

UFAL

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

JORGE DE LIMA NETO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ELETRODEPOSIÇÃO DE MONÔMEROS
BASEADOS EM 2,5-(DITIENIL)PIRROL (SNS) LIGADOS A DERIVADOS DE
DANSILA E FLUORENO**

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
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA



JORGE DE LIMA NETO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ELETRODEPOSIÇÃO DE MONÔMEROS
BASEADOS EM 2,5-(DITIENIL)PIRROL (SNS) LIGADOS A DERIVADOS DE
DANSILA E FLUORENO**

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

Orientador: Prof. Dr. Dimas José da Paz Lima

Coorientadora: Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro

Maceió
2020

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

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

L732s Lima Neto, Jorge de.
Síntese, caracterização e eletrodeposição de monômeros baseados em 2,5-(ditiênil) pirrol (SNS) ligados a derivados de dansila e fluoreno / Jorge de Lima Neto. - 2020.

148 f. : il. : figs. ; tabs. color.

Orientador: Dimas José da Paz Lima.

Coorientadora: Adriana Santos Ribeiro

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

Bibliografia: f. 115-124.

Apêndices: f. 125-148.

1. Polímeros – Síntese. 2. Fluorescência. 3. Monômeros. 4. Derivados de 2,5-(ditiênil) pirrol. 5. Propriedades optoeletrônicas. 6. Derivados dansilados. 7. Fluoreno. I. Título.

CDU: 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 **JORGE DE LIMA NETO**, intitulada: **“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ELETRODEPOSIÇÃO DE MONÔMEROS BASEADOS EM 2,5-(DITIENIL)PIRROL (SNS) LIGADOS A DERIVADOS DE DANSILA E FLUORENO”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, no dia 18 de fevereiro de 2020, às 14h, 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 - Examinador(a) Interno(a))

Isis Martins Figueiredo
PROFA. DRA. ISIS MARTINS FIGUEIREDO
(UFAL - Examinador(a) Interno(a))

Marcelo Navarro
PROF. DR. MARCELO NAVARRO
(UFPE - Examinador(a) Externo(a) à Instituição)

RESUMO

A síntese de polímeros conjugados vem despertando grande interesse científico e comercial devido às suas propriedades elétricas e optoeletrônicas, tornando-os aplicáveis no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Tais propriedades podem ser alcançadas por meio da modificação estrutural do monômero precursor e a inserção de moléculas fluorescentes nestes podem levar à formação de polímeros conjugados com propriedades electrocromicas e/ou fluorescentes. Dentre os diversos monômeros descritos na literatura, os derivados de 2,5-(ditienil)pirrol (SNS) vêm ganhando grande destaque devido às boas propriedades optoeletrônicas que seus polímeros podem apresentar. No presente trabalho, a síntese de dois novos monômeros de SNS ligados a derivados de dansila (SNS-D) e fluoreno (SNS-FCA) foi alcançada em bons rendimentos, tendo suas estruturas caracterizadas por meio de experimentos de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de massa de alta resolução, ponto de fusão, UV-Vis/NIR e fluorescência.

Experimentos de polimerização eletroquímica foram conduzidos com a técnica de voltametria cíclica em um sistema $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 0.1 mol L^{-1} . O monômero SNS-D foi submetido a copolimerização na presença de 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) levando à formação do poli(SNS-D-co-EDOT) numa faixa de potencial $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,85 \text{ V}$. O filme polimérico apresentou comportamento electrocromico, variando sua coloração entre verde no estado neutro e azul escuro no estado oxidado. A caracterização deste por espectroeletróquímica mostrou elevada absorção na região do Infravermelho próximo (1040 nm), com contraste cromático ($\Delta\%T$) de 27% no primeiro ciclo, 17% no 600º ciclo e tempos de resposta de 3 a 4 segundos entre os estados redox.

Enquanto que a polimerização eletroquímica do monômero SNS-FCA levou à formação do polímero poli(SNS-FCA) numa faixa de potencial $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,65 \text{ V}$, também apresentando comportamento electrocromico, variando sua coloração entre tons de verde e azul nos seus estados neutro e oxidado, respectivamente. Experimentos de espectroeletróquímica revelaram alta absorção em 1030 nm com $\Delta\%T$ de 41% no primeiro ciclo, 11% no 500º ciclo, além de tempos de resposta de 10 e 30 segundos entre os estados redox.

Tais propriedades observadas sugerem que os polímeros obtidos neste trabalho podem ser promissores para atuar como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos como janelas inteligentes.

Palavras-chave: electrocromismo, fluorescência, espectroeletróquímica, coordenada de cores.

ABSTRACT

The synthesis of conjugated polymers has aroused great scientific and commercial interest due to their electrical and optoelectronic properties, making them applicable in the development of optoelectronic devices. Such properties can be achieved by structural modification of the starting monomer and the introduction of fluorescent molecules in their structure may lead to the formation of conjugated polymers with electrochromic and/or fluorescent properties. Among the various monomers described in the literature, 2,5-di(thienyl)pyrrol (SNS) derivatives have attracted great deal of attention due to the good optoelectronic properties that their polymers may show. In the present work, the synthesis of two new SNS monomers bearing a dansyl (SNS-D) and fluorene (SNS-FCA) moiety were achieved in good yields, having their structures characterized by ^1H , ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance experiments, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), High Resolution Mass Spectrometry, melting point, UV-Vis / NIR and fluorescence.

Electrochemical polymerization experiments were conducted by the cyclic voltammetry method in a $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ system. The SNS-D monomer was copolymerized in the presence of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) leading to the formation of Poly(SNS-D-co-EDOT) in a potential range of $0.0 \text{ V} \leq E \leq 0.85 \text{ V}$. The polymeric film showed electrochromic behavior, varying its coloration between green in neutral state and dark blue in oxidized state. The spectroelectrochemical characterization showed high absorption in the near infrared region (1040 nm), with chromatic contrast ($\Delta\%T$) of 27% in the first cycle and 17% in the 600th cycle and response time of 3 to 4 seconds between redox states.

While electrochemical polymerization of the SNS-FCA monomer led to the formation of Poly(SNS-FCA) in a potential range of $0.0 \text{ V} \leq E \leq 0.65 \text{ V}$, also presenting electrochromic behavior, varying its coloration between shades of green and blue in its neutral and oxidized states, respectively. Spectroelectrochemical experiments revealed high absorption at 1030 nm with $\Delta\% T$ of 41% in the first cycle and 11% in the 500th cycle, and a response time of 10 and 30 seconds between redox states.

These observed properties suggest that the polymers obtained in this work may be promising to act as an active layer in optoelectronic devices such as smart windows.

Keywords: electrochromism, fluorescence, spectroelectrochemistry, color coordinate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Alguns sistemas π -conjugados investigados na literatura.....	20
Figura 2 – Esquematização da cadeia polimérica em um polímero conjugado	20
Figura 3 – Esquematização dos orbitais moleculares e formação das bandas energéticas nos polímeros condutores.....	21
Figura 4 – Esquematização genérica a) das conformações nos estados neutro, polaronico e bipolaronico e b) seus respectivos níveis energéticos	22
Figura 5 – Representação de um voltamograma cíclico.....	24
Figura 6 – Dispositivos baseados em polímeros conjugados	27
Figura 7 – Método convencional para calcular o tempo de resposta	29
Figura 8 – Modelo utilizado para elaboração de um diagrama de cromaticidade.....	30
Figura 9 – Exemplos de monômeros investigados na literatura.....	34
Figura 10 – Estrutura geral dos monômeros SNS	35
Figura 11 – Comportamento electrocrômico dos polímeros de a) 15 e b) 17.....	38
Figura 12 – a) Comportamento electrocrômico do polímero electroquímico e comportamento fluorescente do polímero químico em b) solução e c) no estado sólido.....	39
Figura 13 – Esquematização do sistema electroquímico utilizado nos experimentos de electrodeposição.	49
Figura 14 – Esquematização do sistema utilizado nos experimentos de espectroelectroquímica.	50
Figura 15 – Espectro de RMN ^1H do DTBD.....	58
Figura 16 – Espectro de RMN ^{13}C do DTBD.....	60
Figura 17 – Espectro de FTIR do DTBD	61
Figura 18 – Espectro de RMN ^1H do SNS-EA.....	65
Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C do SNS-EA	67
Figura 20 – Espectro de FTIR do SNS-EA	68
Figura 21 – Espectro de RMN ^1H do monômero SNS-D.....	72
Figura 22 – Espectro de RMN ^{13}C do monômero SNS-D	74
Figura 23 – Espectro de FTIR do monômero SNS-D	75
Figura 24 – Espectro de RMN ^1H do monômero SNS-FCA.....	79
Figura 25 – Espectro de RMN ^{13}C do monômero SNS-FCA.....	81
Figura 26 – Espectro de FTIR do monômero SNS-FCA	82

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos obtidos durante as tentativas de eletrodeposição do SNS-D sobre ITO à a) 7,0 V, b) 0,8 V e c) 0,9 V, utilizando o sistema CH ₃ CN/(C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ (0,01 mol L ⁻¹), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	85
Figura 28 – Voltamogramas cíclicos obtido durante a tentativa de eletrodeposição do SNS-D sobre ITO à a) 7,0 V, b) 0,8 V e c) 0,9 V, utilizando: CH ₃ CN/(C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ (0,01 mol L ⁻¹) (—) e CH ₃ CN/(C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ /BFEE (20% v/v) (- - -), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	86
Figura 29 – Curvas de polarização anódica do a) SNS-D e b) EDOT	87
Figura 30 – Voltamogramas obtidos na deposição eletroquímica do SNS-D-co-EDOT nas proporções a) 1:1, b) 1:3, c) 1:5 e d) PEDOT.....	89
Figura 31 – Fotos dos copolímeros poli(SNS-D-co-EDOT) a) 1:1, b) 1:3, c) 1:5 e PEDOT depositados sobre ITO no seu estado neutro (0,0 V).....	90
Figura 32 – Voltamograma obtido na eletrodeposição do poli(SNS-FCA) na presença de CH ₃ CN/(C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ (0,01 mol L ⁻¹) com $E = 0,65 \text{ V}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	91
Figura 33 – Espectros de a) (—) absorção; (—) emissão do monômero SNS-D e b) (—) absorção e (—) emissão do monômero SNS-FCA.....	92
Figura 34 – SNS-D no estado sólido sob a) luz do dia e b) luz UV 366 nm. Solução de CHCl ₃ contendo SNS-D sob c) luz do dia e d) sob luz UV 366 nm.	92
Figura 35 – Micrografias do poli(SNS-D-co-EDOT) ampliadas em a) 10.000x e b) 20.000x.	95
Figura 36 – Micrografias do poli(SNS-FCA) ampliadas em a) 1.500x e b) 10.000x.	96
Figura 37 – Espectro voltametria cíclica do poli(SNS-D-co-EDOT): a) voltamograma cíclico e b) Espectro de absorção no UV-vis/NIR.	97
Figura 38 – Espectro de absorção no UV-vis/NIR da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energia do poli(SNS-D-co-EDOT).....	98
Figura 39 – Diagrama de cores CIE 1931 para o poli(SNS-D-co-EDOT).....	99
Figura 40 – Variação de transmitância em $\lambda = 440 \text{ nm}$ (—) e 1040 nm (- - -) e cronoamperometrias com $E_1 = 0,0 \text{ V}$ e $E_2 = 0,7 \text{ V}$ para o filme de poli(SNS-D-co-EDOT) no a) 1º ciclo e b) 600º ciclo.....	100
Figura 41 – Espectro de voltametria cíclica do poli(SNS-FCA): a) voltamograma cíclico e b) Espectro de absorção no UV-vis/NIR	104
Figura 42 – Espectro de absorção no UV-vis/NIR da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energia do poli(SNS-FCA).....	105
Figura 43 – Diagrama de cores CIE 1931 para o poli(SNS-FCA).....	105

Figura 44 – Variação de transmitância em $\lambda = 620$ nm (- - -) e 1030 nm (—) e cronoamperometrias com $E_1 = 0,0$ V e $E_2 = 0,4$ V para o filme de poli(SNS-FCA) no a) 1º ciclo e b) 600º ciclo..... 107

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Proposta mecanística para a polimerização do poli(pirrol)	26
Esquema 2 – Síntese do monômero 3.....	32
Esquema 3 – Síntese do monômero 6.....	33
Esquema 4 – Síntese eletroquímica do poli(9-FAc).....	33
Esquema 5 – Rota sintética para obtenção de derivados de SNS.....	35
Esquema 6 – Síntese dos monômeros de SNS ligado ao derivado de fluoreno	38
Esquema 7 – Síntese dos monômeros de SNS ligado ao derivado de pireno.....	39
Esquema 8 – Análise retrossintética do monômero SNS-D.....	53
Esquema 9 – Análise retrossintética do monômero SNS-FCA.....	54
Esquema 10 – Esquema reacional para obtenção do DTBD.....	55
Esquema 11 – Mecanismo da reação de acilação de Friedel-Crafts do DTBD.....	56
Esquema 12 – Estruturas de ressonância do anel de tiofeno no DTBD.	57
Esquema 13 – Esquema reacional para obtenção do SNS-EA.....	62
Esquema 14 – Mecanismo da reação de Paal-Knorr do SNS-EA	63
Esquema 15 – Esquema reacional para obtenção do SNS-D	69
Esquema 16 – Mecanismo de reação de dansilação do monômero SNS-D.....	70
Esquema 17 – Esquema reacional para obtenção do SNS-FCA	76
Esquema 18 – Mecanismo reacional para obtenção do monômero SNS-FCA	77
Esquema 19 – Tentativa de síntese do poli(SNS-D)	84
Esquema 20 – Síntese do copolímero poli(SNS-D-co-EDOT)	87
Esquema 21 – Eletrodeposição do polímero SNS-FCA.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Monômeros baseados em 2,5-di(tienil)pirrol e alguns parâmetros de seus polímeros	36
Tabela 2 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^1H do DTBD (600 MHz, CDCl_3).....	57
Tabela 3 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^{13}C do DTBD (150 MHz, CDCl_3).....	59
Tabela 4 – Bandas de absorção do espectro de infravermelho do DTBD.....	61
Tabela 5 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^1H do SNS-EA (600 MHz, CD_3OD).....	64
Tabela 6 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^{13}C do SNS-EA (150 MHz, CD_3OD).....	66
Tabela 7 – Bandas de absorção do espectro de infravermelho do DTBD.....	68
Tabela 8 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^1H do SNS-D (600 MHz, CDCl_3)	70
Tabela 9 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^{13}C do SNS-D (150 MHz, CDCl_3)	73
Tabela 10 – Bandas de absorção do espectro de infravermelho do monômero SNS-D.....	75
Tabela 11 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^1H do SNS-FCA (600 MHz, CDCl_3)	78
Tabela 12 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^{13}C do SNS-FCA (150 MHz, CDCl_3)	80
Tabela 13 – Bandas de absorção do espectro de infravermelho do monômero SNS-FCA	82
Tabela 14 – Concentrações dos monômeros SNS-D e EDOT usadas para os experimentos de copolimerização.....	88
Tabela 15 – Dados de absorção e emissão dos monômeros e seus constituintes	93
Tabela 16 – Valores de contraste cromático no primeiro e último ciclo do copolímero poli(SNS-D-co-EDOT).....	101
Tabela 17 – Valores de eficiência eletrocromica para o copolímero poli(SNS-D-co-EDOT)	101
Tabela 18 – Eficiência Coulômbica para o poli(SNS-D-co-EDOT)	102
Tabela 19 – Tempo de resposta para o poli(SNS-D-co-EDOT) nos comprimentos de onda 440 e 1040 nm.	103
Tabela 20 – Valores de contraste cromático no primeiro e último ciclo do copolímero poli(SNS-D-co-EDOT).....	107
Tabela 21 – Valores de eficiência eletrocromica para o copolímero poli(SNS-FCA)	108
Tabela 22 – Eficiência Coulômbica para o poli(SNS-FCA)	108
Tabela 23 – Tempo de resposta para o poli(SNS-FCA) nos comprimentos de onda 620 e 1030 nm.....	109
Tabela 24 – Propriedades optoeletrônicas de copolímeros de SNS-co-EDOT	110

Tabela 25 – Propriedades optoeletrônicas de Homopolímeros de SNS	111
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

9-FAc – Ácido 9-Fluorenocarboxílico

ATR – Refletância total atenuada

COSY – *Homonuclear Correlation Spectroscopy*

DEc – Dispositivo eletrocromico

DTBD – 1,4-di(2-tienil)-butano-1,4-diona

E_g – *gap* de energia

E_g^{op} – *gap* de energia óptico

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

HMBC – *Heteronuclear Multiple Quantum Coherence*

HOMO – Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

HSQC – *Heteronuclear Single Quantum Coherence*

Hz – Hertz

ITO - Óxido de índio dopado com estanho

J – Constante de acoplamento

LUMO - Orbital Molecular de Menor Energia Desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MHz –Megahertz

mV s⁻¹ – milivolt por segundo

nm – Nanômetro

OFETs – Transistores de campo de efeito orgânicos

OLEDs – Diodos emissores de luz orgânicos

OSCs – Células solares orgânicas

P.A. – Grau para análise

PEDOT – poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

ppm – partes por milhão

PPV – poli(para-fenileno-vinileno)

PSNS – Poli 2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol

Q – Carga elétrica

Q_{dep} – Carga de deposição

Q_{oxi} – Cargas de oxidação

Q_{red} – Cargas de redução

THF – Tetrahydrofurano

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

S.cm⁻¹ – Siemens por centímetro

SNS – 2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol

SNS-D – Monômero SNS/Dansila

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

SNS-FCA – Monômero SNS/Ácido 9-fluorenocarboxílico

TMS – Tetrametilsilano

U.A. – Unidade Arbitraria

UV – Ultravioleta

VC – Voltametria cíclica

ν_{as} – banda de estiramento assimétrico

ν_s – banda de estiramento simétrico

δ – deslocamento químico

δ – banda de deformação

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	17
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 – Polímeros Conjugados	19
2.2 – Condutividade nos polímeros conjugados	20
2.3 – Métodos de polimerização	23
2.3.1 – Polimerização Química.....	23
2.3.2 – Polimerização Eletroquímica.....	23
2.3.3 – Copolimerização.....	25
2.4 – Mecanismos de polimerização	25
2.5 – Propriedades optoeletrônicas	27
2.6 – Colorimetria	30
2.7 – Propriedades Fluorescentes	31
2.8 – Síntese de polímeros conjugados baseados em 2,5-di(tienil)pirrol (SNS)	34
3 – OBJETIVOS	40
3.1 – Objetivos gerais	40
3.2 – Objetivos específicos	40
4 – EXPERIMENTAL	41
4.1 – Sínteses	42
4.1.1 - Síntese do 1,4-di(2-tienil)-butano-1,4-diona (DTBD)	43
4.1.2 - Síntese do 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (SNS-EA).....	44
4.1.3 – Síntese do monômero N-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-5-(dimetilamino)naftaleno-1-sulfonamida (SNS-D).....	45
4.1.4 – Síntese do monômero N-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-9H-fluoreno-9-carboxamida (SNS-FCA)	46
4.2 – Deposição Eletroquímica	48
4.4 – Caracterização Espectroeletrônica	49
4.6 – Coordenadas de cor	51
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 – Planejamento sintético para obtenção dos monômeros SNS-D e SNS-FCA	52
5.1.1 – Síntese e caracterização do intermediário DTBD.....	55
5.1.2 – Síntese e caracterização do intermediário SNS-EA	62

5.1.3 – Síntese e caracterização do monômero SNS-D	69
5.2 – Deposição eletroquímica	84
5.2.1 – Tentativa de síntese do homopolímero poli(SNS-D)	84
5.2.2 – Eletrodeposição do copolímero SNS-D-co-EDOT	86
5.2.3 – Eletrodeposição do polímero SNS-FCA.....	90
5.3 – Caracterização Espectroscópica de UV-vis e Fluorescência.....	91
5.4 - Caracterização Morfológica	94
5.5 – Caracterização Espectroeletróquímica.....	97
5.5.1 – Caracterização do copolímero poli(SNS-D-co-EDOT).....	97
5.4.2 – Caracterização do polímero poli(SNS-FCA).....	103
6 – CONCLUSÃO.....	113
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
APÊNDICE A – ESPECTROS BIDIMENSIONAIS DE RMN	125
APÊNDICE B – ESPECTRO DE MASSA	148

1 – INTRODUÇÃO

Desde a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno por volta da década de 70 (CHIANG et al., 1977; SHIRAKAWA et al., 1977), e das propriedades eletroluminescentes do poli(*para*-fenileno-*vinileno*) (PPV) na década de 90 (FRIEND; BRADLEY; HOLMES, 1992), a busca por novos polímeros conjugados continua crescendo tanto no campo industrial quanto no acadêmico, muito devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas, o que torna essa classe de polímeros aplicável no desenvolvimento de uma grande variedade de tecnologias, como por exemplo, células solares (OSCs) (LIM et al., 2016), transistores de efeito de campo (OFETs) (JEONG et al., 2017), diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) (ALSALHI et al., 2011) e dispositivos electrocrômicos (ECDs) (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010; KLINE; LORENZINI; SOTZING, 2014; KOYUNCU; KOYUNCU, 2018; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2002).

Outra importante característica dessa classe é a facilidade na modulação destas propriedades recorrendo a modificações estruturais no monômero de partida (ALMEIDA et al., 2014a; DYER et al., 2015), já que a relação entre as propriedades do polímero conjugado desejado e sua estrutura estão intimamente ligadas (AYRANCI; AK, 2017; CIHANER; ALGI, 2008a; PAMUK; ALGI, 2012).

Dentre os mais diferentes monômeros descritos na literatura, os derivados de 2,5-di(tienil)pirrol (SNS), vêm ganhando grande destaque recentemente por diversos fatores: podem levar à formação de polímeros conjugados tanto por polimerização química quanto eletroquímica (VARIS et al., 2006)(TARKUC et al., 2006); quando sintetizados por via eletroquímica, apresentam menores potenciais de oxidação do que os de seus constituintes (pirrol e tiofeno), devido à sua natureza ‘trimérica’ (CAMURLU; GÜLTEKIN, 2012) e quando são N-substituídos no anel de pirrol com grupos aromáticos (VARIS et al., 2006)(CIHANER; ALGI, 2008b), cadeias alquílicas (CAMURLU; GÜLTEKIN; BICIL, 2012; YAĞMUR; AK; BAYRAKÇEKEN, 2013), moléculas cromóforas ou fluoróforas (BAYCAN KOYUNCU et al., 2011; CIHANER; ALGI, 2009a, 2009b; YİĞİT; et al., 2015), podem apresentar comportamento electrocrômico e/ou fluorescente, com boas propriedades ópticas na região do espectro do UV-visível/infravermelho próximo (CIHANER; ALGI, 2008c, 2008d; TIRKEŞ et al., 2013). Dessa forma, os polímeros conjugados derivados de poli(2,5-di(tienil)pirrol) (PSNS) que apresentam propriedades electrocrômicas e/ou fluorescentes surgem como fortes candidatos

no desenvolvimento dos mais diversos dispositivos optoeletrônicos como camada ativa em OLEDs, ECDs e janelas inteligentes (CIHANER; ALGI, 2008a; SOGANCI et al., 2017a).

Diante disso, o presente trabalho descreve a síntese e caracterização de novos monômeros de 2,5-di(tienil)pirrol ligados a derivados de dansila e fluoreno, visando a obtenção de seus correspondentes polímeros conjugados por via eletroquímica, seguido do estudo de suas propriedades optoeletrônicas para prováveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Polímeros Conjugados

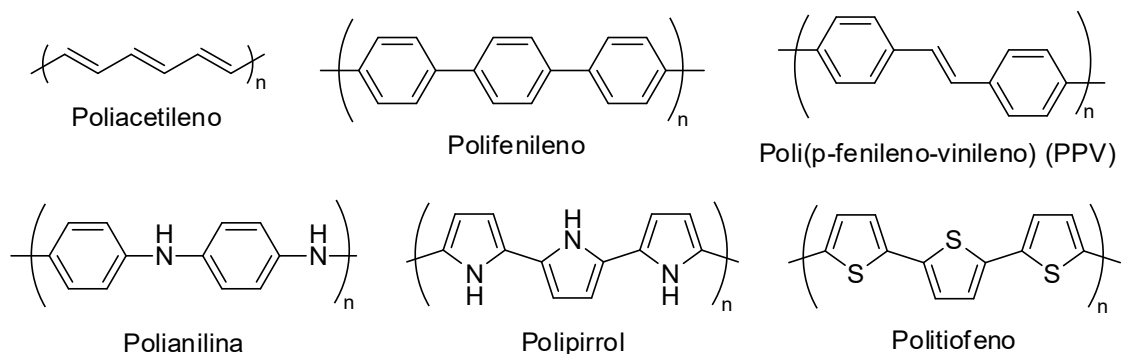
Os polímeros conjugados apresentam propriedades elétricas, ópticas e magnéticas semelhantes aos metais e semicondutores, sendo comumente chamados de “metais sintéticos”. São macromoléculas orgânicas constituídas por $10^4 - 10^6$ unidades monoméricas e apresentam como principal característica em sua estrutura ligações simples e duplas alternadas (ANDRADE, 2015; AWUZIE, 2017; ISA et al., 2017).

A descoberta dos polímeros condutores aconteceu por volta de 1970 no laboratório do Professor Hideke Shirakawa, no Instituto de Tecnologia em Tóquio, quando um de seus alunos observou a formação de um filme lustroso e prateado enquanto tentava sintetizar poliacetileno. Ao rever a metodologia, verificou-se que uma quantidade de catalisador 10^3 vezes maior que a necessária havia sido utilizada. Em 1977, Shirakawa trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger da Universidade da Pensilvânia, EUA, observaram que o tratamento desse filme polimérico com vapores de halogênios provocava um aumento drástico em sua condutividade (10^{-8} a 10^3 S.cm⁻¹) (FAEZ et al., 2000; ZOPPI; A.; DE PAOLI, 1992).

Shirakawa e colaboradores conseguiram produzir filmes de poliacetileno com configuração *cis* e *trans* e desenvolveram técnicas para controlar a razão entre esses isômeros, observando que ambos apresentavam a capacidade de semicondutor sendo o isômero *trans* termodinamicamente mais estável que o isômero *cis* a temperatura ambiente (SHIRAKAWA et al., 1977). A relevância dessa descoberta rendeu-lhes o Prêmio Nobel de Química em 2000 (CAMURLU, 2014).

Inicialmente, esta classe de polímeros foi aplicada no desenvolvimento de capacitores e baterias. Entretanto, por volta da década de 90, um grupo liderado pelo Professor Richard Friend, estudando as propriedades semicondutoras do polímero conjugado poli(*para*-fenileno-vinileno) (PPV), descobriu que estes poderiam também apresentar propriedades eletroluminescentes, ou seja, emitiam luz em resposta a uma corrente elétrica. Tal descoberta rendeu a possibilidade desses polímeros serem aplicados no desenvolvimento de diversos dispositivos optoeletrônicas (ALSALHI et al., 2011). Desde então diversas estruturas foram investigadas e atualmente é possível encontrar uma infinidade de sistemas π -conjugados descritos na literatura (Figura 1) (FAEZ et al., 2000).

Figura 1 – Alguns sistemas π -conjugados investigados na literatura

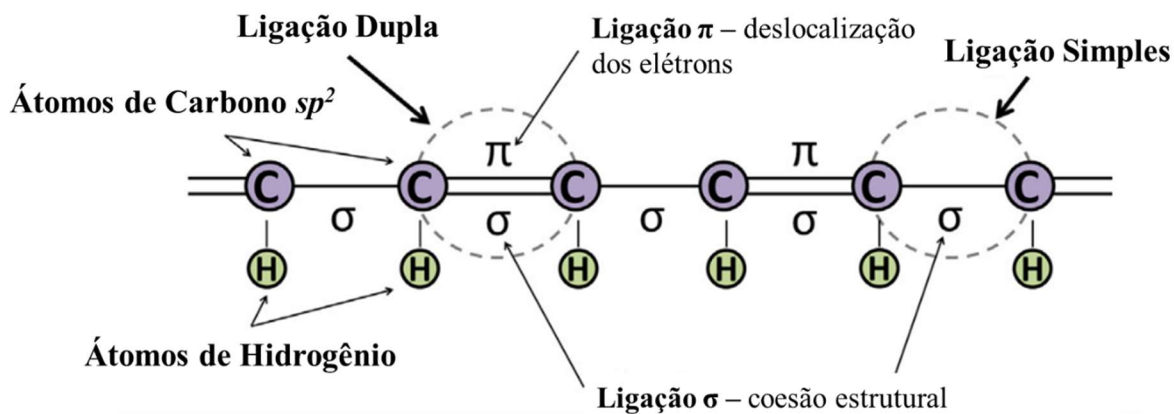


Fonte: adaptado de FAEZ e colaboradores, 2000.

2.2 – Condutividade nos polímeros conjugados

Os polímeros conjugados apresentam condutividade similar aos semicondutores inorgânicos. Tal fenômeno pode ser explicado inicialmente pela composição de sua estrutura, formada por átomos de carbonos com hibridização sp^2 que se alternam em ligações simples e duplas. Nessa estrutura, as ligações *sigma* (σ) são as responsáveis por manter a coesão estrutural do polímero, enquanto que as ligações *pi* (π), formada pela sobreposição dos orbitais *p* puros desses átomos, podem deslocalizar-se ao longo da cadeia a partir dos processos de remoção (oxidação) ou inserção (redução) de elétrons (Figura 2) (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; YAKHMI; SAXENA; ASWAL, 2012).

Figura 2 – Esquemática da cadeia polimérica em um polímero conjugado

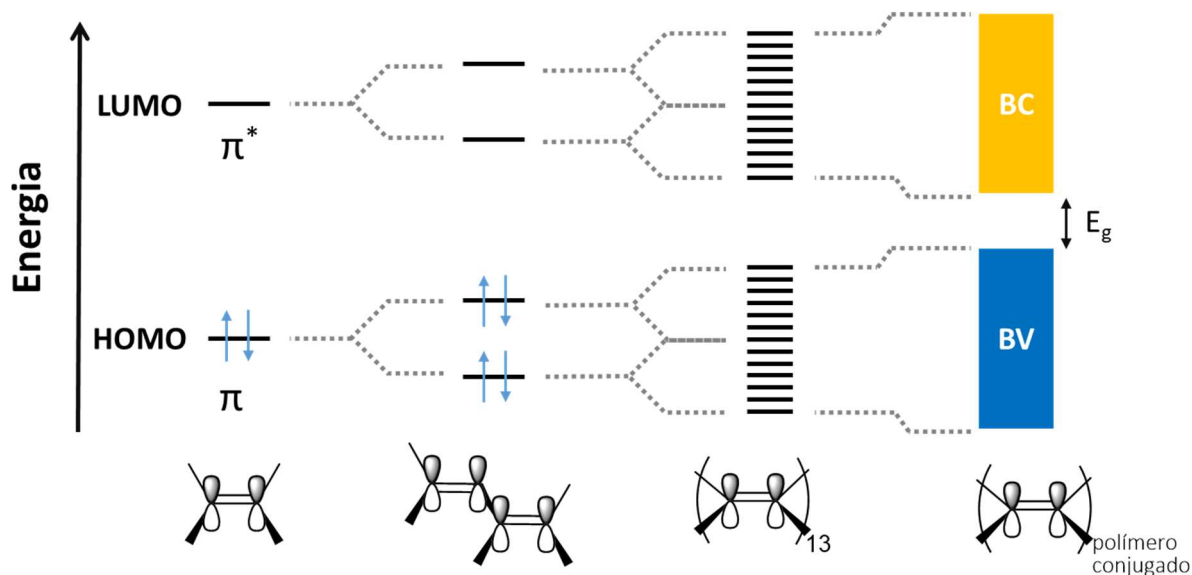


Fonte: adaptado de BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014.

Por meio da teoria do orbital molecular, os orbitais atômicos do carbono sp^2 se combinam, levando à formação de orbitais moleculares ligantes (π) e orbitais moleculares antiligantes (π^*). O orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) são respectivamente os orbitais de fronteira π -ligante e π^* -antiligante e estão separados por uma lacuna energética. Quanto maior for o número de ligações duplas conjugadas presente no composto, maior o número de orbitais π e π^* , e menor a lacuna entre os orbitais HOMO e LUMO (CAREY; SUNDBERG, 2007; FLEMING, 2010).

Nos polímeros conjugados, o grande número de orbitais moleculares π -ligante e π^* -antiligante levam à formação de bandas energéticas, semelhante as observadas nos metais e semicondutores inorgânicos. Os orbitais moleculares π -ligante equivalem a banda de valência, totalmente preenchida por elétrons, enquanto que os orbitais π^* -antiligante tornam-se a banda de condução, não preenchida. Estas estão separadas por uma lacuna energética chamada de *bandgap* (E_g) (Figura 3) (BANERJI; TAUSCH; SCHERF, 2013; FLEMING, 2010).

Figura 3 – Esquematização dos orbitais moleculares e formação das bandas energéticas nos polímeros condutores



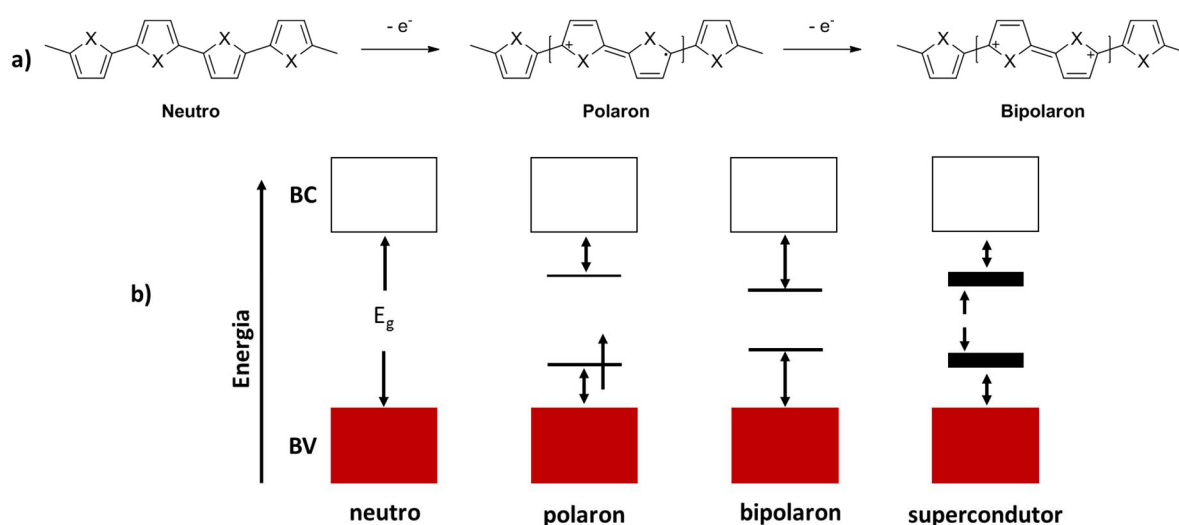
Fonte: adaptado de BANERJI e colaboradores, 2013.

No estado neutro, o polímero conjugado apresenta comportamento semicondutor, com as bandas de condução (HOMO) e de valência (LUMO) separadas pelo *bandgap* (E_g), porém quando submetido a processos de dopagem química ou eletroquímica, as estruturas de banda

sofrem modificações, conduzindo a composição de interbandas de menores níveis energéticos entre as bandas de condução e valência, e a criação de carregadores de carga (polarons e bipolarons) (CAMURLU, 2014).

Os polímeros conjugados podem interconverter-se entre duas estruturas de ressonância não degeneradas (benzóide e quinóide), sendo assim susceptíveis a mudanças estruturais. Quando o polímero sofre oxidação no seu estado neutro, com a remoção de elétrons π da banda de valência, ocorre a interconversão entre a estrutura benzóide para a quinóide, criando uma carga móvel na forma de um cátion radical chamado de polaron, induzindo a formação de dois níveis de energia interbandas. A remoção de um outro elétron π leva à formação de bipolarons, que são carregadores de carga na forma de dicátion, acarretando na aproximação das interbandas. Com a contínua oxidação, ocorre a formação de mais bandas bipolarônicas e a sobreposição destas, conduzindo ao estado supercondutor do polímero (Figura 4). Vale salientar que cada carga positiva formada leva à introdução de uma carga negativa na matriz polimérica, comumente chamada de agente dopante, sendo normalmente o ânion proveniente de um agente oxidante, no caso de dopagem química, ou de um eletrólito de suporte, no caso de dopagem eletroquímica (CAMURLU, 2014; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2002; VAN MULLEKOM, 2001).

Figura 4 – Esquemática genérica a) das conformações nos estados neutro, polaronico e bipolaronico e b) seus respectivos níveis energéticos



Fonte: adaptado de CAMURLU, 2014.

A formação das interbandas aliada as mudanças conformacionais na estrutura do polímero conjugado são responsáveis tanto pelo aumento da condutividade (ARGUN et al., 2004) quanto nas suas propriedades ópticas, sendo a principal causa para o eletrocromismo nesses materiais, uma vez que a introdução de novos estados energéticos levam à diminuição do E_g e conseqüentemente facilita a transição eletrônica entre as bandas, tornando a absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) menos energética (FLEMING, 2010; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2002).

2.3 – Métodos de polimerização

Os polímeros conjugados podem ser obtidos por meio de diversas metodologias de síntese, sejam elas por processos de polimerização química, quanto pelos métodos de polimerização eletroquímica.

2.3.1 – Polimerização Química

Na polimerização química, o monômero é dissolvido em um solvente adequado na presença de um agente oxidante apropriado como Cloreto de Ferro III ($FeCl_3$), Persulfato de Amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) ou ácidos inorgânicos, sob constante agitação. A formação do polímero ocorre por precipitação e após tratamento para retirada de subprodutos e reagentes de partida, o polímero é obtido na forma de pó. Tem-se como principal vantagem a produção do polímero conjugado em grande escala, controle do peso molecular e características morfológicas a partir da escolha do agente oxidante/catalisador escolhido. Entretanto, a utilização de catalisadores caros, várias etapas de pós tratamento e a não possibilidade de obter filmes finos podem ser citadas como desvantagens para esta metodologia (ANGUERA et al., 2014; AWUZIE, 2017; YAKHMI; SAXENA; ASWAL, 2012).

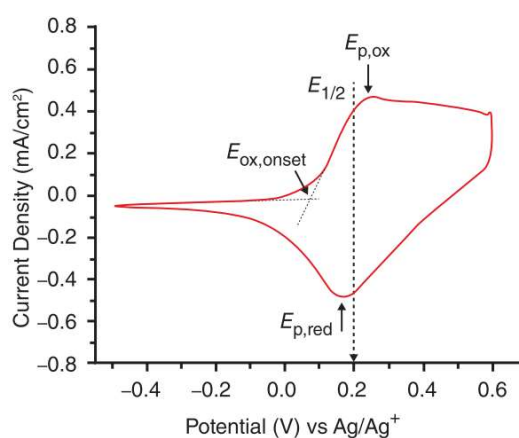
2.3.2 – Polimerização Eletroquímica

Na polimerização eletroquímica, o monômero sofre oxidação anódica em condições controladas de corrente ou potencial, fazendo uso de uma cela eletroquímica de três eletrodos. Essa metodologia se destaca pela necessidade de pouca quantidade de monômero (10-50 mg), não faz uso de catalisadores e pode ser realizada em temperatura ambiente.

Polímeros conjugados podem ser obtidos por via eletroquímica através de métodos galvanostáticos (corrente constante), potenciostáticos (potencial constante) ou potenciodinâmicos. Enquanto que o método galvanostático é conveniente para controlar quantitativamente a espessura do filme depositado, uma vez que a carga de deposição (Q) é o produto da densidade de corrente aplicada (I) pelo tempo (t), de acordo com a equação: $Q = I \times t$, os métodos potenciostáticos e potenciodinâmicos são mais utilizados, pois podem evitar processos de sobreoxidação causado pela proximidade entre os potenciais de oxidação do monômero e do polímero. Dessa forma, apenas o monômero é oxidado, permitindo a eletropolimerização (ANGUERA et al., 2014; CHANDRASEKHAR; CHANDRASEKHAR, 2018; WALLACE; TSEKOURAS; WANG, 2010).

No método potenciodinâmico, a técnica de voltametria cíclica se destaca por ser capaz de realizar tanto a eletrodeposição, quanto obter informações qualitativas sobre os processos redox envolvidos, por meio da resposta da corrente a uma varredura de potencial linear entre dois ou mais valores definidos, sendo útil para determinar rapidamente informações sobre os processos redox, os níveis de energia do analito e a cinética das reações de transferência eletrônica. Em um voltamograma cíclico, o eixo x representa a faixa de potencial aplicado, tendo como resposta no eixo y a corrente, onde é possível observar o potencial onde a oxidação do monômero começa a ocorrer (E_{onset}), as ondas anódicas e catódicas do processo redox ($E_{\text{p,ox}}$ e $E_{\text{p,red}}$) e o potencial de meia onda ($E_{1/2}$) (Figura 5) (DYER et al., 2015; ELGRISHI et al., 2018; WALLACE; TSEKOURAS; WANG, 2010; YIĞIT; et al., 2015).

Figura 5 – Representação de um voltamograma cíclico



Fonte: Adaptado de DYER e colaboradores, 2015.

Vale ressaltar que para a aplicação em dispositivos eletrocromicos, a polimerização eletroquímica é preferível, devido à possibilidade de controlar de forma mais eficiente a espessura e morfologia do filme polimérico (ABASHEV; BUSHUEVA; SHKLYAEVA, 2011; SCHAB-BALCERZAK, 2011).

2.3.3 – Copolimerização

Outro método para obter-se polímeros conjugados com propriedades ópticas e eletrônicas aplicáveis para o desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos é a copolimerização, técnica que consiste na utilização de dois monômeros distintos para levar à formação de polímeros conjugados com propriedades optoeletrônicas superiores aos seus homopolímeros (CAMURLU; GÜLTEKIN; BICIL, 2012; YAĞMUR; AK; BAYRAKÇEKEN, 2013). Nesta técnica é possível prever e modular as propriedades do copolímero desejado por meio do controle entre as razões estequiométricas dos comonômeros presentes na reação. Dentre os comonômeros mais estudados na literatura, o 3,4-etilenodioxitiofeno, comumente denominado de EDOT, destaca-se por apresentar alta estabilidade, baixo potencial de oxidação e rápida comutação entre os estados redox, sendo utilizado na copolimerização de pirróis, tiofenos, carbazois, fluorenos entre outros (CAMURLU; GÜLTEKIN; BICIL, 2012; GUVEN; CAMURLU; YUCEL, 2015; SÖYLEYICI et al., 2013).

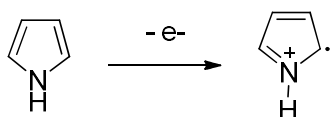
2.4 – Mecanismos de polimerização

Os mecanismos envolvidos tanto na polimerização química quanto na eletroquímica ocorrem de forma similar. Diaz e colaboradores foram os primeiros a propor uma rota mecanística para o processo de polimerização eletroquímica, utilizando como base a síntese do poli(pirrol) (GENIES; BIDAN; DIAZ, 1983) e anos depois os estudos teóricos de Waltman e colaboradores confirmaram tal proposta (WALTMAN; BARGON, 1986), tornando-a a mais utilizada para explicar o mecanismo de polimerização de diversos tipos de monômeros. A polimerização ocorre com a formação de um cátion radical, a partir da oxidação do monômero no meio reacional (etapa 1) e em seguida duas espécies radicalares reagem entre si, levando à formação de um dihidrodímero. Após desprotonação e re-aromatização do sistema, ocorre a formação do dímero (etapa 2). O aumento da conjugação no dímero faz com que ele

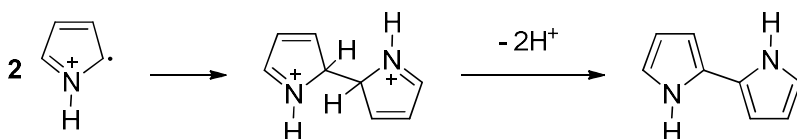
prontamente se oxide, para formar novamente um cátion radical (etapa 3) e reagir com outro cátion radical, seja dímero ou monômero, até que ocorra a precipitação do polímero na solução eletrolítica, depositando-se na superfície do eletrodo de trabalho (etapa 4) (Esquema 1) (CAMURLU, 2014; GENIES; BIDAN; DIAZ, 1983; RIBEIRO; MORTIMER, 2015).

Esquema 1 – Proposta mecanística para a polimerização do poli(pirrol)

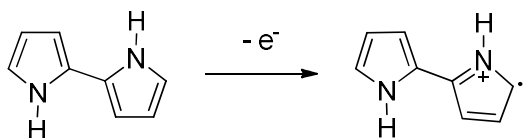
Etapa 1



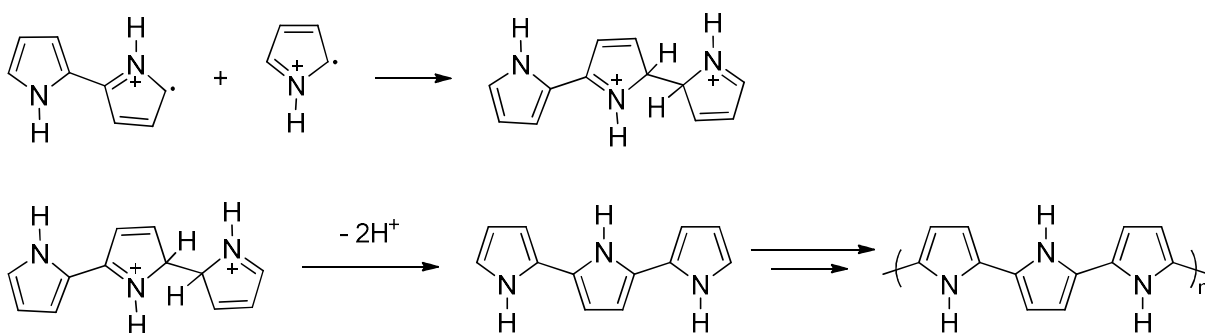
Etapa 2



Etapa 3



Etapa 4



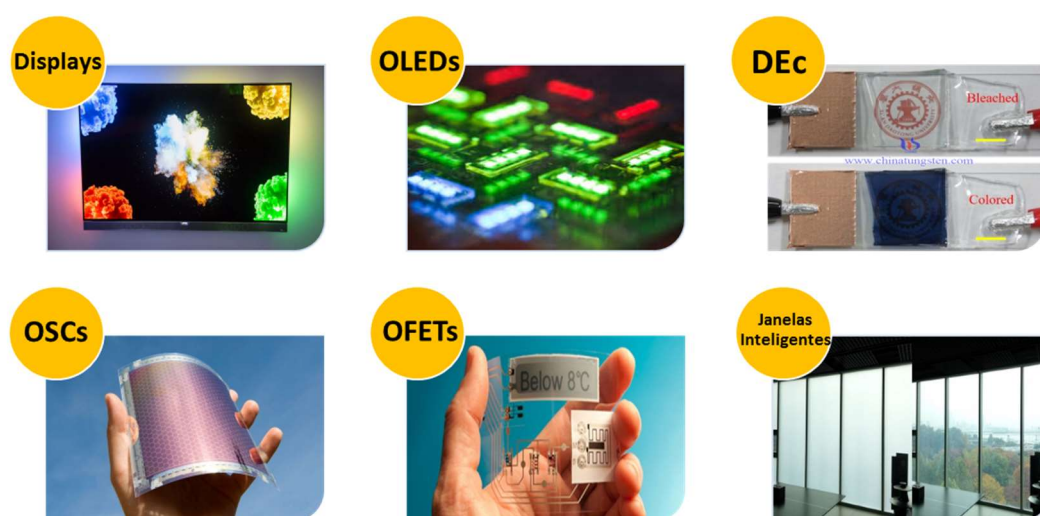
Fonte: Adaptado de DIAZ e colaboradores, 1983.

2.5 – Propriedades optoeletrônicas

Diversos compostos como óxidos de metais de transição, ftalocianinas, viológenos, fulerenos e polímeros conjugados apresentam bandas de absorção distintas no espectro do UV-visível nos seus diferentes estados redox (MORTIMER; DYER; REYNOLDS, 2006; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2002). Essa propriedade recebe o nome de eletrocromismo e é definido como a mudança persistente, mas reversível, nas propriedades ópticas de um material como absorção, transmitância, etc., induzida por uma mudança no potencial aplicado (ARGUN et al., 2004; KAYA; AYDIN, 2012).

Dentre essas classes, os polímeros conjugados vêm ganhando grande destaque no desenvolvimento de dispositivos eletrocromáticos pois apresentam baixo custo de síntese quando comparado aos demais, boas propriedades mecânicas, alta eficiência de coloração, rápida mudança de cor entre os estados redox, ampla faixa de cores, alto contraste óptico, operação a pequenas tensões, alta estabilidade e longa vida de ciclos redox, tornando-os aplicáveis no desenvolvimento de dispositivos eletrocromáticos (DEc), diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), células solares orgânicas (OSCs), transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), *displays* e outros. (Figura 6) (ALMEIDA et al., 2014b; CHANG et al., 2014; GUO; BAUMGARTEN; MÜLLEN, 2013; TIRKEŞ et al., 2013).

Figura 6 – Dispositivos baseados em polímeros conjugados



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

O eletrocromismo pode ser modulado por meio do ajuste na energia de *bandgap* do polímero, uma vez que as transições eletrônicas entre as bandas de valência, de condução e interbandas são determinantes para a coloração do material. Esse ajuste pode ser feito desde a modificação estrutural do monômero de partida, fazendo uso de grupos eletroretiradores e eletrodoadores, grupos cromógenos ou fluoróforos, anéis fundidos ou anéis heterocíclicos e até mesmo pelo controle na planaridade da cadeia polimérica por copolimerização (DYER et al., 2015; RENDE et al., 2014).

A energia de *bandgap* (E_g) pode ser classificada e calculada por diferentes formas, entretanto a mais utilizada é o *gap* de energia óptico (E_g^{op}), que se refere à diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, determinado por meio de técnicas espectroscópicas como a absorção no UV-vis/NIR. Pode ser calculado utilizando a equação 1:

$$E_g^{op} = h c / \lambda \quad \text{Eq. 1}$$

Onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é comprimento de onda (λ_{max}) no qual o polímero apresenta a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energia (AK; ŞAHMETLIOĞLU; TOPPARE, 2008; SOGANCI et al., 2018). Outros parâmetros também podem ser identificados por espectroscopia no UV-vis/NIR e são determinantes para caracterizar as propriedades electrocrômicas do polímero conjugado. São eles:

Contraste Cromático ($\Delta\%T$): pode ser considerado como uma alteração percentual de transmitância em um comprimento de onda específico, onde o material electrocrômico tem o maior contraste óptico e é considerado como um dos fatores primordiais na avaliação de um material electrocrômico (ARGUN et al., 2004).

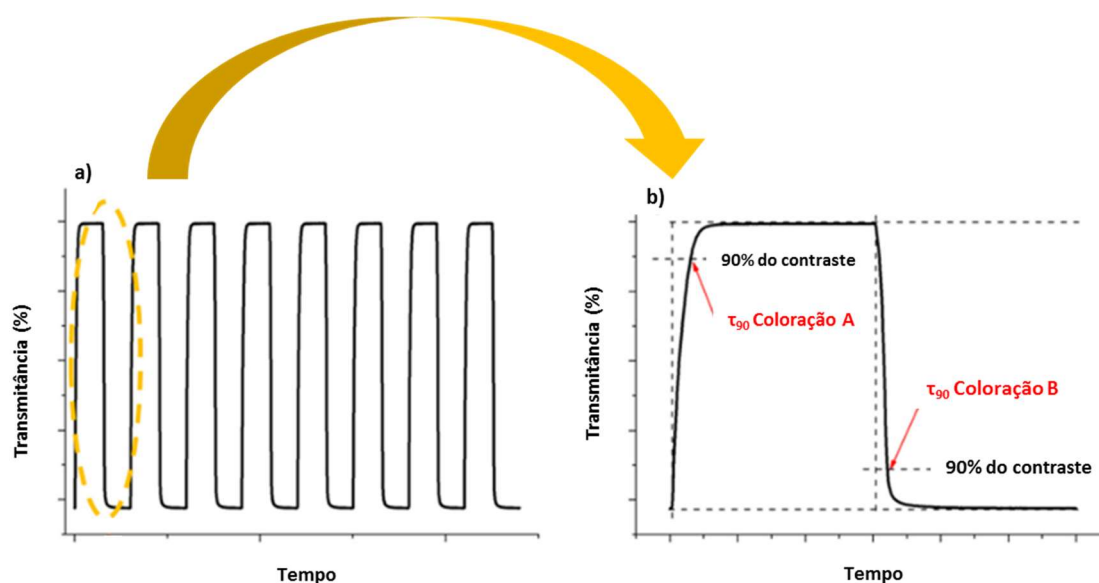
Eficiência electrocrômica (η): também descrita como eficiência de coloração, determina a alteração na densidade óptica (ΔOD) induzida pela injeção/ejeção de carga eletrônica (Q_d), isto é, a quantidade de carga necessária para que ocorra uma alteração óptica no material por unidade de área. Pode ser calculada pela relação:

$$\eta = \frac{T_{oxidado} - T_{reduzido}}{Q_d} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde $T_{oxidado}$ e $T_{reduzido}$ referem-se a variação de transmitância do polímero em um determinado comprimento de onda e Q_d é a carga total envolvida no processo redox (ÇARBAŞ; KIVRAK; ÖNAL, 2011; CIHANER; ALGI, 2008d).

Tempo de resposta (τ): corresponde ao tempo necessário para que o material mude sua coloração entre seus estados redox e é dependente de fatores como condutividade iônica do eletrólito, espessura do filme polimérico e sua morfologia. Para alguns dispositivos comerciais, como *displays* e retrovisores dinâmicos, se faz necessário baixos tempos de resposta na ordem de milésimos a poucos segundos, enquanto janelas electrocrômicas podem apresentar tempo de resposta maiores. Diversas metodologias são utilizadas para calcular o tempo de resposta de um material electrocrômico, o mais comum consiste em utilizar a cronoamperometria de duplo potencial enquanto monitora simultaneamente a mudança na transmitância em um único comprimento de onda do filme polimérico (Figura 7) (HASSAB et al., 2018).

Figura 7 – Método convencional para calcular o tempo de resposta



Fonte: Adaptado de HASSAB e colaboradores, 2018.

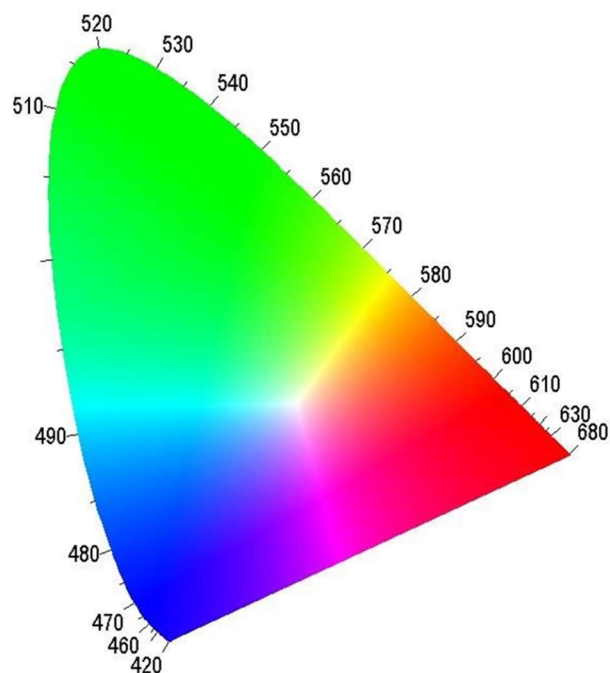
Eficiência Coulômbica (EC): A eficiência coulômbica (EC) é definida pela razão entre as cargas de oxidação (Q_{oxi}) e de redução (Q_{red}) do material. O ideal para um material eletroativo é sua EC seja igual ou próxima à 100%, ou seja, que as cargas utilizadas no processo de oxidação e redução sejam iguais (SILVA, 2016). A EC pode ser calculada por meio da equação:

$$EC = Q_{oxi} / Q_{red} \quad \text{Eq. 3}$$

2.6 – Colorimetria

As propriedades de sistemas que envolvem cores podem ser analisadas com o uso da colorimetria, técnica que consiste em modelos matemáticos para descrever quantitativamente as percepções do olho humano em relação a cor observada. A colorimetria começou a ser formalizada em 1931, quando a *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) propôs um sistema de especificação de cor baseado nos valores dos triestímulos X, Y e Z e na padronização das fontes de iluminação. A relação entre os valores de triestímulos e a cor de uma amostra não é obtida facilmente, pois esta depende também de cores adjacentes e do estado de adaptação dos olhos. Para melhor interpretação, o sistema CIE considera apenas uma ou duas dimensões de cada vez. Para tanto, o valor triestímulo Y passou a representar a luminância da amostra e as coordenadas de cromaticidade (x, y e z), que representam outras duas dimensões da cor, são empregadas na construção de um gráfico de y versus x. Assim, para todas as cores têm-se que: $x + y + z = 1$. Por essa razão, apenas duas das coordenadas de cromaticidade são necessárias para se construir um gráfico bidimensional que é chamado de diagrama de cromaticidade (Figura 8) (GILCHRIST; NOBBS, 1999; KRISHNA PRASAD et al., 1996; QUINTANILHA et al., 2014).

Figura 8 – Modelo utilizado para elaboração de um diagrama de cromaticidade



Fonte: Adaptado de SANTA-CRUZ, 2013.

A utilização deste diagrama em medidas electrocrômicas facilita a visualização das mudanças de cor do material além de dar uma resposta mais objetiva, uma vez que a definição de uma cor ou um conjunto de cores é subjetiva para cada indivíduo (GILCHRIST; NOBBS, 1999; KRISHNA PRASAD et al., 1996; QUINTANILHA et al., 2014). Para a elaboração de um diagrama de cores com as coordenadas x e y normalmente empregam-se colorímetros triestímulos disponíveis comercialmente. Entretanto, Roger Mortimer e Thomas Varley desenvolveram um método de fácil utilização e interpretação, fazendo uso de uma série de cálculos matemáticos em uma planilha eletrônica desenvolvida no Microsoft® Excel®, onde os dados de absorção de UV-Vis do material analisado são compilados e como resultado são geradas as coordenadas de cromaticidade (MORTIMER; VARLEY, 2011). Por fim, os valores de x e y podem ser inseridos em softwares específicos, como por exemplo o Spectralux® (SANTA-CRUZ; TELES, 2003), obtendo de forma quantitativa a descrição da cor do material.

2.7 – Propriedades Fluorescentes

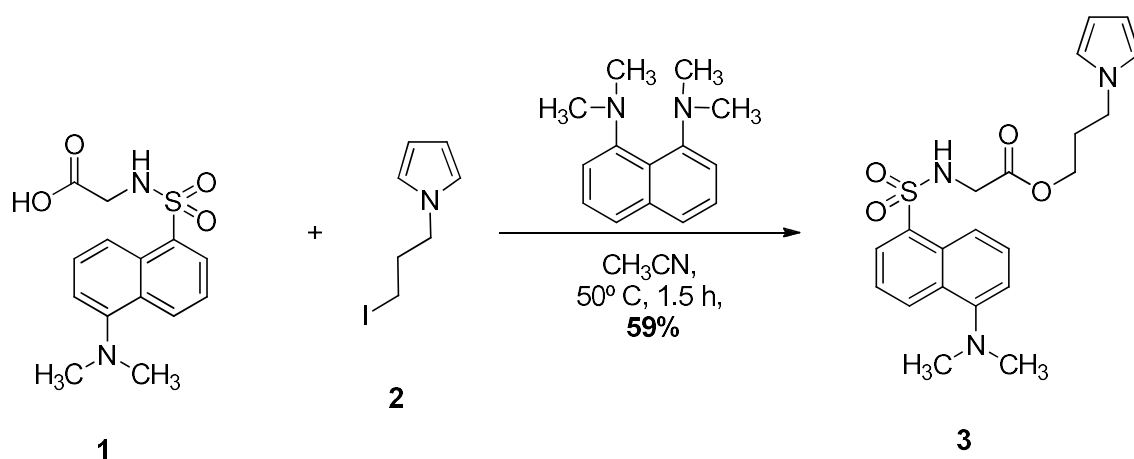
A fluorescência é um fenômeno fotoluminescente que ocorre quando átomos ou moléculas são irradiados por fótons de frequências apropriadas, passando do estado fundamental para vários estados eletrônicos vibracionais de maior energia. Como esses estados são energeticamente instáveis, ocorre o imediato retorno ao estado fundamental, liberando o fóton na forma de luz fluorescente (PAVONI et al., 2014). As principais transições que ocorrem nesse processo são resultantes da absorção de radiação eletromagnética na região do UV-Vis, sendo as de maior interesse as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, geralmente ocorrendo a partir do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO) (PAVIA et al., 2008).

Diversas classes de moléculas orgânicas apresentam fenômeno de fluorescência, como por exemplo hidrocarbonetos aromáticos (fluorenos, naftalenos, pirenos), fluoresceínas, cumarinas, rodaminas e políenos. Devido ao seu sistema π -conjugado estendido, os polímeros conjugados também podem apresentar propriedades fluorescentes, uma vez que quanto maior a conjugação do sistema π , menor a energia de transição eletrônica. Além disso a cor de emissão pode ser modulada na região do UV-vis/NIR modificando o monômero de partida com a presença de fluoróforos, tornando-os aplicáveis no desenvolvimento de dispositivos

eletroluminescentes, e outros (ALVAREZ et al., 2011; REPENKO et al., 2017; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012; YANG; SWAGER, 1998).

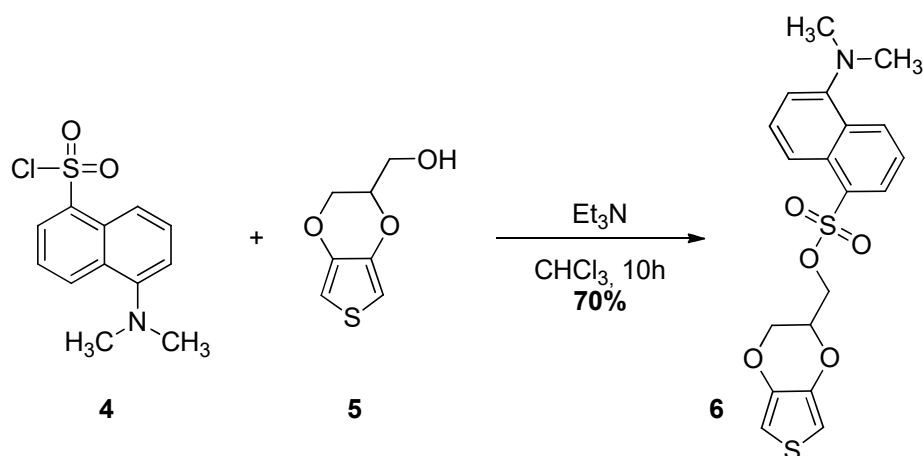
Dentre os mais diversos fluoróforos investigados na literatura, os derivados de dansila têm atraído muita atenção pois apresentam intensa absorção na região próxima ao UV e forte fluorescência na região do visível, sendo explorado como unidade fluorescente em alguns polímeros conjugados descritos na literatura. Por exemplo, Almeida e colaboradores reportaram a síntese do derivado de pirrol **3** por meio da reação entre o fluoróforo dansilglicina (**1**) e o 1-(3-Iodopropil)pirrol (**2**) (Esquema 2). O polímero conjugado desse monômero apresentou tanto comportamento electrocrômico quanto e fluorescente (ALMEIDA et al., 2014a).

Esquema 2 – Síntese do monômero **3**



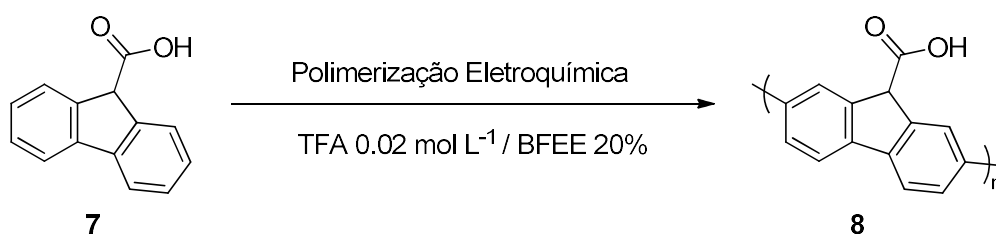
Fonte: Adaptado de ALMEIDA e colaboradores, 2013.

Já Ayranci e colaboradores sintetizaram o monômero **6** executando uma reação de substituição nucleofílica entre hidroximetiledot (**5**) e Cloreto de Dansila (**4**) (Esquema 3). O polímero conjugado obtido apresentou propriedades fluorescentes, em solução e no estado sólido, promissoras para aplicação como sensor ou camada ativa em dispositivos ópticos (AYRANCI; AK, 2017).

Esquema 3 – Síntese do monômero 6

Fonte: Adaptado de AYRANCI e AK, 2017.

Os derivados de fluoreno também são amplamente investigados na literatura, uma vez que apresentam propriedades fluorescentes, boa processabilidade e seus polímeros são bons emissores de luz azul (BYUN et al., 2004; OUISSE; STÉPHAN, 2004; YEO; TANAKA; CHUJO, 2015). Dentre estes derivados, o ácido 9-fluorenocarboxílico (9-FAc) (**7**) quando submetido a polimerização eletroquímica na presença de dietil eterato de trifluoreto de boro (BFEE) e ácido trifluoroacético (TFA) levam à formação de filmes finos de poli(9-FAc) (**8**), apresentando atividade redox e boa estabilidade. Além disso, experimentos de fluorescência no estado sólido mostraram boa emissão de luz azul (Esquema 4) (NIE et al., 2008).

Esquema 4 – Síntese eletroquímica do poli(9-FAc)

Fonte: Adaptado de NIE e colaboradores, 2008.

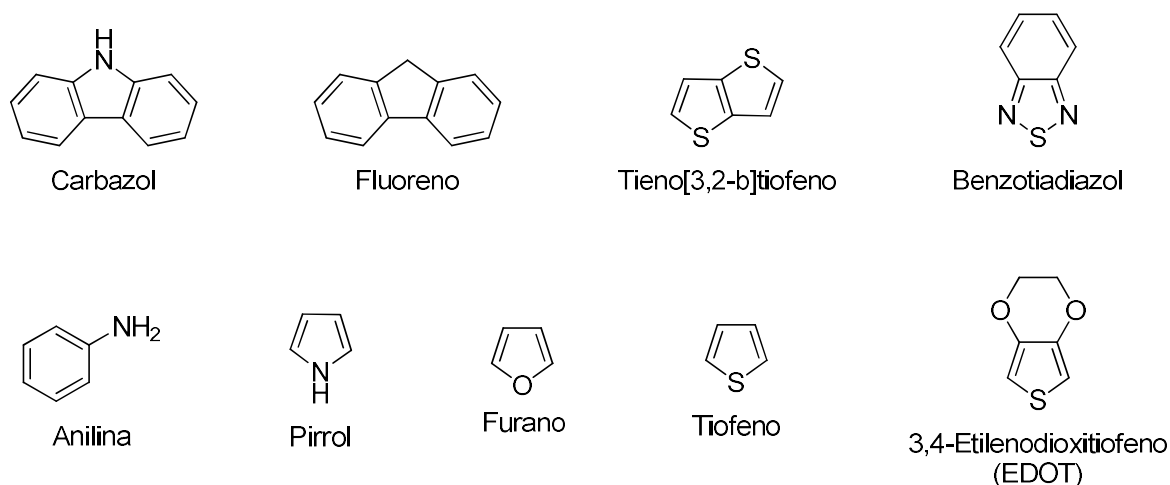
A função ácido carboxílico no 9-FAc permite que ele possa se ligar a unidades monoméricas, por reação de esterificação ou formação de ligação peptídica, por exemplo, atuando assim como subunidade em outros precursores de polímeros conjugados, contribuindo

com suas propriedades luminescentes. Entretanto, até o momento não há investigações das propriedades do 9-FAc com essa finalidade.

2.8 – Síntese de polímeros conjugados baseados em 2,5-di(tienil)pirrol (SNS)

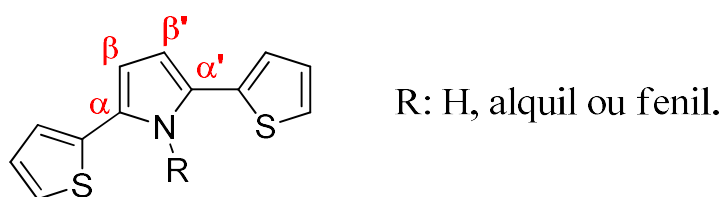
Desde a descoberta dos polímeros conjugados, várias estruturas foram investigadas e outros sistemas π -conjugados ganharam destaque, em especial aqueles que são provenientes de monômeros de moléculas aromáticas de 6 e 5 membros e anéis fundidos, uma vez que esses sistemas apresentam elevada deslocalização dos elétrons π em sua estrutura, além de apresentarem baixos valores de energia de *bandgap*. (Figura 9) (KERTESZ; CHOI; YANG, 2005; RIBEIRO; MORTIMER, 2015).

Figura 9 – Exemplos de monômeros investigados na literatura



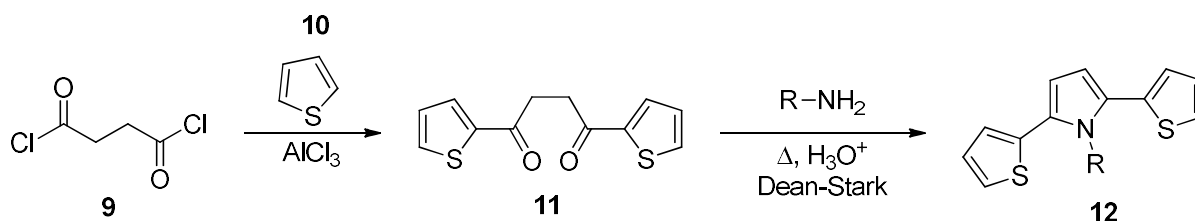
Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Atualmente, os monômeros de 2,5-di(tienil)pirrol, comumente chamados de SNS, têm ganhado bastante destaque devido à facilidade em sua síntese e na sua polimerização, seja por via química ou eletroquímica, gerando polímeros conjugados com boa estabilidade e potencial aplicabilidade em dispositivos eletroquímicos, optoeletrônicos e biossensores (PANDULE et al., 2014). Sua estrutura consiste em um anel de pirrol central conectado a anéis de tiofeno nas posições $\alpha - \alpha'$, formando um monômero centrossimétrico, minimizando os efeitos estéricos que podem ser causados caso haja *N*-substituição no anel de pirrol (Figura 10) (SÖYLEYICI et al., 2013).

Figura 10 – Estrutura geral dos monômeros SNS

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Para a obtenção de monômeros de SNS, a rota sintética comumente utilizada consiste na síntese de seu principal substrato, a dicetona 1,4-di(2-tienil)-1,4-butanodiona (**11**), por meio da reação de acilação de Friedel-Crafts entre cloreto de succinila (**9**) e tiofeno (**10**) catalisada por cloreto de alumínio em diclorometano (KIM et al., 2010; SCHWEIGER et al., 2000). Em seguida a dicetona é submetida a reação de condensação de Paal-Knorr com a respectiva amina aromática ou alifática, catalisada por ácido em tolueno e refluxo com aparato Dean-Stark, fornecendo o monômero de SNS desejado (**12**) (Esquema 5) (TARKUC et al., 2008a).

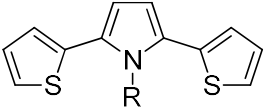
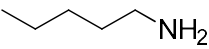
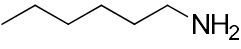
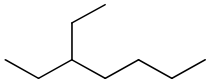
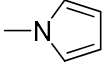
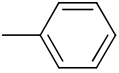
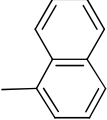
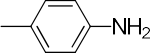
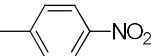
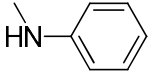
Esquema 5 – Rota sintética para obtenção de derivados de SNS

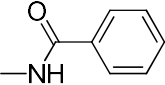
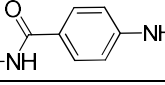
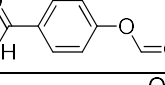
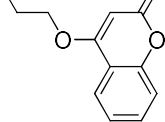
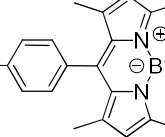
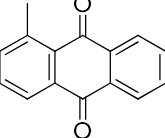
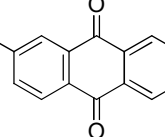
R = H, alquil ou fenil.

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

A partir da escolha da amina que irá reagir com **11**, é possível obter monômeros de SNS *N*-substituídos com diferentes grupos alifático, aromáticos, cromóforos ou fluoróforos, sendo possível assim modular uma série de propriedades do polímero conjugado, principalmente as que estão relacionadas ao *bandgap* e as propriedades optoeletrônicas do polímero. Na **tabela 1** estão reunidos uma série de monômeros de SNS e as respectivas propriedades dos seus polímeros.

Tabela 1 – Monômeros baseados em 2,5-di(tienil)pirrol e alguns parâmetros de seus polímeros

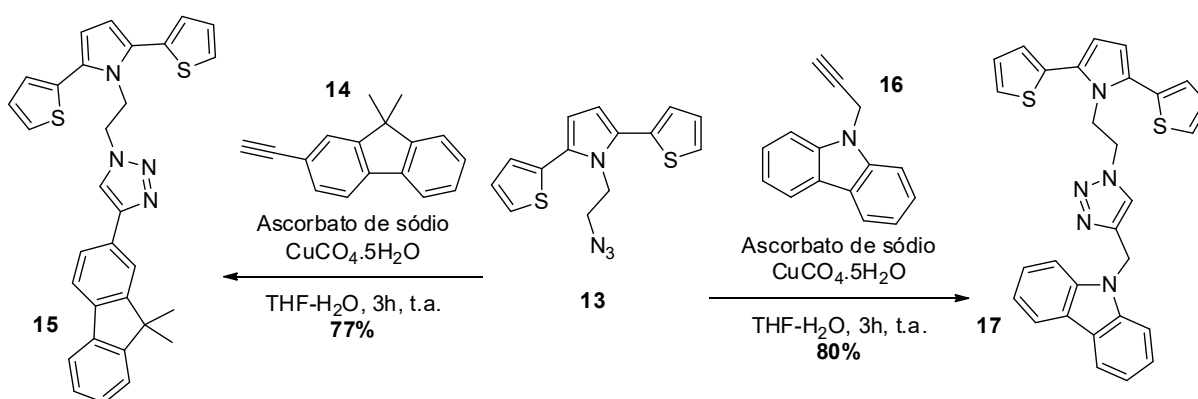
				
R	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	E_g (eV)	$\Delta\%T$ (%)	Referência
—H	430	2,88	-	MCLEOD et al., 1986 (valor estimado)
	321	2,39	20 (320 nm)	YAĞMUR; AK; BAYRAKÇEKEN, 2013
	334	2,27	11 (340 nm)	TARKUC et al., 2008
	360	2,23	27 (360 nm)	CAMURLU; GÜLTEKIN; BICIL, 2012
	444	2,21	18 (440 nm)	CIHANER; MERT; DEMIR, 2009
	413	2,2	27 (413 nm)	TARKUC et al., 2006
	413	2,33	18 (423 nm)	CIHANER; ALGI, 2008b
	376	2,12	21 (380 nm)	YILDIZ et al., 2008
	544	1,7	42 (540 nm)	VARIS et al., 2007
	386	2,23	36 (995 nm)	GUMUSAY et al., 2017

R	$\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ (nm)	E_g (eV)	$\Delta\%T$ (%)	Refer\^encia
	430	2,10	29 (430 nm)	SOGANCI et al., 2017a
	445	1,95	18 (440 nm)	SÖYLEYICI et al., 2013
	430	1,99	23 (430 nm) 42 (830 nm)	SOGANCI et al., 2016
	370	2,44	-	YIĞIT; et al., 2015
	351	2.90	12 (351 nm)	CIHANER; ALGI, 2008a
	414	2,20	18 (780 nm)	WANG et al., 2010
	411	2.13	16,5 (780 nm)	WANG et al., 2010

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

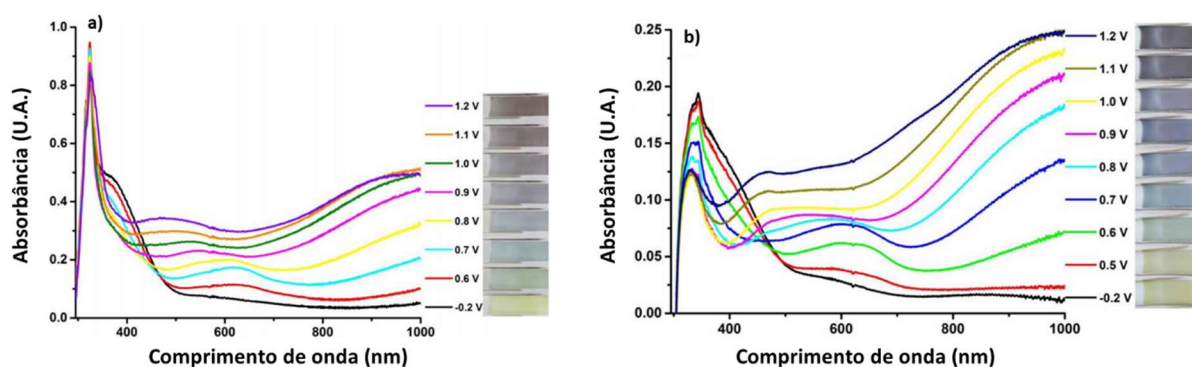
É possível verificar na literatura que os derivados de SNS podem levar à formação de polímeros com diferentes propriedades electrocrômicas e/ou fluorescentes. Por exemplo, Guven e Carmulu sintetizaram o monômero de SNS **13** que em seguida foi submetido a uma reação de cicloadição frente a um derivado de fluoreno (**14**) e de carbazol (**16**), obtendo os monômeros **15** e **17** em bons rendimentos (Esquema 6). Nestes foi observado propriedades de fluorescência e quando submetidos a processos de polimerização eletroquímica, apresentaram multielectrocrômismo (Figura 11) (GUVEN; CAMURLU, 2015a).

Esquema 6 – Síntese dos monômeros de SNS ligado ao derivado de fluoreno



Fonte: Adaptado de Guven e Camurlu, 2015.

Figura 11 – Comportamento electrocrômico dos polímeros de a) **15** e b) **17**

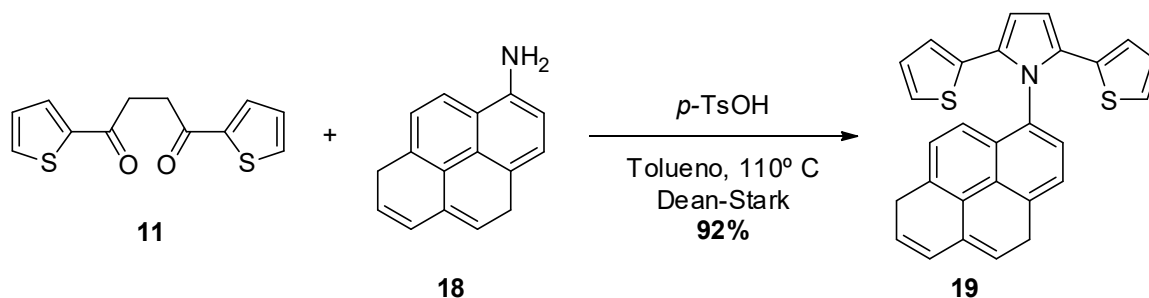


Fonte: Adaptado de Guven e Camurlu, 2015.

Por outro lado, Tirkeş e colaboradores sintetizaram um monômero de SNS ligado a um derivado de pireno (**18**) em ótimo rendimento (Esquema 7). O monômero foi submetido a polimerização química e eletroquímica, mostrando comportamentos distintos: o polímero

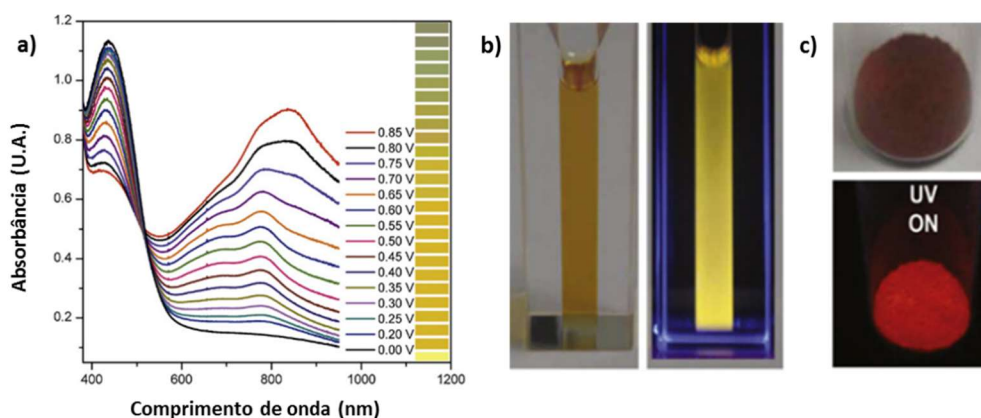
sintetizado eletroquimicamente apresentou boa estabilidade térmica e redox, além de comportamento electrocrômico (Figura 12a), enquanto que o polímero sintetizado quimicamente emitia luz fluorescente tanto em solução quanto no seu estado sólido (Figura 12b e 12c), sendo ambos promissores para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos (TIRKEŞ et al., 2013).

Esquema 7 – Síntese dos monômeros de SNS ligado ao derivado de pireno



Fonte: adaptado de Tirkeş e colaboradores, 2013.

Figura 12 – a) Comportamento electrocrômico do polímero electroquímico e comportamento fluorescente do polímero químico em b) solução e c) no estado sólido



Fonte: adaptado de Tirkeş e colaboradores, 2013.

Diante das vantagens que os monômeros baseado em 2,5-di(tienil)pirrol apresentam somada a presença de fluoróforos em sua estrutura, diferentes propriedades electrocrômicas e fluorescentes podem ser alcançadas. Sendo assim, o presente trabalho pretende investigar as propriedades de dois monômeros inéditos baseados em SNS ligados a derivados de dansila e fluoreno e seus polímeros conjugados.

3 – OBJETIVOS

3.1 – Objetivos gerais

Sintetizar dois monômeros inéditos baseados em 2,5-di(tienil)pirrol (SNS) ligados a derivados de dansila e fluoreno, visando obter polímeros conjugados por meio de polimerização eletroquímica e investigar suas propriedades electrocrômicas e/ou fluorescentes.

3.2 – Objetivos específicos

- a) Sintetizar dois novos monômeros de 2,5-di(tienil)pirrol (SNS), sendo eles o monômero **SNS-D**, portando o fluoróforo dansila (**22**) e o monômero **SNS-FCA**, portando o fluoróforo fluoreno (**23**);
- b) Caracterizar estes compostos utilizando as técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear unidimensionais de Hidrogênio e carbono 13 (RMN ^1H e RMN ^{13}C) e bidimensionais (COSY, HMBC e HSQC), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectrometria de Massas e Ponto de fusão;
- c) Sintetizar os polímeros conjugados destes monômeros por meio de polimerização eletroquímica, utilizando o método potenciodinâmico com a técnica de voltametria cíclica (VC);
- d) Estudar as propriedades espectroscópicas dos monômeros e recorrendo as técnicas de Ultravioleta-visível/Infravermelho próximo (UV-vis/NIR) e Fluorescência;
- e) Caracterizar os filmes poliméricos obtidos por meio de espectroeletrólise;
- f) Realizar estudos de estabilidade dos filmes poliméricos formados com a técnica de cronoamperometria de duplo salto de potencial acoplada ao espectrofotômetro de UV-Vis/NIR.

4 – EXPERIMENTAL

Neste trabalho, as reações de síntese e purificação foram realizadas no Laboratório de Pesquisa Química em Produtos Naturais e Síntese Orgânica (LPqPNSO), enquanto que os experimentos de eletroquímica foram realizados no Laboratório de Polímeros Conjugados, Eletrocromicos e Fluorescentes (LPCEIF), ambos no Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Nas reações de síntese dos monômeros e seus intermediários foram utilizados reagentes e solventes adquiridos comercialmente pela Sigma-Aldrich, Vetec, Dinâmica e Synth (grau P.A.). Os solventes foram destilados sob pentóxido de fósforo (P_2O_5) como agente dessecante. Todas reações foram conduzidas sob atmosfera inerte de argônio e a utilização de aquecimento, refluxo ou outro procedimento mais específico será descrito em cada procedimento reacional.

Para purificação, utilizou-se técnicas cromatográficas, sendo as cromatografias por adsorção realizadas utilizando sílica-gel com diâmetros de 0,063-0,200 mm adquirida comercialmente pela Merck. Os eluentes empregados estão descritos nas respectivas preparações. As cromatografias em camada delgada foram realizadas em cromatoplaças de vidro com dimensões de 10 cm x 5 cm preparadas no laboratório utilizando sílica-gel 60 PF₂₅₄ adquirida comercialmente pela Merck.

O ponto de fusão dos monômeros foi obtido em um aparelho MQAPF-302 comercializado pela Microquímica LTDA.

Os experimentos de Ressonância Magnética Nuclear unidimensionais de Hidrogênio (RMN ¹H) e Carbono (RMN ¹³C) e bidimensionais (COSY, HMBC e HSQC), foram realizadas no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) em um equipamento Bruker Ascend 600 com frequência de 600 MHz e 150 MHz respectivamente. Para preparar as amostras foi utilizado Clorofórmio Deuterado (CDCl₃) ou Metanol Deuterado (CD₃OD), adquirido comercialmente pela Cambridge Isotope Laboratories, contendo Tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. As multiplicidades das bandas de absorção de energia dos núcleos de hidrogênio nos espectros de RMN de ¹H estão indicadas segundo a convenção: s (simpleto), d (duplete), t (triplete), q (quarteto), qt (quinteto), sex (sexteto), dd (duplo duplete) e m (multiplete).

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 voo (Qq-ToF).

As micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) situado na Universidade Federal de Goiás em um equipamento Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging. Para essas medidas os filmes foram desdopados aplicando-se um potencial de 0,0 V, em seguida foram lavados com CH₃CN e metalizados com ouro.

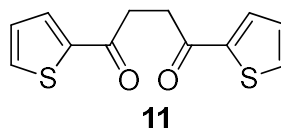
Os experimentos de fluorescência foram realizados no Laboratório de Nano-Fotônica e Imagens (LNFI) do Instituto de Física da UFAL em um equipamento HoribaJobin Yvon modelo Fluorog-3, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. As amostras foram solubilizadas em CHCl₃ e o espectro foi monitorado na faixa de 370 – 720 nm do espectro do UV-vis.

4.1 – Sínteses

A síntese dos monômeros alvos deste trabalho se deu a partir da síntese do 1,4-di(2-tienil)-butano-1,4-diona (**11**) por meio de uma reação de acilação de Friedel-Crafts, seguido pela reação de Paal-Knorr deste com etilenodiamina (**20**), levando à formação do derivado de pirrol 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-*IH*-pirrol-1-il)etanamina (**21**). A partir da reação de substituição nucleofílica entre este intermediário e o cloreto de dansila (**4**) é possível obter o monômero SNS-D (**22**). De forma análoga, o monômero SNS-FCA (**23**) pode ser obtido realizando a reação de Steglich entre **21** e o ácido 9-fluoreno-carboxílico (**7**).

O detalhamento de cada uma das etapas citadas acima será descrito a seguir:

4.1.1 - Síntese do 1,4-di(2-tienil)-butano-1,4-diona (DTBD)



A síntese do DTBD foi realizada de acordo com a metodologia relatada por Tarkuc e colaboradores (TARKUC et al., 2008a).

Em uma suspensão de 15,85 g (120 mmol) de cloreto de alumínio (AlCl_3) em 20 mL de CH_2Cl_2 sob vigorosa agitação à temperatura ambiente foi adicionado gota a gota através de funil de adição uma solução de 6,54 mL (120 mmol) de tiofeno (**10**) e 6,60 mL (60 mmol) de cloreto de succinila (**9**) em 30 mL de CH_2Cl_2 . A mistura foi deixada sob agitação durante 20 horas sob atmosfera de argônio. Após esse período, a mistura foi derramada sobre gelo picado (90 g) na presença de 10 mL de ácido clorídrico fumegante (HCl) e deixada sob agitação por mais 2 horas. Em seguida a mistura foi neutralizada e extraída em funil de separação com uma solução aquosa de bicarbonato de sódio 10% (NaHCO_3 10%) (5 x 30 ml) e solução aquosa de cloreto de sódio 10% (NaCl 10%). Por fim a fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro, filtrada e o solvente removido à pressão reduzida, obtendo-se um sólido de cor prateada.

Rendimento: 12,34 g após recristalização em etanol absoluto (49 mmol, 82%).

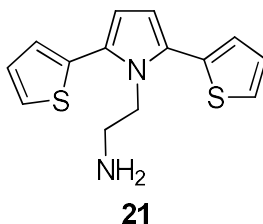
Ponto de fusão: $132,2 \pm 1^\circ \text{C}$

RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 7,8 (dd, $J = 3,8$ e $1,1$ Hz, 2H); 7,7 (dd, $J = 4,9$ e $1,1$ Hz, 2H); 7,2 (dd, $J = 4,9$ e $3,8$ Hz, 2H); 3,4 (s, 4H);

RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 191,4 (C); 143,8 (C); 133,7 (CH); 132,1 (CH); 128,2 (CH); 33,7 (CH_2).

FTIR (ATR) (cm^{-1}): 3101 (ν C-H_α Tiofeno), 2916 (ν_s e ν_{as} C-H sp^3 dos metilenos), 1650 (ν C=O da carbonila), 1516 e 1506 (ν C=C Tiofeno), 732 (δ C-H do Tiofeno).

4.1.2 - Síntese do 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (SNS-EA)



O intermediário **21** foi sintetizado de acordo com o procedimento realizado por Cooke e colaboradores (COOKE et al., 2006). Em um balão de 100 mL foi adicionado 0,447 g (1.78 mmol) de 1,4-di(2-tienil)-butano-1,4-diona (**11**), 0,288 g (4.8 mmol) de etilenodiamina (**20**) e 5,8 g (0.078 mmol) de ácido propiônico em 40 mL de tolueno. O balão foi conectado a um aparato Dean-Stark e a reação foi conduzida sob agitação e refluxo ($\sim 110^{\circ}\text{C}$) durante 24h. Após esse período o solvente foi removido sobre pressão reduzida, obtendo-se um sólido de coloração marrom-amarelada.

Rendimento: 0,371 g (1.34 mmol, 76%). Purificado em coluna cromatográfica com Acetato de Etila.

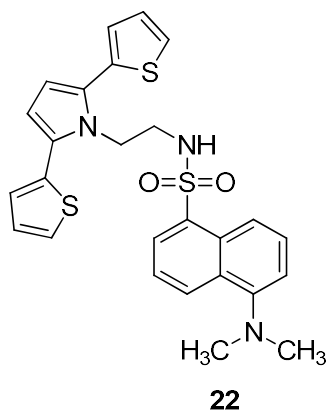
Ponto de fusão: $119,5 \pm 1^{\circ}\text{C}$

RMN ^1H (600 MHz, CD_3OD , δ (ppm)): 7,5 (dd, $J = 5,0$ e $1,2$, 2H); 7,2 (dd, $J = 3,5$ e $1,2$ Hz, 2H); 7,1 (dd, $J = 5,0$ e $3,5$ Hz, 2H); 6,3 (s, 2H); 4,4 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H); 2,8 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H); 1,9 (s, 2H).

RMN ^{13}C (150 MHz, CD_3OD , δ (ppm)): 135,5 (C); 129,8 (CH); 128,7 (CH); 127,7 (CH); 126,9 (CH); 112,5 (CH); 46,0 (CH_2); 41,8 (CH_2).

FTIR (ATR) (cm^{-1}): 3304 e 3263 (ν N-H da amina primária), 3101 e 3070 (ν C-H sp^2 aromáticos), 2916 e 2848 (ν_s e ν_{as} C-H sp^3 dos metilenos), 1635 (δ N-H da amina primária), 1516, 1408 e 1035 (ν C=C aromáticos), 1309 (ν C-N amina primária), 1193 (ν C-N amina primária), 702 e 684 (δ C-H aromáticos), 688 (δ N-H da amina primária).

4.1.3 – Síntese do monômero N-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-5-(dimetilamino)naftaleno-1-sulfonamida (SNS-D)



Em um balão de 50 mL sobre banho de gelo dissolveu-se 0,137 g (0,5 mmol) de 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (**20**) e 0,07 mL (70 μ L 0,5 mmol) de trietilamina (Et_3N) em 10 mL de CH_2Cl_2 sob atmosfera de argônio e agitação. Em seguida adicionou-se gota a gota uma solução de 0,067 g (0,25 mmol) de cloreto de dansila (**7**) dissolvido em 10 mL de CH_2Cl_2 . A reação foi conduzida a temperatura ambiente durante 4 horas e em seguida extraída em funil de separação com CH_2Cl_2 e H_2O (3 x 10 ml), seca em Na_2SO_4 anidro e o solvente removido a pressão reduzida. O produto foi obtido na forma de um sólido amarelado após purificação em coluna cromatográfica.

Rendimento: 0,121 g (0,23 mmol, 95 %). Purificado com Hexano/Acetato de Etila 9:1.

Espectrometria de massa $[\text{M}+1]^+$ (m/z): Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$: 507,11. Encontrado experimentalmente: 508,12.

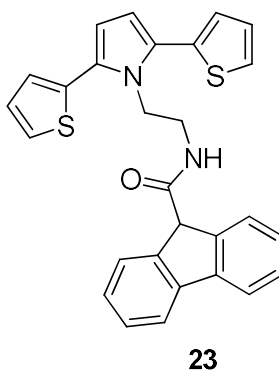
Ponto de fusão: $125 \pm 1^\circ \text{C}$.

RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 8,5 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H); 8,1 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H); 7,9 (dd, $J = 7,2$ e 0,8 Hz, 1H); 7,5 (t, $J = 8,1$ Hz, 1H); 7,4 (t, $J = 8,4$ Hz, 1H); 7,3 (dd, $J = 5,2$ e 0,8 Hz, 2H); 7,2 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H); 7,0 (dd, $J = 5,2$ e 3,5 Hz, 2H); 6,9 (dd, $J = 3,5$ e 0,8 Hz, 2H); 6,2 (s, 2H); 4,5 (t, $J = 6,3$ Hz, 1H); 4,3 (t, $J = 6,9$ Hz, 2H); 2,9 (s, 6H); 2,3 (q, $J = 6,7$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 152,0; 133,9; 133,7; 130,5; 129,9; 129,5; 128,5; 128,3; 127,5; 126,6; 125,8; 123,1; 118,6; 115,2; 111,6; 45,5; 44,3; 43,1.

FTIR (ATR) (cm^{-1}): 3290 (ν N–H da amina secundária); 3105 (ν C–H $_{\beta}$ do pirrol); 2930 (ν_s C–H e ν_{as} C–H); 1615 (ν C=C Aromático); 1575 (δ N–H da amina secundária); 1520 (ν C–H do grupo tiofeno); 1455 (δ C–H do grupo metila); 1325 (ν_{as} do grupo Sulfonamida); 1280 (ν C–N da amina secundária); 1140 (ν_s do grupo Sulfonamida); 1075 (ν C=C do grupo tiofeno); 750 (δ C–H $_{\alpha}$ do grupo tiofeno).

4.1.4 – Síntese do monômero N-(2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etil)-9H-fluoreno-9-carboxamida (SNS-FCA)



Em um balão de 25 mL com banho de gelo adicionou-se 0,055 g (0,2 mmol) de 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrol-1-il)etanamina (**20**), 0,084 g (0,4 mmol) de ácido 9-fluorencarboxílico (**7**) e 0,006 g (0,05 mmol, cat.) de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) em 5 mL de CH_2Cl_2 , sob atmosfera de argônio e agitação. Em seguida adicionou-se gota a gota uma solução contendo 0,041 g (0,2 mmol) de *N,N'*-Diciclohexilcarbodiimida (DCC) dissolvido em 10 mL de CH_2Cl_2 . A reação foi então conduzida sob temperatura ambiente por 20 horas. Em seguida foi extraída à vácuo em funil de buchner para retirar o diciclohexilureia (DCU) formado, o filtrado foi levado ao funil de separação e extraído com CH_2Cl_2 e água (5 x 15 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente removido a pressão reduzida, levando à formação de um sólido de coloração verde acinzentado.

Rendimento: 0,065 g (0,14 mmol, 73%). Purificado com Hexano/Acetato de Etila 8:2 como eluente.

Ponto de fusão: $191 \pm 1^\circ \text{C}$.

RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 7,8 (d, $J = 7,6$ Hz, 2 H); 7,5 (dd, $J = 0,7, 7,6$ Hz, 2 H); 7,4 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H); 7,3 (dd, $J = 1,1, 7,5$ Hz, 2 H); 7,2 (d, $J = 1,1$ Hz, 2 H); 7,0 (dd, $J = 3,5, 5,2$ Hz, 2 H); 6,9 (dd, $J = 1,1, 3,5$ Hz, 2 H); 6,3 (s, 2 H); 5,1 (s, 1 H); 4,7 (s, 1 H); 4,3 (t, $J = 6,5$ Hz, 2 H); 3,2 (q, $J = 6,3$ Hz, 2 H).

RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 172,0; 141,3; 141,1; 134,2; 128,6; 128,2; 127,7; 127,5; 126,2; 125,5; 125,4; 120,1; 111,4; 55,6; 43,8; 39,5.

FTIR (ATR) (cm^{-1}): 3270 e 3100 (ν N–H da amida secundária); 3060 (ν =C–H aromático); 2960-2850 (ν_s C–H e ν_{as} C–H (CH_2)); 1650 (ν C=O da amida); 1608 (ν C=C Aromático); ~1550 (ν C–N e δ N–H da amida secundária); ~ 1530 (ν =C–H do grupo tiofeno); 1440 (ν C=C aromático); ~1210 (ν C–N do grupo amida e ν C–C da porção o fluoreno); 1075 (ν C=C do grupo tiofeno); ~730 (δ C–H do grupo tiofeno);

4.2 – Deposição Eletroquímica

Para a eletrodeposição dos polímeros/copolímeros utilizou-se acetonitrila 99.8% anidra (CH_3CN) (Sigma-Aldrich) como solvente e Tetrafluoroborato de tetrabutilamônio ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$) (Sigma-Aldrich) como eletrólito de suporte.

Foram utilizados como eletrodos de trabalho, substratos de vidros transparentes contendo óxido de índio dopado com estanho (ITO) (Delta Technologies, $R \sim 8\text{-}12 \Omega \text{ cm}^{-2}$); uma placa de platina (eletrodeposição) e fio de platina (caracterização) como contra-eletrodo; e um eletrodo de referência Ag/Ag^+ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 em CH_3CN (+ 0,404 V vs. NHE) (construído no laboratório).

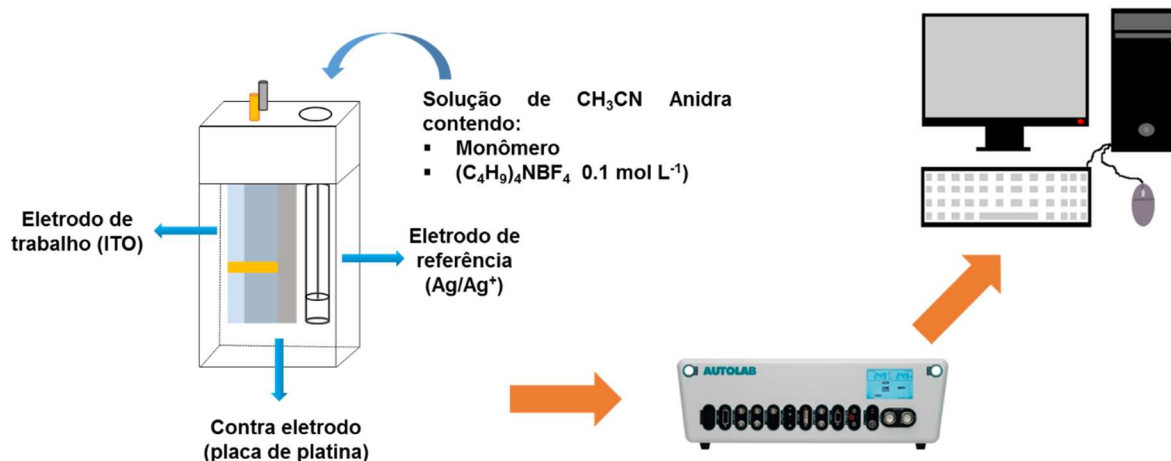
Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 conectado ao computador utilizando o software Gpes. A montagem do sistema eletroquímico está esquematizada na Figura 13.

Inicialmente, os eletrodos de trabalho foram submetidos a um processo de limpeza que consistiu na imersão destes em uma solução 10% de Extran[®] por 30 minutos. Após esse tempo, cada eletrodo foi lavado com água destilada e mantido em recipiente contendo a mesma, por mais 30 minutos. E por fim, foram lavados novamente com água destilada e mantidos em álcool isopropílico por 30 minutos com o objetivo de retirar todo Extran. Decorrido esse tempo, os eletrodos foram retirados, secados à temperatura ambiente e delimitou-se a área de $1,0 \text{ cm}^2$ onde o polímero seria depositado, com uma fita adesiva aplicada no lado condutor do eletrodo, que foi verificado por meio da medida de resistência utilizando um multímetro digital.

A placa e o fio de platina utilizados como contra-eletrodos foram previamente polidos com feltro umedecido e alumina. Já o eletrodo de referência foi lavado com CH_3CN e seco com lenços de papel.

Os monômeros SNS-D e SNS-FCA foram submetidos à polimerização eletroquímica pelo método potenciodinâmico, utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC), com taxa de varredura (v) = 20 mV s^{-1} . Ao fim do experimento, os filmes depositados foram imersos em CH_3CN para remover o excesso de eletrólito, espécies monoméricas que não reagiram e oligômeros solúveis, secos à temperatura ambiente e armazenados em dessecador a vácuo.

Figura 13 – Esquemática do sistema eletroquímico utilizado nos experimentos de eletrodeposição.



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

4.3 – Caracterização eletroquímica

Os filmes dos polímeros e copolímeros foram caracterizados eletroquimicamente por meio de experimentos de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, em um meio livre de monômero, na presença de (C₄H₉)₄NBF₄ como eletrólito de suporte.

Para os filmes de poli(SNS-FCA) os potenciais dos experimentos de voltametria cíclica variaram entre 0.0 ≤ E ≤ 0.4 V. Já para os filmes de poli(SNS-D-co-EDOT) nas suas diferentes proporções de concentração, os potenciais dos experimentos de voltametria cíclica variaram entre 0.0 ≤ E ≤ 0.7 V

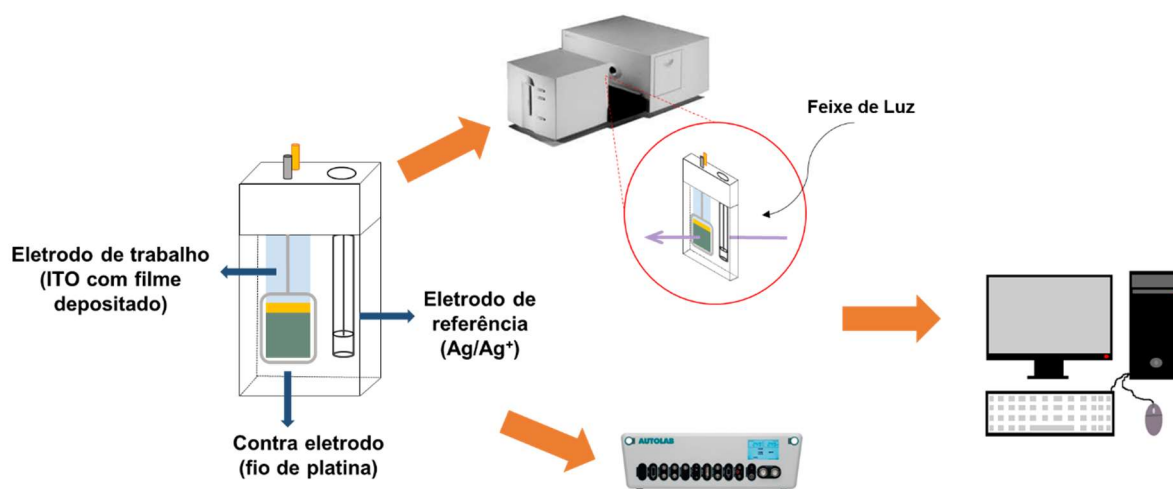
4.4 – Caracterização Espectroeletroquímica

As medidas de absorção dos monômeros e dos filmes poliméricos na região do UV-visível/Infravermelho próximo (UV-Vis/NIR) foram realizadas em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett-Packard 8453A.

Para a caracterização espectroeletroquímica os filmes dos polímeros e copolímeros depositados no ITO foram utilizados como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de referência utilizado foi o mesmo utilizado na eletrodeposição. A cela eletroquímica foi colocada no caminho óptico do espectrofotômetro, de forma que os eletrodos

de referência e auxiliar não obstruíssem a passagem do feixe de luz e permitissem que este atravessasse apenas o eletrodo de trabalho. Em seguida, os eletrodos foram conectados ao potenciostato possibilitando a aplicação dos potenciais desejados sobre os filmes e o monitoramento do seu comportamento mediante a obtenção dos espectros pelo espectrofotômetro de UV-vis/NIR (Figura 14).

Figura 14 – Esquemática do sistema utilizado nos experimentos de espectroeletrólise.



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Inicialmente, o sistema foi montado com a solução eletrolítica e um substrato de ITO sem material depositado para a realização do branco analítico. Em seguida, foram obtidos espectros dos filmes em seus diferentes estados de coloração na região do UV-vis/NIR ($300 \leq \lambda \leq 1100$ nm). Esta região foi escolhida para caracterização dos filmes porque o vidro no qual o óxido de índio dopado com estanho se encontra depositado (ITO/vidro) interfere nos espectros registrados em comprimento de onda inferior a 300 nm.

As técnicas utilizadas na caracterização espectroeletrólise foram a voltametria cíclica e a cronoamperometria de duplo salto de potencial, juntamente com a aquisição dos espectros na região do UV-vis/NIR no modo cinético, com o intuito de acompanhar as mudanças de absorção dos filmes com a variação do potencial aplicado.

Nos experimentos de cronoamperometria de duplo salto de potencial o espectrofotômetro foi ajustado para registrar a variação de absorção nos comprimentos de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) dos estados reduzido e oxidado dos copolímeros, sendo estes comprimentos de onda 620 e 1030 nm para os filmes de poli(SNS-FCA) e 440 e 1040 nm para

os filmes de poli(SNS-D-co-EDOT). Os potenciais aplicados foram de $E_{\text{inicial}} = 0,0 \text{ V}$ e $E_{\text{final}} = + 0,4 \text{ V}$ para o poli(SNS-FCA) e de $E_{\text{inicial}} = 0,0 \text{ V}$ e $E_{\text{final}} = + 0,7 \text{ V}$ para o poli(SNS-D-co-EDOT) com o tempo de duração de cada salto de potencial de 40 s e 20 s respectivamente, sendo esses parâmetros definidos após experimentos preliminares.

4.6 – Coordenadas de cor

As coordenadas de cor xy CIE 1931 e as coordenadas de espaço de cor CIELAB foram adquiridas usando uma planilha do Microsoft® Excel® desenvolvida por Mortimer e Varley (MORTIMER; VARLEY, 2011). Para a simulação da luz natural do meio da manhã para o meio da tarde, a distribuição relativa de energia de um iluminante padrão D55 à temperatura constante (5500K radiação negra) foi utilizada nos cálculos.

As coordenadas de cor para os filmes obtidos nos estados reduzido e oxidado foram elaboradas usando um software SpectraLux® v.2.0 Beta (SANTA-CRUZ; TELES, 2003), gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Petrus Santa Cruz do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Planejamento sintético para obtenção dos monômeros SNS-D e SNS-FCA

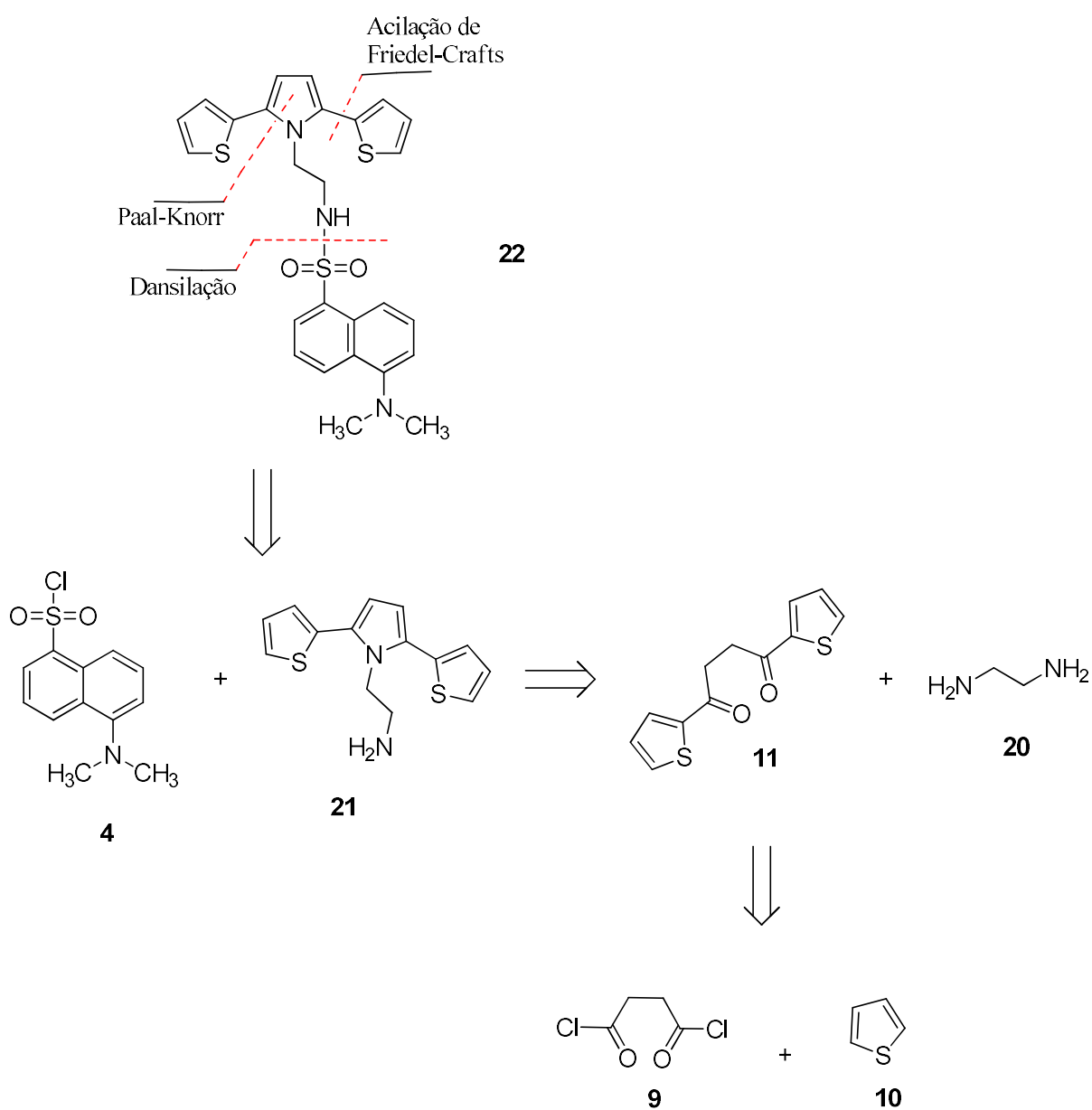
A fim de planejar um design sintético racional para obter os monômeros deste trabalho em bons rendimentos, com poucas etapas reacionais e com economia de átomos, adotou-se realizar uma análise retrossintética destas moléculas. Essa abordagem foi proposta inicialmente pelo Professor E. J. Corey, que consiste na desconstrução da molécula alvo em direção aos reagentes de partida (DE SOUZA; MIRANDA; BORNSCHEUER, 2017).

As análises retrossintéticas descritas nos Esquemas **8** e **9** mostram as principais desconexões e estratégias para a síntese dos monômeros SNS-D e SNS-FCA respectivamente.

O monômero SNS-D (**22**) pode ser obtido por meio da reação de dansilação entre o 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1*H*-pirrol-1-il)etanamina (**20**) e cloreto de dansila (**4**). O intermediário SNS-EA pode ser alcançado a partir da reação de Paal-Knorr entre a 1,4-di-(2-tienil)butano-1,4-diona (DTBD) (**11**) e etilenodiamina (**20**). Por fim, o DTBD pode ser obtido via reação de acilação de Friedel-Crafts entre o cloreto de succinila (**9**) e tiofeno (**10**).

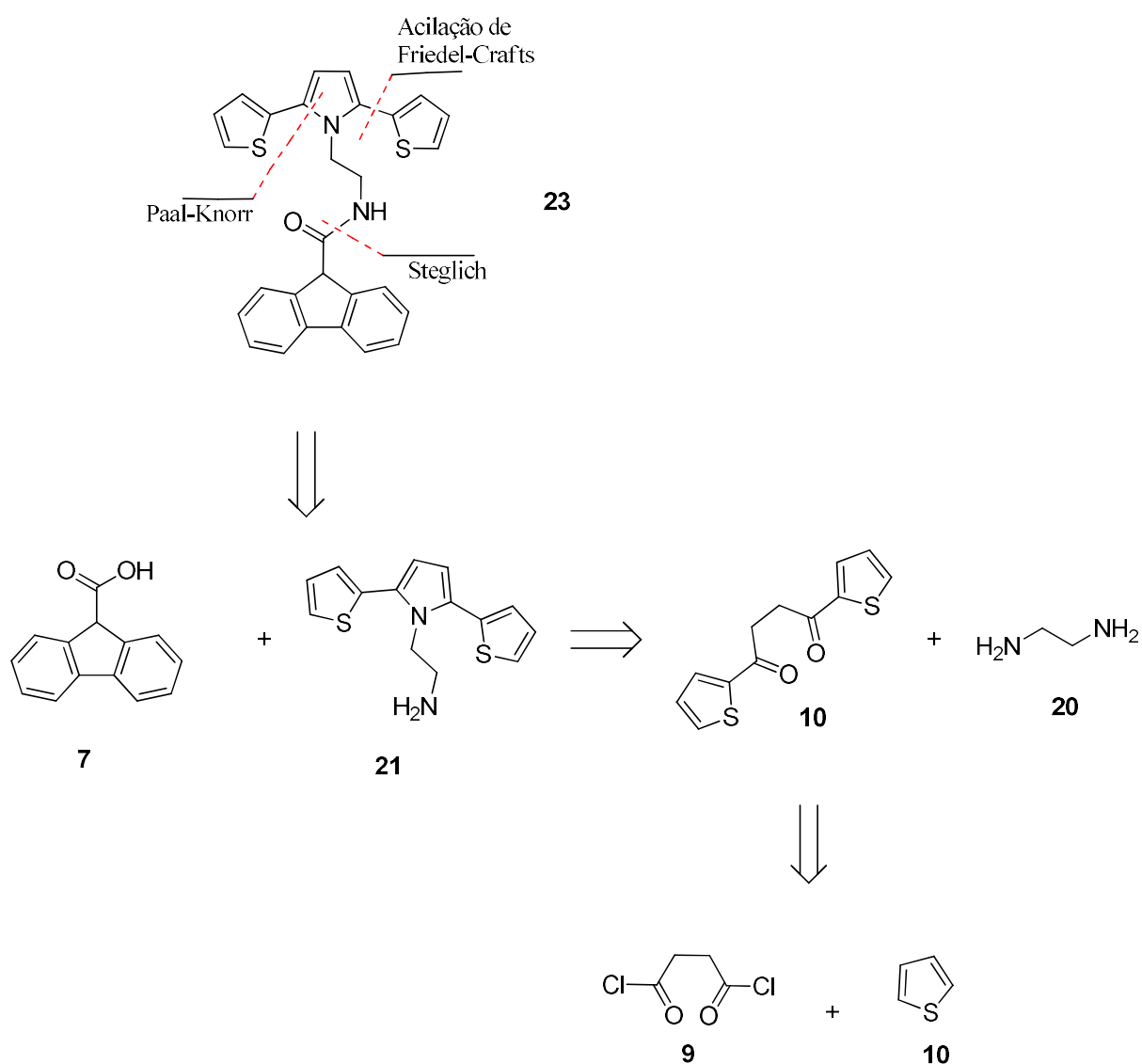
Realizando uma reação de acoplamento de Steglich entre o grupo amino do SNS-EA (**21**) e o grupo ácido carboxílico do ácido 9-fluorenocarboxílico (**7**) é possível obter-se o monômero SNS-FCA (**23**). As demais etapas são análogas às que foram utilizadas para obtenção do monômero SNS-D.

Esquema 8 – Análise retrossintética do monômero SNS-D



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Esquema 9 – Análise retróssintética do monômero SNS-FCA



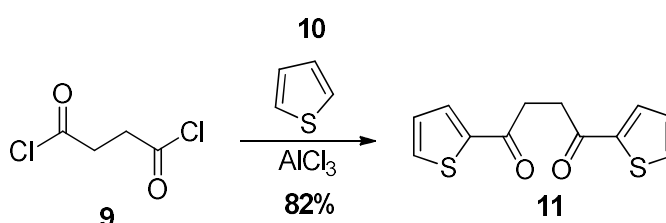
Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

A seguir, serão discutidos os principais aspectos das sínteses realizadas neste trabalho, assim como a elucidação estrutural das moléculas obtidas, por intermédio das técnicas espectroscópicas de RMN e FTIR.

5.1.1 – Síntese e caracterização do intermediário DTBD

O intermediário 1,4-di(2-tienil)-butano-1,4-ditiona (DTBD) (**11**) foi sintetizado por meio da reação de acilação de Friedel-Crafts, que consiste na introdução de um grupo carbonílico em um substrato aromático utilizando um haleto de acila na presença de um ácido de Lewis como agente catalisador (Esquema 10).

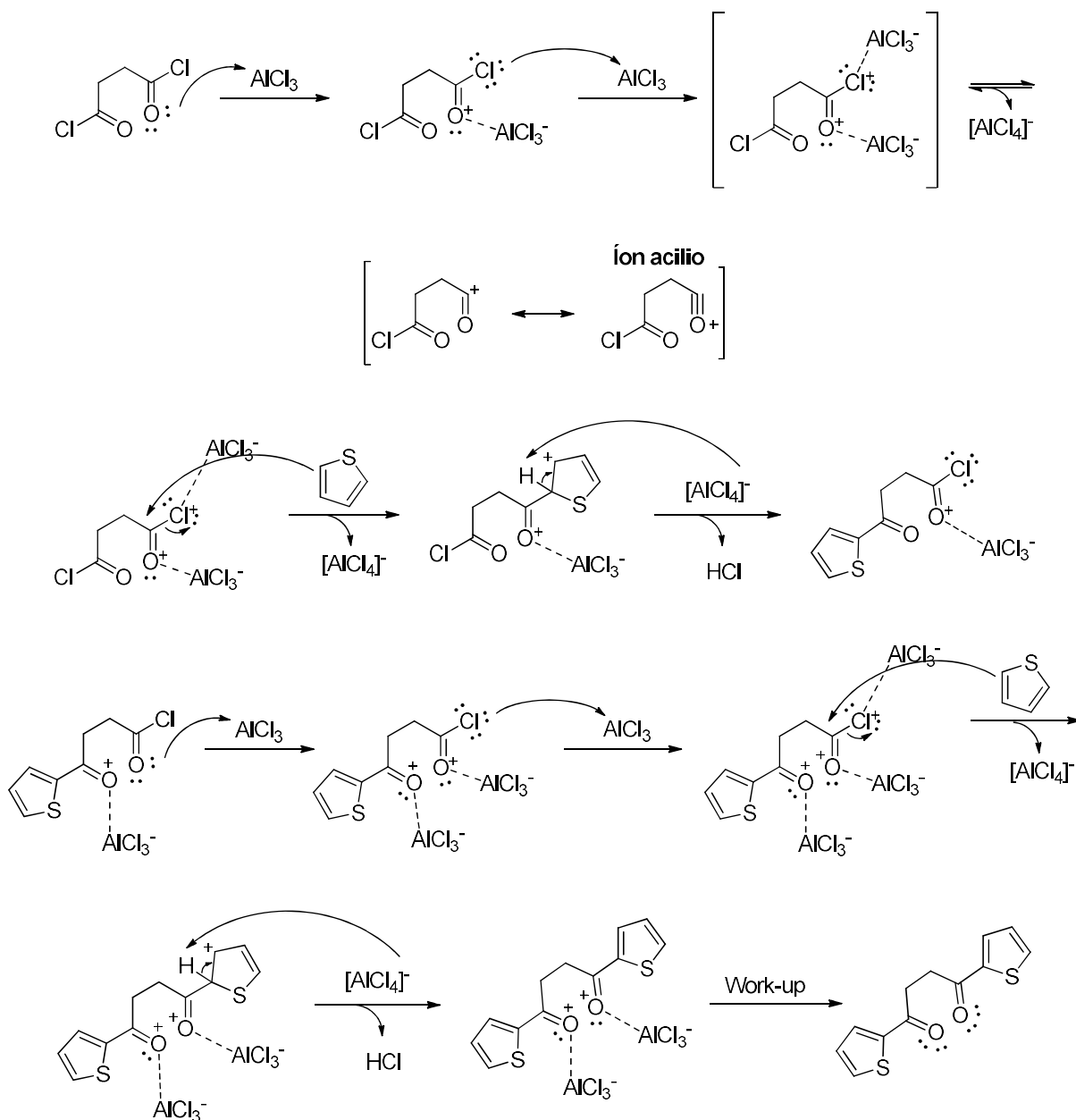
Esquema 10 – Esquema reacional para obtenção do DTBD



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Nesta reação, o tiofeno (**10**) foi submetido a reação de acilação na presença de cloreto de succinila (**9**) e cloreto de alumínio (AlCl_3) como catalisador. Vale salientar que nesta reação foi necessário utilizar mais do que um equivalente do ácido de Lewis em relação ao cloreto de acila para que a catalise fosse observada, uma vez que o próprio agente de acilação coordena um equivalente do ácido. No mecanismo reacional, o grupo carbonílico do cloreto de succinila coordena um equivalente de AlCl_3 e em seguida outro equivalente de AlCl_3 ioniza o complexo formado, levando à formação do íon acílio. Por fim, o tiofeno sofre uma reação de substituição eletrofílica aromática, resultando no complexo cetona-ácido de Lewis, que foi hidrolisado à cetona aromática desejada em 82% de rendimento (Esquema 11) (KURTI; CZAKÓ, 2005; WANG, 2010).

Esquema 11 – Mecanismo da reação de acilação de Friedel-Crafts do DTBD.



Fonte: Adaptado de KURTI e CZAKÓ, 2005.

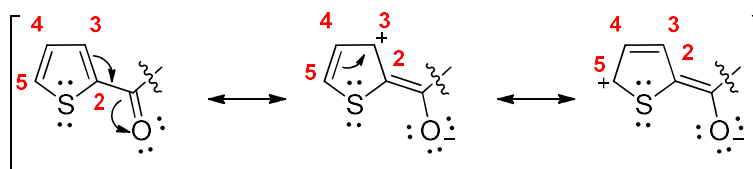
Para a caracterização deste intermediário, utilizou-se as técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono 13 (RMN ¹H e RMN ¹³C) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). No espectro de RMN ¹H (Figura 15), observou-se os seguintes deslocamentos químicos (Tabela 2).

Tabela 2 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^1H do DTBD (600 MHz, CDCl_3)

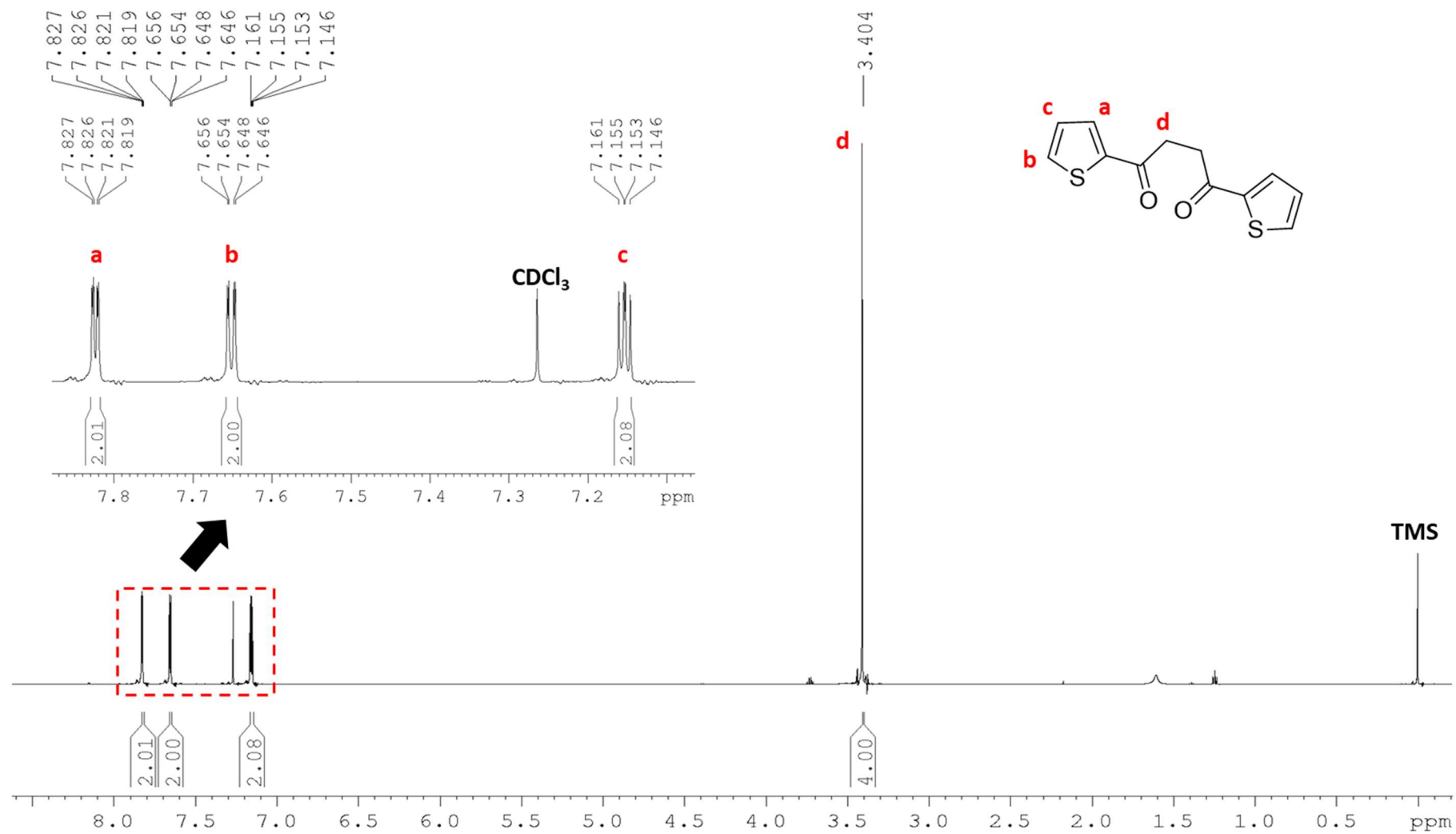
Atribuição	δ (ppm)	Constante de Acoplamento (J) (Hz)	Multiplicidade	Integração do sinal
a	7,8	3,8 e 1,1	dd	2H
b	7,7	4,9 e 1,1	dd	2H
c	7,2	4,9 e 3,8	dd	2H
d	3,4	-	s	4H

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Os sinais **a** e **b**, ambos desdobrados em duplo-duplete com valor de integração para 2H, foram atribuídos aos hidrogênios das posições 3 e 5, pois a partir das estruturas de ressonância, podemos observar uma carga parcial positiva nos carbonos destes núcleos (Esquema 12). Além disso, utilizou-se os valores de constante de acoplamento $^3J_{(\text{HH})}$ para definir corretamente a qual núcleo pertencia cada sinal, uma vez que em tiofenos substituídos na posição 2, a constante de acoplamento $^3J_{(\text{HH})}$ entre os hidrogênios das posições 5 e 4 são maiores que os das posições 4 e 3 (CAGNIANT et al., 2008; PRETSCH; BÜHLMANN; AFFOLTER, 2009). Dessa forma, o núcleo com $^3J_{(\text{HH})}$ de 3,8 Hz foi atribuído ao sinal **a** e o núcleo com $^3J_{(\text{HH})}$ de 4,9 Hz foi atribuído a **b**. O valor da constante de acoplamento $J_{(\text{HH})} = 1,1$ Hz observado em ambos indica que estão interagindo por meio de um acoplamento à longa distância ($^4J_{(\text{HH})}$). Já o sinal **c**, também desdobrando em duplo-duplete com valor de integração para 2H, apresenta valores de constante de acoplamento $J = 4,9$ e $3,8$ Hz, também observados em **a** e **b**. Esses valores indicam que **c** interage com **a** e **b** por meio de um acoplamento a três ligações ($^3J_{(\text{HH})}$). O sinal **d**, com integração de 4H foi atribuído aos hidrogênios metilênicos do DTBD (PAVIA et al., 2008).

Esquema 12 – Estruturas de ressonância do anel de tiofeno no DTBD.

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura 15 – Espectro de RMN ^1H do DTBD

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

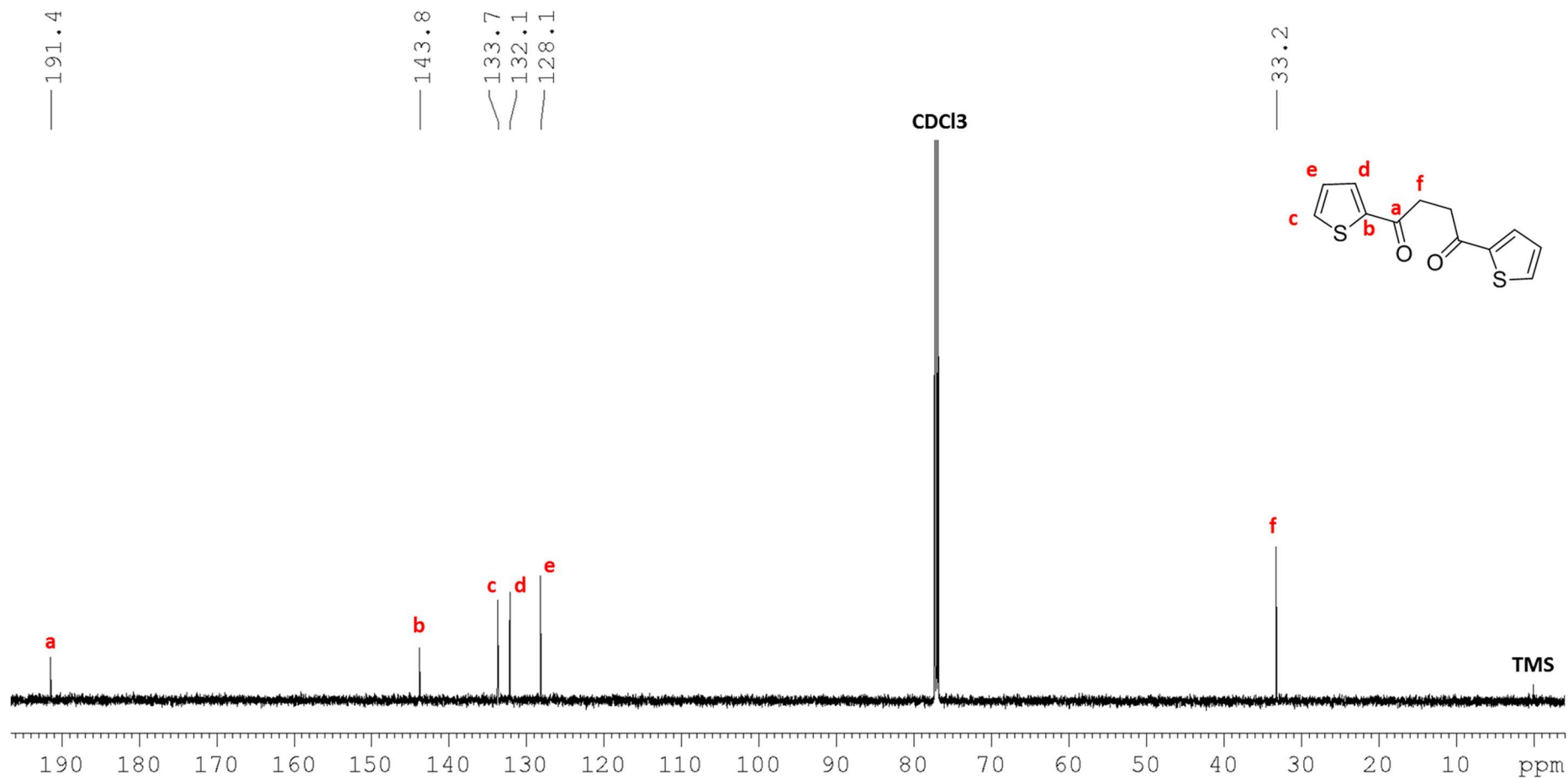
No espectro de RMN ^{13}C (Figura 16) foi possível observar os seguintes deslocamentos químicos para os núcleos de carbono (Tabela 3).

Tabela 3 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^{13}C do DTBD (150 MHz, CDCl_3)

Atribuição	δ (ppm)
a	191,4
b	143,6
c	133,7
d	132,1
e	128,2
f	33,2

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

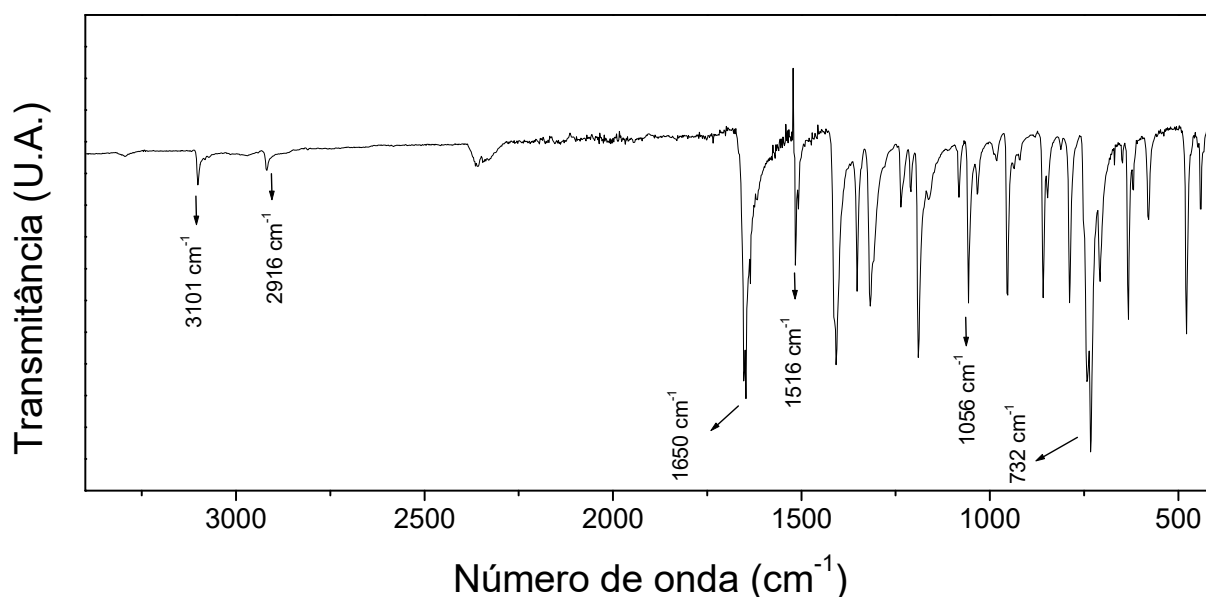
Por meio do experimento de RMN ^{13}C e com o auxílio do experimento de HSQC, que correlaciona o acoplamento entre núcleos de ^1H com ^{13}C por meio de $^1J_{\text{HC}}$, foi possível fazer as seguintes atribuições: o sinal **a** observado com δ 191,4 ppm foi atribuído ao carbono não hidrogenado da carbonila; o sinal **b** com δ 143,6 ppm foi designado ao carbono não hidrogenado do anel de tiofeno; os sinais **c**, **d** e **e** com deslocamentos químicos entre 143,6 e 128,2 ppm foram atribuídos aos carbonos mono hidrogenados (CH) do anel aromático de tiofeno; por fim, o sinal **f** com δ de 33,2 ppm foi atribuído ao carbono metilênico (CH_2) do composto (PAVIA et al., 2008).

Figura 16 – Espectro de RMN ^{13}C do DTBD

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

O composto também foi caracterizado por FTIR (Figura 17), onde foi possível observar as principais bandas de energia dos grupos funcionais presentes na molécula. Na tabela 4 estão descritas as frequências das principais bandas e suas respectivas atribuições.

Figura 17 – Espectro de FTIR do DTBD



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Tabela 4 – Bandas de absorção do espectro de infravermelho do DTBD

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
3101	ν C-H _{α} dos anéis de Tiofeno
2918	ν_s e ν_{as} C-H metilênico
1650	ν C=O da Carbonila
1516 e 1056	ν C=C dos anéis de Tiofeno
732	δ C-H dos anéis de tiofeno

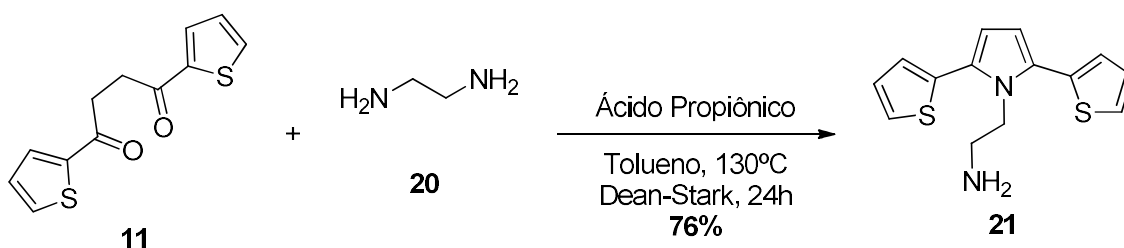
Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Dentre as bandas observadas no espectro da figura 17, destacam-se as bandas de estiramento da ligação C-H _{α} dos anéis de tiofeno em 3101 cm⁻¹ e a banda em 1650 cm⁻¹ característica de estiramento da ligação C=O da carbonila. Tais informações confirmam a formação do composto desejado.

5.1.2 – Síntese e caracterização do intermediário SNS-EA

Para a obtenção do derivado de SNS 2-(2,5-di(tiofen-2-il)-1*H*-pirrol-1-il)etanamina (**12**), a dicetona (**11**) foi submetida a uma reação de condensação de Paal-Knorr na presença de 1,2 – etilenodiamina (**20**), catalisada por ácido propanóico (Esquema 13).

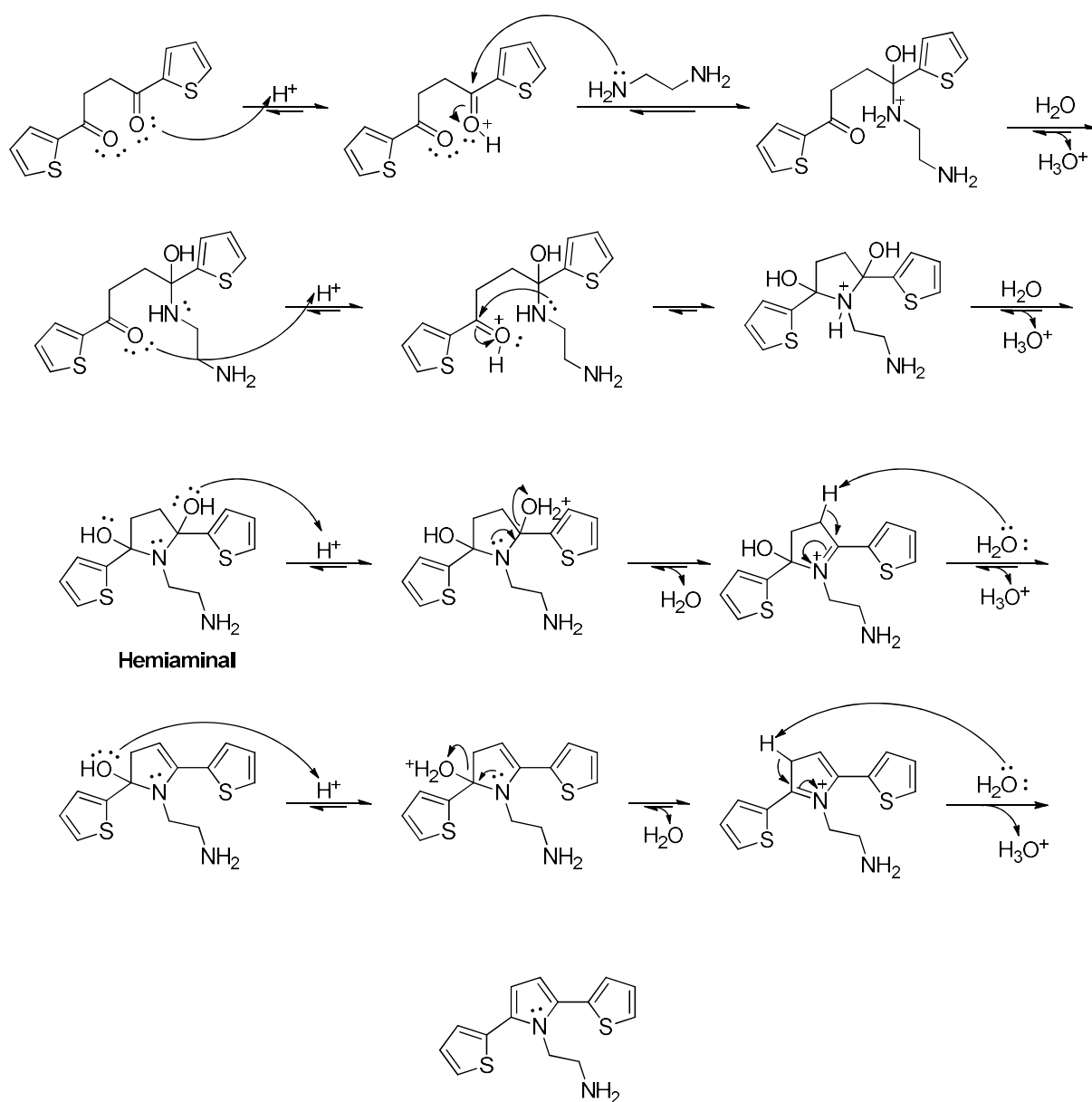
Esquema 13 – Esquema reacional para obtenção do SNS-EA



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

A reação de Paal-Knorr leva à formação de pirróis *N*-substituídos e 2,5-dissubstituídos em bons rendimentos quando se faz uso de 1,4-dicetonas e aminas primárias, sejam elas alifáticas ou aromáticas. Est reação pode ser conduzida em solventes polares ou apolares, assim como pode ser catalisada por ácidos de Brønsted ou de Lewis (KURTI; CZAKÓ, 2005; WANG, 2010). Como a reação ocorre em equilíbrio e o produto de condensação é obtido com eliminação de H₂O, se faz necessário a utilização de um aparato Dean-Stark, que desloca o equilíbrio reacional retirando H₂O do sistema. No mecanismo reacional, observa-se a protonação da 1,4-dicetona seguido pelo ataque nucleofílico da amina à carbonila, conduzindo à formação de um intermediário hemiaminal. Por fim, a eliminação de H₂O forneceu o derivado de SNS desejado em 76% de rendimento (Esquema 14) (KURTI; CZAKÓ, 2005; LI, 2009; WANG, 2010).

Esquema 14 – Mecanismo da reação de Paal-Knorr do SNS-EA



Fonte: Adaptado de LI, 2009.

A caracterização deste composto por RMN 1H e ^{13}C foi realizada em metanol deuterado (CD_3OD), devido à baixa solubilidade da amostra quando dissolvido em clorofórmio deuterado ($CDCl_3$). O espectro de RMN 1H (Figura 18) forneceu os seguintes deslocamentos químicos (Tabela 5).

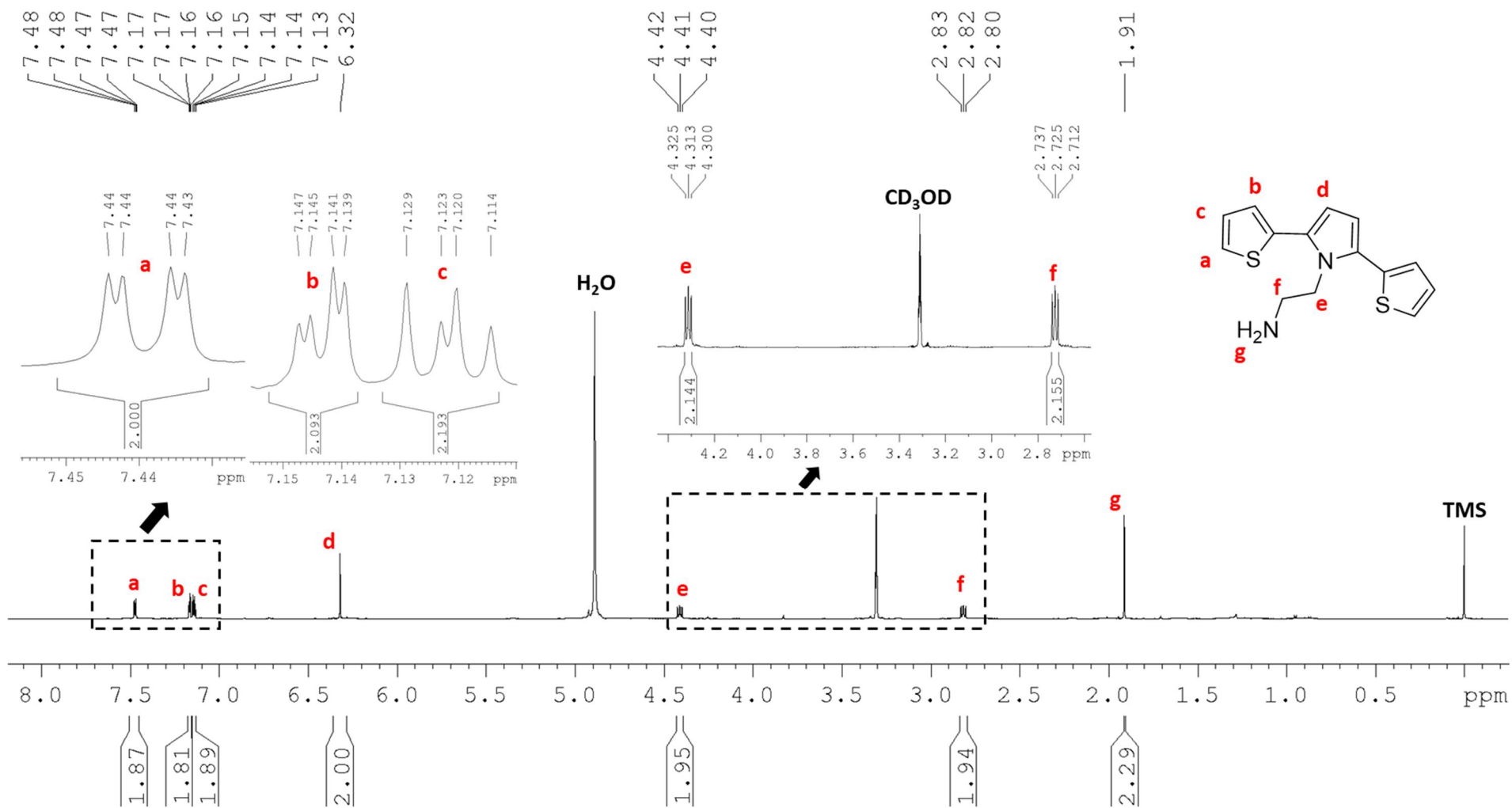
Tabela 5 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^1H do SNS-EA (600 MHz, CD_3OD)

Atribuição	δ (ppm)	Constante de Acoplamento (J) (Hz)	Multiplicidade	Integração do sinal
a	7,5	5,1 e 1,2	dd	2H
b	7,2	3,5 e 1,2	dd	2H
c	7,1	5,1 e 3,5	dd	2H
d	6,3	-	s	2H
e	4,4	7,6	t	2H
f	2,8	7,6	t	2H
g	1,9	-	s	2H

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

A análise comparativa entre os espectros de ^1H do DTBD (Figura 15) e o do SNS-EA (21) (Figura 18), foi possível notar o desaparecimento do sinal simpleto em 3,4 ppm com valor de integração para 4H e o aparecimento de um novo sinal simpleto em 6,3 ppm, com valor de integração para 2H, característico para pirróis 2,5-dissubstituídos, evidenciando que a conversão da 1,4-dicetona em derivado de SNS ocorreu com sucesso. Além disso, observou-se os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos dos anéis de tiofeno e suas respectivas constantes de acoplamento, assim como os sinais dos dois hidrogênios metilênicos desdobrados em tripletos provenientes da reação entre o DTBD e o etilenodiamina. O sinal em 1,9 ppm sem desdobramento foi atribuído aos hidrogênios da amina primária. O não acoplamento destes núcleos com os núcleos de hidrogênio metilênico pode estar associado as constantes trocas destes com o solvente, ao acoplamento com núcleos de ^{14}N ou a concentração da amostra (PAVIA et al., 2008).

Figura 18 – Espectro de RMN ^1H do SNS-EA



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

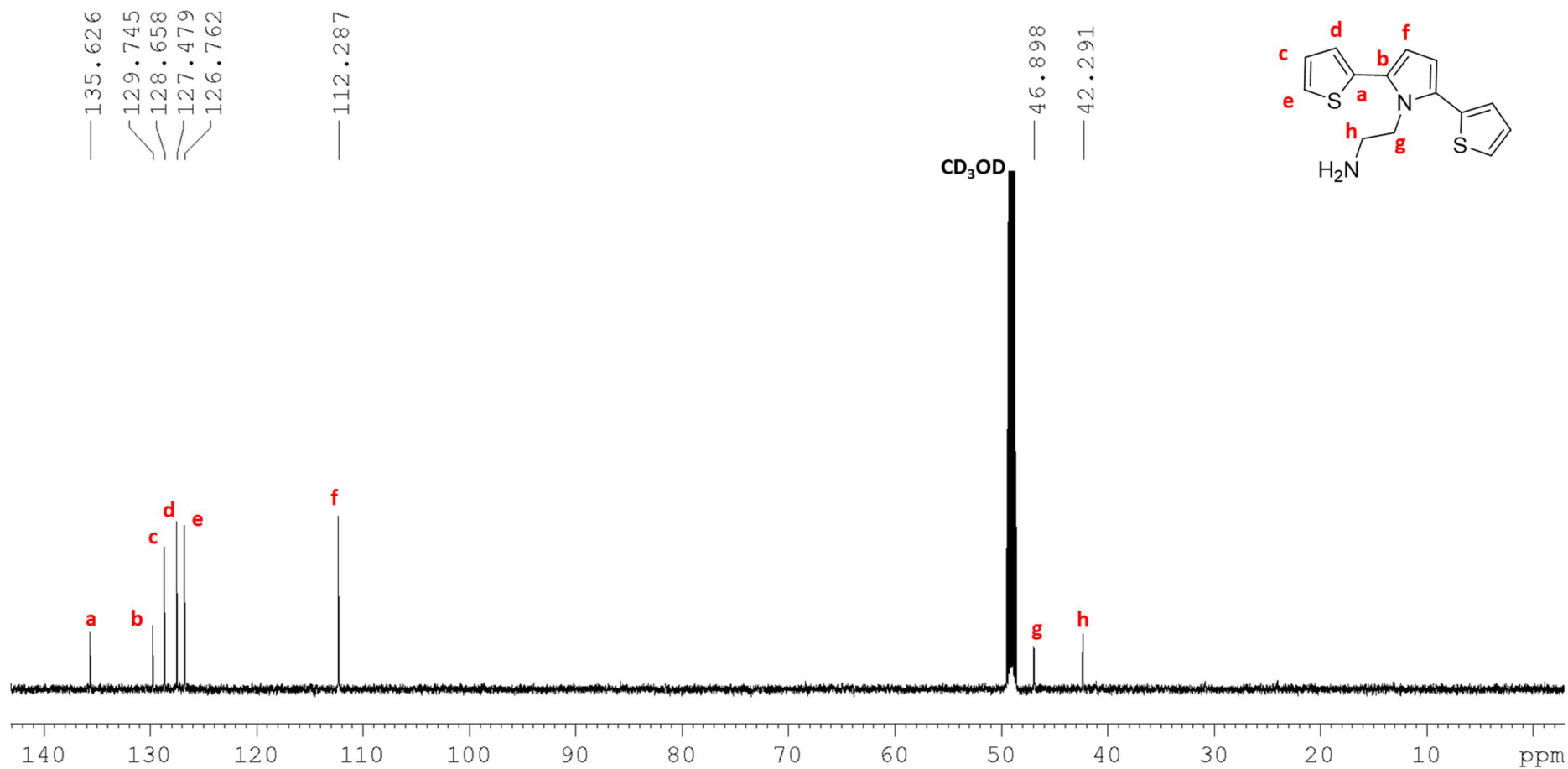
No espectro de RMN ^{13}C (Figura 19) foram observados os seguintes sinais, com os seus respectivos valores de deslocamento químico (Tabela 6).

Tabela 6 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^{13}C do SNS-EA (150 MHz, CD_3OD).

Atribuição	δ (ppm)
a	135,5
b	129,8
c	128,7
d	127,7
e	127,0
f	112,5
g	46,0
h	41,8

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

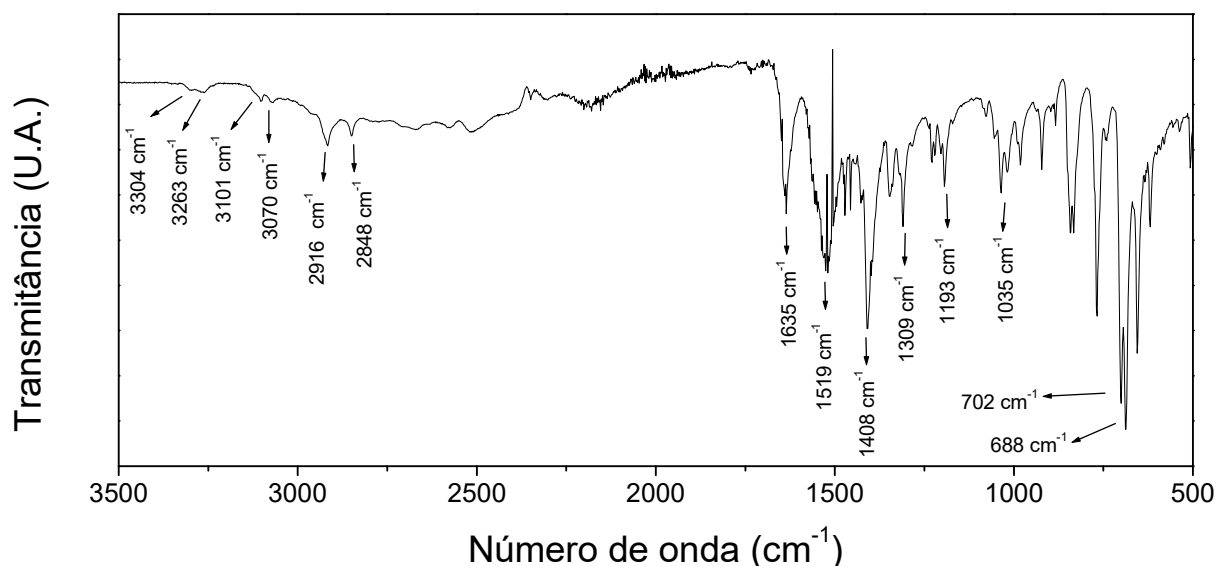
A atribuição dos sinais nesse espectro foi realizada com o auxílio dos experimentos de HSQC e HMBC, além do comparativo com o espectro de RMN ^{13}C do DTBD (Figura 16). Foi possível observar o desaparecimento do sinal do carbono não hidrogenado da carbonila em $\sim 191,0$ e o aparecimento do sinal **b** em 129,8 ppm, atribuído aos carbonos não hidrogenados das posições 2,5 do pirrol, confirmando o êxito na reação de condensação de Paal-Knorr. Também foi possível observar o desaparecimento do sinal em 32,2 ppm atribuído ao carbono metilênico do DTBD e o aparecimento dos sinais **g** e **h**, com δ 46,0 e 41,8 ppm, atribuídos aos carbonos metilênicos (CH_2) do composto.

Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C do SNS-EA

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

O experimento de FTIR do composto SNS-EA forneceu o seguinte espectro (Figura 20), onde foi possível observar as principais bandas de energia dos grupos funcionais presentes na molécula. Na tabela 7 estão descritas as frequências das principais bandas e suas respectivas atribuições.

Figura 20 – Espectro de FTIR do SNS-EA



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Tabela 7 – Bandas de absorção do espectro de infravermelho do DTBD

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
3304 e 3263	ν N-H da amina primária
3101 e 3070	ν C-H _{α} sp ² dos anéis de tiofeno
2916 e 2848	ν_s e ν_{as} C-H sp ³ dos grupos CH ₂
1635	δ N-H da amina primária
1516, 1408 e 1035	ν C=C dos anéis aromáticos
1309	ν C-N do anel de pirrol
1193	ν C-N da amina primária
702 e 684	δ C-H (dos anéis aromáticos)
688	δ N-H da amina primária

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

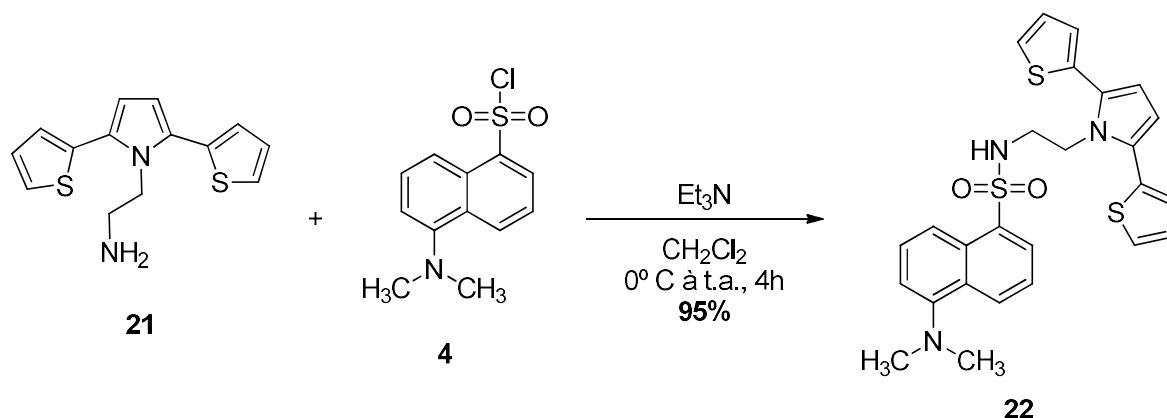
No espectro de FTIR do DTBD (Figura 17) era observada uma banda em 1650 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação C=O da carbonila. Entretanto, o desaparecimento dessa

banda no espectro no espectro do SNS-EA (Figura 20) e o aparecimento da banda em 1309 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-N característica de pirróis, confirma a conversão da dicetona no anel de pirrol desejado. Além disso, foi possível observar as bandas de estiramentos N-H da amina primária em 3304 e 3263 cm^{-1} e as bandas de estiramentos C-H dos grupos metilênicos em 2916 e 2848 cm^{-1} , que corroboram com o êxito na obtenção do composto desejado.

5.1.3 – Síntese e caracterização do monômero SNS-D

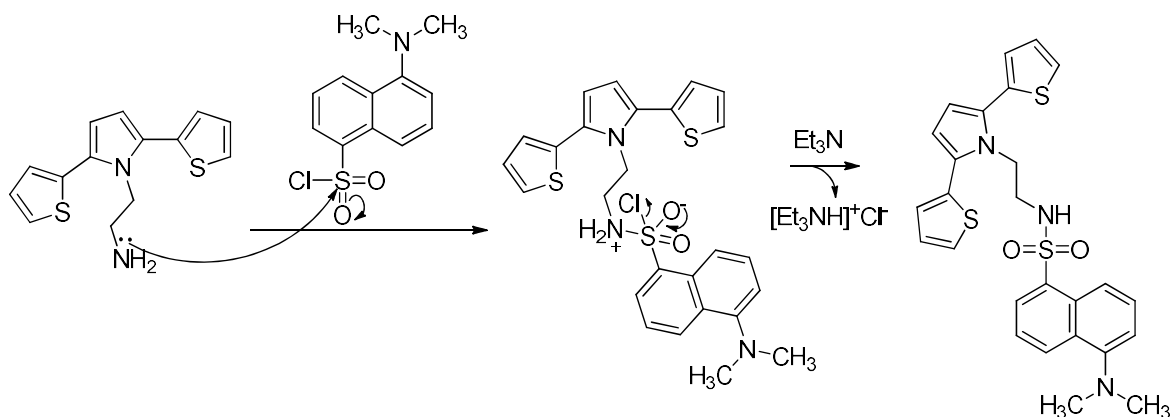
Para obter o monômero SNS-D, o derivado de SNS-EA (**21**) foi submetido a uma reação de dansilação na presença de cloreto de dansila (**4**) e trietilamina (Et_3N) que forneceu o SNS-D em 95% de rendimento após purificação por coluna cromatográfica (Esquema 15).

Esquema 15 – Esquema reacional para obtenção do SNS-D



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Nesta etapa, ocorre uma reação de substituição nucleofílica do tipo acílica, onde o par de elétrons do grupo amina presente no SNS-EA ataca o átomo de enxofre do cloreto de dansila. Em seguida, ocorre a eliminação do átomo de cloro e a desprotonação do átomo de nitrogênio, formando o grupo sulfonamida desejado (Esquema 16).

Esquema 16 – Mecanismo de reação de dansilação do monômero SNS-D

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

No espectro de RMN ^1H (Figura 21) foi possível observar os seguintes deslocamentos químicos (tabela 8).

Tabela 8 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^1H do SNS-D (600 MHz, CDCl_3)

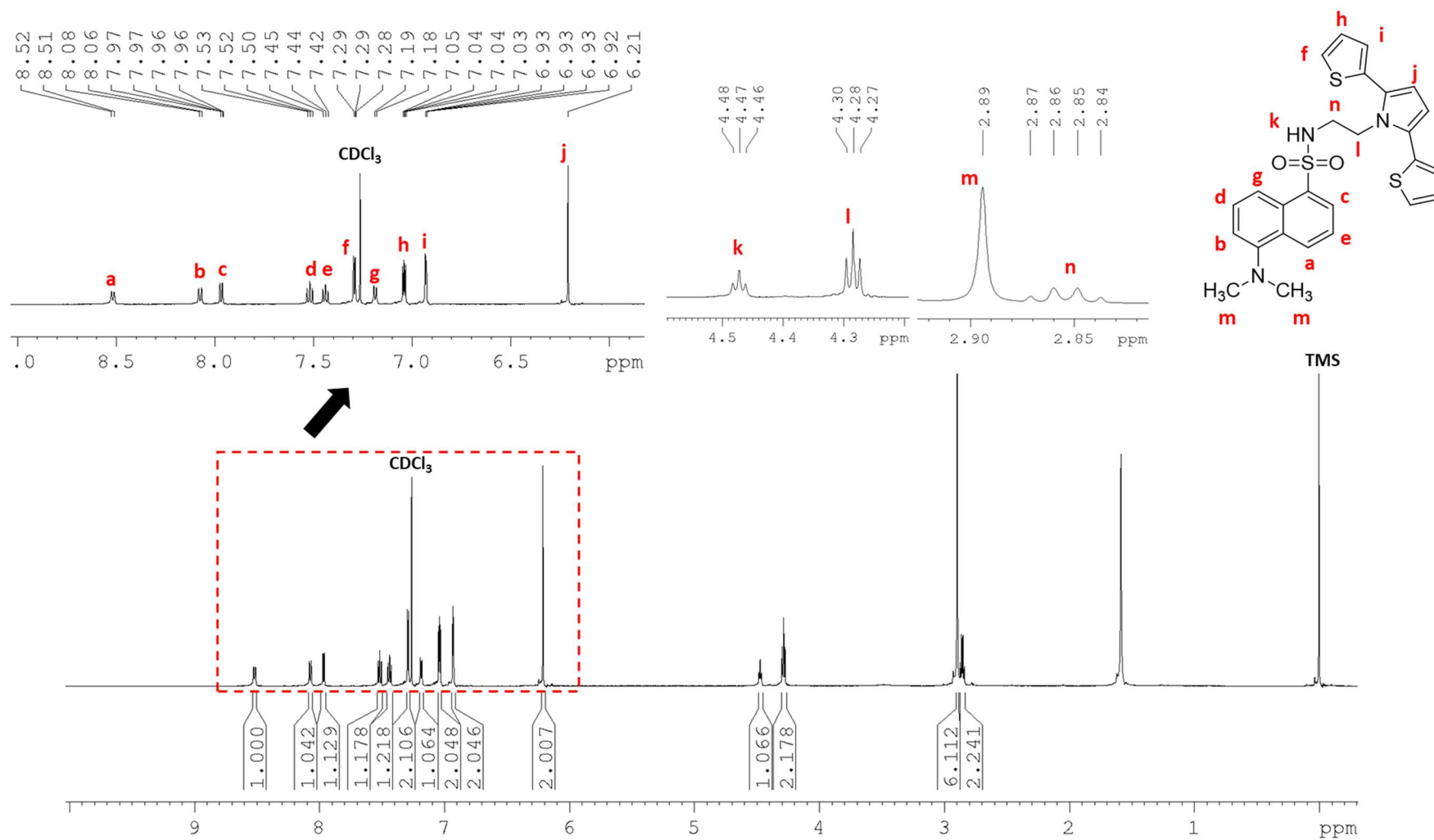
Atribuição	δ (ppm)	Constante de Acoplamento (J) (Hz)	Multiplicidade	Integração do sinal
a	8,52	8,4	d	1H
b	8,07	8,6	d	1H
c	7,97	7,2 e 0,8	dd	1H
d	7,52	8,1	t	1H
e	7,44	8,4	t	1H
f	7,29	5,2 e 0,8	dd	2H
g	7,19	7,5	d	1H
h	7,04	5,2 e 3,5	dd	2H
i	6,93	3,5 e 0,8	dd	2H
j	6,21	-	s	2H
k	4,47	6,3	t	1H
l	4,28	6,9	t	2H
m	2,85	-	s	6H
n	2,29	6,7	q	2H

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Por meio do espectro obtido (Figura 21), e com o auxílio do experimento de COSY, que correlaciona os núcleos de $^1\text{H} - ^1\text{H}$ através de $^2J_{\text{HH}}$, $^3J_{\text{HH}}$ e $^4J_{\text{HH}}$ foi possível atribuir os sinais aos seus respectivos núcleos de hidrogênio. Os sinais com δ entre 8,5 e 6,2 ppm pertencem aos núcleos de hidrogênios aromáticos. Dentre estes, destacam-se os sinais **f**, **h** e **i** desdobrando em

duplo-duplete, que foram atribuídos aos hidrogênios dos anéis de tiofeno da estrutura. Já o sinal **j** com δ 6,21 ppm foi atribuído ao núcleo de hidrogênio do anel de pirrol. O tripleto com δ de 4,47 ppm foi atribuído ao núcleo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio do grupo sulfonamida. Os sinais em 4,28 e 2,29 ppm com valor de integral equivalente para 2H e desdobrando em tripleto e quarteto respectivamente, foram atribuídos aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática deste monômero. Por fim, o sinal simpleto com δ 2,9 ppm e valor de integração para 6H foi atribuído aos hidrogênios das metilas que estão ligadas à amina terciária do grupo dansila.

Figura 21 – Espectro de RMN ^1H do monômero SNS-D



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Os sinais observados no experimento de RMN ^{13}C estão dispostos na tabela a seguir (Tabela 9).

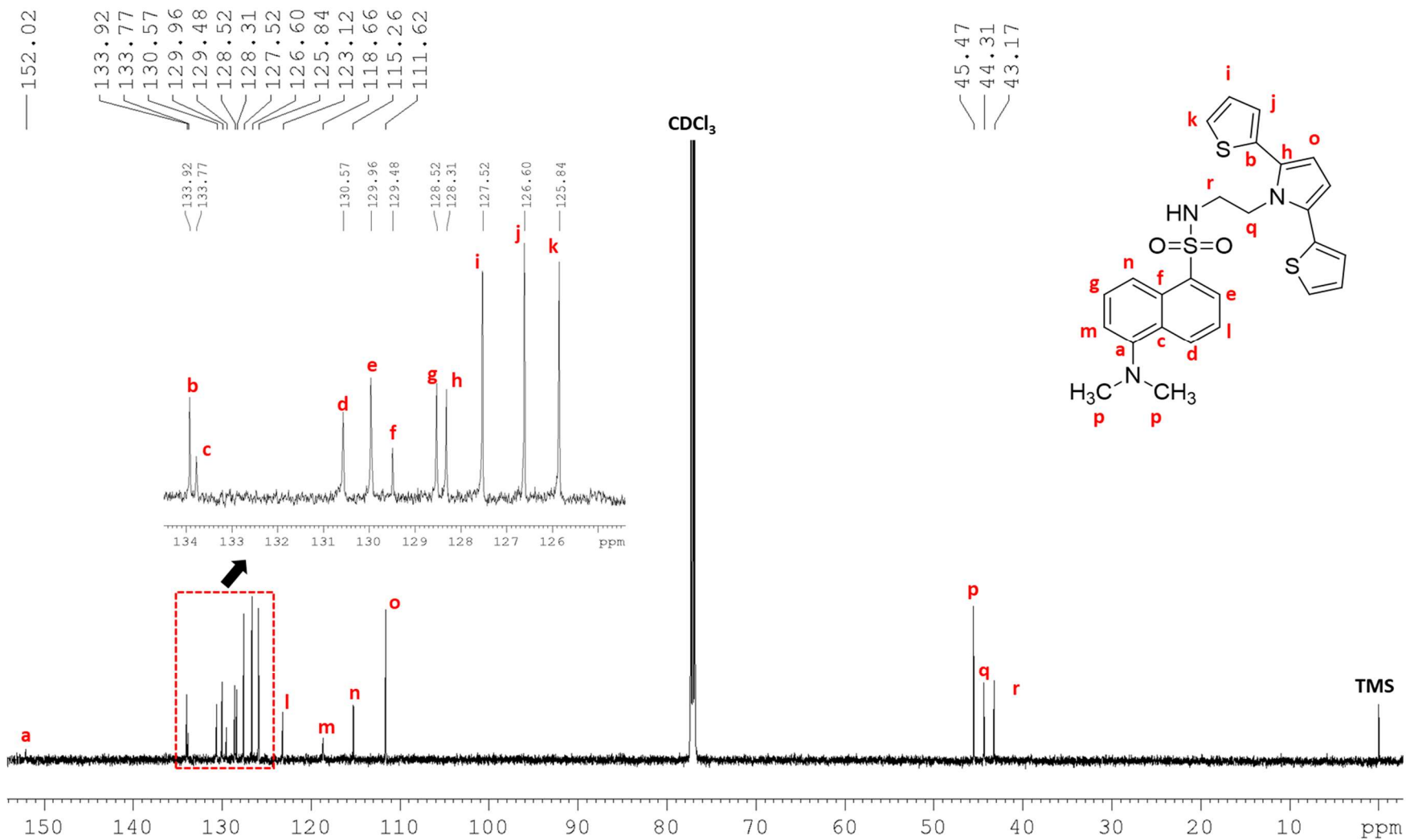
Tabela 9 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^{13}C do SNS-D (150 MHz, CDCl_3)

Atribuição	δ (ppm)
a	152,0
b	133,9
c	133,7
d	130,5
e	129,9
f	129,5
g	128,5
h	128,3
i	127,5
j	126,6
k	125,8
l	123,1
m	118,6
n	115,2
o	111,6
p	45,47
q	44,27
r	43,14

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

A atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^{13}C (Figura 22), foi realizada com o auxílio das técnicas bidimensionais COSY, HMBC e HSQC. Os sinais com deslocamentos químicos entre 152,0 e 111,6 ppm foram atribuídos aos carbonos $-\text{C}-$ e $-\text{CH}-$ dos anéis aromáticos do monômero. Entretanto, não foi possível observar o sinal referente ao carbono não hidrogenado ligado ao átomo de enxofre no anel naftalênico, podendo este estar coalescendo/sobreposto em algum outro sinal da região aromática. O sinal com δ 45,5 ppm foi atribuído aos carbonos CH_3 no grupo dimetilamino. Por fim, os sinais com δ 44,27 e 43,14 ppm foram atribuídos aos carbonos CH_2 da cadeia alifática do SNS-D.

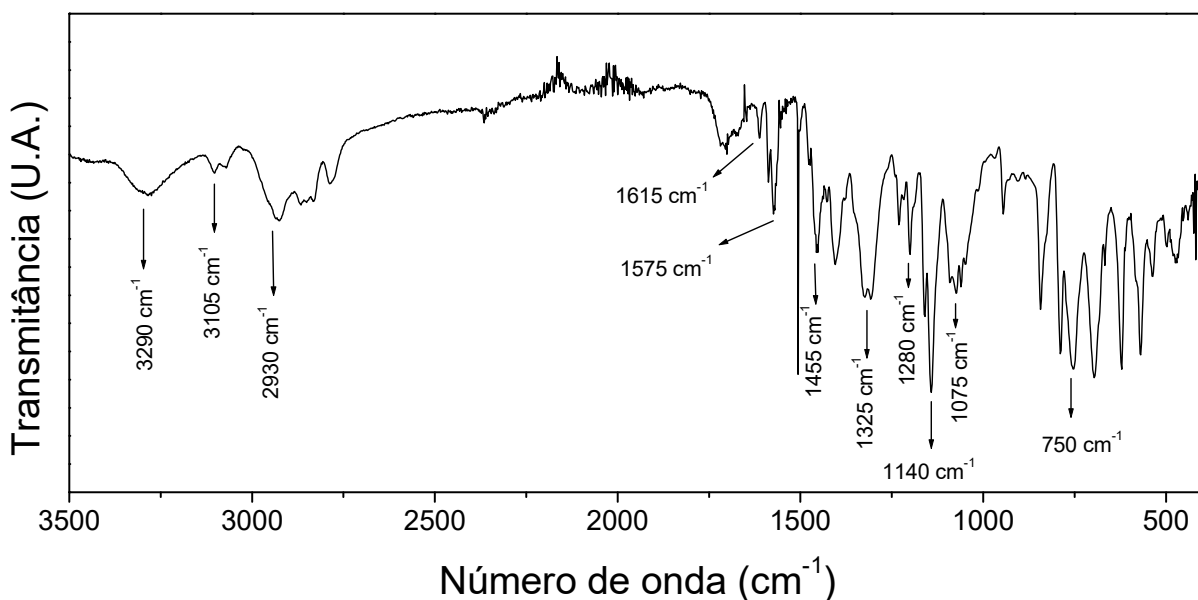
Figura 22 – Espectro de RMN ^{13}C do monômero SNS-D



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Por fim, a análise por espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier obtido por refletância total atenuada (ATR) forneceu o espectro da Figura 23, onde foi possível observar as seguintes bandas de absorção de energia (tabela 10).

Figura 23 – Espectro de FTIR do monômero SNS-D



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Tabela 10 – Bandas de absorção do espectro de infravermelho do monômero SNS-D

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
3290	ν N–H da amina secundária
3105	ν C–H do pirrol
2930	ν_s C–H e ν_{as} C–H (CH ₂ e CH ₃)
1615	ν C=C Aromático
1575	δ N–H da amina secundária
~ 1520	ν C–H do grupo tiofeno
1455	δ C–H do grupo metila
1325	ν_{as} do grupo Sulfonamida
1280	ν C–N da amina secundária
1140	ν_s do grupo Sulfonamida
1075	ν C=C do grupo tiofeno
750	δ C–H do grupo tiofeno

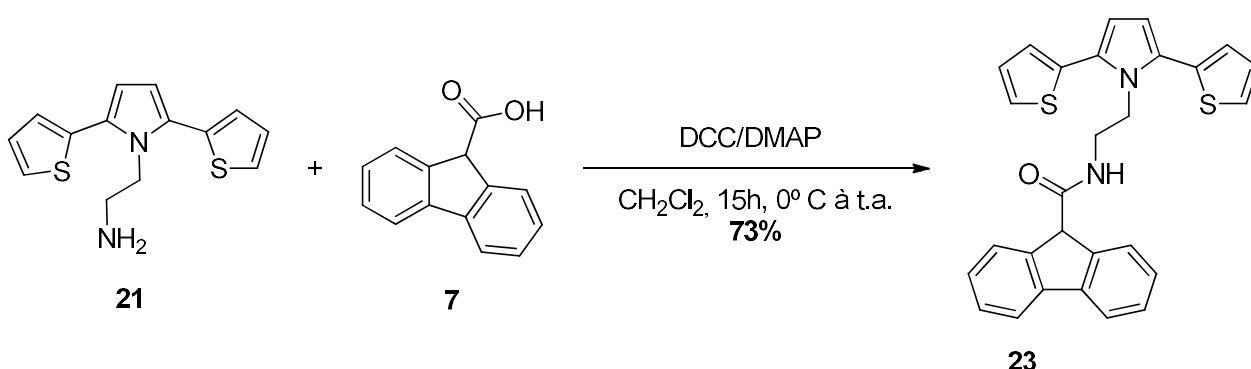
Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Por meio do espectro obtido observou-se as principais bandas de absorção dos grupos funcionais presentes no composto, destacando-se as bandas de estiramento simétrico e assimétrico em 1325 cm^{-1} e 1140 cm^{-1} atribuídas respectivamente ao grupo sulfonamida, formada na reação entre o grupo amino do SNS-EA e o marcador fluorescente dansila.

5.1.4 – Síntese e caracterização do monômero SNS-FCA

Para a obtenção do monômero SNS-FCA, o intermediário **21** foi submetido a uma reação de Steglich na presença do ácido 9-fluoreno-carboxílico **7**, dicitclohexilcarbodiimida (DCC) e dimetilaminopiridina (DMAP) que forneceu o monômero desejado em 73% de rendimento após purificação por coluna cromatográfica (Esquema 17).

Esquema 17 – Esquema reacional para obtenção do SNS-FCA

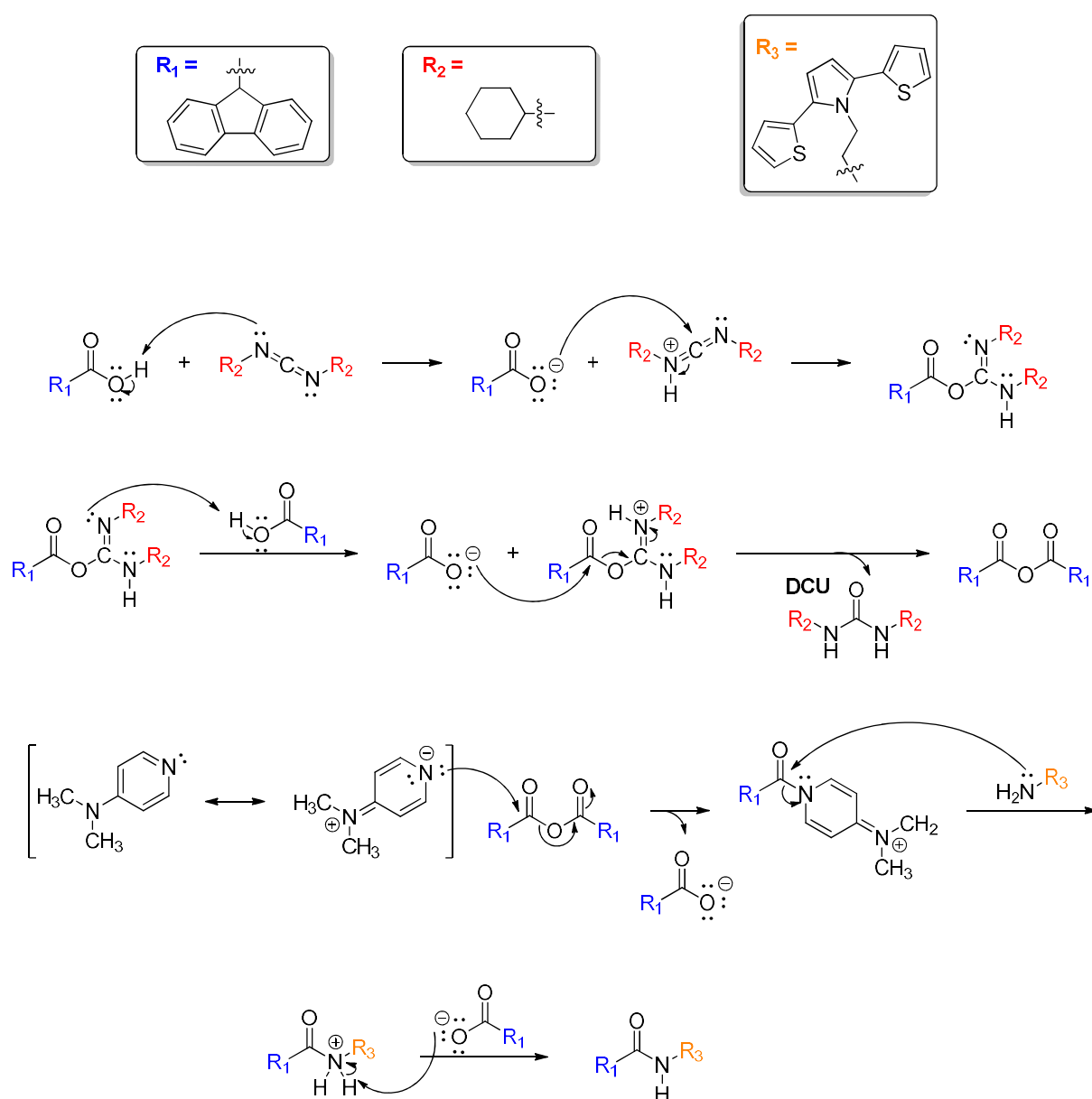


Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

A formação de uma ligação peptídica pode ser considerada uma transformação química simples, requerendo apenas a condensação entre uma amina e um ácido carboxílico com a eliminação de água. Entretanto, essa conversão não ocorre naturalmente e se faz necessário altas temperaturas. Uma alternativa para contornar a utilização de aquecimento é por meio da ativação do ácido carboxílico, tornando o grupo hidroxila em um bom grupo abandonador, para facilitando o ataque nucleofílico pela amina (SASAKI; CRICH, 2011). A utilização de *N,N*-dicitclohexilcarbodiimida (DCC) como reagente de acoplamento na presença de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) é uma estratégia atrativa, tanto pelos bons rendimentos quanto pela facilidade na eliminação de produtos secundários (DCU) por filtração a vácuo ou partição água/solvente orgânico. O mecanismo reacional ocorre por meio da reação entre o ácido

carboxílico e o DCC, levando à formação de *O*-acilureia. Esse intermediário pode sofrer transferência do grupo acila, gerando *N*-acilureia, que não é reativa. Esse problema pode ser contornado adicionando DCC a 0° C a um excesso de ácido carboxílico, levando à formação de um anidrido no meio reacional, além de utilizar DMAP em quantidade catalítica, evitando a formação de *N*-Acilureia e mantendo a carbonila ativada para o ataque nucleofílico do grupo amino (MONTALBETTI; FALQUE, 2005; VALEUR; BRADLEY, 2009) (Esquema 18).

Esquema 18 – Mecanismo reacional para obtenção do monômero SNS-FCA



Fonte: Adaptado de MONTALBETTI e FALQUE, 2005; VALEUR; BRADLEY, 2009.

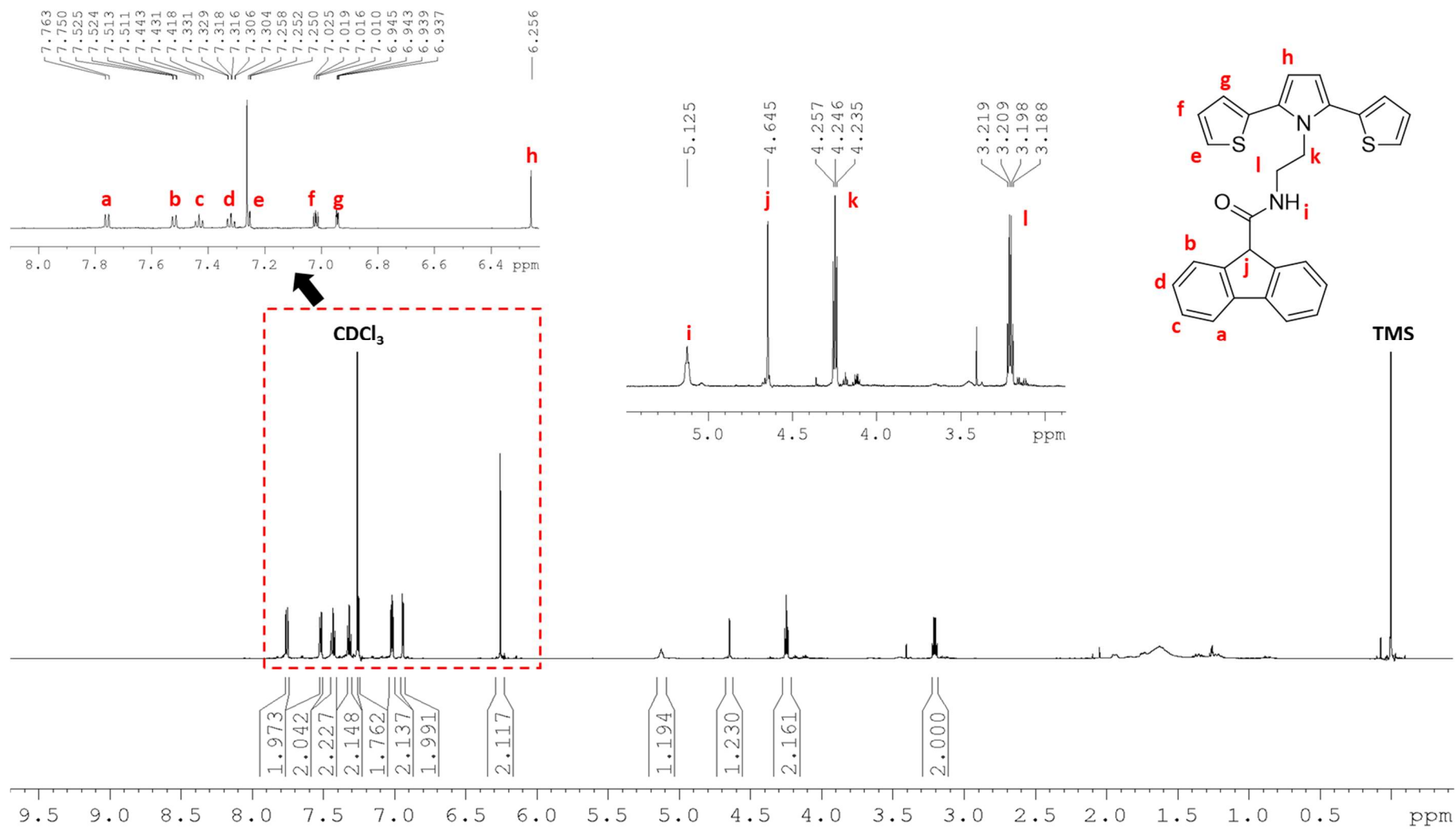
A caracterização do produto obtido por RMN ^1H mostrou os seguintes deslocamentos químicos (tabela 11).

Tabela 11 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^1H do SNS-FCA (600 MHz, CDCl_3)

Atribuição	δ (ppm)	Constante de Acoplamento (J) (Hz)	Multiplicidade	Integração do sinal
a	7,76	7,6	d	2
b	7,52	0,7 e 7,6	dd	2
c	7,43	7,5	d	2
d	7,32	1,1 e 7,5	dd	2
e	7,25	1,1	d	2
f	7,02	3,5 e 5,2	dd	2
g	6,94	1,1 e 3,5	dd	2
h	6,26	-	s	2
i	5,12	-	s	1
j	4,65	-	s	1
k	4,25	6,5	t	2
l	3,20	6,3	q	2

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

A atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^1H do monômero SNS-FCA (Figura 24) foi realizada com o auxílio do experimento COSY. Os sinais com deslocamento químico entre 7,76 e 6,26 ppm foram atribuídos aos núcleos de hidrogênio aromáticos. Entretanto, notou-se que o sinal **e** com δ 7,25 ppm que possivelmente se desdobraria em um duplo-duplete foi sobreposto pelo sinal residual do clorofórmio deuterado. O sinal **i** com δ 5,12 ppm foi atribuído ao núcleo de hidrogênio metina (CH), que está ligado ao carbono ligado à carbonila. Ao contrário do que foi observado no espectro do monômero SNS-D, o núcleo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio da amida apresenta-se mais desblindado, devido ao efeito eletroretirador presente do grupo amida, assim como também não se observa desdobramento para esse sinal, devido ao possível acoplamento com o núcleo de ^{14}N . O sinal **k** com δ 4,25 ppm desdobrando em tripleto foi atribuído ao núcleo de hidrogênio metilênico próximo ao núcleo SNS, enquanto que o sinal **l** com δ 3,20 ppm foi atribuído ao núcleo de hidrogênio metilênico próximo ao grupo amida, desdobrando-se em quarteto devido ao acoplamento com o hidrogênio metilênico e com o hidrogênio do grupo amida.

Figura 24 – Espectro de RMN ¹H do monômero SNS-FCA

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Na tabela 12 estão apresentados os valores dos deslocamentos químicos observados no experimento de RMN ^{13}C .

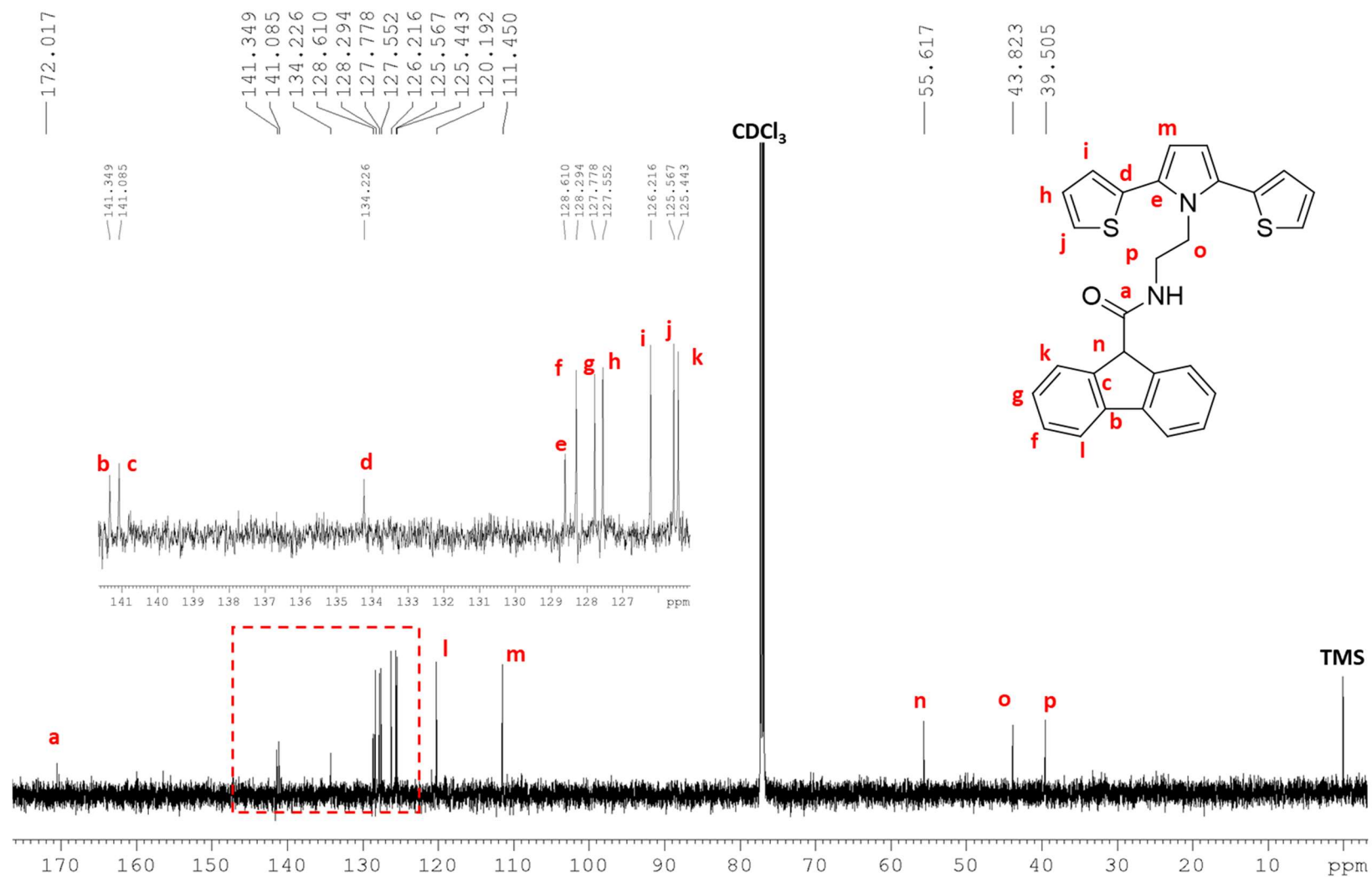
Tabela 12 – Sinais obtidos no espectro de RMN ^{13}C do SNS-FCA (150 MHz, CDCl_3)

Atribuição	δ (ppm)
a	172,0
b	141,3
c	141,1
d	134,2
e	128,6
f	128,2
g	127,7
h	127,5
i	126,2
j	125,5
k	125,4
l	120,1
m	111,4
n	55,6
o	43,8
p	39,5

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

No espectro (Figura 25), o sinal em 172,0 ppm foi atribuído ao carbono não hidrogenado da carbonila, enquanto que os sinais entre 141,0 e 111,0 ppm foram atribuídos aos núcleos de carbono não hidrogenado e aos carbonos CH dos anéis aromáticos. O sinal observado em 55,6 ppm foi atribuído ao carbono CH ligado à carbonila, enquanto que os sinais em 43,8 e 39,5 ppm foram atribuídos aos carbonos CH_2 da cadeia alifática do monômero.

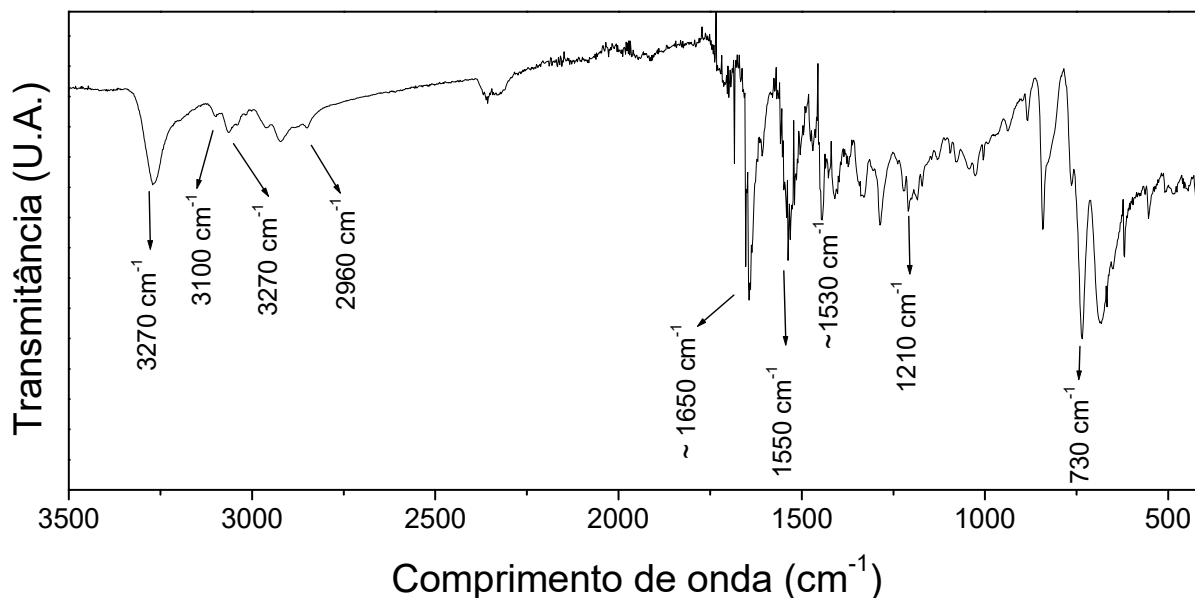
Figura 25 – Espectro de RMN ^{13}C do monômero SNS-FCA



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

No experimento de FTIR (ATR), o seguinte espectro foi obtido (Figura 26), sendo possível observar as seguintes bandas de absorção de energia vibracional (tabela 13).

Figura 26 – Espectro de FTIR do monômero SNS-FCA



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Tabela 13 – Bandas de absorção do espectro de infravermelho do monômero SNS-FCA

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
3270 e 3100	ν N–H da amida secundária
3060	ν =C–H aromático
2960-2850	ν_s C–H e ν_{as} C–H (CH ₂)
1650	ν C=O da amida
1608	ν C=C Aromático
~1550	ν C–N e δ N–H da amida secundária
~ 1530	ν =C–H do grupo tiofeno
1440	ν C=C aromático
~1210	ν C–N do grupo amida e ν C–C do fluoreno
1075	ν C=C do grupo tiofeno
~730	δ C–H do grupo tiofeno

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Observou-se as principais bandas de absorção dos grupos funcionais presentes no composto, especialmente as bandas em 3270 cm^{-1} , 3100 cm^{-1} e $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$, que correspondem respectivamente aos estiramentos N–H e C–N e à deformação N–H do grupo amida, além das bandas de estiramento e deformação dos demais grupos funcionais presentes no monômero.

Diante das informações obtidas nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e de Carbono 13 e da análise das bandas de absorção de energia providas pela Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier, confirmou-se o êxito na síntese do monômero SNS-D e SNS-FCA, assim como as moléculas intermediárias.

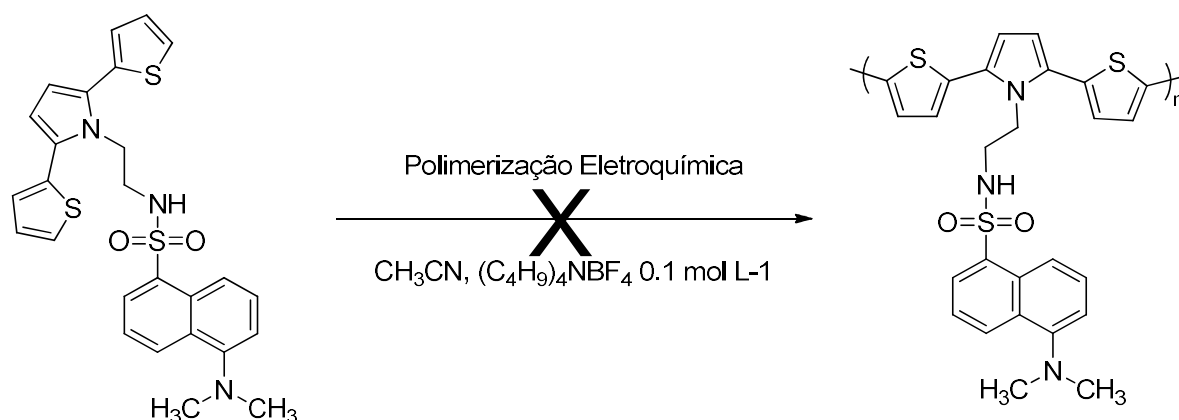
Vale ressaltar que, devido a problemas de logística e disponibilidade de equipamento, apenas o monômero SNS-D foi caracterizado por espectrometria de massa de alta resolução.

5.2 – Deposição eletroquímica

5.2.1 – Tentativa de síntese do homopolímero poli(SNS-D)

Inicialmente, preparou-se uma solução contendo $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ (0,164g) e $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ do monômero SNS-D (0,025 g) em CH_3CN anidra (Esquema 19). A solução foi então transferida para a cela eletroquímica e as tentativas de eletrodeposição do poli(SNS-D) sobre a superfície do ITO foram conduzidas utilizando a técnica de voltametria cíclica. Durante este experimento, o potencial foi aumentando gradualmente de $0,0 \text{ V} \leq E \leq 1,2 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ a uma taxa de varredura (v) de 20 mV.s^{-1} .

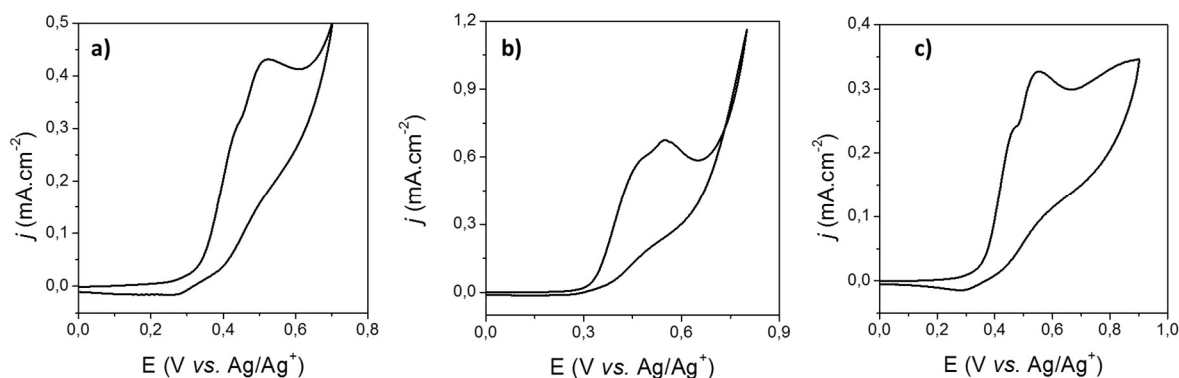
Esquema 19 – Tentativa de síntese do poli(SNS-D)



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Nos potenciais 0,7 V, 0,8 V e 0,9 V (Figura 27), observou-se uma onda irreversível em $\sim 0,55 \text{ V}$, entretanto, na cela eletroquímica observou-se apenas a formação de oligômeros solúveis, que se desprendiam do eletrodo de trabalho e depositavam-se no fundo da cela eletroquímica.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos obtidos durante as tentativas de eletrodeposição do SNS-D sobre ITO à a) 7,0 V, b) 0,8 V e c) 0,9 V, utilizando o sistema $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Tal fenômeno também foi reportado por Tutuncu e colaboradores, onde o derivado de SNS estudado não sofria polimerização, mesmo utilizando diferentes métodos potenciodinâmicos ou potencioestáticos (TUTUNCU et al., 2019). Segundo Almeida e colaboradores, trabalhando com pirróis e tiofenos ligados a derivados de dansila, reportaram o aparecimento de um pico redox irreversível durante as tentativas de polimerização eletroquímica por voltametria cíclica e atribuíram esse sinal a oxidação da amina terciária do grupo dimetilamino presente na estrutura do dansila. A oxidação desse grupo dificulta/impede a formação dos cátions radicais do monômero, fazendo com que o crescimento da cadeia polimérica não ocorra (ALMEIDA et al., 2013, 2014a).

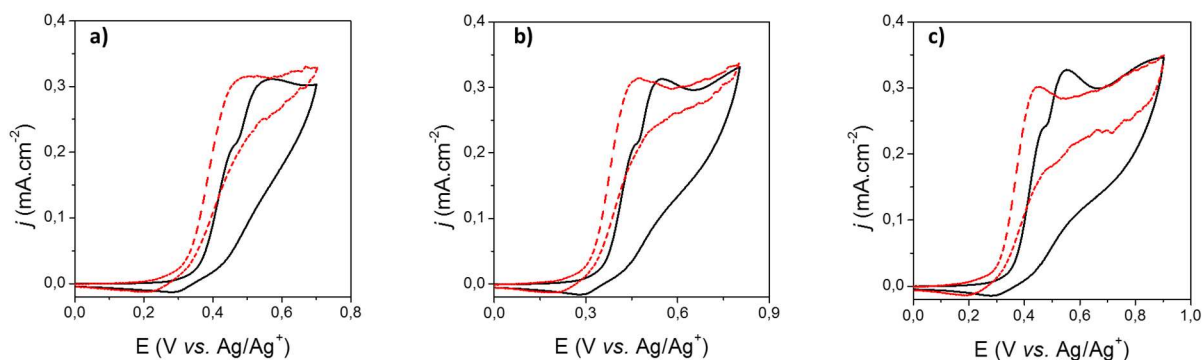
Uma segunda metodologia utilizada para alcançar a polimerização do monômero SNS-D consistiu em preparar uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ (0,164g), $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ do monômero SNS-D (0,025 g) e 20% (v/v) do ácido de Lewis dietil eterato de trifluoreto de boro (BFEE) (1 mL) em CH_3CN anidra.

O BFEE é comumente utilizado na polimerização de monômeros aromáticos, uma vez que interage fortemente com formação de um complexo com estes, diminuindo sua energia de ressonância, além disso favorece a estabilização do cátion radical formado, devido ao aumento da acidez do meio reacional (CHEN; XUE, 2005; LU; QU; SHI, 2005; ZHANG et al., 2013). Jin e Xue utilizando experimentos de espectroscopia de infravermelho-Raman, relacionaram a diminuição da banda de estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ no tiofeno com a diminuição na sua aromaticidade e conseqüentemente na diminuição do seu potencial de oxidação. Essa

observação foi comprovada quando se comparou o potencial de oxidação da eletropolimerização do tiofeno em CH_3CN e em BFEE e notou-se que em BFEE, o tiofeno polimerizou em potenciais anódicos menores (JIN; XUE, 1997).

Nos voltamogramas obtidos por meio desta metodologia foi possível observar que o perfil do espectro na presença de BFEE (em vermelho tracejado) apresenta um deslocamento da onda anódica para potenciais menores quando comparados aos espectros obtidos com o sistema convencional (em preto) (Figura 28).

Figura 28 – Voltamogramas cíclicos obtido durante a tentativa de eletrodeposição do SNS-D sobre ITO à a) 7,0 V, b) 0,8 V e c) 0,9 V, utilizando: $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) (—) e $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{BFEE}$ (20% v/v) (- - -), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

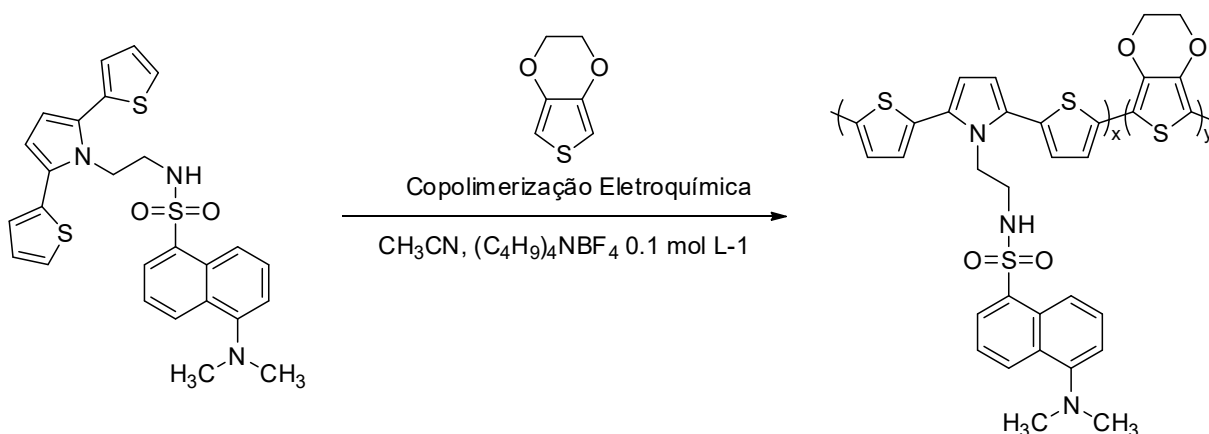
Porém, a fina camada de material depositado sobre a superfície do ITO rapidamente se desprendia e solubilizava no meio reacional, possivelmente devido à solubilidade do material e a formação de oligômeros solúveis. Também tentou-se depositar o monômero SNS-D por técnicas galvanostáticas e amperométricas, na presença e na ausência de BFEE, entretanto sem sucesso.

5.2.2 – Eletrodeposição do copolímero SNS-D-co-EDOT

Como não houve êxito na polimerização do monômero SNS-D por nenhum das vias citadas anteriormente, optou-se por realizar experimentos de copolimerização entre este monômero e o 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) (Esquema 20). A fim de obter-se copolímeros de cadeia alternada por meio da polimerização eletroquímica, inicialmente comparou-se o potencial inicial de oxidação de cada monômero, uma vez que é necessário que os monômeros

precursores possuem potenciais de oxidação semelhantes ou relativamente próximos, com uma diferença de no mínimo de $\leq 0,2$ V (LI et al., 2004).

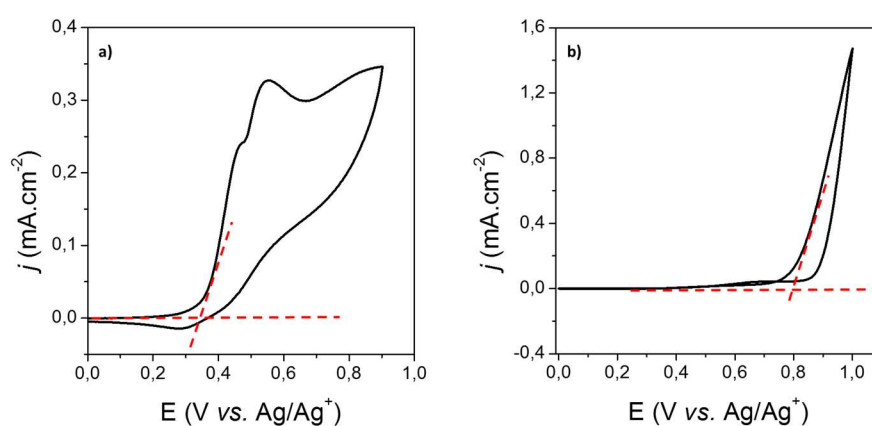
Esquema 20 – Síntese do copolímero poli(SNS-D-co-EDOT)



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Mesmo não tendo alcançado a polimerização do monômero SNS-D, buscou-se comparar os potenciais iniciais de oxidação observados em seus voltamogramas com o do EDOT (Figura 29).

Figura 29 – Curvas de polarização anódica do a) SNS-D e b) EDOT



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Observou-se que o potencial inicial para o monômero SNS-D foi de 0,34 V, enquanto que para o EDOT esse valor foi de aproximadamente 0,78 V. Como a diferença destes dois

monômeros foi maior que 0,2 V, teoricamente a reação de polimerização ocorreria mais rapidamente para o SNS-D frente ao EDOT, fazendo com que o copolímero formado fosse composto majoritariamente pelo monômero de menor potencial de oxidação (LATONEN; KVARNSTRÖM; IVASKA, 1999). Sendo assim, adotou-se como metodologia para os experimentos de copolimerização manter o potencial de oxidação fixo e variar as concentrações dos monômeros no meio reacional, sendo o monômero SNS-D sempre com concentração igual ou menor que a do EDOT (KUWABATA, 1988; WAN et al., 1999; YOHANNES et al., 1997).

Dessa forma, para os experimentos de eletrodeposição dos copolímeros poli(SNS-D-co-EDOT) foram preparadas soluções com diferentes proporções dos comonômeros em CH₃CN anidra contendo 0,1 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ (0,164g) e quantidades equivalentes de SNS-D e EDOT, cujas concentrações para cada uma das proporções a serem preparadas encontram-se descritas na Tabela 14.

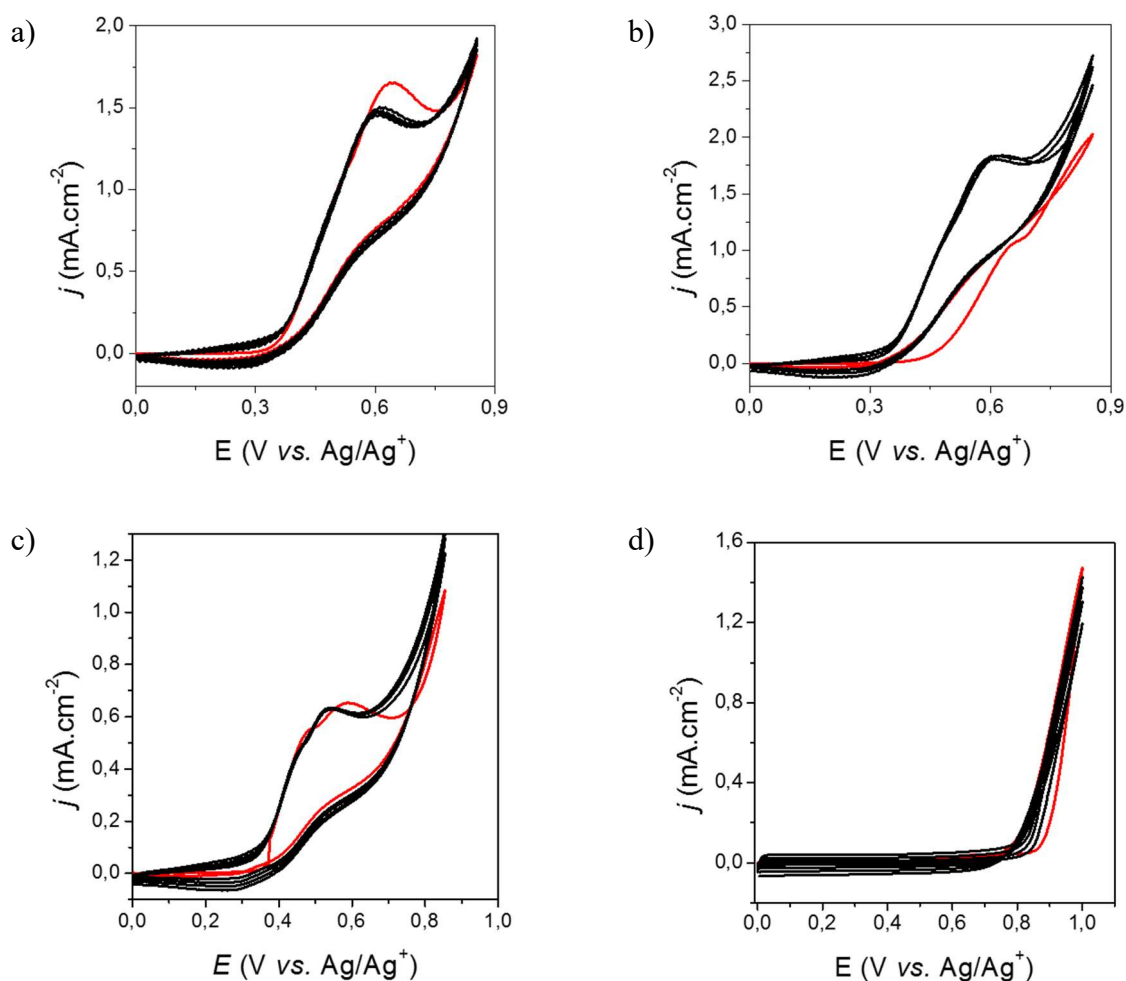
Tabela 14 – Concentrações dos monômeros SNS-D e EDOT usadas para os experimentos de copolimerização

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

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Os experimentos foram conduzidos por voltametria cíclica na região anódica, aumentando o potencial gradativamente no intervalo de $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,9 \text{ V}$, a fim de investigar as condições adequadas para a obtenção do copolímero desejado. Quando o potencial aplicado ao sistema foi de 0,85 V, com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, observou-se no voltamograma o aumento da corrente nos seguidos ciclos e a formação de material eletroativo depositado sobre a superfície de ITO. Os filmes obtidos não se desprenderam da superfície do eletrodo ao serem retirados do meio reacional, como ocorreu nas tentativas de polimerização eletroquímica do poli(SNS-D). Em seguida os gráficos de VC dos copolímeros nas suas diferentes proporções foram comparados com o comportamento da eletrodeposição do polímero de EDOT (PEDOT) (Figura 30).

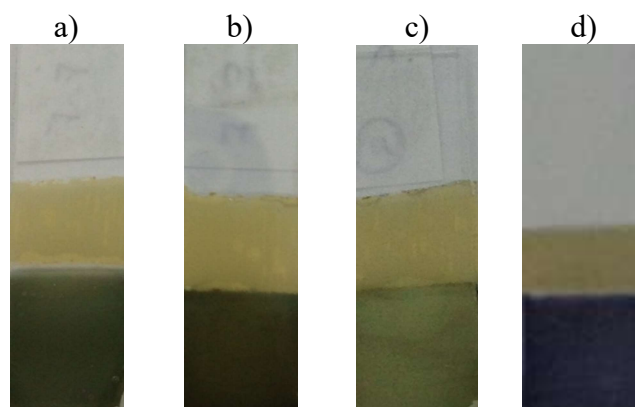
Figura 30 – Voltamogramas obtidos na deposição eletroquímica do SNS-D-co-EDOT nas proporções a) 1:1, b) 1:3, c) 1:5 e d) PEDOT.



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

É possível observar nos voltamogramas obtidos a presença de uma onda anódica, similar à que foi observada nas tentativas de eletrodeposição do poli(SNS-D). Entretanto, à medida que a concentração de EDOT foi aumentada no meio reacional, observou-se o deslocamento dessa onda para potenciais menores. Tal efeito pode evidenciar a formação do copolímero, uma vez que a sinergia entre os comonômeros presentes no meio reacional está associada a diminuição dos potenciais de pico anódicos diferentes de seus homopolímeros precursores (SILVA et al., 2015). Os filmes obtidos apresentavam coloração esverdeada, o que também corrobora com a afirmação de que o material depositado na superfície do ITO foi o copolímero SNS-D-co-EDOT, uma vez que o PEDOT alterna entre tons de azul semitransparente e azul escuro nos seus estados redox (Figura 31).

Figura 31 – Fotos dos copolímeros poli(SNS-D-co-EDOT) a) 1:1, b) 1:3, c) 1:5 e PEDOT depositados sobre ITO no seu estado neutro (0,0 V)

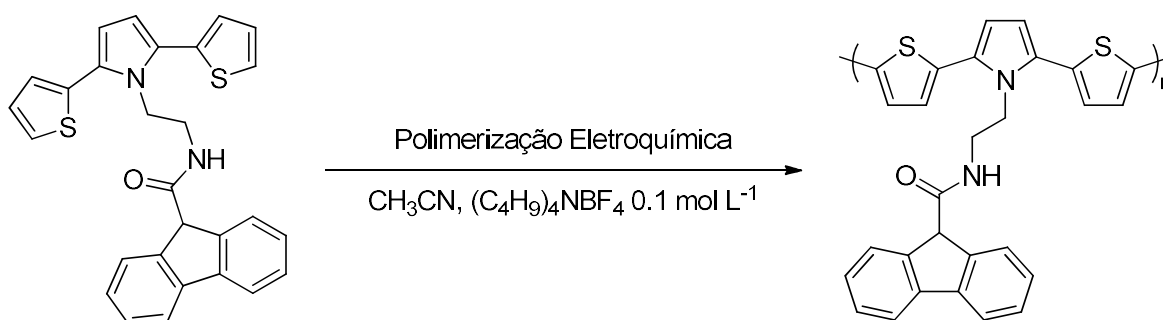


Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

5.2.3 – Eletrodeposição do polímero SNS-FCA

Inicialmente, uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ (0,164g) e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ do monômero SNS-FCA (0,012 g) em CH_3CN anidra foi preparada e em seguida transferida para a cela eletroquímica onde os experimentos foram conduzidos por voltametria cíclica na região anódica, aumentando o potencial gradativamente no intervalo de $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,7 \text{ V}$ (Esquema 21).

Esquema 21 – Eletrodeposição do polímero SNS-FCA

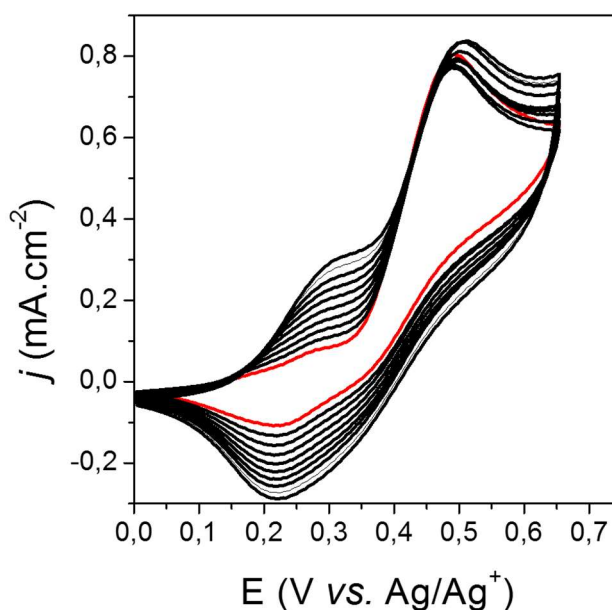


Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Quando o potencial aplicado foi igual a $0,65 \text{ V}$, observou-se o crescimento da corrente nos repetidos ciclos acompanhado da deposição de um fino filme amarelado na superfície do

ITO, e a mudança de coloração da solução próxima ao eletrodo, provavelmente devido à formação de oligômeros solúveis. No voltamograma obtido foi possível observar um comportamento redox reversível e a presença de dois picos de potencial anódico (Epa) em ~0,28 V e 0,50 V e um pico de potencial catódico (Epc) em 0,22 V (Figura 32).

Figura 32 – Voltamograma obtido na eletrodeposição do poli(SNS-FCA) na presença de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) com $E = 0,65 \text{ V}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

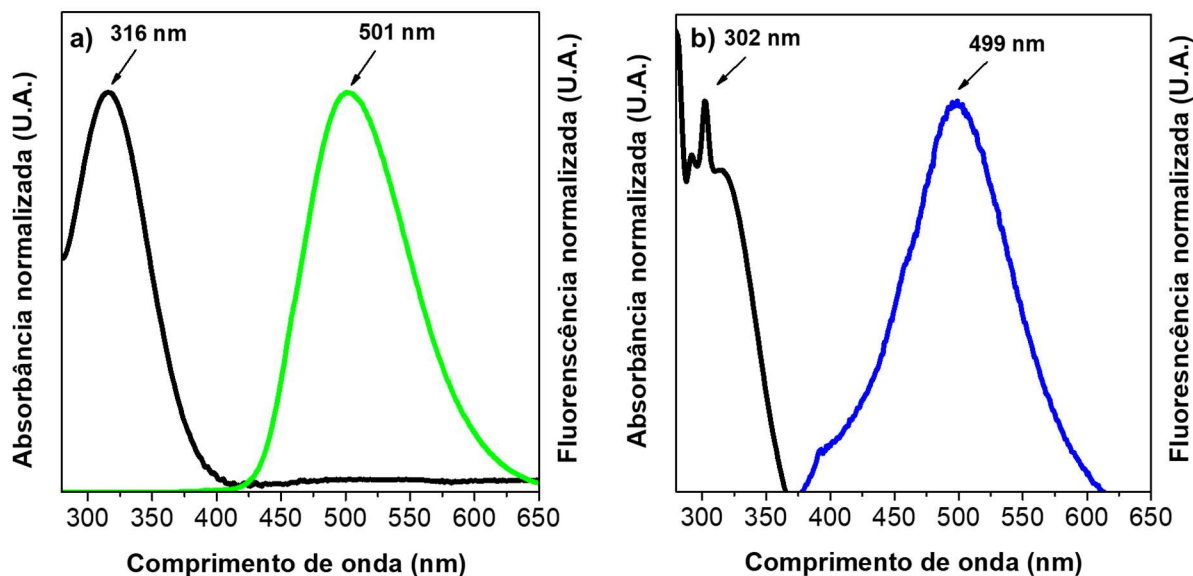


Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

5.3 – Caracterização Espectroscópica de UV-vis e Fluorescência

A fim de obter maiores informações acerca das propriedades luminescentes dos monômeros e polímeros sintetizados neste trabalho, experimentos de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência foram realizados. Entretanto, os filmes poliméricos se mostraram insolúveis nos solventes orgânicos utilizados (NMP, DMSO, THF, CH_2Cl_2 e CHCl_3), não sendo possível realizar esse estudo. Dessa forma, apenas realizou-se os experimentos com os monômeros a partir de suas soluções em CHCl_3 . Na Figura 33a é possível observar que o monômero SNS-D apresenta uma banda de absorção em 316 nm, característico para transições $\pi-\pi^*$ (AYRANCI; AK, 2017) e sua emissão ocorre em 501 nm, quando excitado em 350 nm. Enquanto que na Figura 33b, o monômero SNS-FCA absorve no comprimento de onda de 302 nm, apresentando emissão em 499 nm, quando excitado em 350 nm.

Figura 33 – Espectros de a) (—) absorção; (—) emissão do monômero SNS-D e b) (—) absorção e (—) emissão do monômero SNS-FCA.



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Quando submetido a luz UV na frequência de 366 nm, o monômero SNS-D apresenta emissão de luz fluorescente (Figura 34). Tal fenômeno pode ser atribuído ao grupo dansila, que apresenta em sua estrutura grupos doadores e aceptores de elétrons, exibindo bandas de absorção intensa na região do UV e como consequência apresenta forte emissão de luz fluorescente na região do visível (ALMEIDA et al., 2014a; PAROLA et al., 2007).

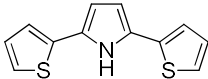
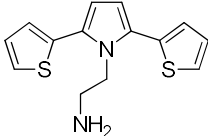
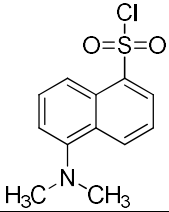
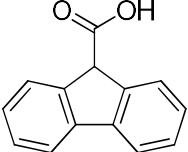
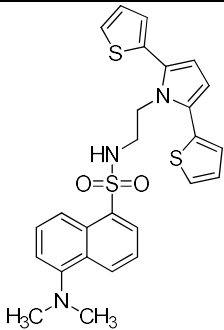
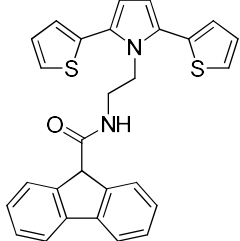
Figura 34 – SNS-D no estado sólido sob a) luz do dia e b) luz UV 366 nm. Solução de CHCl_3 contendo SNS-D sob c) luz do dia e d) sob luz UV 366 nm.



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Com intuito de verificar o efeito dos fluoróforos na estrutura dos derivados de SNS sintetizados, buscou-se realizar um comparativo entre os dados espectroscópicos dos monômeros SNS-D e SNS-FCA com os dados espectroscópicos do SNS puro, do derivado SNS-EA, do cloreto de dansila e do ácido 9-fluorenocarboxílico (Tabela 15).

Tabela 15 – Dados de absorção e emissão dos monômeros e seus constituintes

Estrutura	Absorção (nm)	Emissão (nm)	Referência
	230 e 330 ^a	~ 430 ^a	TIRKEŞ et al., 2013
	310 ^a	417 ^a	Este trabalho
	312 ^b	–	KARABACAK et al., 2014
	–	310 ^c	NIE et al., 2008
	316	501	Este trabalho
	302	499	Este trabalho

Solventes utilizados: ^a Clorofórmio; ^e etanol; ^c não informado.

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Quando comparados os dados espectroscópicos listados na tabela, podemos observar um mudanças significativas nos comportamentos de absorção e emissão dos monômeros em relação aos seus respectivos precursores. Tal mudança pode estar relacionada ao aumento de ligações conjugadas nas moléculas, favorecendo as transições $\pi-\pi^*$ e alterando o comportamento luminescente nesses sistemas (PAVIA et al., 2008; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

5.4 - Caracterização Morfológica

A morfologia do polímero conjugado desempenha um papel importante nas suas propriedades elétricas e de estabilidade, uma vez que há uma relação direta entre esta propriedade e a facilidade de difusão dos íons dopantes durante os processos redox (ARGUN et al., 2004; POVERENOV et al., 2010; SCHWENDEMAN et al., 2001). Diante disso, os filmes de poli(SNS-D-co-EDOT) na proporção de 1:5 e poli(SNS-FCA) depositados sobre ITO, foram submetidos a experimentos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

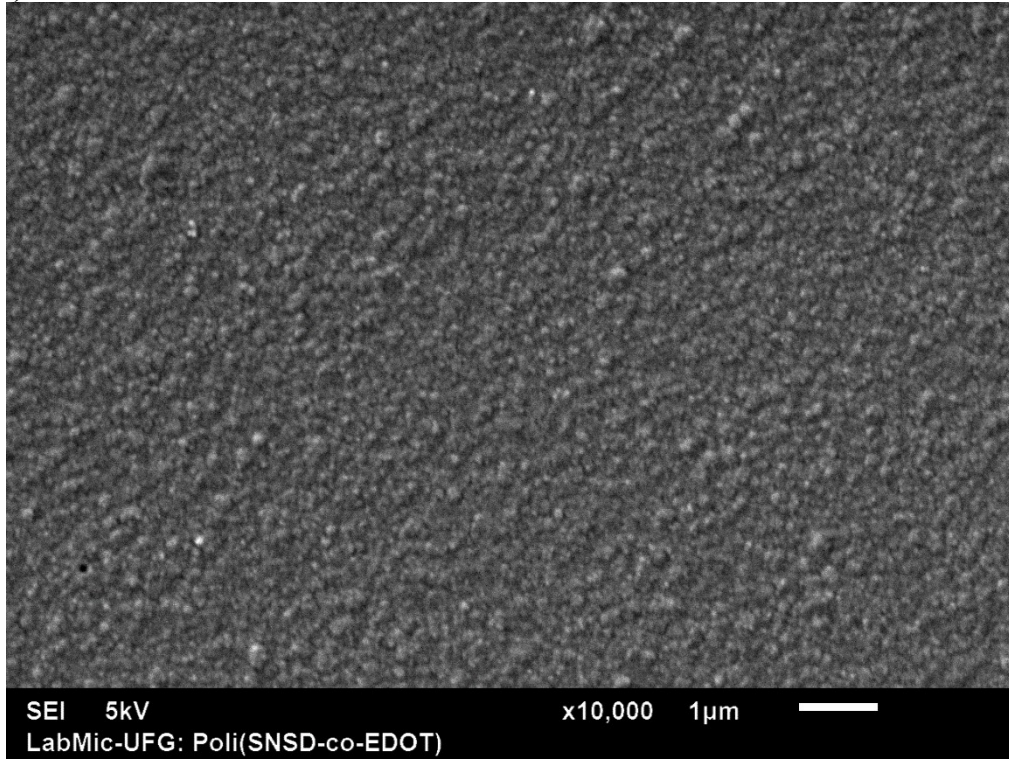
Nas micrografias obtidas para o filme polimérico de poli(SNS-D-co-EDOT) na proporção 1:5 é possível identificar um aspecto morfológico granular (Figura 35). Em trabalhos descritos na literatura, os derivados de poli(SNS) são caracterizados por apresentarem características do tipo suave e compacta, enquanto que o PEDOT apresenta uma estrutura globular (AK et al., 2008; WANG et al., 2011). As características observadas neste experimento são semelhantes às dos copolímeros de poli(SNS-co-EDOT) descritos em diversos estudos (AK et al., 2008; KIRALP et al., 2009; TARKUC et al., 2008b; VARIS et al., 2007), sugerindo que a formação do copolímero poli(SNS-D-co-EDOT) foi alcançada com sucesso.

Na Figura 36, podemos observar a morfologia do poli(SNS-FCA), que apresenta uma superfície compacta e homogênea, semelhante as características citadas anteriormente para os filmes de poli(SNS) descritos na literatura.

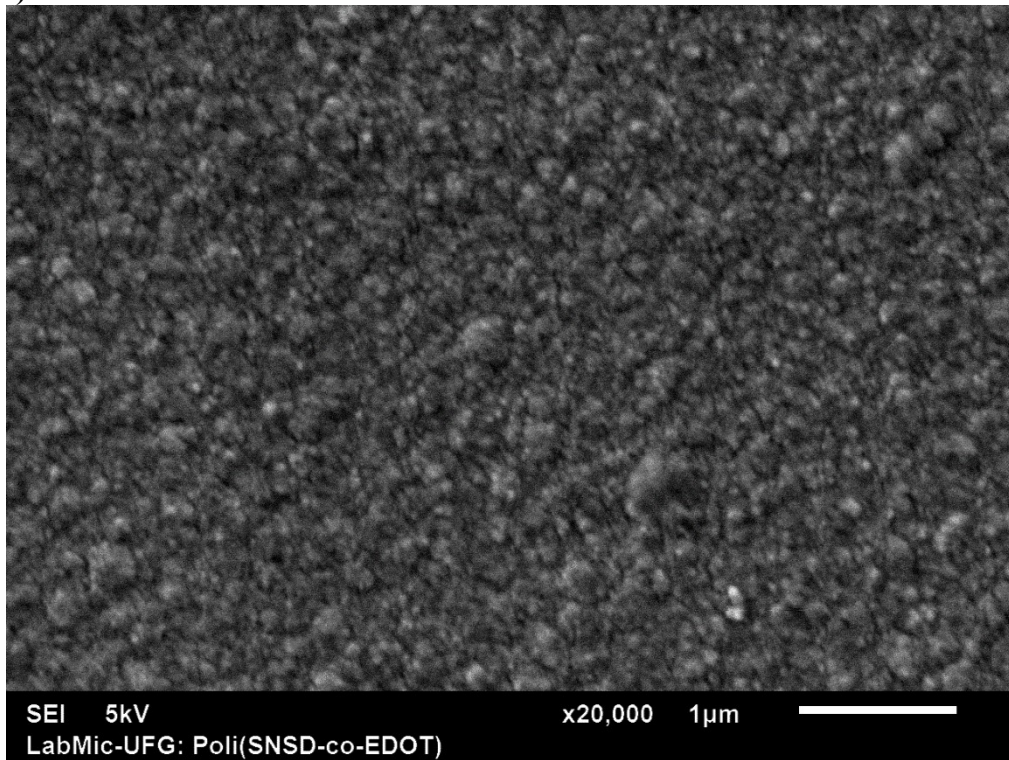
Vale ressaltar que as esferas brancas observadas nas micrografias são dos eletrólitos utilizados para a preparação desses filmes, não fazendo parte da morfologia do polímero.

Figura 35 – Micrografias do poli(SNS-D-co-EDOT) ampliadas em a) 10.000x e b) 20.000x.

a)

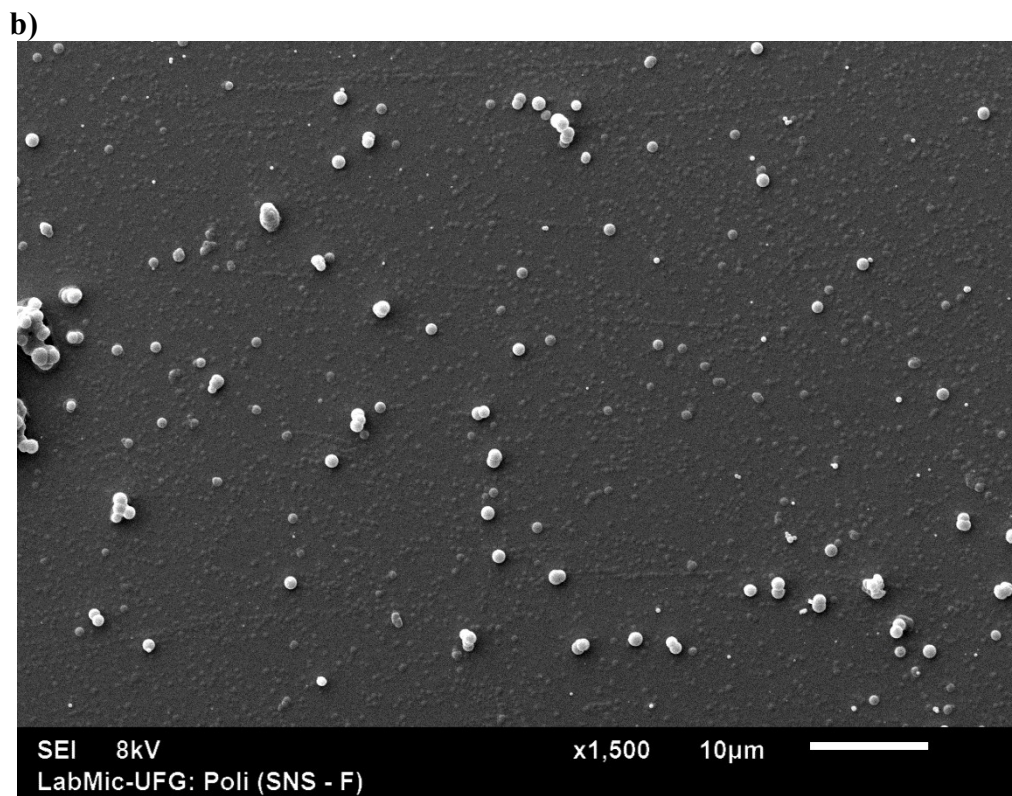
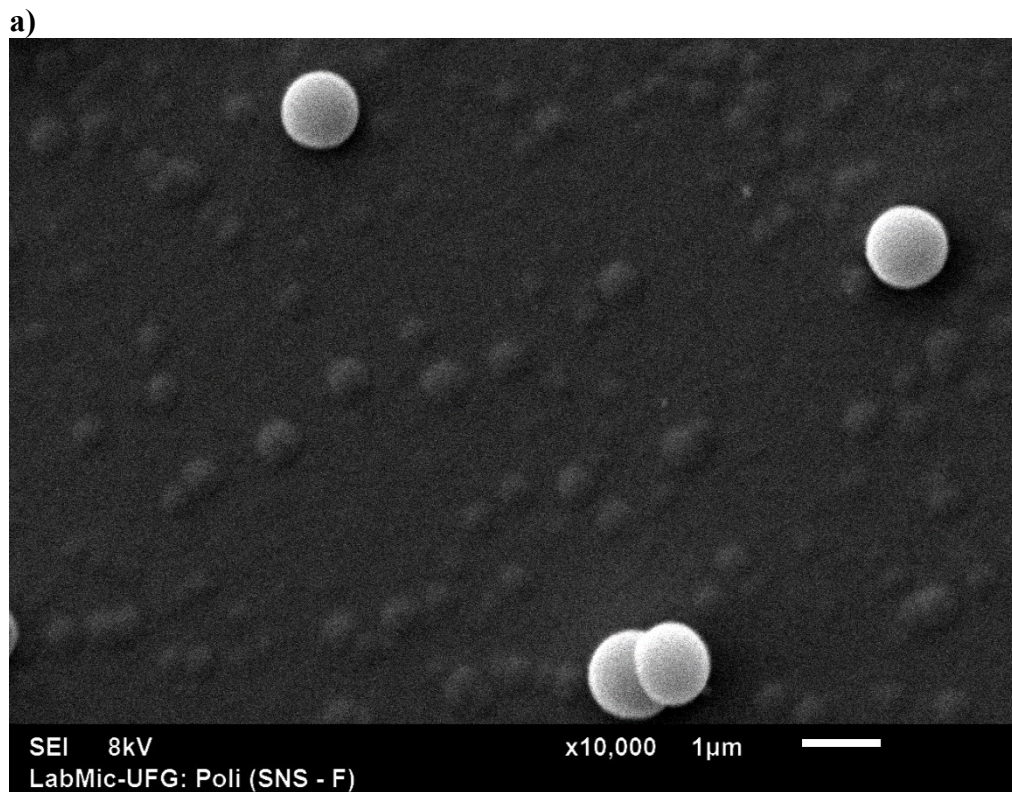


b)



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura 36 – Micrografias do poli(SNS-FCA) ampliadas em a) 1.500x e b) 10.000x.



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

5.5 – Caracterização Espectroeletróquímica

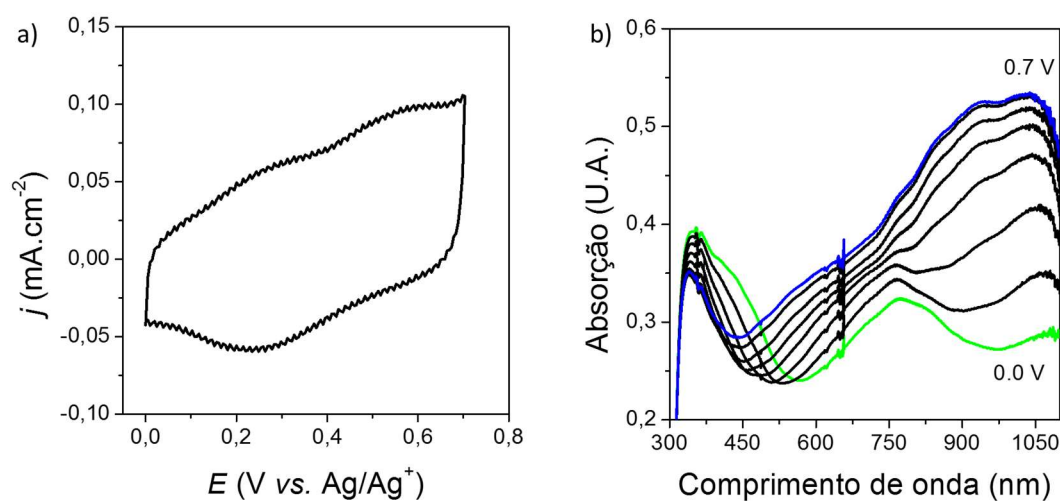
A caracterização espectroeletróquímica faz uso da técnica de espectroscopia no UV-vis/NIR acoplada aos experimentos de eletroquímicos e é essencial para investigar as propriedades relacionadas a estrutura eletrônica do polímero e as mudanças ópticas no processo redox. Além disso essa técnica fornece informações sobre a energia de *bandgap* do polímero (E_g), os estados interbandas criados após a dopagem e informações sobre a cor do polímero mediante a localização dos máximos de absorção (ARGUN et al., 2004; GUZEL et al., 2015).

5.5.1 – Caracterização do copolímero poli(SNS-D-co-EDOT)

Para a caracterização espectroeletróquímica, utilizou-se o filme depositado na proporção de 1:5 a um potencial $E = 0,85 \text{ V}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, 5 ciclos e carga de deposição (Q_{dep}) de $77,34 \text{ mC cm}^{-2}$. Esse filme foi escolhido devido aos filmes nas proporções 1:1 e 1:3 apresentarem coloração escura e sua eletrodeposição não ocorreu de forma homogênea.

No experimento de espectrovoltametria cíclica, foram registrados os espectros de absorção no UV-vis/NIR num intervalo de 5 segundos, ao mesmo tempo em que o filme foi submetido a voltametria cíclica em uma faixa de potencial entre $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,7 \text{ V}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, com objetivo de evitar a sobreoxidação ou do filme polimérico (Figura 37).

Figura 37 – Espectro voltametria cíclica do poli(SNS-D-co-EDOT): a) voltamograma cíclico e b) Espectro de absorção no UV-vis/NIR.



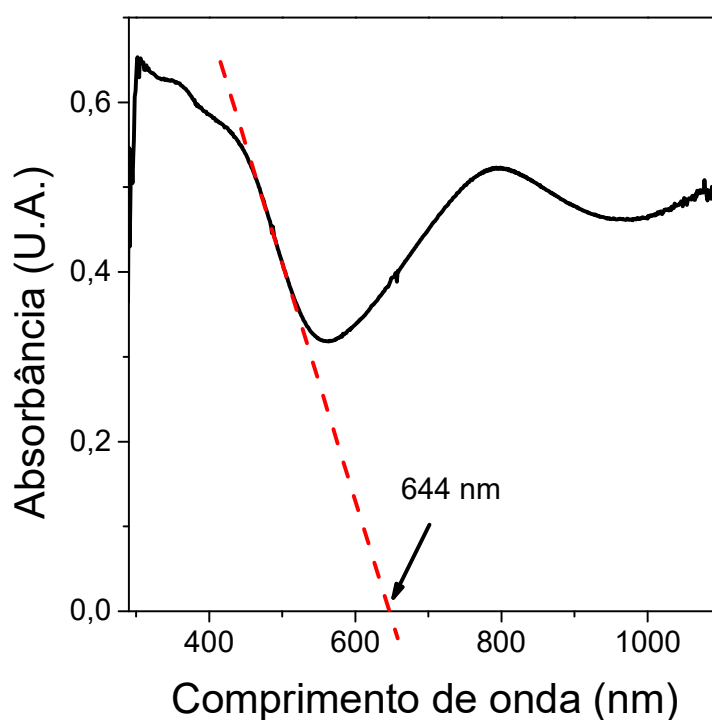
Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Na Figura 37a foi possível observar que o copolímero apresentou comportamento de característica capacitiva, que pode ser relacionada a presença das unidades de EDOT na cadeia polimérica, uma vez que o PEDOT e seus derivados apresentam comportamento capacitivo similar (BINGOL; TEKIN; CARBAS, 2017; FENG et al., 2016).

No espectro de absorção no UV-vis/NIR (Figura 37b) foi possível observar uma banda com comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) em 355 nm quando o polímero encontra-se no seu estado neutro, que é referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Em seguida, com a continua aplicação do potencial, observou-se a diminuição na intensidade da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, indicando a formação de carregadores de carga na forma de polarons e bipolarons na estrutura conjugada do polímero (KOYUNCU et al., 2009; VARIS et al., 2006), além do aparecimento de bandas intensas em 750 nm e na região do infravermelho próximo em 1040 nm.

O valor de energia de *bandgap* óptico calculado para o poli(SNS-D-co-EDOT) foi de 1,93 eV. Este valor foi obtido a partir do *onset* da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energia no espectro de absorção no estado neutro por meio da equação de Planck (Eq. 1) (Figura 38) (YIĞIT; et al., 2015).

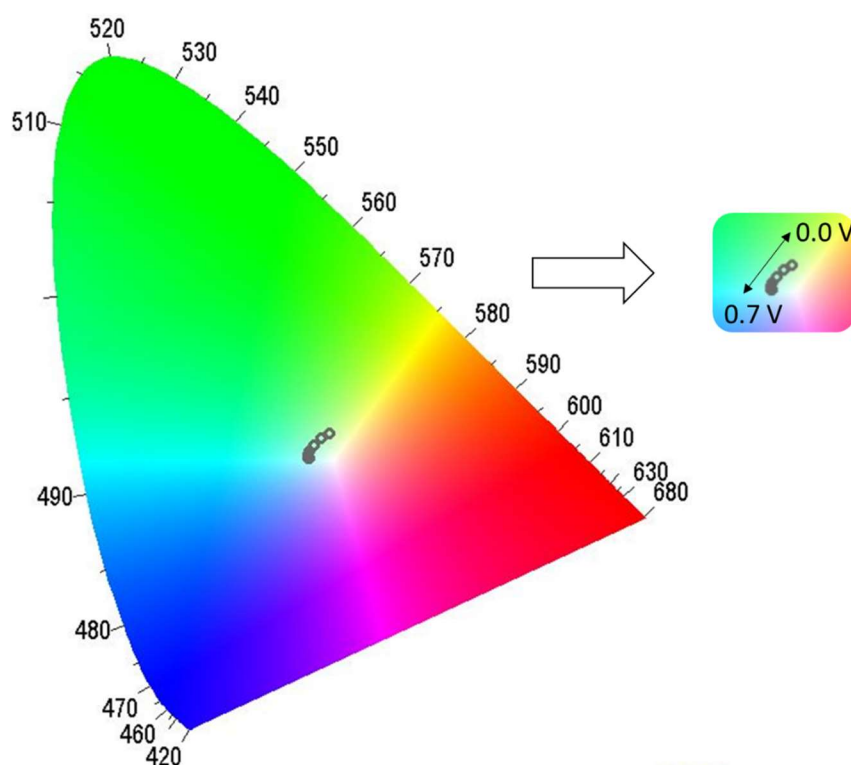
Figura 38 – Espectro de absorção no UV-vis/NIR da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energia do poli(SNS-D-co-EDOT)



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Além disso, o filme polimérico apresentou comportamento eletrocromático entre seus estados neutro (0,0 V) e oxidado (0,7 V). A fim interpretar e definir de forma mais precisa a mudança de coloração do poli(SNS-D-co-EDOT) nos seus diferentes estados redox, as coordenadas de cores xy CIE 1931 foram calculadas e o elaborou-se o diagrama de cores utilizando o software SpectraLux® (Figura 39).

Figura 39 – Diagrama de cores CIE 1931 para o poli(SNS-D-co-EDOT)



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

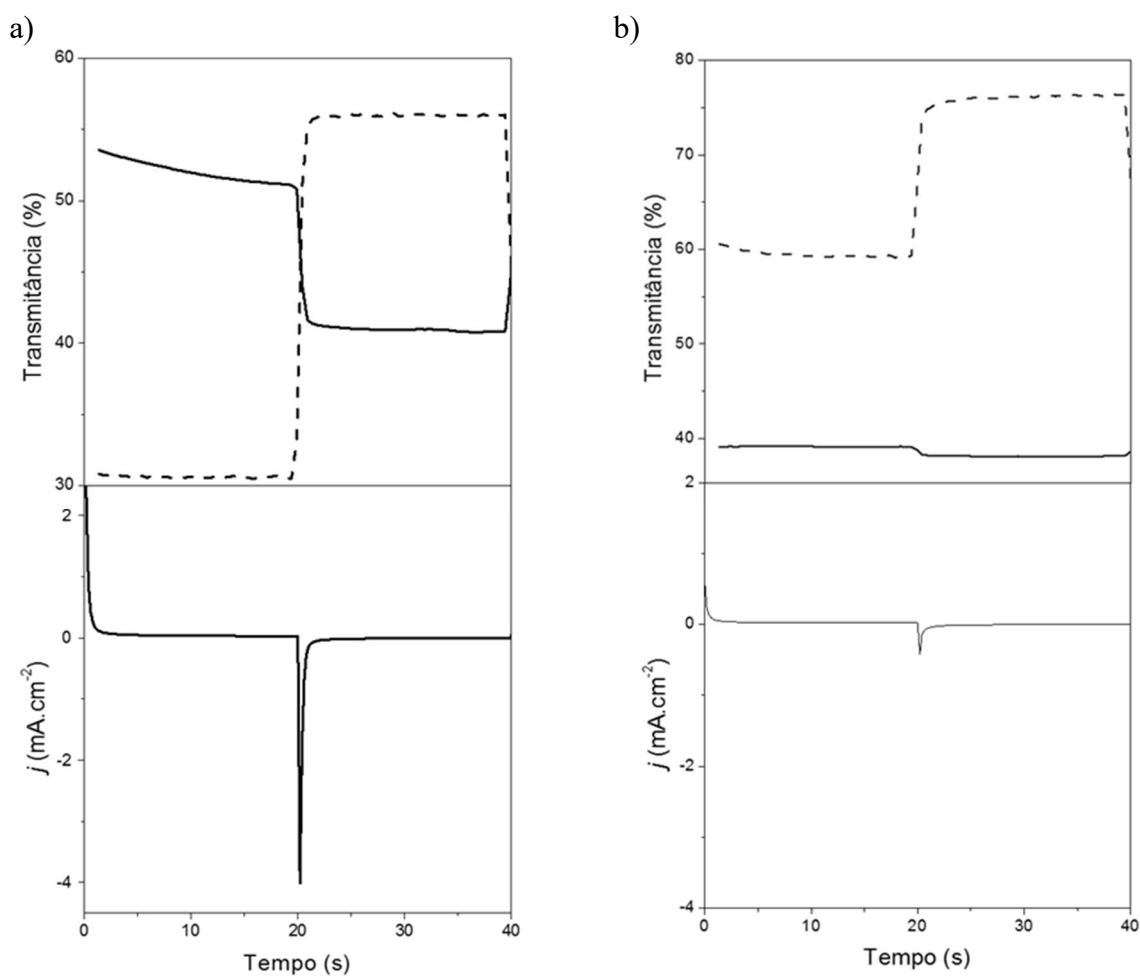
Como a comparação entre duas cores ou a definição de uma cor é algo subjetivo e de difícil descrição ao olho humano, a elaboração de um diagrama de cores baseado nas coordenadas xy do espectro de absorção do filme polimérico é de grande relevância para definir as mudanças de coloração do polímero (SILVA et al., 2015). Foi possível observar no diagrama de cores para o poli(SNS-D-co-EDOT) que no estado neutro a sua coloração é verde e ao oxidar o filme, sua coloração muda para tons azulados.

Para o experimento de espectrocronoamperometria de duplo salto, o filme foi submetido a sucessivos ciclos redox, com o objetivo de investigar suas propriedades optoeletrônicas e sua estabilidade em determinados comprimentos de onda. Foram realizados saltos duplos de

potencial utilizado como potenciais $E_1 = 0,0$ V e $E_2 = 0,7$ V durante 20 segundos. Os comprimentos de onda selecionados foram aqueles que apresentaram maior variação de absorção no gráfico da Figura 37b (440 e 1040 nm) e foram registrados simultaneamente aos duplos saltos de potencial durante 600 ciclos.

Na Figura 40, foi possível observar a variação da transmitância nos comprimentos de onda escolhidos assim como a variação da corrente em função do tempo, durante o primeiro e último ciclo. Na tabela 16 estão descritos os valores de contraste cromático (ΔT) para os comprimentos de onda monitorados.

Figura 40 – Variação de transmitância em $\lambda = 440$ nm (—) e 1040 nm (- - -) e cronoamperometrias com $E_1 = 0,0$ V e $E_2 = 0,7$ V para o filme de poli(SNS-D-co-EDOT) no a) 1º ciclo e b) 600º ciclo.



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Tabela 16 – Valores de contraste cromático no primeiro e último ciclo do copolímero poli(SNS-D-co-EDOT).

Contraste Cromático (%)		
Ciclo	440 nm	1040 nm
1°	10,05	27,55
600°	0,95	17,05

Fonte: Autor desta dissertação, 2009.

Observou-se que no primeiro ciclo o contraste cromático foi maior no comprimento de onda de 1040 nm do que em 440 nm. Essa característica também foi observada em outros copolímeros de SNS-co-EDOT como por exemplo nos trabalhos de Varis e colaboradores (VARIS et al., 2006) e Soganci e colaboradores (SOGANCI et al., 2017b), assim como há grande variação na corrente entre a oxidação e redução (Figura 40a). Entretanto, foi observado uma queda acentuada na variação da transmitância no comprimento de onda de 440 nm no último ciclo, enquanto que no comprimento de 1040 nm ainda foi possível notar variação (Figura 40b). Hu e colaboradores (HU et al., 2019) atribuíram tal fenômeno à baixa estabilidade do copolímero e também a processos de degradação irreversíveis (PADILLA et al., 2007). Em 440 nm, apenas 9% da variação de transmitância foi mantida, enquanto que em 1040 nm, 61% da transmitância foi mantida ao final do experimento.

Na tabela 17 estão expostos os valores de eficiência eletrocromática (η), que foi calculada por intermédio da **equação 2** utilizando os dados obtidos na cronoamperometria de duplo salto de potencial.

Tabela 17 – Valores de eficiência eletrocromática para o copolímero poli(SNS-D-co-EDOT)

λ (nm)	η_{red} (cm² C⁻¹)	η_{oxi} (cm² C⁻¹)
440	1° Ciclo: 59,02 600° Ciclo: 41,86	1° Ciclo: 68,85 600° Ciclo: 18,28
1040	1° Ciclo: 166,02 600° Ciclo: 421,64	1° Ciclo: 193,67 600° Ciclo: 184,12

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Apesar de a eficiência eletrocromática ser uma medida do desempenho do material, eletrocromático, esta deve ser analisada juntamente com a variação de contraste cromático, uma vez que é possível observar-se altos valores de eficiência eletrocromática mas baixos valores de contraste (QUINTANILHA et al., 2014). No comprimento de onda em que o filme apresenta 10,05 % de transmitância, o copolímero apresentou baixos valores de η_{oxi} e η_{red} , enquanto que à 27,55 % de transmitância, esses valores aumentam em 10 vezes. Tal comportamento e valores de η são semelhantes para outros copolímeros de SNS-co-EDOT já descritos na literatura, como nos trabalhos de Chang e colaboradores (CHANG et al., 2014) e Guven e colaboradores (GUVEN; CAMURLU, 2015b).

Outro parâmetro importante obtido durante este experimento foi a eficiência coulômbica (EC) que pode ser obtida fazendo uso da **equação 3** (tabela 18).

Tabela 18 – Eficiência Coulômbica para o poli(SNS-D-co-EDOT)

Ciclo	EC (%)
1º	116,7
600º	43,7

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Para um processo totalmente reversível, é esperado que as cargas de oxidação e redução sejam equivalentes, fazendo com que a eficiência coulômbica no processo seja próxima a 100%. Observou-se inicialmente que $Q_{\text{red}} > Q_{\text{oxi}}$, dessa forma, no primeiro ciclo a eficiência coulômbica atingiu mais de 100%. Com os consecutivos ciclos de experimento, a carga de oxidação aumentou em relação a carga de redução, levando ao decréscimo considerável da eficiência coulômbica. As diferentes cinéticas de inserção e remoção de íons no processo redox pode ocasionar o comportamento observado.

Por fim, o tempo de resposta (τ) para a mudança de cor após um estímulo elétrico foi calculado para os diferentes comprimentos de onda monitorados (tabela 19).

Tabela 19 – Tempo de resposta para o poli(SNS-D-co-EDOT) nos comprimentos de onda 440 e 1040 nm.

λ (nm)	Ciclo	τ_{red} (s)	τ_{oxi} (s)
440	1º ciclo	3	4
	600º ciclo	3	4
1040	1º ciclo	3	4
	600º ciclo	3	4

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

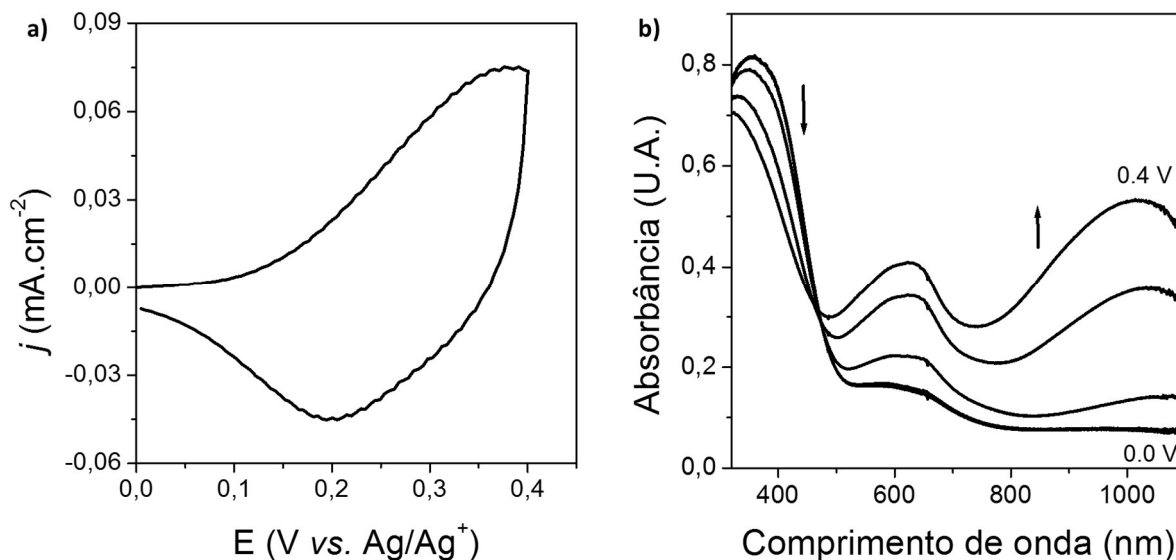
Notou-se que, tanto para o comprimento de onda de 440 nm quanto para 1040 nm, o tempo de resposta para a oxidação foi maior que para a redução. Este comportamento pode ser explicado pela cinética de entrada do agente dopante na matriz polimérica e pode estar relacionada as diferentes conformações que o polímero pode assumir durante o processo de oxidação e redução.

5.4.2 – Caracterização do polímero poli(SNS-FCA)

Na caracterização espectroeletroquímica do poli(SNS-FCA), um filme eletrodepositado a um potencial $E = 0,65$ V, $v = 20$ mV s⁻¹, 5 ciclos e com $Q_{\text{dep}} = 13,7$ mC cm⁻² foi utilizado.

No experimento de espectrovoltametria cíclica, foram registrados os espectros de absorção no UV-vis/NIR num intervalo de 5 segundos, ao mesmo tempo em que o filme foi submetido a voltametria cíclica em uma faixa de potencial entre $0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,4 \text{ V}$ e $v = 20$ mV s⁻¹ (Figura 41).

Figura 41 – Espectro de voltametria cíclica do poli(SNS-FCA): a) voltamograma cíclico e b) Espectro de absorção no UV-vis/NIR



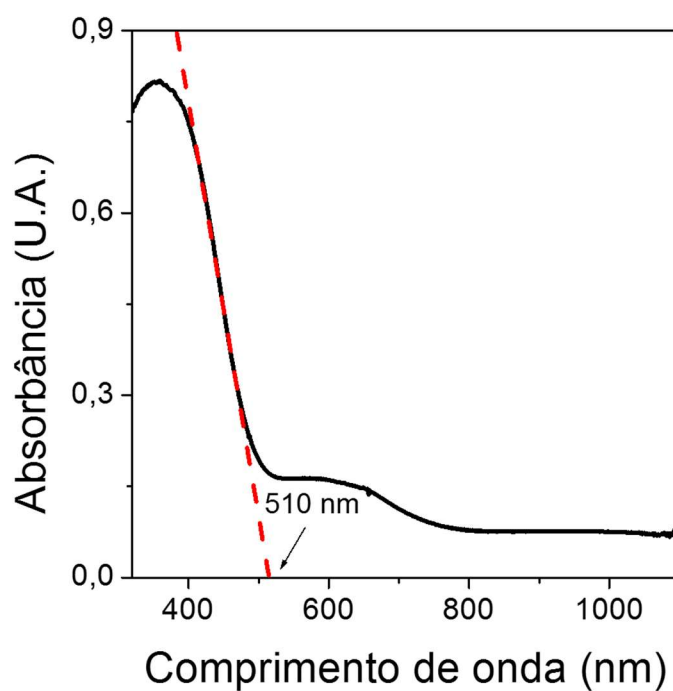
Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Foi possível observar na Figura 41a que o filme polimérico apresenta comportamento redox reversível, com ondas de potencial anódica e catódica mal definidas. Além disso esse comportamento foi semelhante ao mostrado por Atilla e Cihaner na caracterização espectroeletróquímica do seu polímero SNS-F (CIHANER; ALGI, 2008d). Já no espectro de absorção de UV-vis/NIR (Figura 41b) notou-se uma banda com comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) em 356 nm, referente ao estado neutro do filme polimérico e atribuído à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Com o potencial aplicado, ocorreu a diminuição na intensidade desta transição e o aparecimento de duas novas bandas em 620 nm e 1030 nm, indicando a formação de carregadores de carga (polarons e bipolarons) na estrutura do polímero conjugado.

O valor de energia de *bandgap* óptico para o poli(SNS-FCA) foi de 2,43 eV e foi calculado de forma semelhante ao poli(SNS-D-co-EDOT), por meio da equação 1 (Figura 42).

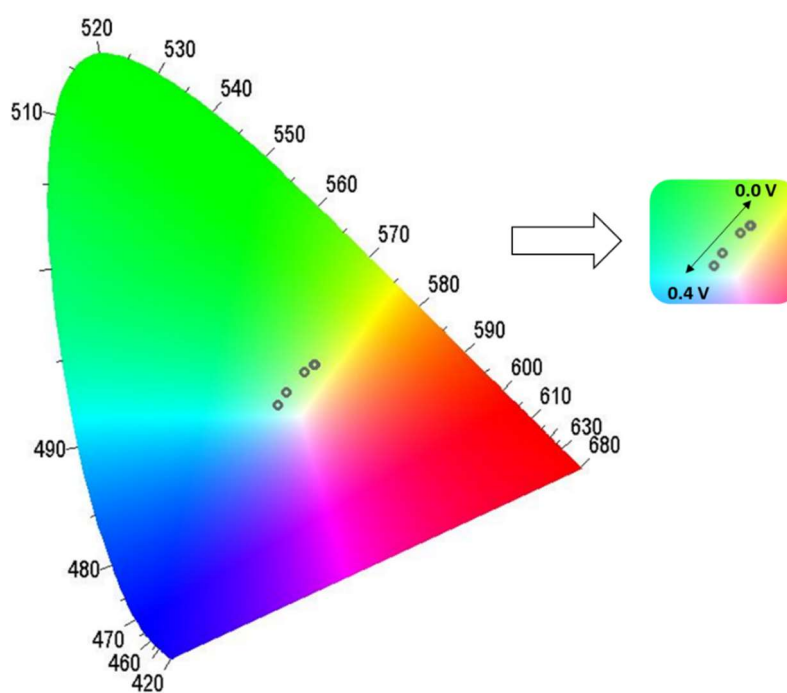
O filme do poli(SNS-FCA) também apresentou comportamento electrocromico, mudando sua coloração entre duas cores distintas e de forma perceptível ao olho nu em um baixo intervalo de potencial ($0,0 \text{ V} \leq E \leq 0,4 \text{ V}$). Para melhor interpretação dessa propriedade, também se elaborou um diagrama de cores baseado nos valores de coordenada de cores xy CIE 1931 (Figura 43).

Figura 42 – Espectro de absorção no UV-vis/NIR da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energia do poli(SNS-FCA)



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura 43 – Diagrama de cores CIE 1931 para o poli(SNS-FCA)



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

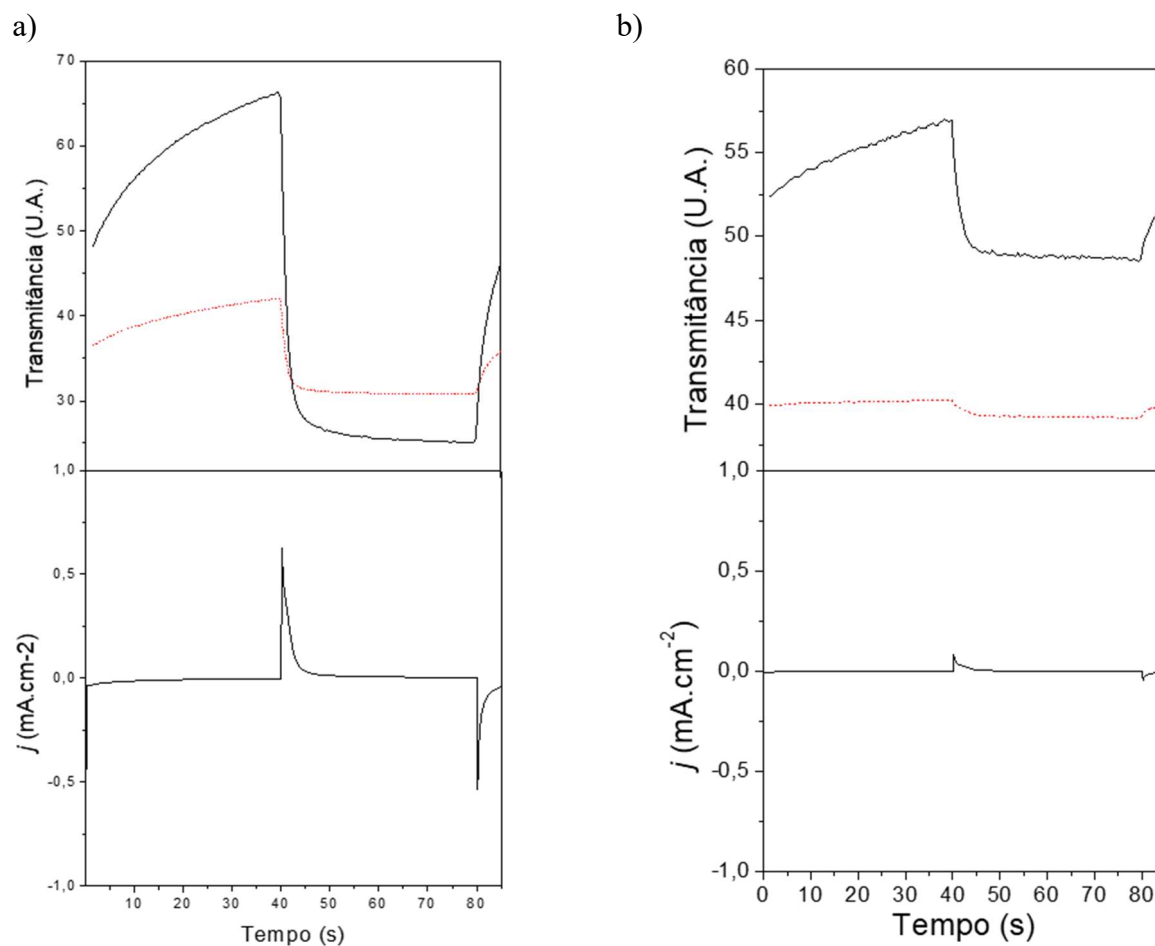
Na literatura é possível observar alguns poli(SNS) ligados a derivados de fluoreno e estes apresentam comportamento multieletrocromico, variando sua coloração em mais de duas cores distintas (CIHANER; ALGI, 2008d; GUVEN; CAMURLU, 2015a). Entretanto, para o poli(SNS-FCA) foi observado que o filme inicialmente apresentava uma coloração verde amarelada e, com a variação no potencial, sua coloração mudava para tons de azul.

Para o experimento de espectrocronoamperometria de duplo salto, o filme foi submetido a sucessivos ciclos redox, para investigar suas propriedades optoeletrônicas e sua estabilidade em determinados comprimentos de onda. Foram realizados saltos duplos de potencial utilizado como potenciais $E_1 = 0,0 \text{ V}$ e $E_2 = 0,4 \text{ V}$ durante 40 segundos. Os comprimentos de onda selecionados foram aqueles que apresentaram maior delta de absorção no gráfico da Figura 41b (620 e 1030 nm) e foram registrados simultaneamente aos duplos saltos de potencial durante 500 ciclos.

Na Figura 44, foi possível observar a variação da transmitância nos comprimentos de onda escolhidos assim como a variação da corrente em função do tempo, durante o primeiro e último ciclo. Na tabela 20 estão descritos os valores de contraste cromático (ΔT) para os comprimentos de onda monitorados.

Também foi observado para o Poli (SNS-FCA) que as transmitâncias em comprimentos de onda na região do infravermelho próximo apresentam valores de transmitância maiores. Porém nos últimos ciclos o filme apresentou apenas 9,5% e 20% do contraste cromático inicial, provavelmente devido à baixa estabilidade durante os processos redox ou pela baixa carga de deposição do filme polimérico (BEZGIN; CIHANER; ÖNAL, 2008).

Figura 44 – Variação de transmitância em $\lambda = 620$ nm (---) e 1030 nm (—) e cronoamperometrias com $E_1 = 0,0$ V e $E_2 = 0,4$ V para o filme de poli(SNS-FCA) no a) 1º ciclo e b) 600º ciclo.



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Tabela 20 – Valores de contraste cromático no primeiro e último ciclo do copolímero poli(SNS-D-co-EDOT).

Contraste Cromático (%)		
Ciclo	620 nm	1030 nm
1º	11,18	41,27
500º	1,07	8,36

Fonte: Autor desta dissertação, 2009.

Na tabela 21 estão expostos os valores de eficiência eletrocromática (η), que foi calculada pela **equação 2** utilizando os dados obtidos na cronoamperometria de duplo salto de potencial.

Tabela 21 – Valores de eficiência eletrocromica para o copolímero poli(SNS-FCA)

λ (nm)	η_{red} (cm ² C ⁻¹)	η_{oxi} (cm ² C ⁻¹)
620	1º Ciclo: 127,7 500º Ciclo: 81,8	1º Ciclo: 115,21 500º Ciclo: 73,66
1030	1º Ciclo: 398,4 500º Ciclo: 469,67	1º Ciclo: 360,94 500º Ciclo: 422,96

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Assim como o copolímero poli(SNS-D-co-EDOT), foi observado baixos valores de η para baixos valores de $\Delta\%T$ e altos valores de η para altos valores de $\Delta\%T$. Esses valores são superiores aos reportados por Algi e Cihaner, que também sintetizaram eletroquimicamente um polímero de SNS ligado a um derivado de fluoreno e observaram $\Delta\%T$ e η em 445 nm igual a 0,24 e 107 cm² C⁻¹ respectivamente (CIHANER; ALGI, 2008a).

Os valores de eficiência coulômbica (EC), estão dispostos na tabela 22 e foram calculados a partir da razão $Q_{\text{red}}/Q_{\text{oxi}}$.

Tabela 22 – Eficiência Coulômbica para o poli(SNS-FCA)

Ciclo	EC (%)
1º	91
500º	90

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Percebeu-se que o filme polimérico apresentou alta estabilidade, uma vez que a eficiência coulômbica se manteve em torno de 90% durante todo o experimento e sua variação entre o primeiro e último ciclo foi de apenas 1%, ou seja, as cinéticas de inserção e remoção de íons durante os ciclos de oxidação e redução devem ser semelhantes em todo processo.

O tempo de resposta (τ) para a mudança de cor do poli(SNS-FCA) nos comprimentos de onda monitorados foi calculado para o primeiro e último ciclo do experimento (tabela 23).

Tabela 23 – Tempo de resposta do poli(SNS-FCA) nos comprimentos de onda 620 e 1030 nm

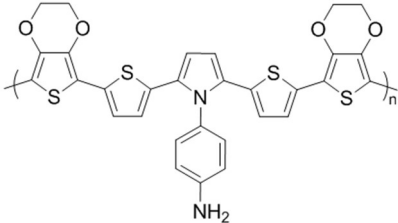
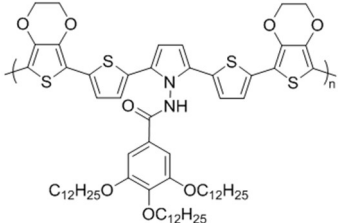
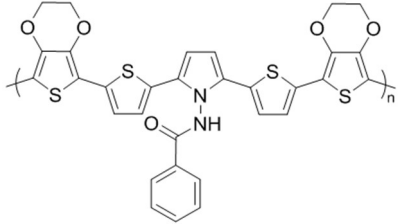
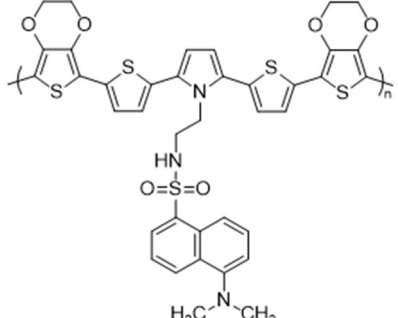
λ (nm)	Ciclo	τ_{red} (s)	τ_{oxi} (s)
620	1º ciclo	4	25
	500º ciclo	6	20
1030	1º ciclo	10	20
	500º ciclo	10	30

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Diferentemente do que foi observado para o poli(SNS-D-co-EDOT), o poli(SNS-FCA) apresentou grande variação no tempo de resposta entre seus estados redox. Em 620 nm, o tempo de resposta para a redução é muito menor que o de oxidação, seja no primeiro ou no último ciclo. Já em 1030 nm, o tempo de resposta de redução se manteve igual para o primeiro e para o último ciclo, entretanto, o tempo de resposta foi aumentando progressivamente, tendo uma diferença de 10 segundos entre o primeiro e último ciclo. Estes valores podem estar relacionados com as características morfológicas do filme e com sua estabilidade durante o processo redox.

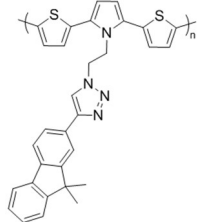
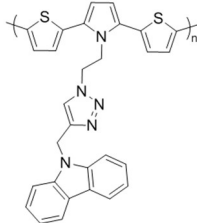
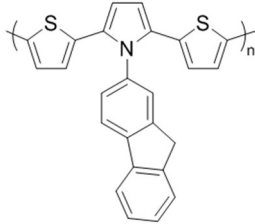
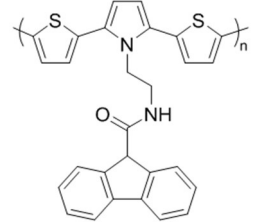
Por fim, as tabelas 24 e 25 relacionam as propriedades optoeletrônicas de alguns copolímeros e homopolímeros derivados de SNS já descritos na literatura em comparação com os apresentados nesse trabalho.

Tabela 24 – Propriedades optoeletrônicas de copolímeros de SNS-co-EDOT

Copolímero	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	E_g (eV)	$\Delta\%T$ (%)	τ (s)	Referência
	510	1,7	34 (488 nm) 62 (1380 nm)	0,6	YILDIZ et al., 2008
	520 1000	1,66	28 (520 nm) 40 (1000 nm)	1,5	SOGANCI; SOYLEYICI; AK, 2016
	565	1,67	28 (565 nm) 77 (1000 nm)	5	SOGANCI et al., 2017a
	355	1,93	10 (440 nm) 27 (1040 nm)	4	Este trabalho.

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Tabela 25 – Propriedades optoeletrônicas de Homopolímeros de SNS

Polímero	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	E_g (eV)	$\Delta\%T$ (%)	τ (s)	Referência
	375	2,59	5,53 (900 nm)	2,67	(GUVEN; CAMURLU, 2015a)
	345	2,5	34,75 (900 nm)	1,33	(GUVEN; CAMURLU, 2015a)
	445	2,18	21,7 (445 nm)	0,5	CIHANER; ALGI, 2008c
	356	2,43	11 (620 nm) 41 (1030 nm)	10	Este trabalho.

Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Pode-se observar que as propriedades optoeletrônicas do poli(SNS-FCA) e poli(SNS-D-co-EDOT) são semelhantes com aquelas já descritas na literatura. Vale ressaltar que, como mencionado anteriormente, os filmes poliméricos sintetizados neste trabalho apresentaram boa estabilidade redox, comportamento eletrocromico e propriedades optoeletrônicas desejáveis para possíveis aplicações práticas no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos.

6 – CONCLUSÃO

No presente trabalho, dois monômeros inéditos baseados no sistema 2,5-di(tienil)pirrol ligados a derivados de dansila e fluoreno foram sintetizados em bons rendimentos e caracterizados pelas técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C e infravermelho com transformada de Fourier, por Espectrometria de massa e ponto de fusão. Experimentos de espectroscopia de UV-Vis e fluorescência mostraram que os monômeros apresentam comportamento fluorescente, absorvendo em comprimentos de onda próximo a 310 nm e emitindo luz fluorescente em aproximadamente 500 nm.

Quando submetidos a processos de polimerização eletroquímica através da técnica de voltametria cíclica, foram obtidos filmes finos do copolímero poli(SNS-D-co-EDOT) e do polímero poli(SNS-FCA), depositados sobre a superfície do ITO. Ambos filmes apresentaram propriedades eletrocromáticas, mudando sua coloração de forma persistente e reversível durante o processo redox. Experimentos de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os filmes possuem morfologia homogênea e similar a outros poli(SNS) descritos na literatura.

Nos experimentos de espectroeletroquímica, observou-se boa estabilidade ao processo redox e resposta eletroquímica mesmo após 500 ciclos de dopagem/desdopagem. A pequena quantidade de carga injetada por área necessária para que ocorra uma mudança de cor perceptível observada na eficiência eletrocromática e o tempo de resposta observado entre os estados redox tanto o poli(SNS-D-co-EDOT) quanto o poli(SNS-FCA) sugerem que estes podem ser aplicados como camada ativa em dispositivos eletrocromáticos ou até mesmo em sistemas eletrocromáticos que modulam a temperatura em ambientes fechados, devido à grande absorção na região do infravermelho próximo.

Quanto as perspectivas para este trabalho, temos:

- Caracterizar o monômero SNS-FCA por Espectrometria de massa;
- Caracterizar os filmes poliméricos obtidos eletroquimicamente por meio da técnica de FTIR;
- Realizar o experimento de capacitância do copolímero poli(SNS-D-co-EDOT);
- Realizar o estudo de emissão de fluorescência dos filmes poliméricos;
- Realizar a polimerização química dos monômeros sintetizados, seguido da sua caracterização por meio de métodos espectroscópicos e cromatografia de permeação em gel;

- Realizar a deposição dos polímeros químicos por *dropcast* e em seguida caracterizá-los por espectroeletrólise;
- Comparar as características dos polímeros sintetizados por via química e eletroquímica com o objetivo de verificar qual deles apresentam as melhores propriedades;
- Desenvolver um dispositivo optoeletrônico baseado nos polímeros obtidos.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABASHEV, G. G.; BUSHUEVA, A. Y.; SHKLYAEVA, E. V. N-substituted 2,5-di(2-thienyl)pyrroles: application, production, properties, and electrochemical polymerization (review). **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 47, n. 2, p. 130–154, maio 2011.
- AK, M. et al. Optoelectrochemical properties of the copolymer of 2,5-di(4-methylthiophen-2-yl)-1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrrole monomer with 3,4-ethylenedioxythiophene. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 12, p. 4334–4341, 30 abr. 2008.
- AK, M.; ŞAHMETLIOĞLU, E.; TOPPARE, L. Synthesis, characterization and optoelectrochemical properties of poly(1,6-bis(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)hexane) and its copolymer with EDOT. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2008.
- ALMEIDA, A. K. A. et al. Synthesis and characterization of a dansyl-based fluorescent conjugated polymer. **Synthetic Metals**, v. 171, p. 45–50, 1 maio 2013.
- ALMEIDA, A. K. A. et al. Conjugated and fluorescent polymer based on dansyl-substituted pyrrole prepared by electrochemical polymerization in acetonitrile containing boron trifluoride diethyl etherate. **Electrochimica Acta**, v. 122, p. 50–56, 2014a.
- ALMEIDA, A. K. A. et al. Synthesis and spectroscopic characterization of a fluorescent pyrrole derivative containing electron acceptor and donor groups. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 128, p. 812–818, 2014b.
- ALSALHI, M. S. et al. Recent advances in conjugated polymers for light emitting devices. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 3, p. 2036–2054, 2011.
- ALVAREZ, A. et al. Fluorescent conjugated polymers for chemical and biochemical sensing. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1513–1525, 1 out. 2011.
- ANDRADE, J. R. D. E. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- ANGUERA, G. et al. Conjugated polymers: Synthesis and applications in optoelectronics. **Afinidad REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA**, v. 71, n. 568, p. 251–262, 2014.
- ARGUN, A. A. et al. Multicolored electrochromism in polymers: Structures and devices. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4401–4412, 2004.
- AWUZIE, C. I. Conducting Polymers. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 4, p. 5721–5726, 1 jan. 2017.
- AYRANCI, R.; AK, M. A Fluorescence and Electroactive Surface Design: Electropolymerization of Dansyl Fluorophore Functionalized PEDOT. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 13, p. H925–H930, 2017.

BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 6, p. 2341–2353, 1 jun. 2014.

BANERJI, A.; TAUSCH, M. W.; SCHERF, U. Classroom Experiments and Teaching Materials on OLEDs with Semiconducting Polymers. **Educación Química**, v. 24, n. 1, p. 17–22, 1 jan. 2013.

BAYCAN KOYUNCU, F. et al. A new low band gap electrochromic polymer containing 2,5-bis-dithienyl-1H- pyrrole and 2,1,3-benzoselenadiazole moiety with high contrast ratio. **Polymer**, v. 52, n. 25, p. 5772–5779, 2011.

BEAUJUGE, P. M.; REYNOLDS, J. R. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 268–320, 13 jan. 2010.

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

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

BYUN, H. Y. et al. The effects of alkyl side-chain length and shape of polyfluorenes on the photoluminescence spectra and the fluorescence lifetimes of polyfluorene blends with poly(n-vinylcarbazole). **Chemical Physics Letters**, v. 393, n. 1–3, p. 197–203, 2004.

CAGNIANT, P. et al. **Alkylthiophenes and their Reactions**. [s.l: s.n.]. v. 44

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

CAMURLU, P.; GÜLTEKIN, C. A comprehensive study on utilization of N-substituted poly(2,5- dithienylpyrrole) derivatives in electrochromic devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 107, p. 142–147, 2012.

CAMURLU, P.; GÜLTEKIN, C.; BICIL, Z. Fast switching, high contrast multichromic polymers from alkyl-derivatized dithienylpyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene. **Electrochimica Acta**, v. 61, p. 50–56, 2012.

ÇARBAŞ, B. B.; KIVRAK, A.; ÖNAL, A. M. A new processable electrochromic polymer based on an electron deficient fluorene derivative with a high coloration efficiency. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 223–230, 30 dez. 2011.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry - Part A: Structure and Mechanisms**. Boston, MA: Springer US, 2007.

CHANDRASEKHAR, P. **Conducting Polymers, Fundamentals and Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2018. v. 18

CHANDRASEKHAR, P.; CHANDRASEKHAR, P. **Syntheses and Processing of CPs**. [s.l: s.n.].

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.

CHEN, W.; XUE, G. **Low potential electrochemical syntheses of heteroaromatic conducting polymers in a novel solvent system based on trifluoroborate-ethyl ether** *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2005.

CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 24 out. 1977.

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

CIHANER, A.; ALGI, F. An electrochromic and fluorescent polymer based on 1-(1-naphthyl)-2,5-di-2-thienyl-1H-pyrrole. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 614, n. 1–2, p. 101–106, 2008b.

CIHANER, A.; ALGI, F. A new conducting polymer bearing 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazas-indacene (BODIPY) subunit: Synthesis and characterization. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 786–792, 2008c.

CIHANER, A.; ALGI, F. A processable rainbow mimic fluorescent polymer and its unprecedented coloration efficiency in electrochromic device. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2574–2578, 2008d.

CIHANER, A.; ALGI, F. Electrochemical and optical properties of an azo dye based conducting copolymer. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 33, n. 6, p. 759–767, 2009a.

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

CIHANER, A.; MERT, O.; DEMIR, A. S. A novel electrochromic and fluorescent polythienylpyrrole bearing 1,1'-bipyrrole. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 4, p. 1333–1338, 30 jan. 2009.

COOKE, G. et al. Flavin-based [2]rotaxanes. **Organic Letters**, v. 8, n. 11, p. 2297–2300, 2006.

DE SOUZA, R. O. M. A.; MIRANDA, L. S. M.; BORNSCHEUER, U. T. A Retrosynthesis Approach for Biocatalysis in Organic Synthesis. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 50, p. 12040–12063, 2017.

DYER, A. L. et al. Conjugated Electrochromic Polymers: Structure-Driven Colour and Processing Control. **Electrochromic Materials and Devices**, p. 113–184, 2015.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.

- FAEZ et al. Polímeros condutores. **QUÍMICA NOVA NA ESCOLA**, n. 11, p. 13–17, 2000.
- FENG, Z. et al. Electrosynthesis and electrochemical capacitive behavior of a new nitrogen PEDOT analogue-based polymer electrode. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 2304–2314, 2016.
- FLEMING, I. **Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- FRIEND, R.; BRADLEY, D.; HOLMES, A. Polymer LEDss. **Physics World**, v. 5, n. 11, p. 42–47, nov. 1992.
- 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, 8 jul. 1983.
- GERARD, M.; CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B. D. Application of conducting polymers to biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 17, n. 5, p. 345–359, 1 maio 2002.
- GILCHRIST, A.; NOBBS, J. Colorimetry, Theory. In: **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. [s.l.] Elsevier, 1999. p. 337–343.
- GUMUSAY, O. et al. Electrochemistry of Secondary Amine Substituted 2,5-di(2-thienyl)pyrrole Derivative and Its Copolymer. **Journal of The Electrochemical Society**, 2017.
- GUO, X.; BAUMGARTEN, M.; MÜLLEN, K. Designing π -conjugated polymers for organic electronics. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 1832–1908, 2013.
- GUVEN, N.; CAMURLU, P. Optoelectronic Properties of Poly(2,5-dithienylpyrrole)s with Fluorophore Groups. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 12, p. H867–H876, 2015a.
- GUVEN, N.; CAMURLU, P. Electrosyntheses of anthracene clicked poly(thienylpyrrole)s and investigation of their electrochromic properties. **Polymer**, v. 73, p. 122–130, 2015b.
- GUVEN, N.; CAMURLU, P.; YUCEL, B. Multichromic polymers based on pyrene clicked thienylpyrrole. **Polymer International**, v. 64, n. 6, p. 758–765, jun. 2015.
- GUZEL, M. et al. Carbazole Functionalized Star Shaped Triazine Monomer and Its Electrochromic Applications. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 8, p. H527–H534, 2015.
- HASSAB, S. et al. A new standard method to calculate electrochromic switching time. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 185, p. 54–60, 1 out. 2018.
- HU, B. et al. Synthesis and multi-electrochromic properties of asymmetric structure polymers based on carbazole-EDOT and 2, 5–dithienylpyrrole derivatives. **Electrochimica Acta**, v. 305, p. 1–10, 10 maio 2019.

ISA, N. M. et al. Optical properties of conjugated polymer: review of its change mechanism for ionizing radiation sensor. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 28, n. 12, p. 1559–1571, 2017.

JEONG, S.-H. et al. Diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymer for printed organic field-effect transistors and gas sensors. **Dyes and Pigments**, v. 140, p. 244–249, 1 maio 2017.

JIN, S.; XUE, G. Interaction between thiophene and solvated lewis acids and the low-potential electrochemical deposition of a highly anisotropic conducting polythiophene film. **Macromolecules**, v. 30, n. 19, p. 5753–5757, 1997.

KARABACAK, M. et al. The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV and NMR) first order hyperpolarizability and HOMO–LUMO analysis of dansyl chloride. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 117, p. 234–244, 3 jan. 2014.

KAYA, İ.; AYDIN, A. A new approach for synthesis of electroactive phenol based polymer: 4-(2,5-Di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)phenol and its oxidative polymer. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 2–3, p. 239–249, 1 fev. 2012.

KERTESZ, M.; CHOI, C. H.; YANG, S. Conjugated Polymers and Aromaticity. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 10, p. 3448–3481, 2005.

KIM, Y. H. et al. Synthesis, electrochemical, and spectroelectrochemical properties of conductive poly-[2,5-di-(2-thienyl)-1H-pyrrole-1-(p-benzoic acid)]. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 5–6, p. 413–418, 1 mar. 2010.

KIRALP, S. et al. Electrochromic Properties of a Copolymer of 1-4-Di[2,5- di(2-thienyl)-1H-1-pyrrolyl]benzene with EDOT. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 1082–1087, 2009.

KLINE, W. M.; LORENZINI, R. G.; SOTZING, G. A. A review of organic electrochromic fabric devices **Coloration Technology**, 2014.

KOYUNCU, S. et al. A new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit: Electrochemical, optical and electrochromic properties. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 19–20, p. 2013–2021, 2009.

KOYUNCU, S.; KOYUNCU, F. B. A new ITO-compatible side chain-functionalized multielectrochromic polymer for use in adaptive camouflage-like electrochromic devices. **Reactive and Functional Polymers**, v. 131, p. 174–180, 1 out. 2018.

KRISHNA PRASAD, K. M. M. et al. Basic aspects and applications of tristimulus colorimetry. **Talanta**, v. 43, n. 8, p. 1187–1206, 1 ago. 1996.

KURTI, L.; CZAKÓ, B. **Strategic application of Named Reactions in Organic Synthesis**. [s.l: s.n.].

KUWABATA, S. Copolymerization of Pyrrole and Thiophene by Electrochemical Oxidation and Electrochemical Behavior of the Resulting Copolymers. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 135, n. 7, p. 1691, 1988.

LATONEN, R.-M.; KVARNSTRÖM, C.; IVASKA, A. Electrochemical synthesis of a copolymer of poly(3-octylthiophene) and poly(paraphenylene). **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 12, p. 1933–1943, 1 jan. 1999.

LI, J. J. **Name Reactions**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.

LI, L. et al. Electrochemical copolymerization of furan and 3-methyl thiophene. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 7, p. 2395–2398, 2004.

LIM, C. J. et al. Synthesis and characterization of two fluorenone-based conjugated polymers and their application in solar cells and thin film transistors. **Tetrahedron Letters**, v. 57, n. 13, p. 1430–1434, 30 mar. 2016.

LU, G.; QU, L.; SHI, G. Electrochemical fabrication of neuron-type networks based on crystalline oligopyrene nanosheets. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 2, p. 340–346, 10 out. 2005.

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, 1 mar. 1986.

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

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

NIE, G. et al. Low-potential facile electrosyntheses of high-quality free-standing poly(fluorene-9-carboxylic acid) films. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 2, p. 186–189, 1 fev. 2008.

OUISSE, T.; STÉPHAN, O. Electrical bistability of polyfluorene devices. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 5, n. 5, p. 251–256, 2004.

PADILLA, J. et al. Electrochemical study of dual conjugated polymer electrochromic devices. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 609, n. 2, p. 75–84, 1 nov. 2007.

PAMUK, M.; ALGI, F. Incorporation of a 2,3-dihydro-1H-pyrrolo[3,4-d]pyridazine-1,4(6H)-dione unit into a donor-acceptor triad: Synthesis and ion recognition features. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 52, p. 7117–7120, 2012.

- PANDULE, S. et al. Synthesis of poly-[2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole] derivatives and the effects of the substituents on their properties. **Synthetic Metals**, v. 196, p. 158–165, 1 out. 2014.
- PAROLA, A. J. et al. Synthesis and photophysical properties of dansyl-based polyamine ligands and their Zn(II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, n. 3, p. 1200–1208, 2007.
- PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. [s.l.] Cengage Learning, 2008.
- PAVONI, J. F. et al. Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 36, n. 4, 2014.
- POVERENOV, E. et al. Major effect of electropolymerization solvent on morphology and electrochromic properties of PEDOT films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 13, p. 4019–4025, 2010.
- PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; AFFOLTER, C. **Structure Determination of Organic Compounds**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- 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.
- REPENKO, T. et al. Bio-degradable highly fluorescent conjugated polymer nanoparticles for bio-medical imaging applications. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 8–15, 2017.
- RIBEIRO, A. S.; MORTIMER, R. J. Electrochromic Polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, n. 1, p. 1–27, 2015.
- SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. **Spectra Lux Software** Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI, , 2003.
- SASAKI, K.; CRICH, D. Facile amide bond formation from carboxylic acids and isocyanates. **Organic Letters**, v. 13, n. 9, p. 2256–2259, 2011.
- SCHAB-BALCERZAK, E. **ELECTROPOLYMERIZATION** Edited by Ewa Schab-Balcerzak. [s.l.: s.n.].
- SCHWEIGER, L. F. et al. Strategies towards functionalised electronically conducting organic copolymers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 107–114, 2000.
- SCHWENDEMAN, I. et al. Combined visible and infrared electrochromism using dual polymer devices. **Advanced Materials**, v. 13, n. 9, p. 634–637, 2001.

SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers. **Polymer**, v. 36, n. 578, p. 578–580, 1977.

SILVA, A. J. C. et al. Copolymerisation as a way to enhance the electrochromic properties of an alkylthiophene oligomer and a pyrrole derivative: Copolymer of 3,3'' dihexyl-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophene with (R)-(-)-3-(1-pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycin. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 134, p. 122–132, 2015.

SILVA, A. J. C. DA. **Preparação e caracterização espectroscópica de copolímeros electrocrômicos e fluorescentes derivados de pirrol e oligômeros de tiofeno para aplicação em dispositivos electrocrômicos e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs)**. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2016.

SOGANCI, T. et al. Smart window application of a new hydrazide type SNS derivative. **RSC Advances**, v. 6, n. 3, p. 1744–1749, 2016.

SOGANCI, T. et al. Optoelectrochromic characterization and smart windows application of bi-functional amid substituted thienyl pyrrole derivative. **Polymer**, v. 118, p. 40–48, 2 jun. 2017a.

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

SOGANCI, T. et al. Synthesis of highly branched conducting polymer architecture for electrochromic applications. **Polymer**, v. 134, p. 187–195, 2018.

SOGANCI, T.; SOYLEYICI, H. C.; AK, M. A soluble and fluorescent new type thienylpyrrole based conjugated polymer: Optical, electrical and electrochemical properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 21, p. 14401–14407, 2016.

SOMANI, P. R.; RADHAKRISHNAN, S. Electrochromic materials and devices: present and future. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 1, p. 117–133, 2 jan. 2002.

SÖYLEYICI, H. C. 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.

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

TARKUC, S. et al. Electrochromic properties of poly (1-(phenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole-co-3,4-ethylenedioxy thiophene) and its application in electrochromic devices. **Optical Materials**, v. 30, n. 10, p. 1489–1494, 2008b.

TIRKEŞ, S. et al. A new processable and fluorescent polydithienylpyrrole electrochrome with pyrene appendages. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 295–301, 2013.

TUTUNCU, E. et al. Electrochemical and optical characterization of a multielectrochromic copolymer based on 3,4-ethylenedioxythiophene and functionalized dithienylpyrrole derivative. **European Polymer Journal**, v. 110, p. 233–239, 1 jan. 2019.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. v. 8

VALEUR, E.; BRADLEY, M. Amide bond formation: Beyond the myth of coupling reagents. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 2, p. 606–631, 2009.

VAN MULLEKOM, H. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 32, n. 1, p. 1–40, 1 fev. 2001.

VARIS, S. et al. A soluble and multichromic conducting polythiophene derivative. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 10, p. 2352–2360, 2006.

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

WALLACE, G. G.; TSEKOURAS, G.; WANG, C. Inherently Conducting Polymers via Electropolymerization for Energy Conversion and Storage. **Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications**, p. 215–240, 2010.

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

WAN, X. et al. The electrochemical copolymerization of pyrrole and furan in a novel binary solvent system. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 470, n. 1, p. 23–30, 19 jul. 1999.

WANG, G. et al. Synthesis and spectroelectrochemical properties of two new dithienylpyrroles bearing anthraquinone units and their polymer films. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 23, p. 6933–6940, 30 set. 2010.

WANG, G. et al. Syntheses and electrochromic and fluorescence properties of three double dithienylpyrroles derivatives. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 18, p. 6352–6360, 15 jul. 2011.

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

YAĞMUR, I.; AK, M.; BAYRAKÇEKEN, A. Fabricating multicolored electrochromic devices using conducting copolymers. **Smart Materials and Structures**, 2013.

YAKHMI, J. V.; SAXENA, V.; ASWAL, D. K. **Conducting polymer sensors, actuators and field-effect transistors**. [s.l.] Elsevier Inc., 2012.

YANG, J.-S.; SWAGER, T. M. Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An Approach to TNT Sensory Materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 21, p. 5321–5322, jun. 1998.

YEO, H.; TANAKA, K.; CHUJO, Y. Synthesis of dual-emissive polymers based on ineffective energy transfer through cardo fluorene-containing conjugated polymers. **Polymer**, v. 60, p. 228–233, 9 mar. 2015.

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

YILDIZ, E. et al. A soluble conducting polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine and its multichromic copolymer with EDOT. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 612, n. 2, p. 247–256, 15 jan. 2008.

YOHANNES, T. et al. Electrochemical and spectroscopic characteristics of copolymers electrochemically synthesized from 3-methylthiophene and 3,4-ethylenedioxy thiophene. **Synthetic Metals**, v. 88, n. 1, p. 15–21, 30 abr. 1997.

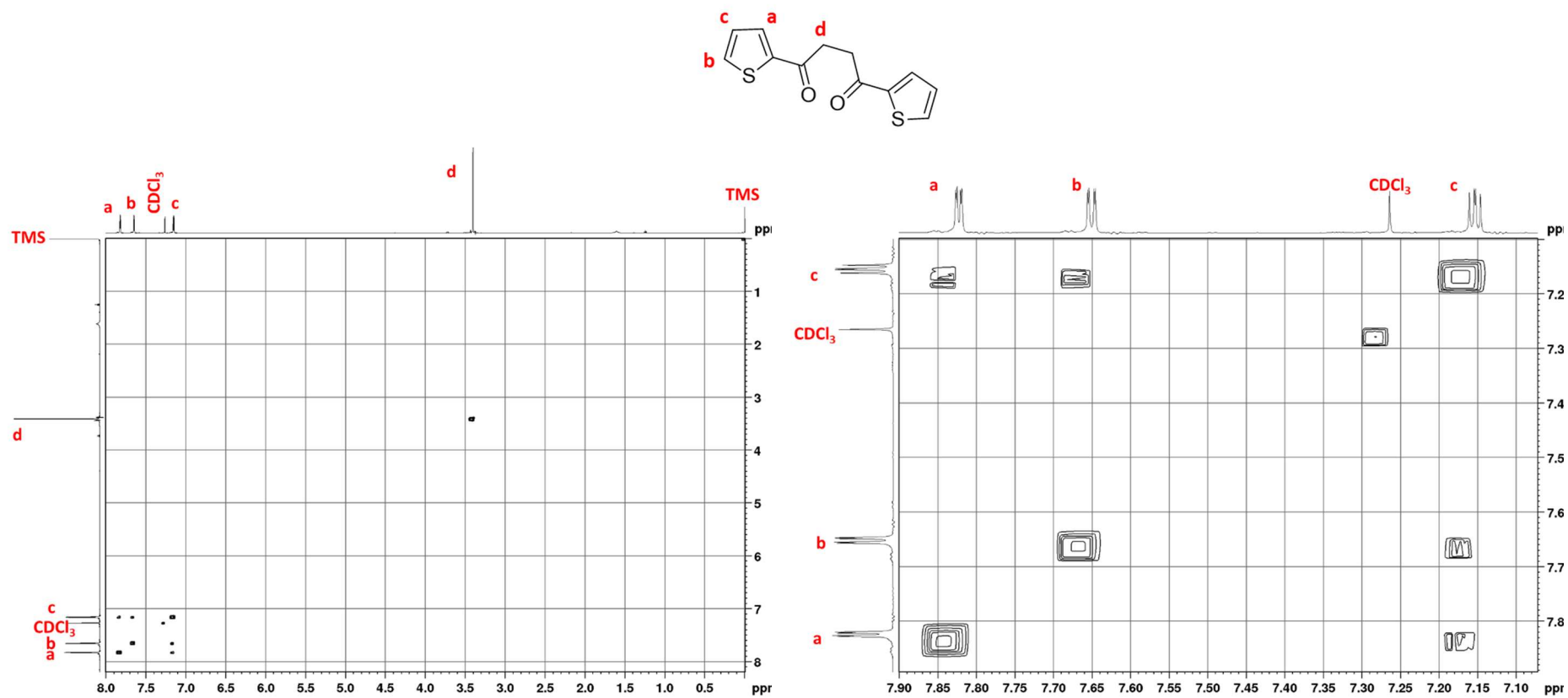
ZHANG, S. et al. Low-potential electrosynthesis of novel electroactive poly(9-fluorenemethanol) and its electrochromic and blue-light-emitting properties. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 452–460, 15 fev. 2013.

ZOPPI, A., R.; DE PAOLI, M.-A. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova**, p. 560–569, 1992.

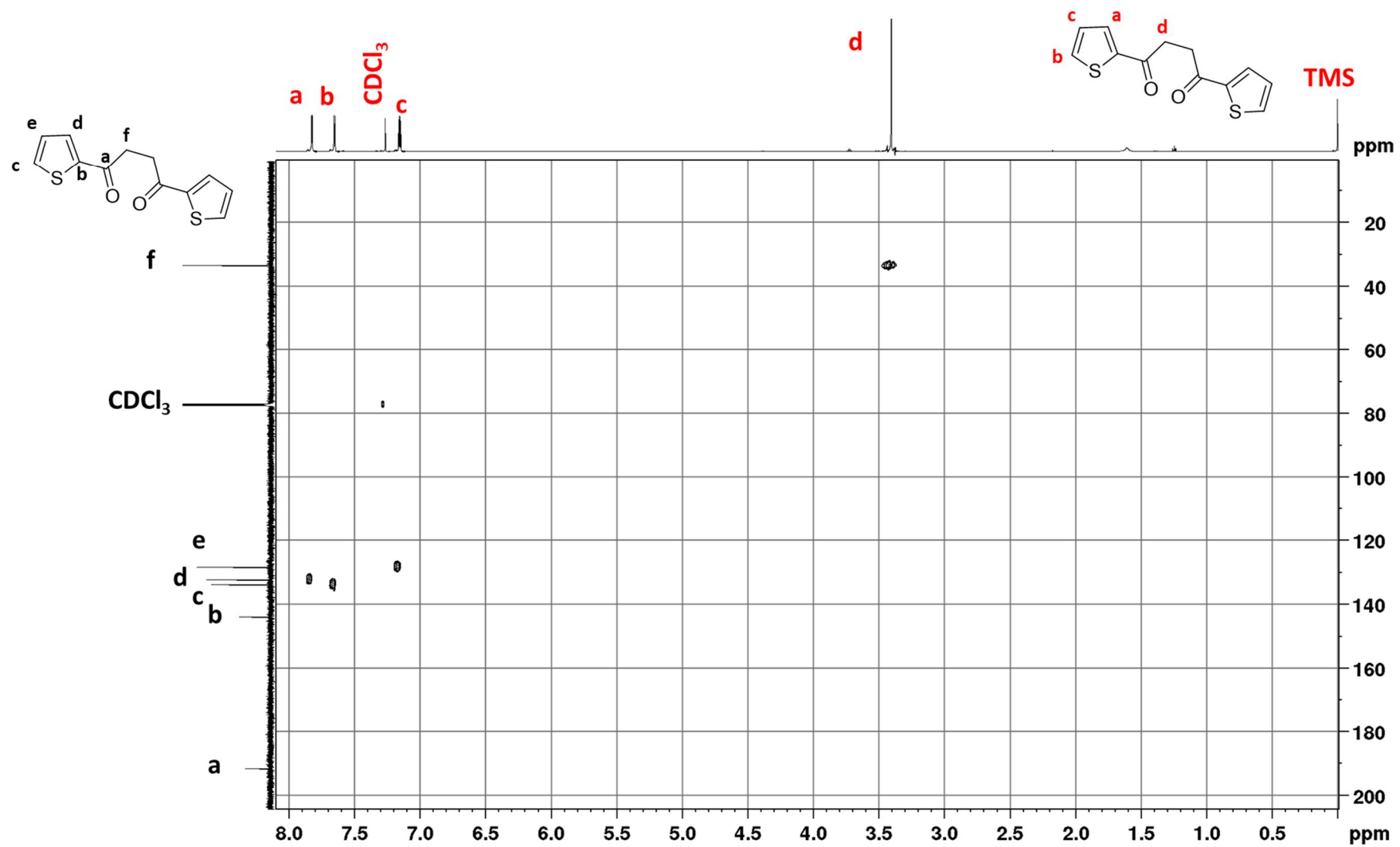
APÊNDICE A – ESPECTROS BIDIMENSIONAIS DE RMN

Nesta seção, serão apresentados os espectros de RMN bidimensionais com as correlações homonucleares ^1H - ^1H (COSY) e heteronucleares ^{13}C - ^1H com acoplamento 1J (HSQC) e acoplamentos $\geq ^2J$ (HMBC) utilizados para atribuir os sinais das moléculas sintetizadas neste trabalho.

Figura A1 – Espectro de Correlação Homonuclear (COSY) do DTBD

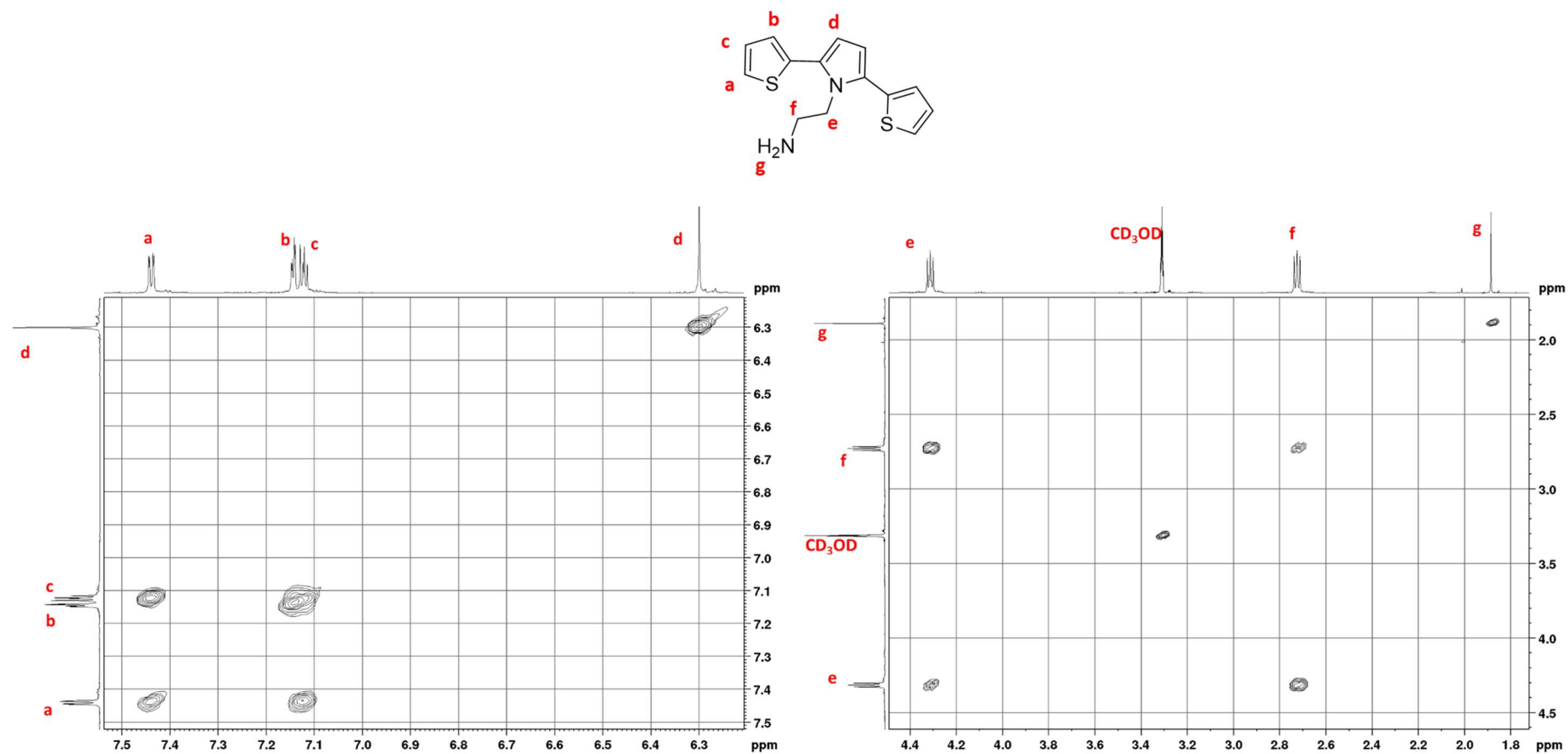


Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura A2 – Espectro de Heteronuclear C-H 1J (HSQC) do DTBD

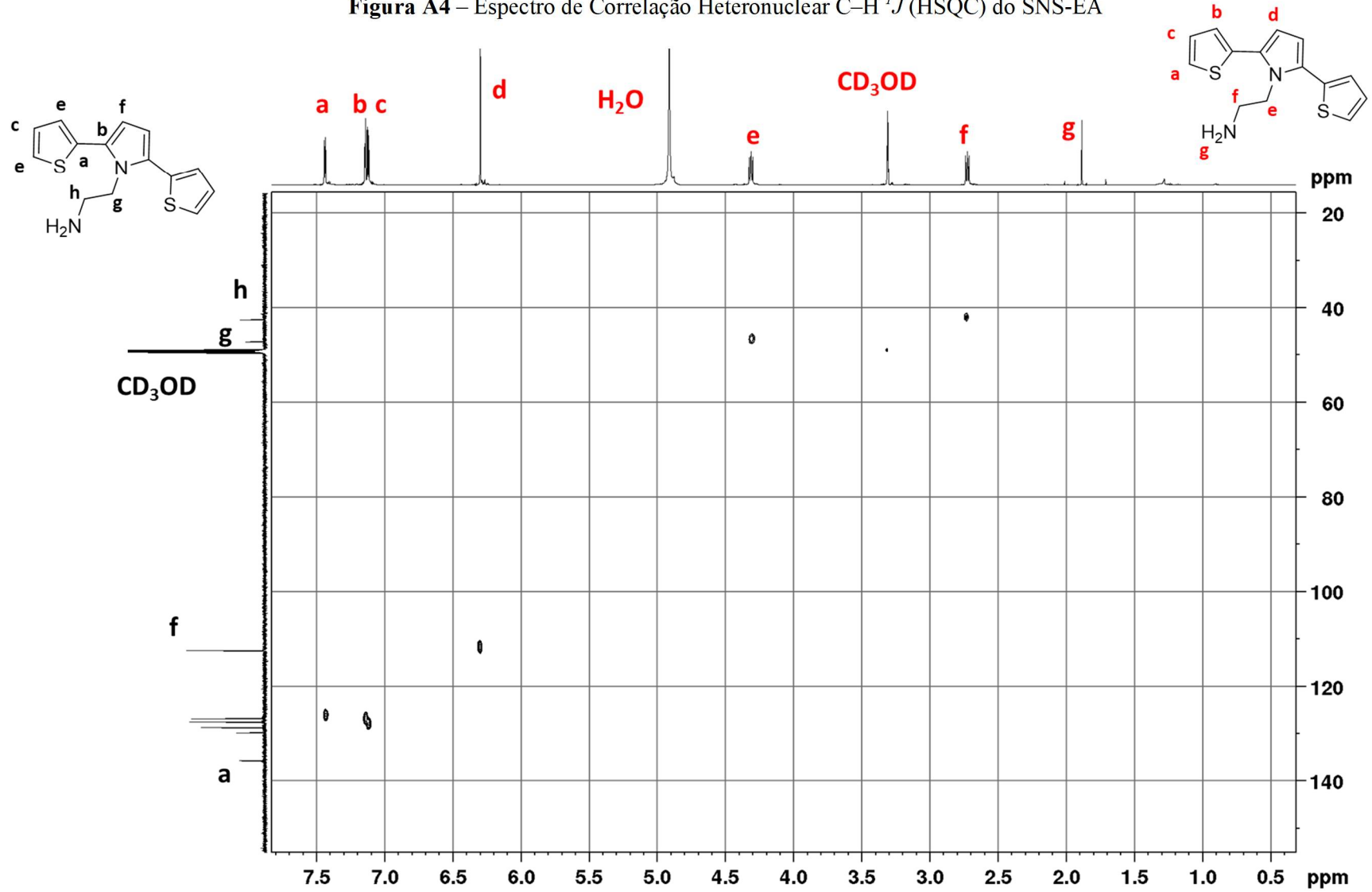
Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura A3 – Espectro de Correlação Homonuclear (COSY) do SNS-EA



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura A4 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 1J (HSQC) do SNS-EA



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

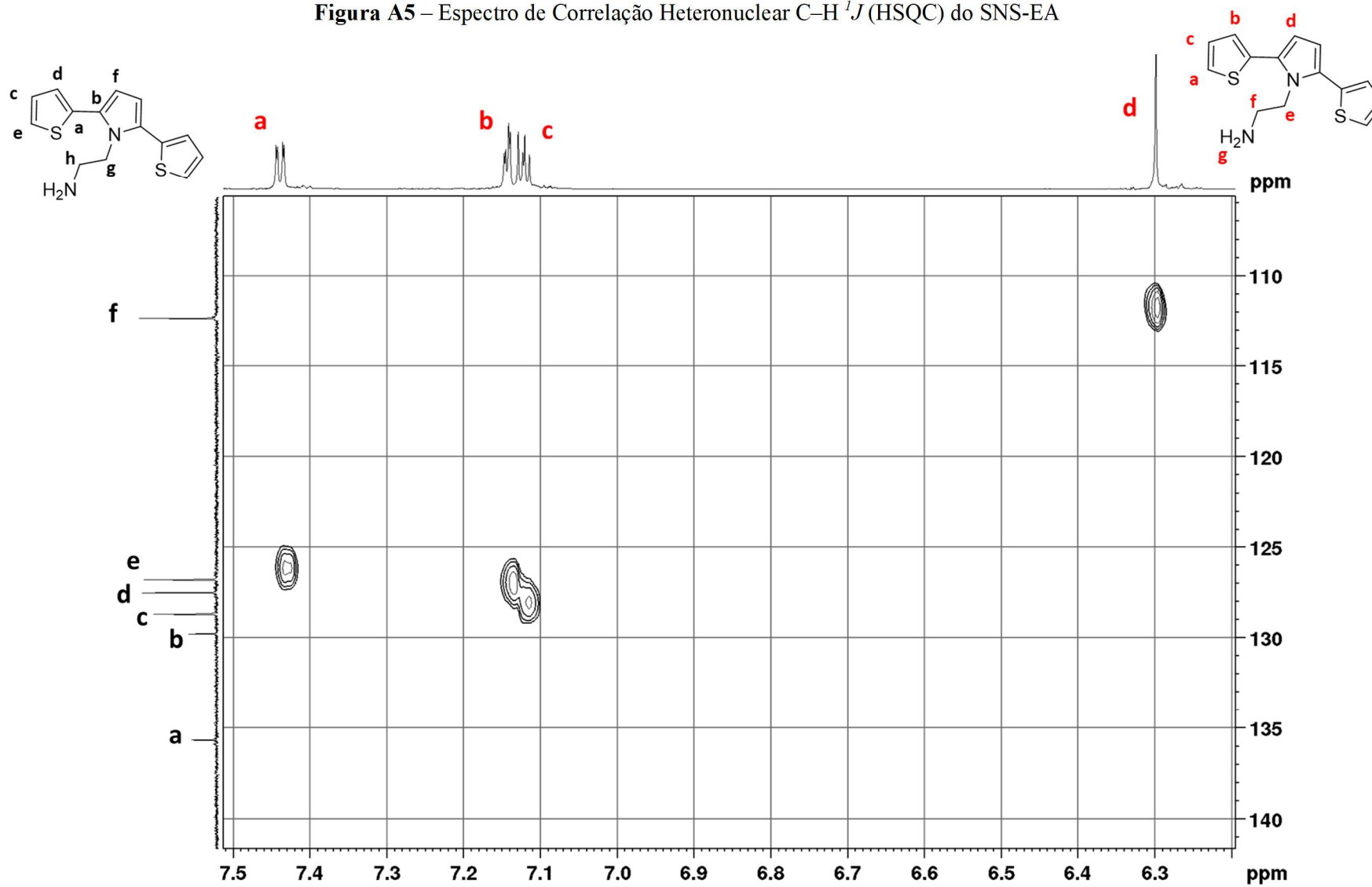
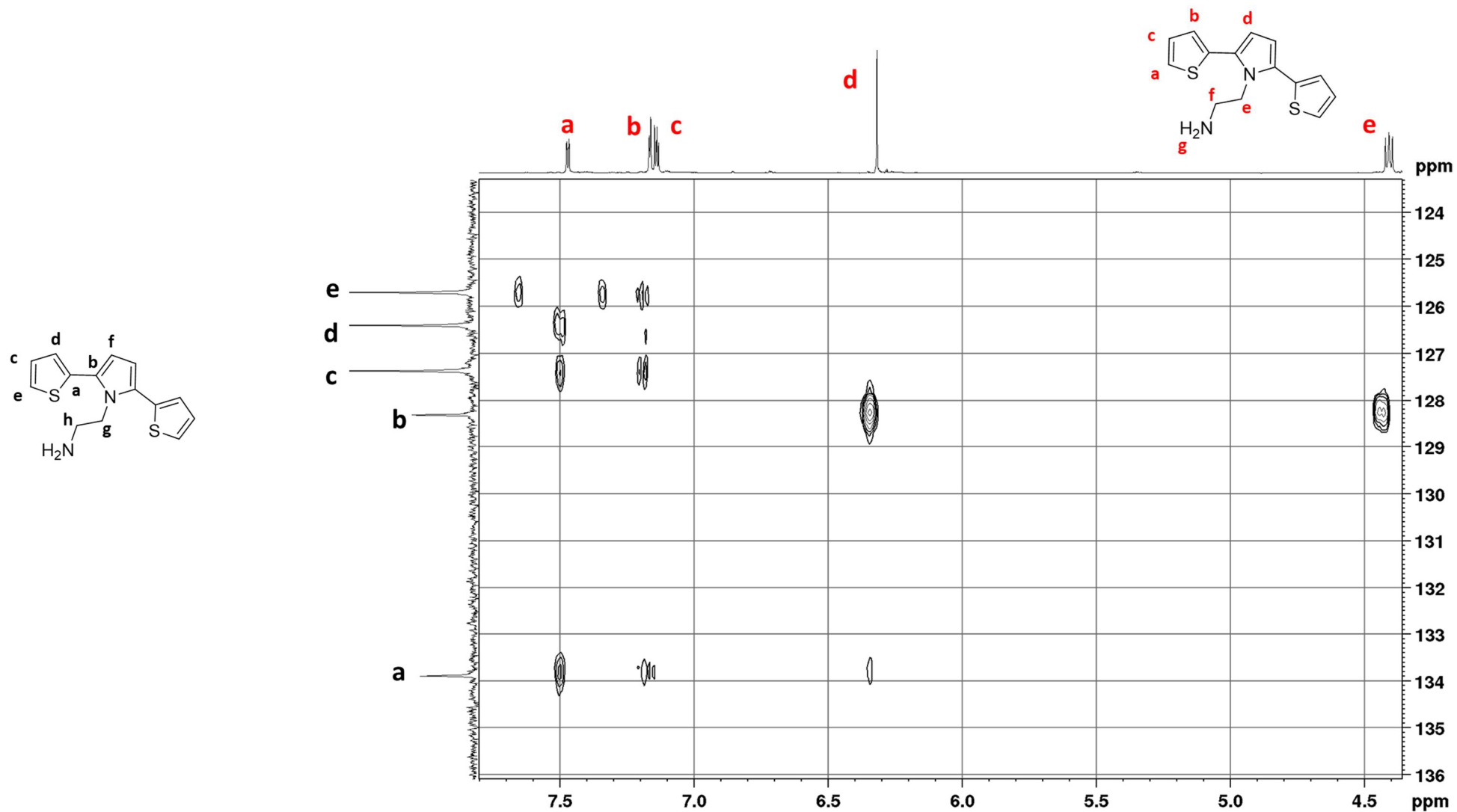
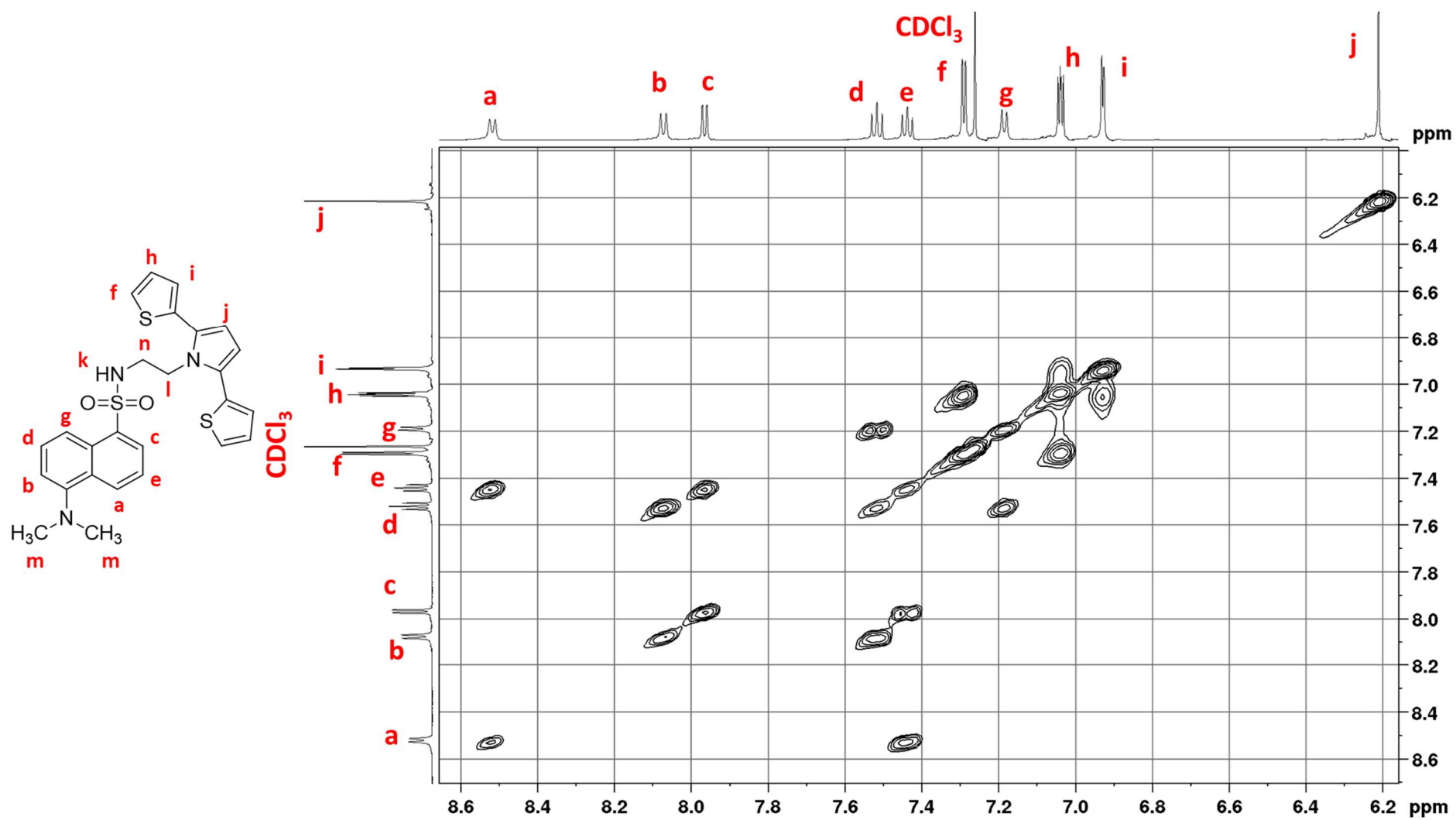
Figura A5 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 1J (HSQC) do SNS-EA

Figura A6 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 2J – 4J (HMQC) do SNS-EA

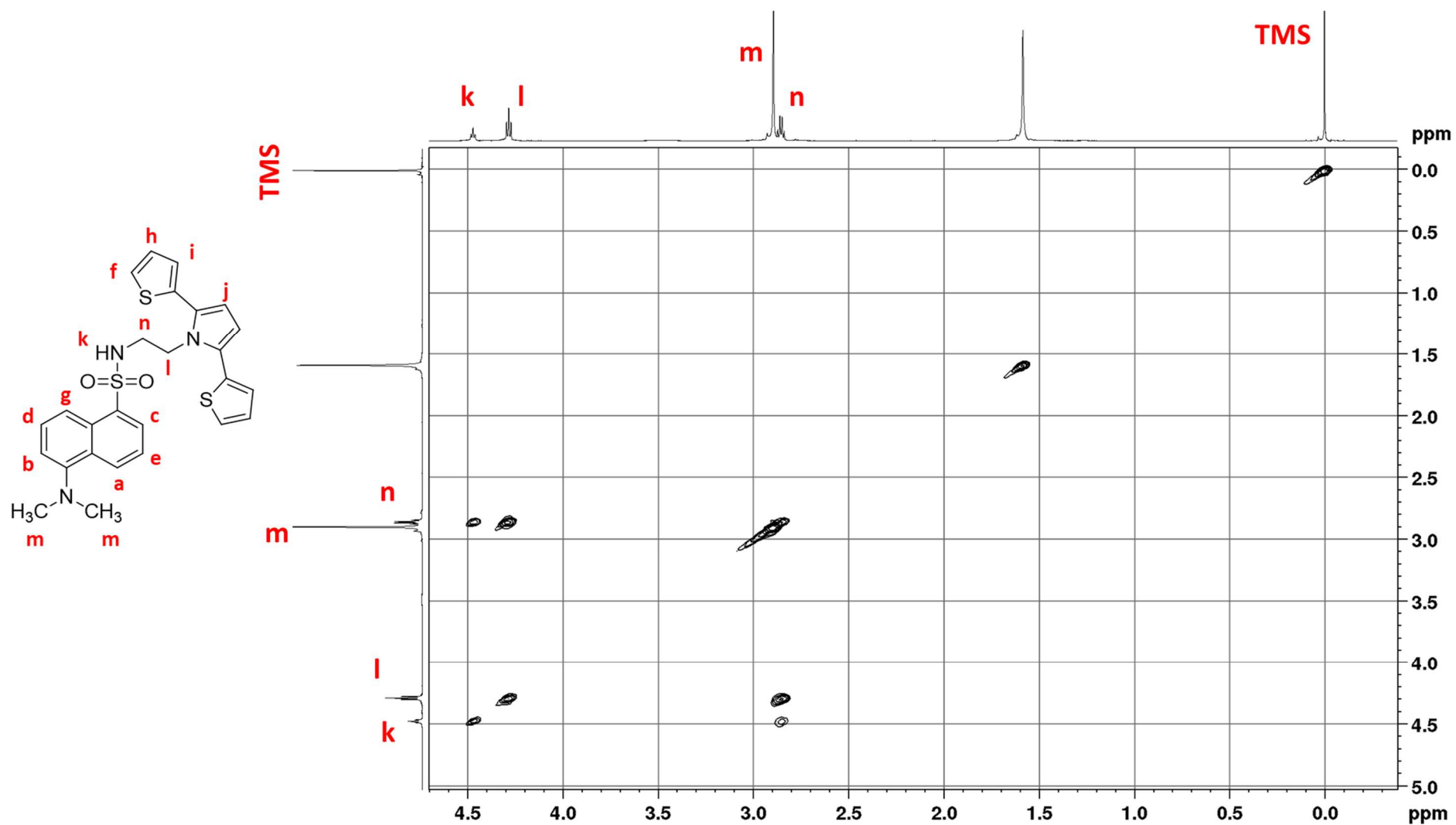
Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura A7 – Espectro de Correlação Homonuclear (COSY) do SNS-D



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura A8 – Espectro de Correlação Homonuclear (COSY) do SNS-D



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura A9 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 1J (HSQC) do SNS-D

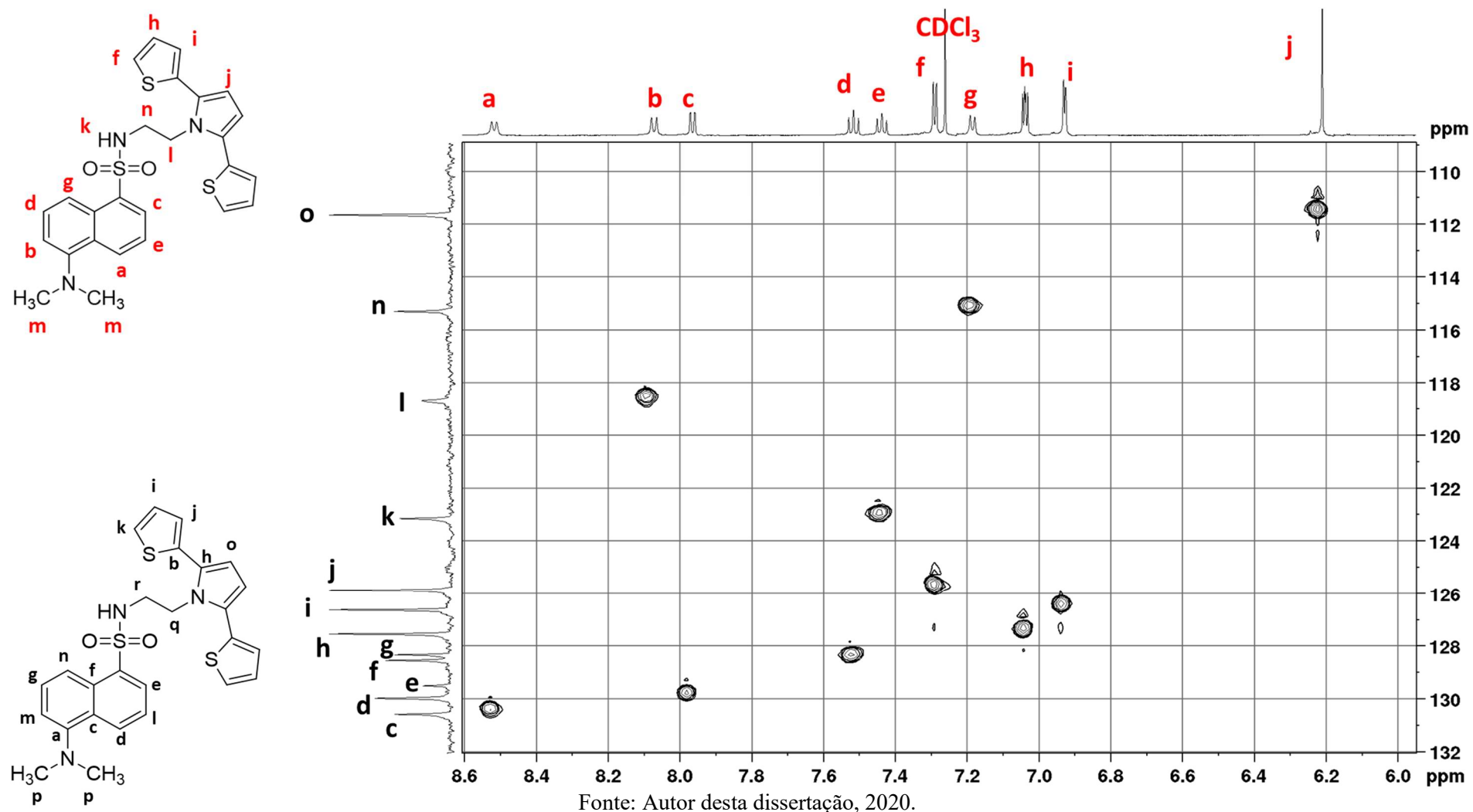
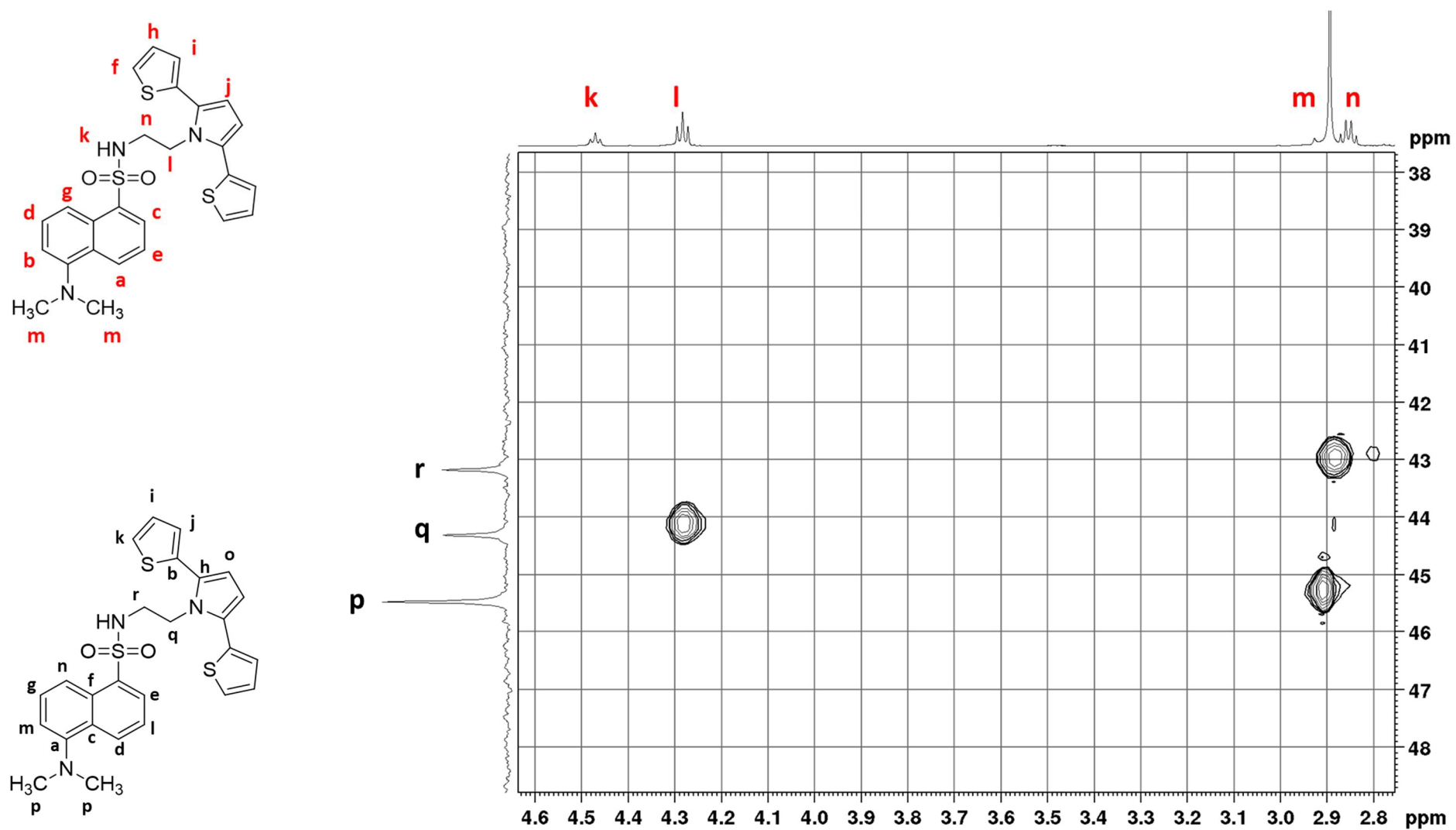


Figura A10 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 1J (HSQC) do SNS-D



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura A11 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 2J – 4J (HMQC) do SNS-D

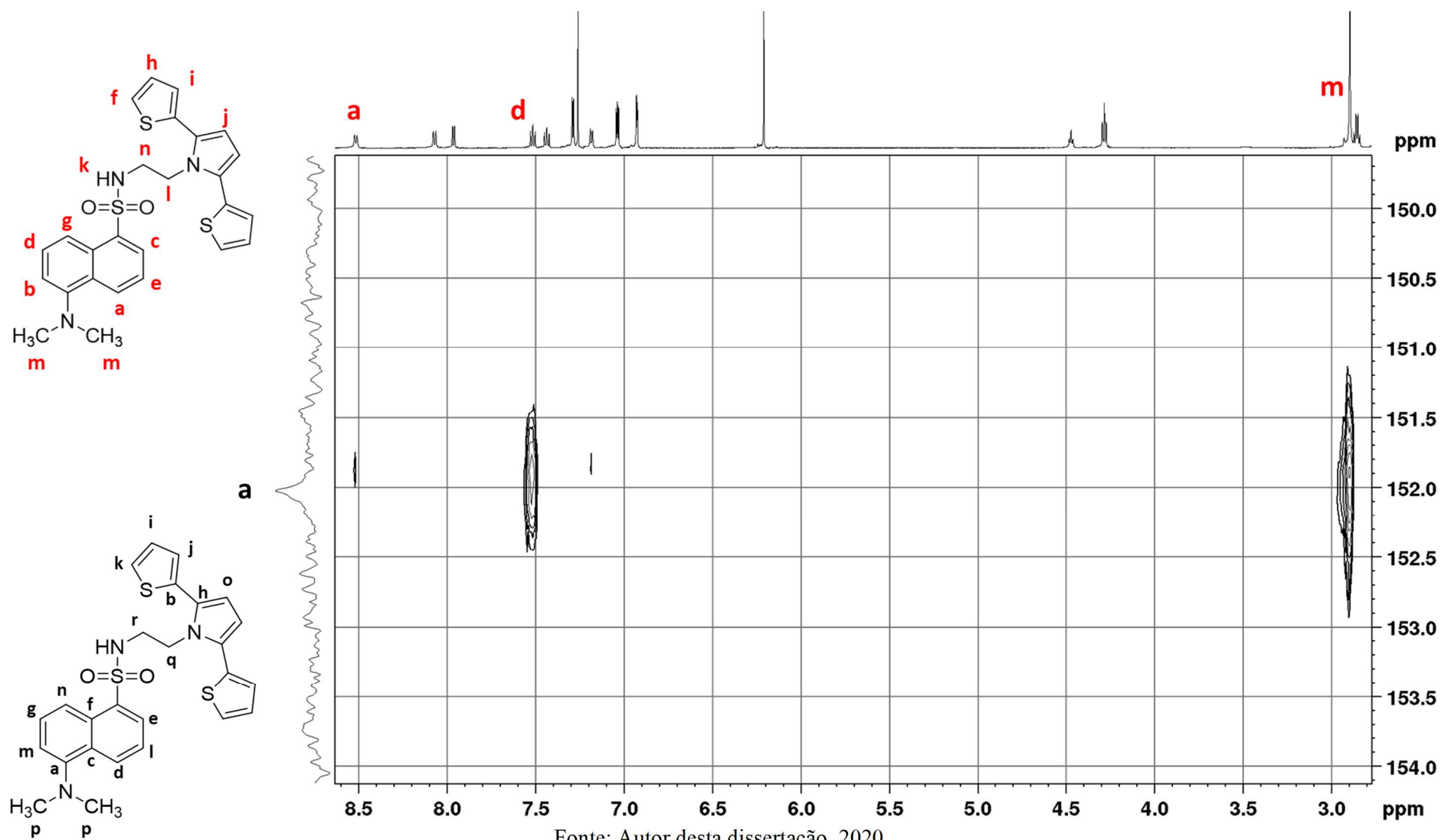


Figura A12 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H $^2J-^4J$ (HMQC) do SNS-D

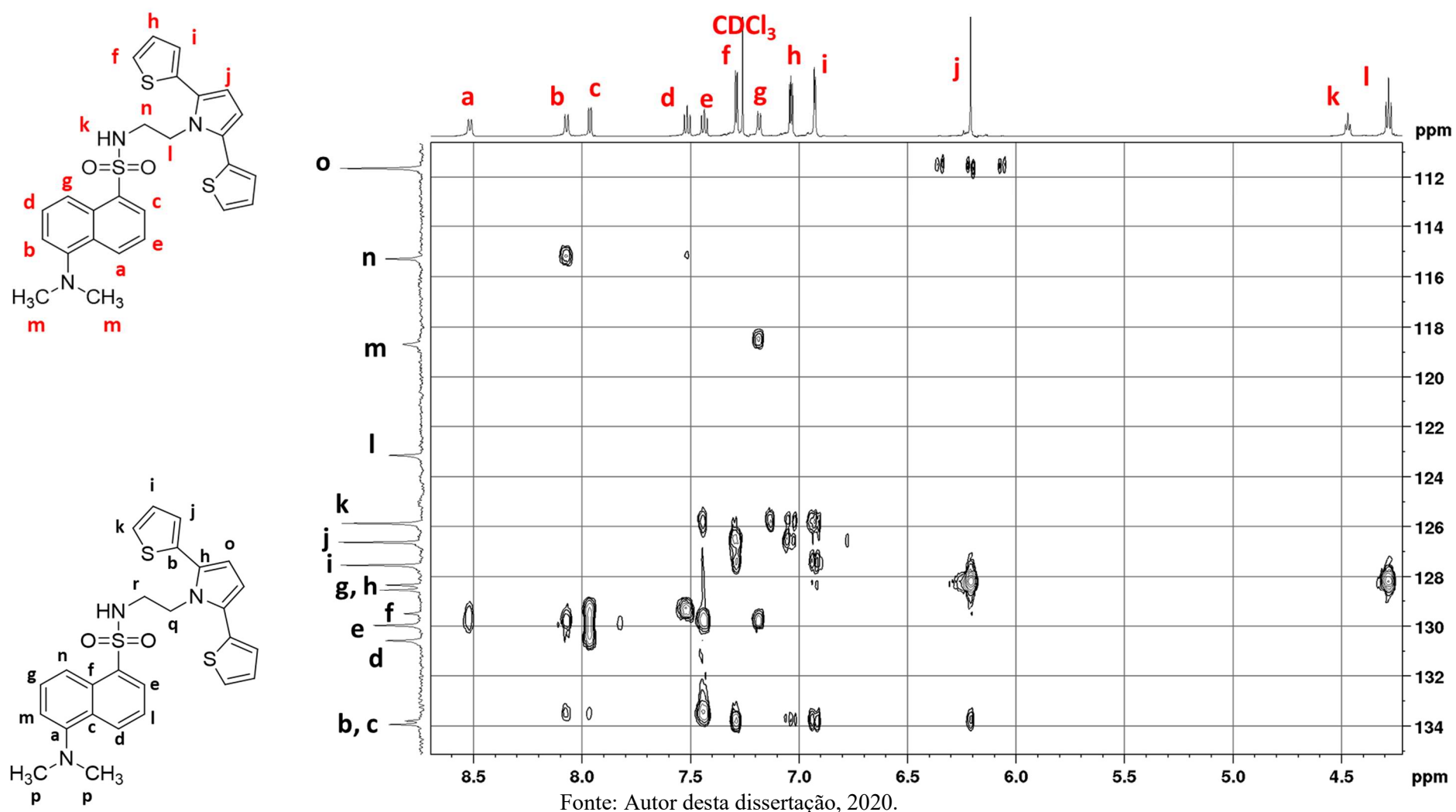


Figura A13 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H $^2J-^4J$ (HMQC) do SNS-D

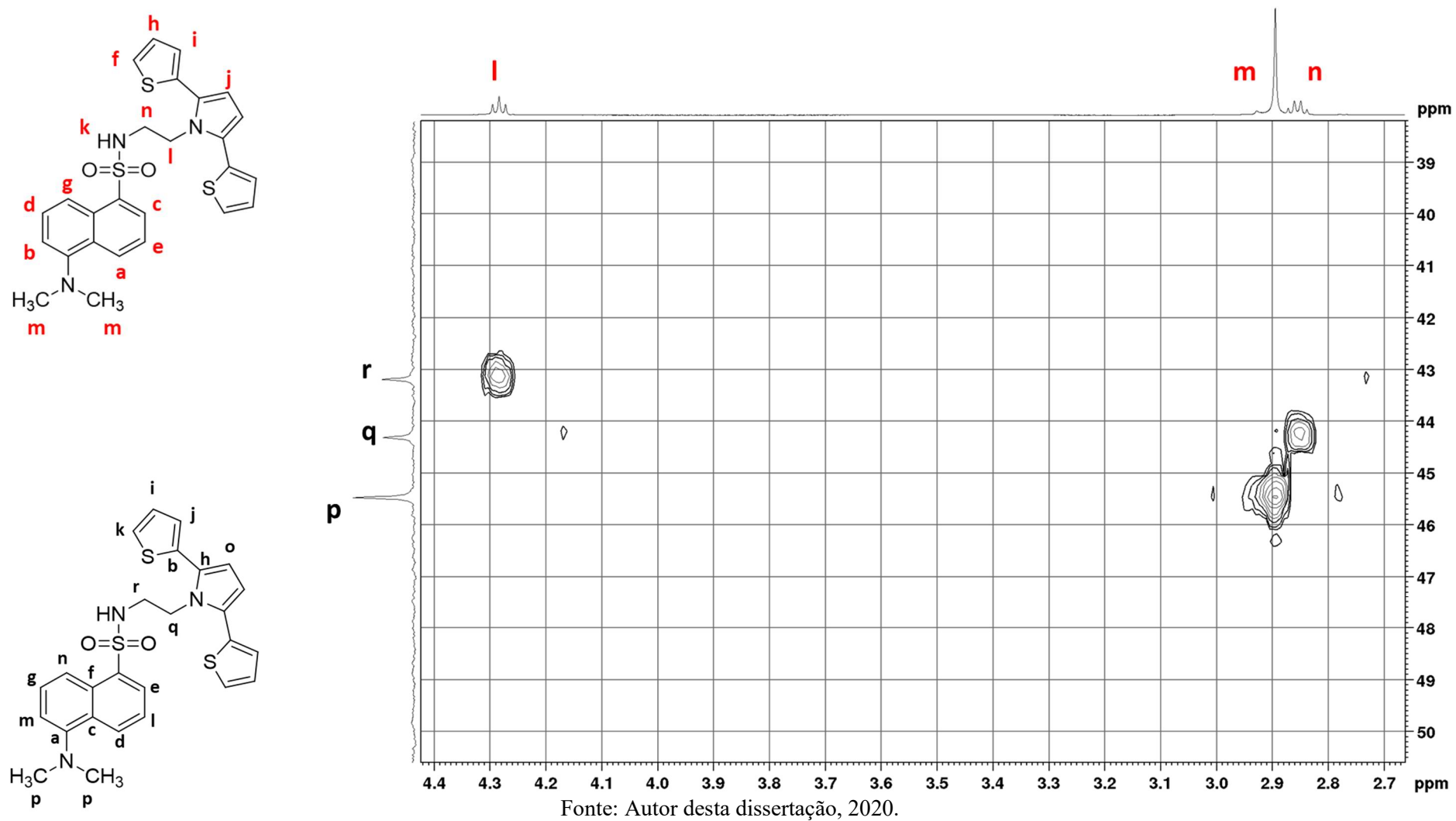
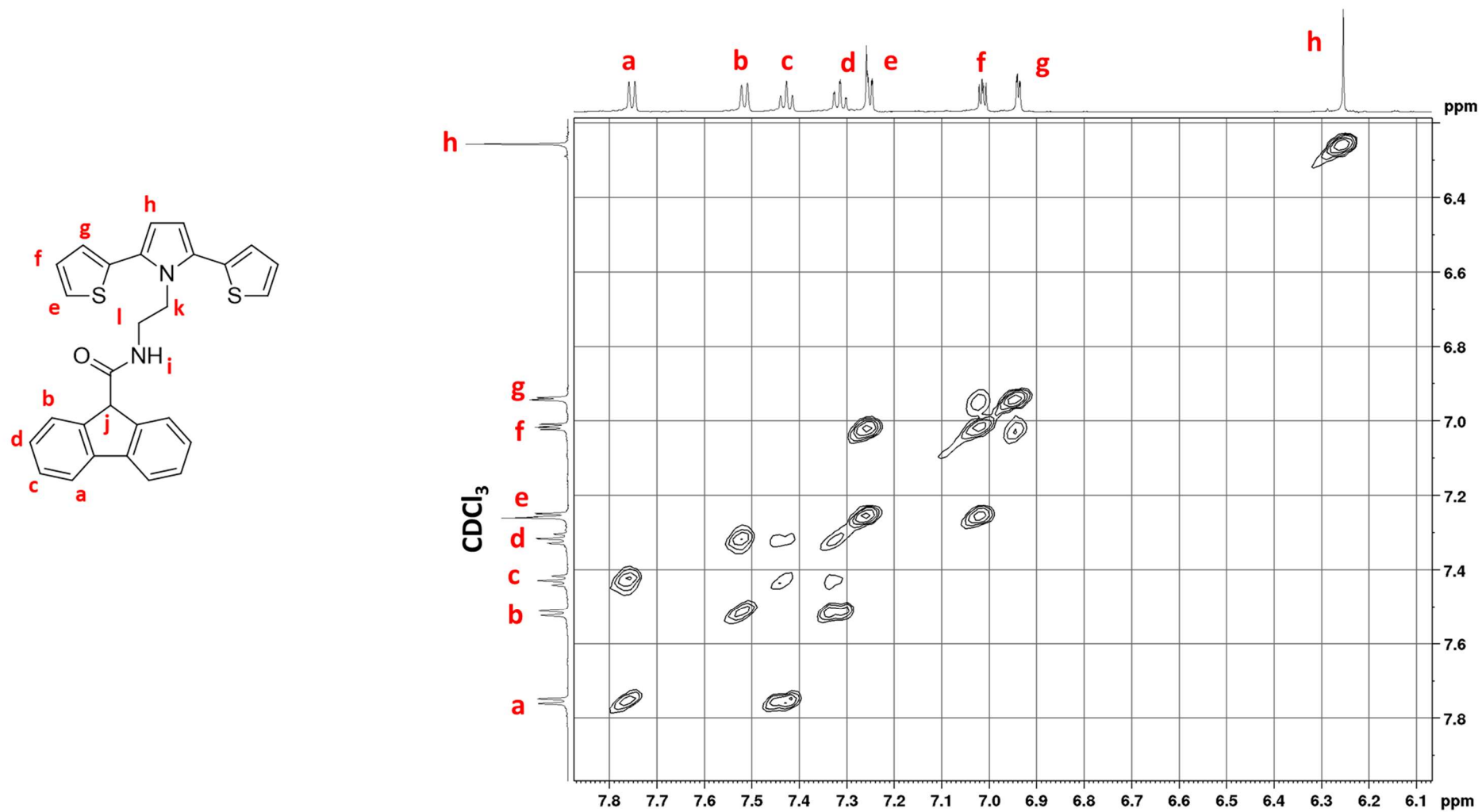


Figura A14 – Espectro de Correlação Homonuclear (COSY) do SNS-FCA



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura A15 – Espectro de Correlação Homonuclear (COSY) do SNS-FCA

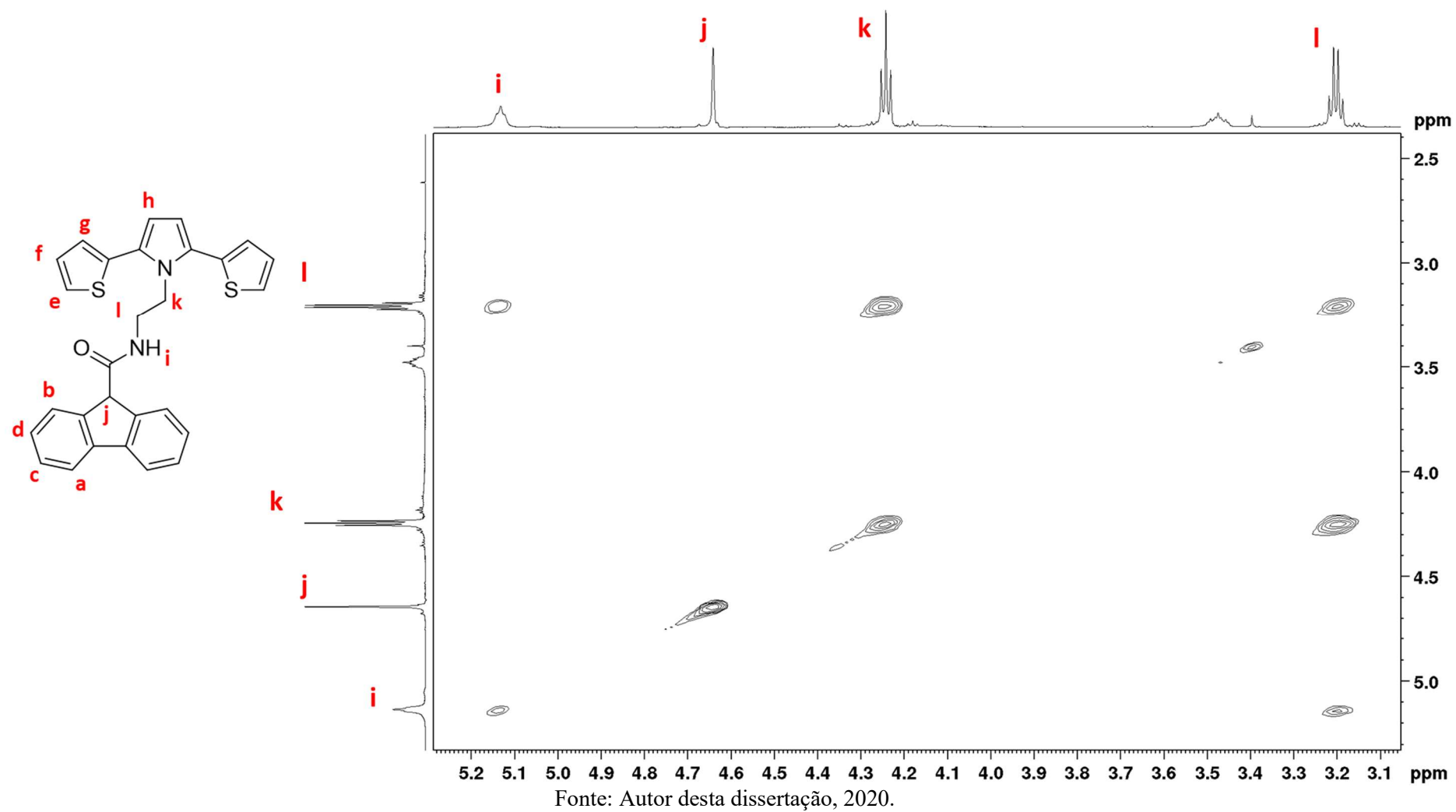


Figura A16 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 1J (HSQC) do SNS-FCA

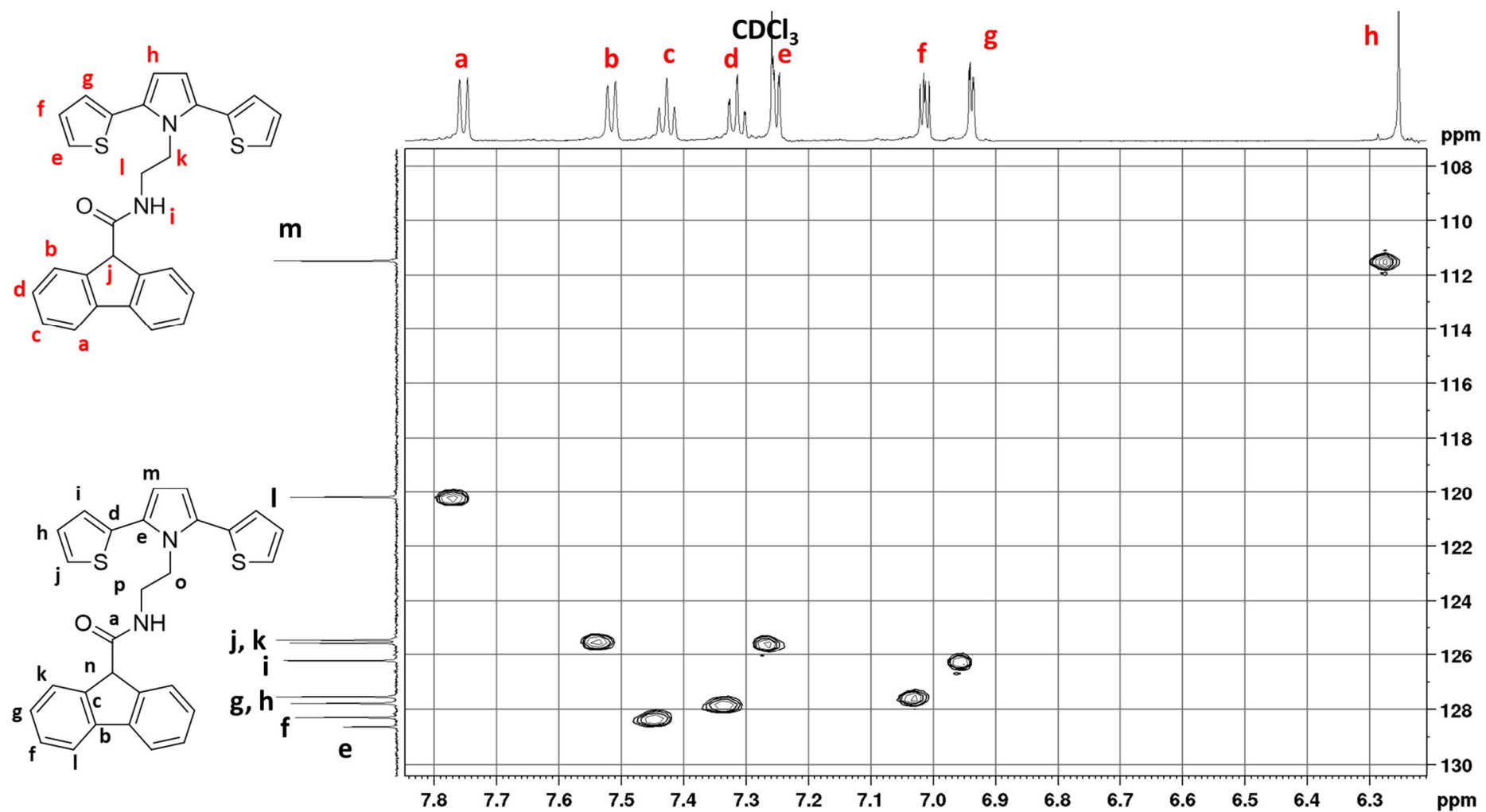
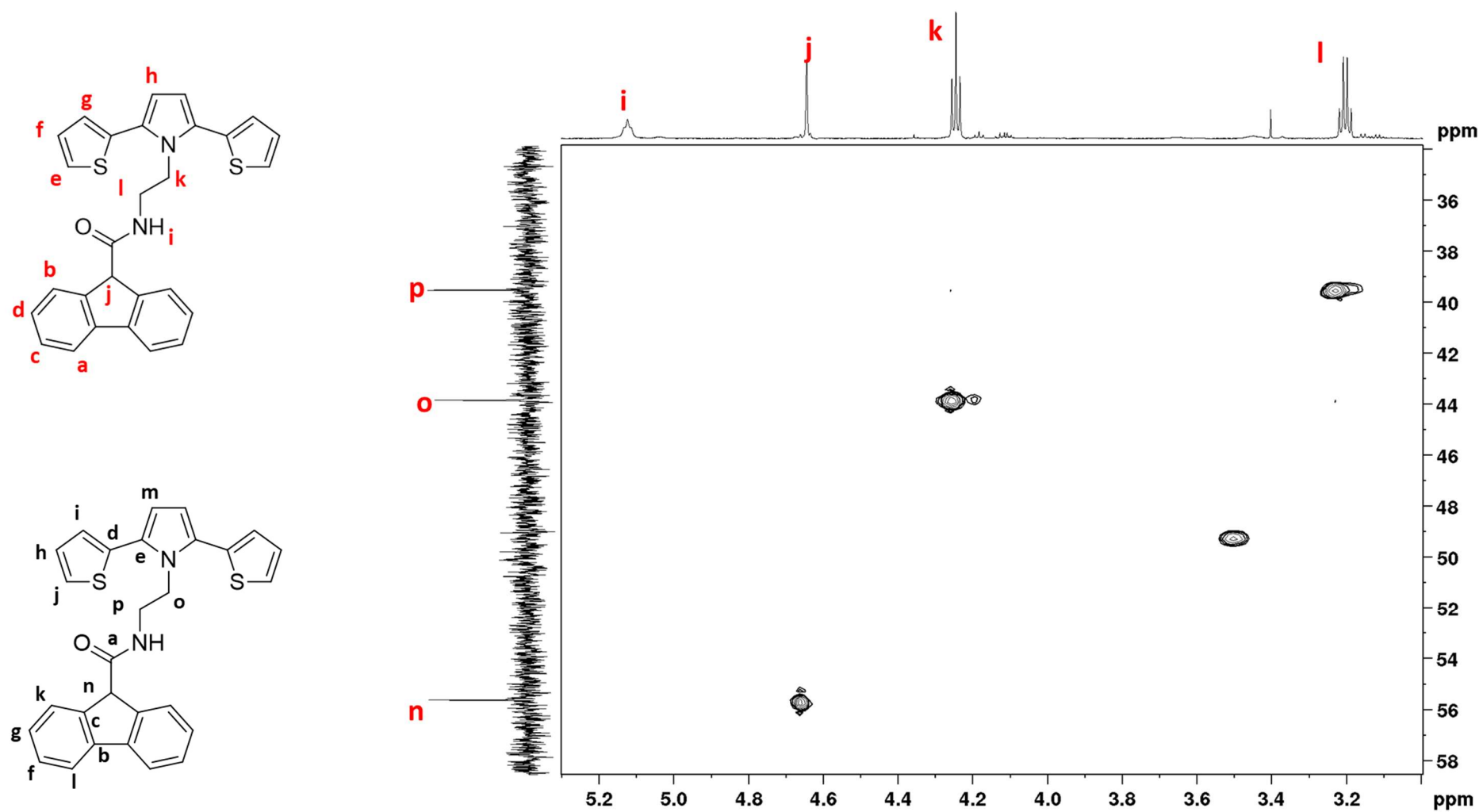


Figura A17 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 1J (HSQC) do SNS-FCA



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

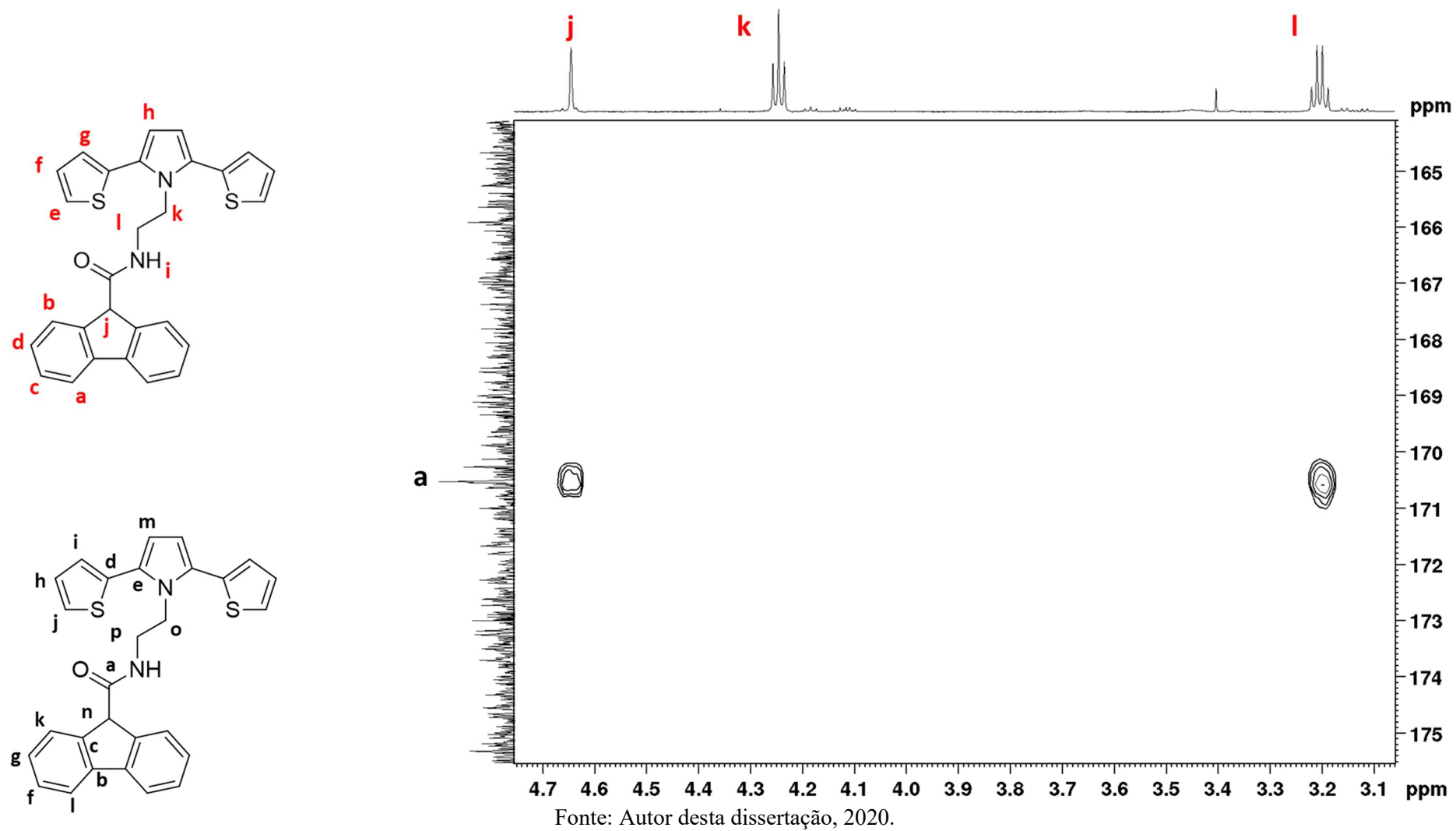
Figura A18 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 2J – 4J (HMQC) do SNS-FCA

Figura A19 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 2J – 4J (HMQC) do SNS-F

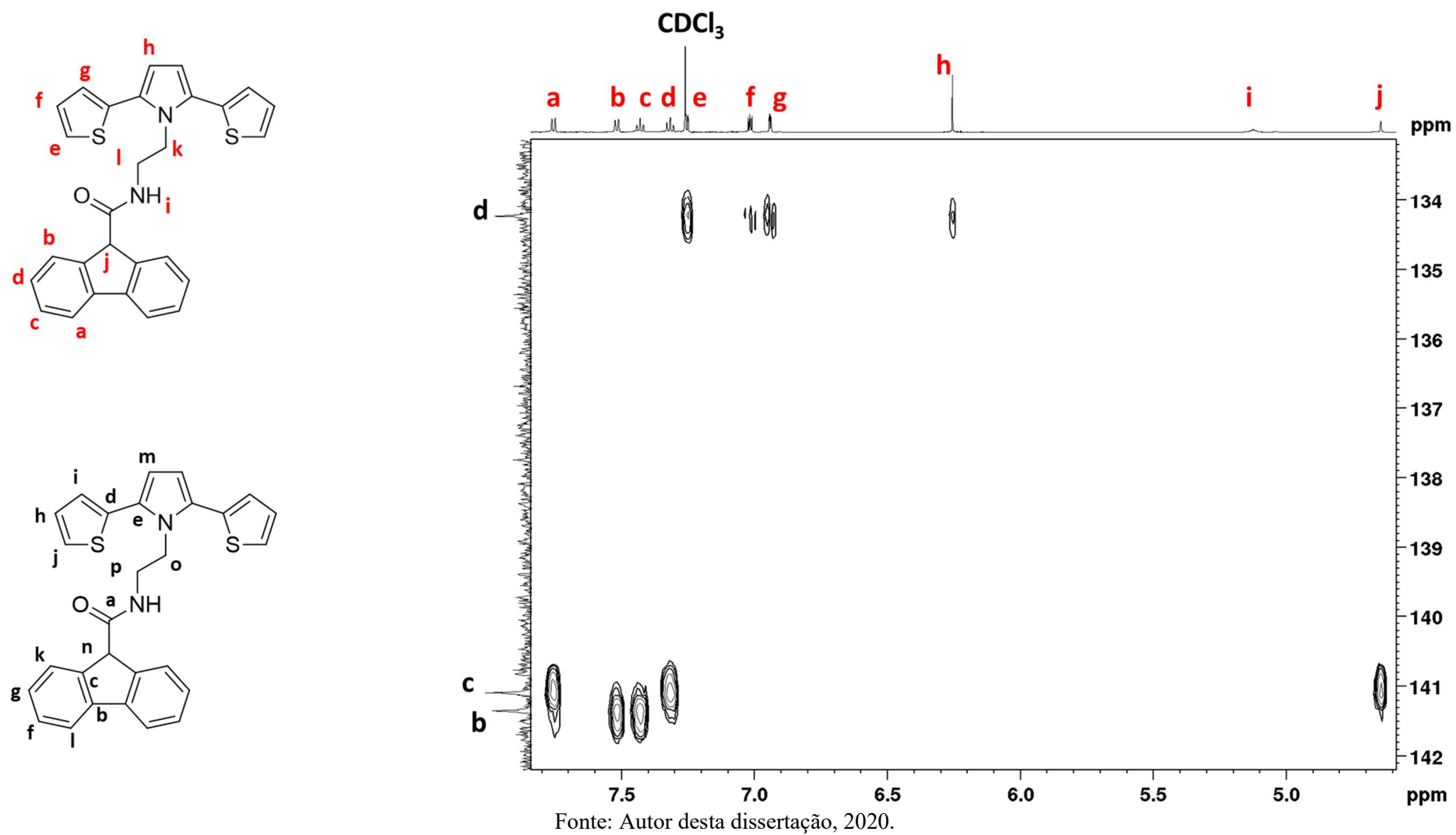
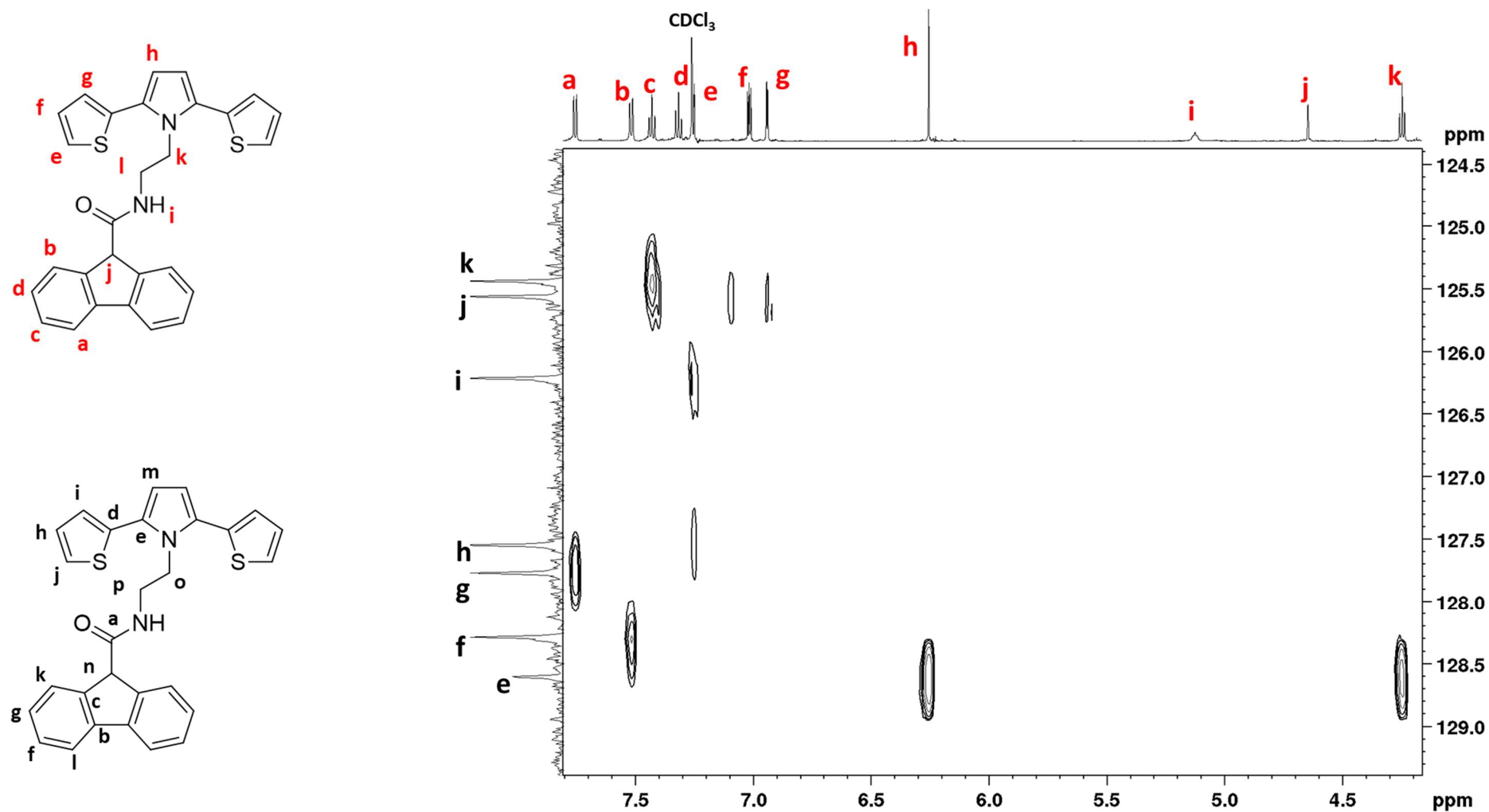
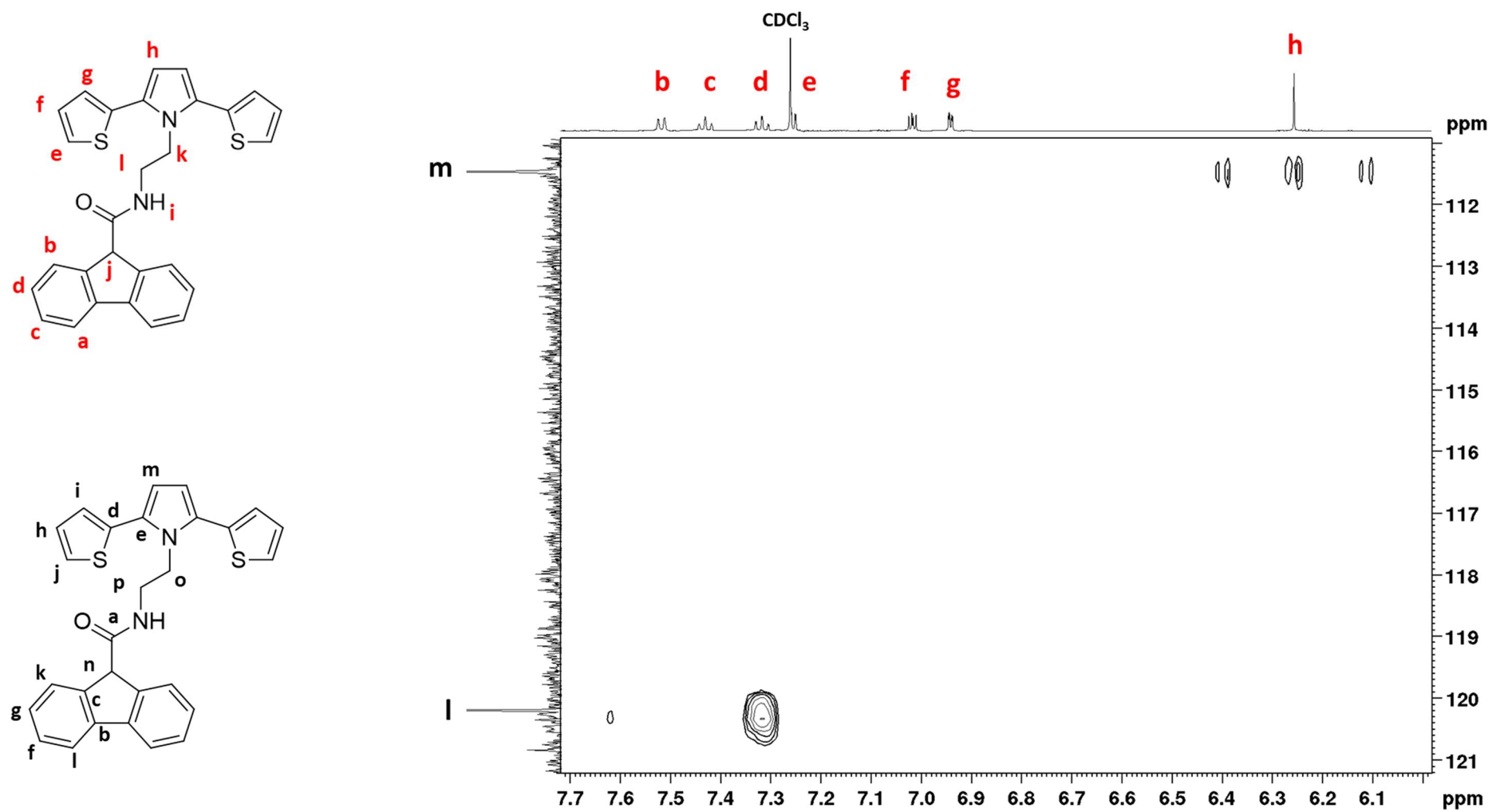


Figura A20 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 2J – 4J (HMQC) do SNS-F

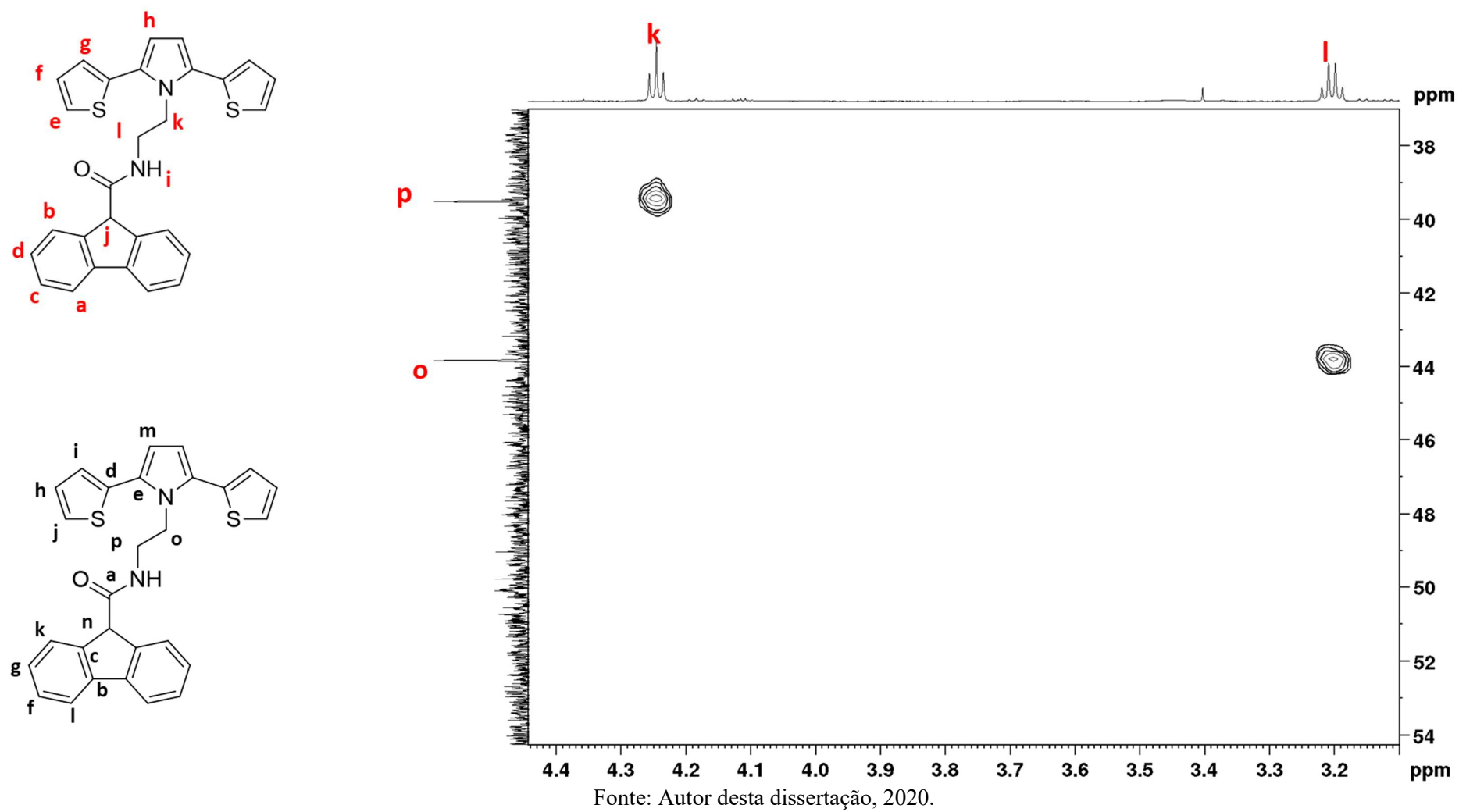


Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura A21 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 2J – 4J (HMQC) do SNS-F



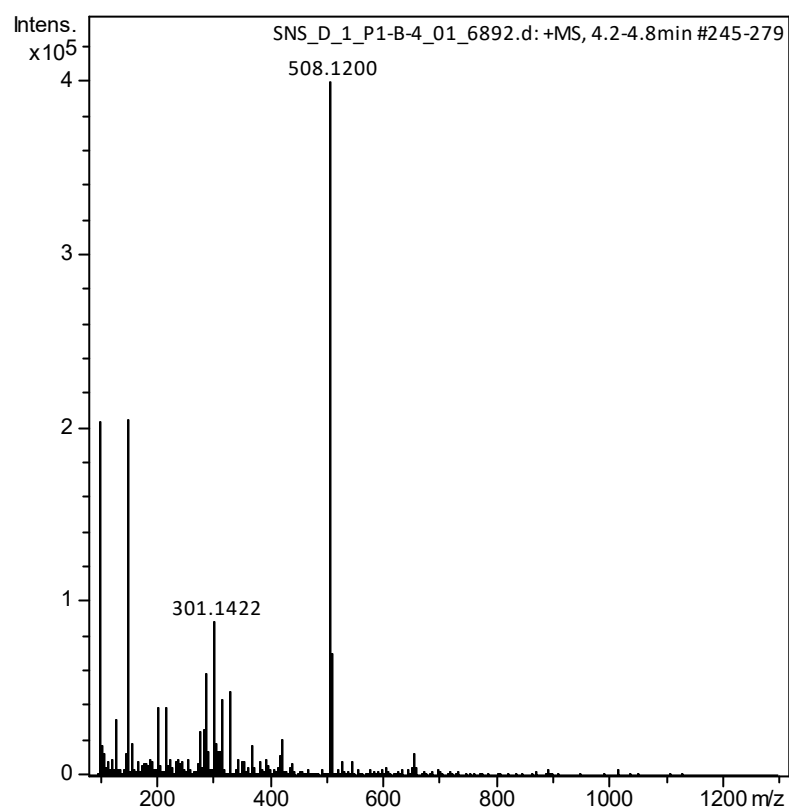
Fonte: Autor desta dissertação, 2020.

Figura A22 – Espectro de Correlação Heteronuclear C–H 2J – 4J (HMQC) do SNS-F

APÊNDICE B – ESPECTRO DE MASSA

Nesta seção serão apresentados os espectros de massa dos monômeros SNS-D e SNS-FCA.

Figura A14 – Espectro de massa do monômero SNS-D



Fonte: Autor desta dissertação, 2020.