 4,52 ppm, 3,61 ppm e 3,17 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos de núcleos de hidrogênio  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  de região alifática.

Os sinais em 8,24 ppm, 7,73 ppm, 7,49 ppm e 7,42 ppm por apresentarem constantes de acoplamento característicos ( $^4J_{\text{HH}}$  e  $^3J_{\text{HH}}$ ) e integrais proporcionais a 1H foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos hidrogênios do anel aromático homocíclico *orto*-substituído. Já os dupletos em 7,56 ppm e 6,76 ppm com integrais proporcionais a 2H foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos hidrogênios do anel aromático homocíclico *para*-substituído. Os

sinais em 7,17 ppm, 7,06 ppm, 6,95 ppm e 6,31 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos hidrogênios dos anéis aromáticos heterocíclicos já analisados anteriormente.

Os sinais em 4,52 ppm e 3,61 ppm junto a suas constantes de acoplamentos ( $^3J_{HH}$ ) e valores de integrais em 2H foram atribuídos aos deslocamentos químicos de hidrogênios dos carbonos metilênicos por apresentarem multiplicidades em quarteto e tripleto respectivamente. Já o simpleto em 3,17 ppm apresentando sinal de integração proporcional a 6H foi atribuído ao deslocamento químico dos hidrogênios do grupo dimetilamino presente no grupo azobenzeno.

O SNS-VM também foi submetido à análise de RMN<sup>13</sup>C no qual forneceu os sinais de deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos da molécula. Os valores foram distribuídos na tabela 13. O espectro contendo os sinais do composto está representado na figura 26.

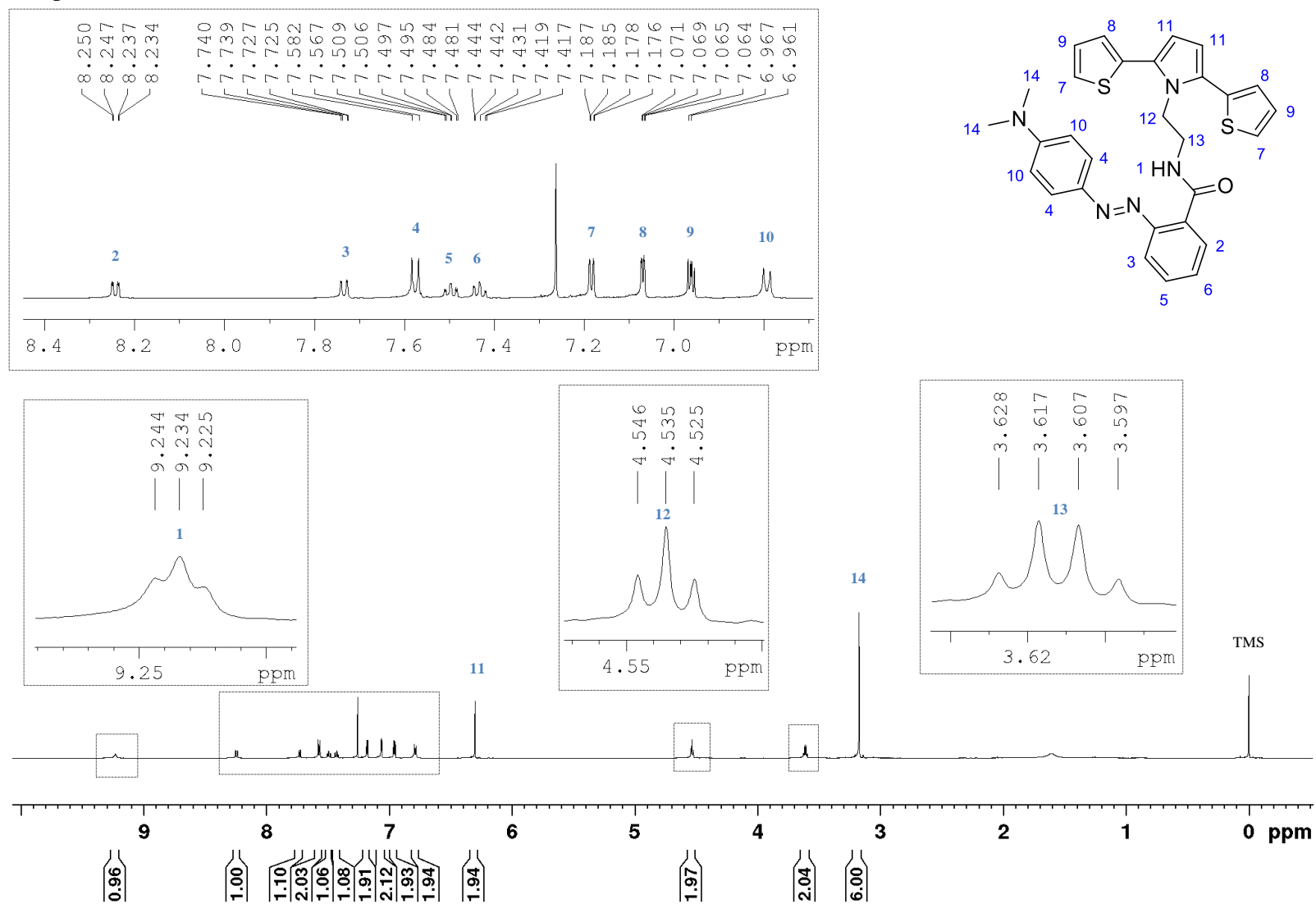
Os sinais observados em 166,3 ppm, 153,1 ppm, 150,3 ppm, 143,5 ppm, 134,5 ppm, 131,7 ppm, 131,3 ppm, 129,3 ppm, 128,9 ppm, 128,7 ppm, 127,5 ppm, 126,1 ppm, 125,8 ppm, 125,2 ppm, 115,7 ppm, 111,8 ppm e 111,3 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos núcleos característicos de carbonos dos anéis aromáticos. Os sinais em 166,3 ppm, 153,1 ppm, 150,3 ppm, 143,5 ppm, 134,5 ppm, 128,9 ppm e 128,7 ppm com fases positivas correspondem aos deslocamentos químicos dos carbonos não hidrogenados enquanto os sinais em 131,7 ppm, 131,3 ppm, 129,3 ppm, 127,5 ppm, 126,1 ppm, 125,8 ppm, 125,2 ppm, 115,7 ppm, 111,8 ppm e 111,3 ppm de fases invertidas correspondem aos dos grupos de carbonos -CH-. Por fim, os sinais de fase positiva apresentados em 44,52 ppm e 40,63 ppm foram atribuídos aos deslocamentos químicos de carbonos de grupos CH<sub>2</sub> enquanto o sinal de fase negativa em 40,37 ppm corresponde aos deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos -CH<sub>3</sub> do grupo dimetilamino.

**Tabela 13** - Valores de deslocamentos químicos dos núcleos de carbonos obtidos no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do SNS-VM.

| Sinal atribuído | $\delta$ (ppm) |
|-----------------|----------------|
| <b>15</b>       | 166,3          |
| <b>16</b>       | 153,0          |
| <b>17</b>       | 150,3          |
| <b>18</b>       | 143,5          |
| <b>19</b>       | 134,5          |
| <b>5</b>        | 131,7          |
| <b>2</b>        | 131,3          |
| <b>6</b>        | 129,3          |
| <b>20</b>       | 128,9          |
| <b>21</b>       | 128,7          |
| <b>9</b>        | 127,5          |
| <b>8</b>        | 126,1          |
| <b>4</b>        | 125,8          |
| <b>7</b>        | 125,2          |
| <b>3</b>        | 115,7          |
| <b>10</b>       | 111,8          |
| <b>11</b>       | 111,3          |
| <b>12</b>       | 44,52          |
| <b>13</b>       | 40,63          |
| <b>14</b>       | 40,37          |

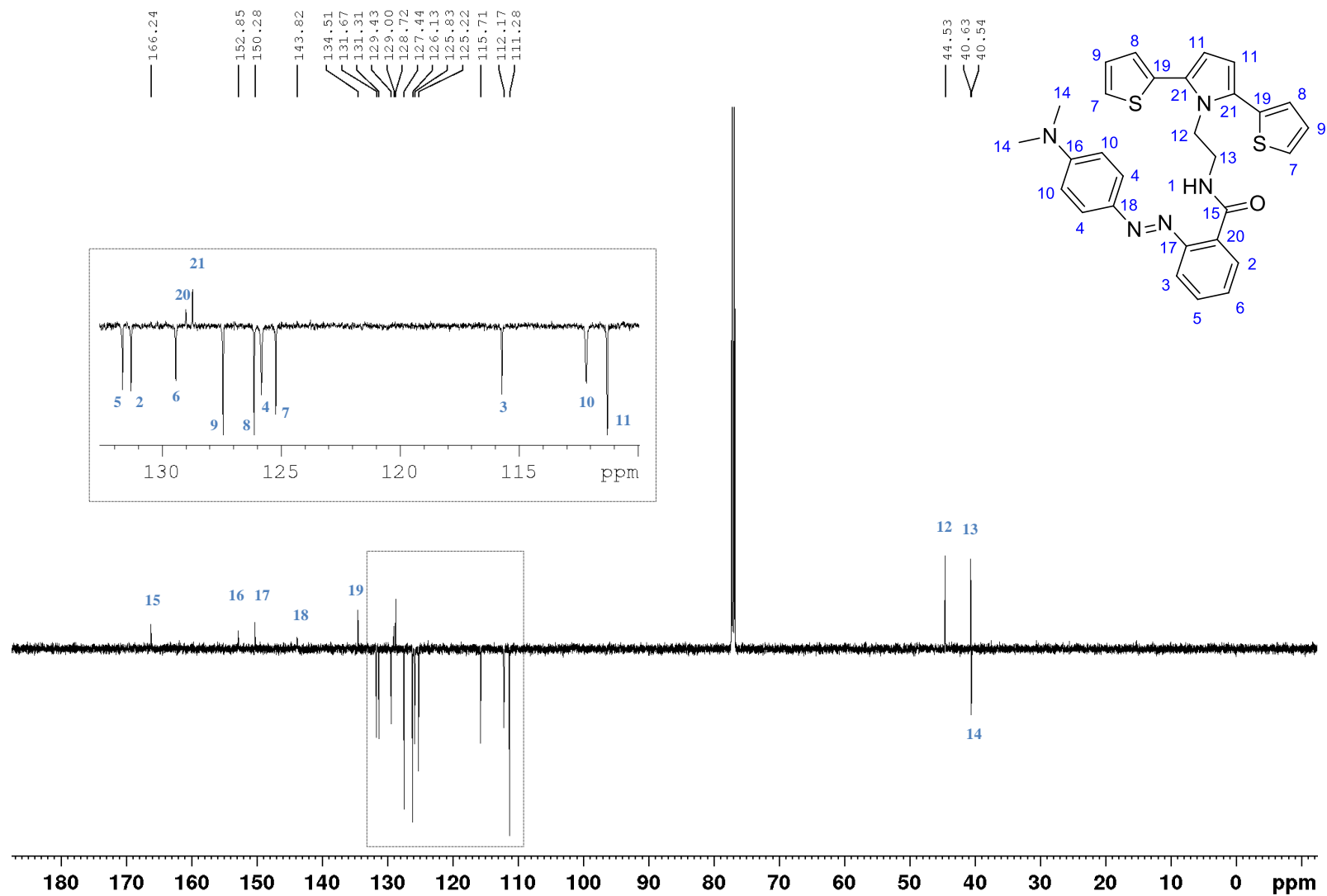
Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

**Figura 25** - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do SNS-VM



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

**Figura 26** - Espectro de RMN<sup>13</sup>C do SNS-VM



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.



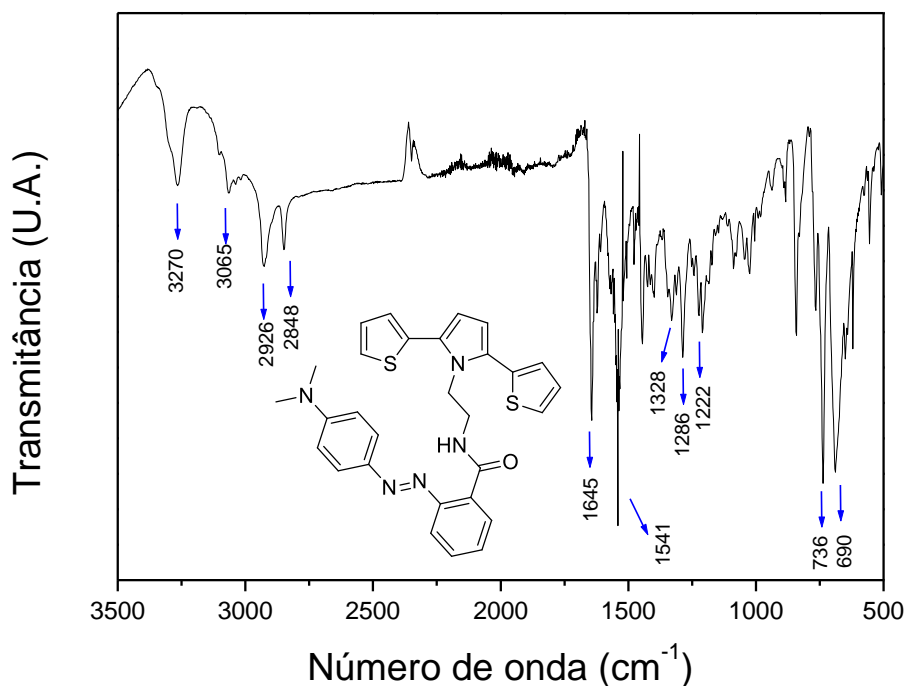
O monômero SNS-VM também foi submetido a caracterização por FTIR em que as principais bandas de absorção foram organizadas na tabela 14.

**Tabela 14** - Bandas de absorção do espectro de FTIR do monômero SNS-VM.

| Frequência (cm <sup>-1</sup> ) | Banda de absorção atribuída                                 |
|--------------------------------|---|
| 3270                           | $\nu$ N-H (Amida Secundária)                                |
| 3065                           | $\nu$ C-H sp <sup>2</sup> (Aromáticos)                      |
| 2926 e 2848                    | $\nu_s$ e $\nu_{as}$ C-H sp <sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) |
| 1645                           | $\nu$ C=O (Amida secundária)                                |
| 1541                           | $\nu$ C-N e $\delta$ N-H (Amida)                            |
| 1328                           | $\nu$ C-N (Aromáticos)                                      |
| 1286                           | $\nu$ C-N e $\delta$ N-H (Amida)                            |
| 1222                           | $\nu$ C-N (Dimetilamino)                                    |
| 736                            | $\delta$ C-H (Aromáticos)                                   |
| 690                            | $\delta$ N-H (Amida secundária)                             |

Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

**Figura 27** - Espectro de FTIR do monômero SNS-VM



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

A análise do espectro (Figura 27) mostra as bandas de absorção características dos principais grupos funcionais presentes na molécula. Dentre essas, destacam-se as bandas em  $3270\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento N-H da amida secundária,  $1645\text{ cm}^{-1}$  proveniente do estiramento C=O da amida secundária e  $690\text{ cm}^{-1}$  característica da deformação N-H da amida secundária. Essas bandas confirmam a formação do grupo amida, e conseqüentemente, a estrutura do composto.

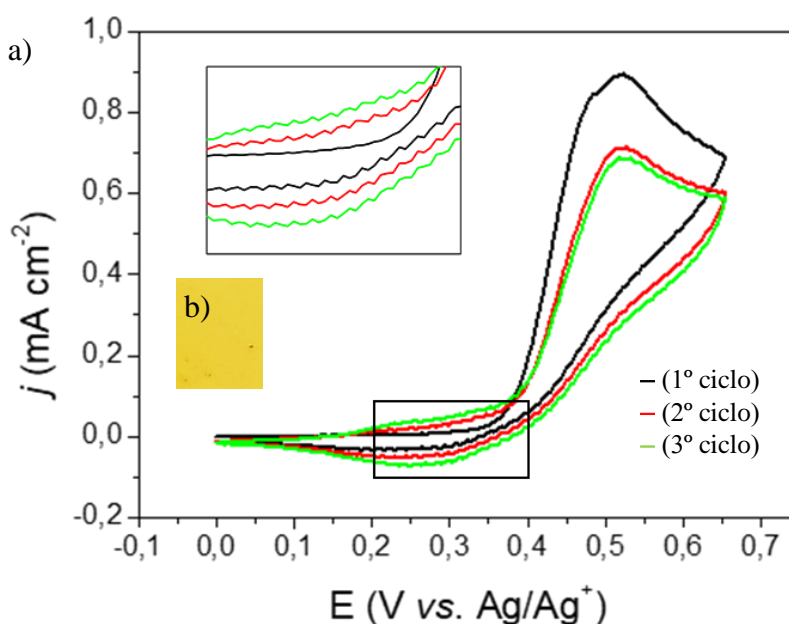
### 5.3. Polimerização eletroquímica dos filmes Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM)

#### 5.3.1. Eletrodeposição do Poli(SNS-AM)

Os experimentos de eletrodeposição do Poli(SNS-AM) pelo método potenciodinâmico foram realizados a partir de uma solução  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$   $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  como eletrólito suporte e  $0,01\text{ mol.L}^{-1}$  monômero SNS-AM ambos em  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Foi realizado um estudo que consistiu em aumentar o potencial de  $0,0\text{ V}$  a  $0,7\text{ V}$  com incremento de  $0,1\text{ V}$  até o surgimento de um pico anódico referente ao potencial de oxidação do monômero ( $0,57\text{ V vs. Ag/AgNO}_3$ ) no qual iniciasse a formação do filme polimérico na superfície do ITO (Figura 28a). Esse valor é condizente com os valores relatados na literatura para os derivados de SNS. Filmes com diferentes espessuras foram obtidos variando o número de ciclos voltamétricos, a fim de produzir filmes com diferentes cargas de deposição na faixa de  $20\text{ mC.cm}^{-2}$  a  $40\text{ mC.cm}^{-2}$ .

Os voltamogramas cíclicos registrados nos experimentos de eletrodeposição mostram o surgimento de um par redox mal definido com potencial de pico anódico ( $E_{\text{pa}}$ ) e pico catódico ( $E_{\text{pc}}$ ) numa faixa de  $0,20\text{ V}$  a  $0,40\text{ V}$  referentes ao processo de dopagem/dedopagem do polímero Poli(SNS-AM). Além disso é possível observar o aumento gradual na intensidade da corrente na região do par redox ( $0,20\text{ V}$  a  $0,40\text{ V}$ ), com os sucessivos ciclos ( $1^\circ$ ,  $2^\circ$  e  $3^\circ$ ), indicando a formação da camada de filme eletroativo na superfície do ITO (Figura 28b) (ALMEIDA et al., 2017).

**Figura 28** - a) VC do Poli(SNS-AM) sobre o ITO em solução de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$   $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ , b) Filme depositado ( $Q_{\text{dep}} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$ ) sobre ITO.



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

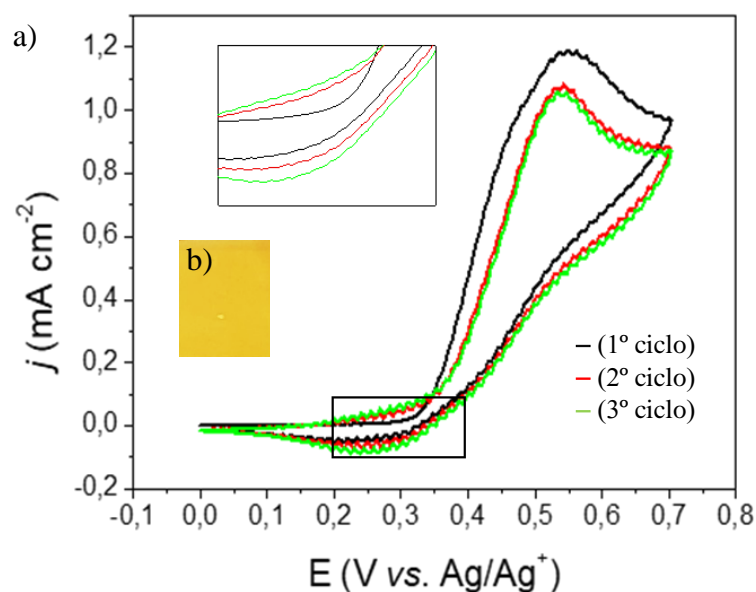
### 5.3.2. Eletrodeposição do Poli(SNS-VM)

Os experimentos de eletrodeposição do Poli(SNS-VM) pelo método potenciodinâmico também foram realizados a partir de uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$   $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  como eletrólito suporte e  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  monômero SNS-VM ambos em  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Foi realizado um estudo que consistiu em aumentar o potencial de  $0,0 \text{ V}$  a  $0,7 \text{ V}$  com incremento de  $0,1 \text{ V}$  até o surgimento de um pico anódico referente ao potencial de oxidação do monômero ( $0,54 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$ ) no qual iniciasse a formação do filme polimérico na superfície do ITO (Figura 25). Durante a eletrodeposição do filme foi observado a formação de oligômeros solúveis em torno da superfície do eletrodo de trabalho a qual foi lavada com  $\text{CH}_3\text{CN}$  a fim de remover os mesmos. Filmes com diferentes espessuras foram obtidos variando o número de ciclos voltamétricos, a fim de produzir filmes com diferentes cargas de deposição na faixa de  $20$  a  $30 \text{ mC.cm}^{-2}$ .

Os voltamogramas cíclicos registrados nos experimentos de eletrodeposição mostram o surgimento de um par redox mal definido com potenciais de pico anódico ( $E_{\text{pa}}$ ) e pico catódico ( $E_{\text{pc}}$ ) numa faixa de  $0,20 \text{ V}$  a  $0,35 \text{ V}$  referentes ao processo de dopagem/desdopagem do polímero Poli(SNS-VM). Além disso é possível observar o aumento gradual na intensidade da

corrente na região do par redox, com os sucessivos ciclos (1º, 2º e 3º), indicando a formação da camada de filme eletroativo na superfície do ITO (Figura 29) (ALMEIDA et al., 2017).

**Figura 29** - a) VC do Poli(SNS-VM) sobre o ITO em solução de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$   $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ , b) Filme depositado ( $Q_{\text{dep}} = 32 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) sobre ITO.



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

#### 5.4 Caracterização espectroeletróquímica dos filmes obtidos

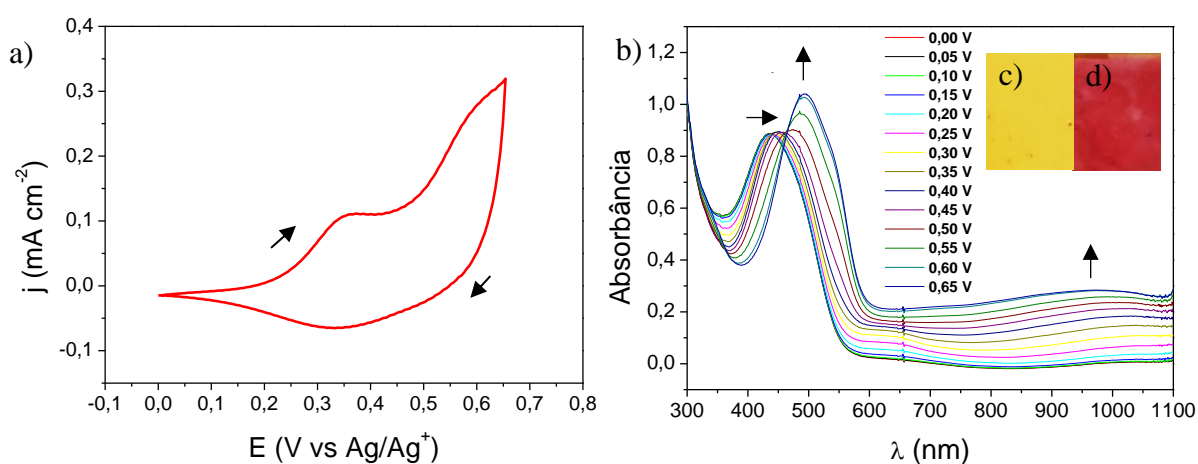
A caracterização espectroeletróquímica foi realizada a partir da combinação das técnicas espectroscópicas e eletroquímicas (espectrovoltametria cíclica) a fim de proporcionar a melhor maneira de determinar a faixa de potencial na qual se encontra o contraste máximo de cor do filme polimérico, além disso encontrar o comprimento de onda máximo de seus estados reduzidos e oxidados a fim de se obter informações importantes da estrutura eletrônica do polímero conjugado.

##### 5.4.1. Caracterização espectroeletróquímica do filme Poli(SNS-AM)

A variação dos espectros de absorção do Poli(SNS-AM) foram registrados em função do comprimento de onda durante o experimento de VC utilizando  $\text{TBABF}_4$  como eletrólito suporte e uma faixa de potencial de 0,0 V a 0,65 V (Figura 30a).

Os espectros de absorções do filme (Figura 30b) mostram, na forma reduzida, uma banda de absorção máxima em 437 nm que leva uma aparência amarela-alaranjada ao polímero. De acordo com a literatura esta absorção está relacionada com a transição interbandas  $\pi-\pi^*$  do esqueleto das unidades dietenilpirróis do polímero conjugado (CAMURLU; KARAGOREN, 2013). Quando o filme polimérico é oxidado, por meio do aumento gradual do potencial de varredura, o  $\lambda_{\text{máx}}$  referente à banda de transição  $\pi-\pi^*$  é deslocado batocromicamente para um novo  $\lambda_{\text{máx}}$  em 496 nm (cor magenta ao polímero) que aumenta de intensidade após valores de  $E > 0,50$  V e está relacionado às bandas polarônicas como relatado na literatura para os derivados de SNS. O aumento de potencial de varredura também levou ao surgimento de uma banda de absorção em 1010 nm na região do infravermelho próximo atribuída ao estado altamente condutor do polímero por meio da formação das bandas bipolarônicas.

**Figura 30** - a) Voltamograma cíclico (a) e espectro de absorção (b) do filme Poli(SNS-AM) em superfície de ITO em solução de TBABF<sub>4</sub>/ACN livre de monômero em potenciais aplicados de 0,0 V à 0,65 V, e coloração do filme nos estados c) reduzido (0,0 V) e d) oxidado (0,65 V).

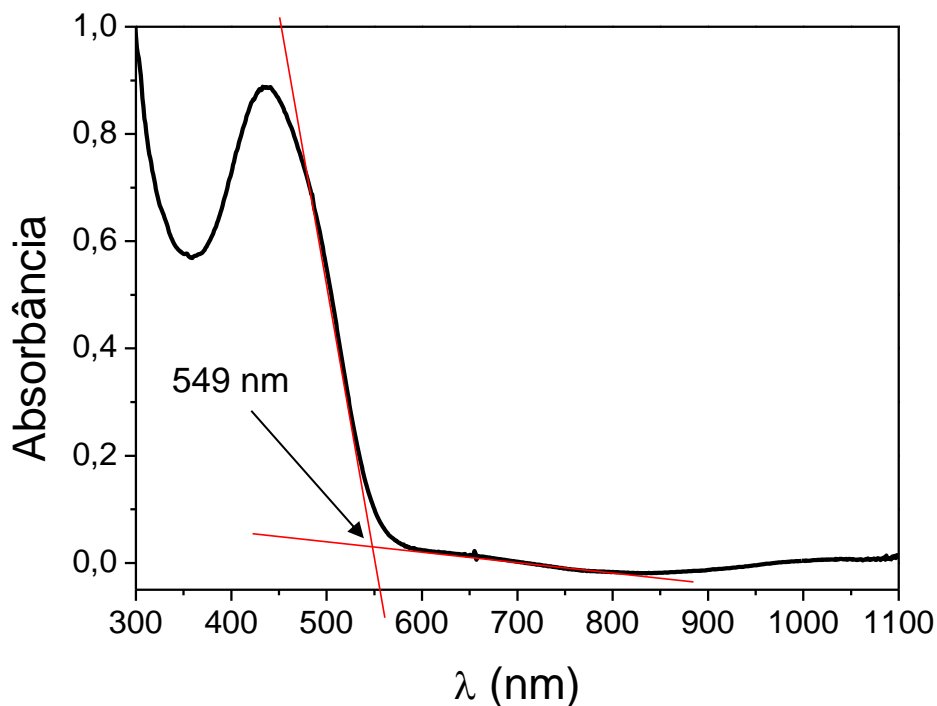


Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Outro valor importante que pôde ser determinado com o espectro de absorção foi o *gap* de energia óptico ( $E_g^{\text{op}}$ ) que foi calculado por meio da equação 1 utilizando o  $\lambda_c$ . Nesta metodologia considera-se que a luz com comprimento de onda menor que o comprimento de onda de corte ( $\lambda_c$ ) é absorvido para gerar os portadores de carga enquanto a luz com maior comprimento de onda atravessa o semiconductor. O  $\lambda_c$  está relacionado com o comprimento de onda no início da absorção do material, chamado de borda de absorção e, nesse caso, o *gap* de energia pode ser determinado no início da transição  $\pi-\pi^*$ . O  $E_g^{\text{op}}$  do Poli(SNS-AM) calculado

foi de 2,26 eV obtido por meio do valor de  $\lambda_c$  (549 nm) do gráfico de absorção no estado neutro do filme (Figura 31), da constante de Planck  $h$  ( $4,14 \times 10^{-15}$  eV.s) e da velocidade da luz  $c$  ( $3 \times 10^8$  m.s $^{-1}$ ) por meio da equação 1. O valor de  $E_g^{op} = 2,26$  eV para o Poli(SNS-AM) está dentro do intervalo de valores  $3,0 \text{ eV} > E_g^{op} > 1,5 \text{ eV}$  relatados na literatura para polímeros conjugados que apresentam distintas mudanças de coloração ao longo da região do visível quando submetidos ao processo de dopagem  $p$ .

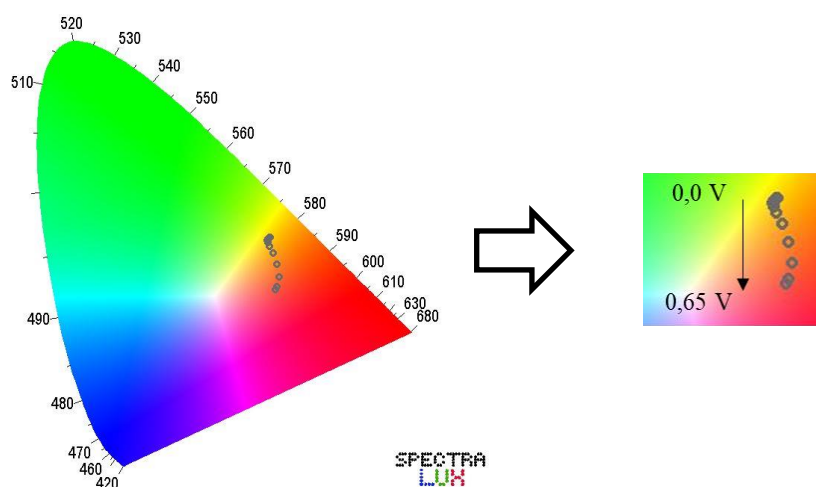
**Figura 31** -  $\lambda_c$  no espectro de absorção do filme Poli(SNS-AM) no estado reduzido para cálculo do  $E_g$ .



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Como a descrição de uma cor com certa precisão é um processo subjetivo e de difícil definição, foi utilizado um método de padronização de cor da Comissão Internacional de Iluminação (CIE) a fim de proporcionar uma melhor interpretação às mudanças nos espectros de absorção (consequentemente mudança de cor) do filme mediante variação do potencial aplicado ao sistema. As coordenadas de cor  $xy$  CIE 1931 do filme Poli(SNS-AM) foram calculadas utilizando uma planilha de cálculos do Microsoft Excel desenvolvida por Mortimer e Varley e inseridos no software apropriado (SpectraLux<sup>R</sup>). O gráfico representando a trajetória da mudança de cor amarela no seu estado reduzido (0,0 V) até a cor magenta no estado oxidado (0,65 V) do Poli(SNS-AM) mediante variação do potencial é ilustrada na figura 32.

**Figura 32** - Diagrama de cor CIE 1930 para o Poli(SNS-AM)



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

O caminho de mudança de coloração do filme Poli(SNS-AM) observado no gráfico do Spectra Lux pode ser explicado pela mudança estrutural da cadeia polimérica por meio de relaxamento estrutural quando submetidos ao aumento gradual do potencial de varredura. Esse relaxamento acompanhado ao surgimento de estruturas catiônicas e dicatônicas na cadeia do polímero leva à formação de novos níveis energéticos no meio do *bandgap* os quais permitem novas transições com baixos valores de energia. Como na equação de Planck (eq 1) a energia de transição ( $E_g^{op}$ ) está relacionada inversamente com o  $\lambda$ , então, o abaixamento da energia de transição leva ao surgimento de  $\lambda$  com valores maiores que 437 nm como mostrado na figura 30 (496 nm e 1010 nm).

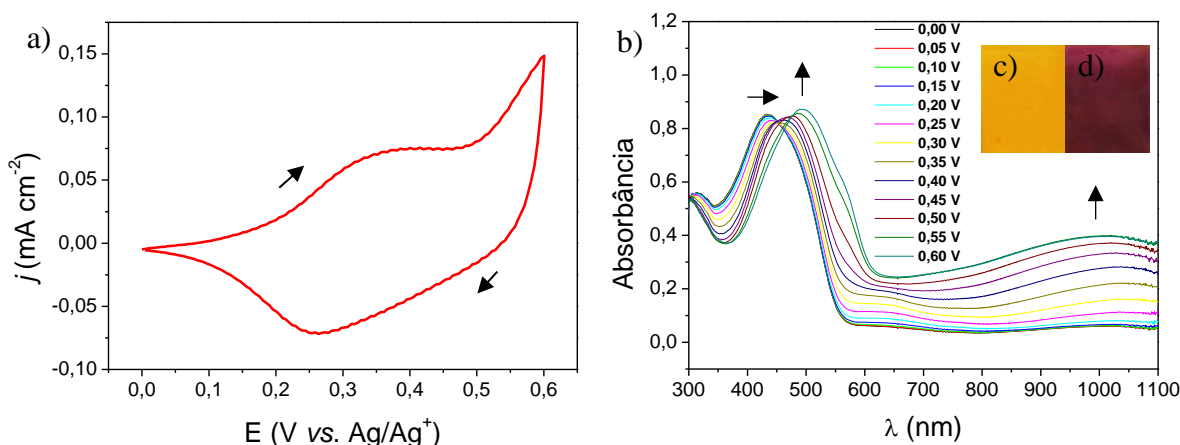
#### 5.4.2. Caracterização espectroeletróquímica do filme Poli(SNS-VM)

A variação dos espectros de absorção do Poli(SNS-VM) foram registrados em função do comprimento de onda durante o experimento de VC utilizando TBABF<sub>4</sub> como eletrólito suporte e uma faixa de potencial de 0,0 V a 0,60 V.

Os espectros de absorções do filme (Figura 33) mostram, na forma reduzida, uma banda de absorção máxima em 438 nm que de acordo com a literatura está relacionada com a transição interbandas  $\pi-\pi^*$  do esqueleto das unidades dietenilpirroles do polímero conjugado (CAMURLU; KARAGOREN, 2013). Quando o filme polimérico é oxidado, por meio do

aumento gradual do potencial de varredura, o  $\lambda_{\text{máx}}$  referente à banda de transição  $\pi-\pi^*$  é deslocado batocromicamente para um novo  $\lambda_{\text{máx}}$  em 500 nm (cor magenta ao polímero) que aumenta de intensidade após valores de  $E > 0,50$  V e está relacionado às bandas polarônicas como relatado na literatura para os derivados de SNS. O aumento de potencial de varredura também levou ao surgimento de uma banda de absorção em 1016 nm na região do infravermelho próximo atribuída ao estado altamente condutor do polímero por meio da formação das bandas bipolarônicas.

**Figura 33** - a) Voltamograma cíclico (a) e espectro de absorção (b) do filme Poli(SNS-VM) em superfície de ITO em solução de TBABF<sub>4</sub>/ACN livre de monômero em potenciais aplicados de 0,0 V a 0,6 V, e coloração do filme nos estados c) reduzido (0,0 V) e d) oxidado (0,60 V).

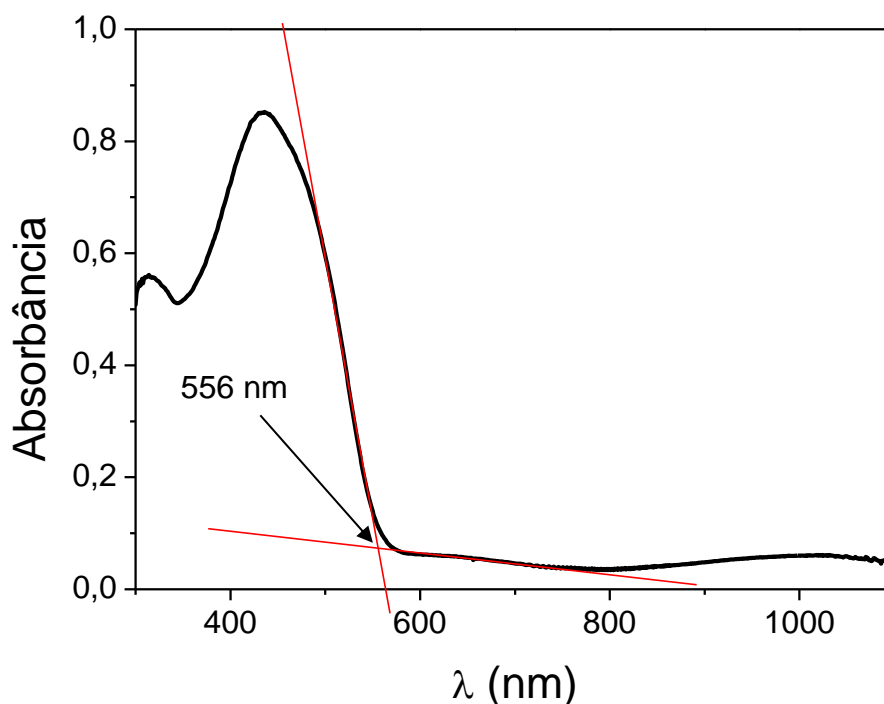


Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

O  $E_g$  do Poli(SNS-VM) calculado foi de 2,23 eV obtido a partir dos valores do comprimento de onda de corte (556 nm) do gráfico de absorção (Figura 34), da constante de Planck  $h$  ( $4,14 \times 10^{-15}$  eV.s) e da velocidade da luz  $c$  ( $3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>) por meio da equação 1. O valor de  $E_g^{\text{op}} = 2,23$  eV para o Poli(SNS-VM) está dentro do intervalo de valores  $3,0 \text{ eV} > E_g^{\text{op}} > 1,5 \text{ eV}$  relatados na literatura para polímeros conjugados que apresentam distintas mudanças de coloração ao longo da região do visível quando submetidos ao processo de dopagem  $p$ .



**Figura 34** -  $\lambda_c$  no espectro de absorção do filme Poli(SNS-VM) no estado reduzido para cálculo do  $E_g$ .



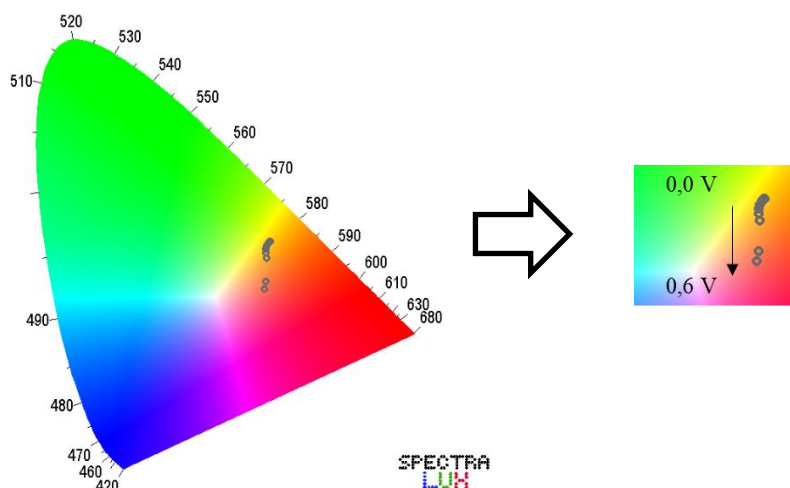
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Para o filme Poli(SNS-VM) também foi utilizado o método de padronização de cor da Comissão Internacional de Iluminação (CIE) a fim de proporcionar uma melhor interpretação às mudanças nos espectros de absorção (conseqüentemente mudança de cor) do filme mediante variação do potencial aplicado ao sistema. As coordenadas de cor  $xy$  CIE 1931 do filme Poli(SNS-VM) foram calculadas utilizando uma planilha de cálculos do Microsoft Excel desenvolvida por Mortimer e Varley e inseridos no software apropriado (SpectraLux<sup>R</sup>). O gráfico representando a trajetória da mudança de cor amarela no seu estado reduzido (0,0 V) até a cor magenta no estado oxidado (0,60 V) do Poli(SNS-VM) mediante variação do potencial é ilustrada na figura 35.

O caminho de mudança de coloração do filme Poli(SNS-VM) observado no gráfico do Spectra Lux pode ser explicado pela mudança estrutural da cadeia polimérica por meio de relaxamento estrutural quando submetidos ao aumento gradual do potencial de varredura. Esse relaxamento acompanhado ao surgimento de estruturas catiônicas e dicatônicas na cadeia do polímero leva à formação de novos níveis energéticos no meio do *bandgap* os quais permitem novas transições com baixos valores de energia. Como na equação de Planck (eq 1) a energia de transição ( $E_g^{op}$ ) está relacionada inversamente com o  $\lambda$ , então, o abaixamento da energia de

transição leva ao surgimento de  $\lambda$  com valores maiores que 438 nm como mostrado na figura 33 (500 nm e 1016 nm).

**Figura 35** - Diagrama de cor CIE 1930 para o Poli(SNS-VM)



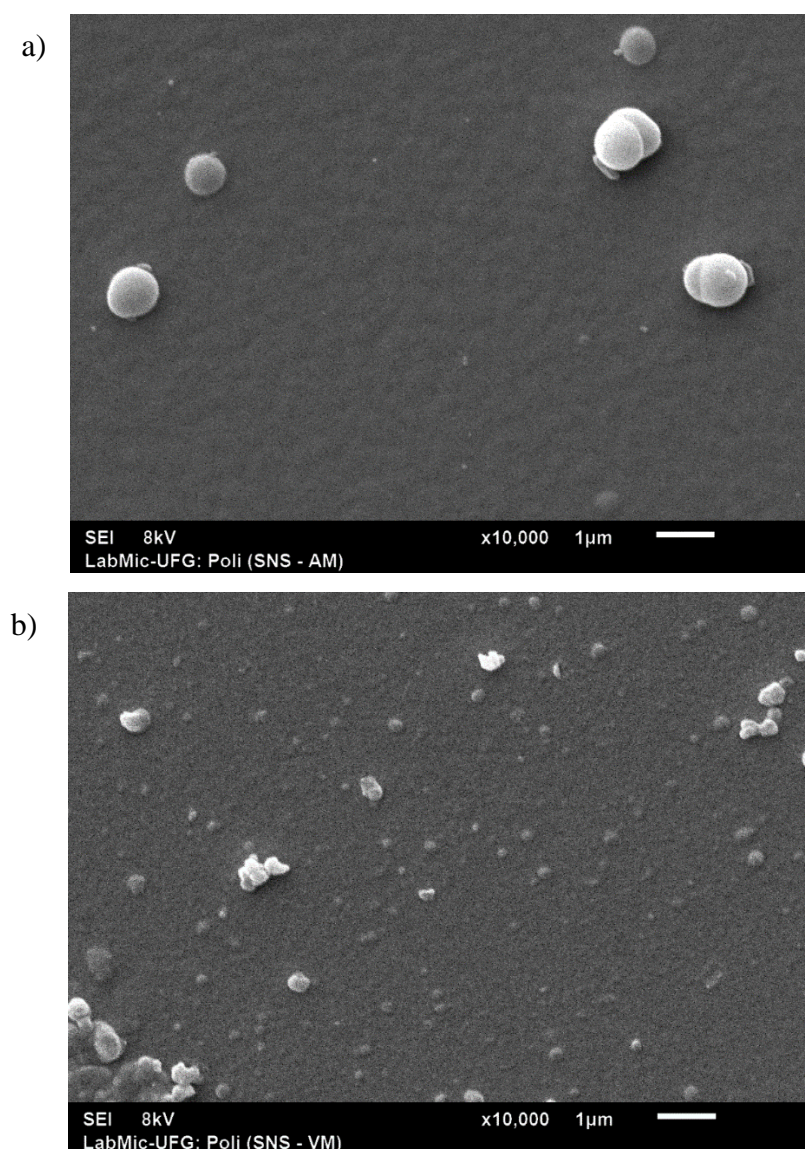
Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

### 5.5. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um filme eletrocromico deve apresentar homogeneidade tanto macroscopicamente quanto em dimensões microscópicas. Para avaliar a superfície desses filmes uma das técnicas que pode ser utilizada é a de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que produz imagens de alta resolução. As imagens obtidas têm uma aparência bidimensional características e são úteis para avaliar a estrutura superficial dos filmes.

Com intuito de conhecer a superfície morfológica dos filmes de Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM) os mesmos foram eletrodepositados pelo método potenciodinâmico em condições já citadas anteriormente. Por meio das imagens de MEV ampliadas 10000x (Figura 36) nota-se que o Poli(SNS-AM) possui um superfície homogênea de glóbulos, enquanto o Poli(SNS-VM) possui uma superfície com algumas regiões de aglomerados de glóbulos. As esferas maiores contidas na superfície do Poli(SNS-AM) foram atribuídas aos vestígios do eletrólito suporte.

**Figura 36** - Micrografias MEV dos filmes de a) Poli(SNS-AM) e b) Poli(SNS-VM).



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

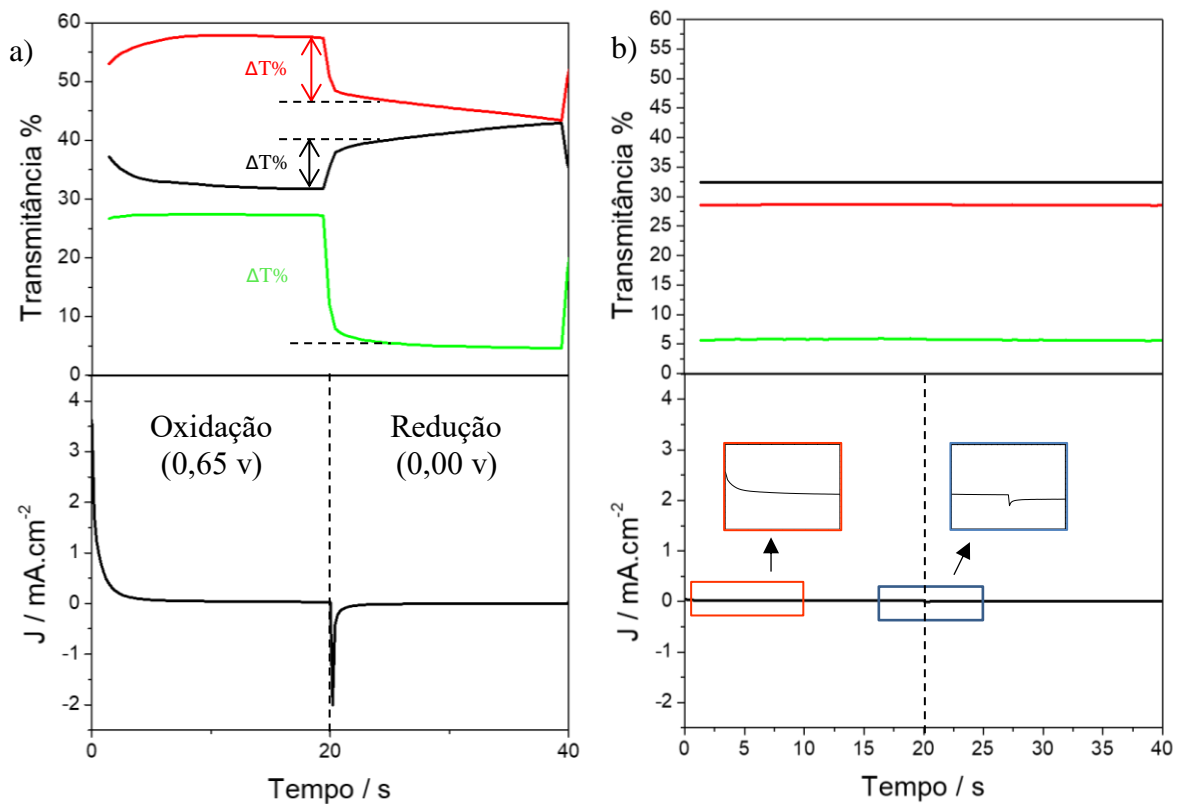
## 5.6. Propriedades eletrocromicas dos filmes obtidos

A importância do estudo das propriedades eletrocromicas dos filmes de Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM) se deve ao grande interesse em sua possível aplicação na construção de novos dispositivos eletrocromicos. Para isso, o material de interesse precisa apresentar como principal propriedade estabilidade quando submetido a vários ciclos redox e a mudança de cor reversível. Diante disto, os filmes obtidos pelo método potenciodinâmico foram estudados por meio dos experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial a fim de obter os parâmetros eletrocromicos de cada filme e avaliar sua estabilidade mediante o número de ciclos redox aplicados.

### 5.6.1. Propriedades electrocrômicas do Poli(SNS-AM)

Os estudos por espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial foram realizados aplicando saltos de potencial com  $E_1 = 0,65 \text{ V}$  e  $E_2 = 0,00 \text{ V}$  com duração de 20 s. Os valores utilizados em  $E_1$ ,  $E_2$  e  $\lambda$  foram estimados a partir de estudos realizados previamente por espectrovoltametria cíclica (Figura 30) para avaliar a faixa de potencial em que ocorrem as variações cromáticas e os comprimentos de onda em que ocorrem as maiores variações nos valores de absorção do filme. Os valores máximos de absorção nos estados reduzido e oxidado foram registrados simultaneamente aos de salto de potencial. Os comportamentos eletroquímico e óptico obtidos nos experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial estão representados na figura 37.

**Figura 37** - Variação de transmitância em  $\lambda = 437 \text{ nm}$  (—),  $496 \text{ nm}$  (—) e  $1010 \text{ nm}$  (—), e cronamperometrias com  $E_1 = 0,65 \text{ V}$  e  $E_2 = 0,00 \text{ V}$  para o filme de Poli(SNS-AM) no a) 1º ciclo e b) 100º ciclo.



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

A Figura 37 (a e b) representa os gráficos de transmitância e de cronoamperograma no 1º e 100º ciclo do filme quando submetido a saltos de potências constantes de 0,65 V (oxidação) e 0,00 V (redução) com duração de 20 segundos cada. No gráfico de transmitância do 1º ciclo é possível observar uma variação do comportamento transmissível quando o potencial salta de 0,65 V para 0,00 V, enquanto no 100º ciclo essa variação se tornou pouco significativa. Os cronoamperogramas mostram o comportamento da corrente elétrica necessária para oxidação (0 s a 20 s) e redução (20 s a 40 s) do Poli(SNS-AM) no 1º ciclo e no 100º que apresentou perda significativa no valor dessas correntes.

### Contraste Cromático

A partir dos gráficos de transmitância (Figura 37) foi obtido o valor de  $\Delta T\%$  calculado pela diferença de transmitância entre o estado oxidado e reduzido do filme Poli(SNS-AM) para o 1º e 100º ciclo em cada comprimento de onda determinado,  $\lambda = 437$  nm, 496 nm e 1010 nm. A tabela 15 mostra os valores de  $\Delta T\%$  para os três comprimentos de onda máximo no 1º e 100º ciclo de oxidação/redução do Poli(SNS-AM).

**Tabela 15** - Contraste cromático nos comprimentos de onda 437 nm, 496 nm e 1010 nm do filme Poli(SNS-AM) no primeiro e centésimo ciclo.

|                     | $\lambda$ | $\Delta T\%_{1^\circ}$ | $\Delta T\%_{100^\circ}$ |
|---------------------|-----------|------------------------|--------------------------|
| <b>Poli(SNS-AM)</b> | 437       | 11                     | 0,11                     |
|                     | 496       | 14                     | 0,30                     |
|                     | 1010      | 23                     | 0,77                     |

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

O filme Poli(SNS-AM) atingiu apenas cerca de 100 ciclos de carga e descarga apresentando uma diminuição brusca do contraste cromático nos três comprimentos de ondas analisados ( $\Delta T\% < 5\%$ ). Com isso, torna-se necessário a otimização de uma melhor faixa de potencial para evitar a sobreoxidação do filme a qual acaba influenciando na estabilidade do polímero.

Basicamente dois fatores podem estar influenciando a perda de estabilidade observada nos filmes de Poli(SNS-AM). O primeiro fator está relacionado com os processos de dilatação/contração, na estrutura molecular do polímero, que é conhecido como o rearranjo da

conformação das cadeias durante a polarização anódica favorecido pela repulsão eletrônica entre as cargas positivas presentes nas porções vizinhas da cadeia permitindo a abertura de canais para penetração dos contra-íons. Uma mudança conformacional reversa (contração) com expulsão dos contra-íons e fechamento dos canais ocorre com a polarização catódica (OTERO; GRANDE; RODRÍGUEZ, 1995; OTERO; MÁRQUEZ; SUÁREZ, 2004). O segundo fator que pode ter influência na estabilidade é fenômeno de sobreoxidação que é definido como a degradação oxidativa eletroquímica e irreversível do filme sob aplicação de um potencial anódico limite. Otero e colaboradores (2004) relataram que degradação do polipirrol pela sua sobreoxidação está relacionada com a formação de ilhas rígidas, de algumas regiões do polímero, que causam a resistência estrutural para a difusão dos contra-íons. Essa resistência pode ser induzida tanto por ataques nucleofílicos em alguns cátions radicais nas cadeias oxidadas como também pela recombinação de dois cátions radicais de cadeias oxidadas vizinhas e causada pela formação de carbonos  $sp^3$  que interrompem e diminuem a conjugação dos elétrons  $\pi$  (LEWIS, 1998; OTERO; MÁRQUEZ; SUÁREZ, 2004). Esses dois fatores ocorrendo repetidamente em vários ciclos de oxidação/redução confere ao polímero o aumento da sua degradação e perda da sua morfologia inicial causando assim, a perda das propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas.

#### Eficiência coulômbica

As cargas de oxidação e redução do filme Poli(SNS-AM) foram calculados a partir da integração (área sobre a curva) do gráfico de corrente versus tempo ( $i$  vs.  $t$ ) obtido no experimento de cronoamperometria de duplo salto e estão representadas na tabela 16. A EC do filme Poli(SNS-AM) foi obtida a partir da razão entre as cargas de  $Q_{red}/Q_{oxi}$  para o 1º ciclo ( %) e 100º ciclo ( %).

Para processos totalmente reversíveis, os valores de EC devem ser próximos de 100% pois as cargas de oxidação e de redução devem ser praticamente iguais, porém, com os resultados obtidos é possível observar que a eficiência coulômbica do filme foi bastante baixa mesmo após os sucessivos ciclos. Fenômeno que pode estar relacionado com o processo de sobreoxidação do filme quando submetido ao potencial de 0,65 V causando a resistência estrutural para difusão dos contra-íons e, conseqüentemente, a considerável diminuição da carga de redução comparado a carga necessária para oxidação. Daí torna-se necessário um estudo da melhor faixa de potencial a ser utilizada para evitar a sobreoxidação do filme.

**Tabela 16** - Cargas anódica e catódica e suas eficiências colômbicas nos ciclos 1, 51 e 100 para o filme Poli(SNS-AM) com  $30 \text{ mC cm}^{-2}$ . Um ciclo corresponde a um salto de potencial.

| Poli(SNS-AM) |                                      |                                      |       |
|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| Ciclos       | $Q_{\text{oxi}} / \text{mC cm}^{-2}$ | $Q_{\text{red}} / \text{mC cm}^{-2}$ | EC %  |
| 1            | 2,77                                 | 0,72                                 | 25,99 |
| 51           | 0,60                                 | 0,10                                 | 17,02 |
| 100          | 0,27                                 | 0,057                                | 21,11 |

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Além disso, de acordo com a tabela 16 é possível observar que as cargas de oxidação são maiores do que as cargas de redução. Fenômeno que pode ser explicado pela diferença na cinética do processo de inserção/saída de íons do dopante no qual nem todos os ânions dopantes que entram em sua estrutura estão saindo durante a redução.

#### Eficiência eletrocromica

A eficiência eletrocromica ( $\eta$ ) foi calculada a partir da equação 2 (pág 34), com os dados obtidos nos experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial para o filme Poli(SNS-AM) com carga de deposição de  $30 \text{ mC.cm}^{-2}$ , utilizando  $\Delta\text{Ab}$  (na oxidação)/ $Q_{\text{oxi}}$  para chegar a  $\eta_{\text{oxi}}$  e  $\Delta\text{Ab}$  (na redução)/ $Q_{\text{red}}$  para determinar  $\eta_{\text{red}}$ . A tabela 17 mostra as eficiências eletrocromicas nos máximos de absorção (437 nm, 496 nm e 1010 nm) da forma reduzida ( $\eta_{\text{red}}$ ) e da forma oxidada ( $\eta_{\text{oxi}}$ ).

**Tabela 17** - Eficiência eletrocromica do filme Poli(SNS-AM) com  $Q_{\text{dep}} = 30 \text{ mC.cm}^{-2}$ .

|              | $\lambda / \text{nm}$ | $\eta_{\text{oxi}} / \text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$ | $\eta_{\text{red}} / \text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$ |
|--------------|-----------------------|--|--|
| Poli(SNS-AM) | 437                   | 40,43  | 155,55   |
|              | 496                   | 50,68  | 195,00   |
|              | 1010                  | 81,33  | 312,91   |

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

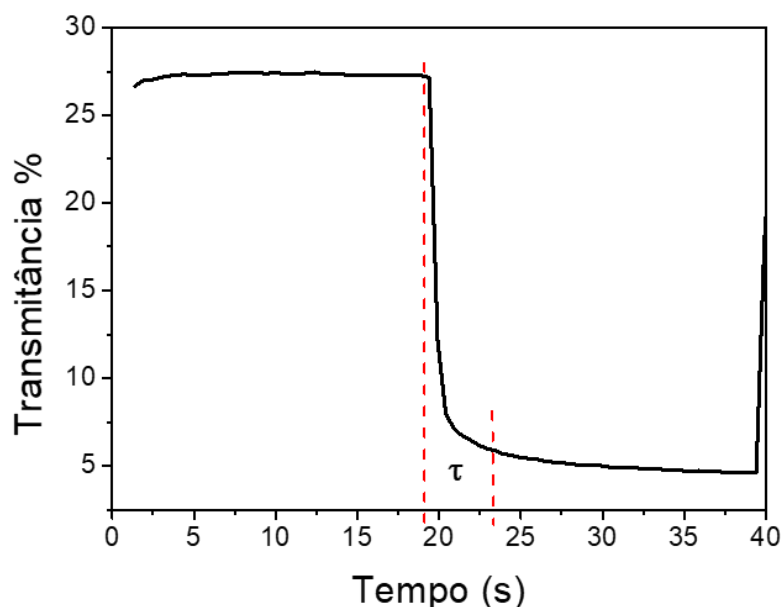
De acordo com a tabela 17 é possível observar que os valores de  $\eta_{\text{red}}$  são maiores do que os de  $\eta_{\text{oxi}}$ , comportamento que está relacionado com a considerável diminuição nos valores das cargas de redução quando comparados aos valores das cargas de oxidação, ambos demonstrados

na tabela 16. Os valores de  $\eta$  calculados para o Poli(SNS-AM) estão de acordo com os valores relatados na literatura (Tabela 1) para derivados de SNS indicando que o Poli(SNS-AM) é um material que se mostra promissor pra aplicação em dispositivos eletrocromicos no que se refere a consumo de energia, visto que é necessário uma pequena quantidade de carga injetada por área para que ocorra a mudança de coloração (CHANG et al., 2014).

#### Tempo de resposta ( $\tau$ )

Uma outra propriedade importante a ser estudada nos filmes poliméricos eletrocromicos a fim de possível aplicação em camada ativa em dispositivos eletrocromicos é o tempo de resposta ( $\tau$ ) que é definido como o tempo necessário para o material mudar de coloração após um estímulo elétrico. O tempo de resposta do filme Poli(SNS-AM) em cada um dos comprimentos de onda estudado foi estimado a partir do gráfico de transmitância vs. tempo o qual foi obtido no experimento de espectrocronoamperometria. A figura 38 representa como foi estimado o tempo de resposta para cada caso.

**Figura 38** - Gráfico representando o tempo de resposta estimado.



Fonte, autor do trabalho, 2019.

Com os valores de tempo de resposta do filme Poli(SNS-AM) mostrados na tabela 18 é possível observar que o tempo para a oxidação ( $\tau_{ox}$ ) do filme é maior do que o tempo necessário para a redução ( $\tau_{red}$ ). Tal comportamento indica que a cinética de inserção do ânion é mais lenta



que a de saída e pode ser atribuído a mudanças conformacionais no polímero para que ocorra a entrada do ânion (GARCIA-BELMONTE et al., 2001; LISOWSKA-OLEKSIK; KAZUBOWSKA; KUPNIEWSKA, 2001).

**Tabela 18** - Tempo de resposta electrocrômica do filme Poli(SNS-AM).

|              | $\lambda$ / nm | $\tau_{\text{oxi}}$ / s | $\tau_{\text{red}}$ / s |
|--------------|----------------|-------------------------|-------------------------|
| Poli(SNS-AM) | 437            | 3,5                     | 3,0                     |
|              | 496            | 3,0                     | 2,5                     |
|              | 1010           | 3,5                     | 2,0                     |

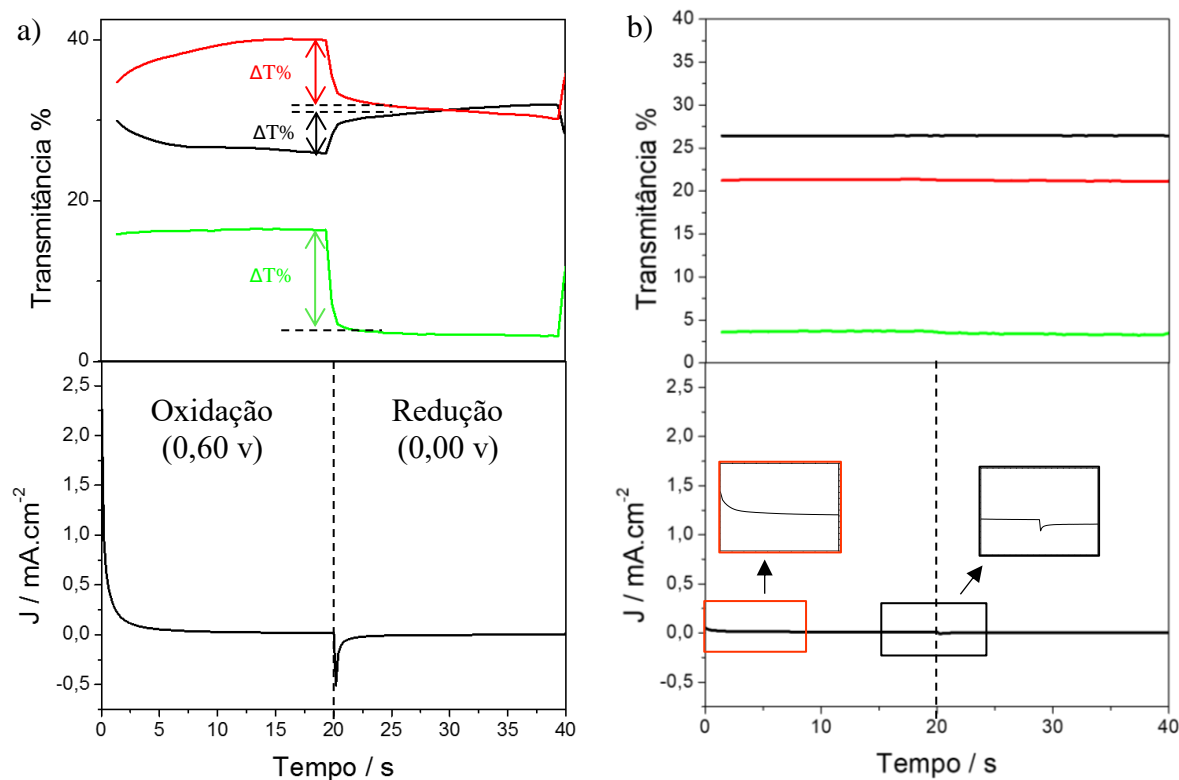
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

### 5.6.2. Propriedades electrocrômicas do Poli(SNS-VM)

Os estudos por espectroamperometria de duplo salto de potencial foram realizados aplicando saltos de potencial com  $E_1 = 0,0\text{V}$  e  $E_2 = 0,60\text{ V}$  com duração de 20 s. Os valores utilizados em  $E_1$ ,  $E_2$  e  $\lambda$  foram estimados a partir de estudos realizados previamente por voltametria cíclica para avaliar a faixa de potencial em que ocorrem as variações cromáticas e os comprimentos de ondas em que ocorrem as maiores variações nos valores de absorção do filme. Os valores máximos de absorção nos estados reduzido e oxidado foram registrados simultaneamente aos de salto de potencial. O comportamento electroquímico e óptico obtidos nos experimentos de espectroamperometria de duplo salto de potencial estão representados na figura 39.

A Figura 39 (a e b) representa os gráficos de transmitância e de cronoamperograma no 1º e 100º ciclo do filme quando submetido a saltos de potenciais constantes de 0,60 V (oxidação) e 0,00 V (redução) com duração de 20 segundos cada. No gráfico de transmitância do 1º ciclo é possível observar uma variação do comportamento transmissível quando o potencial salta de 0,60 V para 0,00 V, enquanto no 100º ciclo essa variação se tornou pouco significativa. Os cronoamperogramas mostram o comportamento da corrente elétrica necessária para oxidação (0 s a 20 s) e redução (20 s a 40 s) do Poli(SNS-VM) no 1º ciclo e no 100º que apresentou perda significativa no valor dessas correntes.

**Figura 39** - Variação de transmitância em  $\lambda = 438$  nm (—), 500 nm (—) e 1016 nm (—), e cronamperometrias com  $E_1 = 0,00$  V e  $E_2 = 0,60$  V para o filme de Poli(SNS-VM) no a) 1º ciclo e b) 100º ciclo.



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

### Contraste cromático

A partir dos gráficos de transmitância (Figura 39) foi obtido o valor de  $\Delta T\%$  calculado pela diferença de transmitância entre o estado oxidado e reduzido do filme Poli(SNS-VM) para o 1º e 100º ciclo em cada comprimento de onda determinado,  $\lambda = 438$  nm, 500 nm e 1016 nm. A tabela 19 mostra os valores de  $\Delta T\%$  para os três comprimentos de onda máximo no 1º e 100º ciclo de oxidação/redução do Poli(SNS-VM).

O filme Poli(SNS-VM) também atingiu apenas cerca de 100 ciclos de carga e descarga apresentando uma diminuição brusca do contraste cromático nos três comprimentos de ondas para os saltos de potenciais utilizados ( $\Delta T\% < 5\%$ ). A grande perda de estabilidade apresentada na tabela 19 também pode estar diretamente ligada ao processo de sobreoxidação mencionado anteriormente para os resultados do Poli(SNS-AM). Com isso, torna-se necessário a otimização

de uma melhor faixa de potencial para evitar a sobreoxidação do filme a qual acaba influenciando na estabilidade do polímero.

**Tabela 19** - Contraste cromático nos comprimentos de onda 438 nm, 500 nm e 1016 nm do filme Poli(SNS-VM).

|                     | $\lambda$ | $\Delta T\%_{1^\circ}$ | $\Delta T\%_{100^\circ}$ |
|---------------------|-----------|------------------------|--------------------------|
| <b>Poli(SNS-VM)</b> | 438       | 7                      | 0,16                     |
|                     | 500       | 10                     | 0,20                     |
|                     | 1016      | 13                     | 0,45                     |

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

#### Eficiência coulômbica

As cargas de oxidação e redução do filme Poli(SNS-VM) foram calculadas a partir da integração (área sobre a curva) do gráfico de corrente versus tempo ( $i$  vs.  $t$ ) obtido no experimento de cronoamperometria de duplo salto e estão representados na tabela 20. A eficiência coulômbica (EC) do filme Poli(SNS-VM) foi obtida a partir da razão entre as cargas de  $Q_{red}/Q_{oxi}$  (%) para o 1º ciclo e 100º ciclo.

**Tabela 20** - Cargas anódica e catódica em função do número de ciclos para o filme Poli(SNS-VM) com  $32 \text{ mC cm}^{-2}$ . Um ciclo corresponde a um salto de potencial.

| Poli(SNS-VM) |                               |                               |       |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|
| Ciclos       | $Q_{oxi} / \text{mC cm}^{-2}$ | $Q_{red} / \text{mC cm}^{-2}$ | EC %  |
| 1            | 1,65                          | 0,29                          | 17,57 |
| 51           | 0,52                          | 0,10                          | 19,23 |
| 100          | 0,34                          | 0,05                          | 16,76 |

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Para processos totalmente reversíveis, os valores de EC devem ser próximos de 100% pois as cargas de oxidação e de redução devem ser praticamente iguais, porém, com os resultados obtidos é possível observar que a eficiência coulômbica do filme também foi bastante baixa mesmo após os sucessivos ciclos. Fenômeno que pode estar relacionado com o processo de sobreoxidação que foi comentado anteriormente para o filme Poli(SNS-AM). Daí torna-se

necessário um estudo da melhor faixa de potencial a ser utilizada para evitar a sobreoxidação do filme.

De acordo com a tabela 20 é possível observar que as cargas de oxidação são maiores do que as cargas de redução. Fenômeno que pode ser explicado pela diferença na cinética do processo de inserção/deinserção de íons do dopante, ou seja, nem todos os ânions dopantes que entram em sua estrutura estão saindo durante a redução.

#### Eficiência eletrocromica

A eficiência eletrocromica ( $\eta$ ) foi calculada a partir da equação 2 (pág. 34), com os dados obtidos nos experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial para o filme Poli(SNS-VM) com carga de deposição de  $32 \text{ mC.cm}^{-2}$ , utilizando  $\Delta Ab$  (na oxidação)/ $Q_{\text{oxi}}$  para chegar a  $\eta_{\text{oxi}}$  e  $\Delta Ab$  (na redução)/ $Q_{\text{red}}$  para determinar  $\eta_{\text{red}}$ . A tabela 21 mostra as eficiências eletrocromicas nos máximos de absorção (438 nm, 500 nm e 1016 nm) da forma reduzida ( $\eta_{\text{red}}$ ) e da forma oxidada ( $\eta_{\text{oxi}}$ ).

**Tabela 21** - Eficiência eletrocromica do filme Poli(SNS-VM) com  $Q_{\text{dep}} = 32 \text{ mC.cm}^{-2}$ .

|              | $\lambda / \text{nm}$ | $\eta_{\text{oxi}} / \text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$ | $\eta_{\text{red}} / \text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$ |
|--------------|-----------------------|--|--|
| Poli(SNS-VM) | 438                   | 39,39  | 224,13   |
|              | 500                   | 61,33  | 348,96   |
|              | 1016                  | 79,87  | 454,48   |

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

De acordo com a tabela 21 é possível observar que os valores de  $\eta_{\text{red}}$  são maiores do que os de  $\eta_{\text{oxi}}$ , comportamento que está relacionado com a considerável diminuição nos valores das cargas de redução quando comparados aos valores das cargas de oxidação, ambos demonstrados na tabela 20. Os valores de  $\eta$  calculados estão de acordo com a faixa de valores relatados na literatura para derivados de SNS indicando que o Poli(SNS-VM) também é um material promissor pra aplicação em dispositivos eletrocromicos no que se refere a consumo de energia, visto que é necessário uma pequena quantidade de carga injetada por área para que ocorra a mudança de coloração (CHANG et al., 2014).

### Tempo de resposta ( $\tau$ )

Uma outra propriedade importante a ser estudada nos filmes poliméricos eletrocromicos a fim de possível aplicação em camada ativa em dispositivos eletrocromicos é o tempo de resposta ( $\tau$ ) que é definido como o tempo necessário para o material mudar de coloração após um estímulo elétrico. O tempo de resposta do filme Poli(SNS-VM) em cada um dos comprimentos de onda estudado foi estimado a partir do gráfico de transmitância vs. tempo o qual foi obtido no experimento de espectrocronoamperometria.

Com os valores de tempo de resposta do filme Poli(SNS-VM) mostrados na tabela 22 é possível observar que o tempo para a oxidação ( $\tau_{ox}$ ) do filme é maior do que o tempo para a redução ( $\tau_{red}$ ). Tal comportamento indica que a cinética de inserção do ânion é mais lenta que a de desinserção e pode ser atribuído a mudanças conformacionais no polímero para que ocorra a entrada do ânion (GARCIA-BELMONTE et al., 2001; LISOWSKA-OLEKSIK; KAZUBOWSKA; KUPNIEWSKA, 2001).

**Tabela 22** - Tempo de resposta eletrocromica do filme Poli(SNS-VM).

|              | $\lambda$ / nm | $\tau_{oxi}$ / s | $\tau_{red}$ / s |
|--------------|----------------|------------------|------------------|
| Poli(SNS-VM) | 438            | 3,5              | 3                |
|              | 500            | 3                | 2,5              |
|              | 1016           | 2,5              | 2                |

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

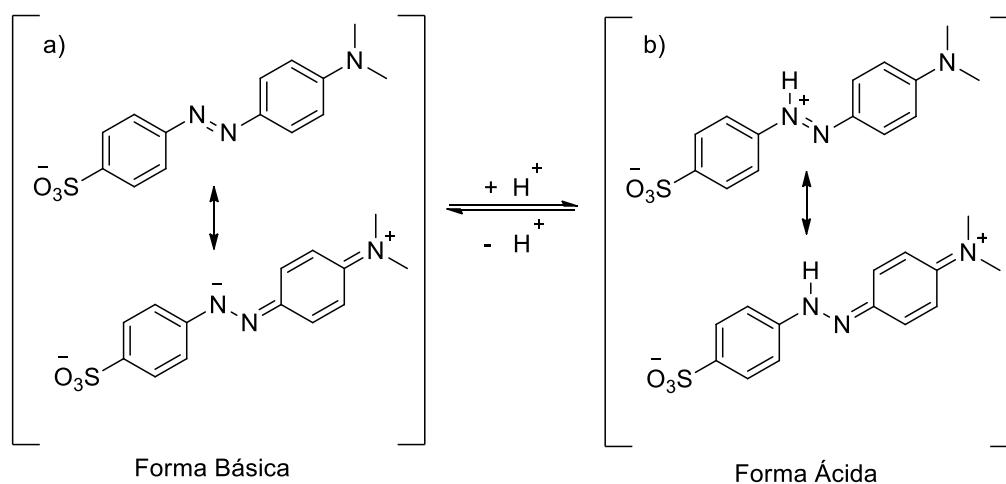
### 5.7. Influência do pH na coloração dos filmes

A eletrodeposição dos filmes derivados de Poli(SNS) ligados ao corantes azos preserva as propriedades ácido-base inerentes a esses corantes. Com isso, os polímeros obtidos podem funcionar como uma plataforma sólida para detecção qualitativa de prótons em solução. Para análise dessa propriedade os filmes Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM) foram expostos a vapores de ácido clorídrico e etilenodiamina e seus espectros de absorção registrados.

### 5.7.1 Poli(SNS-AM)

O alaranjado de metila é amplamente utilizado como indicador de pH para titulação em soluções, apresentando intervalo de transição de pH na água entre 3,1 (vermelho) e 4,4 (amarelo) ( $pK_a = 3,46$ ). A variação de cor observada no ponto de transição é causada pela protonação no nitrogênio  $\alpha/\beta$  do grupo azo ou nitrogênio do grupo dimetilamina levando à formação do íon azônio que é estabilizado pelo efeito mesomérico como é mostrado na figura 40b (DIRKSEN et al., 2002; ZHANG; FANG, 2006).

**Figura 40** - Estruturas de ressonância das formas a) básica e b) ácida do corante alaranjado de metila.

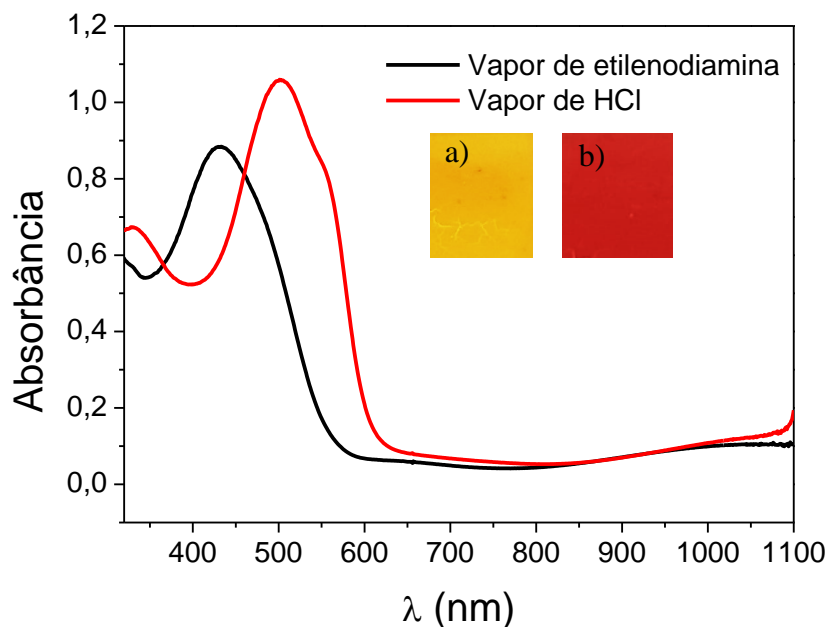


Fonte: Adaptado de Zhang, 2019.

De acordo com a literatura, as estruturas básicas e ácidas do corante alaranjado de metila apresentam absorção com  $\lambda_{m\acute{a}x} = 465$  nm e  $\lambda_{m\acute{a}x} = 508$  nm os quais foram obtidos experimentalmente em solução aquosa variando o pH entre 7,05 e 1,60 respectivamente (ZHANG; FANG, 2006).

Quando expostos a vapores de HCl, os filmes de Poli(SNS-AM) mudaram rapidamente sua coloração de amarelo para magenta, a qual variou reversivelmente para amarelo quando em contato com vapores de etilenodiamina. As absorções máximas encontradas para os filmes (figura 41) quando exposto a vapor ácido (506 nm) e vapor básico (436 nm) foram valores característicos das absorções encontradas para as formas ácida e básica do corante alaranjado de metila respectivamente, tornando esses filmes materiais promissores para aplicação em sensores de pH.

**Figura 41** - Espectro de absorção do filme Poli(SNS-AM) submetido a vapor de Etilenodiamina (a) e vapor de HCl (b).



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

### 5.7.2 Poli(SNS-VM)

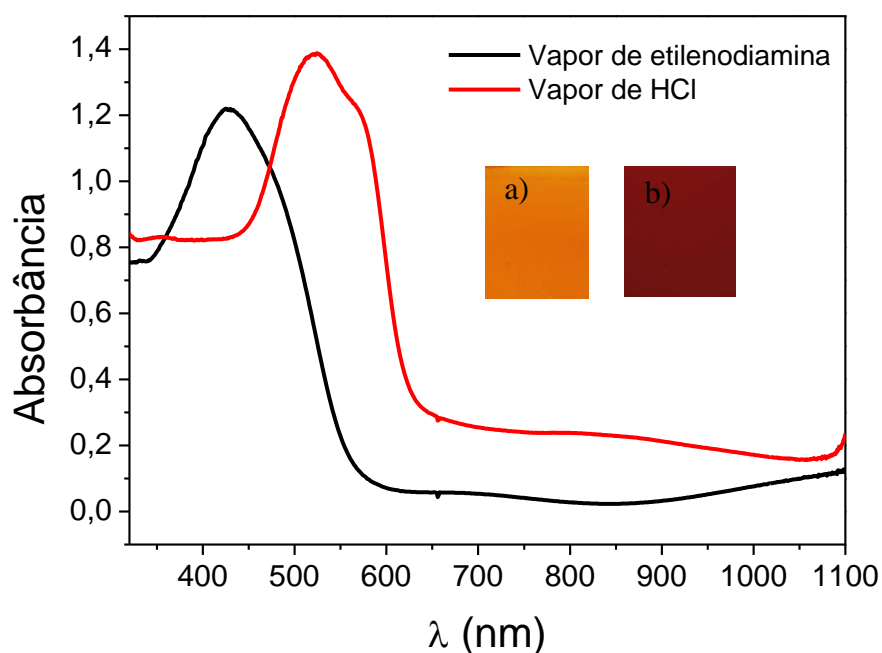
O vermelho de metila é amplamente utilizado como indicador de pH para titulação em soluções, apresentando intervalo de transição de pH na água entre 4,5 (vermelho) e 6,0 (amarelo) ( $pK_a = 4,7-5,0$ ) (SHOKROLLAHI et al., 2015). A variação de cor observada no ponto de transição também é causada pela protonação no nitrogênio  $\alpha/\beta$  do grupo azo ou nitrogênio do grupo dimetilamina levando à formação do íon azônio que é estabilizado pelo efeito mesomérico como já visto na seção anterior (DIRKSEN et al., 2002; ZHANG; FANG, 2006).

De acordo com a literatura, as estruturas básicas e ácidas do corante vermelho de metila apresentam absorções máximas com  $\lambda_{m\acute{a}x} = 425$  nm e  $\lambda_{m\acute{a}x} = 520$  nm os quais foram obtidos experimentalmente em solução de PBS variando o pH entre 9,0 e 2,0 respectivamente (ALMEIDA, 2016)

Quando expostos a vapores de HCl, os filmes de Poli(SNS-VM) mudaram rapidamente sua coloração de amarelo para magenta, a qual variou reversivelmente para amarelo quando em contato com vapores de etilenodiamina. As absorções máximas encontradas para os filmes (figura 42) quando exposto a vapor ácido (526 nm) e vapor básico (430 nm) foram valores característicos das absorções encontradas para as formas ácida e básica do corante vermelho de

metila respectivamente, tornando esses filmes materiais promissores para aplicação em sensores de pH.

**Figura 42** - Espectro de absorção do filme Poli(SNS-VM) submetido a vapor de Etilenodiamina (a) e vapor de HCl (b).



Fonte: Autor deste trabalho, 2019.

Além disso, os Filmes poliméricos que apresentam cor magenta são importantes para o desenvolvimento de *displays* não emissivos que são montados com materiais que podem exibir três cores primárias e em que a expressão de qualquer cor pode ser alcançada por meio da intensidade de cada cor primária. Esses *displays* funcionam utilizando o princípio da cor como luz por meio da mistura das cores RGB (red, green, blue) como também das cores primárias subtrativas CMY (cyan, yellow, magenta) em intensidades variadas para criar uma infinidade de cores incluindo as cores intermediárias vermelha, verde e azul, de acordo com um processo subtrativo de mistura de cores (ALMEIDA et al., 2017; AMB et al., 2011; KOBAYASHI, 2013; SONMEZ, 2005).



## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, foram sintetizados dois novos monômeros derivados de SNS ligados aos corantes azo alaranjado de metila e vermelho de metila com rendimentos de 95% e 92% respectivamente. A partir desses dois monômeros, foram obtidos dois novos polímeros conjugados (PSNS-AM e PSNS-VM que apresentaram propriedades electrocrômicas como mudança de coloração amarela para magenta além de uma maior variação de transmitância na região do infravermelho próximo. Os filmes de Poli(SNS-AM) e Poli(SNS-VM) caracterizados morfológicamente por MEV apresentaram superfície homogênea e superfície com regiões de aglomerados de glóbulos, respectivamente. Os filmes PSNS-AM e PSNS-VM também apresentaram mudança de coloração amarela para magenta quando expostos ao vapor de HCl, ambos os filmes voltaram para a cor inicial quando expostos ao vapor de etilenodiamina. Tal comportamento torna esses filmes promissores para uma possível aplicação em sensor óptico de pH. Além disso, esses filmes de cor magenta são importantes para o desenvolvimento de *displays* não emissivos que funcionam utilizando o princípio da mistura das cores RGB (red, green, blue) como também das cores primárias subtrativas CMY (cyan, yellow, magenta).

Como perspectivas futuras, tem-se de realizar a polimerização química dos monômeros obtidos; caracterizar os filmes poliméricos por meio da técnica de FTIR, submeter os filmes à análise do efeito do pH no potencial de oxidação do polímeros, realizar estudos eletroquímicos em meio aquoso e realizar copolimerização com EDOT (3,4-etilenodioxitiofeno) a fim de melhorar as propriedades electrocrômicas dos polímeros.

## REFERÊNCIAS

- ABASHEV, G. G.; BUSHUEVA, A. Y.; SHKLYAEVA, E. V. Application , Production , Properties , and Electrochemical Polymerization ( Review ). **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 47, n. 2, p. 167-197, 2011.
- ALGI, F.; CIHANER, A. An electroactive polymeric material and its voltammetric response towards alkali metal cations in neat water. **Tetrahedron Letters**, v. 49, n. 21, p. 3530–3533, 2008.
- ALGI, M. P.; CIHANER, A.; ALGI, F. Design, synthesis, photochromism and electrochemistry of a novel material with pendant photochromic units. **Tetrahedron**, v. 70, n. 34, p. 5064–5072, 2014.
- ALMEIDA, A. K. A. **Síntese e caracterização espectroeletróquímica de derivados eletrocromáticos e fluorescentes de polipirrol e politiofeno**. 2016. 135 f. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.
- \_\_\_\_\_. et al. A magenta polypyrrole derivatised with Methyl Red azo dye: synthesis and spectroelectrochemical characterisation. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 239–249, 2017.
- ALVES, M. D. P. A. D. S. **Síntese e caracterização de blendas de PVC/politiofeno**. 2015. 96 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.
- ALVES, M. R. DE A. et al. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2165–2175, 2010.
- AMB, C. M. et al. Propylenedioxythiophene (ProDOT)–phenylene copolymers allow a yellow-to-transmissive electrochrome. **Polymer Chemistry**, n. 2, p. 812–814, 2011.
- ANDRADE, J. R. DE. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocromáticos**. 2015. 110 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- ATILGAN, N.; CIHANER, A.; ÖNAL, A. M. Electrochromic performance and ion sensitivity of a terthienyl based fluorescent polymer. **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, n. 4, p. 244–250, 2010.
- BELEN’KII, L. I.; GROMOVA, G. P.; SMIRNOV, V. I. Reactions of 2,5-di(2-thienyl)pyrroles. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 44, n. 9, p. 1092–1100, 2008.
- BORGES, C. A. M. **Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz**. 2001. 124 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons , Bipolarons , and Solitons in Conducting Polymers. **Acc. Chem. Res**, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, methods, and applications**. Oxônia: OUP Oxford, 1993.

CAGNIANT, P. et al. Alkylthiophenes and their Reactions. In: GRONOWITZ S. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**. New Jersey: Wiley-Interscience, 1986, cap. II, p. 120-149.

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

CÂMARA, A. M. **Corantes azo: características gerais, aplicações e toxicidade**. 2017. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Nutrição) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

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

\_\_\_\_\_; KARAGOREN, N. Clickable, versatile poly(2,5-dithienylpyrrole) derivatives. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 6, p. 847–853, 2013.

CHANG, K. H. et al. Optical and electrochromic characterizations of four 2,5-dithienylpyrrole-based conducting polymer films. **Electrochimica Acta**, v. 119, p. 225–235, 2014.

CHENG, Y.-J.; YANG, S.-H.; HSU, C.-S. ChemInform Abstract: Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. **ChemInform**, v. 41, n. 13, p. 5868–5923, 2009.

CHUNG, K.-T. Azo dyes and human health: A review. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, v. 34, n. 4, p. 233–261, 16 out. 2016.

CIHANER, A; ALGI, F. Processable electrochromic and fluorescent polymers based on N-substituted thienylpyrrole. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 665–670, 2008a.

\_\_\_\_\_. A processable rainbow mimic fluorescent polymer and its unprecedented coloration efficiency in electrochromic device. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2574–2578, 2008b.

\_\_\_\_\_. Electrochemical and optical properties of new soluble dithienylpyrroles based on azo dyes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 6, p. 1702–1709, 2009a.

\_\_\_\_\_. Electrochemical and optical properties of an azo dye based conducting copolymer. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 33, n. 6, p. 759–767, 2009b.

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

DERKOWSKA-ZIELINSKA, B. et al. Influence of peripheral substituents on the optical properties of heterocyclic azo dyes. **Optical Materials**, v. 49, p. 325–329, 2015.

- DIAZ, A. F. et al. Electrochemistry of conducting polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 129, n. 1–2, p. 115–132, nov. 1981.
- DIRKSEN, A. et al. Photoactivity and pH sensitivity of methyl orange functionalized poly(propyleneamine) dendrimers. **Macromolecules**, v. 35, n. 7, p. 2743–2747, 2002.
- ELSENBAUMER, R. L.; JEN, K. Y.; OBOODI, R. Processible and environmentally stable conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 15, n. 2–3, p. 169–174, 1986.
- FATIMA, M. et al. A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. **Journal of Molecular Liquids**, v. 246, p. 275–281, 2017.
- FERRARIS, J. P.; ANDRUS, R. G.; HRNCIR, D. C. Steric effects on the optical and electrochemical properties of N-substituted pyrrole–thiophene monomers and polymers. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, n. 18, p. 1318–1320, 1989.
- \_\_\_\_\_; SKILES, G. D. “Substitutional alloys” of organic polymeric conductors. **Polymer**, v. 28, n. 2, p. 179–182, 1987.
- FERREIRA, F. F. **Eletrocromismo em filmes finos compósitos**. 2003. 156 f. Tese (Doutor em Ciências) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- FERREIRA, J. et al. Structural and electrochromic study of polypyrrole synthesized with azo and anthraquinone dyes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 591, n. 1, p. 27–32, 2006.
- FERREIRA, L. D. L. **Estudo espectroeletróquímico de politiofenos substituídos para aplicação em dispositivos eletrocromáticos**. 2015. 76 f. Dissertação (Mestre em Química) Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- FLORIANO, L. et al. Determination of six synthetic dyes in sports drinks by dispersive solid-phase extraction and HPLC-UV-Vis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 3, p. 602–608, 2018.
- FRIEND, R. H. et al. Electronic Properties of Conjugated Polymers. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 314, n. 1528, p. 37–49, 1985.
- GARCIA-BELMONTE, G. et al. Switching behaviour in lightly doped polymeric porous film electrodes. Improving distributed impedance models for mixed conduction conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 508, n. 1–2, p. 48–58, 2001.
- GAZOTTI, W. A. et al. Optical devices based on conductive polymers. In: NALWA H. S. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. Cambridge: Academic Press, 2001. v. 10, cap 2. p. 53–98.
- GENIES, E. M.; BIDAN, G.; DIAZ, A. F. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 149, n. 1–2, p. 101–113, jul. 1983.

GIACOMINI, M. T. **Preparação , caracterização e propriedades catalíticas de filmes de politiofeno contendo eletrocatalisadores dispersos.** 2001, 110 f. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A. Mass transport in intrinsically conducting polymers: Importance, techniques and theoretical models. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 358–368, 1999.

HEEGER, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials †. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 36, p. 8475–8491, set. 2001.

HONG, Y. et al. Respiration and growth of *Shewanella decolorationis* S12 with an azo compound as the sole electron acceptor. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, n. 1, p. 64–72, 2007.

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. DE. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros**, v. 8, n. 3, p. 55–63, 1998.

JAIN, R.; SHARMA, N.; RADHAPYARI, K. Removal of hazardous azo dye metanil yellow from industrial wastewater using electrochemical technique. **European Water**, v. 27, n. 28, p. 43–52, 2009.

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

KHAGHANINEJAD, S.; HERAVI, M. M. ChemInform Abstract: Paal-Knorr Reaction in the Synthesis of Heterocyclic Compounds. In: KATRITZKY A. **Advances in Heterocyclic Chemistry**. 1. ed. Cambridge: Academic Press, 2014. v. 111, cap. 3, p. 95-140.

KOBAYASHI, N. Electrochemical Display for Color e-Paper and Dual Mode Display. **SID 2013 DIGEST**. v. 44, p. 115–118, 2013.

LEWIS, TREVOR W. **A study of the overoxidation of the conducting polymer polypyrrole**, Tese Doutor de Filosofia, Department of Chemistry, University of Wollongong, 1998.

LI, G.; CHANG, W. H.; YANG, Y. Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable tandem solar cells. **Nature Reviews Materials**, v. 2, n. 8, p. 1–13, 2017.

LISOWSKA-OLEKSIK, A.; KAZUBOWSKA, K.; KUPNIEWSKA, A. Ionic transport of Li<sup>+</sup> in polymer films consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(4-styrenesulphonate). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 501, n. 1–2, p. 54–61, 2001.

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

MCLEOD, G. G. et al. Synthesis, electrochemical polymerization and properties of poly(2,5-di-(2-thienyl)-pyrrole). **Polymer**, v. 27, n. 3, p. 455–458, 1986.

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

MONTALBETTI, C. A. G. N.; FALQUE, V. Amide bond formation and peptide coupling. **Tetrahedron**, v. 61, n. 46, p. 10827–10852, 2005.

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

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

NOGUEIRA, F. A. R. **Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

OLIVEIRA, R. S. DE et al. Organic electrochromic materials: A brief review of viologens, phthalocyanines and some complexes of transition metals. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 596–626, 2013.

OTERO, T. F.; GRANDE, H.; RODRÍGUEZ, J. A new model for electrochemical oxidation of polypyrrole under conformational relaxation control. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 394, n. 1–2, p. 211–216, set. 1995.

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

PEREIRA, M. V. M. **Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz**. 2008. 87 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

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

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

RIBEIRO, A. S.; MORTIMER, R. J. Conjugated conducting polymers with electrochromic and fluorescent properties. In: ABDELLAOUI, S. et al. **Electrochemistry** :Volume 13. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015. p. 21-45.

RIOS, E. D. C. **Dispositivos eletrocromico baseado no poli(3-metiltiofeno)**. 2007. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

RONCALI, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 4, p. 711–738, 1992.

\_\_\_\_\_. Molecular engineering of the band gap of  $\pi$ -conjugated systems: Facing technological applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 17, p. 1761–1775, 2007.

SANTOS, M. V. B. DOS. **Síntese e Caracterização de um Copolímero de Tiofeno**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

SEFER, E. et al. A narrow range multielectrochromism from 2,5-di-(2-thienyl)-1H-pyrrole polymer bearing pendant perylenediimide moiety Dedicated to Professor Eyup Ozdemir. **Dyes and Pigments**, v. 113, p. 121–128, 2015.

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

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**, 5a edição, Ed. Bookman, p. 507, 2002.

SHOKROLLAHI, A. et al. Solution scanometry, a new method for determination of acidity constants of indicators. **Analytical Methods**, v. 7, n. 8, p. 3551–3558, 2015.

SOMANI, P. P. R.; RADHAKRISHNAN, S. Electrochromic materials and devices: present and future. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 117–133, 2002.

SONMEZ, G. Polymeric electrochromics. **Chem. Commun.** p. 5251–5259, 2005.

SOYLEYICI, H. C. Electrochromic properties of multifunctional conductive polymer based on naphthalene. **Optical Materials**, v. 90, n. February, p. 208–214, 2019.

\_\_\_\_\_, et al. New class of 2,5-di(2-thienyl)pyrrole compounds and novel optical properties of its conducting polymer. **Materials Chemistry and Physics**, v. 142, n. 1, p. 303–310, 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.

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

WALLACE, G. G. et al. **Conductive Electroactive Polymers**. 3. ed. New York: CRC Press, 2008. p. 59-133.

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

ZHANG, A.; FANG, Y. Influence of adsorption orientation of methyl orange on silver colloids by Raman and fluorescence spectroscopy: pH effect. **Chemical Physics**, v. 331, n. 1, p. 55–60,

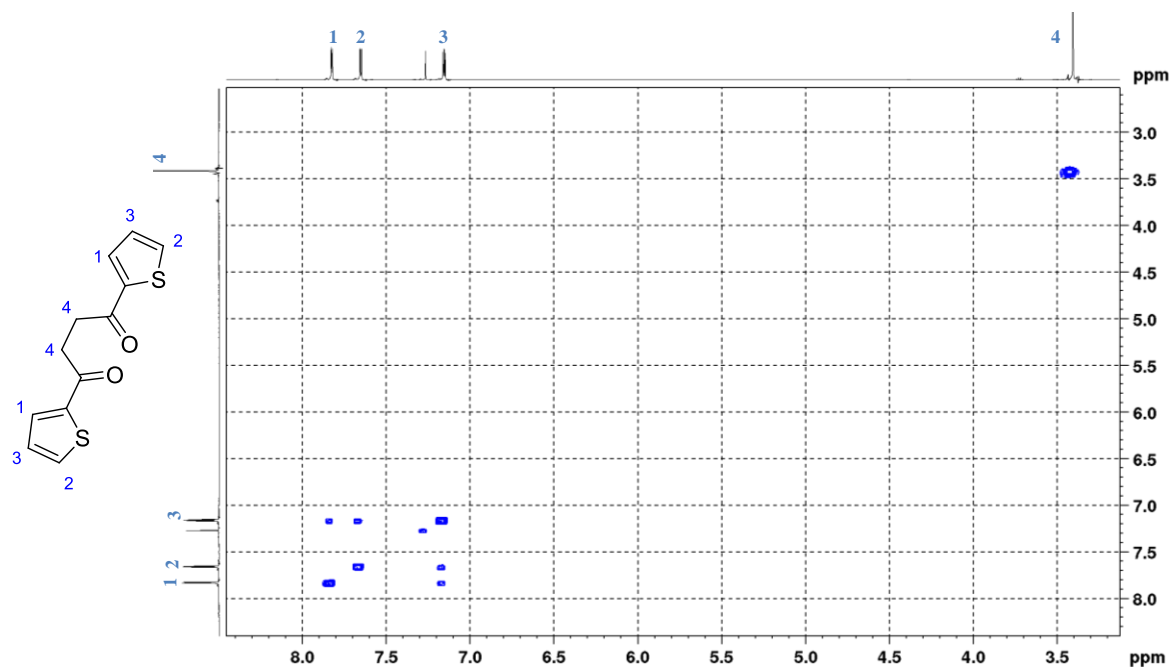
2006.

ZHANG, J. H. et al. Determination of acid dissociation constant of methyl red by multi-peaks Gaussian fitting method based on UV-visible absorption spectrum. **Wuli Huaxue Xuebao/Acta Physico - Chimica Sinica**, v. 28, n. 5, p. 1030–1036, 2012.



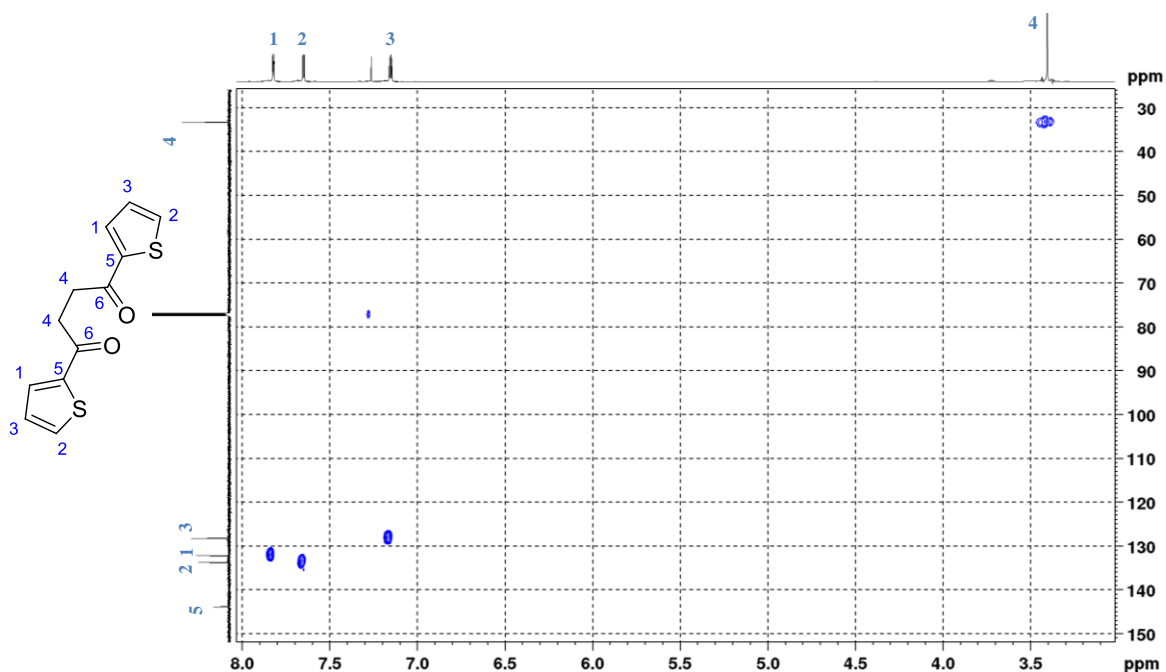
**Apêndice A - Espectros dos experimentos de RMN 2D COSY, HSQC e HMBC**

**Figura A1** - Espectro de correlação homonuclear ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) COSY do monômero DTBD mostrando as principais correlações dos hidrogênios alifáticos e aromáticos.



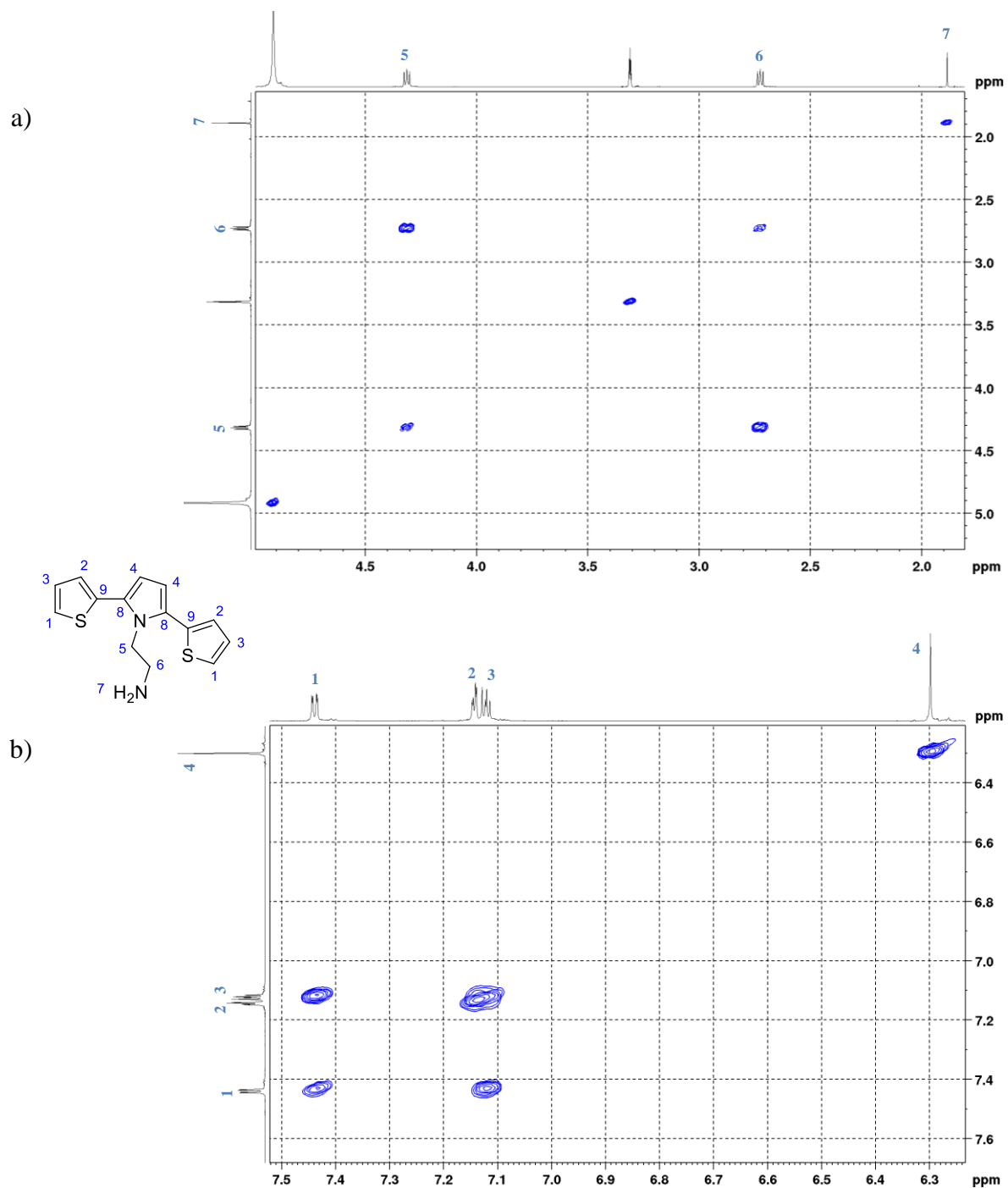
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

**Figura A2** - Espectro de correlação heteronuclear ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) HSQC do monômero DTBD mostrando as principais correlações dos hidrogênios alifáticos e aromáticos.



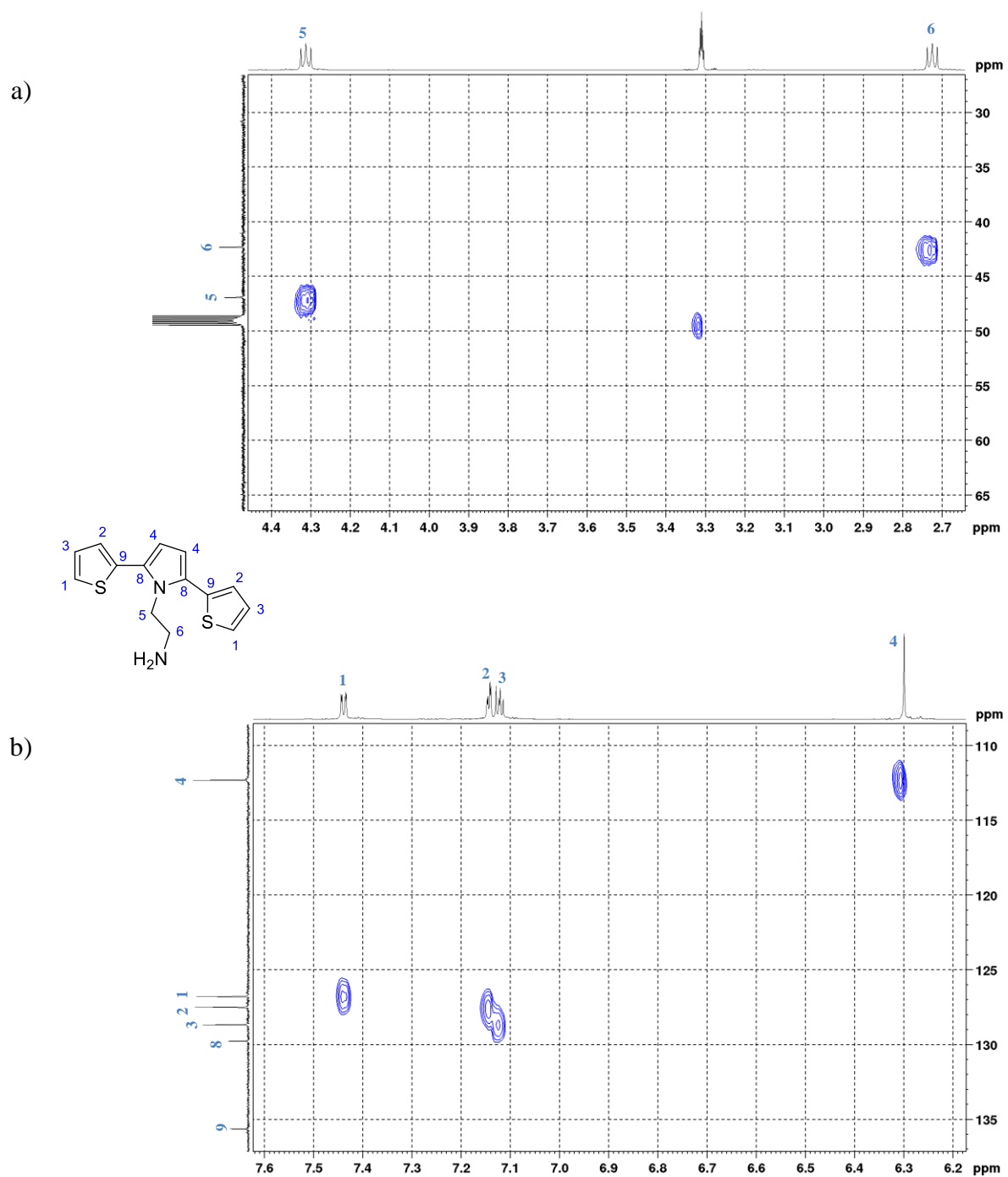
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

**Figura A3** - Espectro de correlação homonuclear ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) COSY do monômero SNS-ETA mostrando as principais correlações dos hidrogênios alifáticos (a) e aromáticos (b).



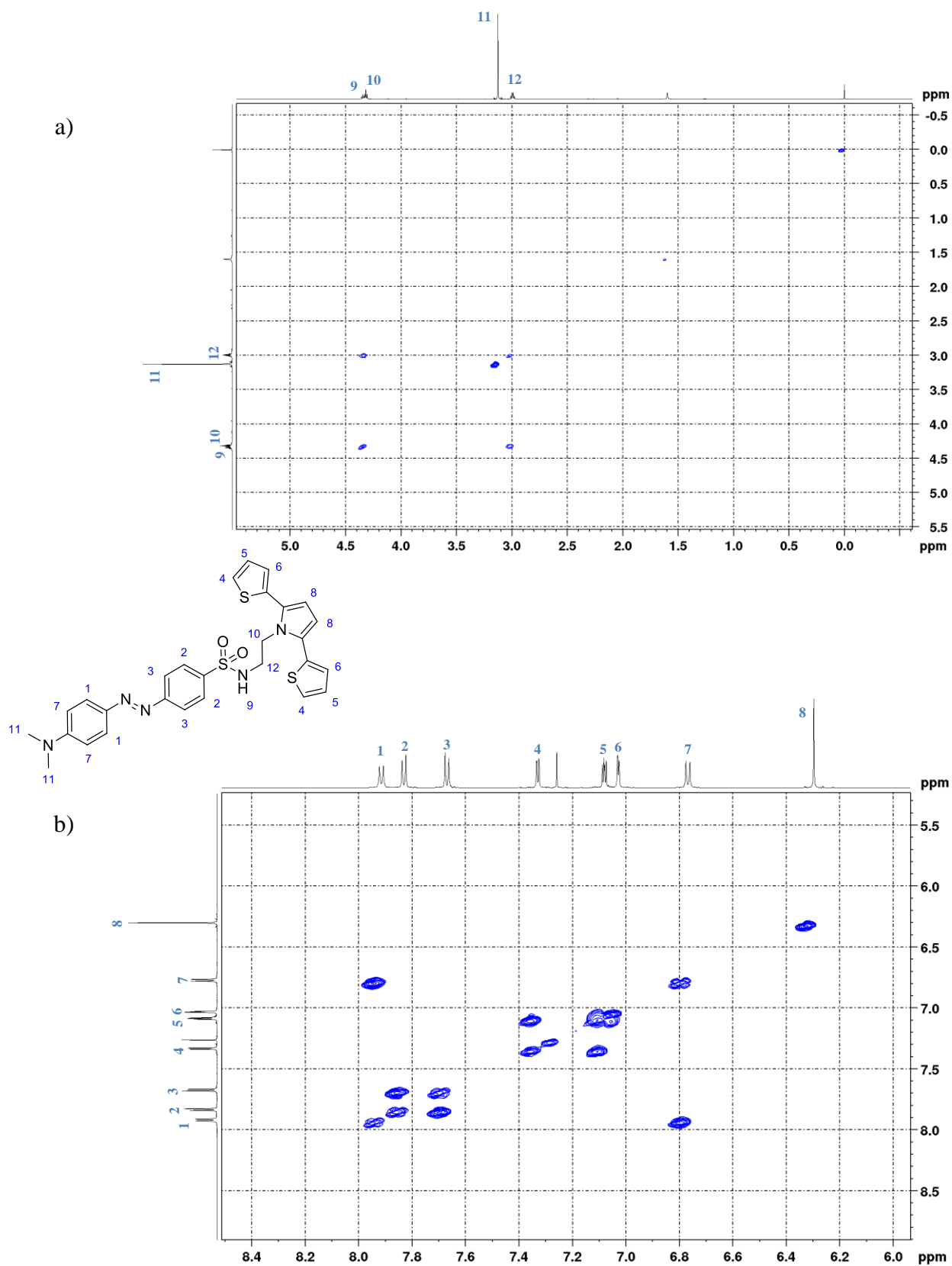
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

**Figura A4** - Espectro de correlação heteronuclear ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) HSQC do monômero SNS-ETA mostrando as principais correlações dos hidrogênios alifáticos (a) e aromáticos (b).



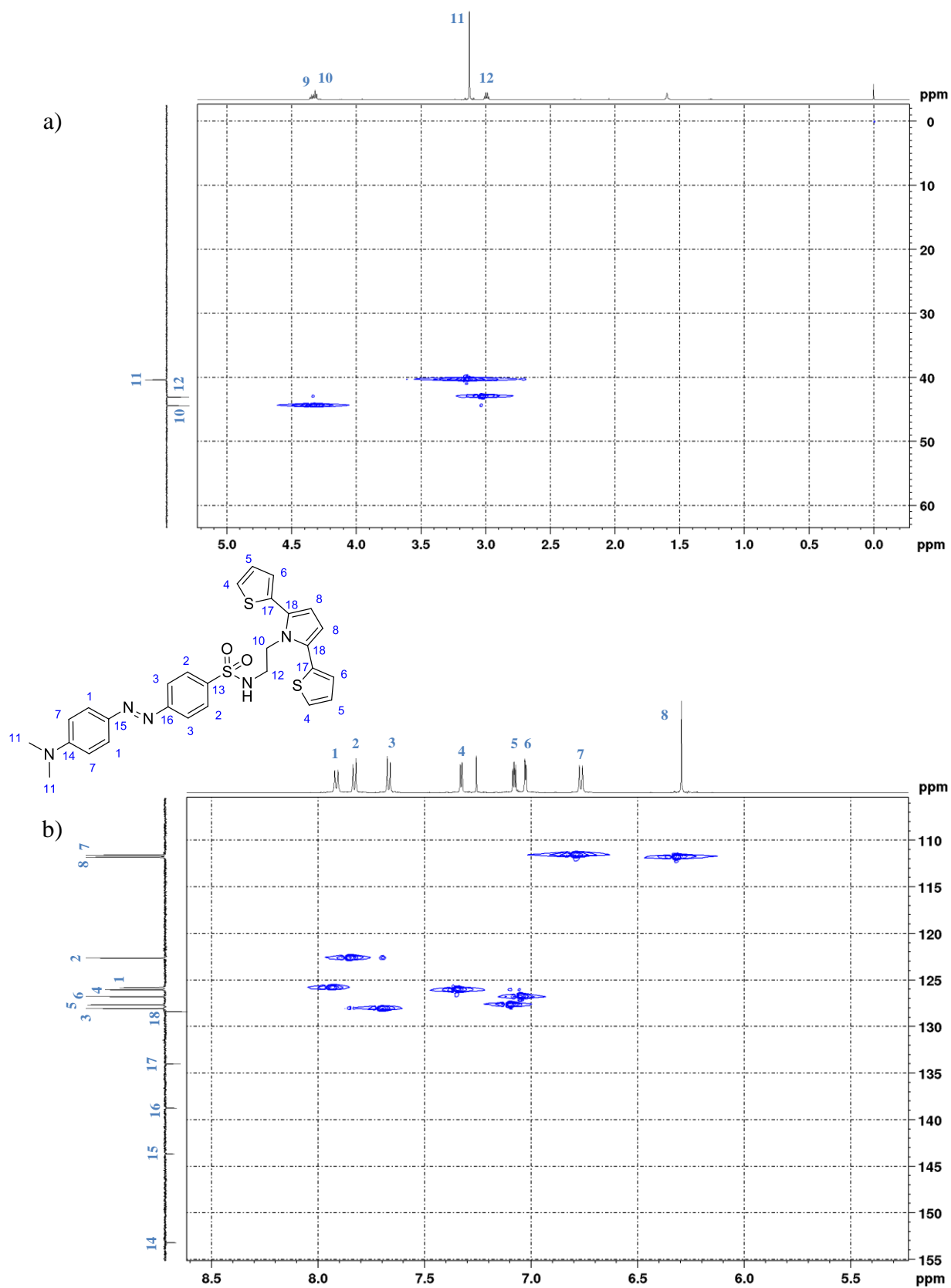
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

**Figura A5** - Espectro de correlação homonuclear ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) COSY do monômero SNS-AM mostrando as principais correlações dos hidrogênios alifáticos (a) e aromáticos (b).



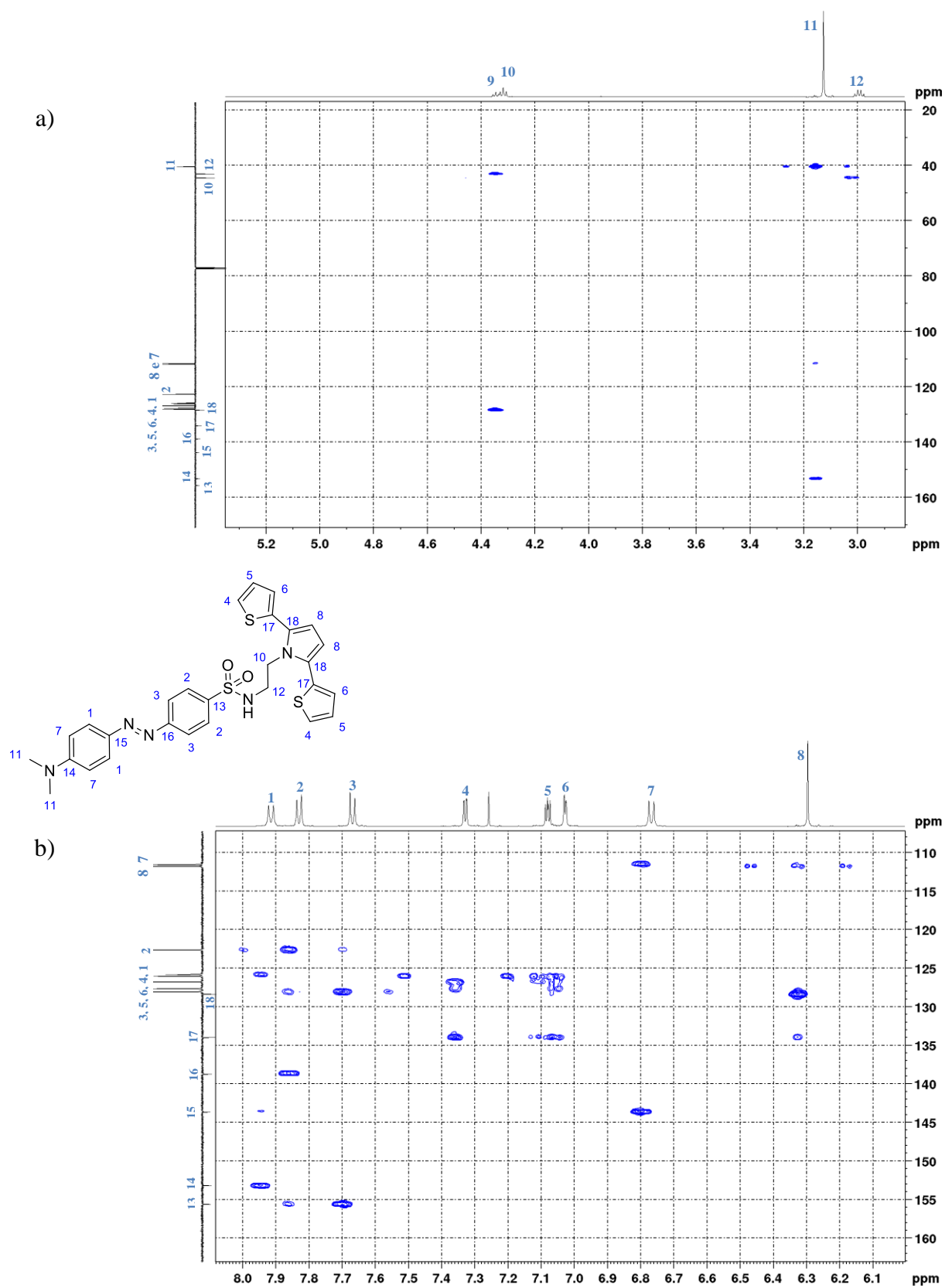
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

**Figura A6** - Espectro de correlação heteronuclear ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) HSQC do monômero SNS-AM mostrando as principais correlações dos hidrogênios alifáticos (a) e aromáticos (b).



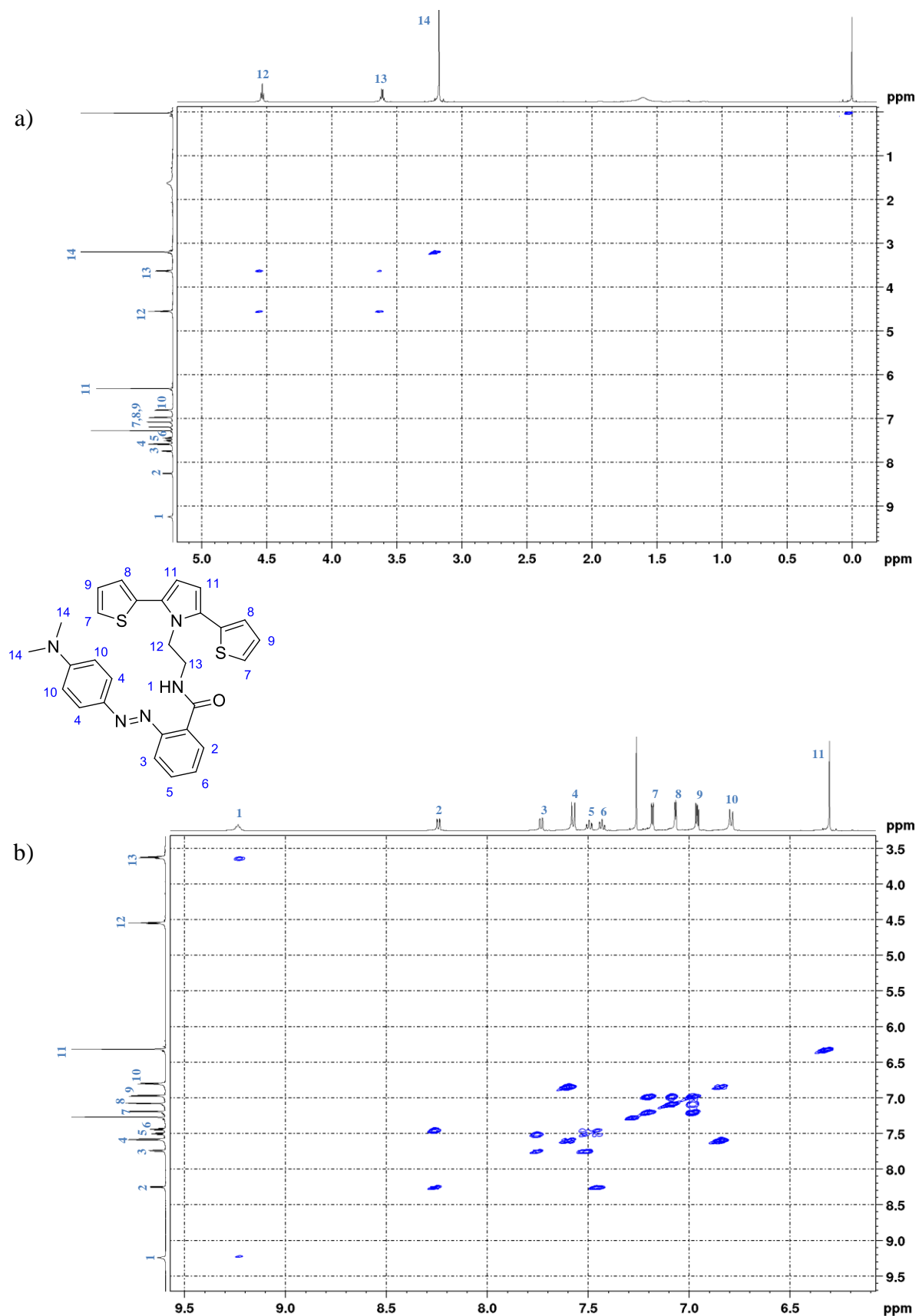
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

**Figura A7** - Espectro de correlação heteronuclear ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) HMBC do monômero SNS-AM mostrando as principais correlações dos hidrogênios alifáticos (a) e aromáticos (b).



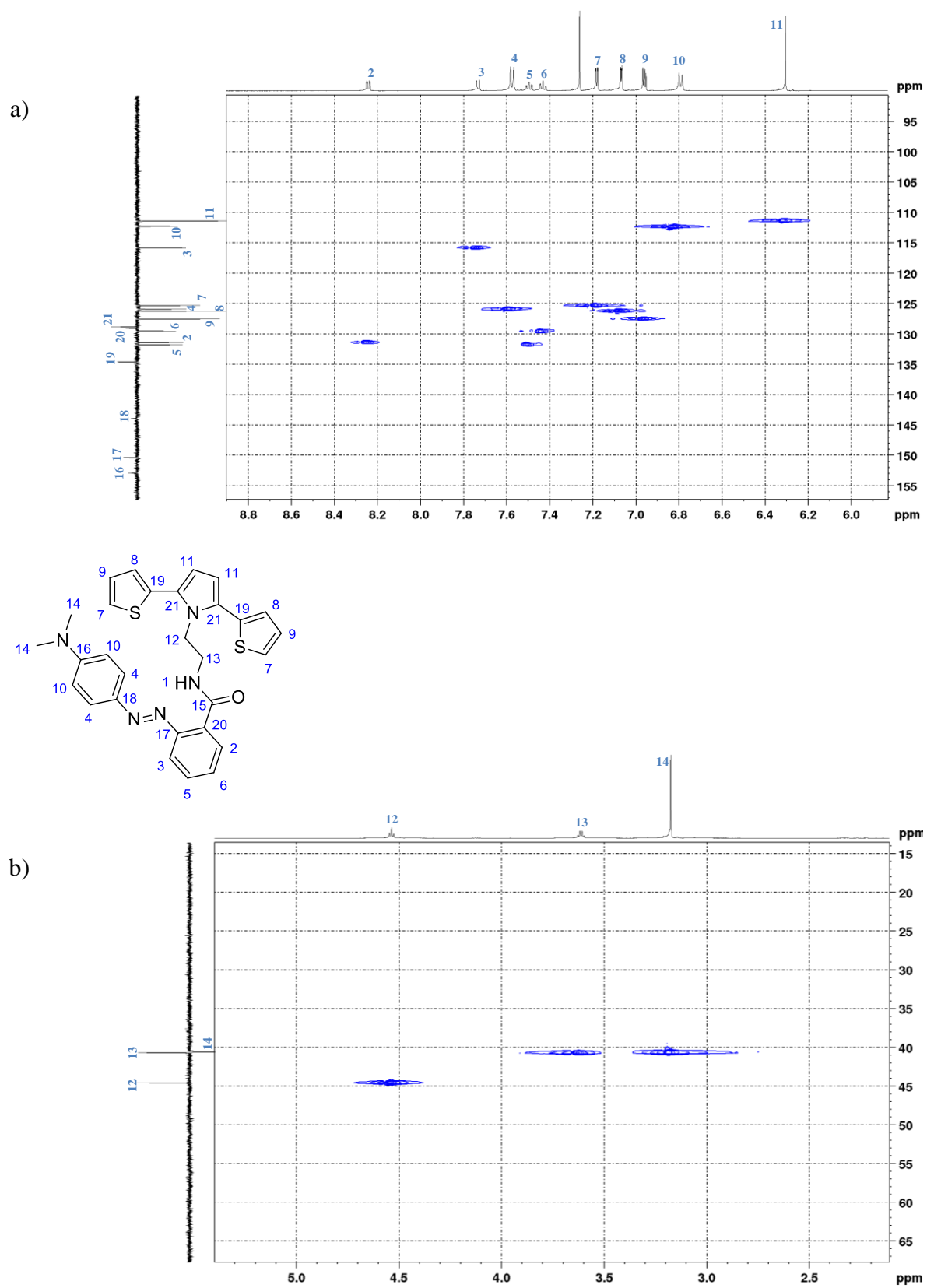
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

**Figura A8** - Espectro de correlação homonuclear ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) COSY do monômero SNS-VM mostrando as principais correlações dos hidrogênios alifáticos (a) e aromáticos (b).



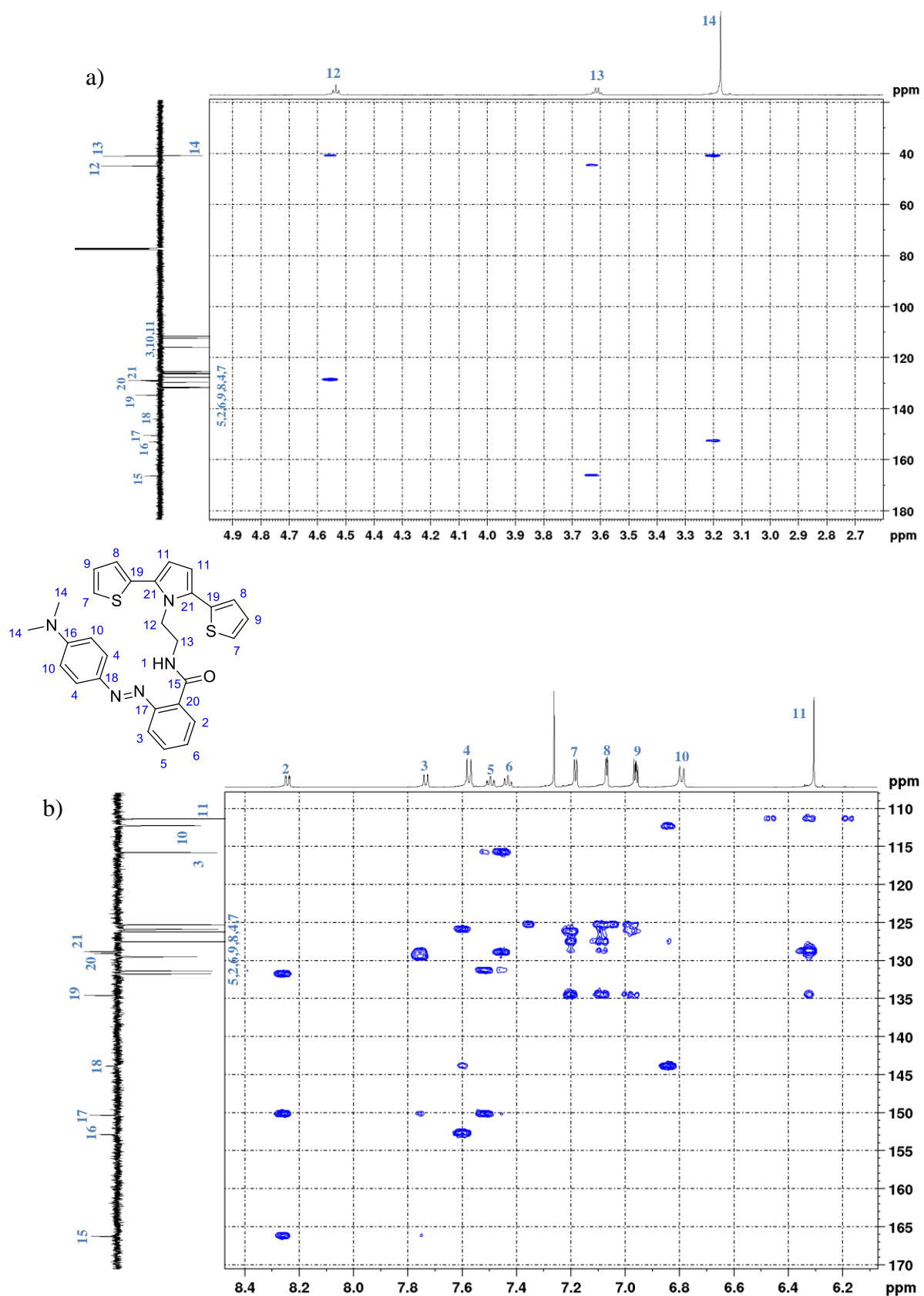
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

**Figura A9** - Espectro de correlação heteronuclear ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) HSQC do monômero SNS-VM mostrando as principais correlações dos hidrogênios alifáticos (a) e aromáticos (b).

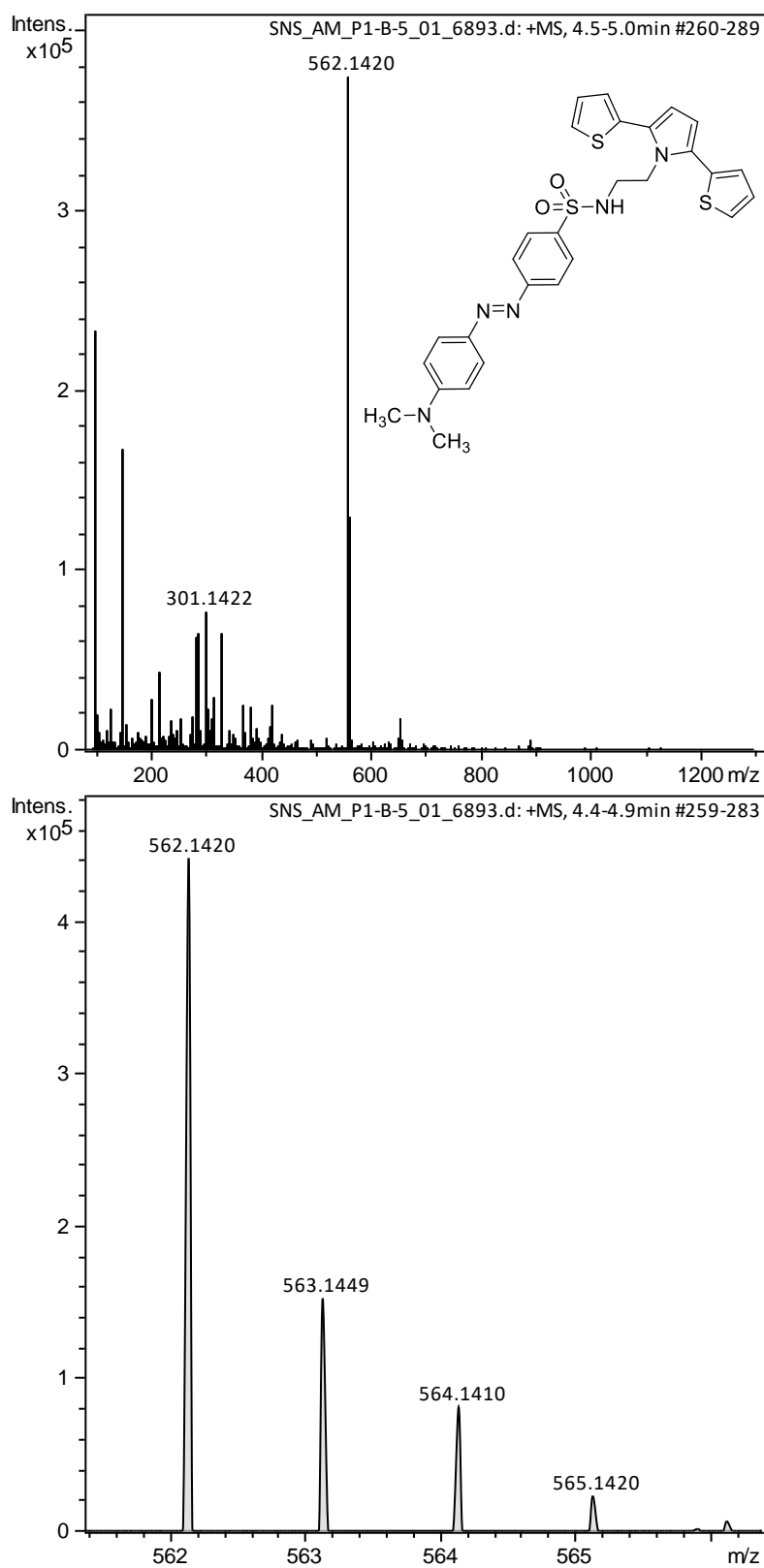




**Figura A10** - Espectro de correlação heteronuclear ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) HMBC do monômero SNS-VM mostrando as principais correlações dos hidrogênios alifáticos (a) e aromáticos (b).



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

**Apêndice B - Espectro do experimento de espectrometria de massas.****Figura B1-** Espectro de Massas do monômero SNS-AM.

Fonte: Autor do trabalho, 2019.