

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Juliana Franco Braga

**ESTUDO E SÍNTESE DE POLÍMEROS HETEROAROMÁTICOS COM
EDOT BASEADOS EM SISTEMAS HÍBRIDOS MOLECULARES DOADOR-
ACCEPTOR (D-A)**

Belo Horizonte

2020

UFMG/ICEX/DQ. 1.421

D. 769

Juliana Franco Braga

**ESTUDO E SÍNTESE DE POLÍMEROS HETEROAROMÁTICOS COM
EDOT BASEADOS EM SISTEMAS HÍBRIDOS MOLECULARES DOADOR-
ACCEPTOR (D-A)**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Claudio Luis Donnici

Coorientador: Hállen Daniel Rezende Calado

Belo Horizonte

2020

Ficha Catalográfica

B813e Braga, Juliana Franco
2020 Estudo e síntese de polímeros heteroaromáticos com
D EDOT baseados em sistemas híbridos moleculares doador-
acceptor (D-A) / Juliana Franco Braga. 2020.
[xv], 91 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Claudio Luis Donnici.

Coorientadora: Hállen Daniel Rezende Calado.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química orgânica - Teses. 2. Polímeros conjugados - Teses. 3. Polimerização - Teses. 4. Diodos emissores de luz - Teses. 5. Ressonância magnética nuclear - Teses. 6. Espectroscopia de infravermelho - Teses. 7. Espectroscopia de ultravioleta - Teses. 8. Espectroscopia visível - Teses. 9. Raman, Espectroscopia de - Teses. 10. Copolímeros - Teses. 11. Polímeros condutores - Síntese - Teses. 12. Voltametria - Teses. I. Donnici, Claudio Luis, Orientador. II. Calado, Hállen Daniel Rezende, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Estudo e Elaboração de Polímeros Heteroaromáticos Com EDOT Baseados Em Sistemas Híbridos Moleculares Doador-aceptor (D-A)"

Juliana Franco Braga

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Claudio Luis Donnici - Orientador
UFMG

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado - Coorientadora
UFMG

Prof. Marcelo Machado Viana
UFMG

Profa. Rossimiriam Pereira de Freitas
UFMG

Belo Horizonte, 24 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Claudio Luis Donnici, Professor do Magistério Superior**, em 24/11/2020, às 15:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hallen Daniel Rezende Calado, Professora do Magistério Superior**, em 24/11/2020, às 15:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rossimiriam Pereira de Freitas, Professora do Magistério Superior**, em 24/11/2020, às 16:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 24/11/2020, às 16:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0430696 e o código CRC E19E965D.

DEDICATÓRIA

A meu Pai, Edmilson, que esteve comigo em todos os momentos e quem mais me ensinou sobre persistência nessa vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, Poliana, Paulo Estêvão, Patricia e Edmilson, pelo amor, presença e incentivo, sem vocês esse trabalho não seria possível.

Agradeço ao meu orientador, Claudio Donnici, pela mentoria, acompanhamento e inúmeras lições ensinadas não só na Química, mas na vida.

Agradeço à minha coorientadora, Hállen Daniel, pelas valiosas contribuições ao trabalho e pela infraestrutura fornecida.

Aos colegas do laboratório 252, Larissa, Marina, Hélcio, Alex, Vinícius, William, Marcus e Cabral, deixo minha profunda gratidão pela convivência, companheirismo, ensinamentos e carinho diante da rotina tão pesada, mas que vocês ajudaram a tornar mais leve. Levo vocês comigo. Obrigada por tudo!

Aos amigos que a Química me trouxe, Carol, Alix, Anne, Leandro, Nayara, Ana Luiza, Izabela eu agradeço por serem vocês e me ajudarem a ser mais eu mesma e persistir. Vocês são tesouros de uma vida.

A meu namorado, Rafael, obrigada pelo companheirismo e incentivo na finalização dessa fase. Obrigada pela inspiração e amor.

À minha prima, Paola, obrigada por ser minha irmã. Seu carinho e apoio são fundamentais na minha vida.

A minha tia Janette e prima Fernanda, obrigada pela inspiração e carinho. A presença de vocês é um bálsamo em todos os momentos.

A todos os Mestres que tive nessa vida, obrigada por me direcionarem no caminho da curiosidade e na busca por respostas.

A todos os funcionários e pessoas ligadas ao DQ, obrigada por facilitarem a trajetória, para mim e outros tantos antes de mim. Vocês são essenciais.

Agradeço à FAPEMIG pela bolsa concedida, ao projeto INCT-Midas, CAPES e CNPq pelos recursos científicos e financeiros.

E a todos que contribuíram de alguma maneira para a conclusão dessa etapa, meus sinceros agradecimentos.

“Light (. . .) gives color and
brilliance to all works of
nature and of art; it
multiplies the universe by
painting it in the eyes of all
that breathe.” Abbé Nollet, 1783.

RESUMO

O desenvolvimento e aplicação de novos polímeros conjugados compreende grande enfoque de pesquisa da Eletrônica Orgânica e permite a obtenção de dispositivos flexíveis e eficientes. No presente trabalho, realizou-se a polimerização por via química com cloreto férrico anidro de amidas conjugadas de compostos heteroaromáticos com monômeros de etilenodióxitiofeno (**EDOT**), com objetivo de obterem-se novos materiais potencialmente aplicáveis em dispositivos eletrônicos diversos, como células solares e diodos orgânicos emissores de luz, dentre outros. O texto também contém uma exploração acerca da química da fenotiazina (**PTZ**) como composto heteroaromático fluorescente altamente disponível na elaboração de compostos conjugados, mediante reações de funcionalização, como N-funcionalização, nitração e redução. Obtiveram-se os derivados metilados, nitrado e reduzido respectivamente, que foram efetivamente caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear e Infravermelho. O derivado aminado levou à obtenção do composto inédito, N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**), pela reação de adição ao cloreto do ácido 3- tiofeno carboxílico. O composto **3-Tf-CO-NH-MPTZ** foi caracterizado por ponto de fusão, Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível e eletroquimicamente por Voltametria Cíclica. O composto apresentou boa estabilidade eletroquímica com baixo potencial de oxidação (0,48 V). O monômero **3-Tf-CO-NH-MPTZ**, bem como seus compostos análogos derivados de fluoreno **3-Tf-CO-NH-FLU**, dibenzofurano **3-Tf-CO-NH-DBF** e 2-naftaleno **3-Tf-CO-NH-2NFT**, foram copolimerizados com **EDOT** na proporção de 2:1 em mol e os quatro copolímeros obtidos apresentaram estabilidade térmica até a faixa de temperatura de aproximadamente 367-384°C. Além disso, todos os copolímeros apresentaram absorções de alta intensidade na região do Ultravioleta (faixa de 250-300 nm) com emissões significativas no Visível, inclusive na região do Laranja do espectro (**PEDOT-co-2NFT**, $\lambda_{em} = 615$ nm). Os espectros de Raman para os **PEDOT-co-FLU**, **PEDOT-co-MPTZ**, **PEDOT-co-DBF** e **PEDOT-co-2NFT** foram consistentes com espectros característicos de **PEDOT**, com modos vibracionais em 988, 1263, 1425 e 1504 cm^{-1} , comumente associados a esse tipo de material.

Palavras-chave: *Polímero Condutor; PEDOT; Fenotiazina; Fluorescência; OLED's.*

ABSTRACT

The development and application of novel conjugated polymers entail large research efforts on the relevant area of Organic Electronics, allowing the manufacture of flexible and efficient devices. In the present work, the chemical polymerization of conjugated heteroaromatic amides with ethylenedioxythiophene (EDOT) was realized, with the main purpose of obtaining new and potentially applicable materials on various electronic devices such as solar cells (OPV's) and organic light emitting diodes (OLED's), etc. The dissertation also includes a chemical exploration of phenothiazine (PTZ) as a widely available fluorescent heteroaromatic compound on the synthesis of conjugated new substances, through functionalization reactions, such as N-functionalization, nitration and reduction. The methyl, nitro and reduced compounds, respectively, were characterized by Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy. The aminated phenothiazine lead to the elaboration of a novel aromatic compound, N-(10-methyl-10H-phenothiazin-3-yl)thiophen-3-carboxamide (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**), by addition reaction with the 3-thiophene carboxylic acid chloride. **3-Tf-CO-NH-MPTZ** was characterized through melting point analysis, Nuclear Magnetic Resonance, Ultraviolet and Visible region Spectroscopy and electrochemically by Cyclic Voltammetry. The novel compound had good electrochemical stability with a low oxidation potential (0,48V). The monomer **3-Tf-CO-NH-MPTZ**, and also its analog derivates from fluorene **3-Tf-CO-NH-FLU**, dibenzofuran **3-Tf-CO-NH-DBF** and 2-nafthalene **3-Tf-CO-NH-2NFT**, were successfully copolymerized with **EDOT** on a 2:1 mol ratio and the four copolymers presented good thermal stability until approximately 367-384°C. Also, all the copolymers had absorptions of good intensity on the Ultraviolet region (250-300 nm), including an intense emission on the Orange region of the spectrum (**PEDOT-co-2NFT**, $\lambda_{em} \sim 615$ nm). The Raman spectra for the **PEDOT-co-FLU**, **PEDOT-co-MPTZ**, **PEDOT-co-DBF** and **PEDOT-co-2NFT** were consistent with typical Raman spectra for **PEDOT**, with vibrational modes on 988, 1263, 1425 and 1504 cm^{-1} , commonly associated with this kind of material.

Keywords: *Conductive polymer; PEDOT; Phenothiazine; Fluorescence; OLED's.*

LISTA DE ESPECTROS

Espectro 1: RMN ^1H 600 MHz para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ).	69
Espectro 2: RMN ^1H 600 MHz para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida, ampliação da região de aromáticos.	70
Espectro 3: RMN ^{13}C 600 MHz em DMSO para carboxamida 3-Tf-CO-NH-MPTZ (a) Ampliação em δ 114 ppm.....	71
Espectro 4: RMN ^{13}C 600 MHz em DMSO, ampliação da região de aromáticos para carboxamida 3-Tf-CO-NH-MPTZ.	71
Espectro 5: Absorção e emissão na região do UV-Visível para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ). $\lambda_{\text{max}} \sim 264$ nm. Solvente: DMSO.	72
Espectro 6: Raman para PEDOT-co-MPTZ, realizado com radiação monocromática 632nm.....	80
Espectro 7: RMN ^1H para 10-metil-10H-fenotiazina (MPTZ) (Solvente: CDCl_3).....	95
Espectro 8: RMN ^1H para 10-metil-10H-fenotiazina, ampliação região de aromáticos (MPTZ) (Solvente: CDCl_3).	95
Espectro 9: RMN ^{13}C 400 MHz para 10-metil-10H-fenotiazina (MPTZ) (Solvente: CDCl_3).	96
Espectro 10: Sub-espectro de DEPT-135 para 10-metil-10H-fenotiazina (MPTZ) (Solvente: CDCl_3).	96
Espectro 11: RMN ^1H 400 MHz para 3-nitro-5-óxido-fenotiazina (NT-MPTZ) (Solvente: CDCl_3).	97
Espectro 12: RMN ^1H para 3-nitro-5-óxido-fenotiazina, ampliação região de aromáticos (NT-MPTZ) (Solvente: CDCl_3).	97
Espectro 13: RMN ^{13}C 400 MHz para 3-nitro-5-óxido-fenotiazina (NT-MPTZ) (Solvente: CDCl_3).	98
Espectro 14: Sub-espectro de DEPT-135 para 3-nitro-5-óxido-fenotiazina (NT-MPTZ) (Solvente: CDCl_3).	98
Espectro 15: RMN ^1H 400 MHz para 3-amino-10-metilfenotiazina (Am-MPTZ) (Solvente: $\text{DMSO-}d^6$).	99
Espectro 16: RMN ^1H 400 MHz 3-amino-10-metilfenotiazina, ampliação região de aromáticos (Am-MPTZ) (Solvente: $\text{DMSO-}d^6$).	99
Espectro 17: RMN ^1H 400 MHz para 3-carboxitiofeno (Solvente: CDCl_3).	100
Espectro 18: RMN ^{13}C 400 MHz para 3-carboxitiofeno (Solvente: CDCl_3).	100
Espectro 19: Sub-espectro de DEPT-135 para 3-carboxitiofeno (Solvente: CDCl_3).	101
Espectro 20: RMN ^{13}C 600 MHz para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ) (Solvente: $\text{DMSO-}d^6$).	101
Espectro 21: Sub-espectro de DEPT-135 para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ) (Solvente: $\text{DMSO-}d^6$).	102
Espectro 22: Infravermelho obtido por amostragem ATR para 10-metil-10H-fenotiazina (MPTZ).	102

Espectro 23: Infravermelho obtido por amostragem ATR para 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina (NT-MPTZ).	103
Espectro 24: Espectro de massas obtido pela técnica ESI-MS para 10-metil-10H-fenotiazina (sulfoxido metilptz (M+H ⁺ =230,0634) (M+Na ⁺ =252,0453) (2M+Na ⁺ =481,1014)).....	103
Espectro 25: Espectro de massas obtido pela técnica ESI-MS para 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina (MPTZ-NO ₂ -SO (M+H ⁺ =275,0484) (M+Na ⁺ =297,0304) (2M+Na ⁺ =571,0716)).	104
Espectro 26: Raman para PEDOT-co-DBF.	105
Espectro 27: Raman para PEDOT-co-MPTZ.	105
Espectro 28: Raman para PEDOT-co-2NFT.	106
Espectro 29: Absorção e emissão na região do UV-Visível para 3-amino-10-metilfenotiazina (Am-PTZ). O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 256$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em Etanol.	106
Espectro 30: Absorção e emissão na região do UV-Visível para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ)). O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 264$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.	107
Espectro 31: Absorção e emissão na região do UV-Visível para PEDOT-co-MPTZ. O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 268$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.	107
Espectro 32: Absorção na região do UV-Visível para PEDOT-co-FLU. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.	108
Espectro 33: Emissão na região do UV-Visível para PEDOT-co-FLU. O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 275$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.....	108
Espectro 34: Absorção e emissão na região do UV-Visível para PEDOT-co-DBF. O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 257$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.	109
Espectro 35: Absorção e emissão na região do UV-Visível para PEDOT-co-2NFT. O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 350$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.	109

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Rota retrossintética para obtenção do derivado 3-amino-10-metilfenotiazina (Am-MPTZ).	43
Esquema 2: Rota sintética para obtenção de híbrido molecular inédito amídico (3-Tf-CO-NH-MPTZ).	44
Esquema 3: Rota sintética para obtenção de copolímero de EDOT com amidas tiofênicas.	44
Esquema 4: Rota retrossintética para obtenção do híbrido molecular D-A (3-Tf-CO-NH-MPTZ).	48
Esquema 5: Equação química da obtenção de MPTZ.	49
Esquema 6: Equação química para obtenção de NT-MPTZ.	50
Esquema 7: Equação química para a reação de obtenção de Am-MPTZ.	51
Esquema 8: Equação química para a reação de obtenção de 3-Tf-COOH.	52
Esquema 9: Equação química da reação de formação de 3-Tf-CO-Cl.	53
Esquema 10: Reação química de amidação para obtenção de 3-Tf-CO-NH-MPTZ.	54
Esquema 11: Equação química geral de formação de copolímeros D-A-D.	58
Esquema 12: Reações de oxidação dos derivados fenotiazínicos a) Fenotiazina b) Cátion radical c) Cátion divalente.	59
Esquema 13: Mecanismo de nitração da fenotiazina com FeCl ₃ e nitrito de sódio via ataque nucleofílico.	62
Esquema 14: : Mecanismo de nitração de sulfonamidas por nitrito de sódio e iodo hipervalente, adaptado [132]	63
Esquema 15: Mecanismo de nitração por cátion radical	63
Esquema 16: Mecanismo proposto para reação de nitração MPTZ.	65
Esquema 17: Mecanismo genérico de adição eletrofílica à carboxila.	69
Esquema 18: Mecanismo de polimerização de tiofenos 3-substituídos.	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagramas dos fenômenos de (a) fotoluminescência (PL) e (b) eletroluminescência (EL) (setas cheias: processo radiativo, setas tracejadas: processo não radiativo). Fonte: própria autora.....	22
Figura 2: Estruturas químicas de alguns polímeros conjugados.	23
Figura 3: Displays eletrônicos comerciais desenvolvidos a partir de semicondutores orgânicos [29][30].....	24
Figura 4: Telas de celulares flexíveis, tela ultrafinas de televisão com uso de materiais luminescentes extremamente finos e flexíveis [35]–[37].	25
Figura 5: Estruturas químicas dos principais polímeros π conjugados utilizados em Eletrônica Orgânica.....	25
Figura 6: Estruturas moleculares dos polímeros baseados em espirobifluorenos [49].	27
Figura 7: Estruturas moleculares de copolímeros de poli(fluoreno) e diversos aromáticos [49].	27
Figura 8: Polímeros com propriedades electrocrômicas e cores obtidas. Imagem obtida de Beaujuge [21].	28
Figura 9: Politiofenos específicos oxigenados que emitem cores vermelha e laranja. Imagem adaptada de Beaujuge [21].	29
Figura 10: (a) Diagrama de energia HOMO/LUMO. Fonte: própria autora. (b) Representação esquemática de densidades eletrônicas em sistema D-p-A. Fonte: própria autora.....	30
Figura 11: Arilaminas utilizadas como doadores em sistemas Doador-Aceptor típicos.	31
Figura 12: Estruturas químicas das principais sub-unidades elétron-doadoras.	32
Figura 13: Estruturas de Aceptores (A) comuns na literatura.	33
Figura 14: Derivados D-A obtidos a partir de blocos doadores e blocos aceptores e seus respectivos espectros de fotoluminescência legendado pelas colorações de suas estruturas químicas. Adaptado de Aplan [64].	33
Figura 15: (a) Estruturas propostas para polímeros “ <i>push-pull</i> ” com estrutura D-A-D e seus respectivos (b) espectros de absorção e (c) emissão molecular sobrepostos [9], [65].	34
Figura 16: a) Fenotiazina (PTZ); b) Violeta de Lauth (VL); c) Azul de Metileno (VM); d) Rota sintética descrita por H. Caro para preparação de azul de metileno.	36
Figura 17: Dados estruturais (distâncias de ligação em Å e ângulos de ligação) obtidos por cristalografia de Raios-X das ligações químicas presentes na 10H-fenotiazina (PTZ).	37
Figura 18: a) Estrutura molecular da fenotiazina (PTZ), b) Estrutura do cátion radical c) Estrutura do cátion.	38
Figura 19: Corantes fenotiazínicos frequentemente usados em DSSC's.....	40
Figura 20: Cromóforos à base de fenotiazina e fenoxazina testados para aplicação em dispositivos de óptica não-linear.	41

Figura 21: Estruturas moleculares de (a) fenoxazina e (b) fenotiazina, nas quais os átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre são representados, respectivamente, pelas esferas de cor cinza, branca, azul, vermelha e amarela.	42
Figura 22: Estruturas química dos monômeros empregados na obtenção dos copolímeros deste trabalho.	55
Figura 23: Sistema de extração Soxhlet.	57
Figura 24: Estruturas químicas de fenotiazinas N-substituídas a) 10-acetilfenotiazina b) 10-benzoilfenotiazina c) 10-metilfenotiazina (MPTZ).	60
Figura 25: Estrutura a) Fluoreno b) Dibenzofurano.	64
Figura 26: Voltametria Cíclica para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida. Obtida em nitrobenzeno com velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹	73
Figura 27: Curvas voltamétricas para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida obtidas após 20 ciclos. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ ; Concentração do monômero: 0,1 M; Concentração do eletrólito: 0,1 M; ET: Pt; CE: Pt; Pseudo-referência: Ag/Ag ⁺	75
Figura 28: Termogramas para (a) PEDOT-co-MPTZ (b) PEDOT-co-DBF (c) PEDOT-co-FLU e (d) PEDOT-co-2NFT.	78
Figura 29: Raman para PEDOT-co-FLU.	104
Figura 30: Voltametria cíclica realizada com N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida obtida entre os potenciais -1V e 2V. Análise feita em nitrobenzeno. Eletrodo de Trabalho (ET) = disco de platina ($a = 0,0113 \text{ cm}^2$), Contra Eletrodo (CE) = placa de platina ($a = 2,31 \text{ cm}^2$) e Eletrodo de Pseudo-Referência (ER) = Ag/AgCl. Foram utilizadas soluções de 0,035 M do monômero em nitrobenzeno com 0,1 M de tetrabutylamôniotetrafluorborato (Bu ₄ NBF ₄).	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados e respectivos fabricantes.....	46
Tabela 2: Estruturas propostas para os híbridos tiofênicos e dados reacionais obtidos.....	58
Tabela 3: Métodos de nitração fenotiazina e derivados.....	61
Tabela 4: Dados espectrométricos para 10-metil-10H-fenotiazina (MPTZ).....	65
Tabela 5: Dados espectrométricos para composto 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina (NT-MPTZ).....	66
Tabela 6: Dados espectrométricos para 3-aminofenotiazina (Am-MPTZ).....	68
Tabela 7: Dados espectrométricos para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ).....	72
Tabela 8: Dados eletroquímicos para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida.....	74
Tabela 9: Potenciais de Oxidação para Amidas tiofênicas. Dados obtidos experimentalmente e em trabalho anterior feito pelo grupo.....	74
Tabela 10: Dados espectroscópicos copolímeros de EDOT.....	79
Tabela 11: Deslocamentos Raman para copolímeros de EDOT em radiação monocromática 632 nm.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Aceptor de elétrons
Ar	Aromático
ATR	Reflexão Total Atenuada (“ <i>Attenuated Total Reflectance</i> ”)
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
D	Doador de elétrons
D-A	Sistema híbrido doador-acceptor
DCM	Diclorometano
DEPT-135	Aumento de intensidade sem distorção por transferência de polarização (“ <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i> ”)
DF	Departamento de Física/UFMG
DMSO	Dimetilssulfóxido
DQ	Departamento de Química/UFMG
DTG	Termogravimetria derivada
EDOT	3,4-etilenodioxitiofeno
ESI-MS	Espectrometria de massas com ionização por electrospray (“ <i>Electrospray ionization mass spectrometry</i> ”)
EtOH	Etanol
HOMO	Orbital molecular preenchido de maior energia (“ <i>Highest occupied molecular orbital</i> ”)
IR	Infravermelho
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia (“ <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> ”)
M	Concentração em mol por litro
MeCN	Acetonitrila
MeOH	Metanol
MHz	Megahertz
NIR	Infravermelho próximo (<i>Near InfraRed</i>)

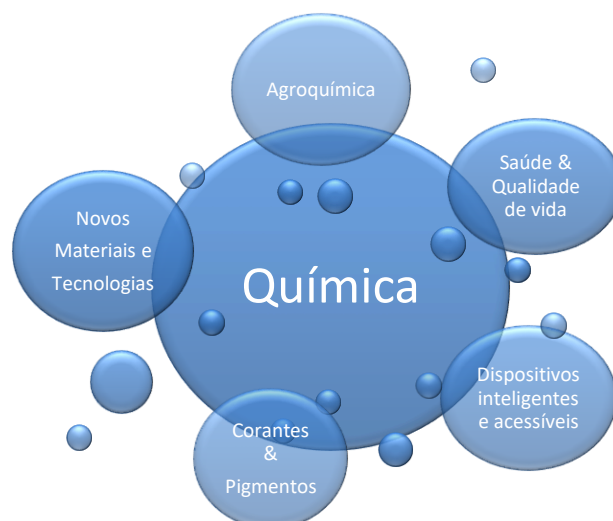
nm	nanômetros
PTZ	Fenotiazina
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
ppm	Parte por milhão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
Tf	Tiofeno
Tg	Temperatura de Transição Vítreá
TFA	Ácido trifluoroacético
TFAA	Anidrido trifluoroacético
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
TMS	Tetrametilsilano
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
δ	Deslocamento químico
λ	Comprimento de onda
λ _{max}	Comprimento de onda máximo de absorção

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	Eletroluminescência: dos polímeros condutores à orgânica eletrônica.....	22
2.2	Tiofenos e politiofenos como agentes eletroluminescentes	28
2.3	Sistemas híbridos conjugados doador-aceptor (D-A).....	29
2.4	Fenotiazina como doador em sistemas doador-aceptor (D-A).....	35
3	OBJETIVOS.....	43
3.1	Objetivos gerais.....	43
3.2	Objetivos específicos e metodologias	43
4	PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)	45
4.1	Equipamentos	45
4.2	Materiais e métodos de purificação.....	46
4.2.1	Reagentes	46
4.2.2	Métodos de purificação de solventes.....	46
4.3	Rotas sintéticas e métodos reacionais utilizados.....	47
4.3.1	Obtenção N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ).....	47
4.3.2	Obtenção da 10-metil-10H-fenotiazina (MPTZ).....	49
4.3.3	Obtenção da 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina (NT-MPTZ).....	50
4.3.4	Obtenção da 3-amino-10-metilfenotiazina (Am-MPTZ)	51
4.3.5	Obtenção do 3-carboxitiofeno (3-Tf-COOH).....	51
4.3.6	Obtenção N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ).....	53
4.4	Estudos de polimerização química.....	55
4.4.1	Medida do potencial de oxidação do monômero obtido	56
4.4.2	Obtenção dos homopolímeros tiofênicos em clorofórmio	56
4.4.3	Obtenção dos homopolímeros tiofênicos em nitrobenzeno	57
4.4.4	Obtenção dos copolímeros D-A-D com EDOT	57
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	59
5.1	Obtenção dos derivados intermediários fenotiazínicos.....	59
5.1.1	Obtenção 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina	64
5.1.2	Obtenção de 3-amino-10-metilfenotiazina (Am-MPTZ)	66

5.1.3	Obtenção de N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ).....	68
5.2	Estudos de polimerização e caracterização do monômeros	73
5.2.1	Estudo eletroquímico dos monômeros	73
5.2.2	Polimerização química	75
5.3	Caracterização físico-química PEDOT-CO-TFCOAR (D-A-D)	77
5.3.1	Estabilidade térmica	77
5.3.2	Caracterização óptica dos copolímeros	78
5.3.3	Caracterização por espectroscopia vibracional	79
6	CONCLUSÕES	82
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
8	ANEXO	91
9	APÊNDICE A	92
10	APÊNDICE B	95
10.1	Espectroscopia De Ressonância Magnética Nuclear	95
10.2	Espectrometria De Massas	103
10.3	Espectroscopia Raman	104
10.4	Espectroscopia De Absorção E Emissão Molecular	106
10.5	Eletroquímica	110

1 INTRODUÇÃO

A Química é uma Ciência Central [1] e tem sido considerada, nos últimos dois séculos, a Ciência mais importante e útil para a Humanidade por ter apresentado soluções inovadoras para graves problemas mundiais, principalmente devido ao excelente diálogo que trava com outras áreas de conhecimento. Dentre as várias contribuições dessa Ciência às transformações humanas nos últimos séculos podem-se destacar: disponibilização de agroquímicos e fertilizantes com alta eficiência, garantindo segurança alimentícia para grande parte da população; desenvolvimento de novos fármacos para cura e alívio de doenças com alto índice de mortalidade, além de aumento da qualidade de vida da população promovido pelo controle de natalidade por meio da disponibilização de contraceptivos eficientes [2]; ampliação da escala de aplicação da estrutura molecular, desde materiais macromoleculares até tecnologias na escala nanométrica, para criação de materiais cada vez mais eficientes, lançando novas fronteiras para a ciência como um todo; adiciona-se também o papel essencial da Química na descoberta natural ou sintética de novos corantes e pigmentos [3][4], cujas estruturas conjugadas constituem a base de novos materiais semicondutores, seja na elaboração de corantes sensibilizadores ou na formação de materiais poliméricos com diversas aplicações.



Nesse interim, insere-se a proposta de trabalhar-se com materiais semicondutores à base de substâncias orgânicas, que alia conhecimentos acumulados da Química Orgânica e a Eletrônica

tradicionais, na formação da área conhecida como Eletrônica Orgânica (“*Organic Electronics*”). Por meio da interface das áreas é possível proporem-se materiais com potencial de superar em custos e processabilidade os materiais inorgânicos (à base de Silício, principalmente) muito utilizados em dispositivos semicondutores essenciais para a indústria e a vida como temos hoje, como transistores, displays eletrônicos e dispositivos fotovoltaicos.

A gama de materiais com potencial aplicabilidade dentro da Eletrônica Orgânica é praticamente ilimitada e encontrar o viés mais promissor, no qual os materiais com maior eficiência, processabilidade, estabilidade, aliadas a um baixo custo se encontram configura-se como o maior desafio. Neste trabalho, foram desenvolvidos polímeros cujas estruturas conjugadas foram planejadas de forma a alcançarem-se propriedades de interesse para materiais semicondutores, de aplicabilidade a ser investigada.

O texto é composto por uma parte introdutória (Seção 1) seguida dos conceitos básicos para compreensão do trabalho desenvolvido (Seção 2) e objetivos traçados (Seção 3). A metodologia seguida foi descrita na Seção 4 e os resultados foram expostos e discutidos na Seção 5. As Conclusões, bem como o fechamento do trabalho encontram-se na Seção 6, seguida das Referências

Bibliográficas (Seção 7). Na Seção 8, Anexo, foram descritos procedimentos não realizados durante este trabalho, que foram essenciais para sua completude. No Apêndice A (Seção 9), descrevem-se os estudos exploratórios feitos em torno da síntese de precursores, que não entraram no escopo. Finalmente, no Apêndice B (Seção 10), há uma coletânea de todos os espectros e demais análises realizadas durante as caracterizações dos materiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Eletroluminescência: dos Polímeros Condutores à Orgânica Eletrônica

Em contraste com a fotoluminescência (PL, “*PhotoLuminescence*”) (Figura 1a) - que consiste na absorção e emissão de luz ou radiação eletromagnética por substâncias por meio de transições eletrônicas, a eletroluminescência (EL, “*ElectroLuminescence*”) é a geração não-térmica de luz resultante da aplicação de um campo elétrico a uma amostra [5][6] (Figura 1b).

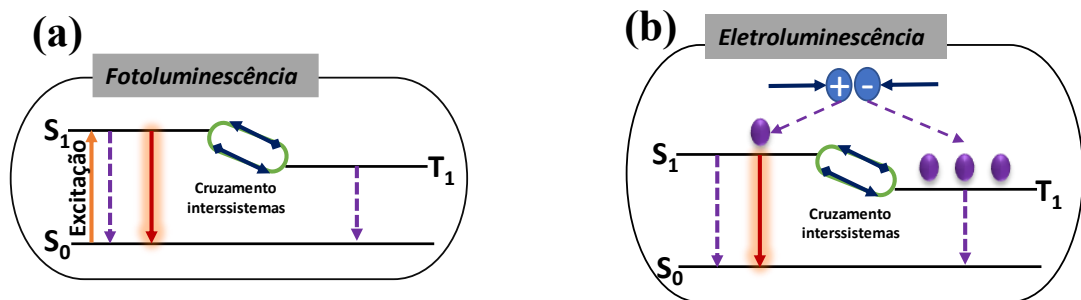


Figura 1: Diagramas dos fenômenos de (a) fotoluminescência (PL) e (b) eletroluminescência (EL) (setas cheias: processo radiativo, setas tracejadas: processo não radiativo). Fonte: própria autora.

A formação de estados excitados pode ocorrer por excitação óptica (Figura 1a) ou elétrica (Figura 1b). As excitações ópticas dos semicondutores orgânicos geram inicialmente somente estados singleto de excitação (S_1). A formação de estados tripleto (T_1) ocorre como resultado do cruzamento intersistema do estado excitado singleto. O mecanismo básico mais aceito para explicar-se a excitação elétrica propõe que uma voltagem externa é aplicada entre dois eletrodos levando à injeção de elétrons a partir do cátodo e a formação dos buracos no ânodo. Nos materiais eletroluminescentes, o elétron e o buraco difundem-se através da película semicondutora até que sejam atraídos e se recombinem em um cromóforo para formar estados excitados singleto S_1 ou tripleto T_1 [7][8]. A emissão de luz ocorre nos compostos orgânicos pelo rápido decaimento dos estados excitados singleto, cuja cor está relacionada à diferença de energia, entre os estados excitado e fundamental de cada composto. Deve-se destacar que parte da energia normalmente é perdida pelo decaimento não radiativo dos estados excitados tripleto [8]–[10].

Os estudos de fotoluminescência e de eletroluminescência apresentam grande aplicabilidade desde a primeira descrição do diodo orgânico emissor de luz (OLED) [11], em 1987, e da descoberta da eletroluminescência de um polímero conjugado emissor [12], em 1990. O prêmio Nobel de Química 2000, foi agraciado em conjunto a Alan J. Heeger [13], Alan G. MacDiarmid [14] e Hideki Shirakawa [15] por trabalhos em polímeros condutores, compostos que apresentam propriedades elétricas, magnéticas e ópticas típicas de metais, com a leveza e maleabilidade típicas dos polímeros [16]–[18].

Os estudos em torno da química e aplicabilidade de materiais semicondutores orgânicos delinearam a formação de um novo campo interdisciplinar conhecido como “*Eletrônica Orgânica*” (“*Organic Electronics*”) [19]. Os semicondutores orgânicos constituem uma classe de materiais não-metálicos à base de carbono classificados em dois grupos baseados em seu peso molecular: as moléculas pequenas e os polímeros π -conjugados [8]. Os polímeros π -conjugados [9][10][18][20] são materiais estruturalmente diversos e através da síntese química propriedades como condutividade e características optoeletrônicas intrínsecas a esses sistemas podem ser manipuladas. As propriedades físicas tais como foto-absorção, emissão, nível de energia e solubilidade dos materiais podem também ser ajustadas por meio de modificações estruturais arquitetadas a nível molecular, utilizando-se a Síntese Orgânica com discernimento e precisão [21]. Quanto à estrutura dos polímeros conjugados, destacam-se entre os materiais mais comumente investigados, os politiofenos, os polipirróis, as polianilinas e os polifenilenos [7] (Figura 2).

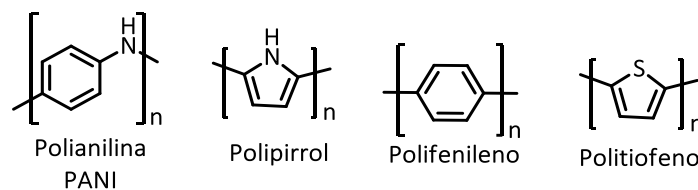


Figura 2: Estruturas químicas de alguns polímeros conjugados.

Notadamente, os semicondutores orgânicos apresentam características consideravelmente diferenciadas em relação aos semicondutores inorgânicos, como por exemplo: sabe-se que no estado sólido, os semicondutores inorgânicos são frequentemente inflexíveis, quebradiços e apresentam altos pontos de fusão [10]. Por outro lado, os semicondutores orgânicos geralmente estão na forma de estruturas amorfas com suas moléculas interagindo fracamente, em comparação com os semicondutores inorgânicos, por forças de π “stacking”, van der Waals e dipolo-dipolo, o

que torna o material bem mais modelável [22]–[24] (Figura 3). Substituintes alifáticos nas cadeias laterais podem alterar a solubilidade e o processamento do material [25][26] bem como podem levar à formação de superestruturas específicas com um forte efeito sobre a microestrutura e a organização dos polímeros, dentro de um intervalo de algumas dezenas de nanômetros a poucos micrômetros [27], [28]. A Eletrônica Orgânica tem mostrado esforço considerável no desenvolvimento de aplicações modernas, tais como dispositivos eletrocromicos, transistores orgânicos de efeito de campo (OFET's, "*Field Effect Transistor*"), dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV's, "*Organic Photovoltaic Devices*") e os diodos orgânicos emissores de luz (OLED's, "*Organic Light Emitting Diodes*").



Figura 3: Displays eletrônicos comerciais desenvolvidos a partir de semicondutores orgânicos [29][30].

Os OLED's tem características ideais para aplicações tanto na função de agentes de iluminação, quanto como telas brilhantes com diversas aplicações ("*displays*"), tais como: alto contraste, cores vibrantes e com alta resolução, boa luminosidade, ângulo de visão e tempo de resposta maior e com menor consumo de energia (a eficiência pode ser quase quatro vezes maior se os materiais forem fluorescentes) [31]. Os OLED's mostram-se superiores em desempenho e propriedades aos displays previamente desenvolvidos, além de serem vendidos sob o selo de sustentabilidade [32]. Essa tecnologia tem sido considerada um sucesso mercadológico, tendo-se em vista que o mercado global de "*displays*" ampliou-se de US\$ 112 milhões em 2003, com a venda correspondente de 17,3 milhões de OLEDs, para US\$ 21 bilhões em 2017. A expectativa atual é de que o mercado de OLED's seja avaliado em US\$ 61,08 bilhões até 2025 [33]. A guinada nesse mercado observada nos últimos anos e esperada para a próxima década pode ser atribuída à contribuição do setor automobilístico, que investe na tecnologia não só por interesse em "*displays*" eletrônicos, mas também em agentes de iluminação nos veículos. Somado a isso há um crescente interesse em dispositivos de sinalização digitais por parte do setor de varejo, impulsionado pela

alta capacidade dessas telas em atrair e captar a atenção, devido às cores vibrantes, brilho e boa capacidade de transmissão de informações para quem os utiliza [33][34] (Figura 4).



Figura 4: Telas de celulares flexíveis, tela ultrafinas de televisão com uso de materiais luminescentes extremamente finos e flexíveis [35]–[37].

Além dos polímeros comuns apresentados na Figura 2, a partir da modificação química estrutural de um polímero π conjugado várias cores de emissão podem ser obtidas, por exemplo, poli(floureno) [12], poli(vinileno) [31] (Figura 5) e poli(3-octiltiofeno) [15] exibem emissões azuis, verdes e vermelhas, respectivamente (Figura 5). Destaca-se também o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) como exemplo mais proeminente de regularidade na formação de filmes finos [38].

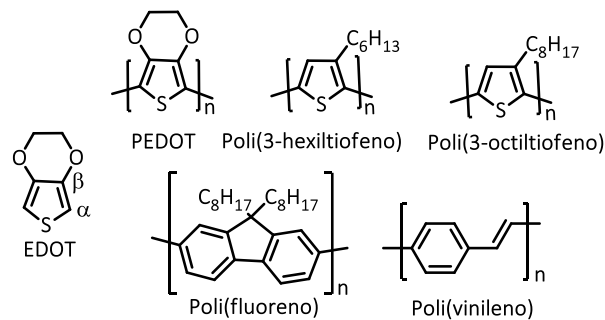


Figura 5: Estruturas químicas dos principais polímeros π conjugados utilizados em Eletrônica Orgânica.

É também importante destacar que os polímeros condutores surgiram nos últimos anos como uma classe promissora de materiais para a captação de energia termoelétrica, com várias formulações de poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (**PEDOT**), que está atualmente entre os polímeros conjugados com melhor desempenho [39]–[41]. O **PEDOT** é um dos materiais mais estudados, apresentando propriedades fotoeletroquímicas e uma capacidade eletrocromática singular. Eletrocromismo, deve-se definir como a modificação de propriedades ópticas que ocorrem em um material mediante um estímulo elétrico. A associação do monômero de **EDOT** na formação de copolímeros oferece uma grande possibilidade de variação estrutural e de propriedades

eletroquímica e eletrocromática, bem como uma larga variabilidade de cores. Estes novos polímeros são usualmente aplicados como injetores de carga em dispositivos OLED, além de também atuarem como elemento de conversão termoelétrica. Esse amplo conjunto de materiais contempla os polímeros mais potencialmente aplicáveis [41]–[43].

No que se refere à estrutura, o **EDOT** apresenta um anel tiofênico ligado a um ciclo 1,2-dimetilenodióxio, cujos átomos de oxigênio desempenham um importante papel na estabilização do monômero durante processos de oxidação, em razão da possibilidade de atuar como doador de densidade eletrônica. Sabe-se, portanto, que o **EDOT** possui um baixo potencial de oxidação, o que permite que este material seja empregado como iniciador em processos de polimerização. Ainda, a posição na qual o anel de seis membros está alocado, ou seja, nas posições 3- e 4-, previne a formação de produtos de polimerização “*alfa-beta*”, ao mesmo tempo que confere às posições 2 e 5 uma reatividade elevada para a polimerização. Por fim, os monômeros de **EDOT** apresentam também boa condutividade e transparência óptica na região do visível, características desse composto que lhe conferem a possibilidade de ser utilizado amplamente como “*building block*” (bloco de construção molecular em síntese orgânica) na elaboração de sistemas π conjugados para dispositivos emissores de luz, cromóforos para dispositivos de óptica não-linear, semicondutores orgânicos e biosensores na área de engenharia biomédica [44][45].

Trabalhos envolvendo poli(flúoreno) (PF) e seus derivados, como os desenvolvidos por Bo e colaboradores [46] podem ser destacados, nos quais o homopolímero do composto espirobiflúoreno 2 (Figura 6) foi obtido, com grupos alcóxi de cadeias longas caracterizados por boa solubilidade em tetraidrofurano (THF) e boa estabilidade térmica (T_g (temperatura de transição vítrea) $\sim 121^\circ\text{C}$). Estruturas análogas foram desenvolvidas com inserção de pontes poli(p-fenileno) (LPPP7) [47]. De forma semelhante, espiroflúorenos também inspiraram a inserção de grupos de seis membros na posição 9 do flúoreno, como o polímero (PEHSAF) obtido por Kim et al. cuja T_g é superior à 367°C , devido à estrutura rígida da espiral antraceno-flúoreno. Em 2005, Shu *et al.* [48] apresentou poliflúorenos do tipo xanteno 9- substituídos (PSFX) tendo como monômeros espiro(flúoreno-xanteno). A longa cadeia alcóxi levou a T_g do polímero a um valor mais baixo se comparado a PEHSAF, apesar de mais alto que a T_g de poli(9,9-dialquilflúoreno).

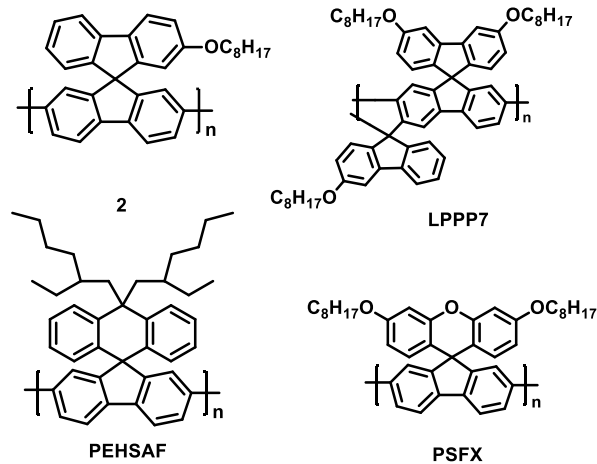


Figura 6: Estruturas moleculares dos polímeros baseados em espirobifluorenos [49].

Copolímeros de alta performance análogos a polifluorenos (PF) (Figura 7) foram desenvolvidos por Dow [49][50] para obtenção de emissões nas regiões do azul, verde e vermelho, cujas estruturas constam na Figura 7. Nesse trabalho, uma série de copolímeros com pesos moleculares variando entre 220000 e 430000 e T_g de 100°C foram obtidos por reação de acoplamento de Suzuki. As impurezas inorgânicas nesses materiais mantiveram-se abaixo de 50 ppm [50].

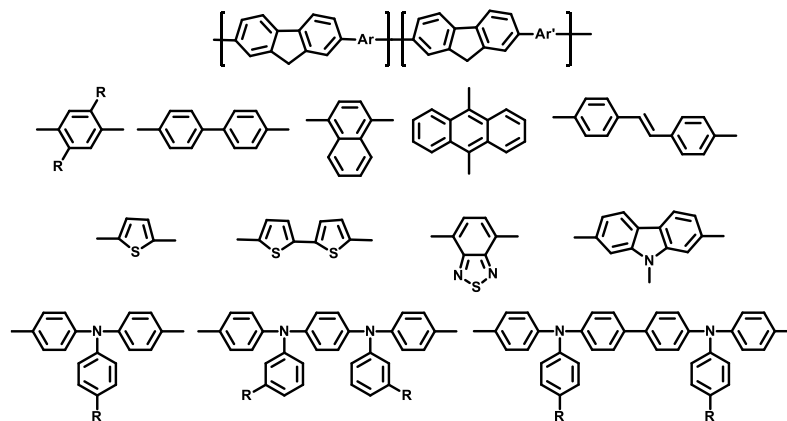


Figura 7: Estruturas moleculares de copolímeros de poli(fluoreno) e diversos aromáticos [49].

2.2 Tiofenos e Polítiofenos como agentes eletroluminescentes

Os oligo- e polítiofenos tem sido amplamente estudados pelo campo da Eletrônica Orgânica há, pelo menos, três décadas [22][51]. Propriedades físicas como estabilidade térmica, e propriedades eletrônicas e ópticas podem ser aprimoradas pelo emprego de derivados de tiofeno, e são constitutivas da elaboração de novos dispositivos eletrocromáticos [52], células solares [53], diodos orgânicos emissores de luz [54] e baterias recarregáveis [55]–[57]. Os materiais em questão tem como principal vantagem a capacidade de alterar suas propriedades ópticas mantendo parte considerável de suas propriedades elétricas, mediante variações estruturais simples na cadeia, comparativamente aos materiais de poli(fenilenovinileno) e poli(fenileno). Um fino balanço deve ser feito na concepção e elaboração de materiais para aplicação, principalmente em dispositivos eletrocromáticos e OLED's.

Em artigo de revisão publicado por Beaujuge *et al.* [21] e em trabalhos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisas [58][59], observaram-se diferentes possibilidades de substituição de polítiofenos, aplicando-se desde tiofeno não substituído a polítiofenos com cadeias laterais nas posições 3- e 4-, de diferentes estruturas, de cadeias alifáticas a grupos aceptores de densidade eletrônica, fatores capazes de promover mudanças na capacidade de absorção e emissão dos polímeros. O autor cita outros resultados obtidos pela combinação de polímeros conjugados que nos seus estados neutro e oxidado possuem como característica a emissão de radiação eletromagnética nas regiões do vermelho, verde e azul. A combinação de cores primárias foi capaz de gerar uma grande variedade de cores, como ilustra a Figura 8. Os resultados apresentados por Beaujuge evidenciam a importância do planejamento estrutural e sintético na Eletrônica Orgânica [21].

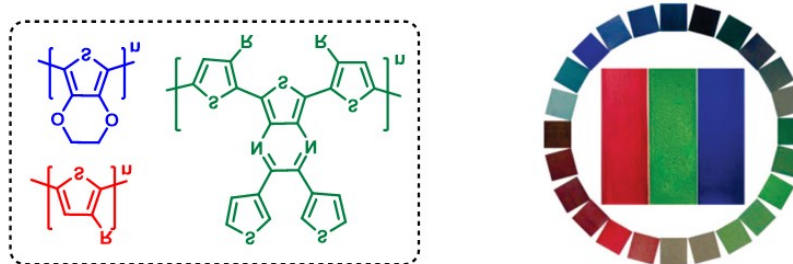


Figura 8: Polímeros com propriedades eletrocromáticas e cores obtidas. Imagem obtida de Beaujuge [21].

Politiofenos específicos oxigenados, semelhantes aos representados na Figura 9 apresentaram emissão em tons de vermelho e laranja - além do verde, do turquesa, do azul, do magenta e do negro. Os polímeros sintetizados apresentaram toda a gama de cores mais comuns, como uma paleta de cores formada não de aquarelas, mas de polímeros condutores [60].

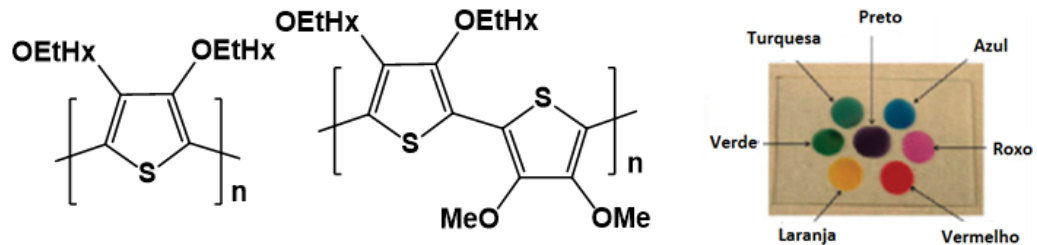


Figura 9: Politiofenos específicos oxigenados que emitem cores vermelha e laranja. Imagem adaptada de Beaujuge [21].

Para um futuro próximo, a promessa de eletrônica flexível tem causado particular interesse, desde que é uma meta realista e possível, graças à natureza flexível e plástica dos materiais orgânicos usados como ativos [21].

2.3 Sistemas híbridos conjugados Doador-Aceptor (D-A)

Na concepção de novos semicondutores orgânicos é de essencial importância que se observem alguns critérios no planejamento sintético, para que sejam elaborados materiais fotoeletrônicos com propriedades e desempenho cada vez mais interessantes. Como mencionado, um fator importante para avaliação de aplicabilidade de um material perante os semicondutores já descritos é a ampliação da conjugação, atrelada ao aumento da planaridade, características observadas em nível molecular que proporcionam melhoria em propriedades como maior fluorescência e eficiência.

Nesse contexto, surge a possibilidade de desenvolvimento de híbridos moleculares. O uso de híbridos moleculares ou mistos envolve a associação entre sub-unidades ou grupamentos com densidades eletrônicas diferentes, que estabelece em escala intramolecular uma transferência interna de cargas, ou ICT, (do inglês “*Intramolecular Charge Transfer*”). Os sistemas Doador-

Acceptor (**D-A**), possuem uma subunidade doadora (**D**), com maior densidade eletrônica, ou “*electron-rich*”, cuja interação ocorre por meio do orbital **HOMO** (“*Highest Occupied Molecular Orbital*”, do inglês Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia); associada a outra subunidade aceptora (**A**), com menor densidade eletrônica, ou “*electron-poor*”, que interage por meio do orbital **LUMO** (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”, do inglês Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia). Necessariamente essas subunidades devem estar ligadas diretamente entre si ou por meio de uma ponte conjugada π [61][62] formando um sistema **D-p-A**. Deve-se destacar que a avaliação quanto à capacidade doadora ou aceptora de uma molécula depende de qual outra estrutura está ligada a ela. Ou seja, em diferentes sistemas uma subunidade pode ser caracterizada como doadora ou aceptora [63]. O sistema **D-A** ou **D-p-A** pode ser aplicado também a polímeros conjugados, nos quais a dinâmica Doador-Aceptor poderia gerar uma sinergia efetiva, levando à obtenção de propriedades eletrônicas de condutividade e separação de cargas aprimoradas. A alta conjugação alcançada em sistemas **D-A** possibilita a formação concreta de uma estrutura de bandas, que permitiria fenômenos de transferência de cargas análogos a materiais semicondutores inorgânicos. As estruturas de bandas seriam formadas pela interação eletrônica entre o orbital **HOMO** (rico em elétrons) de uma espécie doadora assemelhando-se à banda de valência (VB, “*valence band*”) e o **LUMO** (deficiente em elétrons) de uma espécie aceptora similar à banda de condução (CB, “*conduction band*”) (Figura 10). A nível molecular, isso se traduz por meio de planaridade e conjugação ininterrupta entre as subunidades.

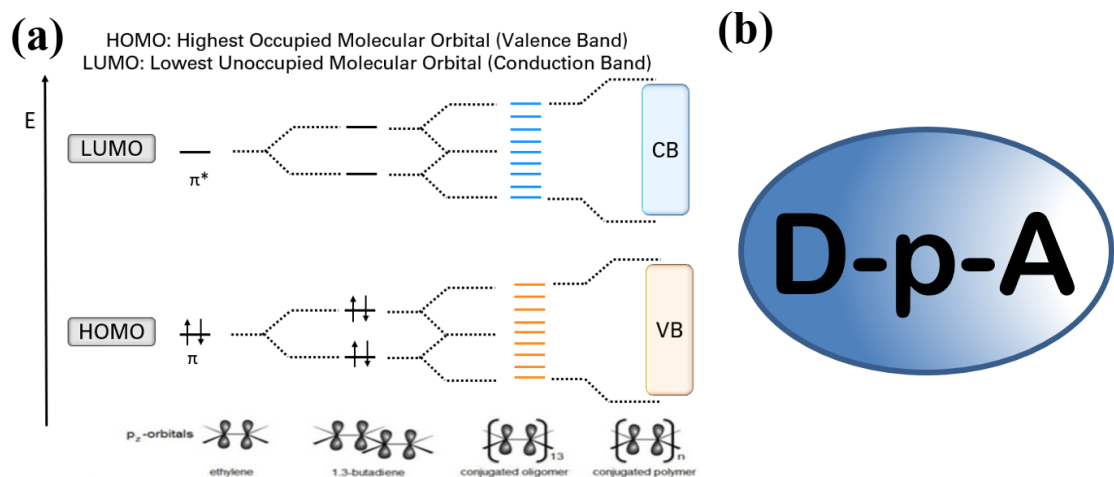


Figura 10: (a) Diagrama de energia HOMO/LUMO. Fonte: própria autora. (b) Representação esquemática de densidades eletrônicas em sistema D-p-A. Fonte: própria autora.

Em artigo de revisão de 2013, Liang “*et al.*” [62] descreve a utilização de aril-aminas conjugadas como possíveis grupamentos doadores em sistemas **D-A** ou **D-p-A**. Essas estruturas podem apresentar aminas terciárias ligadas a anéis aromáticos, substituídos ou não e, quando associadas ao aceptor adequado por meio de um grupo conector, ou seja, que mantenha a conjugação, forma-se um corante sensibilizador, ou “*sensitizer dye*”. Esse sistema poderia ser concebido como um “*push-pull*”, onde a transferência interna de cargas seria efetivada também pela presença de sistema doador-aceptor de elétrons. A Figura 11 apresenta a diversidade estrutural descrita. Os autores sugerem inclusive a associação entre os grupos presentes, como forma de aumentar a conjugação pela extensão do sistema π , reduzindo-se a energia dos fótons emitidos pela molécula, o que acarretaria na redução do comprimento de onda de emissão, fenômeno conhecido como efeito batocrômico.

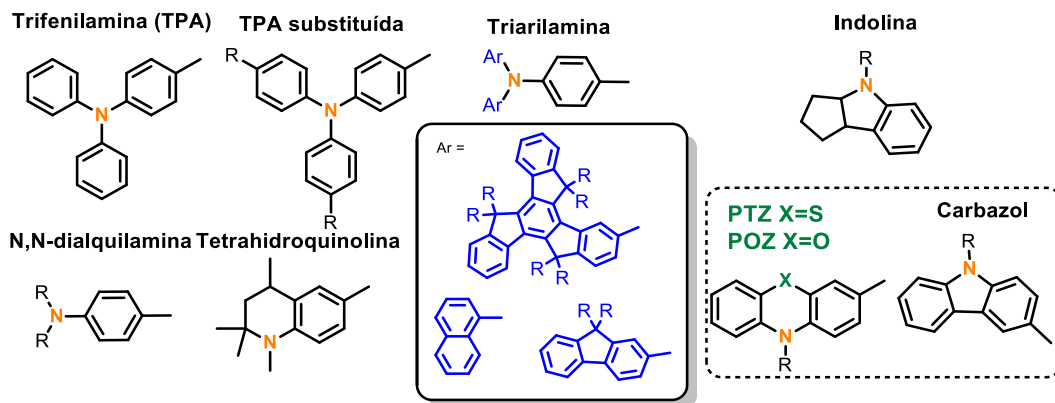


Figura 11: Arilaminas utilizadas como doadores em sistemas Doador-Aceptor típicos.

O princípio básico de funcionamento de um dispositivo orgânico eletrônico consiste na injeção de carga por parte de um dos eletrodos na camada ativa, gerando o surgimento “*in situ*” de transportadores de carga, ou seja, separação entre elétrons e buracos, levando à formação de um par elétron-buraco. Em seguida, ocorre o transporte do par formado à interface doador/aceptor, o que no caso dos sistemas **D-p-A** ocorre no interior da própria camada ativa, ou seja, a junção ou interface é localizada massivamente dentro do próprio material, na disposição conhecida como “*bulk heterojunction*”; seguida então de emissão de luz, para OLED’s. Pode-se observar, portanto, que a mobilidade interna dos detentores de cargas é de grande importância para que os dispositivos se mantenham eficientes. Contudo, essa mobilidade ainda depende de alguns fatores como temperatura, morfologia e efeitos de superfície, como falhas internas.

Liang [62], em 2013, citou algumas limitações à eficiência de células solares sensibilizadas por corantes. Dentre elas, a tendência à agregação entre as moléculas de corantes, que dificultaria a dispersão dos compostos. Nesse contexto, pode-se destacar derivados fenilênicos das arilaminas, como na Figura 12, na qual a estrutura da fenotiazina (PTZ) é destacada. Esses compostos heterocíclicos tem ganhado cada vez mais destaque na literatura devido aos resultados satisfatórios com relação às propriedades ópticas e elétricas desses materiais.

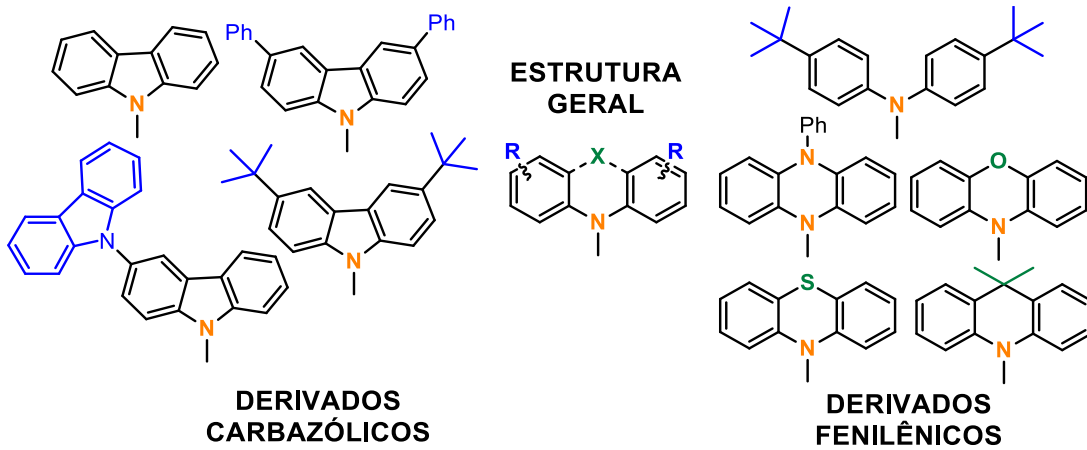


Figura 12: Estruturas químicas das principais sub-unidades elétron-doadoras.

Os grupamentos aceptores de densidade eletrônica comumente utilizados apresentam especificidades estruturais, como conjugação e rigidez, capazes de proporcionar a passagem de elétrons pelo sistema π . No entanto, em geral não apresentam grupos funcionais doadores de densidade eletrônica em sua estrutura, e apresentam menor densidade eletrônica. Como dito anteriormente, um grupo pode ser doador ou aceptor de densidade eletrônica a depender do outro grupamento ligado a ele. Podem conter em sua estrutura grupos cromóforos, ou seja, grupos capazes de absorver radiação na região do Ultravioleta e Visível. Alguns exemplos são naftaleno, fenantreno e derivados de benzotiadiazol (BT) e de dicetopirrol (DPP), moléculas que quando associadas a um grupo doador estabelecem uma transferência interna localizada de densidade eletrônica. As estruturas dos principais substratos utilizados como aceptores de densidade eletrônica constam na Figura 13.

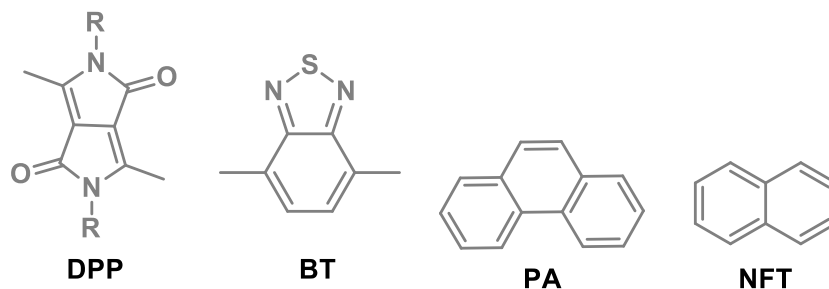


Figura 13: Estruturas de Aceptores (A) comuns na literatura.

A alternância entre doadores (**D**) e aceptores (**A**) em copolímeros permite a formação de estruturas “*push-pull*” em polímeros conjugados com variação das propriedades fotoluminescentes. Em trabalho recente da literatura [64] foram reportados copolímeros “*push-pull*” baseados na associação de diversos aceptores diferentes a um esqueleto de P3HT, com uma interação efetiva entre **D** e **A**. Os copolímeros apresentaram propriedades fotoluminescentes substancialmente diferentes que indicaram que, quanto maior a conjugação obtida, mais deslocada para o vermelho estará a emissão, como pode ser observado na Figura 14.

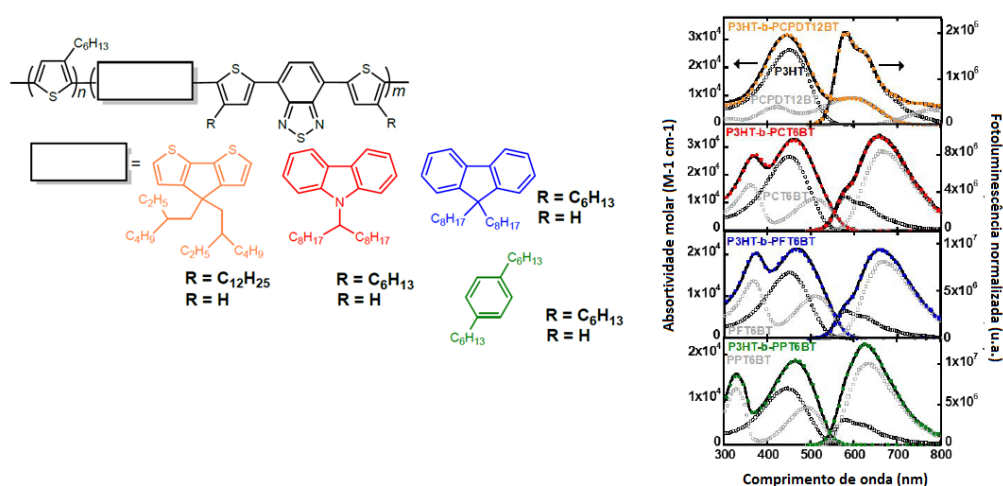


Figura 14: Derivados D-A obtidos a partir de blocos doadores e blocos aceptores e seus respectivos espectros de fotoluminescência legendado pelas colorações de suas estruturas químicas. Adaptado de Aplan [64].

Estruturas como as descritas acima são conhecidas como híbridos moleculares, que promovem a interação a nível molecular de unidades química e eletronicamente diferentes para obter sinergicamente propriedades melhoradas. Em trabalhos anteriores realizados em nosso grupo de pesquisa foram concebidas estruturas conjugadas que tinham em sua concepção a associação

entre grupamentos doadores e aceptores em uma escala macromolecular em polímeros conjugados [9], [65]. A elaboração de carboxamidas conjugadas a partir de naftaleno, fluoreno e dibenzofurano foi seguida da copolimerização eletroquímica com **EDOT**, formando-se uma estrutura híbrida **D_n-(D-A)_m**. Os materiais poliméricos obtidos apresentaram propriedades térmicas, ópticas e eletroquímicas aprimoradas se comparadas às propriedades do **PEDOT**. A característica inerente a estes materiais poliméricos que despertou interesse pela relação com a presente pesquisa foram as emissões moleculares que, anteriormente para o **PEDOT**, permaneciam na região do vermelho em 648 nm e foram deslocadas para o infravermelho próximo, com fortes emissões entre 680 e 700 nm, inclusive no estado sólido. Na Figura 15, estão apresentadas as estruturas moleculares propostas para os copolímeros obtidos no trabalho reportado na tese descrita e no artigo correspondente publicado, bem como seus espectros de absorção e emissão moleculares. Como é possível observar, todas são estruturas coplanares com a conjugação estendida que se provaram eficientes na transferência interna de cargas em um sistema **D-A-D**. Ao longo do documento, as estruturas de grupamentos aceptores de densidade eletrônica foram representadas com coloração cinza, em tom abaixo do preto utilizado para doadores de densidade eletrônica em uma mesma molécula, de forma a representar visualmente a discrepância observada.

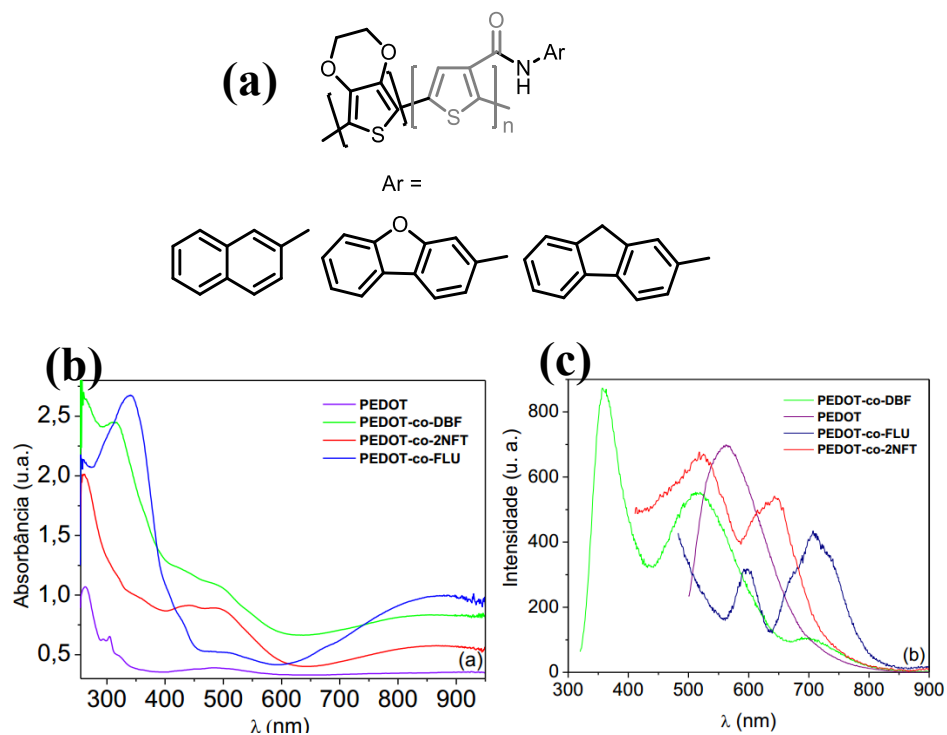


Figura 15: (a) Estruturas propostas para polímeros “push-pull” com estrutura **D-A-D** e seus respectivos (b) espectros de absorção e (c) emissão molecular sobrepostos [9], [65].

Finalmente, a utilização de hidrocarbonetos aromáticos e compostos heteroaromáticos fluorescentes deve ser destacada, tendo-se em vista que foram utilizados métodos de síntese relativamente simples, sendo eles a reação de aminação do derivado aromático e a reação de acilação do derivado tiofênico, para que fossem obtidos os compostos amídicos. O planejamento estrutural deve ser pensado de modo a garantir que as propriedades físico-químicas possam ser suplantadas aos materiais em uso. Por isso, o uso de fluoreno vem sendo realizado há vários anos no desenvolvimento de materiais orgânicos de alta eficiência, devido principalmente a suas propriedades fluorescentes, seja pela polimerização direta [66], pela concepção de copolímeros, ou pela associação desse composto a aceptores de diferentes tipos [66]–[68]. O que mais se destaca nesse tipo de composto aromático é a capacidade de formação de sistemas π conjugados, que podem servir como blocos construtores de alta eficiência. De forma semelhante, outros compostos aromáticos com estruturas semelhantes podem ser pensados para esse tipo de aplicação. Por apresentar propriedades fluorescentes [69][70] a fenotiazina se apresenta como uma possibilidade de estudo, tendo-se em vista que já tem sido pensada na concepção de corantes para células solares (DSSC) [62][71]–[73] como grupamento doador, como proposto para o desenvolvimento do presente trabalho.

2.4 Fenotiazina como Doador em Sistemas Doador-Aceptor (D-A)

A fenotiazina (CAS: 92-84-2), usual e internacionalmente conhecida pela sigla **PTZ**, é um derivado aza-tia-dibenzo-heteroaromático tricíclico composto por três anéis conjugados, um anel 1,4-tiazina central (nitrogênio e enxofre em posição 1,4-) com conexão di-*orto* aos dois anéis benzênicos periféricos laterais - que foi descoberta, em 1883, por A. Bernthsen [69][74][75] (**Figura 16a**). Mas, a fenotiazina foi pela primeira vez denominada, pelo próprio Bernthsen, como tiodifenilamina, pelo fato de sua preparação ter sido feita a partir de difenilamina e enxofre [74]. Posteriormente, em 1920, Victor Meyer deu o nome *dibenzo-para-tiazina* [76], depois com as normatizações mais formais das regras de numeração dos átomos em relação à nomenclatura de heterociclos forneceu-se primeiramente o nome 2,3,5,6-dibenzo-1,4-tiazina [77] e mais tarde, em 1949, estes compostos heterocíclicos foram definitivamente nomeados com a numeração que se usa até hoje (**Figura 16a**), e assim, a fenotiazina é oficialmente denominada como 10H-dibenzo-1,4-tiazina. Na verdade, inicialmente a síntese e a descoberta da fenotiazina por Bernthsen foi

considerada como comprovação da estrutura molecular dos conhecidos e importantes corantes: violeta de Lauth (“*Lauth’s violet*”) (VL, **Figura 16b**), preparado em baixo rendimento pelo tratamento de *para*-fenilenodiamina com sulfeto de hidrogênio e cloreto férrico como descrito por Lauth, em 1876 [78]; e azul de metileno (“*Methylene blue*”) (AM, **Figura 16c**), que foi descoberto por extração da anilina industrial bruta, por Heinrich Caro e que também foi preparado pelo mesmo, usando-se rota similar à de Lauth, mas com melhor rendimento pelo uso de reagentes análogos metil-substituídos, *para*-amino-*N,N*-dimetilanilina (**Figura 16d**). O AM foi realmente o primeiro corante a ser patentado sob a recente lei alemã das patentes, com a recente empresa química BASF (“*Badische Anilin und Soda Fabrik*”, em alemão; “*Baden Aniline and Soda Factory*”, em inglês, ou em português: Fábrica de Anilina e Soda Cáustica de Baden, nome antigo da Alemanha Oriental), fundada pelo ourives e empresário Friedrich Engelhorn para produção de corantes sintéticos para tecidos e que veio a se tornar uma das mais famosas e poderosas empresas no mundo [79] (**Figura 16d**). Cabe destacar que o sistema heterocíclico fenotiazínico não existe em nenhuma estrutura de produto natural [80].

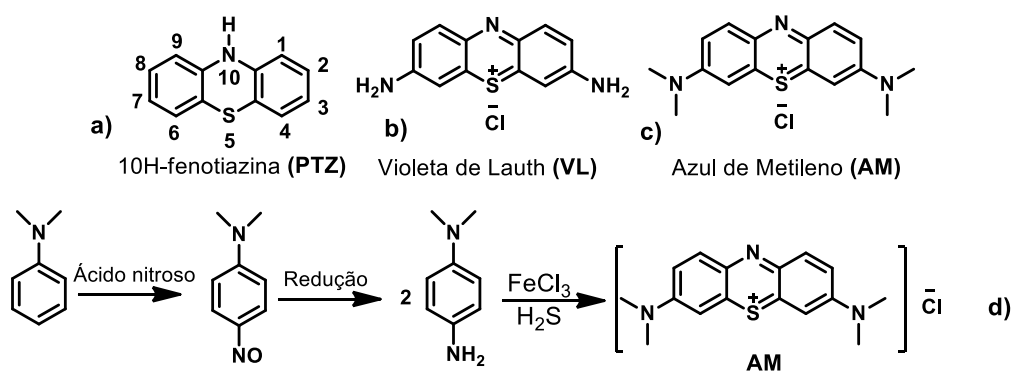


Figura 16: a) Fenotiazina (PTZ); b) Violeta de Lauth (VL); c) Azul de Metileno (VM); d) Rota sintética descrita por H. Caro para preparação de azul de metileno.

A estrutura completa da fenotiazina foi estabelecida usando cristalografia de raios-X que mostrou uma configuração dobrada com o ângulo diédrico entre os dois planos dos anéis benzênicos sendo $158,5^\circ$ e com as distâncias de ligação (em Å) e os ângulos de ligação, mostrados na **Figura 17** e que evidenciam a maior conjugação entre os anéis aromáticos e o par de elétrons do átomo de nitrogênio [81]. Mais recentemente, outros autores comprovaram estes dados cristalográficos com o uso de métodos computacionais e calorimétricos, que mostraram grande concordância [82]. Essa aparente distorção tem sido atribuída à considerável discrepância

existente entre os comprimentos de ligação C-N (1,399 Å) e C-S (1,763 Å), que provocam a configuração distorcida do núcleo tricíclico e influenciam nas propriedades do composto [83].

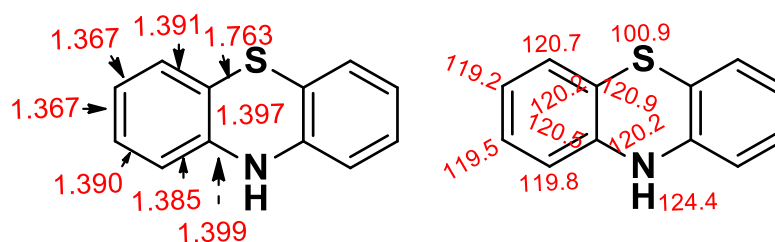


Figura 17: Dados estruturais (distâncias de ligação em Å e ângulos de ligação) obtidos por cristalografia de Raios-X das ligações químicas presentes na 10H-fenotiazina (PTZ).

Embora não seja o enfoque principal deste trabalho, é importante destacar que a estrutura molecular da fenotiazina já tem sido considerada como uma potente unidade farmacofórica e a estrutura-modelo líder para o desenvolvimento de novos agentes farmacológicos [84], pois até 2011, mais de 5000 derivados de fenotiazina tinham sido investigados com as mais variadas propriedades biológicas, tais como: analgésica, anticâncer, antibacteriana, anti-convulsivante, anti-diabética, antiemética, anti-fúngica, anti-helmíntica, anti-inflamatória, anti-histamínica, anti-malarial, anti-purítica, anti-plasmídeo, anti-tuberculose, anti-viral, imunossupressiva, tripanocida, anti-Parkinson e anti-Alzheimer. Esta enorme importância pode ser comprovada nas centenas de artigos científicos específicos e pode ser visualizada em vários artigos de revisão importantes da literatura, com centenas de citações [80][84]–[91].

É sabido que as fenotiazinas são compostos relativamente baratos, de fácil funcionalização, amplamente disponíveis, bem tolerados e não tóxicos [84]. A PTZ apresenta também grande potencial de aplicação devido ao seu baixo potencial de oxidação, sendo muito estudada para aplicação como indicador na determinação de diversos metais. Seu uso foi estudado no campo de química analítica para esse fim, principalmente os derivados 2,10- dissustituídos, que reagem com metais como Cobalto (II), Ferro (III), Bismuto (III), Cromo (III), Titânio(IV), Nióbio (V), Molibdênio (V), Tungstênio (V) e Urânio (VI) formando cátions radicais coloridos e estáveis em meio ácido, sendo que as cores obtidas dependem dos substituintes [92]–[94].

Sabe-se que o átomo de enxofre da PTZ (Figura 18a) é altamente suscetível à oxidação, que pode ocorrer em duas etapas: primeiramente, ocorre a formação de um cátion radical estabilizado

por ressonância, obtendo-se a semi- ou aza-quinona correspondente (**Figura 18b**) que evidencia a conjugação dos anéis aromáticos com o nitrogênio e a oxidação sucessiva leva à formação de um cátion, também estabilizado [95]–[97] (**Figura 18c**). Devido ao maior efeito elétron-doador do átomo de nitrogênio, as posições mais ativas para substituições eletrofilicas aromáticas, dentre elas a nitração, são as posições 3- e 7- [98] da **PTZ**, posição 4- (ou considerada *para*-) em relação ao nitrogênio (**Figura 18a**). Esses processos de conjugação estendida com o átomo de nitrogênio são ainda mais intensos nos casos dos amino-derivados fenotiazínicos tendo-se estes nas formas aza-quinoidicas de alta coloração muito estáveis, como o azul de metileno e violeta de Lauth, já citados. Cabe ressaltar que o efeito elétron-doador, ou mesmo elétron-aceptor de grupos substituintes pode ser quantitativamente avaliado, como o que foi feito por Louis Plack Hammett [99], obtendo-se para cada tipo de grupo ou substituinte, uma constante dita σ (“*sigma*”) que é definida como a constante que mede a influência eletrônica, independentemente da reação investigada e no caso de substituintes elétron-doadores como os átomos de nitrogênio e de enxofre, sabe-se que o átomo de nitrogênio tem um efeito ativador maior e assim o seu efeito dirigente prevalece, tornando a posição 4- (ou *para*-) em relação a ele mais reativa. É importante destacar que o heterocíclico aza-oxigenado correspondente, a fenoxazina, também apresenta similaridades estruturais e de reatividade, comprovando realmente a grande influência do efeito eletrônico do átomo de nitrogênio sobre a conjugação eletrônica dos sistemas heterocíclicos [100]. Efeitos eletrônicos similares são também observados para o análogo 1,4-diaza-substituído, ou 5,10-dihidro-dibenzofenazina, que também gera espécies muito coloridas como o azul de Würster (“Würster’s Blue”, N,N,N',N'-tetramethyl-1,4-benzenediamine), já descrito em 1893 por C. Würster [98][101].

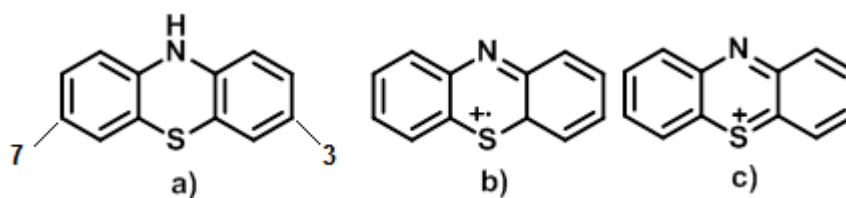


Figura 18: a) Estrutura molecular da fenotiazina (**PTZ**), b) Estrutura do cátion radical c) Estrutura do cátion.

Deve-se destacar que o átomo de nitrogênio da **PTZ** é facilmente funcionalizado para obtenção de compostos N-substituídos com maior solubilidade e estabilidade. Além disso, fenotiazina é reativa em reações de substituição eletrofilica aromática, levando à obtenção de derivados acilados, alquilados, halogenados, com destaque para as posições 3- e 7-. Reações de

nitração usando meios oxidantes fortes foram também reportados, no entanto, sem confirmação da estrutura real dos derivados obtidos, pois o átomo de enxofre é levado à oxidação em meios ácidos, podendo haver inclusive a formação de derivados S-óxido e S,S-óxido, dependendo do meio oxidante utilizado. Com a facilidade de formação do cátion radical, há uma diversidade grande de possibilidades de subprodutos formados, principalmente quando a fenotiazina não-substituída é submetida a meios fortemente ácidos, como ácido nítrico/ácido sulfúrico ou até ácido nítrico/ácido acético, métodos comuns para reação de nitração [102].

Apesar de ter se mantido inexplorada por alguns anos após ter sido isolada e caracterizada por Bernthsen [74], a fenotiazina serviu por algumas décadas à área de desenvolvimento de fármacos para medicamentos para diversas doenças. Posteriormente, devido aos atributos observados para a molécula com relação à estrutura e suas características únicas, o esqueleto fenotiazínico pode ser explorado na literatura de outras formas. Sua estrutura rica em elétrons π , altos coeficientes de absorvidade molar, intensa luminescência, baixo potencial de oxidação, boas estabilidades térmica e eletroquímica surgiram como atributos interessantes para sua utilização como subunidade base em novos compostos orgânicos optoeletrônicos [70]. Modificações estruturais diversas foram sendo procuradas, principalmente após Grätzel apontar sua potencial aplicação em materiais eletrocromáticos, em 2001 [103]. Grätzel anteriormente havia desenvolvido as primeiras células solares sensibilizadas por corantes com compostos à base de complexos fluorescentes de Rutênio [104], e posteriormente, o potencial elétron doador de derivados de fenotiazina já utilizados como corantes despertou o interesse da comunidade científica. De forma semelhante a outros compostos heteroaromáticos, a fenotiazina possui vários sítios de funcionalização e com uma boa regularidade suas propriedades ópticas e eletrônicas podem ser aprimoradas. Emissores no Infravermelho (IR, “*Infrared*”) [105], [106], dispositivos de óptica não-linear [107], OLED’s [108][109] e outros dispositivos optoeletrônicos [83] podem ser destacados da literatura com estruturas semelhantes à da fenotiazina.

Em artigo de revisão escrito por Huang *et al*, corantes baseados em fenotiazina são evidenciados como possíveis substitutos dos corantes de Rutênio utilizados em DSSC’s, devido principalmente à variabilidade estrutural observada em diversos trabalhos da literatura, bem como às eficiências de conversão (PCE’s) que também tem sido reportadas [71]. A fenotiazina tem frequentemente sido associada quimicamente a grupos aceptores do tipo cianoacrílico, cuja estrutura consta na **Figura 19**, formando sistemas do tipo **D- π (p)-A**, ou **D’-D- π -A**, mediante a

inserção de outros doadores e estendendo-se a conjugação [76][77][73]. As eficiências que tem sido reportadas variam entre 3 e 10%, e inspiram a busca por variabilidades estruturais cada vez mais diferenciadas para obtenção de moléculas altamente eficientes no transporte de elétrons e absorção de radiação solar.

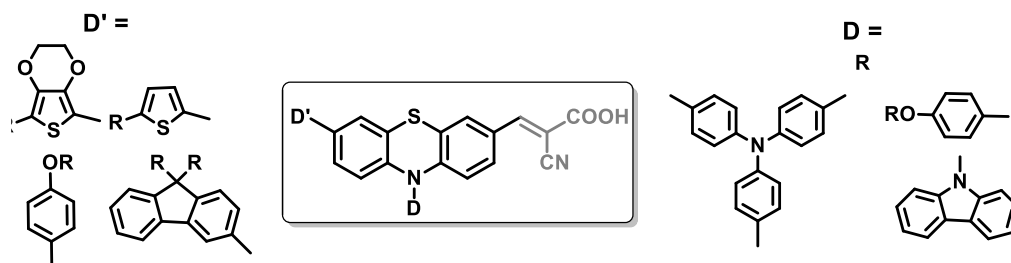


Figura 19: Corantes fenotiazínicos frequentemente usados em DSSC's.

Em um trabalho de Liang *et al.*, são apontados indicadores de aumento na eficiência de DSSC's pela inserção de conectores heteroaromáticos que caracterizam-se como bons doadores, como furano, **EDOT** e tiofeno [111]. Inclusive, os autores observam que um dos fatores mais relevantes para o aumento da eficiência dos corantes está na diminuição da agregação dos núcleos fenotiazínicos, que se relaciona diretamente ao ângulo de torção no anel mais interno à molécula de fenotiazina. Quanto maior o ângulo, menor a capacidade de empacotamento e agregação das moléculas, o que por consequência aumentaria a eficiência da célula. De fato, a associação de fenotiazina a grupamentos de tiofeno com objetivo de serem obtidas estruturas conjugadas **D- π -A** não é inédita na literatura [79][80][114]. A concepção de polímeros conjugados de tiofeno destaca-se na área de dispositivos optoeletrônicos, devido à sua facilidade de funcionalização e consequente modificação de propriedades. Com a inserção de diferentes grupamentos, dentre eles compostos aromáticos e heteroaromáticos, pode-se manter a coplanaridade e dar ao monômero de tiofeno um caráter “*push-pull*” com várias possibilidades de aplicação [72].

Em trabalho recente, publicado em 2020 [115], foram propostos compostos doador-aceptor contendo fenoxazina e fenotiazina como doadores, sendo que dois tipos de conectores aromáticos foram testados, fenil e tiofeno, a um acceptor comum, um anel furânico substituído com grupos ciano, como pode ser observado na **Figura 20**. Os compostos citados apresentaram potencial aplicabilidade como dispositivos de óptica não-linear, principalmente devido à boa estabilidade térmica e luminescência na região do vermelho. Os autores observaram, no entanto, que quando a junção entre doador e acceptor ocorria pela N-substituição do anel a hiperpolarizabilidade

intramolecular era menor, devido ao ângulo próximo a 90° que pode ser observado pela introdução do conector nessa posição, reduzindo conseqüentemente a conjugação o que tornava a transferência interna de cargas menor. O trabalho citado destaca a importância da direção da conjugação dentro do sistema π conjugado. No mesmo trabalho, a utilização de fenotiazina e fenoxazina é alvo de comparação, pois apesar dos dois compostos apresentarem forte caráter doador de densidade eletrônica, o ângulo diédrico existente nos dois heteroaromáticos é maior na fenotiazina, o que pode elevar sua aplicabilidade pela capacidade de dispersar agregados decorrentes de interações “ π -stacking”.

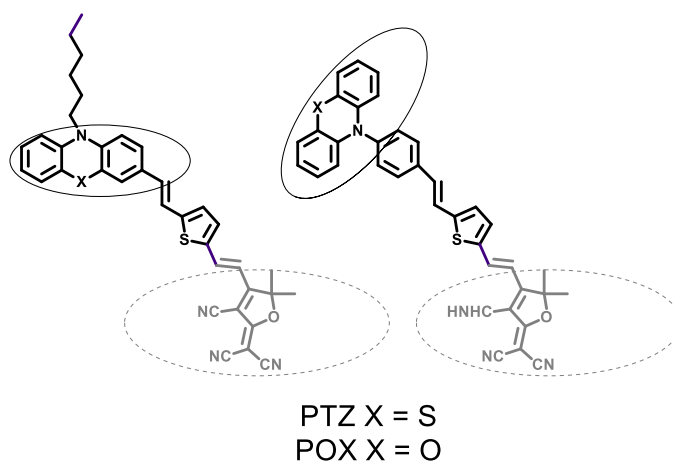


Figura 20: Cromóforos à base de fenotiazina e fenoxazina testados para aplicação em dispositivos de óptica não-linear.

A diferença estrutural entre fenotiazina e fenoxazina (Figura 21) foi melhor explorada por Freitas “*et al.*”, por estudos calorimétricos e teóricos [82]. Confirma-se nesse trabalho a diferença angular entre o anel contendo os heteroátomos e os anéis não substituídos, que é atribuída principalmente à presença de um átomo mais volumoso, o enxofre, se comparado ao oxigênio, e que provoca uma distorção nos comprimentos de ligação, presente na fenoxazina. Deve-se destacar também que a fenotiazina apresenta uma diferença energética entre seus orbitais de fronteira (“*bandgap*”) bem menor se comparada à fenoxazina, sendo os valores 7,14 eV para fenotiazina e 7,41 eV para fenoxazina. O valor absoluto não é indicativo necessariamente de reatividade, porém indica que a capacidade da fenotiazina de interagir por meio de seu orbital **HOMO** como unidade doadora pode ser maior se comparada à fenoxazina. Além disso, a polarizabilidade da fenotiazina, medida pelo momento de dipolo das moléculas, é quantitativamente maior que a da fenoxazina, o que aumenta sua reatividade. De fato, em muitos trabalhos as duas unidades moleculares são

confrontadas e comparadas, pois apesar de serem quimicamente semelhantes, podem apresentar diferentes propriedades.

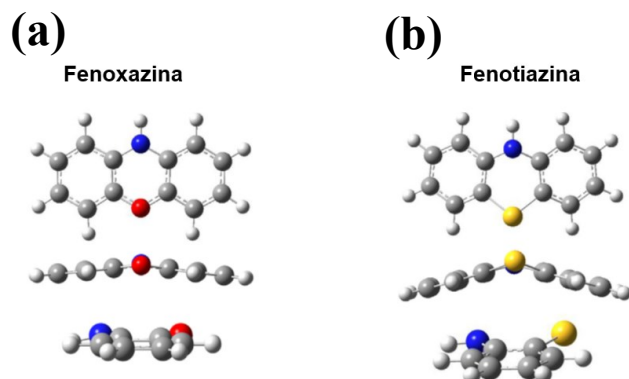


Figura 21: Estruturas moleculares de (a) fenoxazina e (b) fenotiazina, nas quais os átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre são representados, respectivamente, pelas esferas de cor cinza, branca, azul, vermelha e amarela.

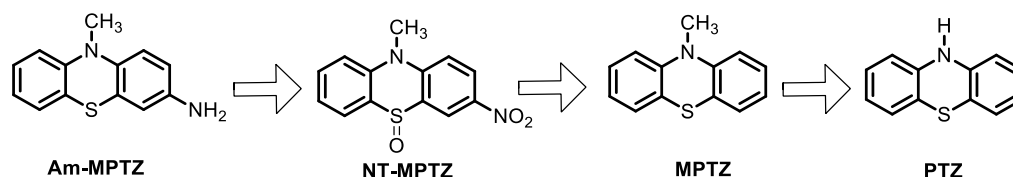
3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Síntese, isolamento, caracterização estrutural e estudo das propriedades fotoquímicas e eletroquímicas de híbrido molecular funcionalizado inédito, do tipo doador-aceptor, **D-A** ($\text{Ar}_1\text{-C=O-NAr}_2$) com transferência interna de cargas eficiente e possível aplicação como corantes em DSSC's ou na formação de polímeros conjugados (**D-A-D**).

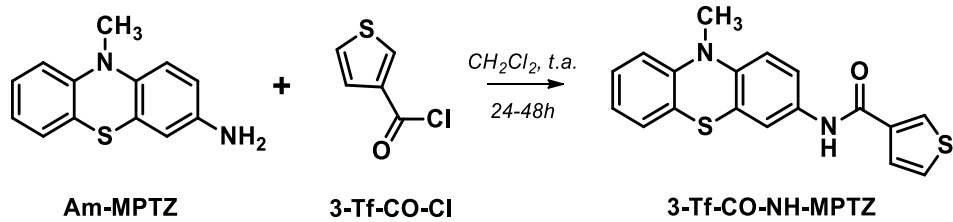
3.2 Objetivos específicos e Metodologias

- A) Avaliação experimental e teórica com revisão extensa da bibliografia para replicação de métodos utilizados para elaboração de derivados nitrados e aminados de fenotiazina. Avaliação do efeito do substituinte na posição 10 quanto à reatividade. Síntese e elaboração de derivados alquilados, nitrados e reduzidos da fenotiazina e caracterização físico-química e espectrométrica (ponto de fusão, IR, UV-Vis, fluorescência, RMN de ^1H e ^{13}C) dos compostos obtidos. A rota retrosintética escolhida para obter o composto 3-amino-10-metilfenotiazina (**Am-MPTZ**) consta no Esquema 1.



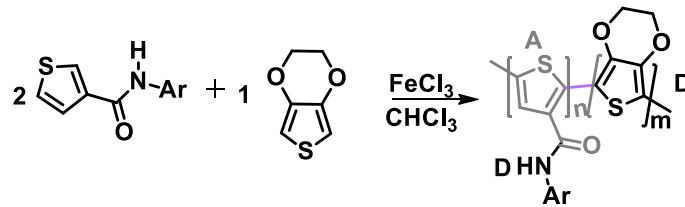
Esquema 1: Rota retrosintética para obtenção do derivado 3-amino-10-metilfenotiazina (**Am-MPTZ**).

- B) Síntese, caracterização físico-química e espectrométrica (UV-Vis, fluorescência, IR, RMN de ^1H e ^{13}C) de híbrido molecular inédito D-A derivado tiofeno-beta-carboxamida-substituído (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**) a partir da reação da 3-amino-10-metilfenotiazina (**Am-MPTZ**), unidade elétron doadora **D**, com o cloreto de ácido tiofeno carboxílico **3-Tf-CO-Cl**, unidade elétron-aceptora **A** conforme a rota sintética mostrada na Esquema 2.



Esquema 2: Rota sintética para obtenção de híbrido molecular inédito amídico (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**).

C) Investigação da copolimerização por via química (Esquema 3) dos monômeros **3-Tf-CO-NHAr**; **Ar₂** = (3-N-metilfenotiazinil, 2-fluorenil, 2-dibenzofuranil, 2-naftil) com **EDOT** (3,4-etilenodioxitiofeno), unidade elétron-doadora (**D**) e possível formação de copolímeros fluorescentes, **Poli-(3-Tf-CO-NH-Ar₂)_m-co-Poli(EDOT)_n**, híbridos moleculares ternários com fórmula geral **[(EDOT)_m-(Tf-CO-NH-Ar₂)_n]**, ou **(D)_m-(AD)_m**. Análise físico-química e espectroscópica por TG/DTG, UV-Vis, Fluorescência e Raman. Comparação dos resultados obtidos com os polímeros obtidos por polimerização eletroquímica em trabalho anterior do grupo de pesquisa.



Esquema 3: Rota sintética para obtenção de copolímero de **EDOT** com amidas tiofênicas.

4 PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)

4.1 Equipamentos

As faixas de fusão dos compostos foram obtidas em aparelho digital MicroQuímica, modelo MQAOF-301. Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C e sub-espectros de DEPT-135 foram obtidos em solução utilizando-se como solventes clorofórmio deuterado e/ou dimetilssulfóxido hexadeuterado. Foram utilizados espectrômetros da marca BRUKER ADVANCE DRX 400 MHz e BRUKER ADVANCE NEO 600 ASCEND 600 MHz (DQ/ UFMG), usando solventes como referências internas, as soluções foram preparadas a partir de 20 mg das amostras em 0,6 mL dos solventes deuterados, os deslocamentos químicos (δ) foram relatados em partes por milhão em relação ao tetrametilsilano (TMS). Os espectros na região do infravermelho foram coletados em espectrômetro Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR, na região de alta frequência (4000 a 600 cm^{-1}). Utilizou-se aparelhagem ATR (Reflectância Total Atenuada) em cristal de ZnSe. O equipamento pertence ao grupo NIEMBAV, DQ/ UFMG. As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento DTG-60 Shimadzu pertencente ao laboratório de Análise Térmica do DQ/UFMG. Os espectros Raman foram coletados usando o equipamento Witec Alpha 300, pertencente ao Laboratório de Caracterização e de Processamento de Nanomateriais – LCPNano do DF/UFMG, a radiação utilizada foi de 633 nm. Espectros de absorção na região do Ultravioleta e Visível foram obtidos utilizando-se o Espectrofotômetro UV-Vis UV-2550 – Shimadzu (Laboratório 141/ Departamento de Química – UFMG) e os espectros de fluorescência em espectrofotômetro Cary Eclipse (lâmpada de Xe, 80 Hz) do Departamento de Química – UFMG (λ excitação = λ_{max} de absorção). Para cromatografia em camada delgada (CCD) foram utilizadas placas de alumínio com sílica gel (0,25 mm) Whatman e com indicador fluorescente e visualizado com luz Ultra-Violeta (254 e 365 nm) Marconi, MA 544 em cabine de análise de fluorescência Spectroline CM-10. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em potenciostato PalmSens, tendo-se Pt como eletrodo e contraeletrodo, Ag/Ag⁺ como referência.

4.2 Materiais e Métodos de purificação

4.2.1 Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados nas sínteses e suas respectivas procedências foram registrados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados e respectivos fabricantes.

Fornecedor	Reagente
Sigma-Aldrich	Fenotiazina, t-butóxido de Potássio, Cloreto de tionila P.A., 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT)
Synth	Tetra-hidrofurano P.A., Ácido acético glacial P.A., Diclorometano P.A., Carbonato de Sódio, Bicarbonato de Sódio, Ácido clorídrico, Acetato de etila P.A., Cloreto estanoso dihidratado, Clorofórmio P.A.
Quimex	Ácido nítrico concentrado P.A.
Nox	Hexano P.A.
Neon	Etanol P.A. e Pentóxido de Fósforo
CRQ	Sulfato de Magnésio anidro
Merck	Cloreto férrico anidro, Hidróxido de Sódio e Sílica Gel 60 mesh
Riedel-de Häen	Iodometano
Pharmablock	3-tiofeno carbaldeído
Cennabras	Nitrato de prata

4.2.2 Métodos de purificação de solventes

a) Tetrahidrofurano anidro (THF anidro)

Para purificação do solvente foi seguida a literatura [116]. Em balão monotubulado de fundo redondo de capacidade 500 mL com cerca de 400 mL de THF foram adicionados 2,000 g

de sódio metálico e cerca de 0,500 g do indicador benzofenona. Adaptou-se um condensador de bolas e o solvente foi aquecido a temperatura de refluxo até que fosse observada coloração azul escura no balão. Com auxílio de sistema de destilação vertical, o solvente anidro foi coletado em balão de fundo chato com peneiras moleculares de 3 Å recém-ativadas.

b) Diclorometano anidro (DCM anidro)

O método de purificação seguiu a literatura [117]. Em funil de separação de 1000 mL foram vertidos 300 mL de diclorometano comercial, volume medido com proveta de 500 mL. O solvente foi lavado com água e solução saturada de carbonato de sódio. Em seguida, o solvente foi vertido em balão de 500 mL e após adicionar-se cloreto de cálcio anidro (2,000 g), um condensador de bolas foi adaptado e o solvente foi aquecido a refluxo durante 2 horas. Ao final, destilou-se o diclorometano anidro, que foi armazenado em frasco âmbar sob baixa temperatura.

c) Clorofórmio anidro

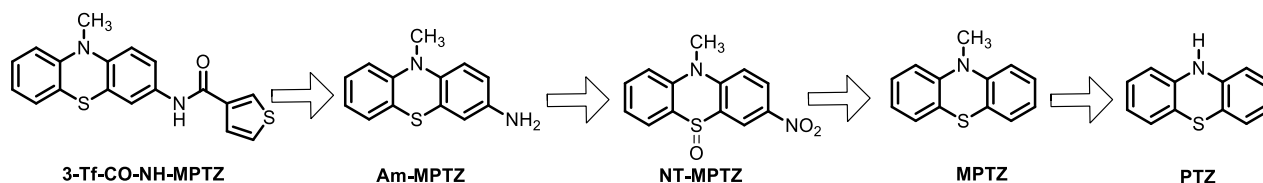
O procedimento realizado seguiu metodologia da literatura [117]. Em funil de separação de 500 mL, 100 mL de clorofórmio foram lavados com duas porções de 50 mL de água destilada. Em seguida, o solvente foi vertido em Erlenmeyer de 500 mL e foram adicionados aproximadamente 2,000 g de cloreto de cálcio anidro. A mistura foi agitada durante 20 minutos e o cloreto de cálcio foi retirado por filtração. O filtrado foi coletado em balão de 250 mL de fundo redondo e fez-se a destilação do clorofórmio sob pentóxido de fósforo. Coletou-se o solvente anidro em balão de fundo chato de 100 mL, contendo peneiras moleculares de 3 Å recém-ativadas.

4.3 Rotas sintéticas e métodos reacionais utilizados

4.3.1 Obtenção N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ)

Para a satisfatória obtenção do híbrido molecular inédito, aminofenotiazinil-carbóxi-tiofeno doador-aceptor **D-A (3-Tf-CO-NH-MPTZ)**, seguiu-se a rota retrossintética mostrada no Esquema 4, na qual as etapas-chaves são a funcionalização regioseletiva do anel heterocíclico

fenotiazínico (**PTZ**) para obtenção da aminofenotiazina **Am-MPTZ** e a etapa de reação de amidação com o cloreto do ácido 3-tiofeno carboxílico (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**). Assim, foram investigados diversos métodos reacionais eficientes para a funcionalização na fenotiazina por prévia proteção de oxidação do grupo amino, por alquilação ou benzoilação, seguida de reação de nitração via substituição eletrofílica aromática e obtenção do intermediário nitrado **NT-MPTZ** que pode ser diretamente transformado no amino-derivado **Am-MPTZ**. Obteve-se um significativo volume de resultados que estão na Tabela 3, do Capítulo de Resultados e Discussão e detalhados na Parte Experimental somente se detalhará a metodologia mais eficiente selecionada. A primeira funcionalização consistiu na introdução de um grupo metílico no heteroátomo nitrogênio, em uma etapa de substituição nucleofílica de segunda ordem, utilizando-se iodometano e t-butoxido de potássio em THF anidro [118][119][120]. Em seguida, foi realizada a nitração da 10-metilfenotiazina seguindo-se metodologia clássica da literatura [121], tendo-se como eletrófilo o íon nitrônio, em meio reacional contendo ácido nítrico e ácido acético. A redução do grupo nitro foi feita em atmosfera de N_2 [122], tendo-se como agente redutor $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (cloreto estano diidratado).

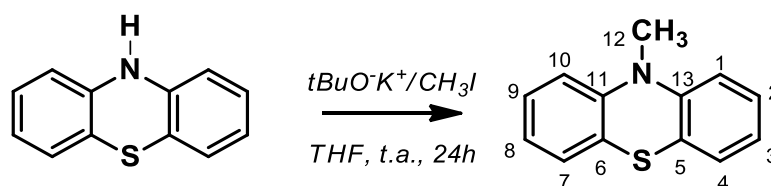


Esquema 4: Rota retrossintética para obtenção do híbrido molecular **D-A (3-Tf-CO-NH-MPTZ)**.

Para a obtenção do ácido 3-tiofeno carboxílico (**3-Tf-COOH**), partiu-se do derivado 3-tiofeno carbaldeído (**3-Tf-COH**) que foi oxidado por óxido de prata em meio aquoso para obtenção ácido 3-carboxitiofeno, que posteriormente foi tratado com cloreto de tionila para que se obtivesse o cloreto de ácido correspondente. Pode-se, então, realizar a reação de formação da carboxamida em diclorometano anidro [65], a partir do cloreto de ácido da unidade tiofênica e do amino derivado da metilfenotiazina. Os procedimentos experimentais foram descritos a seguir.

4.3.2 Obtenção da 10-metil-10H-fenotiazina (MPTZ)

Para obtenção do derivado alquilado seguiu-se a literatura com metodologia adaptada [123][124], descrita no Esquema 5. Em balão de 100 mL de fundo redondo foram pesados 2,000 g (10 mmol) de fenotiazina, **PTZ**, que foram solubilizados em 20 mL de **THF**. Em seguida, adaptou-se ao sistema condensador de refluxo e banho de gelo. Quando se verificou que a temperatura do balão estava abaixo de 5 °C, fez-se a adição de 1,680 g (15 mmol) de terbutóxido de potássio em pequenas porções. Ao fim da adição, aguardou-se 20 minutos durante os quais a mistura foi mantida sob agitação e banho de gelo. Em seguida, adicionou-se 1,25 mL de iodometano com auxílio de uma seringa. A mistura foi mantida sob agitação à 25 °C e a evolução da reação foi observada por Cromatografia em Camada Delgada, tendo-se como eluente hexano/acetato de etila, na proporção de 9:1 v/v. Ao final, a reação foi vertida em 20 mL de água destilada e extraída três vezes com 15 mL de diclorometano. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e filtrada e, em seguida, o solvente foi evaporado sob vácuo e a fase aquosa foi descartada. O sólido obtido foi purificado por coluna em sílica com granulometria 60 mesh, tendo-se como eluente hexano. Obteve-se 1,500 g de um sólido branco e cristalino, **MPTZ** (70%). P.F.: 99,5-101,0 °C Lit.: 99,0-100,0 °C [121].



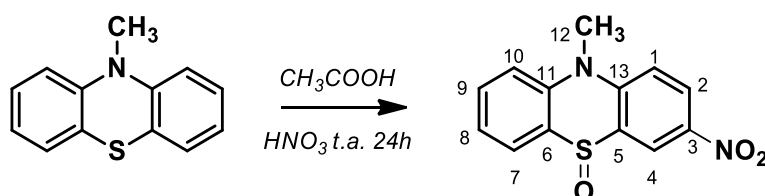
Esquema 5: Equação química da obtenção de **MPTZ**.

Solúvel: Acetato de Etila, Tolueno, Benzeno, Clorofórmio.

I.R. (ATR, cm^{-1}): 1447,34; 743,13 RMN ^1H (400 MHz, ppm, CDCl_3): δ 3,28 (**H12**, 3H); 6,72 (**H1/H10**, 2H); 6,84 (**H3/H8**, 2H); 7,07 (**H2/H4/H7/H9**, 4H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 35,46 (**C12**); 114,24 (**C1/C10**); 122,62 (**C3/C8**); 123,56 (**C5/C6**); 127,32 (**C4/C7**); 127,59 (**C2/C9**); 145,99 (**C11/C13**).

4.3.3 Obtenção da 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina (NT-MPTZ)

O procedimento experimental seguido foi descrito no Esquema 6. Em balão de 50 mL de fundo redondo foi pesado 0,500 g (2,3 mmol) de 10-metilfenotiazina, **MPTZ**. O sólido foi solubilizado sob agitação magnética em 15 mL de ácido acético glacial sob brando aquecimento (40°C). Em seguida ao balão foi adaptado condensador de refluxo e banho de gelo para o rápido resfriamento da mistura. Fez-se então a adição em pequenas porções da mistura nitrante: 0,5 mL de ácido nítrico 65 % v/v solubilizado em 2 mL de ácido acético glacial. A mistura foi mantida sob agitação constante à 25 °C, e o progresso da reação acompanhado por CCD, tendo-se como eluente acetato de etila. O fim da reação foi observado após 24 horas. A mistura reacional foi tratada em um Erlenmeyer contendo 10 mL de água com carbonato de sódio anidro, até que a precipitação do sólido amarelo fosse observada. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água destilada até que o pH da água-mãe fosse igual a 5. O sólido permaneceu no dessecador durante dois dias, com pentóxido de fósforo e hidróxido de sódio, para remover o excesso de água e ácido remanescente. Obteve-se 0,5100 g (81%) de **NT-MPTZ**. P.F.: 177-179 °C Lit.: 176-177 °C [121].



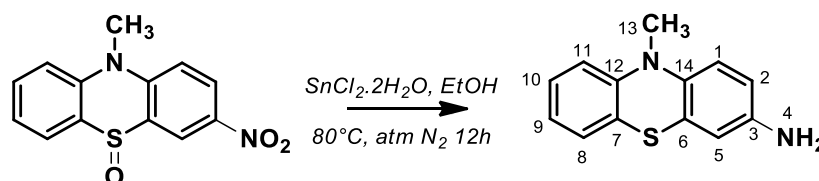
Esquema 6: Equação química para obtenção de **NT-MPTZ**.

Solubilidade: Etanol, Acetato de Etila, Clorofórmio, Tolueno.

I.R. (ATR, cm^{-1}): 1579, 1323 (ν_{assNO_2} , ν_{simNO_2}). RMN ^1H (400 MHz, ppm, CDCl_3): δ 3,85 (**H12**, 3H), 7,38 (**H8**, 3H), 7,45 (**H10**, 1H), 7,47 (**H1**, 1H), 7,65 (**H9**, 1H), 7,95 (**H7**, 1H), 8,42 (**H2**, 1H), 8,84 (**H4**, 1H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 36,42 (**C12**), 116,13 (**C10**), 116,55 (**C1**), 124,10 (**C8**), 124,73 (**C6**), 125,21 (**C5**), 127,83 (**C9**), 127,85 (**C7**), 131,23 (**C2**), 133,74 (**C4**), 138,81 (**C3**), 141,45 (**C11**), 143,94 (**C13**).

4.3.4 Obtenção da 3-amino-10-metilfenotiazina (Am-MPTZ)

A reação (Esquema 7) foi realizada seguindo-se procedimento descrito em 2017, por Guilmin [122]. Em balão de 100 mL de fundo redondo foram vertidos 30 mL de etanol P.A. Fez-se a purga do balão com nitrogênio gasoso durante cerca de 30 minutos. Em seguida, solubilizaram-se 3,280 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14,5 mmol) e 0,500 g (1,82 mmol) de 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina (NT-MPTZ). Adaptaram-se condensador de refluxo e banho de óleo ao sistema, que foi mantido sob refluxo durante 12 horas. Detectou-se o fim da reação por CCD, utilizando mistura hexano/acetato de etila na proporção de 1:1. Ao final da reação, após o balão atingir a temperatura ambiente, o conteúdo foi vertido em erlenmeyer contendo 20 mL de água gelada. O pH da suspensão obtida foi ajustado para 7 com solução aquosa de bicarbonato de sódio 5% m/v. Extraíu-se a solução três vezes com 15 mL de acetato de etila e a fase orgânica foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e filtrada. O excesso de solvente foi evaporado sob vácuo e ao final adicionaram-se 5 mL de benzeno. Obteve-se 0,300 g de Am-MPTZ, rendimento de 73%. P. F.: 135-138 °C.



Esquema 7: Equação química para a reação de obtenção de Am-MPTZ.

Solubilidade: Etanol, Água (pouco solúvel), Acetato de Etila, Benzeno, Tolueno.

RMN ^1H (400 MHz, ppm, $\text{DMSO-}d_6$): δ 3,20 (H13, 3H), 4,80 (H4, 2H), 6,42-6,45 (H2/H5, 2H), 6,66 (H1, 1H), 6,86 (H11, 1H), 6,89 (H9, 1H), 7,12 (H8, 1H), 7,17 (H10, 1H).

4.3.5 Obtenção do 3-carboxitiofeno (3-Tf-COOH)

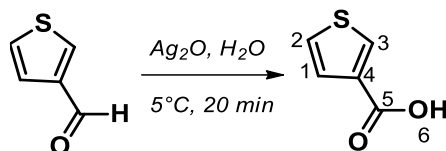
O procedimento para oxidação do aldeído tiofênico foi obtido a partir de metodologia Organic Synthesis, de 1963 [125].

➤ Preparação do Óxido de Prata (I)

Em balão de 50 mL com fundo redondo foram pesados 1,750 g (43,7 mmol) de hidróxido de sódio em pelotas, ao qual foi solubilizado em 7,5 mL de água destilada. Após o resfriamento, foram adicionados 3,740 g de nitrato de prata solubilizados em 7,5 mL de água. Observou-se instantaneamente a formação de precipitado marrom, indicando a formação do óxido de prata.

➤ Obtenção 3-carboxitiofeno (**3-Tf-COOH**) a partir da oxidação do aldeído **3-Tf-COH**

Ao balão contendo óxido de prata adaptou-se banho de gelo e assim que a temperatura do banho alcançou 5 °C, 1,188 g (10,6 mmol) de 3-tiofeno carbaldeído (**3-Tf-COH**) foi adicionado em pequenas porções. Após 20 minutos de reação a mesma foi interrompida. O óxido de prata foi filtrado do meio reacional e lavado com água quente. O filtrado foi coletado e utilizou-se ácido clorídrico 37% m/m para promover a precipitação do ácido 3-carboxitiofeno. O sólido branco obtido foi filtrado e recristalizado em água. A reação foi descrita no Esquema 8. Obteve-se 0,875 g de **3-Tf-COOH** (64%). P. F.: 135-138 °C. Lit.: (137-138°C) [125].



Esquema 8: Equação química para a reação de obtenção de **3-Tf-COOH**.

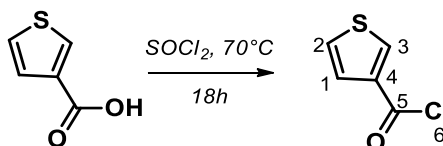
RMN ¹H (400 MHz, ppm, CDCl₃): 7,25 (**H1**, 1H), 7,49 (**H2**, 1H), 8,16 (**H3**, 1H), 10,05 (**H6**, 1H)

RMN ¹³C (100 MHz, ppm, CDCl₃): 126,47 (**C2**), 128,26 (**C1**), 133,05 (**C4**), 134,73 (**C3**), 168,31 (**C5**).

4.3.6 Obtenção N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ)

- Obtenção do cloreto de 3-carboxitiofeno (3-Tf-CO-Cl) [9]

Em balão de 10 mL de fundo redondo, foi pesado 0,192 g (1,5 mmol) de 3-carboxitiofeno (3-Tf-COOH), que foi solubilizado em 0,435 mL (6 mmol) de cloreto de tionila (SOCl₂) recém destilado. Ao balão adicionou-se barra magnética, condensador de refluxo e banho de óleo de silicone e o sistema foi adaptado a uma chapa magnética com aquecimento. A mistura refluxou durante 18 horas e ao final obteve-se óleo marrom, que após resfriamento foi solubilizado em hexano e evaporado sob vácuo. Após a remoção do excesso de cloreto de tionila, o cloreto de ácido estava satisfatoriamente puro e pronto para ser utilizado na próxima etapa. A reação química foi descrita no Esquema 9. Rendimento: 60%



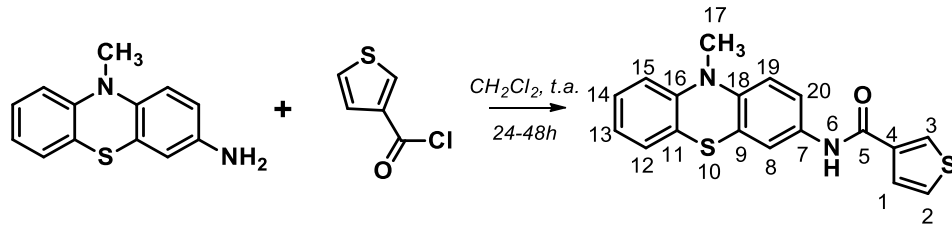
Esquema 9: Equação química da reação de formação de 3-Tf-CO-Cl.

- Obtenção N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (3-Tf-CO-NH-MPTZ) [9]

Os reagentes amina e cloreto de ácido, foram preparados e utilizados sem mais purificações, devido à instabilidade de ambos. No balão contendo 3-Tf-CO-Cl (0,9 mmol) foram vertidos 4 mL de diclorometano anidro. O cloreto de ácido foi solubilizado sob agitação magnética. Concomitantemente, solubilizou-se 0,205 g (0,9 mmol) Am-MTPZ em 6 mL de diclorometano anidro. A amina foi adicionada em pequenas porções e a mistura permaneceu sob agitação durante 24-48 horas à 25 °C. Considerou-se a reação 1:1 em quantidade de mol. A reação foi descrita no Esquema 10.

Ao final, a mistura reacional foi neutralizada com solução saturada de bicarbonato de sódio e transferida para um funil de separação, no qual foi extraída com acetato de etila. A fase orgânica

foi reservada e lavada com solução de HCl 10% v/v. Após a lavagem, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e filtrada. O solvente foi evaporado e o sólido obtido foi recristalizado em benzeno.



Esquema 10: Reação química de amidação para obtenção de 3-Tf-CO-NH-MPTZ.

Rendimento: 80%

Fórmula molecular: C₁₈H₁₄N₂OS₂

Massa molecular: 338,44 g mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Solubilidade: DMSO, Nitrobenzeno, Clorofórmio*.

P. F.: 228-230 °C.

RMN ¹H (600 MHz, ppm, DMSO-*d*⁶): δ 3,31 (**H17**, s, 3H), 6,95-6,97 (**H13/H15/H19**, m, 3H), 7,17-7,18 (**H12**, 1H), 7,21-7,24 (**H14**, 1H), 7,55-7,57 (**H20**, 1H), 7,61-7,65 (**H1/H2/H8**, 1H), 8,31 (**H3**, 1H), 9,99 (**H6**, 1H). RMN ¹³C (150 MHz, DMSO-*d*⁶): δ 35,55 (**C17**), 114,90 (**C15**), 114,92 (**C13**), 119,15 (**C19**), 120,09 (**C12**), 122,09 (**C11**), 122,55 (**C9**), 122,76 (**C14**), 127,26 (**C8**), 127,39 (**C2**), 127,55 (**C1**), 128,30 (**C20**), 130,00 (**C3**), 134,52 (**C16**), 138,17 (**C18**), 141,60 (**C7**), 145,85 (**C4**), 161,05 (**C5**).

*Solubilização parcial.

4.4 Estudos de polimerização química

Os estudos de polimerização por oxidação química de politiofenos foram realizados seguindo-se metodologias estabelecidas na literatura. Os monômeros escolhidos foram N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**), 2-fluoreno-3-tiofenocarboxamida (**3-Tf-CO-NH-FLU**), 2-dibenzofurano-3-tiofenocarboxamida (**3-Tf-CO-NH-DBF**) e 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (**3-Tf-CO-NH-2NFT**) (Figura 22). Os monômeros **3-Tf-CO-NH-FLU**, **3-Tf-CO-NH-DBF** e **3-Tf-CO-NH-2NFT** já são descritos na literatura, e como suas sínteses e caracterizações já foram descritas em outro trabalho do grupo de pesquisa [65], os relatos constam em Anexo. Primeiramente, foram realizadas reações para obtenção dos homopolímeros das respectivas carboxamidas, elétron-aceptoras (**D-A**), seguidas da aplicação da mesma metodologia para copolimerização dos monômeros de carboxamida com o iniciador radicalar dos processos oxidativos, **EDOT**, elétron-doador (**D**). Como copolímero, a proporção escolhida foi de 2:1 em mol da amida com relação ao **EDOT**.

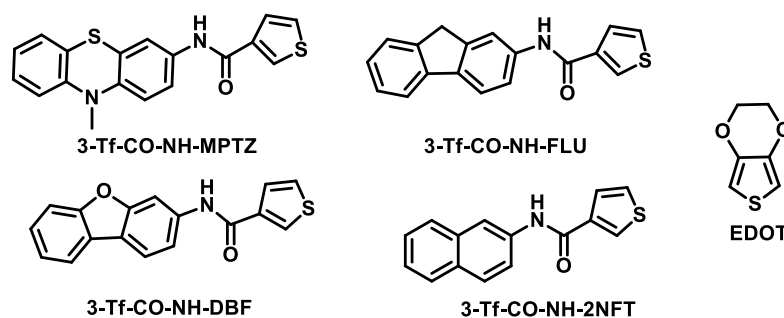


Figura 22: Estruturas química dos monômeros empregados na obtenção dos copolímeros deste trabalho.

Obtiveram-se quatro copolímeros de EDOT, caracterizados por Análise Termogravimétrica, Raman e estudos de absorção e emissão molecular. O procedimento geral para obtenção dos polímeros será apresentado na Seção 4.4.2, e a discussão dos resultados consta na Seção 5.2.2.

4.4.1 Medida do potencial de oxidação do monômero obtido

Os valores dos potenciais de oxidação foram determinados através de voltametria cíclica (VC) com uma faixa de potencial de 0 a 2 V e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} utilizando-se um potenciostato PalmSens. Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos: Eletrodo de Trabalho (ET) = disco de platina ($a = 0,0113 \text{ cm}^2$), Contra Eletrodo (CE) = placa de platina ($a = 2,31 \text{ cm}^2$) e Eletrodo de Pseudo-Referência (ER) = Ag/AgCl. Foram utilizadas soluções de 0,035 M do monômero em nitrobenzeno com 0,1 M de tetrabutylamôniotetrafluorborato (Bu_4NBF_4).

4.4.2 Obtenção dos homopolímeros tiofênicos em clorofórmio

Os monômeros **3-Tf-CO-NH-MPTZ**, **3-Tf-CO-NH-FLU**, **3-Tf-CO-NH-DBF** e **3-Tf-CO-NH-2NFT** foram utilizados na reação de formação do homopolímero em clorofórmio, sob o seguinte procedimento:

A reação foi realizada em balão tritubulado de 100 mL adaptado com condensador de refluxo e um funil de adição sob atmosfera inerte. Inicialmente, o cloreto férrico anidro foi disperso sob agitação magnética em 10 mL de clorofórmio anidro. Fez-se a purga do balão com gás N_2 e o sistema foi fechado. A reação foi realizada em proporção monômero/cloreto férrico 1:4 mol/mol. Após cerca de 10 horas, a reação foi interrompida e o sistema foi aberto. Ao balão foram adicionados 70 mL de metanol para promover a precipitação do polímero, e a mistura foi mantida em repouso por 2 horas. O sólido obtido foi purificado em extrator Soxhlet com metanol (Figura 23). Não se detectou sólido restante no papel de filtro após 48 horas na montagem Soxhlet.



Figura 23: Sistema de extração Soxhlet.

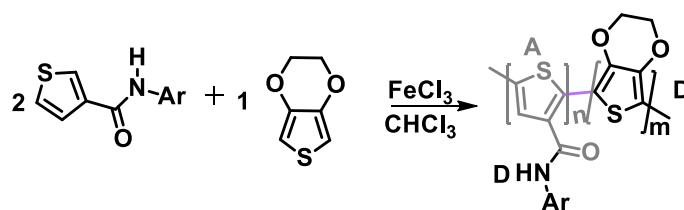
4.4.3 Obtenção dos homopolímeros tiofênicos em nitrobenzeno

O procedimento descrito no item 4.4.2 foi replicado empregando-se nitrobenzeno como solvente com objetivo de aumentar a solubilidade dos monômeros **3-Tf-CO-NH-MPTZ**, **3-Tf-CO-NH-FLU**, **3-Tf-CO-NH-DBF** e **3-Tf-CO-NH-2NFT** [126]. Realizou-se procedimento de degaseificação sob Argônio e resfriamento sob nitrogênio líquido para garantir a ausência de gás oxigênio no sistema. No entanto, após a adição de metanol para precipitação do polímero não se observou formação de sólido, não sendo possível detectar a formação de polímero.

4.4.4 Obtenção dos copolímeros D-A-D com EDOT

Após as iniciativas para obtenção dos homopolímeros, buscou-se trabalhar na elaboração dos copolímeros inéditos contando ainda com um aumento na conjugação e transferência interna de cargas, todos fatores proporcionados pela inserção de **EDOT** como espaçador na cadeia

polimérica. Foram sintetizados quatro politiofenos a partir de amidas tiofênicas (**D-A**) e **EDOT** (**D**) na proporção de 2:1 mol/mol (Esquema 11).



Esquema 11: Equação química geral de formação de copolímeros **D-A-D**.

Seguiu-se o mesmo procedimento descrito na seção 4.4.2. O **EDOT** foi solubilizado em clorofórmio seco juntamente com o monômero tiofênico da amida. Foram obtidos quatro copolímeros, que foram caracterizados por Análise Termogravimétrica, Raman e Espectroscopia de absorção e emissão no UV/Visível. Rendimentos e solubilidades, juntamente com a estrutura básica proposta para os polímeros de **EDOT** constam na Tabela 2.

Tabela 2: Estruturas propostas para os híbridos tiofênicos e dados reacionais obtidos.

	Híbrido			
	PEDOT-co-2NFT	PEDOT-co-MPTZ	PEDOT-co-FLU	PEDOT-co-DBF
<i>Estrutura proposta</i>				
<i>Rendimento</i>	41%	21%	41%	20%
<i>Solubilidade</i>	DMSO*	DMSO, DMF, Acetonitrila*	DMSO, DMF	DMSO, DMF

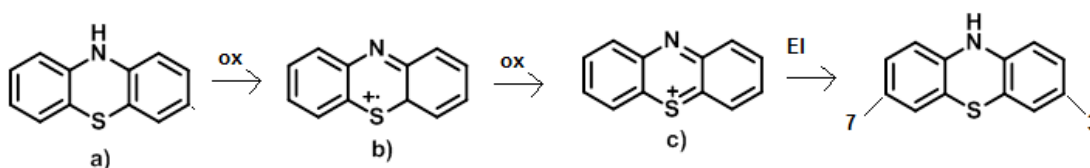
*Solubilidade parcial.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Obtenção dos derivados intermediários fenotiazínicos

Após intensa busca na literatura, constatou-se que diversas metodologias haviam sido testadas desde o fim do século XIX para isolar os derivados mono e dinitrados, quando a fenotiazina foi observada pela primeira vez por Bernthsen em 1886 [127]. Como já citado, a fenotiazina é um composto heteroaromático composto por três anéis conjugados e dois heteroátomos nas posições 2- e 3- com relação aos dois anéis periféricos, sendo os dois heteroátomos nitrogênio e enxofre, Esquema 12a.

O átomo de enxofre é altamente suscetível à oxidação, que pode ocorrer em duas etapas: primeiramente ocorre a formação de um cátion radical estabilizado por ressonância, semiquinona, vide Esquema 12b, cuja oxidação sucessiva leva à formação de um cátion divalente, também estabilizado, Esquema 12c. As posições mais ativas para substituições eletrofílicas aromáticas são as posições 3- e 7- [95]. A oxidação da fenotiazina é favorecida em meio leve ou fortemente ácido, levando à obtenção de uma grande quantidade de produtos quando utilizadas as condições clássicas para reação de nitração [128].



Esquema 12: Reações de oxidação dos derivados fenotiazínicos a) Fenotiazina b) Cátion radical c) Cátion divalente.

Após algumas tentativas variando-se o meio oxidante, desde ácido acético/ácido nítrico até reações com ácido nítrico em baixa temperatura, concluiu-se que modificações estruturais deveriam ser feitas no substrato para reduzir a sua reatividade como um todo, e para que fossem obtidos compostos isoláveis e puros. Os derivados N-benzoil, N-acetil substituídos foram sintetizados por reações de adição eletrofílica aos cloretos de ácidos correspondentes (Tópicos 1.1.1 e 1.1.2, Apêndice) e os principais resultados obtidos constam na Tabela 3.

As modificações estruturais realizadas ao esqueleto da fenotiazina tinham como objetivo variar a reatividade por meio da inserção de grupos elétron-doadores e elétron-atraentes. A utilização de grupos retiradores, como os grupos acetil (Figura 24a) e benzoil (Figura 24b), respectivamente para N-acetil e N-benzoil fenotiazinas a priori reduziria a capacidade doadora da fenotiazina e representaria maior seletividade em reações de substituição eletrofílica aromática, como a nitração. Observou-se, no entanto, que a fenotiazina benzoilada (Figura 24b) não possui um anel suficientemente ativado para sofrer nitração (devido ao efeito retirador de elétrons da carbonila ligada ao nitrogênio), tendo-se isolado somente o derivado sulfóxido na posição 5-, como descrito nas Reações 14-17 da Tabela 3. O derivado acetilado (Figura 24a), por sua vez, foi testado quanto à sua reatividade em meios brandos e fortemente ácidos (Reações 10-13 da Tabela 3), e reage excessivamente em meios oxidantes, levando à formação de um número elevado de produtos. Sabe-se que o grupo acetil atua como um desativador do anel fenotiazínico, no entanto, nos meios ácidos utilizados observou-se que ocorre desacetilação recuperando-se a fenotiazina de partida, gerando-se produtos de alta coloração, que não foram isolados.

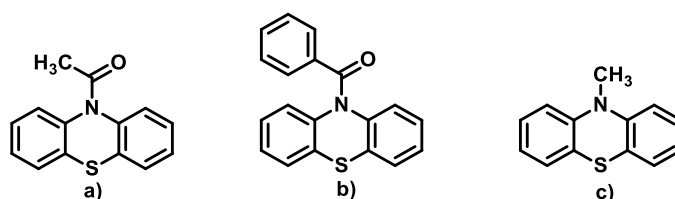
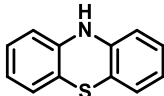
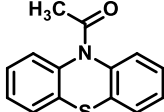
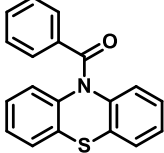
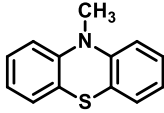
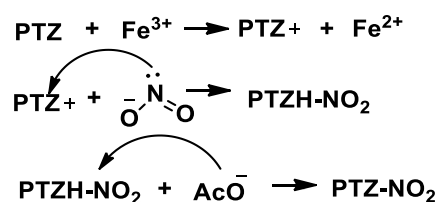


Figura 24: Estruturas químicas de fenotiazinas N-substituídas a) 10-acetilfenotiazina b) 10-benzoilfenotiazina c) 10-metilfenotiazina (MPTZ).

Tabela 3: Métodos de nitração fenotiazina e derivados.

PTZ	Reação	Método (Anexo)	Ácido	Ag. Nitrante	Solvente	Temperatura	Tempo	Produtos
	1	1	CH ₃ COOH	HNO ₃ fum.	CH ₃ COOH	25°C	60 minutos	5 produtos
	2	2	CH ₃ COOH	HNO ₃ fum.	CH ₃ COOH	0°C	-	5 produtos
	3	3	-	Bi(NO ₃) ₃	Acetona	25°C	24 horas	Não reage
	4	4	CH ₃ COOH	HNO ₃ 1:3,5 mol	CH ₃ COOH	50°C > 25°C	2 horas	5 produtos
	5	5	CH ₃ COOH	NaNO ₂	CHCl ₃	25°C	2 horas	Di/mononitro
	6	6	CH ₃ COOH	NaNO ₂	MeCN	25°C	2 horas	Di/mononitro
	7	7	FeCl ₃	NaNO ₂	MeOH	25°C	10 minutos	Di/mononitro
	8	7	FeCl ₃	NaNO ₂	MeOH	0-10°C	10 minutos	Di/mononitro
	9	7	FeCl ₃ (adição lenta)	NaNO ₂	MeOH	0-5°C	5 minutos	Mononitro
	10	8	TFAA	NH ₄ NO ₃	-	60-70°C	24 horas	Desacetila
	11	8	TFAA	NH ₄ NO ₃	CH ₃ COOH	60-70°C	24 horas	Desacetila
	12	9	H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₃ COOH	0°C	1 hora	3 produtos
	13	9	H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₃ COOH	60°C	2 horas	5 produtos
	14	10	CH ₃ COOH	NH ₄ NO ₃		25°C	75 horas	Sulfóxido
	15	4	CH ₃ COOH	HNO ₃	CH ₃ COOH	50°C > 25°C	2 horas	Sulfóxido
	16	11	TFA	NH ₄ NO ₃	CHCl ₃	25°C	30 minutos	Sulfóxido
	17	12	CH ₃ COOH	Y(NO ₃) ₃	CH ₃ COOH	25°C	72 horas	Sulfóxido
	18	4	CH ₃ COOH	HNO ₃ 1:3,5 mol	CH ₃ COOH	50°C > 25°C	24 horas	Mononitro/sulfóxido
	19	13	CH ₃ COOH	HNO ₃ 1:8 mol	CH ₃ COOH	35°C	48 horas	Dinitro/sulfóxido

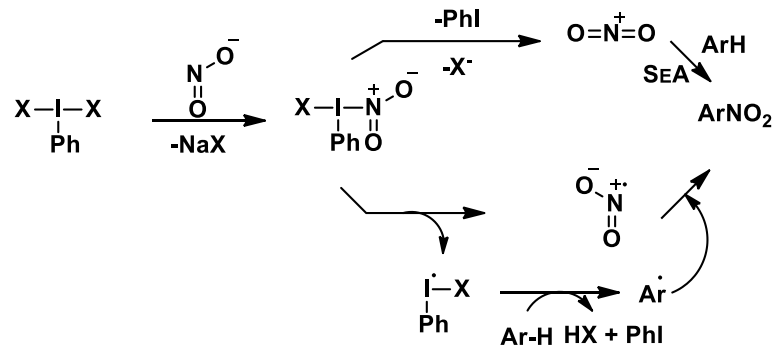
Voltando-se novamente para a fenotiazina não-substituída **PTZ**, testou-se uma nova metodologia (Reações 5-9, Tabela 3), originalmente descrita por Daneke em 1970 [129], que trabalha na elaboração de um meio oxidante menos drástico. Tal metodologia, utiliza nitrito de sódio e cloreto férrico em metanol tamponado com acetato de potássio, para obter como produto 3-nitrofenotiazina. O mecanismo proposto pelos autores consiste na oxidação da **PTZ** ao cátion pela ação do agente oxidante FeCl_3 , seguida pelo ataque nucleofílico do nitrito de sódio ao anel aromático, preferencialmente na posição 3-, conforme descrito no Esquema 13. Esse mecanismo não engloba uma reação de substituição eletrofílica aromática, como tipicamente esperado para uma nitração e para que ocorra da forma proposta, o nucleófilo utilizado deveria ter a carga localizada no nitrogênio, para que o ataque ocorra pelo nitrogênio. A estrutura do ânion nitrito, no entanto, possui a carga negativa distribuída entre os dois oxigênios, o que dificultaria que o mecanismo ocorresse da forma proposta pelos autores.



Esquema 13: Mecanismo de nitração da fenotiazina com FeCl_3 e nitrito de sódio via ataque nucleofílico.

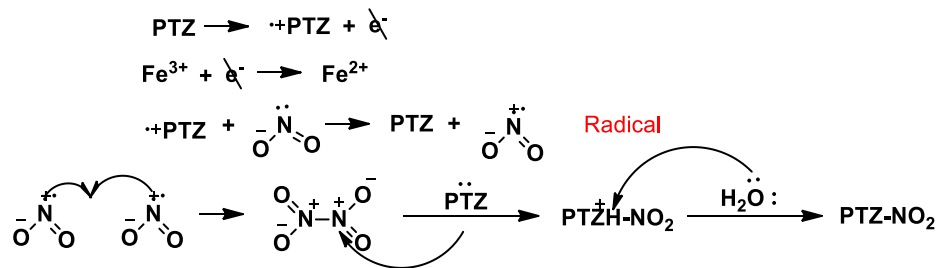
Diversos mecanismos diferentes foram propostos na literatura para justificar a eficiência do método que associa nitritos inorgânicos a um agente oxidante. Shine propôs, em 1971, que a nitração do perileno, um hidrocarboneto aromático, envolveria a formação “*in situ*” de um cátion radical que seria capaz de reagir com o ânion nitrito [130]. O perileno também sofre reações paralelas de oxidação em meios fortemente ácidos, que reduz a seletividade das reações ou não leva à formação do produto nitrado. O procedimento descrito apesar de utilizar um agente oxidante diferente, o iodo, ainda é comparável. Nesse mecanismo, a nitração ocorre onde há maior concentração da carga do cátion radical. Na fenotiazina, entretanto, o cátion radical é gerado no enxofre e estabilizado por ressonância, sendo que a carga não se localiza sobre a posição 3-. E de forma semelhante ao descrito por Daneke, esse mecanismo envolveria o ataque nucleofílico ao anel aromático, que parece improvável, conforme explicitado anteriormente [129][131]. Em 2014, a nitração de sulfonamidas aromáticas foi proposta sob condições suaves, com nitrito de sódio e iodo hipervalente [132] e os autores propuseram dois mecanismos, envolvendo transferência de

um ou dois elétrons. No mecanismo envolvendo dois elétrons haveria a formação de um complexo entre o iodo hipervalente e o nitrito para gerar o íon nitrônio seguida da reação de substituição eletrofilica aromática para formar o derivado nitrado. Essa ideia não contemplaria a formação do cátion radical pela fenotiazina, portanto, não se aplicaria. O segundo mecanismo proposto pelos autores, no entanto, contempla a participação do radical derivado do substrato, e poderia explicar como o íon nitrônio poderia ser gerado “*in situ*”, Esquema 14.



Esquema 14: Mecanismo de nitração de sulfonamidas por nitrito de sódio e iodo hipervalente, adaptado [132]

Assim, foi proposto o mecanismo abaixo, Esquema 15, no qual a geração do cátion radical da fenotiazina seria o iniciador para formação do radical nitrito que após recombinação geraria tetróxido de dinitrogênio e permitiria a geração de nitrônio no meio reacional. A função do ânion acetato seria promover a desprotonação do derivado nitrado, gerando ácido acético no meio.



Esquema 15: Mecanismo de nitração por cátion radical

Os derivados mono- e dinitrados foram obtidos, em contrapartida, os métodos de redução não produziram produtos isoláveis, devido principalmente à instabilidade dos derivados aminados. Foram testados diversos redutores, como zinco em meio aquoso [102] e meio ácido [133] e também estanho em meio aquoso [90][98] e meio ácido [135]. Os amino derivados não foram

isolados e isso pode ser atribuído à dificuldade de estabilização do grupo amino na posição *para*-com relação ao nitrogênio heteroaomático, o que torna os derivados amino nas posições 3 e 7 muito suscetíveis à oxidação, levando à formação de corantes azulados, com estruturas semelhantes ao azul de metileno, conforme descrito por Rodd [75].

5.1.1 Obtenção 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina

Diante da instabilidade observada para os derivados aminados da fenotiazina uma nova premissa foi possível com a alquilação prévia do nitrogênio da fenotiazina. Quando a fenotiazina não está substituída no átomo de nitrogênio, o nitrogênio secundário consequentemente possui uma hibridização intermediária entre sp^2 e sp^3 , dando ao cátion radical maior estabilização por ressonância (Figura 18a), e uma consequência possível é a ocorrência de reações em cadeia de difícil controle, gerando grande quantidade de produtos em condições oxidantes. Em contrapartida, quando o nitrogênio é alquilado, sua hibridização é mais próxima à sp^3 , dificultando a conjugação do nitrogênio com os anéis aromáticos. Como resultado, tem-se que os anéis aromáticos apresentam características de anéis isolados, e reatividades semelhantes ao observado para compostos aromáticos como fluoreno e dibenzofurano cujas estruturas foram explicitadas na Figura 25.

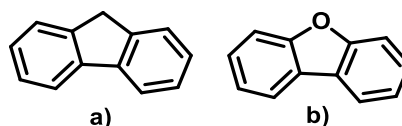
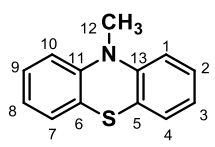


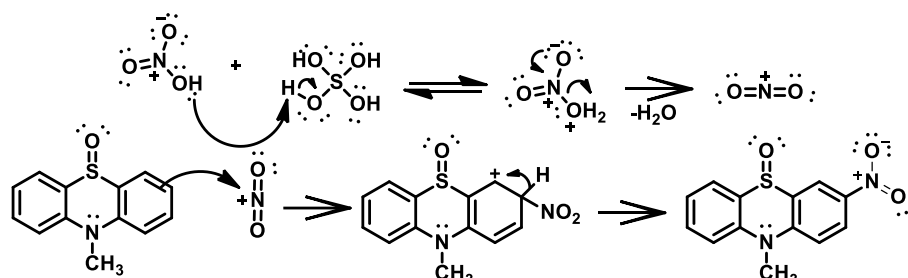
Figura 25: Estrutura a) Fluoreno b) Dibenzofurano.

Assim, optou-se pela preparação da N-metil-fenotiazina (**MPTZ**), o homólogo mais simples, para posterior nitração. A obtenção da N-metil-fenotiazina foi conseguida pelo uso da metodologia adaptada, utilizando-se iodometano como agente alquilante e terbutóxido de potássio como base, em THF anidro. A reação apresentou bons rendimentos e a alquilação pode ser comprovada pela análise dos espectros na região do infravermelho, bem como dos espectros de RMN. Os dados espectrométricos da N-metilfenotiazina foram expostos na Tabela 4.

Tabela 4: Dados espectrométricos para 10-metil-10H-fenotiazina (**MPTZ**).

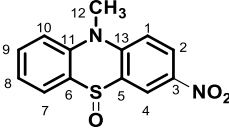
	
I.R. (ATR)	1447,34 cm ⁻¹ ; 743,13 cm ⁻¹
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃)	δ 3,85 (H12 , 3H), 7,38 (H8 , 3H), 7,45 (H10 , 1H), 7,47 (H1 , 1H), 7,65 (H9 , 1H), 7,95 (H7 , 1H), 8,42 (H2 , 1H), 8,84 (H4 , 1H).
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃)	δ 36,42 (C12), 116,13 (C10), 116,55 (C1), 124,10 (C8), 124,73 (C6), 125,21 (C5), 127,83 (C9), 127,85 (C7), 131,23 (C2), 133,74 (C4), 138,81 (C3), 141,45 (C11), 143,94 (C13).

Com a N-metilfenotiazina (**MPTZ**) em mãos, pode-se então efetuar a sua reação de nitração. O mecanismo proposto para a nitração da 10-metilfenotiazina (**MPTZ**) (Esquema 16) envolve primeiramente a oxidação do sulfeto a sulfóxido, seguida do ataque do anel ao eletrófilo formado no meio reacional, espécie mais reativa derivada do ácido nítrico, íon nitrônio. É evidenciado pelos resultados da análise por espectrometria de massas (Espectro 25 – Apêndice B) que a oxidação ocorre somente uma vez com formação de sulfóxido e não há detecção da formação da sulfona correspondente. Nesse mecanismo a inserção do grupo nitro deve ocorrer, preferencialmente nas posições 3- ou 7-, na posição *para*- com relação ao nitrogênio da fenotiazina, que é um grupo elétron-doador. Além do mais, o grupo sulfóxido é elétron-aceptor e deve ter a dirigência preferencial em *meta*- em relação a este, levando a orientação no mesmo carbono (3- ou 7-) e à obtenção de 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina (**NT-MPTZ**). Um mecanismo análogo deve ocorrer na dinitração de 1, também em meio reacional com ácido acético e ácido nítrico, a formação de composto dinitrado ocorre em seguida.

**Esquema 16:** Mecanismo proposto para reação de nitração **MPTZ**.

O composto nitrado foi caracterizado por medição de seu ponto de fusão, RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR e ESI-MS (Tabela 5). A análise dos espectros na região do infravermelho, bem como dos espectros de RMN confirmou a estrutura esperada. Os modos vibracionais simétrico (1323 cm^{-1}) e assimétrico (1579 cm^{-1}) característicos de grupo nitro foram observados no espectro de infravermelho. No espectro de RMN foi detectado número de sinais e deslocamentos químicos compatíveis com a modificação estrutural proposta, pela inserção do grupo retirador de elétrons. A confirmação da oxidação no átomo de enxofre foi confirmada por espectrometria de massas de alta resolução (ESI-MS), com relação massa/carga coerente com a inserção do átomo de oxigênio. Assim, comprovou-se a obtenção da N-metil-3-nitro-5-óxido-fenotiazina (**NT-MPTZ**) (Tabela 5).

Tabela 5: Dados espectrométricos para composto 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina (**NT-MPTZ**).

	
I.R. (ATR)	1579 cm^{-1} (ν_{assNO_2}) 1323 cm^{-1} (ν_{simNO_2})
ESI-MS (m/z)	Calculado: $[\text{M}+\text{Na}^+]$: 297,0304 Obtido: $[\text{M}+\text{Na}^+]$: 297,0286
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3)	δ 3,85 (H12 , 3H), 7,38 (H8 , 3H), 7,45 (H10 , 1H), 7,47 (H1 , 1H), 7,65 (H9 , 1H), 7,95 (H7 , 1H), 8,42 (H2 , 1H), 8,84 (H4 , 1H).
RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3)	δ 36,42 (C12), 116,13 (C10), 116,55 (C1), 124,10 (C8), 124,73 (C6), 125,21 (C5), 127,83 (C9), 127,85 (C7), 131,23 (C2), 133,74 (C4), 138,81 (C3), 141,45 (C11), 143,94 (C13).

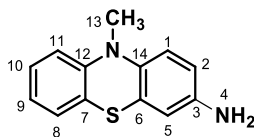
5.1.2 Obtenção de 3-amino-10-metilfenotiazina (**Am-MPTZ**)

A redução do grupo nitro a amina é metodologia muito comum e eficiente, sendo que há vários métodos conhecidos [29][195][196]. Dentre as várias metodologias, selecionou-se a que utiliza como agente redutor cloreto estânico em meio etanólico, cujo mecanismo geral passa pela doação de elétrons pelo metal e prótons pelo etanol em água [29][195][196]. Esse método foi escolhido por ser suave e reduzir a quantidade de subprodutos possíveis, devido à grande reatividade da fenotiazina. A literatura já havia reportado sobre a dificuldade do isolamento de aminas estáveis a partir de métodos de redução convencionais, considerando-se que a principal

razão postulada para essa dificuldade é a facilidade com que as fenotiazinas substituídas na posição *para-* com relação ao nitrogênio sofrem oxidação ao entrarem em contato com o oxigênio do ar, levando à formação de quinonas e semiquinonas [154][155][194]. Portanto, utilizar um meio redutor seletivo que não leve a reações paralelas, principalmente em outros sítios reacionais da molécula é essencial. A redução ocorre em solvente prótico e não envolve a utilização de ácidos, além de se processar rapidamente [122]. A realização da reação sob atmosfera inerte ocorre também com o propósito de evitar-se que o oxigênio do ar provoque a oxidação dos derivados aminados. A redução de grupos nitro em solventes orgânicos tendo-se como agente redutor cloreto estanoso já havia sido reportada na literatura [134] como um meio seletivo e pouco agressivo, e que foi aplicada para compostos benzílicos substituídos com diversos grupos funcionais, que não foram afetados, alcançando rendimentos superiores a 95%.

Tendo-se em vista que a reação de oxidação e redução de sulfóxidos apresenta uma característica reversível, é plausível supor que em meio redutor como o utilizado houvesse a possibilidade de ser gerado o composto reduzido tanto no nitrogênio do grupo nitro quanto no sulfeto pertencente ao anel aromático da fenotiazina. O procedimento original [122] indica pelos dados espectroscópicos e físico-químicos a formação do sulfeto em meio reacional como utilizado, e uma análise por espectrometria de massas seria suficiente para confirmar o estado de oxidação do enxofre, o que não foi realizado nas últimas etapas de síntese. Na Tabela 6, constam os dados espectrométricos e ópticos para o composto 3-amino-10-metilfenotiazina (**Am-MPTZ**). Observa-se que os dados confirmam o sucesso da reação de redução, pois observou-se distintamente o sinal referente à amina com integração para 2H em 4,78 ppm sendo o valor de deslocamento químico compatível com o esperado para aminas aromáticas [65].

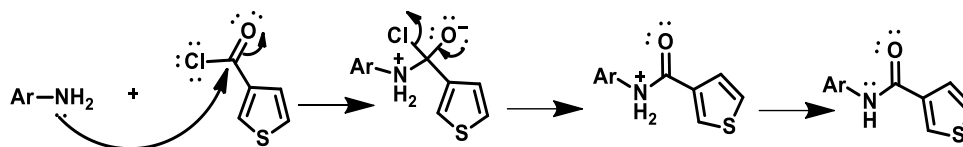
Realizou-se também a caracterização óptica para o composto **Am-MPTZ**, de forma a avaliar a capacidade do mesmo de interagir com a radiação eletromagnética na região do Ultravioleta e do Visível quando em solução, pela varredura e posterior excitação no comprimento de onda máximo de absorção. Observa-se o derivado aminado (**Am-MPTZ**) com absorção na região do Ultravioleta ($\lambda_{\text{max}} \sim 256 \text{ nm}$), e com a excitação em 256 nm o composto apresentou emissão na região do Visível, com menor intensidade inclusive na região do vermelho (608 nm). Os dados obtidos constam na Tabela 6.

Tabela 6: Dados espectrométricos para 3-aminofenotiazina (**Am-MPTZ**).

Absorção molecular (DMSO)	256 e 317 nm
Emissão molecular (DMSO)	466, 517, 608 nm
RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d⁶)	δ 3,20 (H13 , 3H), 4,80 (H4 , 2H), 6,42-6,45 (H2/H5 , 2H), 6,66 (H1 , 1H), 6,86 (H11 , 1H), 6,89 (H9 , 1H), 7,12 (H8 , 1H), 7,17 (H10 , 1H).

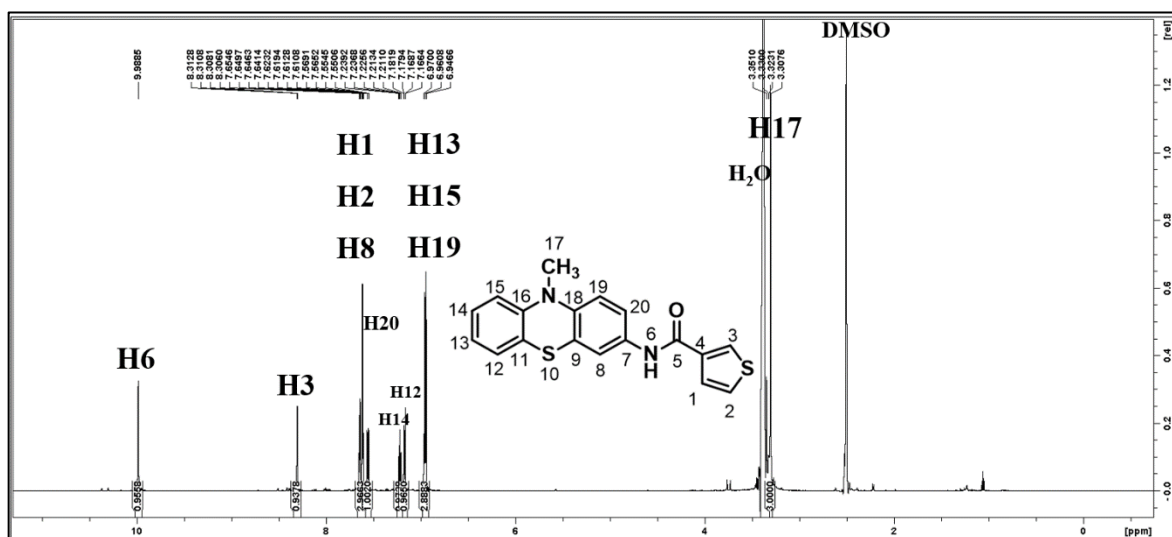
5.1.3 Obtenção de N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**)

O procedimento seguido para obtenção da carboxamida foi baseado em trabalho da literatura e já foi anteriormente utilizado em nosso grupo de pesquisa em Ávila-Costa [65]. A primeira etapa para obtenção da carboxamida inédita consiste na ativação da carbonila do 3-carboxitiofeno pela adição de átomo de cloro, que eleva a capacidade eletrofílica da carbonila. Para tanto, um tratamento da espécie carboxilada com cloreto de tionila é feito e obtém-se um óleo marrom, cor característica dos cloreto de acila e que é diretamente utilizado para executar a próxima etapa de reação. Portanto, o intermediário não foi caracterizado ou passou por longas purificações, devido à sua natureza reativa. O reagente foi utilizado em seguida para obtenção de **3-Tf-CO-NH-MPTZ**, pela reação de adição eletrofílica à carbonila. A reação deve ser realizada em meio anidro devido principalmente à natureza reativa do cloreto de ácido, que em presença de água geraria subprodutos indesejáveis. O mecanismo de adição à carbonila foi descrito no Esquema 17 e envolve primeiramente o ataque dos pares de elétrons não ligantes do átomo de nitrogênio da amina aromática à carboxila eletrofílica. Em seguida, ocorre a saída do átomo de cloro assistida pelos pares de elétrons do oxigênio.



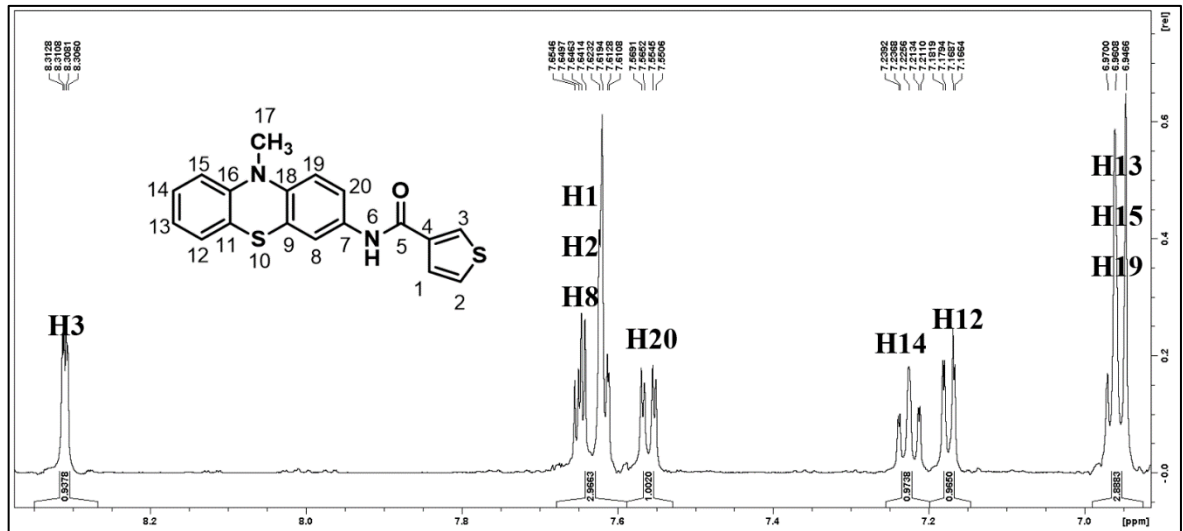
Esquema 17: Mecanismo genérico de adição eletrofílica à carboxila.

Apesar de apresentar reatividade diferente se comparada aos outros compostos aromáticos (naftaleno, dibenzofurano e fluoreno) utilizados para produzir amidas tiofênicas, o composto fenotiazínico reagiu de maneira satisfatória no meio reacional proposto. A amida tiofênica obtida derivada de 10-metilfenotiazina, denominada **3-Tf-CO-NH-MPTZ**, é inédita e foi caracterizada por ponto de fusão, RMN 600 MHz de ^1H , ^{13}C e sub-espectro de DEPT-135. As caracterizações corroboram a estrutura proposta para o composto inédito. No Espectro 1, consta o espectro de RMN ^1H 600 MHz obtido para **3-Tf-CO-NH-MPTZ**.



Espectro 1: RMN ^1H 600 MHz para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**).

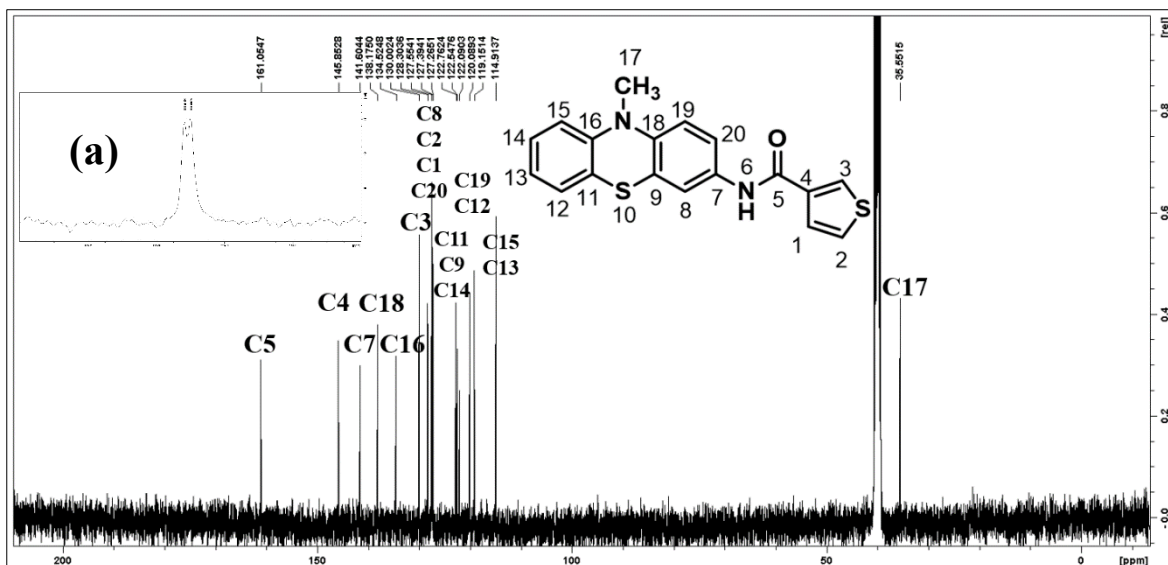
O espectro de RMN ^1H 600 MHz para **3-Tf-CO-NH-MPTZ** apresentou em δ 3,3 ppm um sinal referente ao deslocamento químico dos hidrogênios metílicos na posição **H17**, com integração para 3H. Além disso, o próton de δ 4,78 ppm na amina de partida não foi mais observado, com o aparecimento de um sinal característico de próton de amida em δ 9,98 ppm (**H6**), e a integração foi consistente com 1H. A ampliação da região de aromáticos e as respectivas atribuições dos sinais constam no Espectro 2.



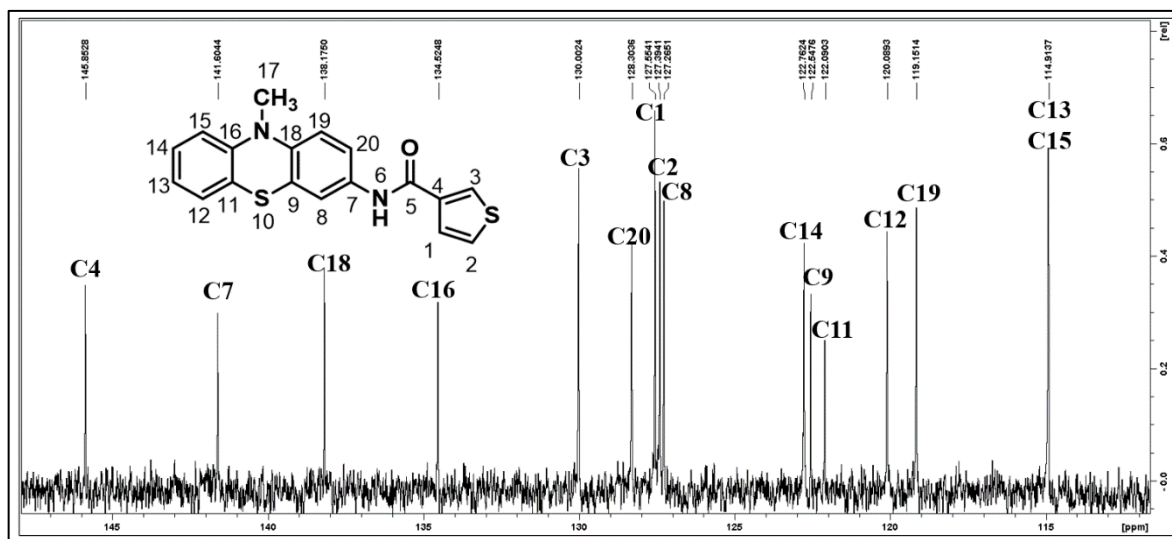
Espectro 2: RMN ¹H 600 MHz para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida, ampliação da região de aromáticos.

Observa-se que os prótons pertencentes ao esqueleto aromático da fenotiazina estão majoritariamente localizados na região de 7 ppm e não apresentaram grandes alterações em deslocamentos químicos se comparados à amina de partida, apesar das mudanças estruturais. Pelo espectro de RMN ¹H 600 MHz foi possível detectar 14 prótons, corroborando a estrutura proposta.

No espectro de RMN ¹³C 600 MHz (Espectro 3) foi possível observar 18 sinais referentes aos deslocamentos químicos da molécula da amida e o sub-espectro de DEPT-135 auxiliou na atribuição. Em δ 77,36 ppm pode ser detectado o sinal do solvente, dimetissulfóxido hexadeuterado, pelo qual foi calibrado o espectro. Os carbonos **C13** e **C15** ficaram sobrepostos nos dois espectros, no entanto, com a ampliação é possível verificar a existência dos dois sinais (Espectro 3(a)). Deve-se destacar o sinal δ 161 ppm, com deslocamento químico compatível com C=O de amida, não presente nos espectros das modificações anteriores, presente somente no espectro de RMN ¹³C, sendo esse um forte indicativo da presença de uma carbonila de amida na estrutura proposta para a molécula. Os sinais correspondentes ao anel tiofênico foram encontrados em valores de deslocamento químico superiores aos sinais da fenotiazina, que não sofreram grandes alterações em blindagem pela inserção da amida após as modificações química realizadas (Espectro 4).



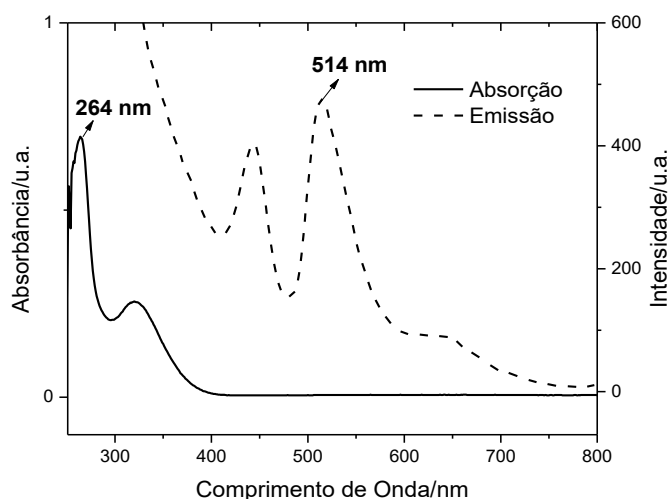
Espectro 3: RMN ^{13}C 600 MHz em DMSO para carboxamida 3-Tf-CO-NH-MPTZ (a) Ampliação em δ 114 ppm.



Espectro 4: RMN ^{13}C 600 MHz em DMSO, ampliação da região de aromáticos para carboxamida 3-Tf-CO-NH-MPTZ.

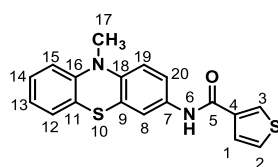
A caracterização por RMN ^1H e ^{13}C , juntamente com o sub-espectro de DEPT-135, são suficientes para elucidar a estrutura do composto inédito, tendo-se em vista também as propriedades físico-químicas (ponto de fusão e solubilidade) obtidas para o composto sintetizado. Foi realizada também a caracterização óptica do composto (Espectro 5), para se verificar seu perfil de absorção e emissão de radiação eletromagnética e constatar-se sua capacidade de atuar como cromóforo ou fluoróforo. Observa-se que de maneira semelhante ao derivado aminado (**Am-**

MPTZ), **3-Tf-CO-NH-MPTZ** apresentou absorção na região do Ultravioleta ($\lambda_{\text{max}} \sim 264$ nm), e com a excitação em 264 nm houve emissão na região do Visível, com máximo em 514 nm. Na Tabela 7, há um resumo dos dados espectrométricos obtidos para o composto **3-Tf-CO-NH-MPTZ**.



Espectro 5: Absorção e emissão na região do UV-Visível para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**). $\lambda_{\text{max}} \sim 264$ nm. Solvente: DMSO.

Tabela 7: Dados espectrométricos para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**).



Absorção molecular (DMSO)	264 e 320 nm
Emissão molecular (DMSO)	444 e 514 nm
RMN ¹H (600 MHz, DMSO-<i>d</i>⁶)	δ 3,31 (H17 , 3H), 6,95-6,97 (H13/H15/H19 , 3H), 7,17-7,18 (H12 , 1H), 7,21-7,24 (H14 , 1H), 7,55-7,57 (H20 , 1H), 7,61-7,65 (H1/H2/H8 , 1H), 8,31 (H3 , 1H), 9,99 (H6 , 1H)
RMN ¹³C (150 MHz, DMSO-<i>d</i>⁶)	δ 35,55 (C17), 114,90 (C15), 114,92 (C13), 119,15 (C19), 120,09 (C12), 122,09 (C11), 122,55 (C9), 122, 76 (C14), 127, 26 (C8), 127,39 (C2), 127,55 (C1), 128,30 (C20), 130,00 (C3), 134,52 (C16), 138,17 (C18), 141,60 (C7), 145,85 (C4), 161,05 (C5).

5.2 Estudos de polimerização e caracterização do monômeros

5.2.1 Estudo eletroquímico dos monômeros

O monômero **3-Tf-CO-NH-MPTZ** foi caracterizado por voltametria cíclica em nitrobenzeno na concentração de 0,035 M, tendo-se como eletrólito Bu_4NF_4 na concentração de 0,1 M. Os eletrodo de trabalho e contra-eleto-rodo foram de Pt e o eletrodo de pseudo-referência foi de Ag/Ag^+ . A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Na Figura 26 consta a curva de voltametria cíclica para o composto, de onde foram retiradas as informações da Tabela 8.

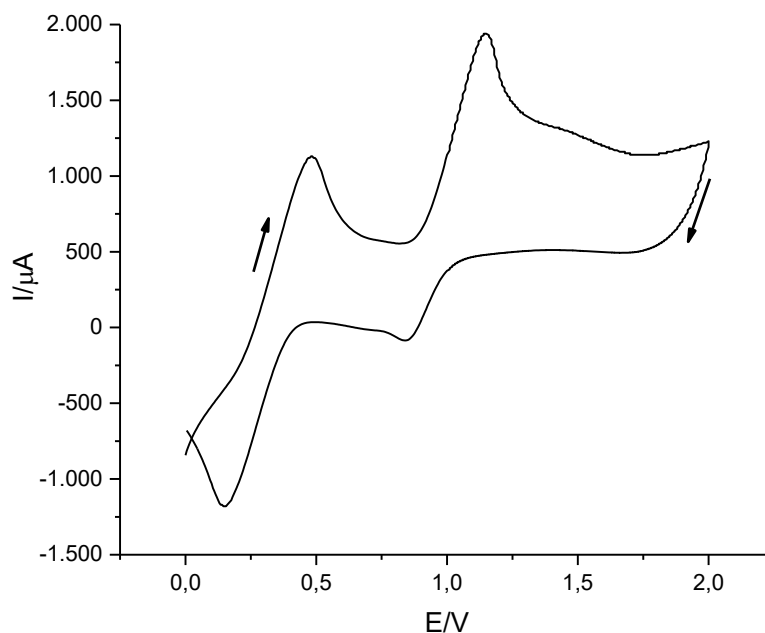


Figura 26: Voltametria Cíclica para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida. Obtida em nitrobenzeno com velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Pode-se observar pelo perfil do voltamograma que a molécula estudada apresentou uma boa eletroatividade entre 0 e 2V. A curva apresentou dois potenciais de oxidação/redução. O primeiro pico de oxidação ocorre em 0,485V, e apresentou um comportamento quase reversível. A reversibilidade de um processo redox pode ser determinada pela razão modular entre a corrente de pico anódica e a corrente de pico catódica, e em sistemas reversíveis é maior que 1. Visualmente pode ser entendido como o distanciamento relativo entre o pico anódico e catódico, e para o

primeiro processo há um caráter reversível. O segundo pico pode ser associado à formação do cátion divalente da fenotiazina, ou seja, a oxidação no átomo de nitrogênio (Figura 18c) e é um processo irreversível. Em uma janela expandida entre -1 e 2V, a molécula não apresentou aumento de atividade.

Tabela 8: Dados eletroquímicos para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida.

Híbrido	$E_{p,a1}/V$	E_{pc1}/V	$E_{p,a2}/V$	E_{pc2}/V	E_o
Tf-CO-NH-MPTZ	0,485	0,14	1,15	0,845	0,31-1,0

Quando a amida derivada da fenotiazina é comparada a outras amidas utilizadas na elaboração dos polímeros pode-se ver que há uma ampliação na eletroatividade do composto, pois há transferência efetiva de elétrons em quase toda janela explorada. A formação de cátions radicais estáveis é uma característica conhecida de compostos com o esqueleto fenotiazínico, o que pode ser observado pelos dados fornecidos pelo voltamograma. A capacidade doador do anel e dos heteroátomos N e S novamente são determinantes. Na Tabela 9, uma comparação foi feita entre os potenciais de oxidação obtidos para cada composto, e permite perceber a diferença estrutural causada pela presença dos heteroátomos.

Tabela 9: Potenciais de Oxidação para Amidas tiofênicas. Dados obtidos experimentalmente e em trabalho anterior feito pelo grupo.

Híbrido	$E_{p,a}/V$
Tf-CO-NH-FLU	1,80
Tf-CO-NH-MPTZ	0,485/1,15
Tf-CO-NH-DBF	1,89
Tf-CO-NH-2NFT	1,73

Após a varredura entre 0 e 2V, o composto passou pela ciclagem para que se obtivesse o homopolímero. A concentração da amida em solução de nitrobenzeno foi aumentada para 0,1 M. No entanto, após 20 ciclos a uma velocidade de 50 mV s^{-1} , não observou-se a deposição de sólido sobre o eletrodo. Uma limitação que foi detectada para obtenção do homopolímero é a dificuldade de obtenção de soluções homogêneas, devido à baixa solubilidade do composto. O resultado da ciclagem foi exposto na Figura 27. Dessa maneira, a copolimerização foi proposta, e novos copolímeros de **EDOT**, desta feita por polimerização química foram elaborados.

O **EDOT** foi escolhido como iniciador do processo de oxidação devido à facilidade com que seu cátion radical é formado, induzindo a formação da amida oxidada de cada copolímero. Era esperado que ao utilizar-se monômeros de **EDOT** como espaçador entre os monômeros de tiofeno carboxamida amplie-se também a transferência interna de cargas, com melhoria das propriedades físico-químicas dos materiais.

Foram obtidos rendimentos na ordem de 20-40%. Sabe-se que a polimerização química com cloreto férrico como oxidante ocorre preferencialmente em meio anidro e atmosfera inerte, fator que pode influenciar na formação eficiente de cátions radicais em solução. É importante salientar também que uma possível limitação provocada pelo meio reacional escolhido é a solubilização dos monômeros tiofênicos. Tendo-se em vista que os monômeros utilizados possuem massas moleculares elevadas, bem como um bom nível de planaridade que levam a interações razoavelmente fortes entre os anéis aromáticos, há dificuldade de se alcançar solubilização efetiva em solventes orgânicos comuns. Nesse intuito, a utilização de nitrobenzeno levou à solubilização das amidas de forma mais eficiente, porém a formação de polímero não foi observada. No trabalho utilizado como referência para esse procedimento, os autores sugerem que a realização de reações de oxidação em meios homogêneos, teriam rendimentos mais baixos do que os realizados em duas fases. Existem trabalhos [139] na literatura que indicam que a reação de polimerização ocorreria mais efetivamente na superfície dos cristais de FeCl_3 . O modelo proposto envolve a polimerização como um fenômeno que ocorreria entre os átomos de Ferro mais externos, que teriam um caráter de acidez de Lewis mais pronunciado, permitindo a coordenação com o tiofeno através do orbital vazio do átomo de Ferro. Quando em solução, isso não ocorre de maneira eficiente. Portanto, deve-se destacar a importância da heterogeneidade do meio para a reação de polimerização, o que não ocorre quando solventes como nitrobenzeno são utilizados [92] [104].

Em Hai “*et al.*”, os autores exploram os principais gargalos das reações de polimerização realizadas em clorofórmio tendo como agente oxidante FeCl_3 [140]. A presença de etanol e a proporção de agente oxidante com relação aos monômeros são fatores que os autores indicam como possíveis limitadores. Primeiramente, o procedimento de purificação realizado para o clorofórmio (seção 4.2.2c) eliminaria o excesso de etanol presente como estabilizante. Outro fator que deve-se analisar é a proporção monômeros/agente oxidante. É importante lembrar que, obedecidas as condições necessárias para a reação (meio anidro e livre de oxigênio), a reação de oxidação ocorreria em qualquer proporção, tendo-se em vista ser um fenômeno de superfície. O

que leva novamente a se considerar como o fator mais relevante nesse caso a pobre solubilização dos monômeros de tiofeno, que dificultaria o encontro entre espécies de **EDOT** e de amida, podendo reduzir a regiorregularidade dos polímeros. Foram feitas caracterizações para avaliar mais proximamente a estrutura molecular dos polímeros obtidos, principalmente com relação às suas propriedades ópticas.

5.3 Caracterização físico-química PEDOT-co-TfCOAr (D-A-D)

5.3.1 Estabilidade térmica

Os polímeros obtidos foram caracterizados quanto à sua estabilidade térmica por meio da técnica de Análise Termogravimétrica, em que foram expostos a uma curva ascendente de temperatura de 25 à 600 °C. Os polímeros apresentaram perfis de decomposição térmica semelhantes entre si, com eventos térmicos pouco significativos abaixo de 200 °C, que podem ser atribuídos a monômeros livres ou moléculas de solvente adsorvidas na estrutura do polímero. Observa-se que todos apresentaram seus eventos significativos de perda de massa na faixa entre 200 e 600 °C, com taxa máxima entre 367-384 °C. Esses eventos de perda de massa tem sido atribuídos à quebra de ligações mais fortes, como a decomposição da estrutura polimérica dos **PEDOT**, o que é consistente com a literatura [141]. Ávila-Costa reportou estabilidades térmicas para os polímeros obtidos por via eletroquímica **PEDOT-co-2NFT**, **PEDOT-co-DBF** e **PEDOT-co-FLU** entre 337 e 346 °C [12][37], o que indica um aumento na estabilidade térmica geral dos polímeros em pelo menos 30 °C. A grande quantidade de resíduo final, 37-47%, após a análise pode ser justificada pelo fato de que ela foi realizada em atmosfera de N₂. O polímero **PEDOT-co-FLU** apresentou a curva TGA com o perfil mais destoante dentre todos os analisados, apresentando dois eventos térmicos entre 158 °C e 442 °C, o que pode indicar uma menor regiorregularidade na disposição dos monômeros se comparado aos outros. Pode-se atribuir a maior estabilidade térmica dos polímeros obtidos por oxidação química principalmente à inserção dos monômeros de tiofeno substituídos com amidas aromáticas, formando ligações fortes mediante o acoplamento entre os monômeros, o que indica razoável aplicabilidade desses materiais como

dispositivos orgânicos ópticos [142]. Na Figura 28 foram sobrepostos os Termogramas para os copolímeros de EDOT.

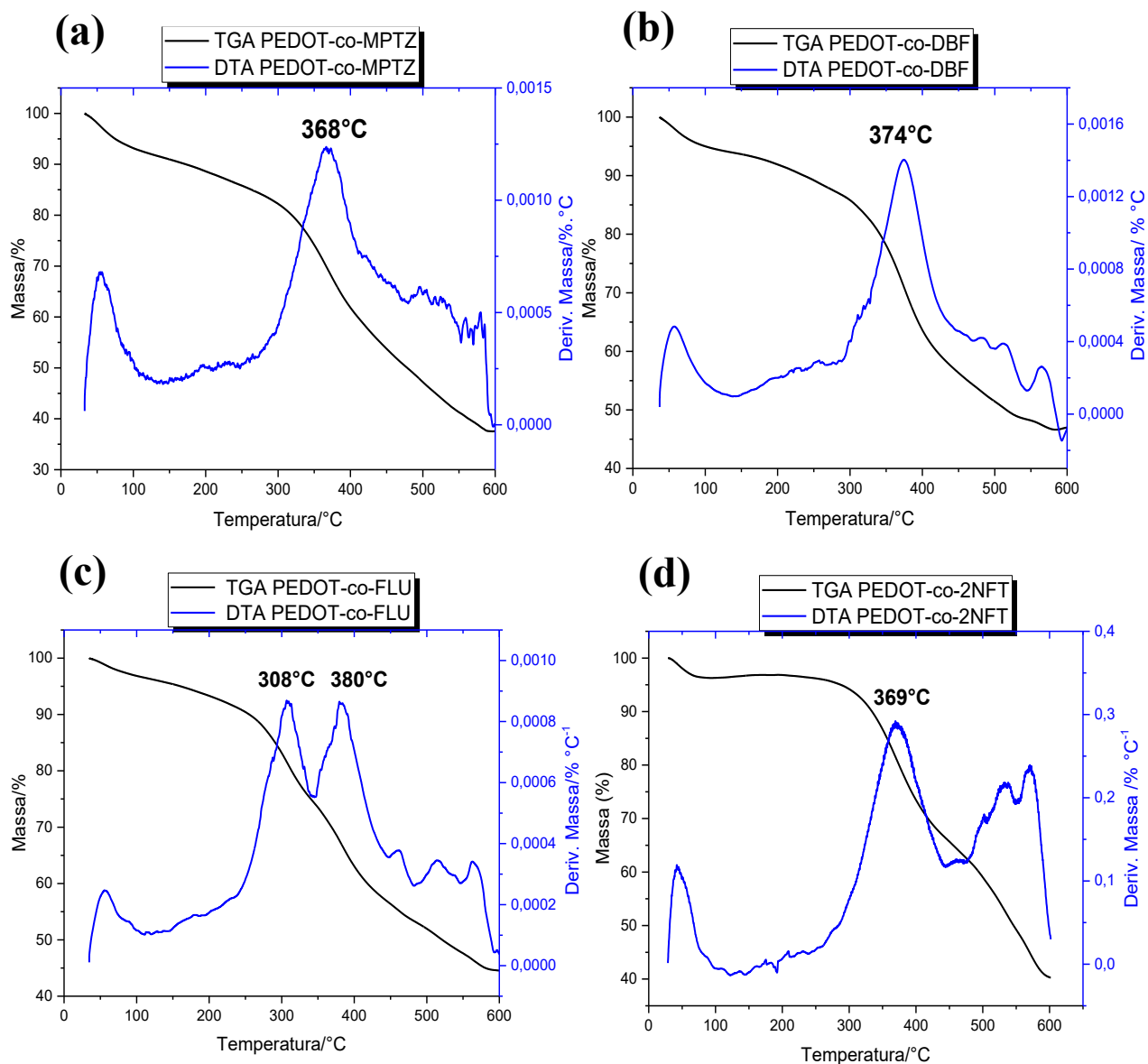


Figura 28: Termogramas para (a) PEDOT-co-MPTZ (b) PEDOT-co-DBF (c) PEDOT-co-FLU e (d) PEDOT-co-2NFT.

5.3.2 Caracterização óptica dos copolímeros

Os copolímeros foram avaliados opticamente em soluções diluídas de DMSO com concentrações variantes entre 10^{-6} - 10^{-4} M. Foram obtidos primeiramente os λ máximos de

absorção dos copolímeros, que constam na Tabela 10. De maneira geral, os copolímeros apresentaram espectros de absorção e emissão semelhantes entre si. Os comprimentos de onda de máxima absorção ocorrem na região de 250-300 nm e os espectros de emissão foram obtidos nesses comprimentos de onda. A principal transição eletrônica observada em copolímeros de tiofeno é $\pi-\pi^*$ e geralmente ocorre com a maior absortividade. As bandas secundárias decorrem usualmente de interações entre os níveis eletrônicos e vibracionais dos compostos aromáticos, e ocorrem com menor absortividade. Não foram observadas emissões fora da região do espectro Visível, sendo o copolímero **PEDOT-co-2NFT** aquele que apresentou o maior comprimento de onda de emissão, 615 nm ($\lambda_{\text{abs,max}} \sim 272$ nm). Quando comparados aos copolímeros obtidos eletroquimicamente por Ávila-Costa, houve um comportamento óptico diferente, tendo sido observado um deslocamento hipsocrômico, efeito de aumento da energia e conseqüente redução do comprimento de onda de emissão [65]. Tendo-se em vista que os comprimentos de onda de absorção apresentam correlação ao trabalho anterior, leva-se a supor que o nível de conjugação atingido por esses copolímeros é, em certa extensão, inferior aos copolímeros sintetizados eletroquimicamente.

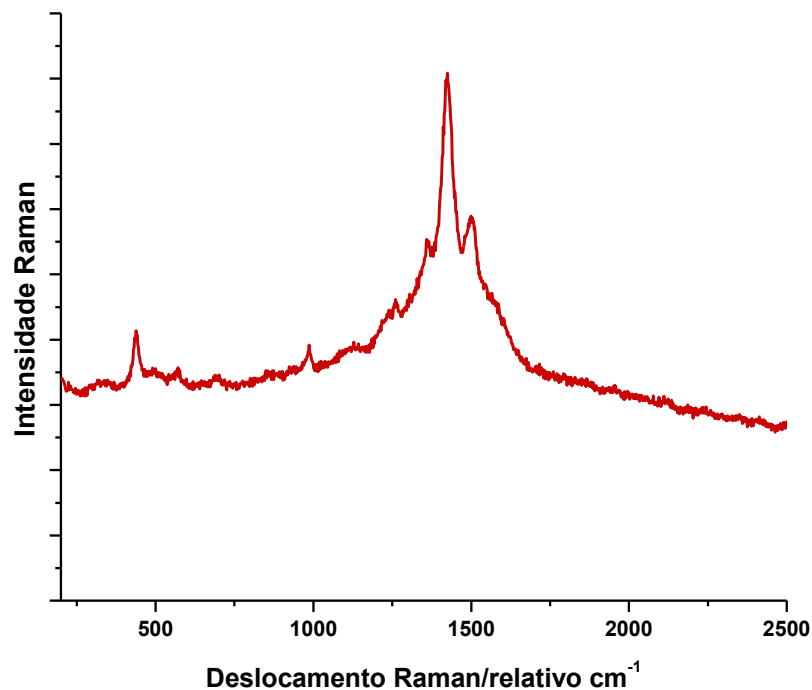
Tabela 10: Dados espectroscópicos copolímeros de EDOT.

Copolímero	PEDOT-co-FLU	PEDOT-co-MPTZ	PEDOT-co-2NFT	PEDOT-co-DBF
Absorção	275 nm (4.51 eV)	267 nm (4.64 eV)	272 nm (4.56 eV)	257 nm (4.82 eV)
	303 nm (4.09 eV)	462 nm (2.68 eV)	350 nm (3.54 eV)	320 nm (3.87 eV)
Emissão	489 nm (2.53 eV)	499 nm (2.48 eV)	615 nm (2.02 eV)	468 nm (2.65 eV)
	612 nm (2.02 eV)			

5.3.3 Caracterização por espectroscopia vibracional

Os polímeros obtidos por polimerização química foram analisados quanto à sua composição e estrutura por meio de espectroscopia vibracional. Foram obtidos espectros de Raman, cujos dados são reportados em unidades de energia ou número de onda, cm^{-1} . A espectroscopia Raman detecta um tipo de espalhamento inelástico que ocorre em escala molecular quando uma amostra é incidida com radiação na região do espectro eletromagnético do UV-Visível ou do

Infravermelho Próximo, levando à observação de modos vibracionais. As amostras foram excitadas com radiação monocromática 633 nm. Pode-se verificar que todas as amostras tiveram alta luminescência nessa região do espectro, levando à observação de efeito Raman ressonante. No entanto, os modos vibracionais observados refletem uma estrutura semelhante ao esperado para polímeros de **EDOT**, conforme a literatura [143]–[146]. No espectro de Raman obtido para **PEDOT-co-MPTZ**, Espectro 6, foi observado deslocamento Raman com boa intensidade em 1419 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao estiramento simétrico da ligação C=C do anel tiofênico do **EDOT** e o estiramento assimétrico figura em aproximadamente 1500 cm^{-1} , e o modo vibracional aproximadamente em 1364 cm^{-1} pertence à ligação C₃-C₄. As principais bandas obtidas pela espectroscopia Raman encontram-se na Tabela 11.



Espectro 6: Raman para **PEDOT-co-MPTZ**, realizado com radiação monocromática 632nm.

A alta intensidade de bandas associadas à formação de polímeros de **EDOT** pode indicar que a regiorregularidade dos polímeros não foi a esperada ao eleger a proporção de 2:1, tendo-se em vista que as bandas associadas aos monômeros amida utilizados não puderam ser observadas. Deve-se considerar que o efeito Raman ressonante dificulta a avaliação da região entre 1000 e 2000 cm^{-1} , onde poderiam ser observados modos vibracionais característicos dos monômeros das amidas aromáticas.

Tabela 11: Deslocamentos Raman para copolímeros de EDOT em radiação monocromática 632 nm.

Modo vibracional /cm ⁻¹	Híbrido			
	PEDOT-co-2NFT	PEDOT-co-MPTZ	PEDOT-co-DBF	PEDOT-co-FLU
Deformação do anel EDOT	441, 572, 988	439, 565, 691, 983	439, 573, 700, 988	313, 572, 693, 986
CH ₂ twisting	1263	1258	1260	1100, 1264
Estiramento C3-C4	1362	1364	1364	1359
Estiramento simétrico C=C	1425	1419	1428	1421
Estiramento assimétrico C=C	1504	1500	1504	1500

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho de dissertação produziu quatro copolímeros do tipo $(D)_m-(DA)_n$ por uma metodologia para polimerização química. Os polímeros obtidos foram caracterizados por Análise Termogravimétrica, Raman e Espectroscopia de Absorção e Emissão moleculares na região do UV-Visível. É digno de nota que quanto à estabilidade térmica os copolímeros obtidos apresentaram de maneira geral um comportamento superior ao obtido eletroquimicamente em pelo menos 30°C. Para avaliar melhor a cristalinidade e estabilidade geral dos materiais obtidos análises por DSC seriam cabíveis, pelas quais seriam melhor observados os eventos de perda de massa.

A caracterização físico-química por espectroscopia Raman indicou a presença de modos vibracionais associados à estrutura química do **EDOT**, além de intensa presença de fluorescência. Pode-se sugerir a mudança no método com a utilização de outros solventes (preferencialmente com baixo potencial de oxidação) para que haja um aumento na solubilidade do monômero de amida, ou até o aumento de equivalentes utilizados do derivado amídico para elaboração de polímeros com uma razão considerável entre os monômeros.

Os polímeros obtidos apresentaram bandas de absorção na região do Ultravioleta e emissão na região do Visível, do espectro eletromagnético. De forma geral, o comportamento óptico dos polímeros foi semelhante, sendo que somente o copolímero derivado 2-NFT apresentou emissão intensa na região do laranja, apresentando o maior deslocamento observado entre a banda de absorção e emissão. Os polímeros **PEDOT-co-DBF**, **PEDOT-co-FLU** e **PEDOT-co-MPTZ** apresentaram bandas de emissão intensas na região do azul.

Pode-se inferir que os polímeros obtidos apresentaram estruturas com regularidade razoável com a possibilidade de melhora pela utilização de métodos mais compatíveis com as características físico-químicas dos monômeros, como a solubilidade. O método de oxidação por via química não apresentou robustez destacável e pode ser aprimorado em futuros trabalhos, possivelmente pela inclusão de novos solventes capazes de manter o sistema heterogêneo, com o agente oxidante em fase sólida, no entanto, melhorando a interação entre os monômeros para que as proporções utilizadas sejam efetivadas no copolímero, dando ao material as propriedades optoeletrônicas desejáveis para aplicações como material eletrocromico ou semiconductor.

O projeto envolveu também a exploração teórica e experimental da fenotiazina como composto precursor de corantes e a sua recente aplicação como doador em dispositivos optoeletrônicos. Foi obtido composto inédito N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida, que foi isolado e caracterizado físico-química e opticamente. Conclui-se que, apesar das dificuldades experimentais de se trabalhar com o composto, existem ainda grandes possibilidades de elaboração de novas estruturas com melhoria das propriedades físico-químicas e ópticas. Pela sua geometria única e grande capacidade doadora, a fenotiazina angaria crescente interesse da área de síntese orgânica e juntamente com outros compostos heterocíclicos pode ser de grande utilidade na elaboração de novos híbridos moleculares, principalmente com a configuração **D-A**. Por meio da inserção de novos grupos alquila e novos padrões de substituição, com diferentes grupos aceptores, compostos do tipo amida podem ser melhor explorados.

Idealmente, o trabalho envolveria a exploração experimental mais ampla, particularmente com a inserção de outros grupos aceptores com boa condutividade, como nanotubos de carbono. E devido principalmente a dificuldades logísticas a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura dos materiais obtidos não pode ser realizada. Possibilidades de exploração futuras são vastas e o trabalho deve ser continuado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. L. Brown, H. E. LEMay Jr., B. E. Bursten, C. J. Murphy, and P. M. Woodward, *Chemistry: Central science*. 1979.
- [2] H. et al Wang, “Age-specific and sex-specific mortality in 187 countries, 1970–2010,” *Lancet*, vol. 380, no. 9859, pp. 2071–2094, 2012.
- [3] C. C. I. Guaratini and M. V. B. Zanoni, “Corantes têxteis,” *Quim. Nova*, vol. 23, no. 1, pp. 71–78, 2000, doi: 10.1590/s0100-40422000000100013.
- [4] A. Gürses, M. Açıkıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, “Dyes and Pigments: Their Structure and Properties,” 2016, doi: 10.1007/978-3-319-33892-7.
- [5] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [6] M. G. Craford and F. M. Steranka, “Light-Emitting Diodes in Encyclopedia of Applied Physics,” in 8, G. L. Trigg, Ed. Weinheim: VCH, 1994, p. 485.
- [7] S. Rasmussen, K. Ogawa, and S. Rothstein, *Handbook of Organic Electronics and Photonics*. Stevenson Ranch, CA: American Scientific Publishers, 2008.
- [8] N. C. Erickson and R. J. Holmes, “Highly efficient, single-layer organic light-emitting devices based on a graded-composition emissive layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 8, pp. 4–7, 2010, doi: 10.1063/1.3481426.
- [9] M. Ávila-Costa, C. L. Donnici, H. D. Rezende Calado, and L. A. Cury, “New directly electrosynthesized metal-free copolymeric NIR emitters based on EDOT-[β -thiophene-carboxamide]-fluorene like donor-acceptor systems,” *Synth. Met.*, vol. 250, no. November 2018, pp. 161–171, 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2019.03.008.
- [10] Z. Dechun, *Chemical and photophysical properties of materials for OLEDs*. Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [11] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, “Organic electroluminescent diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987, doi: 10.1063/1.98799.
- [12] J. H. Burroughes *et al.*, “Light-emitting diodes based on conjugated polymers,” *Nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, 1990, doi: 10.1038/347539a0.
- [13] A. J. Heeger, “Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture),” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, pp. 2591–2611, 2001, doi: 10.1007/978-1-4302-7226-7_6.
- [14] A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, “‘Synthetic metals’: A novel role for organic polymers,” *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.*, vol. 51, no. 1, pp. 11–28, 1991, doi: 10.1002/masy.19910510104.
- [15] H. Shirakawa, “The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture),” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, pp. 2574–2580, 2001, doi: 10.1177/2233865912453802.
- [16] U. Mitschke and P. Bäuerle, “The electroluminescence of organic materials,” *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 7, pp. 1471–1507, 2000, doi: 10.1039/a908713c.
- [17] P.-A. Will and S. Reineke, *Organic light-emitting diodes*. In “*Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*”, 2nd ed. Elsevier Ltd., 2019.
- [18] M. Kaltenbrunner *et al.*, “An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 458–463, 2013, doi: 10.1038/nature12314.
- [19] H. Klauk, *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*. Stuttgart: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [20] S. H. Yu, K. H. Park, Y. H. Kim, D. S. Chung, and S. K. Kwon, “Fine Molecular Tuning of Diketopyrrolopyrrole-Based Polymer Semiconductors for Efficient Charge Transport: Effects of Intramolecular Conjugation Structure,” *Macromolecules*, vol. 50, no. 11, pp. 4227–4234, 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.7b00624.
- [21] P. M. Beaujuge and J. R. Reynolds, “Color control in pi-conjugated organic polymers for use in electrochromic devices,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 268–320, 2010, doi: 10.1021/cr900129a.
- [22] A. Mishra, C. Q. Ma, and P. Bäuerle, “Functional oligothiophenes: Molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications,” *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 3, pp. 1141–1176, 2009, doi: 10.1021/cr8004229.
- [23] I. McCulloch and M. Heeney, “Thienothiophene Copolymers in Field Effect Transistors,” *Handb. Thiophene-Based Mater. Appl. Org. Electron. Photonics*, pp. 647–672, 2009, doi: 10.1002/9780470745533.ch17.
- [24] A. Facchetti, “ π -Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 733–758, 2011, doi: 10.1021/cm102419z.
- [25] S. A. Ponomarenko *et al.*, “Star-shaped oligothiophenes for solution-processible organic electronics: Flexible aliphatic spacers approach,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 17, pp. 4101–4108, 2006, doi: 10.1021/cm061104x.

- [26] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möllner, and F. Würthner, “Self-assembled π -stacks of functional dyes in solution: Structural and thermodynamic features,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 2, pp. 564–584, 2009, doi: 10.1039/b809359h.
- [27] M. Hasegawa and M. Iyoda, “Conducting supramolecular nanofibers and nanorods,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 7, pp. 2420–2427, 2010, doi: 10.1039/b909347h.
- [28] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, and E. W. Meijer, “Supramolecular polymerization,” *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 11, pp. 5687–5754, 2009, doi: 10.1021/cr900181u.
- [29] “No Title.” https://en.wikipedia.org/wiki/Organic_electronics#/media/File:Flexible_display.jpg (accessed Apr. 25, 2020).
- [30] R. Das, “World Firsts in Printed Electronics in 2018,” 2018. <https://www.solarnews.es/internacional/2018/11/08/world-firsts-in-printed-electronics-in-2018/> (accessed Apr. 25, 2020).
- [31] G. et al. Reineke, S., Lindner, F., Schwartz, “White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency,” *Nature*, vol. 459, pp. 234–238, 2009.
- [32] S. Reineke *et al.*, “White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency,” *Nature*, vol. 459, no. 7244, pp. 234–238, 2009, doi: 10.1038/nature08003.
- [33] “OLED Market - Global Industry Analysis, Technological Innovations, Trends, Growth opportunities and Demand Forecast from 2019-2025,” 2020. <https://www.marketwatch.com/press-release/oled-market---global-industry-analysis-technological-innovations-trends-growth-opportunities-and-demand-forecast-from-2019-2025-2020-03-04> (accessed Apr. 05, 2020).
- [34] “Global Organic Light-Emitting Diode (OLED) Market 2019-2023,” 2019. <https://www.technavio.com/report/global-organic-light-emitting-diode-oled-market-industry-analysis?tnplus> (accessed Apr. 05, 2020).
- [35] “‘CES 2018’ – Cãnion OLED da LG mostra o poder dos painéis da empresa sul-coreana,” 2018. <http://www.internerdz.com.br/2018/01/ces-2018-canion-oled-da-lg-mostra-o-poder-dos-paineis-da-empresa-sul-coreana/> (accessed Feb. 02, 2020).
- [36] “LG apresenta protótipo de tela de TV dobrável,” 2016. <http://www.simi.org.br/noticia/LG-apresenta-prototipo-de-tela-de-TV-dobravel> (accessed Feb. 02, 2020).
- [37] “Telas OLED e LED: quais são as diferenças e vantagens de cada uma?,” 2018. <https://blog.bemmaisseguro.com/telas-oled-e-led/> (accessed Feb. 02, 2020).
- [38] J. M. Verilhac *et al.*, “Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene),” *Synth. Met.*, vol. 156, no. 11–13, pp. 815–823, 2006, doi: 10.1016/j.synthmet.2006.04.012.
- [39] I. Petsagkourakis, K. Tybrandt, X. Crispin, I. Ohkubo, N. Satoh, and T. Mori, “Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 836–862, 2018, doi: 10.1080/14686996.2018.1530938.
- [40] O. Bubnova and X. Crispin, “Towards polymer-based organic thermoelectric generators,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 9345–9362, 2012, doi: 10.1039/c2ee22777k.
- [41] I. Petsagkourakis, N. Kim, K. Tybrandt, I. Zozoulenko, and X. Crispin, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Chemical Synthesis, Transport Properties, and Thermoelectric Devices,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 11, pp. 1–20, 2019, doi: 10.1002/aelm.201800918.
- [42] E. A. K. S, L. W, U. M, and K. R, *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. CRC Press, 2010.
- [43] J. D. Tarver, M. Sezen-Edmonds, J. E. Yoo, and Y. L. Loo, *Organic electronic devices with water-dispersible conducting polymers*, vol. 1–5, no. December 2017. Elsevier Ltd., 2019.
- [44] J. Roncali, P. Blanchard, and P. Frère, “3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional π -conjugated systems,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 16, pp. 1589–1610, 2005, doi: 10.1039/b415481a.
- [45] D. Runsewe, T. Betancourt, and J. A. Irvin, “Biomedical application of electroactive polymers in electrochemical sensors: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 16, 2019, doi: 10.3390/ma12162629.
- [46] Y. Wu, J. Li, Y. Fu, and Z. Bo, “Synthesis of extremely stable blue light emitting poly(spirobifluorene)s with suzuki polycondensation,” *Org. Lett.*, vol. 6, no. 20, pp. 3485–3487, 2004, doi: 10.1021/ol048709o.
- [47] Y. Wu, J. Zhang, Z. Fei, and Z. Bo, “Spiro-bridged ladder-type poly(p-phenylene): Towards structurally perfect light-emitting materials,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 23, pp. 7192–7193, 2008, doi: 10.1021/ja801422n.
- [48] Y. H. Tseng *et al.*, “Stable organic blue-light-emitting devices prepared from poly[spiro(flourene-9,9'-xanthene)],” *Macromolecules*, vol. 38, no. 24, pp. 10055–10060, 2005, doi: 10.1021/ma051798f.

- [49] A. Buckley, *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications - Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*. Elsevier, 2013.
- [50] W. Wu *et al.*, “Recent development of polyfluorene-based RGB materials for light emitting diodes,” *Microelectronics J.*, vol. 35, no. 4, pp. 343–348, 2004, doi: 10.1016/j.mejo.2003.07.001.
- [51] I. F. Perepichka and D. F. Perepichka, *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [52] S. V. Vasilyeva, P. M. Beaujuge, S. Wang, J. E. Babiarz, V. W. Ballarotto, and J. R. Reynolds, “Material strategies for black-to-transmissive window-type polymer electrochromic devices,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 4, pp. 1022–1032, 2011, doi: 10.1021/am101148s.
- [53] J. H. Kim and J. G. Park, “Effect of donor weight in a P3HT:PCBM blended layer on the characteristics of a polymer photovoltaic cell,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 66, no. 11, pp. 1720–1725, 2015, doi: 10.3938/jkps.66.1720.
- [54] A. A. Vashchenko *et al.*, “Organic light-emitting devices with multi-shell quantum dots connected with polythiophene derivatives,” *Semiconductors*, vol. 48, no. 3, pp. 377–380, 2014, doi: 10.1134/S1063782614030269.
- [55] S. Zhen *et al.*, “Supercapacitor electrodes based on furan-EDOT copolymers via electropolymerization,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, no. 12, pp. 7518–7527, 2014.
- [56] L. M. Zhu *et al.*, “N-Dopable polythiophenes as high capacity anode materials for all-organic Li-ion batteries,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 688, pp. 118–122, 2013, doi: 10.1016/j.jelechem.2012.06.019.
- [57] M. Ates and F. Arican, “Electrocoated films of poly(N-methylpyrrole-co-2,2'-bithiophene-co-3-(Octylthiophene)), characterizations, and capacitor study,” *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 64, no. 3, pp. 125–133, 2015, doi: 10.1080/00914037.2014.909423.
- [58] M. H. De Araujo, “SÍNTESE E ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DE COPOLÍMEROS ENTRE EDOT E TIOFENOS BETA-SUBSTITUÍDOS COM GRUPOS ELÉTRON-ACEPTORES,” UFMG, 2013.
- [59] M. H. De Araujo, C. L. Donnici, and H. D. R. Calado, “Synthesis and electrochemical investigation of beta-substituted thiophene based,” *J. Solid State Electrochem.*, pp. 1–14, 2016.
- [60] A. L. Dyer, M. R. Craig, J. E. Babiarz, K. Kiyak, and J. R. Reynolds, “Orange and red to transmissive electrochromic polymers based on electron-rich dioxythiophenes,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 10, pp. 4460–4467, 2010, doi: 10.1021/ma100366y.
- [61] W. Li *et al.*, “A Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State for Highly Efficient Fluorescent OLEDs: Molecular Design, Spectral Character, and Full Exciton Utilization,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2, no. 9, pp. 892–901, 2014, doi: 10.1002/adom.201400154.
- [62] M. Liang and J. Chen, *Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells*, vol. 42, no. 8. 2013.
- [63] T. Higuchi, H. Nakanotani, and C. Adachi, “High-Efficiency White Organic Light-Emitting Diodes Based on a Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitter Combined with Green and Red Fluorescent Emitters,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 12, pp. 2019–2023, 2015, doi: 10.1002/adma.201404967.
- [64] M. P. Aplan *et al.*, “Revealing the Importance of Energetic and Entropic Contributions to the Driving Force for Charge Photogeneration,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 46, pp. 39933–39941, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b12077.
- [65] M. Ávila-Costa, “Desenvolvimento De Novos Fluoróforos Emissores No Infravermelho Baseados Em Sistemas Híbridos Moleculares Doador-Aceptor (D-a),” UFMG, 2019.
- [66] L.-H. Xie, S.-H. Yang, J.-Y. Lin, M.-D. Yi, and W. Huang, “Fluorene-based macromolecular nanostructures and nanomaterials for organic (opto)electronics,” *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 371, no. 2000, p. 20120337, 2013, doi: 10.1098/rsta.2012.0337.
- [67] A. Adronov, “Supramolecular interactions of fluorene-based copolymers containing 3,4-propylenedioxythiophene and phenazine units with SWNTs,” *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 33, pp. 5241–5248, 2016, doi: 10.1039/c6py00730a.
- [68] T. Hardeman and G. Koeckelberghs, “The Synthesis of Poly(thiophene-*co*-fluorene) Gradient Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 48, no. 19, pp. 6987–6993, 2015, doi: 10.1021/acs.macromol.5b01384.
- [69] S. P. Massie, “The chemistry of phenothiazine,” *Chem. Rev.*, vol. 54, no. 5, pp. 797–833, 1954, doi: 10.1021/cr60171a003.
- [70] I. J. Al-Busaidi, A. Haque, N. K. Al Rasbi, and M. S. Khan, “Phenothiazine-based derivatives for optoelectronic applications: A review,” *Synth. Met.*, vol. 257, no. October, p. 116189, 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2019.116189.
- [71] Z. S. Huang, H. Meier, and D. Cao, “Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 13, pp. 2404–2426, 2016, doi: 10.1039/c5tc04418a.
- [72] D. Cao, J. Peng, Y. Hong, X. Fang, L. Wang, and H. Meier, “Enhanced performance of the dye-sensitized solar cells with phenothiazine-based dyes containing double D-A branches,” *Org. Lett.*, vol. 13, no. 7, pp.

- 1610–1613, 2011, doi: 10.1021/ol2000167.
- [73] H. Tian *et al.*, “Phenothiazine derivatives for efficient organic dye-sensitized solar cells,” *Chem. Commun.*, no. 36, pp. 3741–3743, 2007, doi: 10.1039/b707485a.
- [74] A. Bernthsen, “Ueber das Methylenblau,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 16, no. 1, pp. 1025–1028, 1883.
- [75] E. H. Rodd and S. Coffey, *Rodd’s Chemistry of Carbon Compounds: A Modern Comprehensive Treatise*, 3rd ed. Elsevier Publishing Company.
- [76] V. Meyer and P. Jacobsen, *Lehrbuch der organischen Chemie*. Leipzig: Veit and Co., 1920.
- [77] A. M. Patterson and L. T. Capell, *The Ring Index, American Chemical Society Monograph Series No 84*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1940.
- [78] C. Lauth, “No Title,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 9, p. 1035, 1876.
- [79] C. Reinhardt and A. S. Travis, *Heinrich Caro and the Creation of Modern Chemical Industry*, vol. 19. Springer-Science+Business Media, B.V, 2013.
- [80] A. Jaszczyszyn *et al.*, “Chemical structure of phenothiazines and their biological activity,” *Pharmacol. Reports*, vol. 64, no. 1, pp. 16–23, 2012, doi: 10.1016/S1734-1140(12)70726-0.
- [81] V. Ji Ram, A. Sethi, M. Nath, and R. Pratap, *Six-Membered Heterocycles*. 2019.
- [82] V. L. S. Freitas, J. R. B. Gomes, and M. D. M. C. Ribeiro Da Silva, “Structural, energetic and reactivity properties of phenoxazine and phenothiazine,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 73, pp. 110–120, 2014, doi: 10.1016/j.jct.2013.11.013.
- [83] H. S. Kim *et al.*, “Photophysical Properties of Thermally Activated Delayed Fluorescent Materials upon Distortion of Central Axis of Donor Moiety,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 50, pp. 28576–28587, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b11144.
- [84] K. Pluta, B. Morak-Młodawska, and M. Jeleń, “Recent progress in biological activities of synthesized phenothiazines,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 46, no. 8, pp. 3179–3189, 2011, doi: 10.1016/j.ejmech.2011.05.013.
- [85] B. Varga, Á. Csonka, A. Csonka, J. Molnár, L. Amaral, and G. Spengler, “Possible biological and clinical applications of phenothiazines,” *Anticancer Res.*, vol. 37, no. 11, pp. 5983–5993, 2017, doi: 10.21873/anticancer.12045.
- [86] M. J. Ohlow and B. Moosmann, “Phenothiazine: the seven lives of pharmacology’s first lead structure,” *Drug Discov. Today*, vol. 16, no. 3/4, pp. 119–131, 2011.
- [87] J. J. Aaron, M. D. Gaye-Seye, S. Trajkovska, and N. Motohashi, “Bioactive Phenothiazines and Benzo[a]phenothiazines: spectroscopic studies and biological and biomedical properties and applications,” *Top. Heterocycl. Chem.*, vol. 16, pp. 153–231, 2009.
- [88] S. Mitchell, “Phenothiazine: The Parent Molecule,” *Curr. Drug Targets*, vol. 7, no. 9, pp. 1181–1189, 2006, doi: 10.2174/138945006778226552.
- [89] N. Motohashi, M. Kawase, K. Satoh, and H. Sakagami, “Cytotoxic Potential of Phenothiazines,” *Curr. Drug Targets*, vol. 7, no. 9, pp. 1055–1066, 2006, doi: 10.2174/138945006778226624.
- [90] A. D. Mosnaim, V. V. Ranade, M. E. Wolf, J. Puente, and V. M.A., “Phenothiazine molecule provides the basic chemical structure for various classes of pharmacotherapeutic agents,” *Am. J. Ther.*, vol. 13, pp. 261–273, 2006.
- [91] R. R. Gupta and M. Kumar, “Synthesis, properties and reactions of phenothiazines,” in *Phenothiazines and 1,4-Benzothiazines e Chemical and Biological Aspects.*, Elsevier, 1988, pp. 1–161.
- [92] H. Puzanowska-Tarasiewicz, J. Karpińska, and L. Kuźmicka, “Analytical applications of reactions of iron(II) and hexacyanoferrate(II) with 2,10-disubstituted phenothiazines,” *Anal. Chem. Methods Appl.*, vol. 2009, pp. 63–77, 2011, doi: 10.1155/2009/302696.
- [93] A. Kojlo, J. Karpinska, L. K. W. Misiuk, H. Puzanowska-Tarasiewicz, and M. Tarasiewicz, “ANALYTICAL STUDY OF THE REACTION OF PHENOTHIAZINES WITH SOME OXIDANTS, METAL IONS, AND ORGANIC SUBSTANCES (REVIEW ARTICLE),” *J. TRACE MICROPROBE Tech.*, vol. 19, no. 1, pp. 45–70, 2001.
- [94] H. Puzanowska-Tarasiewicz, L. Kuźmicka, J. Karpińska, and K. Mielech-Łukasiewicz, “Efficient oxidizing agents for determination of 2,10-disubstituted phenothiazines,” *Anal. Sci.*, vol. 21, no. 10, pp. 1149–1153, 2005, doi: 10.2116/analsci.21.1149.
- [95] T. N. Tozer and L. D. Tuck, “Substituent effects on oxidation and stabilization of phenothiazine semiquinone free radicals,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 54, no. 8, pp. 1169–1175, 1965, doi: 10.1002/jps.2600540816.
- [96] L. Michaelis, “Semiquinones, the intermediate steps of reversible organic oxidation-reduction,” *Chem. Rev.*, vol. 16, no. 2, pp. 243–286, 1935.
- [97] L. Michaelis, M. P. Schubert, and S. Granick, “Semiquinone Radicals of the Thiazines,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 1, pp. 204–211, 1940, doi: 10.1021/ja01858a060.
- [98] A. Radutiu, “Wurster aza-crown ethers with N - para- phenylene-phenothiazine or -phenoxazine groups,” *Ark.*

- 2009, vol. 13, no. October, pp. 342–362, 2009.
- [99] L. P. Hammett, “The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, no. 1, pp. 96–103, 1937.
- [100] J. Jiney and B. Kevin, “Benzophenoxazine-based fluorescent dyes for labeling biomolecules,” *Tetrahedron*, vol. 62, no. 48, pp. 11021–11037, 2006.
- [101] C. Wurster, “Ueber die Methylderivate des Paraphenylendiamins,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 12, no. 1, pp. 522–528, 1879.
- [102] W. E. Kuhn, “2-Nitrofluorene and 2-Aminofluorene,” *Org. Synth.*, vol. 13, no. September, p. 74, 1933, doi: 10.15227/orgsyn.013.0074.
- [103] M. Grätzel, “Ultrafast colour displays,” *Nature*, vol. 409, no. 6820, pp. 575–576, 2001, doi: 10.1038/35054655.
- [104] B. O’Regan and M. Grätzel, “A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films,” *Nature*, vol. 353, no. 24, pp. 737–740, 1991.
- [105] S. H. Bae, K. D. Seo, W. S. Choi, J. Y. Hong, and H. K. Kim, “Near-IR organic sensitizers containing squaraine and phenothiazine units for dye-sensitized solar cells,” *Dye. Pigment.*, vol. 113, pp. 18–26, 2015, doi: 10.1016/j.dyepig.2014.07.031.
- [106] L. Yao *et al.*, “Highly efficient near-infrared organic light-emitting diode based on a butterfly-shaped donor-acceptor chromophore with strong solid-state fluorescence and a large proportion of radiative excitons,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 8, pp. 2119–2123, 2014, doi: 10.1002/anie.201308486.
- [107] F. Liu *et al.*, “Using phenoxazine and phenothiazine as electron donors for second-order nonlinear optical chromophore: Enhanced electro-optic activity,” *Dye. Pigment.*, vol. 114, no. C, pp. 196–203, 2015, doi: 10.1016/j.dyepig.2014.11.015.
- [108] S. Kumar, M. Singh, J. H. Jou, and S. Ghosh, “Trend breaking substitution pattern of phenothiazine with acceptors as a rational design platform for blue emitters,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 28, pp. 6769–6777, 2016, doi: 10.1039/c6tc01367h.
- [109] B. Zhao *et al.*, “High efficiency and low roll-off green OLEDs with simple structure by utilizing thermally activated delayed fluorescence material as the universal host,” *Nanophotonics*, vol. 6, no. 5, pp. 1133–1140, 2017, doi: 10.1515/nanoph-2016-0177.
- [110] M. Marszalek *et al.*, “Tuning spectral properties of phenothiazine based donor- π -acceptor dyes for efficient dye-sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 3, pp. 889–894, 2012, doi: 10.1039/c1jm14024h.
- [111] S. H. Kim *et al.*, “Effect of five-membered heteroaromatic linkers to the performance of phenothiazine-based dye-sensitized solar cells,” *Org. Lett.*, vol. 13, no. 21, pp. 5784–5787, 2011, doi: 10.1021/ol2023517.
- [112] X. Kong, A. P. Kulkarni, and S. A. Jenekhe, “Phenothiazine-Based Conjugated Polymers: Synthesis, Electrochemistry, and Light-Emitting Properties,” *Macromolecules*, vol. 36, no. 24, pp. 8992–8999, 2003, doi: 10.1021/ma035087y.
- [113] Y. Zou, W. Wu, G. Sang, Y. Yang, Y. Liu, and Y. Li, “Polythiophene derivative with phenothiazine-vinylene conjugated side chain: Synthesis and its application in field-effect transistors,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 20, pp. 7231–7237, 2007, doi: 10.1021/ma071402v.
- [114] A. P. Kulkarni, X. Kong, and S. A. Jenekhe, “High-performance organic light-emitting diodes based on intramolecular charge-transfer emission from donor-acceptor molecules: Significance of electron-donor strength and molecular geometry,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 8, pp. 1057–1066, 2006, doi: 10.1002/adfm.200500722.
- [115] Y. Yang, Z. He, J. He, G. Jiang, and F. Liu, “The influence on properties with different conjugated direction of phenoxazine and phenothiazine-based chromophores for organic nonlinear optical materials,” *Dye. Pigment.*, vol. 176, no. December 2019, p. 108219, 2020, doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108219.
- [116] T. Morita and R. M. V. Assumpção, *Manual de Soluções, Reagentes & Solventes*, 2^a. São Paulo, Brasil: Edgard Blücher LTDA, 1986.
- [117] W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals Eighth Edition*. Oxford, United Kingdom: Butterworth-Heinemann - Elsevier, 2008.
- [118] M. S. Kim *et al.*, “Enhancement of photovoltaic performance in dye-sensitized solar cells fabricated with dendritic photosensitizer containing site-isolated chromophores,” *Dye. Pigment.*, vol. 99, no. 3, pp. 986–994, 2013, doi: 10.1016/j.dyepig.2013.08.005.
- [119] S. H. Kim *et al.*, “The effect of N-substitution and ethylthio substitution on the performance of phenothiazine donors in dye-sensitized solar cells,” *Dye. Pigment.*, vol. 97, no. 1, pp. 262–271, 2013, doi: 10.1016/j.dyepig.2012.12.007.
- [120] A. Karuppasamy, K. Gokula Krishnan, M. Pillai Velayutham Pillai, and C. Ramalingan, “Synthesis, molecular structure and vibrational analysis of D-D-A based carbazole decorated phenothiazine-3-carbaldehyde: Experimental (FT-IR, UV and NMR) and density functional theory (DFT) calculations,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1128, pp. 674–684, 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.09.026.

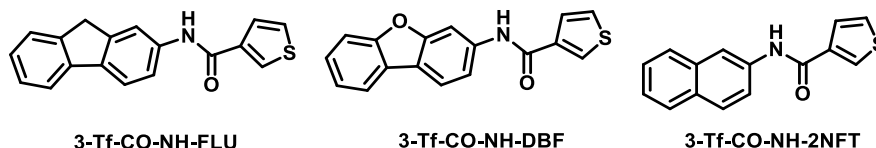
- [121] A. C. Schmalz and A. Burger, "The Action of Hydrochloric and Nitric Acids on Some Derivatives of Phenothiazine," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, no. 21, pp. 5455–5459, 1954, doi: 10.1021/ja01650a058.
- [122] R. Guilmin, F. Alloin, F. Molton, and J. C. Leprêtre, "Chemical modification of N-methylphenothiazine to lead to interesting and potential organic material for lithium battery," *Electrochim. Acta*, vol. 232, pp. 182–191, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.143.
- [123] M. Y. Wong and L. M. Leung, "Phenothiazine-oxadiazole push-pull fluorophores: Combining high quantum efficiency, excellent electrochemical stability and facile functionalization," *Dye. Pigment.*, vol. 145, pp. 542–549, 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.06.054.
- [124] M. Hosseinneshad, K. Gharanjig, S. Moradian, and S. Tafaghodi, "Synthesis and application of some novel fluorescent heterocyclic disperse dyestuffs based on phenothiazine on polyester," *Arab. J. Chem.*, 2015, doi: 10.1016/j.arabj.2014.12.027.
- [125] E. Champaigne; William M. LeSuer, "3-Thenoic Acid," *Org. Synth.*, vol. Coll. Vol., p. 919, 1963, doi: 10.15227/orgsyn.089.0274.
- [126] T. A. P. Hai and R. Sugimoto, "Effect of molar ratio of oxidizer/3-hexylthiophene monomer in chemical oxidative polymerization of poly(3-hexylthiophene)," *J. Mol. Struct.*, vol. 1146, pp. 660–668, 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.06.019.
- [127] A. Bernthsen, "Eine neue Synthese des Thiodiphenylamins," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 19, no. 2, pp. 3255–3256, 1886, doi: 10.1002/cber.188601902356.
- [128] C. Bodea and I. Silberg, "Recent Advances in the Chemistry of Phenothiazines," *Adv. Heterocycl. Chem.*, vol. 9, no. C, pp. 321–460, 1968, doi: 10.1016/S0065-2725(08)60375-X.
- [129] V. J. Daneke and H.- Werner, "Addition von Nucleophilen an in situ erzeugtes," vol. 62, pp. 52–62, 1970.
- [130] H. Shine and C. Ristagno, "Ion Radicals. XX. Aromatic Nitration. A New Preparation of 3-Nitroperylene and 1-Nitropyrene," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, no. 7, pp. 1811–1812, 1971, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [131] L. S. Karpishchenko, A. V. Prosyaniy, and S. I. Burmistrov, "NUCLEOPHILIC ADDITION TO THE PHENOXAZONIUM CATION," *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 641, no. 5, pp. 616–618, 1977.
- [132] U. Kloekner and B. J. Nachtsheim, "Mild hypervalent iodine mediated oxidative nitration of N-aryl sulfonamides," *Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 10485–10487, 2014, doi: 10.1039/c4cc04738a.
- [133] C. MARSHALL and A. KHAN, Karrar, "WO 2012/107706 A1 - PHENOTHIAZINE DIAMINIUM SALTS AND THEIR USE," 2012.
- [134] F. D. Bellamy and K. Ou, "Selective reduction of aromatic nitro compounds with stannous chloride in non acidic and non aqueous medium," *Tetrahedron Lett.*, vol. 25, no. 8, pp. 839–842, 1984, doi: 10.1016/S0040-4039(01)80041-1.
- [135] H. Gilman and J. Eisch, "Studies in the 10-Ethylphenothiazine System: Reductive Halogenation and N-Ethylation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 14, pp. 3862–3865, 1955, doi: 10.1021/ja01619a055.
- [136] A. I. Vogel, *Practical organic chemistry 2*. Longmans, 1956.
- [137] M. B. Smith and J. March, *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [138] M. R. De Abreu Alves, "Estudo físico-químico e eletroquímico de polímeros e copolímeros derivados de tiofeno beta-substituído," UFMG, 2009.
- [139] P. Knuutila, N. Oy, and J. Korvola, "Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃," vol. 33, no. 7, pp. 1559–1562, 1992.
- [140] T. A. P. Hai and R. Sugimoto, "Synthesis and characterization of copolymers composed of 3-hexylthiophene and fluorene via chemical oxidation with FeCl₃," *Polym. J.*, vol. 48, no. 12, pp. 1115–1121, 2016, doi: 10.1038/pj.2016.90.
- [141] C. T. Toledo, "Síntese, Caracterização e Estudo da Aplicação de Polímeros Conjugados Derivados do Tiofeno β-substituído em Janelas Inteligentes," UNIFEI, 2018.
- [142] L. Xu *et al.*, "Synthesis, structure, physical properties and OLED application of pyrazine-triphenylamine fused conjugated compounds," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 77, pp. 63080–63086, 2015, doi: 10.1039/c5ra12654a.
- [143] S. Garreau, G. Louarn, S. Lefrant, J. P. Buisson, and G. Froyer, "Optical study and vibrational analysis of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT)," *Synth. Met.*, vol. 101, no. 1, pp. 312–313, 1999, doi: 10.1016/S0379-6779(98)01146-1.
- [144] G. Louarn, J. Y. Mevellec, J. P. Buisson, and S. Lefrant, "Comparison of the vibrational properties of polythiophene and polyalkylthiophenes," *Synth. Met.*, vol. 55, no. 1, pp. 587–592, 1993, doi: 10.1016/0379-6779(93)90996-A.
- [145] S. Garreau, G. Louarn, J. P. Buisson, G. Froyer, and S. Lefrant, "In situ spectroelectrochemical Raman studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT)," *Macromolecules*, vol. 32, no. 20, pp. 6807–6812, 1999, doi: 10.1021/ma9905674.

- [146] B. K. Kuila, S. Malik, S. K. Batabyal, and A. K. Nandi, "In-situ synthesis of soluble poly(3-hexylthiophene)/multiwalled carbon nanotube composite: Morphology, structure, and conductivity," *Macromolecules*, vol. 40, no. 2, pp. 278–287, 2007, doi: 10.1021/ma061548e.
- [147] Vogel, *Química Orgânica: Análise Orgânica Qualitativa v. 2, 3º*. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S.A., 1983.
- [148] Z. Shuang, M. Shuai, L. Ying, G. Min, W. Ping-Bao, and L. Deng-Ke, "Synthesis and biological evaluation of novel phenothiazine derivatives as non-peptide arginine vasopressin V2 receptor antagonists," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 26, pp. 627–630, 2015.
- [149] L. Perrin and P. Hudhomme, "Synthesis, electrochemical and optical absorption properties of new perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) and perylene-3,4:9,10-bis(benzimidazole) derivatives," *European J. Org. Chem.*, no. 28, pp. 5427–5440, 2011, doi: 10.1002/ejoc.201100513.
- [150] A. Bernthsen, "Studien in der Methylenblaugruppe," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 1885.
- [151] H. Bin Sun, R. Hua, and Y. Yin, "Highly efficient nitration of phenolic compounds in solid phase or solution using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as nitrating reagent," *J. Org. Chem.*, vol. 70, no. 22, pp. 9071–9073, 2005, doi: 10.1021/jo0514669.
- [152] C. Marshall, J. Sinclair, and T. Baddeley, "EP2457905A1 - Methods of synthesis and/or purification of diaminophenothiazinium compounds," 2012.
- [153] J. STOREY, C. LARCH, S. KEMP, S. CLUNAS, and S. NICOLL, "WO 2017/013174 A1," 2017.
- [154] J. V. CRIVELLO, "NITRATIONS AND OXIDATIONS WITH INORGANIC NITRATE SALTS IN TRIFLUOROACETIC ANHYDRIDE," *J. Org. Chem.*, vol. 12, no. 49, pp. 3056–3060, 1981, doi: 10.1002/chin.198149136.
- [155] J. Ehrlich and M. T. Boget, "EXPERIMENTS IN THE VERATROLE AND QUINOXALINE GROUPS," *J. Org. Chem.*, vol. 12, pp. 522–34, 1947.
- [156] C. M. Wischik, "US20140221359," 2014.
- [157] M. A. Mondal, D. Mandal, and K. Mitra, "Yttrium nitrate mediated nitration of phenols at room temperature in glacial acetic acid," *J. Chem. Sci.*, vol. 129, pp. 39–43, 2017.

8 ANEXO

Caracterização dos compostos amídicos derivados de 2-NFT/DBF/FLU

Dados extraídos diretamente da Tese de doutorado de Marina de Ávila Costa [65], 2019.



N-9H-fluoren-2-il-3-tiofenocarboxamida ou 2-fluoreno-3-tiofenocarboxamida (**3-Tf-CO-NH-FLU**): 72% (PF: 215 – 216 °C). I.R. (ATR, cm^{-1}): 1642 ($\nu\text{C=O}$), 1550 ($\delta\text{N-H}$), 1522 ($\nu\text{C=C}$), 1249 ($\nu\text{C-N}$), 955 ($\nu\text{C=C}$), 730 ($\delta\text{C-H}$). RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d^6$) δ 3,92 (H17, s, 2H); 7,27 (H14, t, $J = 7$, 1H); 7,36 (H13, t, $J = 7$, 1H); 7,55 (H15, d, $J = 7$, 1H); 7,66 (H8-H12, m, 2H); 7,73 (H9, d, $J = 8$, 1H); 7,82–7,86 (H1-H2, m, 2H); 8,07 (H19, s, 1H); 8,37 (H3, s, 1H); 10,12 (H6, s, 1H). RMN ^{13}C (400 MHz, $\text{DMSO-}d^6$) δ 36,48 (C17); 117,09 (C19); 119,08 (C8); 119,46 (C12); 119,94 (C9); 124,98 (C14); 126,11 (C15); 126,69 (C13); 126,84 (C2); 127,17 (C1); 129,53 (C3); 136,65 (C10); 137,87 (C16); 137,98 (C11); 140,95 (C18); 142,82 (C7); 143,53 (C4); 160,69 (C5). ESI-MS m/z $[5+\text{Na}]^+$: Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NOS}$: 314,0615, encontrado: 314,0605.

N-3-dibenzofuranil-3-tiofenocarboxamida ou 3-dibenzofurano-3-tiofenocarboxamida (**3-Tf-CO-NH-FLU**): 70% (PF: 211-213 °C). I.R. (ATR, cm^{-1}): 1638 ($\nu\text{C=O}$), 1550 ($\delta\text{N-H}$), 1523 ($\nu\text{C=C}$), 1241 ($\nu\text{C-N}$), 943 ($\nu\text{C=C}$), 735 ($\delta\text{C-H}$). RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d^6$) δ 7,37 (H14, t, $J = 7$, 1H); 7,46 (H13, t, $J = 7$, 1H); 7,66-7,73 (H15, H8, H12, H9, m, 4H); 8,05-8,09 (H1-H2, m, 2H); 8,27 (H18, s, 1H); 8,40 (H3, s, 1H); 10,33 (H6, s, 1H). RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d^6$) δ 103,08 (C19); 111,44 (C15); 115,81 (C8); 119,00 (C10); 120,51 (C12); 120,88 (C9); 123,07 (C14); 123,60 (C11); 126,69 (C13); 126,96 (C2); 127,17 (C1); 128,14 (C16); 129,88 (C13); 137,62 (C18); 138,81 (C7); 155,72 (C4); 161,04 (C5). ESI-MS m/z $[6+\text{Na}]^+$: Calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$: 316,0408, encontrado: 316,0403.

N-2-naftalenil-3-tiofenocarboxamida ou 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (**3-Tf-CO-NH-2NFT**): 65% (PF: 184-185 °C). I.R. (ATR, cm^{-1}): 1638 ($\nu\text{C=O}$), 1550 ($\delta\text{N-H}$), 1520 ($\nu\text{C=C}$), 1266 ($\nu\text{C-N}$), 963 ($\nu\text{C=C}$), 735 ($\delta\text{C-H}$). RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d^6$) δ 7,41 (H13, t, $J = 7$, 1H); 7,48 (H12, t, $J = 7$, 1H); 7,66-7,70 (H14-H8, m, 2H); 7,80-7,86 (H11, H1, H2, m, 3H); 7,91 (H9, d, $J = 8$, 1H); 8,40 (H16-H3, m, 2H); 10,26 (H6, s, 1H). RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d^6$) δ 117,30 (C16); 121,46 (C8); 125,37 (C13); 126,94 (C14); 127,45 (C12); 127,62 (C9); 127,79 (C11); 127,93 (C2); 128,69 (C1); 130,28 (C3); 130,48 (C10); 133,74 (C15); 136,83 (C7); 138,00 (C4); 161,67 (C5). ESI-MS m/z $[7a+\text{Na}]^+$: Calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NOS}$: 276,0459, encontrado: 276,0450.

9 APÊNDICE A

Estudo exploratório de funcionalização da fenotiazina

A fenotiazina passou por modificações estruturais que levaram à obtenção de três derivados N-substituídos, sendo eles: 10-acetilfenotiazina, 10-benzoilfenotiazina e 10-metilfenotiazina. Vários métodos de nitração foram testados para posterior obtenção de derivados amino e os resultados obtidos constam na Tabela 3, Resultados e Discussão. Abaixo, foram descritos os métodos nela citados e os respectivos procedimentos experimentais seguidos para cada um.

1.1. N-funcionalização fenotiazina

1.1.1. N-acetilfenotiazina [147]

Em balão de 50 mL de fundo redondo solubilizou-se 40 mmol de fenotiazina em ácido acético glacial. Em seguida, 40 mmol de anidrido acético recém destilado solubilizado em ácido acético foram adicionados ao meio reacional que permaneceu sob agitação e refluxo por 15 horas. Ao final, o sólido obtido foi filtrado, fornecendo um sólido verde (87%). P.F.: 199-201 °C.

1.1.2. N-benzoilfenotiazina [148]

Em balão tritubulado de 100 mL adaptado com condensador de bolas e tubo secante, foram solubilizados 50 mmol de fenotiazina em 30 mL de diclorometano. Em seguida, adaptou-se um banho de gelo e a temperatura foi mantida entre 0 e 5°C para adição de 96 mmol de trietilamina. Ao final da adição, 64 mmol cloreto de benzoila recém preparados [147] foram solubilizados em 10 mL de diclorometano e adicionado gota a gota ao meio reacional. A reação teve duração de 2 horas e ao final foi vertida em água destilada e filtrada a vácuo. Obtiveram-se agulhas brancas recristalizadas em etanol (80%). P.F.: 174-175 °C.

1.1.3. N-metilfenotiazina

Ver Tópico 4.3.2.

1.2. Nitração derivados fenotiazínicos

1.2.1. Método 1 [149]

Em balão monotubulado de 25 mL, 10 mmol de fenotiazina foram solubilizados em 10 mL de ácido acético glacial sob agitação magnética. Em seguida, à temperatura de 25°C foram adicionados 24,2 mmol de ácido nítrico fumegante ($\rho=1,42$ g mL) lentamente durante 1 hora. Após o fim da reação ter sido constatado por CCD (Hexano 5:1 Acetato de etila) a mesma foi vertida em 50 mL de água destilada e filtrada à vácuo e lavada com água. O sólido marrom obtido foi levado ao dessecador.

1.2.2. Método 2 [150]

Um balão monotubulado de 25 mL contendo 2,5 mmol de fenotiazina foi adaptado com um banho de gelo, e a temperatura foi mantida abaixo de 5 °C durante a adição de ácido nítrico fumegante

1.2.3. Método 3 [151]

Em balão monotubulado de 25 mL, 1 mmol de fenotiazina foi solubilizado em 5 mL de acetona. Adicionou-se 1 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à solução e a reação foi mantida à temperatura ambiente por 24 horas. Ao final, a mistura foi lavada com diclorometano e o solvente evaporado sob vácuo.

1.2.4. Método 4

Ver Tópico 4.3.3.

1.2.5. Método 5 [152]

Em balão tritubulado de 50 mL adaptado com condensador de refluxo, 2 mmol de fenotiazina foram solubilizados em 5 mL de clorofórmio. Em seguida, 4 mmol de nitrito de sódio dispersos em 5 mL de clorofórmio foram adicionados e por fim foi adicionado 1 mL de ácido acético glacial. A reação foi mantida à temperatura ambiente durante 2 horas, e o sólido obtido foi filtrado e lavado com ácido acético, etanol, água e novamente etanol. Obteve-se uma mistura de dois produtos, mononitrofenotiazina e dinitrofenotiazina, com ponto de fusão 286 °C.

1.2.6. Método 6 [153]

Em balão tritubulado de 125 mL, 15 mmol de fenotiazina foram solubilizados em 40 mL de acetonitrila ao qual foram adicionados 9 mL de ácido acético glacial recém destilado e 145 mmol de nitrito de sódio. A reação foi mantida sob agitação durante 24 horas e ao final o sólido obtido foi filtrado e lavado com água e metanol. Obteve-se um sólido marrom escuro que foi recristalizado em N,N'-dimetilformamida. P.F.: > 300 °C.

1.2.7. Método 7 [129]

A reação foi realizada em erlenmeyer de 250 mL adaptado com agitação magnética. 5 mmol de fenotiazina foram pesados juntamente com 10 mmol de acetato de potássio e foram suspensos em 100 mL de metanol. Após a solubilização sob agitação ter sido observada, 36 mmol de nitrito de sódio foram solubilizados em uma quantidade mínima de água destilada e adicionados lentamente. Nenhuma reação foi observada até esse momento. Adicionou-se então, 10 mmol de cloreto férrico solubilizados em 25 mL de metanol. A reação permaneceu sob agitação durante 30 minutos. Ao final, detectou-se a formação de mono e dinitrofenotiazina. A mistura foi filtrada à vácuo e lavada com metanol e água.

1.2.8. Método 8 [154]

Em balão tritubulado de 50 mL adaptado com condensador de refluxo, foram adicionados 10 mmol de N-acetilfenotiazina, em 10 mL de anidrido trifluoroacético (TFAA) e 10 mmol de nitrato de amônio. Ao final de 24 horas de reação, a viscosidade da solução aumentou consideravelmente e não foi possível tratar a reação.

Reação 11: utilizou-se pequena quantidade de ácido acético para solubilizar o substrato.

1.2.9. Método 9 [155]

Em balão tritubulado de 50 mL, foram solubilizados 15 mmol de N-acetilfenotiazina em 10 mL ácido acético. Sob agitação, um funil de adição foi adaptado ao sistema e uma solução formada por 9,6 mL de ácido nítrico concentrado em 5,25 mL de ácido sulfúrico concentrado foi lentamente adicionada.

Reação 12: a reação foi interrompida logo após a adição da mistura nitrante, vertida em água destilada gelada e filtrada à vácuo.

Reação 13: a reação foi aquecida até 60 °C e assim permaneceu durante 10 minutos. A reação foi então resfriada, verteu-se em água e filtrou-se.

1.2.10. Método 10 [156]

Em balão tritubulado de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo e agitação magnética, foram adicionados 5 mmol de N-benzoilfenotiazina em 25 mL de ácido acético. Em seguida, 31,5 mmol de nitrato de amônio foram lentamente adicionados ao balão. Após 75 horas o produto foi vertido em água e filtrado, levando à obtenção de sólido laranja. Constatou-se que a reação levou somente oxidação do sulfeto e não à obtenção do derivado nitrado.

1.2.11. Método 11 [156]

Em balão de 25 mL adaptado com condensador de refluxo, 2 mmol de N-benzoilfenotiazina foram solubilizados em 5 mL de clorofórmio. Em seguida, adicionou-se 4 mmol de ácido trifluoroacético e 2 mmol de nitrato de amônio. A reação prosseguiu durante 30 minutos e em seguida foi lavada com água destilada e solução 5% de bicarbonato de sódio. Por fim, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio e evaporada sob vácuo. Constatou-se a obtenção do sulfóxido.

1.2.12. Método 12 [157]

Em balão de 50 mL sob agitação magnética foram adicionados 1 mmol de N-benzoilfenotiazina em 1 mL de ácido acético em banho de gelo, com a temperatura mantida entre 15-17 °C. Em seguida, solubilizou-se 1 mmol de nitrato de ítrio hexahidratado em 2 mL de ácido acético, mistura que foi adicionada ao balão lentamente. Após a adição, a reação foi mantida sob agitação no banho de gelo durante uma hora e mais uma hora à temperatura ambiente. O balão foi levado à geladeira, onde permaneceu em repouso durante dois dias, e posteriormente esteve sob agitação por 3 horas. A reação foi vertida em água e filtrada. O filtrado passou por extração líquido-líquido com acetato de etila, que foi evaporado à vácuo. Isolou-se o sulfóxido.

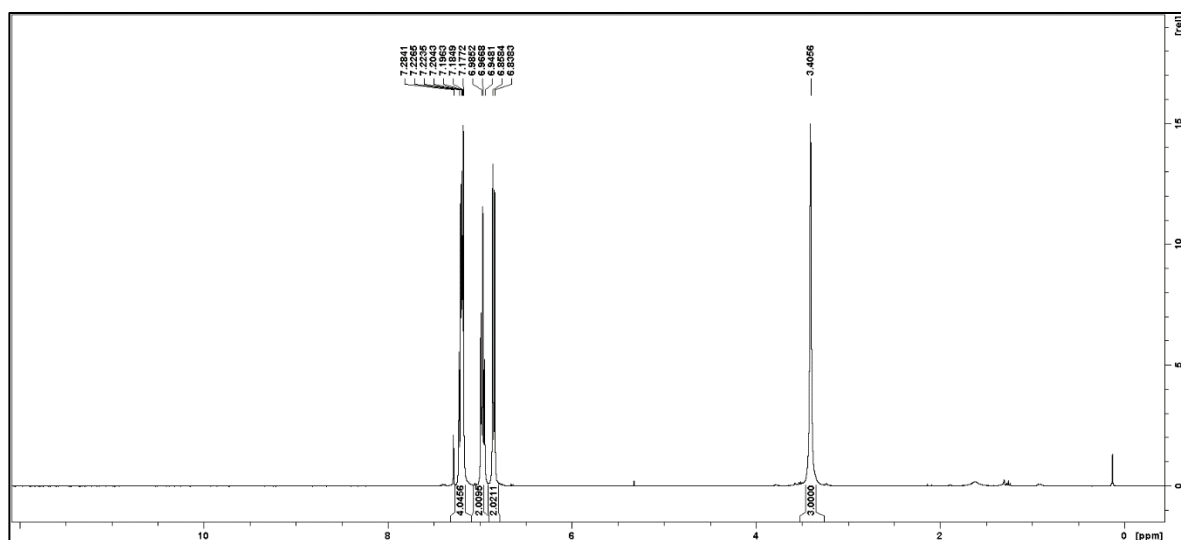
1.2.13. Método 13 [122]

Em balão tritubulado de 25 mL adaptado com um condensador de refluxo, funil de adição e sob agitação magnética 2,3 mmol de N-metilfenotiazina foram solubilizados em 2,5 mL de ácido acético glacial. Em seguida, adicionou-se lentamente 1,2 mL de ácido nítrico solubilizado em 3,0 mL de ácido acético glacial. A temperatura da reação foi elevada para 35 °C e a reação permaneceu sob agitação magnética durante 48 horas. Ao final, o produto foi filtrado e lavado com solução 5% de bicarbonato de sódio e lavado com etanol à quente.

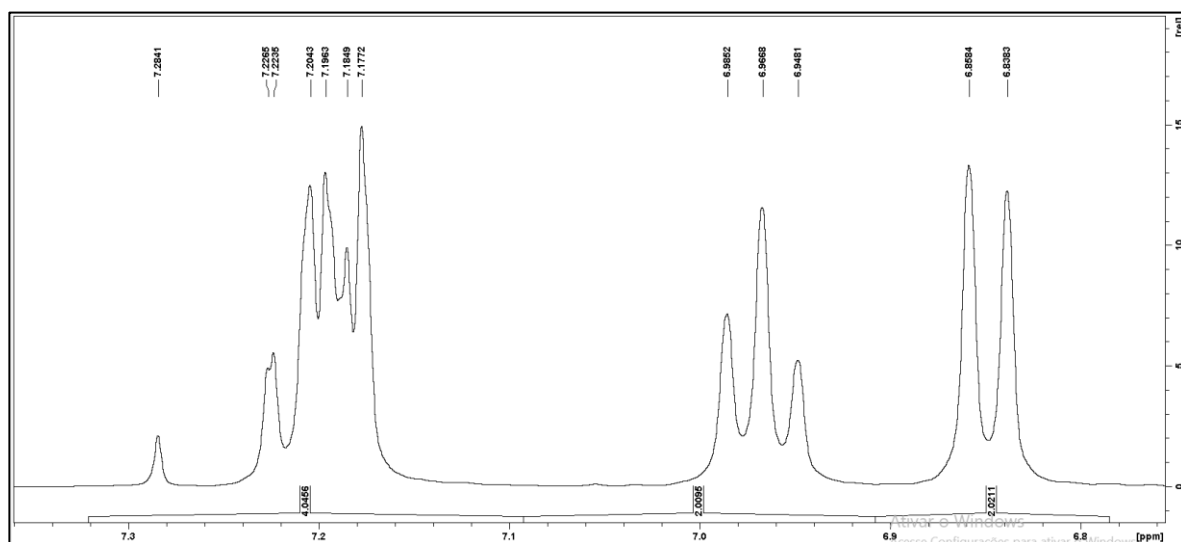
10 APÊNDICE B

Caracterização físico-química e eletroquímica dos compostos e polímeros sintetizados

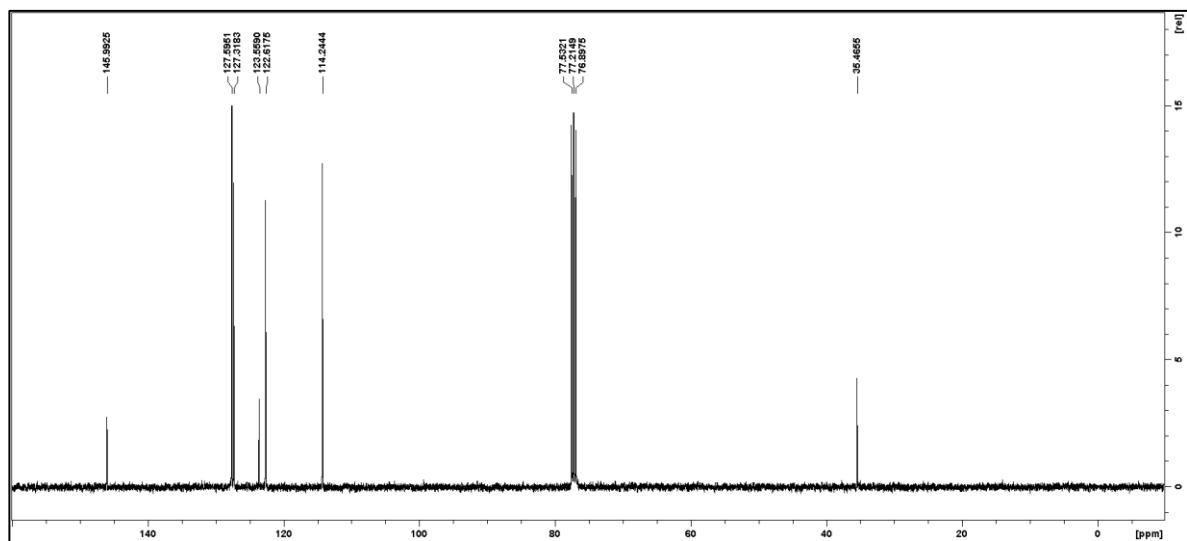
10.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear



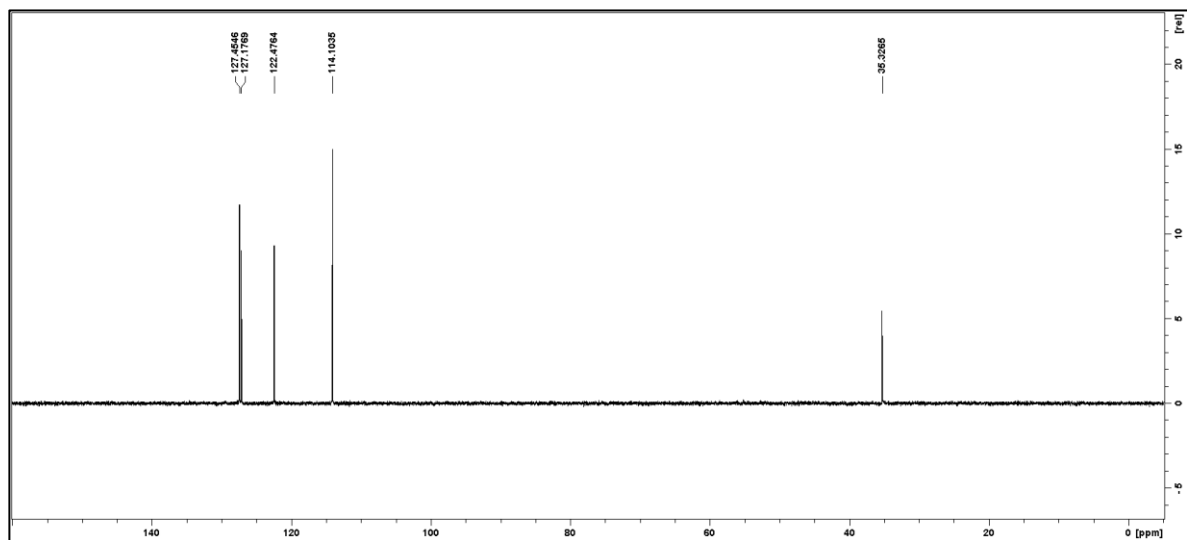
Espectro 7: RMN ^1H para 10-metil-10H-fenotiazina (**MPTZ**) (Solvente: CDCl_3).



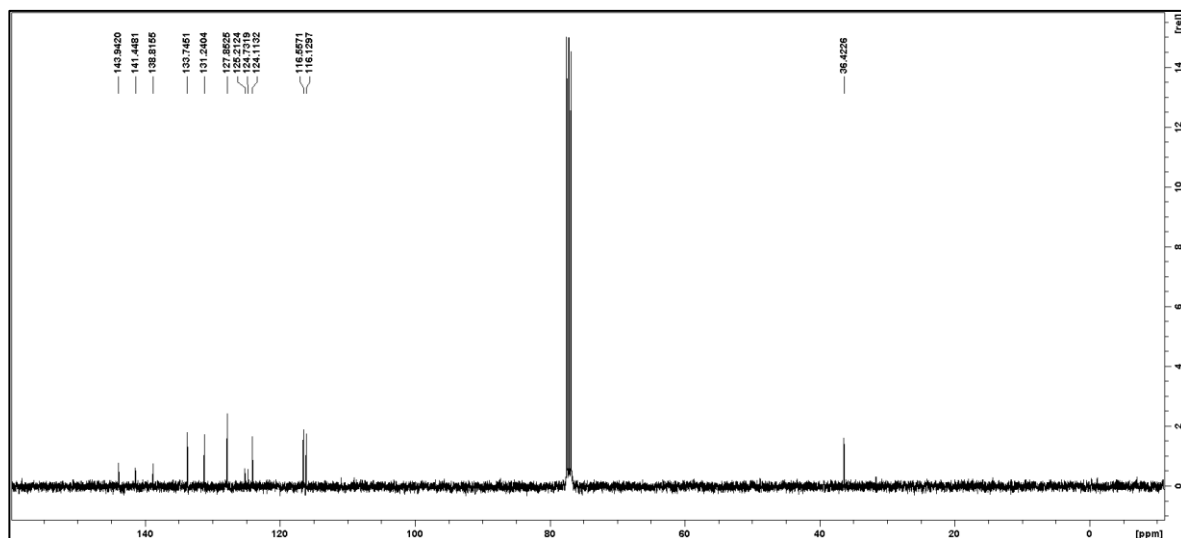
Espectro 8: RMN ^1H para 10-metil-10H-fenotiazina, ampliação região de aromáticos (**MPTZ**) (Solvente: CDCl_3).



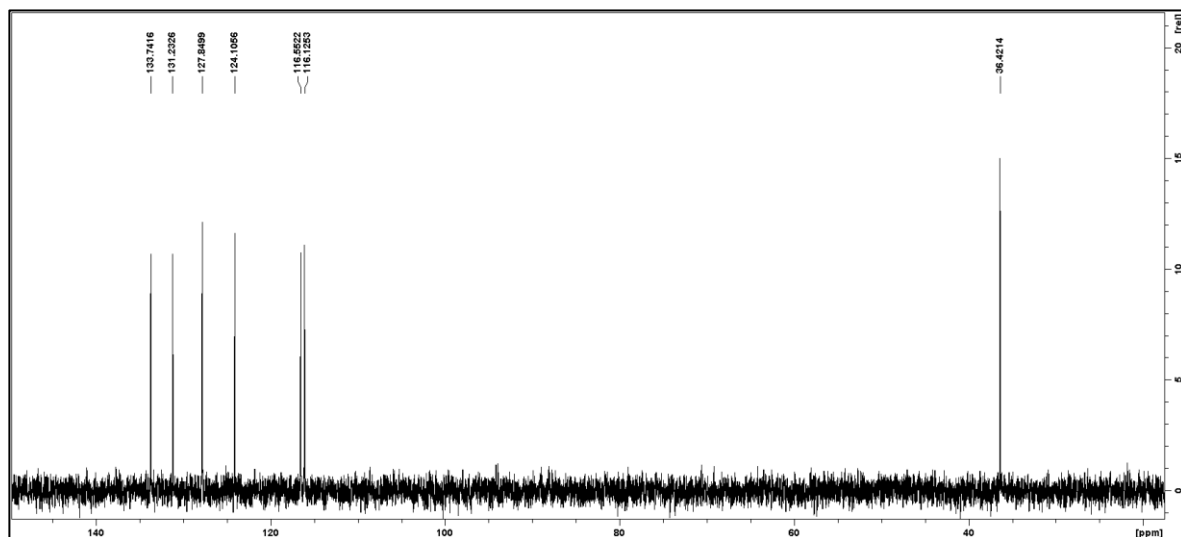
Espectro 9: RMN ¹³C 400 MHz para 10-metil-10H-fenotiazina (**MPTZ**) (Solvente: CDCl₃).



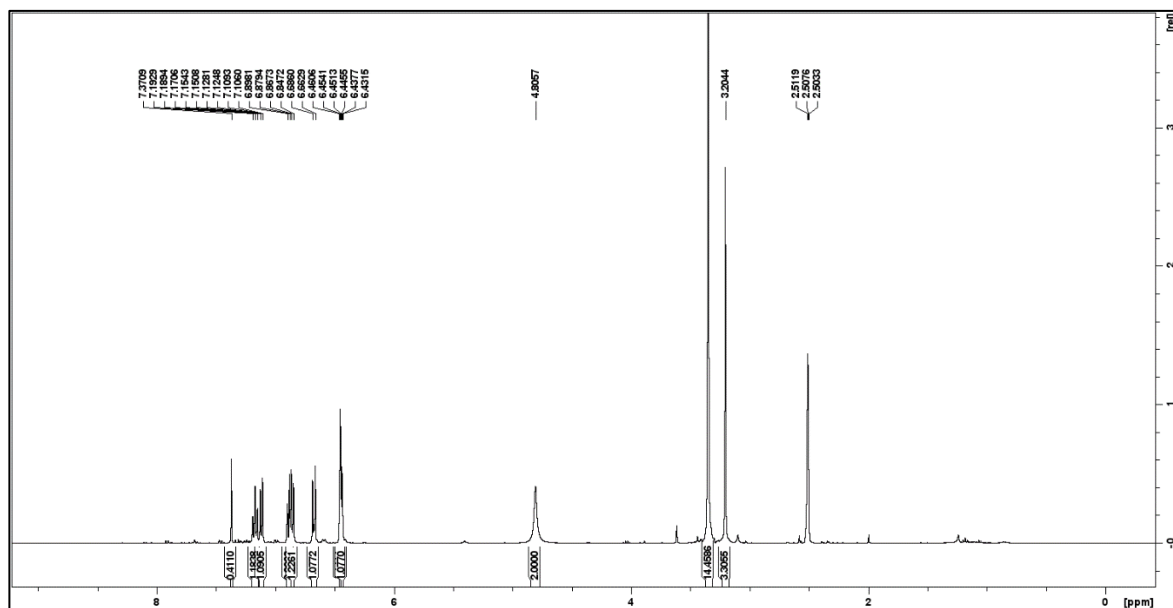
Espectro 10: Sub-espectro de DEPT-135 para 10-metil-10H-fenotiazina (**MPTZ**) (Solvente: CDCl₃).



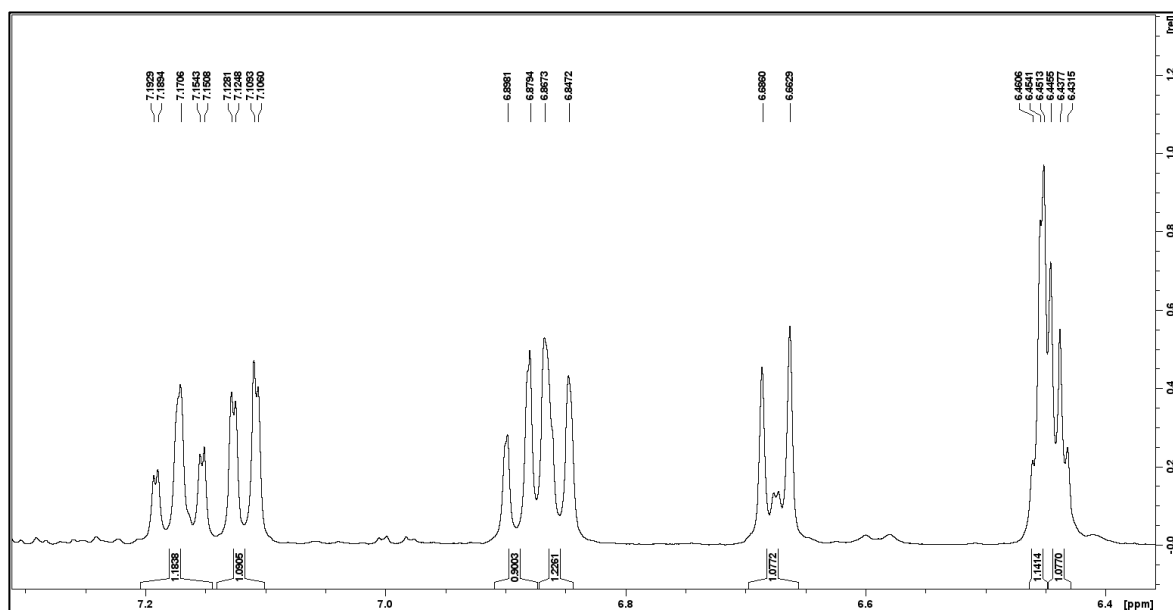
Espectro 13: RMN ^{13}C 400 MHz para 3-nitro-5-óxido-fenotiazina (NT-MPTZ) (Solvente: CDCl_3).



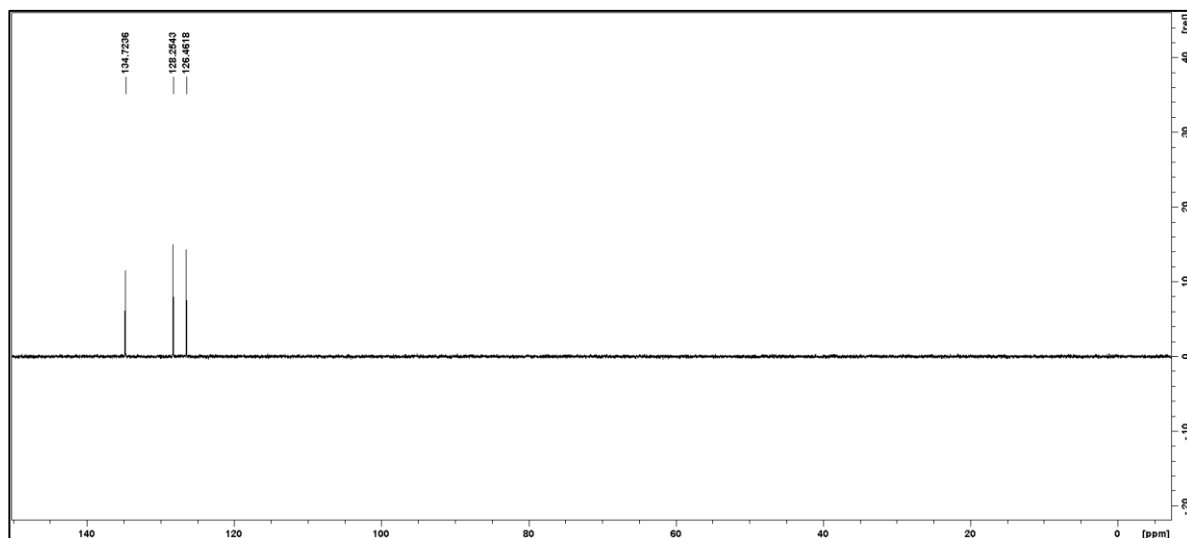
Espectro 14: Sub-espectro de DEPT-135 para 3-nitro-5-óxido-fenotiazina (NT-MPTZ) (Solvente: CDCl_3).



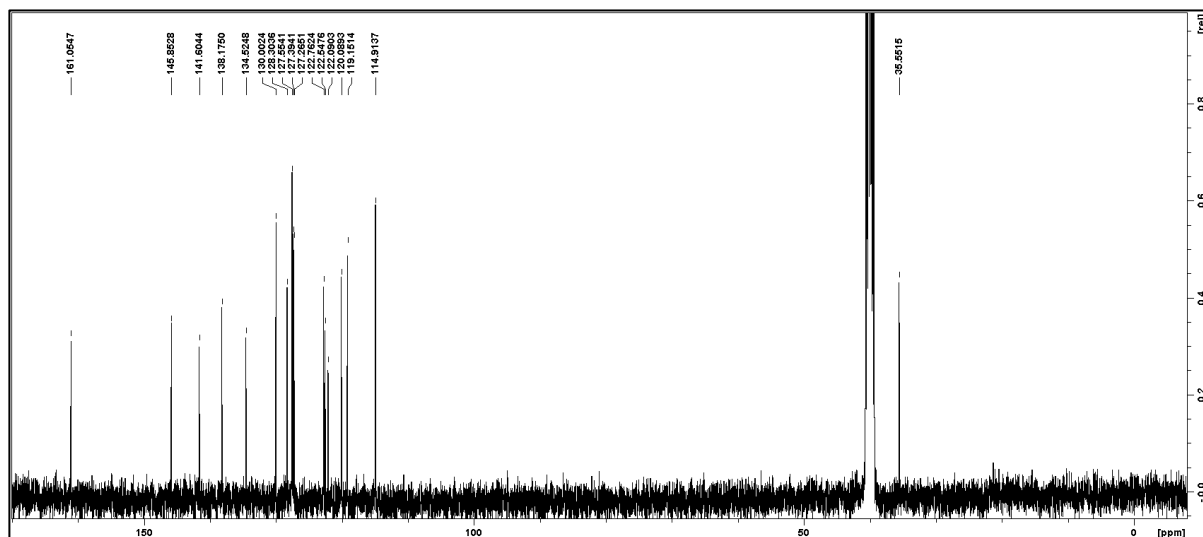
Espectro 15: RMN ^1H 400 MHz para 3-amino-10-metilfenotiazina (**Am-MPTZ**) (Solvente: $\text{DMSO-}d^6$).



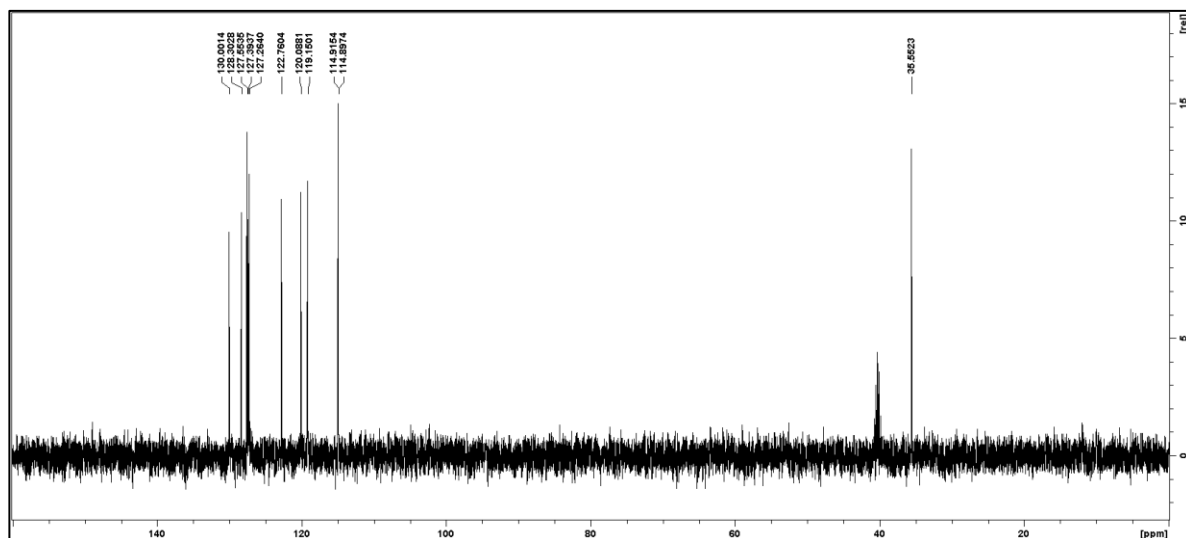
Espectro 16: RMN ^1H 400 MHz 3-amino-10-metilfenotiazina, ampliação região de aromáticos (**Am-MPTZ**) (Solvente: $\text{DMSO-}d^6$).



Espectro 19: Sub-espectro de DEPT-135 para 3-carboxitiofeno (Solvente: CDCl_3).

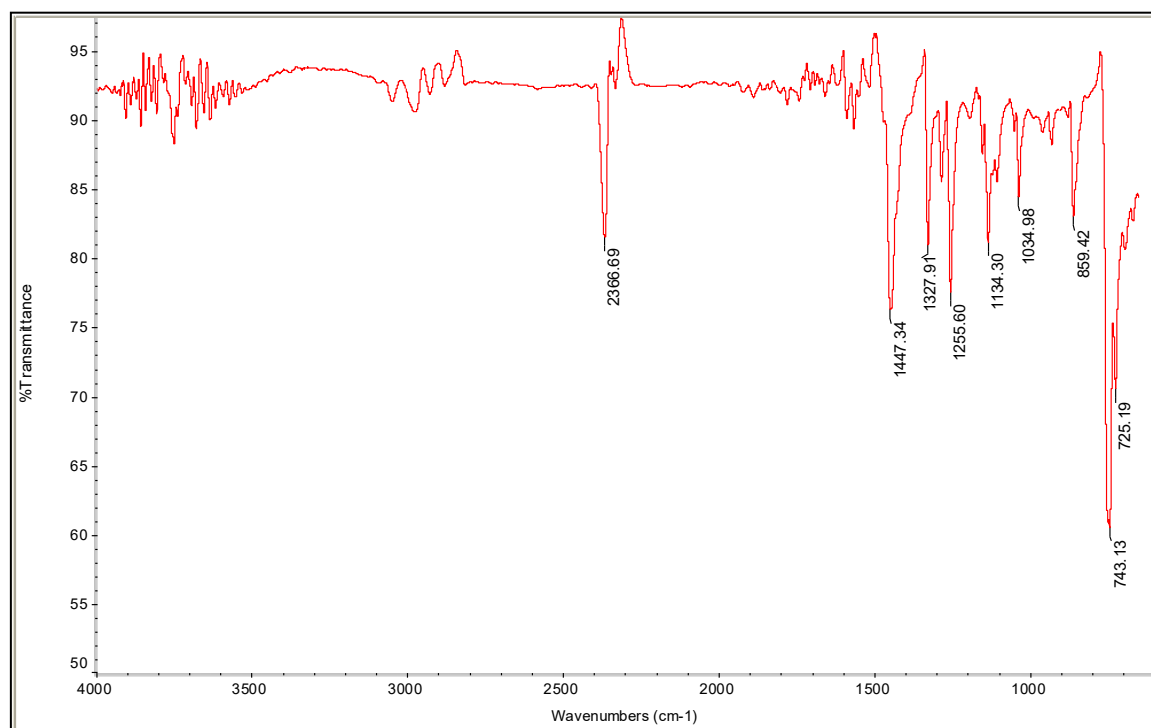


Espectro 20: RMN ^{13}C 600 MHz para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**) (Solvente: $\text{DMSO}-d_6$).

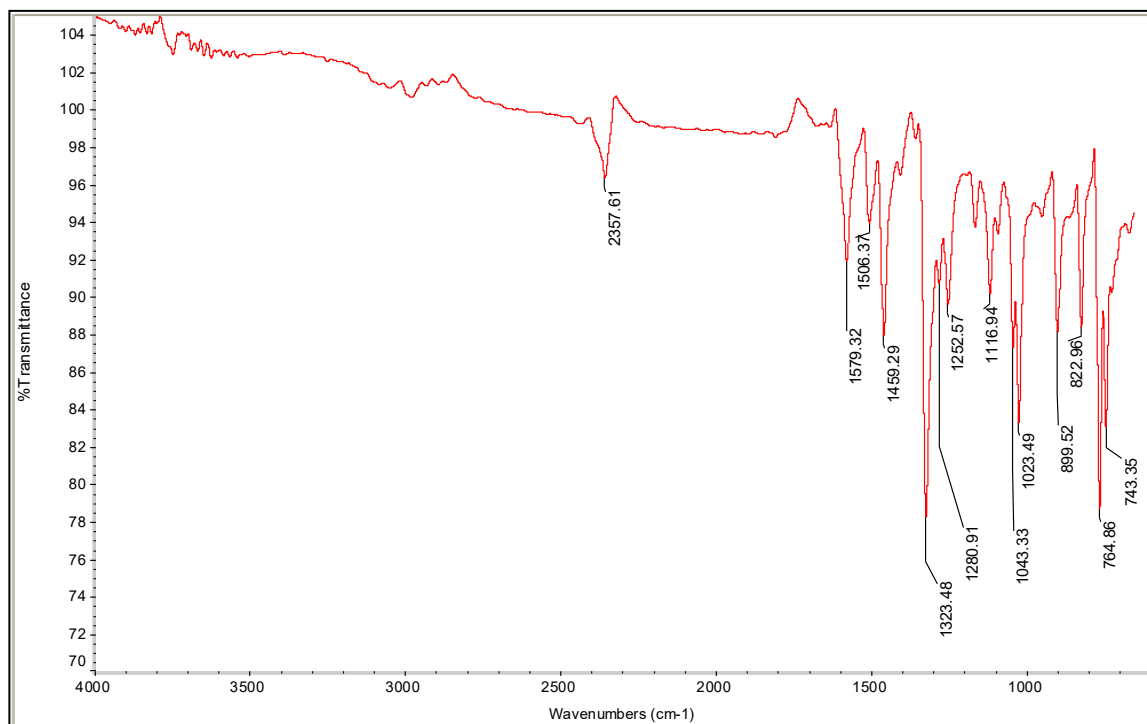


Espectro 21: Sub-espectro de DEPT-135 para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**) (Solvente: DMSO- d^6).

a) Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

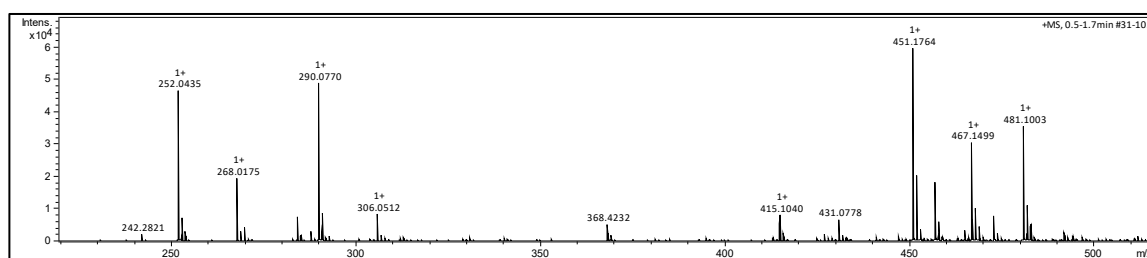


Espectro 22: Infravermelho obtido por amostragem ATR para 10-metil-10H-fenotiazina (**MPTZ**).

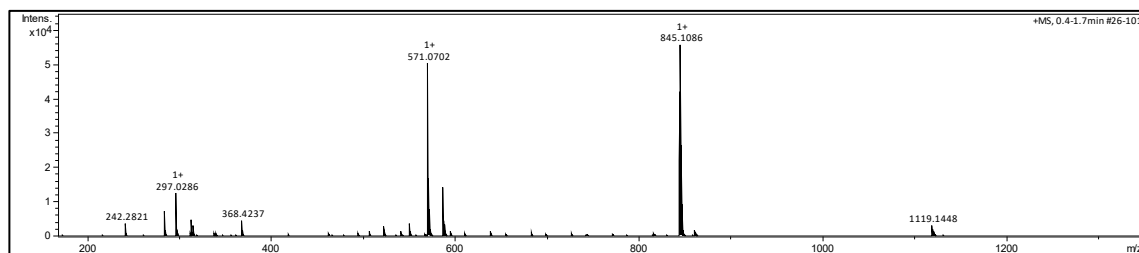


Espectro 23: Infravermelho obtido por amostragem ATR para 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina (NT-MPTZ).

10.2 Espectrometria de Massas



Espectro 24: Espectro de massas obtido pela técnica ESI-MS para 10-metil-10H-fenotiazina (sulfóxido metilptz ($M+H^+=230,0634$) ($M+Na^+=252,0453$) ($2M+Na^+=481,1014$)).



Espectro 25: Espectro de massas obtido pela técnica ESI-MS para 3-nitro-5-óxido-10-metilfenotiazina (MPTZ-NO₂-SO (M+H⁺=275,0484) (M+Na⁺=297,0304) (2M+Na⁺=571,0716)).

10.3 Espectroscopia Raman

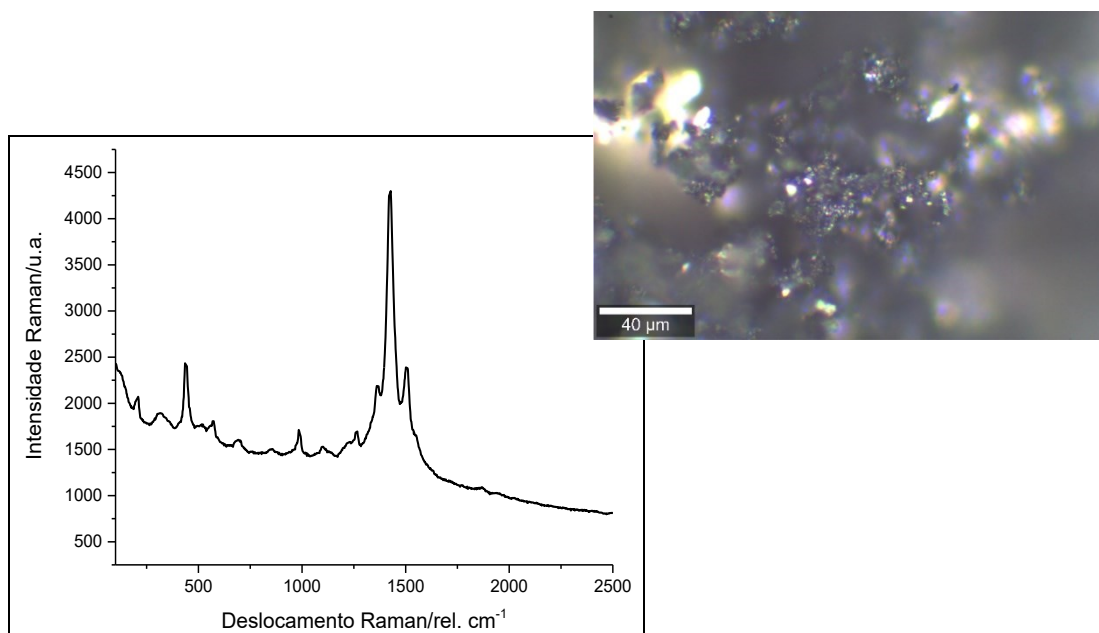
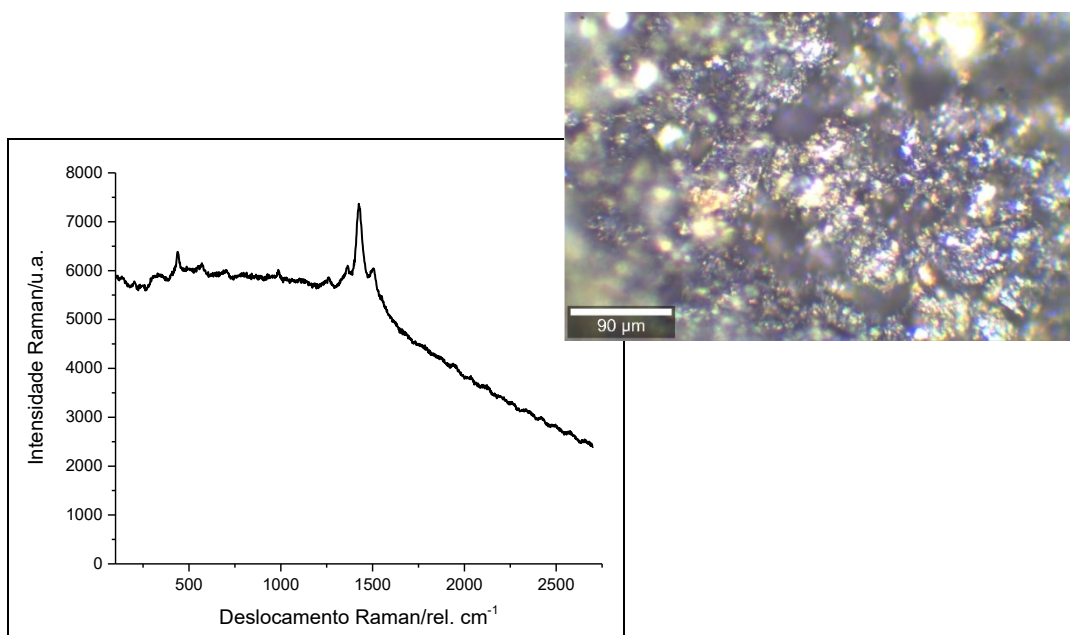
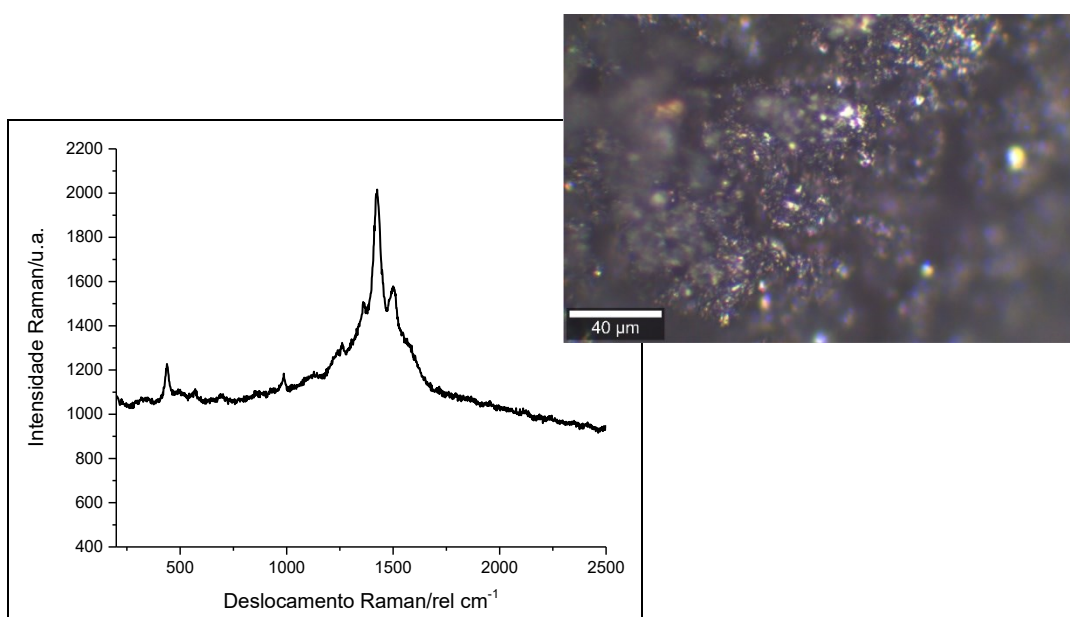


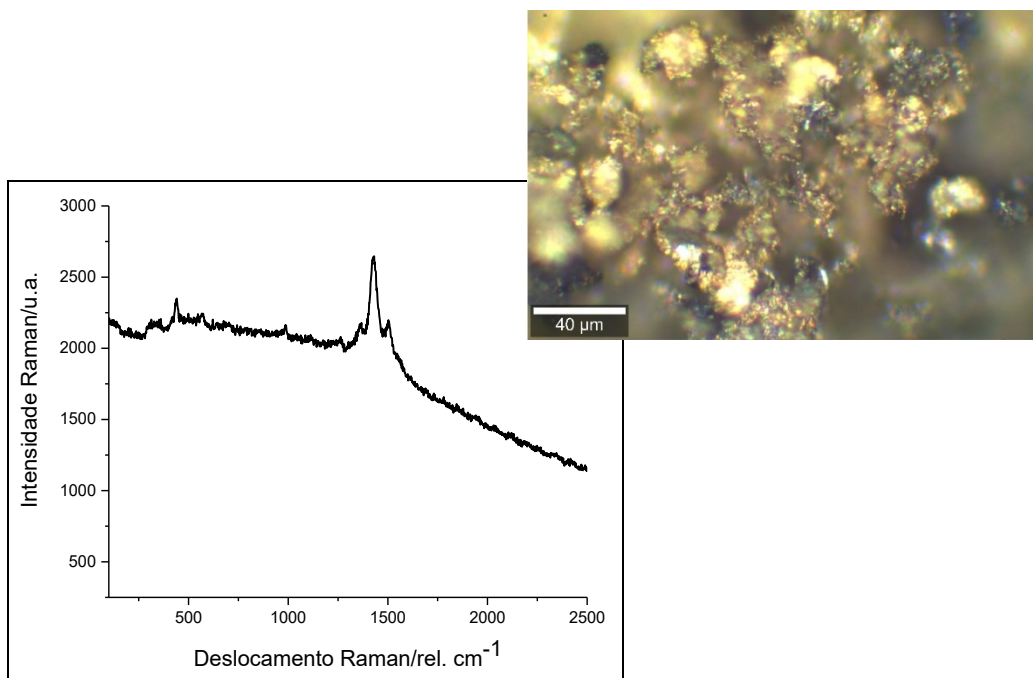
Figura 29: Raman para PEDOT-co-FLU.



Espectro 26: Raman para PEDOT-co-DBF.

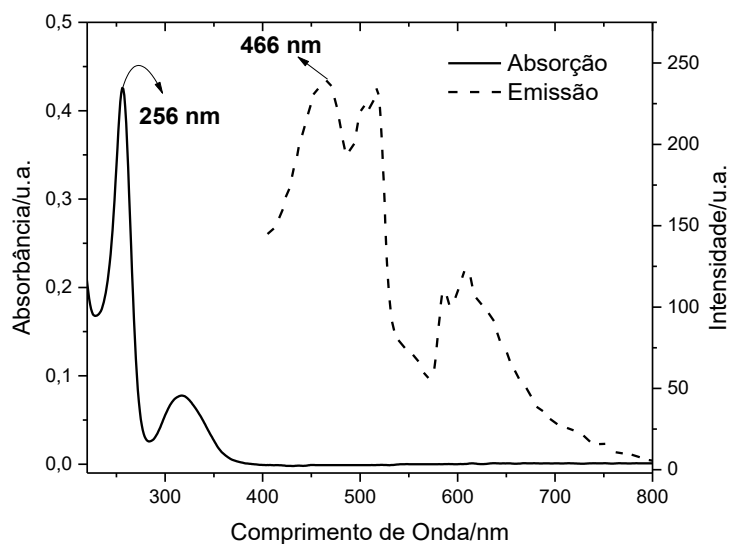


Espectro 27: Raman para PEDOT-co-MPTZ.

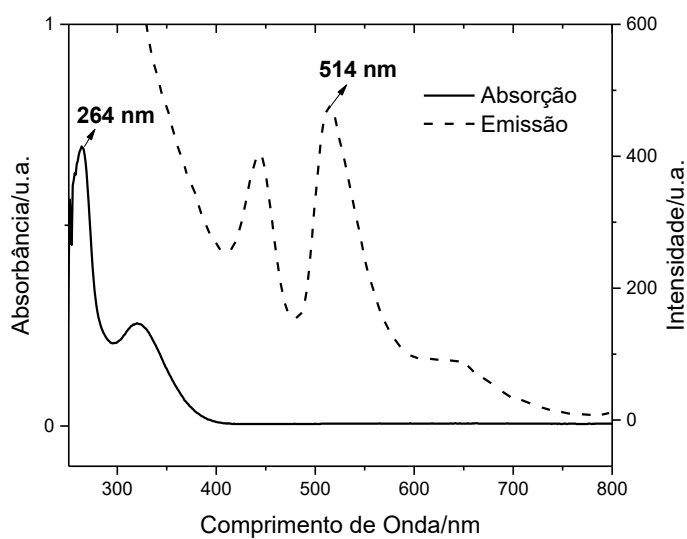


Espectro 28: Raman para PEDOT-co-2NFT.

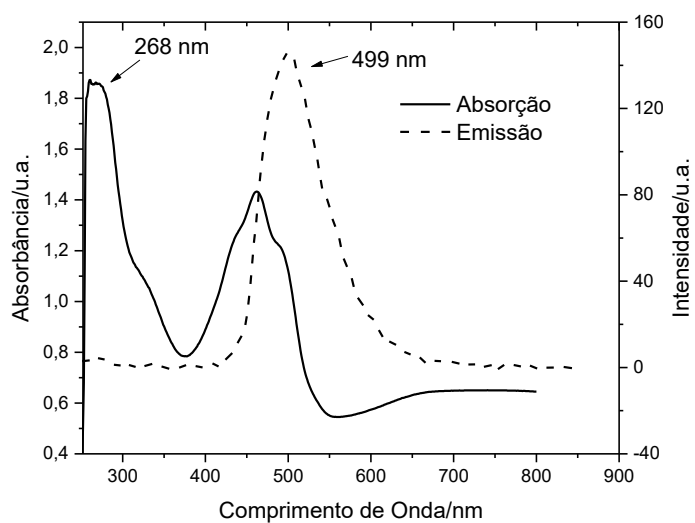
10.4 Espectroscopia de absorção e emissão molecular



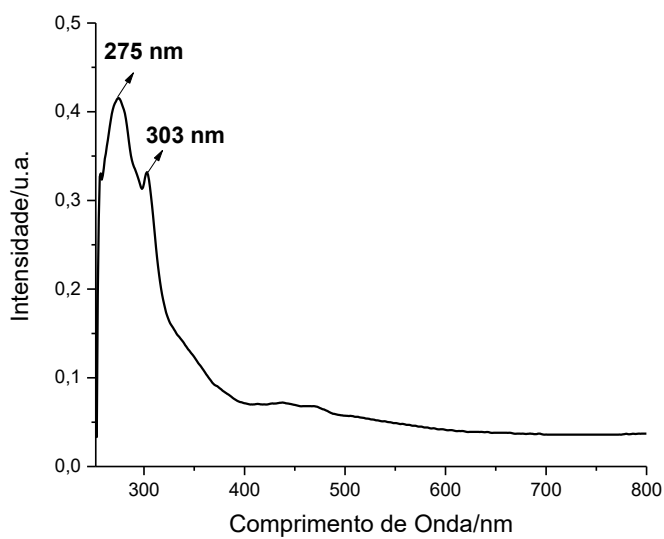
Espectro 29: Absorção e emissão na região do UV-Visível para 3-amino-10-metilfenotiazina (**Am-PTZ**). O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 256$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em Etanol.



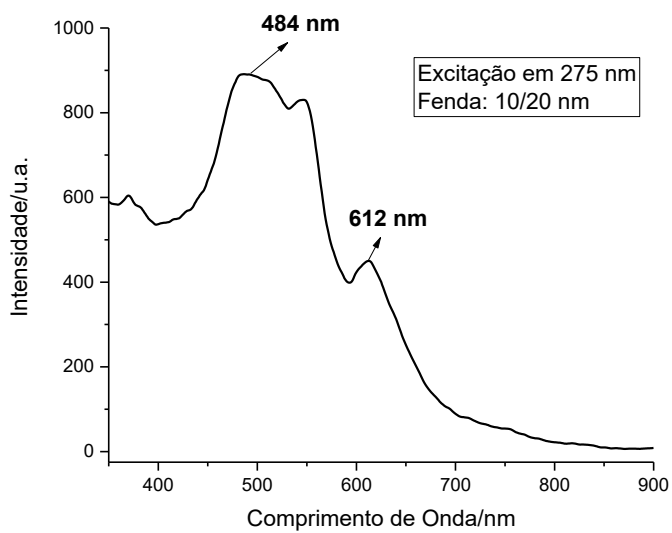
Espectro 30: Absorção e emissão na região do UV-Visível para N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**3-Tf-CO-NH-MPTZ**). O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 264$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.



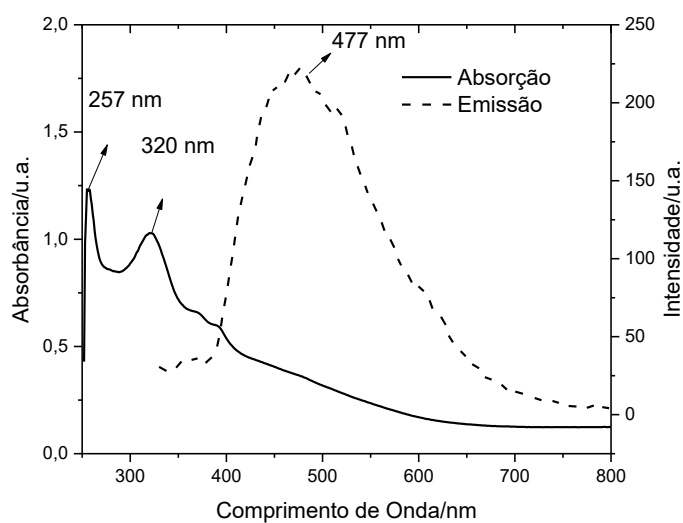
Espectro 31: Absorção e emissão na região do UV-Visível para **PEDOT-co-MPTZ**. O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 268$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.



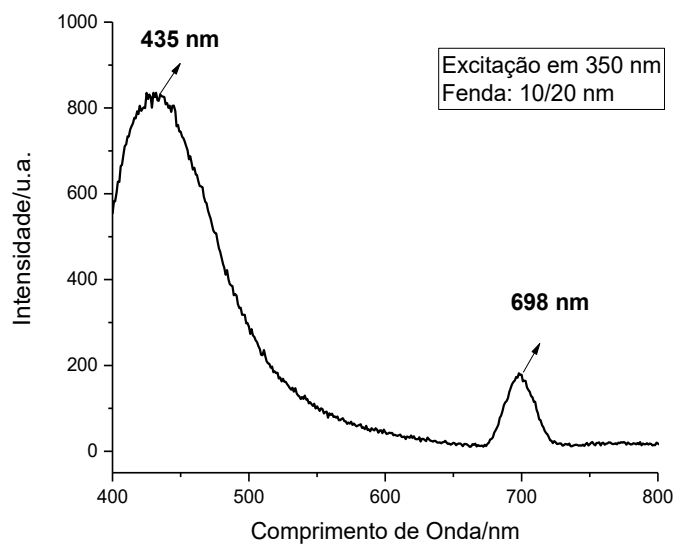
Espectro 32: Absorção na região do UV-Visível para **PEDOT-co-FLU**. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.



Espectro 33: Emissão na região do UV-Visível para **PEDOT-co-FLU**. O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 275$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.



Espectro 34: Absorção e emissão na região do UV-Visível para **PEDOT-co-DBF**. O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 257$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.



Espectro 35: Absorção e emissão na região do UV-Visível para **PEDOT-co-2NFT**. O espectro de emissão foi obtido com excitação em $\lambda_{\text{max}} \sim 350$ nm. Foram analisadas soluções diluídas em DMSO.

10.5 Eletroquímica

A técnica de voltametria cíclica é uma técnica bastante utilizada para caracterização de espécies quanto à sua eletroatividade, principalmente avaliando a transferência de elétrons que ocorre entre elas e o eletrodo de trabalho. Um potencial é aplicado e variado de forma crescente no sentido anódico, até que seja invertido para o sentido cátodico e retornar ao ponto inicial. Por meio dessa técnica podem ser obtidos parâmetros importantes, retirados diretamente da curva obtida, como Potencial de pico Anódico ($E_{p,a}$), Potencial de pico Catódico ($E_{p,c}$), Corrente de pico Anódica ($I_{p,a}$) e Corrente de pico Catódica ($I_{p,c}$).

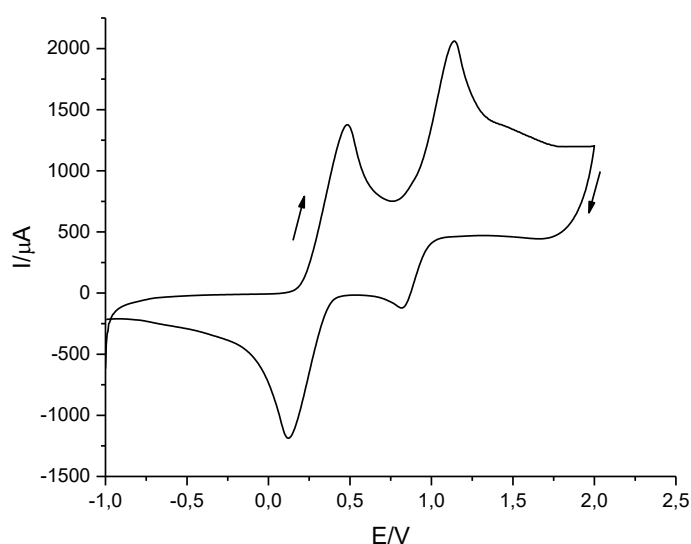


Figura 30: Voltametria cíclica realizada com N-(10-metil-10H-fenotiazin-3-il)tiofeno-3-carboxamida obtida entre os potenciais -1V e 2V. Análise feita em nitrobenzeno. Eletrodo de Trabalho (ET) = disco de platina ($a = 0,0113 \text{ cm}^2$), Contra Eletrodo (CE) = placa de platina ($a = 2,31 \text{ cm}^2$) e Eletrodo de Pseudo-Referência (ER) = Ag/AgCl. Foram utilizadas soluções de 0,035 M do monômero em nitrobenzeno com 0,1 M de tetrabutylamônio tetrafluorborato (Bu_4NBF_4).