UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARCOS FELIPE RUSSO ASSUMPÇÃO SCHIMIDT

**Síntese e caracterização de derivados naftalimídicos e sua
copolimerização com estireno para geração de materiais poliméricos
fluorescentes**

Lorena
2019

MARCOS FELIPE RUSSO ASSUMPÇÃO SCHIMIDT

**Síntese e caracterização de derivados naftalimídicos e sua
copolimerização com estireno para geração de materiais
poliméricos fluorescentes**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para Qualificação no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Rezende Triboni

Versão corrigida

Lorena
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Schmidt, Marcos Felipe Russo Assumpção
Síntese e caracterização de derivados naftalimídicos
e sua copolimerização com estireno para geração de
materiais poliméricos fluorescentes. / Marcos
Felipe Russo Assumpção Schmidt; orientador Fábio
Herbst Florenzano - Versão Corrigida. - Lorena, 2019.
107 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2019

1. Naftalimidaz. 2. Transferência de carga. 3.
Fluorescência. 4. Poliestireno. 5. Copolímero. I.
Título. II. Florenzano, Fábio Herbst, orient.

Dedico este trabalho a minha mãe Lucelena Russo Schimidt, meu pai Marcos Jorge Assumpção Schimidt, a minha irmã Ana Paula Russo Schimidt Jefery, ao meu cunhado José Rubens Jefery filho e a minha vó Rosa Aparecida Russo, pois estas pessoas sempre estiveram ao meu lado, me apoiando quando mais precisei, amo todos vocês.

Também dedico este trabalho a minha pequena sobrinha Catarina Russo Schimidt Jefery, cuja a foto em minha escrivaninha me alegra, mesmo nos dias mais cinzentos.

E por último, mas não menos importante, ao amor da minha vida Verônica Távilla Ferreira Silva, quem me suporta mesmo nos momentos da mais pura teimosia.

AGRADECIMENTOS

A todos que conheci e me acompanharam nessa jornada.

Ao Prof. Dr. Eduardo Resende Triboni, que muito mais que orientador se tornou um grande amigo, um irmão.

Ao Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano, a quem tenho muita admiração, pelo seu entusiasmo em ensinar e explicar até os mínimos detalhes, um dos melhores professores que já conheci em vida. Agradeço pela paciência, calma e seriedade.

Ao Eng. Físico Antônio Lucas Rigotti Manesco, por sempre estar disponível para discutir as mais diversas ideias e conceitos.

À CAPES pelo apoio financeiro durante minhas desventuras como mestrando.

RESUMO

SCHIMIDT, M. F. R. A. **Síntese e caracterização de derivados naftalimídicos e sua copolimerização com estireno para geração de materiais poliméricos fluorescentes.** 2019. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

O fascínio e a curiosidade da humanidade pela luz incentivaram a compreensão dos fenômenos que envolvem a interação matéria-energia, levando a um avanço tecnológico jamais visto antes. Com essa compreensão, atualmente é possível criar materiais com inúmeras finalidades; como na extensa área de micro e optoeletrônica; como na confecção de OLEDs e OPVs; no desenvolvimento de revestimentos inteligentes; marcadores biológicos; materiais para *drug delivery*; entre muitas outras aplicações. Seguindo essa perspectiva, a classe dos corantes rilênicos conhecida por naftalimidas possuem propriedades únicas que permitem a confecção dos mais diversos materiais. Desta maneira, o presente estudo sintetizou dois monômeros naftálicos inéditos derivados da 1,8-naftalimida e da 1,4,5,8-naftalenodiimida, os monômeros NI-AL e NDI-ALp. Além disso, também foram sintetizados dois copolímeros compostos por estireno-*co*-NI-AL e estireno-*co*-NDI-ALp. Para cada copolímero houve a variação da proporção estireno/comonômero, gerando, ao todo, dez copolímeros (seis de estireno-*co*-NI-AL e quatro de estireno-*co*-NDI-ALp). Os copolímeros foram analisados através de técnicas espectrométricas (¹H RMN, FTIR, UV-Vis, Fluorescência, Reflectância) e cromatográficas (GPC). Os resultados indicaram que o copolímero de estireno-*co*-NI-AL sofre agregação devido às interações π - π , mas não há transferência de cargas entre os comonômeros. Já o copolímero estireno-*co*-NDI-ALp forma uma complexação no estado fundamental, deslocando a fluorescência da NDI-ALp para a região do verde e causando o surgimento de uma banda a 450 nm no espectro de UV-Vis.

Palavras-Chave: Naftalimidas. Transferência de carga. Fluorescência. UV-Vis. Copolímero.

ABSTRACT

SCHIMIDT, M. F. R. A. **Synthesis and characterization of naphthalimides derivatives and their copolymerization with styrene to generate fluorescent polymeric materials.** 2019. 107 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

The fascination and curiosity of humanity for light has stimulated the understanding of the interaction between energy and matter, leading to a technological advance never seen before. It is now possible to create materials with numerous purposes such as the extensive area of micro and optoelectronics, the manufacturing of OLEDs and OPVs, the development of intelligent coatings, biological markers, materials for drug delivery, among many others applications. Following this perspective, a class of rylene dyes known as naphthalimides have unique properties that allow the synthesis of numerous materials. In this study, two novel naphthalene allyl monomers derived from 1,8-naphthalimide and 1,4,5,8-naphthalenediimide have been synthesized, the monomers NI-AL and NDI-ALp. In addition, copolymers of styrene-*co*-NI-AL and styrene-*co*-NDI-ALp presenting different compositions were also synthesized. For each copolymer, the styrene: comonomer ratio varied, generating altogether ten copolymers (six of styrene-*co*-NI-AL and four of styrene-*co*-NDI-ALp). The copolymers were analyzed by spectrometric (^1H NMR, FTIR, UV-Vis, Fluorescence) and chromatographic (GPC) techniques. The results indicated that the styrene-*co*-NI-AL copolymer undergoes aggregation due to the π - π interactions, but there is no charge transfer between the comonomers. However, the styrene-*co*-NDI-ALp copolymer forms a complexation in the ground state, displacing the NDI-ALp fluorescence to the green region and causing the appearance of a band at 450 nm in the UV-Vis spectrum attributed to charge transfer complexes.

Keywords: Naphthalimides. Charge transfer. Fluorescence. UV-Vis. Copolymer.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação Utilizada na Reação de imidização dos anidridos naftálicos.....	56
Tabela 2 - Formulação Utilizada na Reação de alilação das naftalimidas.....	58
Tabela 3 - Formulações usadas nas reações de polimerização.	62
Tabela 9 - Tabela com os valores de massa molar média e dispersividade obtidos para os copolímeros PS:NI e PS sintetizados.	80
Tabela 10 -Tabela com os valores de massa molar média e dispersividade obtidos para os copolímeros PS:NI e PS sintetizados.	85
Tabela 4 - Resumo dos dados de caracterização do monômero NI-AL.	105
Tabela 5 - Resumo dos dados de caracterização do monômero NDI-ALp.....	105
Tabela 6 - Resumo dos dados de caracterização do poliestireno sintetizado.	106
Tabela 7 - Resumo dos dados de caracterização dos copolímeros PS:NI sintetizados.....	106
Tabela 8 - Resumo dos dados de caracterização dos copolímeros PS:NDI sintetizados.	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas Rilênicas	20
Figura 2 - Processo de produção de PTC.....	21
Figura 3 - Localização dos orbitais HOMO e LUMO de uma molécula de perileno diimida.	22
Figura 4 - Influência de cada parte do corante rilênico imídico em suas propriedades e características físico-químicas.	23
Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura mostrando nanofios formados a partir de misturas de perilenodiimidas homo e heteroquirais (escala em 500 nm).	25
Figura 6 - Estruturas moleculares das naftalimidas mono e bifuncionais.	26
Figura 7 - Compostos estudados (A) e esquematização da formação do excíplex (B).	27
Figura 8 - Canais luminescentes do complexo Eu (III) e NI.	28
Figura 9 - Mecanismo de foto-oxidação do DNA com derivados de naftalimidas. ..	29
Figura 10 - Estrutura molecular dos derivados de NI e suas respectivas imagens de microscopia confocal em células vivas.....	29
Figura 11 - Esquematização da mudança do HOMO e LUMO após a associação do fluoreto ao boro.....	31
Figura 12 - Espectros de absorção e emissão típicos de derivados de NDI.	33
Figura 13 - Esquematização da formação dos trímeros na configuração aceptor-doador-aceptor.	34
Figura 14 - Esquematização correlacionando o espectro de absorção, estado de oxidação e conformação espacial da rotaxana sintetizada.....	34
Figura 15 - O derivado da NDI utilizada e sua estrutura supramolecular de hélice..	35
Figura 16 - Compostos usados nos estudos de Shankar.	36
Figura 17 - Possíveis estruturas para a inclusão de naftalimidas em uma cadeia polimérica.	37
Figura 18 - Mecanismos propostos para a transição eletrônica do copolímero NI-co-Cz.....	39
Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura do gel durante o processo de <i>self-healing</i> e a esquematização do mecanismo proposto que leva ao <i>self-healing</i>	42
Figura 20 - Mecanismos de interação supramolecular sugerido com as respectivas imagens de AFM de cada polímero.	43

Figura 21- Diagrama de Jablonski.....	44
Figura 22 - Exemplos orientações de spin em diferentes estados de excitação.	45
Figura 23- Esquematização da interação dos orbitais do nitrobenzeno (A) e da anilina (B).....	47
Figura 24 - Processo de formação e emissão de excímeros.	48
Figura 25 - Estrutura molecular dos derivados de naftalimidas usados neste trabalho.	49
Figura 26 - Fluxograma do processo de sintetização dos monômeros naftalimídicos.	55
Figura 27 - Representação da reação de imidização e seu mecanismo reacional.	56
Figura 28 - Estrutura molecular de NI e NDI.....	57
Figura 29 - Esquematização da reação de substituição nucleofílica e do mecanismo reacional.....	58
Figura 30 - Estrutura molecular das naftalimidas aliladas.	59
Figura 31 - Esquematização reacional do processo de troca do contra-íon.	60
Figura 32 - Reações de copolimerização.....	61
Figura 33 - Estrutura molecular esperada dos copolímeros.	62
Figura 34 - Espectro de ^1H RMN do monômero NI-AL em água deuterada.	64
Figura 35 - Comparação dos espectros de FTIR do anidrido 1,8-naftálico (NA), 1,8-naftalimida (NI) e a 1,8-naftalimida alilada (NI-AL).....	65
Figura 36 - Espectro de absorção e fluorescência de NI-AL.....	66
Figura 37 - Espectro de ^1H RMN do monômero NDI-ALp	67
Figura 38 - Comparação entre os espectros de FTIR do anidrido inicial (NDA), 1,4,5,8 nafatalidiimida (NDI), diimida alilada (NDI-AL) e diimida alilada com o contra-íon perclorato (NDI-ALp).....	68
Figura 39 - Espectro de absorbância UV-Vis de NDI-ALp em DMSO a uma concentração de 1.10^{-5} M.....	69
Figura 40 - Espectro de fluorescência do monômero NDI-ALp em diferentes concentrações.....	70
Figura 41 - Espectro de ^1H RMN do poliestireno.	71
Figura 42 - Espectros de ^1H RMN dos copolímeros PS:NI sintetizados.....	72
Figura 43 - Espectros de ^1H RMN dos copolímeros PS:NDI sintetizados.....	73
Figura 44 - Espectro de FTIR do poliestireno sintetizado como controle.....	74
Figura 45 - Espectros de FTIR dos copolímeros PS:NI sintetizados.	75

Figura 46 - Comparação das bandas formadas em 1662 cm^{-1} entre os polímeros PS:NI e PS.	76
Figura 47 – Espectros de FTIR dos copolímeros PS:NDI.	77
Figura 48 - Sobreposição dos espectros de FTIR dos copolímeros PS:NDI e poliestireno.....	78
Figura 49 - Cromatogramas dos copolímero PS:NI sintetizados.....	79
Figura 50 - Espectros de UV-Vis dos copolímeros PS:NI em THF e do monômero NI-AL em DMSO.....	81
Figura 51 - Espectros de fluorescência dos copolímeros PS:NI em THF e do monômero NI-AL em DMSO.....	82
Figura 52 - Varredura dos espectros de emissão e excitação em THF dos copolímero PS:NI.....	83
Figura 53 - Espectros de reflectância e de fluorescência no estado sólido dos copolímeros PS:NI.	84
Figura 54 - Cromatogramas dos copolímero PS:NDI sintetizados.....	85
Figura 55 - Espectros de UV-Vis dos copolímeros PS:NDI do monômero NDI-ALp em DMSO.....	86
Figura 56 - Espectros de fluorescência dos copolímeros PS:NI em THF e do monômero NI-AL em DMSO.....	87
Figura 57 - Varredura dos espectros de emissão e excitação em THF dos copolímero PS:NDI.....	88
Figura 58 - Resultados obtidos por Kulkarni. Em a) estão os compostos químicos usados, em b) os espectros de UV-Vis e fluorescência, respectivamente.	89
Figura 59 - Fluorescência do copolímero PS:NDI 200:1 em diversos solventes a uma concentração de 2g/l.	90
Figura 60 - Espectros de UV-Vis de uma solução de estireno 2g/l em DMSO com adição de frações do monômero NDI-ALp.....	91
Figura 61 - Teste de maceração.	92
Figura 62 - Fluorescência do estado sólido dos testes realizados com PS e NDI-ALp.	92
Figura 63 - Espectros de reflectância (A) e de fluorescência no estado sólido (B) dos copolímeros PS:NDI.	93

LISTA DE ABREVIATURAS

AIBN	Azobisisobutironitrila
AIEE	Aggregation Induced Emission Enhancement
CAC	Concentrações de Agregação Crítica
CDCL ₃	Clorofórmio Deuterado
CT	Transferência de Carga
Cz	Carbazol
DAN	1,5-Dialcoxinaftaleno
DBNDI	N,N-dibutil-1,4,5,8-naftalenodiimida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNA	Ácido Desoxiribonucleico
D ₂ O	Óxido de Deutério
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
NDI-AL	1,4,5,8-Naftalenodiimida Alilada
NDI-AL _p	1,4,5,8- Naftalenodiimida Alilada com Perclorato
NDI	1,4,5,8-Tetracarboxílico Naftalenodiimidas
NI	1,8 -Nafatlimida
NI-AL	1,8-Naftalimida Alilada
OLED	Diodo Orgânico de Emissão de Luz
OPV	Células Fotovoltaicas Orgânicas
PCE	Eficiência de Conversão de Potência
PPN	Poli-Peri-Naftaleno
PTCBI	Perilenotetracarboxilicobisimida
PTC	Perilenotetracarboxílico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
THF	Tretahidrofurano
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	Corantes Rilênicos.....	20
1.2	Naftalimidas.....	25
1.2.1	1,8-Naftalimida.....	26
1.2.2	1,4,5,8-Naftalenodiimida	32
1.2.3	Naftalimidas e polímeros.....	36
1.3	Processos fotofísicos	43
1.3.1	Transferência de carga	46
1.4	Justificativa.....	49
2	OBJETIVO.....	51
3	PARTE EXPERIMENTAL	53
3.1	Reagentes e Solventes.....	53
3.2	Equipamentos e metodologias de análise	53
3.3	Síntese das Naftalimidas	54
3.4	Substituição do contra-íon.....	59
3.5	Síntese dos copolímeros	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1	NI-AL	63
4.2	NDI-ALp	66
4.3	Copolímeros	70
4.3.1	Análises de ¹ H RMN e FTIR.....	70
4.3.2	Análises de GPC, UV-Vis, Fluorescência e Reflectância.....	78
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	95
	REFERÊNCIAS.....	97
	APÊNDICE A.....	105

1 INTRODUÇÃO

A luz, geralmente associada a pureza, vida, energia, sempre fascinou a humanidade. Desde fenômenos raros como a aurora boreal até os mais corriqueiros, como o fogo. A ciência não ficou para trás e aproveitou esse fascínio para propiciar a curiosidade humana a desvendar os fenômenos observados em sua magnitude. Um desses grandes momentos de mistura de fascínio e descoberta foi em meados de 1660, quando Isaac Newton usou pela primeira vez um prisma de vidro para difratar a luz branca em seus diversos componentes, demonstrando assim que a luz que interpretamos como branca é composta pela união de várias cores. Essa descoberta imediatamente se tornou a base para muitos outros estudos e teorias, como a teoria tricromática da visão colorida de Thomas Young de 1808, que embora recebida com repulsa, após ser refinada com dados experimentais pelo físico Hermann von Helmholtz, revolucionou a forma como percebíamos o mundo (NICOLELIS, 2017). Apenas cem anos depois, em 1900, se deu o início da compreensão por detrás da interação entre a luz e a matéria, quando Max Planck descreve a densidade da emissão da radiação eletromagnética de um corpo. Em sua teoria, ele propôs a quantização da energia, que mais tarde foi usada por Einstein, Schrodinger, de Broglie, Bohrs, Paul Dirac e muitos outros dando início à física quântica e com ela a fotofísica (TRABESINGER, 2009).

Desde então começamos a controlar a energia luminosa através da matéria e o mundo experimentou uma aceleração tecnológica nunca antes vista. É possível, nos dias atuais, moldar e sintetizar as propriedades dos materiais em escala jamais vista, desde misturas pigmentadas à intrincada manipulação da conformação nanoestrutural e supramolecular do material. Esses processos têm inúmeras aplicabilidades, principalmente na extensa área de micro e optoeletrônica, como também no desenvolvimento de revestimentos inteligentes, na formação de micelas, multivesículas, marcadores biológicos e *drug delivery*. Todos esses materiais são criados para usar energia absorvida ou emitida a seu favor, sendo muitos desses novos materiais, materiais polímeros (CUI; CAMPO, 2014; JERCA; JERCA; STANCU, 2018).

Considerando esses aspectos, neste trabalho foi dada atenção especial à criação de novos materiais poliméricos, utilizando uma classe de corantes rilênicos que

apresenta propriedades únicas, tanto no aspecto eletrônico, quanto em seus aspectos sintéticos. Essa classe é denominada de naftalimida. Nos próximos tópicos serão mostradas as origens dessa classe de corantes, algumas das suas propriedades peculiares e justificativas para a produção desses novos materiais.

1.1 Corantes Rilênicos

Corantes orgânicos denominados rilenos são caracterizados por unidades hidrocarbônicas policíclicas relacionadas à molécula de naftaleno. As estruturas naftálicas são interligadas a partir de ligações na região *peri* (carbonos 1 e 8) do naftaleno; alguns exemplos de estruturas rilênicas são mostrados na Figura 1. O número de unidades estruturais naftálicas presentes nos poli-*peri*-naftalenos (PPN) é dependente do método sintético utilizado, sendo usualmente limitado pela baixa solubilidade do produto obtido (LANGHALS, 2005; HERRMANN; MÜLLEN, 2006; SEGURA; HERRERA; BÄUERLE, 2012).

Figura 1 - Estruturas Rilênicas

Fonte: Próprio autor.

PPNs de alta massa molar são atualmente classificados como nano fitas de grafeno, podendo apresentar bandgap de 0,36 eV a 0,26 eV, como obtidos por Chen *et*

al. (2017), ou de até 0,21 eV, como teorizados por Zeng *et al.* (2017); bandgaps interessantes no desenvolvimento de dispositivos organoeletrônicos. Apesar disso, a estabilidade térmica e fotoquímica de PPNs é baixa, o que muitas vezes inviabiliza suas aplicações. Esse problema de estabilidade é contornado com a introdução de grupos funcionais retiradores de elétrons tais como anidridos e imidas na estrutura rilênica. Anidridos ou imidas rilênicas têm grande estabilidade fotoquímica e térmica, reduzem a energia do orbital inocupado de mais baixa energia (LUMO), facilitando processos de redução eletrônica e tornando a molécula mais elétron-aceptora (HERRMANN; MÜLLEN, 2006; ZHAO *et al.*, 2016).

O primeiro corante rilênico produzido foi o perilenotetracarboxilicobisimida (PTCBI) produzida por Kardos (1913). O processo constituía na reação de imidização entre acenaftenoquinona com hidroxilamina em hidróxido potássio fundido à altas temperaturas (280 °C a 300 °C), como segue (Figura 2): imidização entre acenaftenoquinona e hidroxilamina (1); dimerização oxidativa, formando-se o PTCBI (2); o PTCBI pode ser oxidado com ácido sulfúrico ou outro oxidante similar, gerando anidrido perilenotetracarboxílico (PTC) de cor avermelhada similar ao corante vermelho Bordeaux (3). Ao longo do tempo, devido à sua termo e foto-estabilidade excepcionais, os corantes rilênicos imídicos ganharam espaço na indústria têxtil e de pigmentos de alto desempenho, suas aplicações eram limitadas, devido a sua baixa solubilidade e a agregação das moléculas do corante (LANGHALS, 2005; LI; WONNEBERGER, 2012).

Figura 2 - Processo de produção de PTC.

Fonte: Próprio autor.

Entretanto, os avanços sintéticos da química orgânica, em conjunto com novas técnicas de confecção de equipamento eletrônicos e óticos, abriram novas áreas em que os corantes rilênicos poderiam ser utilizados (LI; WONNEBERGER, 2012).

A evolução sintética deve-se principalmente à relação estrutura-propriedade, que pode ser facilmente modificada pela presença de diferentes grupos no nitrogênio imídico, (N_{im}) permitindo assim a obtenção de derivados com caráter mais hidrofóbico ou mais hidrofílico e modificando fatores de conformação intra e intermoleculares (WÜRTHNER, 2004; GHOSH *et al.*, 2014; SOMMER, 2014). Tais modificações no N_{im} , em sua grande maioria, têm pouca influência na distribuição eletrônica da molécula. A presença do grupo imida, de forte caráter elétron-aceptor, leva à formação de um nóculo da função de onda eletrônica localizado sobre o N_{im} , isolando o cromóforo de possíveis efeitos do substituinte. A formação dos nós tanto *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) quanto para o *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) é mostrada na Figura 3, pode se notar que os orbitais se localizam apenas na estrutura rilênica e nas extremidades do grupo imídico. Nota-se também o eixo horizontal de simetria entre os orbitais.

Figura 3 - Localização dos orbitais HOMO e LUMO de uma molécula de perileno diimida.

Fonte: Adaptado de Wurthner (2004).

Com a ligação de grupos doadores ou receptores de elétrons na estrutura rilênica, pode-se modular o comportamento optoeletrônico da molécula, modificando os níveis energéticos LUMO e HOMO. A Figura 4 ilustra alguns valores energéticos de HOMO e LUMO em função da estrutura rilênica.

Figura 4 - Influência de cada parte do corante rilênico imídico em suas propriedades e características físico-químicas.

Fonte: Jones *et al.* (2007), Li e Wonneberger (2012) e Zhao *et al.* (2016)

Nota: a: calculados por DFT por Zhao *et al.* (2016);

b: LUMO obtido por voltametria cíclica ($Fc/Fc^+ = 4,8\text{eV}$ relativo ao vácuo) e HOMO obtido pela retirada do bandgap ótico em diclorometano por Jones *et al.* (2007);

c: Trabalhos apresentados na revisão de Wonneberger (2012).

A fácil síntese e funcionalização é um grande atrativo para a confecção de novos materiais, pois o controle dos níveis LUMO e HOMO reflete na estabilização do material ao ambiente e no aprimoramento de dispositivos optoeletrônicos. Com relação à estabilidade, materiais com LUMO de alto nível energético são mais susceptíveis à oxidação pela água e oxigênio, que apresentam potenciais de redução de -3,7 eV e -4,9 eV, respectivamente (ZHAN *et al.*, 2011). As estruturas rilênicas são um claro exemplo do controle da estabilidade molecular baseando-se no controle do LUMO. Por exemplo, corantes rilênicos que não apresentam N_{im} apresentam um LUMO em torno de -1,17 a -3,00 eV, tornando-os materiais pouco estáveis na presença de oxigênio e umidade. No entanto, através da inclusão do grupo imida e de modificação do esqueleto naftálicos, seu LUMO é alterado a valores de -3,5 a -4,5 eV, aumentando consideravelmente a resistência à umidade e atmosfera comum (JONES *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2016).

O tipo de empacotamento no estado sólido dessa classe molecular pode resultar em ganhos e acentuadas alterações em suas propriedades. Klebe e colaboradores (1989), a partir de diferentes substituintes no N_{im} tendo cadeias alifáticas lineares, ramificadas e aromáticas, álcoois e éteres, correlacionaram empiricamente os diferentes máximos de comprimentos de onda com o empacotamento das moléculas de perileno, levando em consideração os deslocamentos transversais, longitudinais, a distância e a sobreposição relativa entre as moléculas, chegando a um modelo simplificado, mas que apresentava boas aproximações dentre os 18 compostos estudados. (UCHIYAMA; NAKANISHI; KOZUKA, 2014)

Shukla *et al.*, (2008), apenas com a mudança do substituinte do N_{im} , conseguiram aumentar a mobilidade eletrônica de $0,7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ até $6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ de filmes finos formados por 1,4,5,8-naftalenodiimida (NDI). O aumento foi atribuído à morfologia e ao empacotamento mais denso das NDIs substituídas com um grupo ciclohexil, em contrapartida as NDIs substituídas com o grupo hexil alifático que formam um filme com mais defeitos e com morfologia menos uniforme.

Shang e colaboradores (2017) obtiveram um resultado extraordinário que mostra o potencial dessa classe molecular para a confecção de materiais supramoleculares. Usando perilenodiimidas substituídas com aminoácidos quirais foram preparados diferentes tipos de nanofios por auto-organização, homoquirais (Figura 5a e 5b) e heteroquirais (Figura 5c). Os nanofios homoquirais possuem propriedades de fototransistor alcançando mobilidades eletrônicas recordes para materiais orgânicos de $0,0075 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, por outro lado, os nanofios heteroquirais obtiveram uma performance de $0,00025 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, mostrando claramente a influência da conformação supramolecular nas propriedades dos materiais.

Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura mostrando nanofios formados a partir de misturas de perilenodiimidas homo e heteroquirais (escala em 500 nm).

Fonte: Adaptados de Shang *et al.* (2017).

Nota: Ocorre a auto-discriminação de moléculas quando (S)-CPDI-Ph e (R)-CPDI-Ph são misturadas.

Desta forma, os corantes rilênicos são versáteis e são vistos, atualmente, como *building blocks* de alto potencial para atingir propriedades específicas no desenvolvimento de materiais transportadores de elétron de alto desempenho para a fabricação de diodos, transístores e principalmente no melhoramento de células fotovoltaicas orgânicas (LI; WONNEBERGER, 2012; YAN *et al.*, 2018).

1.2 Naftalimidas

Visto a versatilidade dos corantes rilênicos, foram utilizadas neste projeto dois tipos de naftalimidas, um subgrupo dos corantes rilênicos, derivados de 1,8-naftalimida (NI) e NDI, suas estruturas moleculares são ilustradas na Figura 6. No geral, as duas moléculas apresentam excelentes propriedades óticas, com alto rendimento quântico, boa foto e termoestabilidade e como já ressaltado, seus derivados são sintetizados com facilidade, sendo possível ajustar e modificar seus espectros de absorção e fluorescência nas regiões do vermelho, verde e azul. São caracterizadas principalmente por seu espectro de absorção eletrônica que discrimina transições vibrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ (CAO *et al.*, 2014; KOBASI *et al.*, 2016).

Figura 6 - Estruturas moleculares das naftalimidas mono e bifuncionais.

Fonte: Próprio autor.

1.2.1 1,8-Naftalimida

Originalmente a NI e seus derivados eram muito utilizados como clarificadores, principalmente na indústria têxtil. Sua absorção na região do ultravioleta (UV) (350 - 390 nm) e emissão na faixa do azul (425 - 450 nm) ajudava a compensar substratos amarelados tornando-os mais brancos (DORLARS; SCHELLHAMMER; SCHROEDER, 1975). Posteriormente, os campos de interesse da NI e seus derivados foram migrando para áreas mais sofisticadas, sendo muito estudados nas décadas de 80 e 90 em áreas como marcadores biológicos, desenvolvimento de tecnologia de laser e corantes para materiais têxteis e poliméricos (PARDO *et al.*, 1987; MARTIN; WEIGAND; PARDO, 1996; KONSTANTINOVA; GRABCHEV, 1997).

Nesse aspecto o grupo de Pardo *et al.* (1987), discute a formação de estruturas *excíplex* com alto rendimento quântico de derivados de NI, ilustrados na Figura 7a. Observou-se um aumento pronunciado do rendimento quântico, intensidade e tempo de fluorescência em meio ácido, além do deslocamento da emissão para o vermelho. A alteração no espectro de fluorescência foi atribuída à formação de uma nova estrutura devido à protonação do grupo amino em meio ácido. O nitrogênio protonado liga-se no grupo carbonil imídico através de uma ligação de hidrogênio, gerando uma ciclização rígida que reduz o decaimento não radioativo, o que explica o aumento nas propriedades de fluorescência. Ocorre também a formação de um estado menos energético, que é condizente com o deslocamento batocrômico do espectro de

fluorescência. O *excíplex* proposto é representado na Figura 7b junto com a ilustração dos novos estados formados.

Figura 7 - Compostos estudados (A) e esquematização da formação do excíplex (B).

Fonte: Adaptado de Pardo *et al.* (1987).

O mesmo grupo em estudo posterior (MARTIN; WEIGAND; PARDO, 1996) observou que os derivados similares de NI apresentam, no estado excitado, um processo de transferência de carga (CT) entre a amina terciária e o grupo imida, ocorrendo a doação do par de elétrons desemparelhados da amina para o grupo imida, acarretando na supressão da fluorescência ao criar um canal de decaimento não radioativo. O processo pode ser interrompido pela acidificação do meio, protonando a amina da cadeia lateral, formando o *excíplex* que compete com o CT. Este tipo de evento é comumente observado nas moléculas de NI.

Passados alguns anos, a comunidade científica foi se aprimorando cada vez mais na confecção de NIs com características específicas para diferentes aplicações. Uma aplicação interessante baseada nos fenômenos de CT é a descrita pelo grupo de Shelton (2012), que produziu um complexo entre Eu (III) e NI, ilustrado na Figura 8, capaz de emitir luz branca. Para isso o grupo dispôs de três propriedades da NI: a) sua fluorescência natural na região do azul, b) a formação de excímeros, que fluorescem na região verde do espectro óptico, e c) alta eficiência do cruzamento de sistemas para estado tripleto que atua como um sistema doador de elétrons para Eu (III) que emite

na região do vermelho, a mistura dessas três emissões provenientes de uma mesma molécula gera a luz branca. O sistema também permite o controle da emissão de luz a partir da concentração e do solvente utilizado, essas propriedades são muito interessantes para o desenvolvimento de dispositivos luminosos e sensores químicos.

Figura 8 - Canais luminescentes do complexo Eu (III) e NI.

Fonte: Adaptado de Shelton *et al.* (2012).

A conversão intersistema para o estado tripleto das naftalimidas também foi usado pelo grupo de Rogers e colaboradores (2000), eles produziram derivados de NI e NDI aplicados na foto-oxidação de ácido desoxirribonucleico (DNA). Nos dois mecanismos propostos pelo grupo o DNA é quebrado após a formação do estado tripleto das naftalimidas, gerando um ânion radical e clivando segmentos do DNA (Figura 9). Observou-se maior eficiência de foto-oxidação quando usada a NI devido ao maior tempo de vida do estado tripleto. Inferiu-se que a maior eletro-afinidade da NDI reduz o tempo de vida do estado tripleto através do rápido decaimento do elétron para o estado singleto excitado que por sua vez rapidamente decai para o estado fundamental e consequentemente inviabiliza a clivagem do DNA.

Figura 9 - Mecanismo de foto-oxidação do DNA com derivados de naftalimidas.

Fonte: Rogers *et al.* (2000).

Nota: Após a excitação das naftalimidas ou do complexo naftalimida-DNA ocorre a conversão intersistema levando a naftalimida ao estado tripleto; posteriormente ocorre a oxidação do DNA e a formação do ânion radical.

Clivar o DNA de maneira eficiente e a partir de um estímulo de fácil controle (luz) é de grande interesse para o estudo de sistemas biológicos. Além disso, essas moléculas podem ser projetadas para penetrar em partes específicas das células. Foi nisso que consistiu o estudo de (Lin *et al.*;2011).

Figura 10 - Estrutura molecular dos derivados de NI e suas respectivas imagens de microscopia confocal em células vivas.

Fonte: Adaptado de Lin *et al.* (2011).

Nota: A esquerda, derivados de 1,8-naftalimida utilizados e a direita as imagens de microscopia cofocal fluorescente dos respectivos compostos, é possível notar as diferentes intensidades de emissão e as diferentes das regiões em que os compostos se concentram.

Os três compostos são concentrados em diferentes partes das células. O composto NIM-2, em particular, apresentou melhoramento de emissão induzida por agregamento (AIEE). Esse processo intensifica a luminescência quando ocorre agregação molecular, um processo altamente desejável para estudos de bioprocessos.

Foi observado que o NIM-2 se acumulou preferencialmente em regiões de células cancerígenas produziu pontos de brilho intenso, devido a AIEE, tornando possível a diferenciação células saudáveis de células cancerígenas.

Ao gerar fortes interações supramoleculares, desde empilhamentos entre ligações π - π até intrincadas formações de complexos coordenados a NI torna possível a confecção de polímeros coordenados com derivados de NI que apresentam processos de CT e que permitem eventos solvatocrômicos, que são influenciados por diferentes parâmetros do solvente como polaridade, doação/acepção de próton, doação/acepção de elétrons e polarizabilidade (SHANMUGARAJU *et al.*, 2017), ou ainda, sintetizar semicondutores orgânicos ambipolares com fluorescência alaranjada devido a seu CT intramolecular (BEZUGLYI *et al.*, 2018).

Li *et al.* (2018), fizeram um estudo sistemático da mudança de transferência de carga em derivados de NI tendo o grupo azaborina (B-N) em sua estrutura molecular. Observou-se alteração do posicionamento do HOMO na molécula e um aumento do raio de ação do LUMO após a associação do íon fluoreto no boro tri-coordenado em tetraidrofurano (THF), aproximando HOMO e LUMO (Figura 11) e consequentemente ampliando a transferência de carga.

Este sistema ionóforo supramolecular mostrou ser sensível a presença de ácidos de Lewis, como água ou etanol, cuja adição na solução de THF causa a reversão do comportamento induzido pelo íon fluoreto, fenômeno atribuído à maior afinidade entre o boro e os ácidos de Lewis.

Figura 11 - Esquematização da mudança do HOMO e LUMO após a associação do fluoreto ao boro.

Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2018).

Nota: Observa-se uma mudança brusca na localização do HOMO e um aumento do tamanho do LUMO, levando à uma maior aproximação dos dois orbitais.

Esses trabalhos corroboram a importância dos derivados de NI, dando base na compreensão de mecanismos fotofísicos e no desenvolvimento de materiais funcionais em diversas aplicações.

1.2.2 1,4,5,8-Naftalenodiimida

As 1,4,5,8-naftalenodiimidas (NDIs) apresentam características únicas que as colocam em uma posição estratégica para o desenvolvimento de materiais funcionais. Kobaisi *et al.* (2016) fazem uma extensa revisão nos avanços de síntese, aplicações e propriedades da NDI, elencando em torno de 500 compostos diferentes, com aplicações que vão desde sensores químicos, dispositivos optoeletrônicos, marcadores biológicos, transportadores de medicamentos até catalisadores, nano-reatores, géis, polímeros funcionais e máquinas moleculares. É notável perceber pela revisão de Kobaisi que a capacidade de formar diferentes estruturas supramoleculares dos derivados de NDI é uma das origens para todas as aplicações citadas, tendo como principal atrativo, a fácil modificação e modulação da maneira que núcleo naftálico estabelece interações tanto intramoleculares como intermoleculares.

A presença do segundo grupo funcional imida, torna a NDI mais elétroaceptora se comparada à NI, além disso sua densidade eletrônica forma um quadrupolo, distribuindo cargas parcialmente positivas na periferia do anel e cargas parcialmente negativas sobre e sob a estrutura naftálica. Esta distribuição eletrônica, em conjunto com seu esqueleto naftálico, à torna uma molécula planar e rígida que, assim como qualquer corante rilênico, a deixa propensa a fortes interações π - π . Apesar da baixa eficiência quântica, a NDI apresenta uma altíssima eficiência de conversão intersistema formando o tripleto NDI^3 . Apresenta um espectro de absorção com picos bem definidos indicando a excitação $\pi \rightarrow \pi^*$ com transição dos níveis vibrônicos $0 \rightarrow 0'$ em torno de 380 nm, outra absorção de intensidade menor na região de 360 nm indicando a transição $0 \rightarrow 1'$ e um ombro em 340 nm indicando a transição $0 \rightarrow 2'$ (Figura 12). Devido à sua rigidez planar, o espectro de fluorescência da NDI é um reflexo espelhado de sua absorção, com picos na região de 380 - 450 nm. Também são notoriamente conhecidas pela formação de radicais ânions, tanto mono ($\text{NDI}^{\bullet-}$) quanto diânion ($\text{NDI}^{2\bullet-}$). A absorção de $\text{NDI}^{\bullet-}$ é caracterizada por uma intensa absorção na região do visível (460 nm - 750nm), como mostrado na Figura 12, enquanto a formação

de $\text{NDI}^{2\bullet-}$ inibe consideravelmente a absorção. (ANDRIC et al., 2004; BROCHSZTAIN *et al.*, 2007).

Figura 12 - Espectros de absorção e emissão típicos de derivados de NDI.

Fonte: Maniam et al. (2017).

Nota: NDI_{ex} : Espectro de absorção da NDI em estado fundamental.

NDI_{em} : Espectro de fluorescência do decaimento do estado excitado para o estado fundamental da NDI.

$\text{NDI}^{\bullet}$: Espectro de absorção da NDI na forma radical ânion.

Sobre esses materiais, Gabriel, Sorey e Iverson (2005) mostram que ao serem sintetizados trímeros compostos de duas moléculas de NDI (como grupos aceptores de elétrons) e uma de naftaleno-di-alcóxido (como grupo doador), há uma tendência do trímero dobrar-se, intercalando sempre na configuração, aceptora - doadora - aceptora. A Figura 13 ilustra a formação desse trímero em que a intercalação independe da sequência entre o grupo doador eceptor (Figura 13, esquemas 1 e 2); nota-se que o sistema necessita que as cadeias ligantes entre os grupos permitam o dobramento (Figura 13, esquema 3). Essa propriedade é muito interessante, principalmente para a criação de sondas fluorescentes, ligantes de DNA, sensores e interruptores químicos e principalmente na construção de catenanos e rotaxanos.

Figura 13 - Esquematisação da formação dos trímeros na configuração aceitador-doador-aceitador.

Fonte: Adaptado de Gabriel, Sorey e Iverson (2005).

Outro estudo interessante utilizando essa característica de intercalação da NDI é o de Zheng *et al.* (2018), que relataram a interação supramolecular seletiva entre o radical cátion da bipyridina e o ânion radical da NDI. Além de interação de Coulomb identificou-se pelo espectro de ressonância paramagnética o acoplamento spin-spin entre os radicais. Utilizando-se de princípios supramoleculares de sistemas de inclusão prepararam uma rotaxana que responde à estímulos de redução e oxidação da NDI; com a NDI reduzida na sua forma radical a rotaxana apresenta alta absorbância em 577 nm e 937 nm (Figura 14, linha vermelha). Já após o retorno da NDI para seu estado fundamental, o composto apresenta baixa absorbância em 527 nm (Figura 14, linhas azul e preta).

Figura 14 - Esquematisação correlacionando o espectro de absorção, estado de oxidação e conformação espacial da rotaxana sintetizada.

Fonte: Adaptador de Zheng *et al.* (2018).

Foi demonstrado por SHAIKH *et al.* (2018) a formação de estruturas quirais derivada de moléculas de NDI não quirais (Figura 15a), de acordo com Shaikh, as interações $\pi - \pi$ entre as estruturas naftálicas, ligações de hidrogênio dos grupos ureia e interações de van der Waals entre os grupos alquil, induzem a agregação na forma de fitas espiraladas com rotação no sentido horário para NDI-D2 e no sentido horário e anti-horário de NDI-D1, apesar de eles não entrarem a fundo na mudança de sentido da espiral da NDI-D1 em função do tamanho da cadeia alquílica. Mostrou-se por microscopia eletrônica de transmissão, de varredura e dicroísmo circular a conformação em hélice dos cristais (Figura 15b). A agregação ocorre pelo alto reconhecimento de cada parte da molécula, os núcleos aromáticos se empilham em interação π - π , o grupo ureia junto com fenil (ou 4-iodo-fenil) ancoram o centro da hélice, enquanto a cadeia alquílica, que apresenta interação fraca de van der Waals, se situa na pontas da fita. Esse tipo de estudo demonstra o grande potencial principalmente na mimetização de materiais biológicos.

Figura 15 - O derivado da NDI utilizada e sua estrutura supramolecular de hélice.

Fonte: Adaptado de Shaikh *et al.* (2018).

Nota: A: Estrutura molecular quiral do derivado usado.

B: a conformação quiral sugerida pelo grupo.

Shankar, Jayaram e Ramaiah (2015) sintetizaram e estudaram as propriedades dos derivados da Figura 16, que apresentam propriedades anfifílicas. Mesmo com grupos bastante solúveis em água (grupos piridina) a estrutura planar rígida do naftaleno proporciona fortes estruturas supramoleculares. Observou-se que apesar dos compostos serem solúveis em água eles apresentaram concentrações de agregação crítica (CAC) de 0,4 mM e 0.25 mM para **1** e **2** respectivamente. As CACs foram

medidas pelo surgimento da banda de excímero nos espectros de fluorescência (banda em $\lambda = 510$ e 500 nm respectivamente) e por absorção UV/Vis acompanhando-se as bandas em 382 nm e 344 nm, respectivamente. Estudos de difração de luz, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão confirmaram a formação de vesículas com ~ 230 nm de diâmetro para **1** e conformação lamelar de **2**. O grupo também conseguiu encapsular o corante Vermelho do Nilo nas vesículas de **1**, com a posterior utilização do DNA como estímulo de resposta para a liberação do corante, demonstrando assim a grande valia do composto para aplicações de *drug-delivery*.

Figura 16 - Compostos usados nos estudos de Shankar.

Fonte: Adaptado de Shankar *et al.* (2015).

1.2.3 Naftalimidas e polímeros

As diversas aplicações das naftalimidas para a produção de novos compostos tornam-nas muito atraentes para a área de materiais poliméricos. Uma rápida análise dos resultados na base de busca Web of Science, ao se pesquisar “*poly naphthalimide*” são obtidos 232 entre 1992 e 2018, sendo 78% desses trabalhos realizados entre 2006-2018, trabalhos utilizando a NI como monômero para desenvolvimento de novos polímeros. Já, buscando por “*polymer naphthalene diimide*” são encontrados 558 trabalhos entre 1991 e 2018, 89% desse montante realizados entre 2011-2018. O crescente interesse em polímeros contendo naftalimidas se dá principalmente a partir dos anos 90 com o desenvolvimento dos polímeros eletrônicos e na compreensão dos processos fotofísicos, permitindo a criação de materiais voltados para diversas aplicações como, revestimentos inteligentes, na formação de estruturas supramoleculares e principalmente no campo da medicina na formação de micelas,

multivesículas, marcadores biológicos e *drug delivery*, OLEDs e células fotovoltaicas (DAN PANTOS, 2017; SALANECK; BRÉDAS, 1994)

Em 20 anos, esses estudos mostraram o grande potencial das naftalimidaz em materiais poliméricos. A interpretação de *building blocks* dos compostos rilêno imídicos pode ser estendida ao planejamento sintético de novos polímeros, as naftalimidaz podem ser incluídas na cadeia polimérica de três maneiras diferentes; a) há inclusão das naftalimidaz na cadeia principal polimérica pelas ligações na sua estrutura naftálica (Figura 17, tipo 1), b) as naftalimidaz são incluídas na cadeia principal, ligando-se diretamente pelo grupo imida (Figura 17, tipo 2) ou c) há inclusão na cadeia lateral do polímero, sendo por substituintes do grupo imida ou por ligação com o naftaleno (Figura 17, tipo 3). Pesquisas com polímeros do tipo 1 geralmente almejam controlar o caráter aceptor de elétron (modificações no esqueleto naftálico), já pesquisas com materiais do tipo 2 e 3 controlam sua interação supramolecular e conformação molecular (DAN PANTOS, 2017).

Figura 17 - Possíveis estruturas para a inclusão de naftalimidaz em uma cadeia polimérica.

Fonte: Adaptado de Dan Pantos (2017).

Nota: 1): Naftaleniímidaz ligadas na cadeia principal através de ligações na estrutura naftálica.

2): Naftalimidaz incluídas na cadeia principal através de ligações diretas no substituinte imídico.

3): Naftalimidaz incluídas na cadeia lateral.

Um exemplo interessante de polímeros do tipo 3 é dado por Zhang *et al.*, (2018), o grupo sintetizou copolímeros de NI e carbazol (Cz) e correlacionou suas propriedades

eletrônicas com relação aos métodos de síntese radicalar livre (NI-*co*-Cz) e por *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization* (RAFT) (NI-*b*-Cz). Observou-se uma grande diferença da curva característica corrente-tensão dos produtos, sugerindo diferentes mecanismos por trás das transições eletrônicas. O copolímero NI-*co*-Cz mostrou duas transições eletrônicas sem que houvesse influência de filamentos de alumínio se infiltrando pelo material, já o NI-*b*-Cz mostrou duas transições eletrônicas apenas em substratos de alumínio, caso contrário só uma seria observada. Essa diferença foi atribuída à morfologia dos filmes formados e a reestruturação supramolecular dos copolímeros nas transições eletrônicas. O NI-*co*-Cz é inicialmente amorfo, mas durante a primeira transição estrutural, causada pela injeção de cargas, forma canais transportadores de carga através do empilhamento π - π dos carbazóis, a segunda transição foi atribuída ao processo de complexação de CT entre o carbazol (doadoras de elétrons) e a molécula de NI (Figura 18a). Já no copolímero NI-*b*-Cz, por já apresentar maior regularidade na cadeia estrutural, os canais de carbazóis empilhados estão inicialmente presentes sendo atribuídos diretamente à complexação de CT entre NI e carbazol. Já a segunda transição eletrônica ocorre apenas em alumínio e foi atribuída à formação de filamentos de alumínio que permeiam o copolímero (Figura 18b). As transições desses copolímeros são importantes para a fabricação de novos dispositivos armazenadores de dados, que quando apresentam duas transições eletrônicas são considerados dispositivos ternários de memória e potencializam a quantidade de dados armazenados.

Figura 18 - Mecanismos propostos para a transição eletrônica do copolímero NI-co-Cz.

Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2018).

Estudos como os feitos por Tu *et al.* (2006), Liu *et al.* (2008) e Coya *et al.* (2010) com copolímeros do tipo 3, apresentam outros mecanismos óticos que ocorrem pela transferência de energia. O grupo de Liu produziu um diodo emissor de luz orgânico (OLED) de coloração azul intensa, enquanto, Tu e Coya criaram materiais de emissão branca através da mistura entre a luz alaranjada emitida pelos derivados de NI e a luz azul produzida pela cadeia de fluoreno. Nestes casos a sobreposição entre a emissão do fluoreno puro com a absorção dos copolímeros com NI mostrou que em todos os casos ocorreu transferência de energia por ressonância fluorescente e não pela complexação entre os comonômeros.

Outro exemplo de polímeros do tipo 3 com NI é o de Filipova, Grabchev e Petkov (1997). Eles copolimerizaram derivados insaturados de NI que apresentavam fluorescência no espectro verde e amarelo, com estireno e metilmetacrilato, atingindo alta taxa de incorporação no polimetilmetacrilato (em torno de 83 %). Para o estireno a incorporação dependia da concentração usada de NI, sendo que em concentrações menores (0,5 % p/p) eram obtidas incorporações entre 70 a 94 % em altas concentrações (1 % p/p) apenas entre 7 a 23 %. Entretanto, pouco foi caracterizado em relação as propriedades fotofísicas, como também pouco foi discutido sobre o motivo de tamanha diferença de taxa de inclusão no polímero. Mais tarde, o mesmo grupo se concentrou na produção desses copolímeros entre NI e estireno. Estudos realizados de 1998 e 2001 visaram a criação de polímeros fluorescentes que apresentassem estabilidade e durabilidade. Entre 2002 e 2014, os estudos foram voltados para a prospecção de novos sensores poliméricos de cátions, sendo que em 2006 um derivado de NI, que apresentava um espaçador seguido de uma amina terciária na posição 4 do anel aromático, mostrou ser sensível a cátions Zn^{2+} e Cu^{2+} , com aumento e redução da fluorescência, respectivamente. Já o derivado de NI usado em 2014 mostrou alta sensibilidade ao cátion Fe^{3+} . Em todos os estudos, a absorção e emissão do cromóforo se mantiveram praticamente inalteradas em relação a sua forma monomérica, indicando pouca ou quase nenhuma interação com a cadeia principal de poliestireno (GRABCHEV, 1998, 2002; GRABCHEV; BOJINOV; PETKOV, 2001; GRABCHEV *et al.*, 2014).

Já as NDI são majoritariamente copolimerizadas pelos tipos 1 e 2, existindo poucos estudos de copolímeros no formato do tipo 3. Geralmente as estruturas do tipo 1 e 2 são voltadas para aplicações em dispositivos eletrônicos, como em camadas transportadoras de cargas de transistores e células solares, principalmente em junção

com comonômero como tiofenos e selenofenos. Guo e Watson (2008) conseguiram facilmente modular os *gaps* óticos com a mudança do derivado de tiofenos usados na copolimerização da NDI, essa facilidade é de extremo interesse para projetar dispositivos óticos mais eficientes. Kim *et al.*, em 2015, mostrou que a eficiência de conversão de potência (PCE) de uma célula solar totalmente polimérica pode ser superior (PCE de 6,64 %) a células mistas polímeros-fulerenos (PCE de 6,12 %), que atualmente são consideradas as células solares de maior potencial para geração de células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) com alta eficiência, além disso o dispositivo contendo a NDI-tiofeno também se mostrou mais resistente e mais flexível que o dispositivo controle a base de fulereno. Earmme *et al.* (2013) atingiram PCE de 3% utilizando um polímero derivado de NDI-selereno, Lee *et al.* (2016) conseguiram controlar o empacotamento das camadas condutoras de elétrons de OPVs apenas com a mudança as cadeias alquílicas ligadas ao grupo imida da poli-NDI-tiofeno, também influenciando a eficiência do dispositivo.

Baseando-se no conceito de “foldâmeros”, Burattini *et al.* (2009) e Hart *et al.* (2014), produziram com sucesso géis poliméricos a partir da mistura de poliimidas e polímeros com terminais pirenil. As interações π - π entre a NDI e aos terminais pireno produzem uma pseudo-rede de alta massa molar. Ao ser tratada termicamente, a rede supramolecular consegue se reconstituir de danos estruturais (cortes e rompimentos), fazendo com que as interações π - π rompidas sejam reconstituídas. A reconstrução ocorre durante algumas horas de tratamento (Figura 19). Em um estudo análogo, Reczek e Iverson (2006), ao sintetizar dois tipos de poli(etileno-*alt*-anidrido maleico), um com NDI's na cadeia lateral e outro com 1,5-dialcoxinaftaleno (DAN), observou a formação de fibras, ao misturar os polímeros com NDI e DAN, além de observar a formação de uma banda de transferência de carga de 560 nm no espectro de absorção, indicando que de fato as fibras são formadas pelas interações π - π entre a molécula doadora (DAN) e a receptora (NDI).

Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura do gel durante o processo de *self-healing* e a esquematização do mecanismo proposto que leva ao *self-healing*.

Fonte: Hart *et al.* (2014).

O estudo do grupo de Mondal *et al.* (2015) observa a formação de tubos ao sintetizar poliuretano com grupos NDI em sua cadeia lateral. A forte interação entre pontes de hidrogênio do poliuretano causava o dobramento na cadeia, possibilitando a formação de interações π - π entre as diimidas, resultando em uma forte emissão em 500 nm. A estruturação causada pelas pontes de hidrogênio gera vesículas em metilclorohexano que, após 72 h. forma nanotubos. O mecanismo de formação dos nanotubos foi atribuído à fusão das vesículas (Figura 20a). Como continuação deste estudo, Mukherjee *et al.*, (2018) sintetizaram poliuretanos-NDI seguindo estruturas poliméricas do tipo 1 e do tipo 2 e comparam com aquele já sintetizado em 2015. O grupo observou que neste caso, a estruturação também se formava a partir das ligações de hidrogênio entre os grupos carbamatos do poliuretano, mas dessa vez a conformação foi assistida pelas interações π - π da NDI, gerando nanofios (Figura 20b). As imagens de microscopia de força atômica (AFM) são muito similares aquelas vistas na formação de fibras por Reczek e Iverson (2006) (Figura 20c).

Figura 20 - Mecanismos de interação supramolecular sugerido com as respectivas imagens de AFM de cada polímero.

Fonte: A: adaptado de Mukherjee *et al.* (2018), B: adaptado de Mondal *et al.* (2015) e C: adaptado de Reczek e Iverson (2006).

Nota-se a grande importância de se desenvolver novos materiais que apresentem as naftalimidas incluídas em sua cadeia polimérica e, por apresentarem propriedades únicas são passíveis das mais diversas aplicações que se baseiam, tanto para NI e NDI, na habilidade de interação supramolecular, principalmente quando demonstra-se mudanças de seu espectro ótico ao participar de agregados, conformações específicas ou pela mudança de sua estrutura eletrônica, principalmente quando se diz respeito à transferência de carga gerada pelas interações supramoleculares ou até intramoleculares.

1.3 Processos fotofísicos

Processos fotofísicos consistem nos fenômenos decorrentes da interação da matéria com a luz, mais especificamente em como essa energia é absorvida pelos elétrons e quais os fenômenos que esta absorção pode causar. A grande maioria das

moléculas absorve energia luminosa, promovendo seus elétrons de valência para orbitais de maiores energias. No entanto, a excitação destes elétrons desestabiliza o sistema. A grande maioria das moléculas ao ser desestabilizada perde essa energia extra através de conversões internas (CI) ou relaxações vibracionais (RV) que transformam a energia absorvida em energia cinética (vibração molecular), mas há moléculas que podem sofrer fenômenos de grande interesse. Um desses fenômenos é a perda da energia absorvida através do decaimento radioativo, gerando a luminescência. A emissão luminosa de um composto químico pode ocorrer de dois modos distintos: fluorescência e fosforescência. A diferença entre esses dois processos é definida pelo estado de spin e simetria das equações de onda que o elétron se encontra no estado excitado. Para que a fosforescência ocorra, é necessário que o elétron excitado sofra uma relaxação radioativa a partir de um dos estados tripletos excitados, enquanto a fluorescência se deve a relaxação provinda de estados singletos, esses processos fotofísicos podem ser representados pelo diagrama de Jablonski, Figura 21 (KLESSINGER; MICHL, 1995; MONTALTI et al., 2001; PERKAMPUS, 1992).

Figura 21- Diagrama de Jablonski.

Fonte: Adaptado de PERKAMPUS, 1992.

No diagrama são mostradas as transições de absorção e transições de fluorescência e fosforescência (linhas retas), as linhas curvas representam transições não radioativas (processos térmicos), como é o caso de relaxações vibracionais, conversão interna ou intersistema. Na Figura 21 ilustra-se, também, o espectro de absorção, fluorescência e fosforescência, respectivamente. O estado fundamental é representado por S_0 , os estados singletos por S_1 e S_2 e o estado tripleto por T_1 e T_2 . v'' e v' representam os sub-estados vibracionais de S_0 e S_1 , respectivamente. Em geral é observado que os estados eletrônicos tripleto são mais estáveis que os níveis singletos, isso ocorre pois no estado tripleto, para respeitar o princípio de exclusão de Pauli, os spins eletrônicos são emparelhados (simétricos) e os elétrons se movimentam de acordo com uma função de onda assimétrica. Na prática, isso nos diz que a probabilidade dos elétrons (no estado fundamental e excitado) estarem na mesma posição é nula, logo não há repulsão eletrônica, tornando assim os estados T mais estáveis. O contrário ocorre no estado singleto, em que os spins são antiparalelos (assimétricos) e os elétrons seguem uma função de onda simétrica. A Figura 22 ilustra as possíveis configurações de spin para os dois casos (MCQUARRIE, 2008). Mesmo o estado tripleto sendo mais estável que o estado singleto em geral, é mais comum observar fluorescência nos materiais devido aos princípios de seleção de transição (MCQUARRIE, 2008).

Figura 22 - Exemplos orientações de spin em diferentes estados de excitação.

Mas, além das transições radioativas há também fenômenos gerados através da complexação entre as moléculas que mudam totalmente a dinâmica e os níveis energéticos do sistema, como a formação de complexos de transferência de carga e formação de excímeros e excíplexes.

1.3.1 Transferência de carga

A transferência de carga é um processo fotofísico que pode ser entendido como a transferência de um elétron de uma espécie doadora para uma espécie aceptora no estado fundamental. Essa transferência cria um complexo que deve ser considerado como uma nova espécie química, sendo que sua coesão se baseia nas forças de van der Waals.

Por causa da mudança na distribuição eletrônica gerada pela absorção de luz, uma molécula excitada difere de seu estado fundamental em diversos aspectos, tais como, potencial de ionização, distribuição de cargas, comprimentos de ligações, geometria espacial, entre outros. Sendo assim ela não se torna apenas uma molécula com maior energia em potencial, mas sim uma espécie química totalmente diferente.

Dentre essas mudanças as espécies excitadas acabam se tornando susceptíveis tanto a doar elétrons (devido ao elétron excitado estar em um nível mais energético) quanto a receber elétrons (lacuna formada no estado fundamental da molécula), dependendo do meio e da estrutura que apresentam, moléculas orgânicas podem funcionar tanto como doadoras ou como receptoras de elétrons, possibilitando interações que até então não eram permitidas no estado fundamental. A transferência de carga intra molecular pode ser exemplificada com nitrobenzeno e anilina. Para o nitrobenzeno, (Figura 23a) o HOMO localizado do grupo nitro se encontra em nível muito inferior ao do anel benzênico, em contrapartida, o LUMO do anel apresenta energia maior que o do LUMO do grupo nitro, logo as formações dos orbitais eletrônicos do nitrobenzeno ocorrem basicamente pelo acoplamento do LUMO do grupo nitro e do HOMO do anel aromático, gerando duas regiões distintas e com baixa sobreposição de orbitais. A partir dessa estrutura, ao promover um elétron de HOMO para o LUMO da molécula de nitrobenzeno, basicamente ocorre a doação de elétron do anel aromático para o grupo nitro. Processo inverso acontece com a anilina (Figura 23b), em que os orbitais moleculares são formados pelo LUMO do anel e pelo acoplamento entre o HOMO da amina e do anel, sendo que neste caso a amina doa

elétrons para o anel aromático (BALZANI; CERONI; JURIS, 2013; STASYUK *et al.*, 2016).

Figura 23- Esquemática da interação dos orbitais do nitrobenzeno (A) e da anilina (B).

Fonte: Adaptado de Stasyuk *et al.* (2016).

A transferência de carga é caracterizada acima de tudo pela grande mudança de momento dipolar do sistema, que pode ser traduzida pelo grau de separação das cargas, acarretando também mudança geométrica das moléculas (para CT's intramoleculares) e formações de complexos (no caso de CT's intermoleculares). O CT forma um complexo com estabilidade suficiente para criar estados de menor energia, gerando o surgimento de bandas em áreas de menos energéticas, como na região do verde e/ou vermelho. Além disso, devido à alta polaridade do complexo de CT a polaridade do solvente acarreta fortes mudanças em seu espectros de absorção e fluorescência (KLESSINGER; MICHL, 1995).

É importante neste ponto diferenciar outros fenômenos óticos decorrentes da interação intermolecular, tal como a formação de excímeros e excíplexes. Excímeros e excíplexes são formados apenas quando ocorre a interação entre uma molécula no estado fundamental e uma molécula excitada, como exemplificado na Figura 24, a molécula M em seu estado excitado M* forma um complexo com M na forma fundamental formando um excímero (MM)*. Se caso M* complexar com outra

molécula, esse complexo é denominado de excíplex. Caso não ocorra excitação, esses complexos não se formam por não serem estáveis no estado fundamental.

Figura 24 - Processo de formação e emissão de excímeros.

Fonte: Klessinger e Michl (1995).

Um exemplo é a molécula de pireno que forma excímeros a partir de baixas concentrações ($>10^{-4}$), sendo caracterizada por uma banda larga de emissão com pico em 480 nm que só aparece após haver moléculas excitadas. Ao contrário dos complexos de CT a formação de excímeros e excíplexes é um processo altamente dependente da difusão das espécies excitadas pelo meio e que pode ser observado por fluorescência resolvida no tempo, com a aparição da banda do excíplex apenas após algum tempo de irradiação. Como os complexos de CT são formados já no estado fundamental entre as moléculas doadoras e receptoras, a interação ocorre sem que haja o efeito de excitação entre as moléculas presentes. Essas diferenças são de grande relevância já que alteram as aplicações do material, excímeros e excíplex são uma grande ferramenta para confecção de *organic light emitting diode* (OLED) com múltiplas fluorescências, já os agregados de CT são de suma importância para dispositivos dependentes de ampla captação de luz e no design de materiais semicondutores para diodos e células solares.

Já as naftalimidas são notoriamente conhecidas podendo apresentar os dois tipos de fenômenos. Nos exemplos já citados nas sessões anteriores, o foco se dá mais em torno das aplicações dos novos materiais, mas há também estudos que analisam estes fenômenos com maior atenção. Um exemplo é o estudo de Magalhães *et al.* (2006) que mostrou a formação de complexo de CT intramolecular em um derivado de NI com um grupo fenoxi na posição 4, ocorrendo grande mudança no espectro de absorção e emissão, com solvatocromismo características de CT. Em outro estudo, Cho *et al.* (2006) sintetizou díades de NI-fenotiazinas, acarretando a mudança do espectro de fluorescência com aparição de bandas em 600 nm e 470 nm.

1.4 Justificativa

Neste estudo são usados as naftalimidias representadas na Figura 25 como comonômero na copolimerização com o estireno.

Figura 25 - Estrutura molecular dos derivados de naftalimidias usados neste trabalho.

Fonte: Próprio autor.

Castaldelli e colaboradores (2011) utilizaram um derivado muito similar ao NDI-ALp para a produção de filmes fotorredutores de oxigênio. Rozanski *et al.* (2013), em um estudo posterior, aplicou o mesmo derivado como transportador de lacunas para produzir OLED poliméricos de maior eficiência e brilho. Compostos similares a NI-Al já foram usados como inibidores da topoisomerase II, mostrando ter propriedades antitumorais. Outras moléculas similares a NI-AL e NDI-ALp também já foram amplamente estudadas por formar complexos com o DNA. Isso mostra que essas moléculas tendem a se estruturarem através de interação π - π (YEN; GABBAY; WILSON, 1982; TANIOUS; WILSON; YEN, 1991; WANG *et al.*, 2012; BANERJEE *et al.*, 2013). Apesar da alta importância das interações π - π da naftalimidias, além de já serem constatadas formações de excímeros e complexos de CT em tolueno (MAGALHÃES *et al.*, 2006; KULKARNI *et al.*, 2014) foram encontrados pouquíssimos estudos entre estireno e as naftalimidias, grande parte pode ser atribuída ao grupo de (GRABCHEV, 1998, 2002; GRABCHEV; BOJINOV; PETKOV, 2001; GRABCHEV *et al.*, 2014), entretanto esses estudos utilizaram apenas derivados da NI, com relação a NDI, até o presente momento não se encontrou nenhum estudo copolimerizando estireno e NDI por meio da polimerização radicalar livre. Em vista

do que se foi encontrado na literatura, além destes derivados serem pouco estudados, eles apresentam potencial para desenvolver um copolímero que responde à luz com alta interação supramolecular entre as naftalimidas e o estireno, sendo assim, é um estudo de materiais inéditos que podem apresentar características fotofísicas interessantes, justificando o presente estudo.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo:

- a) Sintetizar e caracterizar derivados de naftalimida com função alílica para copolimerização via radical livre;
- b) Sintetizar copolímeros de poliestireno com os diferentes derivados naftalimídicos gerados;
- c) Caracterizar os produtos poliméricos formados;
- d) Estudar as propriedades fotofísicas dos copolímeros;
- e) Propor mecanismos para o comportamento fotofísico dos materiais.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Solventes

Os seguintes solventes foram utilizados na preparação e nas medições espectroscópicas:

Acetonitrila (Synth, 99,5 %, grau P.A.), clorofórmio deuterado (Sigma-Aldrich, 99,8 %), dimetilsulfóxido (Labsynth, 99,8 %, grau P.A.), etanol anidro (Labsynth, 99,5 %, grau P.A.), metanol (Labsynth, 99,5 %, grau P.A.), tetrahidrofurano (Labsynth, 99,8 %, grau P.A.), tolueno (Synth, 99,5 %, grau P.A.), xileno (Labsynth, 99,5 %, grau P.A.).

Para a síntese e análise dos copolímeros foram usados os seguintes reagentes:

Anidrido 1,8-naftalico (Sigma-Aldrich, 95,0 %), argônio comprimido (99,0 %, White Martins), azobisisobutironitrila - AIBN (99,0 %, MIG Química) recristalizado, brometo de alila (Sigma-Aldrich, 97,0 %), brometo de potássio (Sigma-Aldrich, 99,9%), dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (Sigma-Aldrich, 97,0 %), 2,2'-dimetiletilenodiamina (Sigma-Aldrich, 95,0 %), estireno (Sigma-Aldrich, 99,5%).

3.2 Equipamentos e metodologias de análise

As metodologias e equipamentos utilizados para os ensaios de caracterização são descritos a seguir:

- a) As medidas de infravermelho em transmitância foram realizadas em um Shimadzu, modelo IR-Prestige 21 com transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared*) configurado a 64 scans. As medições foram realizadas pela técnica de pastilha, utilizando uma proporção de 1 mg de amostra para 100 mg de KBr (Sigma-Aldrich) grau analítico (99,9%);
- b) As análises de RMN foram usados 600 µL de soluções em tubos de H-RMN de 5 mm em um RMN Varian 300 MHz. Os solventes utilizados foram D₂O para NI-AL, DMSO-d₆ para monômero NDI-ALp, D₂O para NI-AL e CDCl₃;

- c) Os experimentos de absorvância UV-vis foram realizados em cubetas de quartzo de 3 ml com caminho ótico de 1 cm em água para a NI-AL e em THF para os copolímeros, respectivamente, já para NDI-ALp foram realizadas em cubetas de quartzo de 1 ml com caminho ótico de 1 mm para evitar o efeito de filtro interno em DMSO. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro ThermoFischer Scientific Evolution 300 Espectrômetro e os espectros de reflectância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2600 equipado com uma esfera integradora.
- d) Os espectros de fluorescência, tanto em solução quanto em estado sólido, foram realizados em um fluorímetro Horiba Fluoromax-4C. Para as medições em solução, foi usada uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico e volume de 3 ml. Já para as medições em estado sólido, foi equipado com um suporte de amostra solida J1933 Solid Sample Holder ajustado com uma angulação de 30° para evitar interferências de medição advindas de espalhamento de luz, as massas utilizadas na medição foram de 5 mg;
- e) A cromatografia de permeação de gel foi feita em um cromatógrafo Shimadzu equipado com uma bomba LC-20AD e detector de índice de refração diferencial RID-10. A fase móvel utilizada foi THF com 0,3% em peso de trimetilamina para evitar efeitos entálpicos. O padrão de referência utilizado foi de polimetacrilato de metila.

3.3 Síntese das Naftalimidas

A síntese das naftalimidas foi realizada em duas etapas, a primeira etapa engloba a formação do grupo imídico pela reação de imidização entre a N,N-dimetiletilenodiamina, a segunda parte consiste na adição do grupo alila pela substituição nucleofílica entre a amina terciária das naftalimida sintetizadas e o brometo de alila. A Figura 26 representa o fluxograma do processo.

Figura 26 - Fluxograma do processo de sintetização dos monômeros naftalimídicos.

Fonte: Próprio autor.

Para a etapa de imidização, o anidrido correspondente à naftalimida desejada era reagido com N,N-dimetiletenodiamina em uma proporção molar de 1:1,1 para o monômero NI e 1:2,1 para o monômero NDI. O solvente utilizado foi etanol anidro. A reação foi realizada em uma manta de aquecimento um balão de uma boca de fundo redondo, sob refluxo, aquecimento (70°C) e agitação magnética (52M, Fisatom) durante 4 horas. A reação e o mecanismo reacional estão representados na Figura 27. O produto obtido após a reação foi precipitado em água destilada, filtrado a vácuo, lavado e refiltrado uma vez e secado em estufa a 70°C, por um dia. Não foi realizada nenhuma purificação posterior. A Tabela 1 mostra a formulação usada para cada uma das naftalimidas formadas.

Figura 27 - Representação da reação de imidização e seu mecanismo reacional.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 1 - Formulação Utilizada na Reação de imidização dos anidridos naftálicos.

Naftalimida	Reagente	Massa (g)	Massa Obtida (g) / Conversão
1,8-Natalimida	N,N-dimetiletilenodiamina	2,455 g	7,09 g (95%)
	Anidrido 1,8-naftálico	5,015g	
	Etanol	50 ml	
1,4,5,8-Naftalidimida	N,N-dimetiletilenodiamina	4,902	10,68 g (89%)
	Dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico	7,100 g	
	Etanol	70 ml	

Fonte: Próprio autor.

A estrutura molecular do produto obtido está representada na Figura 28, parte do produto foi reservada para análise, o restante foi usado na etapa de alilação do monômero em acetonitrila.

Figura 28 - Estrutura molecular de NI e NDI.

Fonte: Próprio autor.

As naftalimidas obtidas na primeira etapa foram reagidas com brometo de alila na razão molar 1:1,1 na reação com NI, e 1:2,1 na reação com NDI. A reação ocorreu em um balão de fundo redondo, sob refluxo, aquecimento (70 °C) e agitação magnética (12M, Fisatom) durante 4 horas. O produto obtido foi filtrado diretamente do meio reacional e cuidadosamente lavado com acetonitrila fria e filtrado a vácuo e seco em estufa a 70 °C, por um dia. A Figura 29 esquematiza a reação de substituição nucleofílica e o mecanismo reacional. As formulações usadas são mostradas na Tabela 2.

Figura 29 - Esquematização da reação de substituição nucleofilica e do mecanismo reacional.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 2 - Formulação Utilizada na Reação de alilação das naftalimidias.

Naftalimida	Reagente	Massa (g)	Massa Obtida (g) / Conversão
1,8-Naftalimida Alilada	1,8-Naftalimida	6,100 g	8,029 g
	Brometo de Alila	3,030g	(88%)
	Acetonitrila	50 ml	
1,4,5,8-Naftalidiimida Alilada	1,4,5,8-Naftalidiimida	9,181 g	10,875g
	Brometo de Alila	5,710 g	(73%)
	Acetonitrila	70 ml	

Fonte: Próprio autor.

As estruturas finais desejadas para os monômeros estão representadas na Figura 30, onde **A** representa o monômero 1,8-Naftalimida Alilada (NI-AL) e **B** a 1,4,5,8- Naftalenodiimida Alilada (NDI-AL). O sólido obtido na formação do monômero NI-AL foi um sólido branco solúvel em água, já para a NDI-AL foi obtido um sólido amarelo também solúvel em água.

Figura 30 - Estrutura molecular das naftalimidias aliladas.

Fonte: Próprio autor.

3.4 Substituição do contra-íon

Devido à grande polaridade do monômero NDI-AL foi necessário substituir o contra aníon por um ânion *salt-in* para que a copolimerização com estireno fosse viável nas proporções desejadas. Para isso foi usado o perclorato de lítio, o ânion perclorato tem maior afinidade com a amônia quaternária, reduzindo a polaridade da molécula e permitindo maior solubilidade no meio reacional de polimerização.

Para esse procedimento eram solubilizadas 6 gramas de monômero NDI-AL em água destilada, seguindo uma proporção molar de 1:2 (NDI-AL:perclorato). Também era preparada uma solução saturada de perclorato de lítio em água destilada. A solução de NDI-AL então era gotejada sobre a solução saturada de perclorato, imediatamente após o contato entre as soluções foi observada a formação imediata de precipitados marrom claro. A mistura era deixada na geladeira por 30 min para garantir máxima precipitação. Em seguida, ela era imediatamente filtrada sob vácuo. O filtrado então era secado na estufa a 60 °C por um dia, formando assim a 1,4,5,8-Naftalenodiimida Alilada com perclorato (NDI-ALp). Após a substituição do contra-

íon, o monômero NDI-ALp solubilizava muito mais facilmente em DMSO. A reação é esquematizada na Figura 31.

Figura 31 - Esquematização reacional do processo de troca do contra-íon.

Fonte: Próprio autor.

3.5 Síntese dos copolímeros

Os copolímeros foram sintetizados através da técnica de polimerização de adição radicalar. Foram produzidos 10 copolímeros, sendo 6 utilizando o monômero NI-AL e 4 utilizando NDI-AL perclorato.

As massas do monômero naftálico e de iniciador, após pesadas, eram colocadas em um balão de três bocas. Em sequência era adicionado DMSO. A mistura era agitada sem aquecimento até que as massas fossem totalmente solubilizadas. O estireno previamente destilado sob pressão reduzida, antes de ser adicionado ao sistema, era passado por uma pequena coluna com uma camada de 2 cm de alumina básica ativada mais 1 cm de carbonato de potássio para garantir a retirada do inibidor e umidade residual do processo de destilação. Só após esse processo era então adicionado ao balão em conjunto com o condensador. Na sequência, era iniciado o processo de purga do oxigênio, gás argônio era borbulhado no meio reacional por trinta segundos. Após esse tempo, o balão e o condensador eram selados e se esperava 5 minutos até o total equilíbrio termodinâmico do sistema. Esse processo todo era repetido quatro vezes,

sendo que após a última purga um fluxo adicional de gás argônio era borbulhado até que uma bexiga fosse conectada ao topo do condensador. Terminada essa etapa, o sistema era colocado em um banho de glicerina a 70°C sob agitação magnética (AA-2050, Gehaka) com controle de temperatura durante 6 horas.

A Figura 32 mostra as reações de copolimerização no início, após 2 h, 4 h e ao término de 6 h de reação. Nota-se que a copolimerização com a NI-AL não teve alteração de cor durante a reação (Figura 32a), já a copolimerização da NDI-ALp teve uma alteração gradativa de cor indo de um tom amarelado, passando para um marrom escuro e terminando com tom esverdeado (Figura 32b).

Figura 32 - Reações de copolimerização.

Fonte: Próprio autor.

Nota: A: Copolimerização da NI-AL com estireno no início, 2 h, 4 h e ao término de 6 h de reação.

B: Copolimerização da NDI-ALp com estireno no início, 2 h, 4 h e ao término de 6 h de reação.

As formulações utilizadas estão na Tabela 3.

Tabela 3 - Formulações usadas nas reações de polimerização.

Massas (g) Polímero	Naftalimidaz	Estireno ml	AIBN (g)	DMSO ml	Massa obtida (g)	Rendimento global (%)
PS	-				5,153	28,34
PS:NI 200:1	0,339				2,345	12,66
PS:NI 150:1	0,450				2,036	10,92
PS:NI 100:1	0,680				1,780	9,44
PS:NI 75:1	0,920	20,00		20,00	0,231	1,21
PS:NI 50:1	1,355	(18,18 g)	0,191	(11,00 g)	0,060	0,31
PS:NI 25:1	2,722				0,040	0,19
PS:NDI 200:1	0,603				1,752	9,32
PS:NDI 100:1	1,198				0,867	4,47
PS:NDI 75:1	1,599				0,121	0,62
PS:NDI 50:1	2,410				0,057	0,28

Fonte: Próprio autor.

Após a reação, a massa gelatinosa obtida era filtrada e purificada pela dissolução do polímero em o menor volume de THF seguida do gotejamento desta solução em 800 ml de metanol. O precipitado então era filtrado e seco em estufa à 60 °C por um dia, esse processo foi repetido quatro vezes. As copolimerizações que apresentavam maior teor de naftalimidaz, 75:1, 50:1 e 25:1 resultaram em uma suspensão leitosa com partículas muito pequenas para filtração convencional, nestes casos a etapa de filtração foi substituída por centrifugação e o processo foi repetido apenas duas vezes devido as massas reduzidas obtidas.

A estrutura esperada de cada copolímero é mostrada na Figura 33, onde A é a estrutura esperada para PS:NI e B para PS:NDI.

Figura 33 - Estrutura molecular esperada dos copolímeros.

Fonte: Próprio autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações dos compostos sintetizados anteriormente, sendo primeiramente discutida a caracterização dos monômeros e em sequência os copolímeros.

O resumo dos dados da caracterização por FTIR, ^1H -RMN, absorção de UV-Vis, reflectância difusa, fluorescência e GPC para a NI-AL, NDI-ALp e copolímeros sintetizados são mostrados nas tabelas do apêndice A.

4.1 NI-AL

O espectro de ^1H RMN foi analisado com base em compostos análogos encontrados na literatura. O espectro de ^1H RMN do produto obtido após a substituição nucleofílica (Figura 34), mostra picos característicos da estrutura naftálica da NI, com picos na região de 7,5 ppm a 8,50 ppm, sinais entre 5,5 a 6,5 ppm, geralmente atribuídos aos prótons ligados à alquenos terminais e um sinal de alta intensidade em 3,15 ppm, que pode ser atribuído aos grupos metilo ligado à amônio quaternária, sugerindo a formação do produto desejado (GRABCHEV; BOJINOV; PETKOV, 2001; KOWALCZYK, 2008).

Mais especificamente, pode se atribuir o tripleto em 7,52 ppm aos hidrogênios da região *meta* do esqueleto naftálico, enquanto em 8,05 ppm há a formação de um duplo duplete devido aos hidrogênios *orto e para* do naftaleno. O multiplete formado em 6,02 ppm é característico do próton ligado ao alila, já o multiplete em 5,7 ppm é formado pelo acoplamento entre os hidrogênios *cis e trans* da terminação do grupo alila. É de se esperar que o deslocamento dos grupos metila não ocorra em regiões de alta blindagem (2 ppm – 1 ppm) para áreas de menor blindagem, como observado em 3,15 ppm. Os outros sinais são atribuídos à cadeia alifática do material (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998; GRABCHEV; BOJINOV; PETKOV, 2001; FILED; STERNHELL; KALMAN, 2008; KOWALCZYK, 2008; REICHENBÄCHER; POPP, 2012).

Figura 34 - Espectro de ^1H RMN do monômero NI-AL em água deuterada.

Fonte: Próprio autor.

O espectro de FTIR da NI-AL foi comparado com os produtos de cada etapa (Figura 35) para confirmar a estrutura sugerida pelos picos de ^1H -RMN. Comparando-se os espectros do NA (reagente inicial), NI (produto da primeira etapa) e NI-AL (produto da segunda etapa), nota-se a falta dos picos de estiramento das carbonilas do anidrido em 1738 cm^{-1} e em 1769 cm^{-1} em substituição aos picos característicos das carbonilas imídicas em 1703 cm^{-1} e 1654 cm^{-1} , evidencia o sucesso da reação de imidização do reagente inicial. A presença da imida terciária em NI é caracterizada pela aparição dos picos de estiramento simétricos dos grupos metila (νCH_3) em 2803 cm^{-1} , 2754 cm^{-1} , o pico de deformação do grupo metil geralmente está presente na região de 1470 cm^{-1} que, devido a ramificação da cadeia, é desdobrado em dois picos, observados em 1384 cm^{-1} e 1333 cm^{-1} , enquanto os sinais obtidos em 1287 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} caracterizam o estiramento da ligação C-N (REICHENBÄCHER; POPP, 2012).

Essas mesmas observações são atribuídas aos espectros da NI-AL, apresentando picos dos estiramentos de alcanos na região de 3005 cm^{-1} a 2964 cm^{-1} , os picos 1410 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} de $\nu(\text{CH}_3)$ e 1298 cm^{-1} e 1052 cm^{-1} de $\nu(\text{C-N})$, além da aparição de um pico em 952 cm^{-1} que, analogamente ao sugerido por Anastassopoulou (1991), em seu trabalho com sais de amônio quaternários, pode ser atribuído à deformação assimétrica da ligação N^+CH_3 .

O grupo alila pode ser distinguido no espectro da NI-AL através da formação de dos picos em 991 cm^{-1} e 905 cm^{-1} , que em conjunto são tipicamente atribuídos a alquenos terminais. É interessante observar a formação dos picos bem definidos em 3550 e 3450 cm^{-1} , que são típicos do estiramento O-H e N-H, respectivamente, sem associação de ponte de hidrogênio. Malagodi, Rovetta e Licchelli (2014) também observaram o mesmo perfil de picos para pigmentos de tintas inorgânicos.

Figura 35 - Comparação dos espectros de FTIR do anidrido 1,8-naftálico (NA), 1,8-naftalimida (NI) e a 1,8-naftalimida alilada (NI-AL).

Fonte: Próprio autor.

Os espectros de absorção UV-Vis e fluorescência da NI-AL em DMSO (Figura 36) são típicos de 1,8-naftalimidas sem modificações em sua estrutura naftálica, são observados picos bem definidos em 336 e 351 nm com um ombro na região de 323 nm, indicando as transições eletrônicas $0 \rightarrow 0'$, $0 \rightarrow 1'$ e $0 \rightarrow 2'$, respectivamente, e o coeficiente de extinção molar em 336 nm foi de $18877 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A fluorescência apresenta uma banda espelhada com relação ao espectro de absorção com máximo em torno de 383 nm com picos pouco definidos em 368 nm, 383 nm e um ombro pouco aparente em 398 nm, espectro característicos da NI, emitindo em azul. Tanto o espectro de absorção quanto o de fluorescência são compatíveis aqueles encontrados na literatura (DEMETER *et al.*, 1996; RAMACHANDRAM *et al.*, 2000; SOUSA *et al.*, 2004; BEZUGLYI *et al.*, 2018).

Figura 36 - Espectro de absorção e fluorescência de NI-AL.

Fonte: Próprio autor.

4.2 NDI-ALp

O espectro de ^1H RMN do produto da substituição nucleofílica (Figura 37) evidencia a formação de produtos como também a geração de subprodutos advindos

de impurezas existentes no reagente inicial. A formação do produto é indiciada pelos sinais em 3,17 ppm, 5,7 ppm, 6,0 ppm e 8,6 ppm. Da mesma forma observada para NI-AL os grupos metilo geram um singleto de alta intensidade em 3,17 ppm, o grupo alila é caracterizado pelos dois dupletos em 5,7 ppm e pelo multipletto em 6,00 ppm e o sinal dos prótons naftálico é atribuído ao singleto em 8,6 ppm. Essas atribuições são corroboradas por outros estudos e pela literatura específica da técnica de RMN. O quarteto em 8,4 é um típico indício do grupo anidrido aberto que, em conjunto com o grupo 7,8 ppm, indica a formação do grupo amida decorrente da reação de imidização. No entanto, pela baixa quantidade de impurezas não houve necessidade de purificação.

Figura 37 - Espectro de ^1H RMN do monômero NDI-ALp

Fonte: Próprio autor.

Uma prova da baixa quantidade de impurezas está na ausência de picos de estiramento das carbonilas de carboxilas e amidas entre 1750 cm^{-1} - 1850 cm^{-1} no espectro de FTIR da NDI-ALp, que indicariam a abertura do anel naftálico. Além do mais, o espectro observado corrobora com as indicações da formação do produto

obtidas por ^1H RMN. Ao compararmos os espectros entre os produtos das etapas de síntese (Figura 38) para a NDI-ALp, observamos dois picos intensos de estiramento das carbonilas imídicas em 1708 cm^{-1} e 1668 cm^{-1} , confirmando o sucesso da imidização do produto. As bandas de estiramento em 3030 cm^{-1} em conjunto com os picos de dobramento em 1457 cm^{-1} e 1341 cm^{-1} , caracterizam a inclusão do grupo metilo no composto. O íon perclorato foi confirmado ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com os estudos dos grupos de Hori, Iwama, Fukuda (1990) e Sim *et al.* (2010). Os dois grupos atribuíram picos localizados nas regiões de 1100 cm^{-1} e 625 cm^{-1} como os modos de estiramento e deformação do íon perclorato, respectivamente. No caso da NDI-ALp os picos atribuídos a esses módulos vibracionais foram os picos encontrados em 1095 cm^{-1} e 616 cm^{-1} .

Figura 38 - Comparação entre os espectros de FTIR do anidrido inicial (NDA), 1,4,5,8 nafatalidiimida (NDI), diimida alilada (NDI-AL) e diimida alilada com o contra-íon perclorato (NDI-ALp).

Fonte: Próprio autor.

O espectro de UV-Vis (Figura 39) foi similar ao obtido pelo grupo de Tanious (1991) e Rozanski (2013), que também usaram derivados de NDI com amônio quaternário em sua composição, apresentando picos em 382 nm, 362 nm e 344 nm

correspondendo às transições vibrônicas $0 \rightarrow 0'$, $0 \rightarrow 1'$ e $0 \rightarrow 2'$, respectivamente. O coeficiente de extinção molar calculado para λ_{382} foi de $45256 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ foi similar ao encontrado na literatura para derivados de NDI (BROCHSZTAIN *et al.*, 2007).

Figura 39 - Espectro de absorvância UV-Vis de NDI-ALp em DMSO a uma concentração de $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Fonte: Próprio autor.

No entanto a NDI-ALp não apresenta fluorescência relevante em DMSO. O espectro de NDIAL-p em DMSO sendo excitado em um comprimento de onda de 360 nm a uma concentração de 10^{-5} M é mostrado na Figura 40, em conjunto com o espectro do DMSO puro. Devido à baixa fluorescência foi necessário utilizar uma cubeta de 1 mm de caminho ótico, a fim de reduzir o espalhamento Raman. Como a NDI-ALp é altamente polar em seu estado fundamental, existe a possibilidade da supressão da fluorescência ser decorrente da desestabilização do estado excitado da NDI-ALp pelo efeito de solvatação do DMSO, talvez pela forte interação com o amônio quaternário. A fim de reduzir a polaridade do solvente, foi adicionado 10% de THF, que resultou em um pequeno aumento da fluorescência.

Não foi possível adicionar maiores quantidades de THF em vista ao início da precipitação da NDI-ALp. A fluorescência observada se apresenta na região do azul e o deslocamento intenso da fluorescência sugere alta agregação do composto.

Figura 40 - Espectro de fluorescência do monômero NDI-ALp em diferentes concentrações.

Fonte: Próprio autor.

4.3 Copolímeros

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises dos copolímeros PS:NI e PS:NDI. Devido à similaridade de alguns resultados, este capítulo foi dividido em duas seções, uma discutindo apenas as análises de ¹H RMN e FTIR e outra os resultados das técnicas de UV-Vis, Fluorescência e Reflectância.

4.3.1 Análises de ¹H RMN e FTIR

Houve grande dificuldade em evidenciar a presença do monômero imídico através dos espectros de ¹H RMN e FTIR devido ao baixíssimo rendimento global do

processo de síntese dos copolímeros, principalmente para os que apresentam maiores proporções de naftalimida. Nos espectros de ^1H RMN não houve nenhum sinal consistente o bastante que pudesse ser distinguido do poliestireno, por essa razão eles serão discutidos em conjunto, tanto para os copolímeros de NI quanto para NDI, pois os sinais que diferem do poliestireno deveriam se apresentar nas regiões de 4,5 ppm a 3 ppm, para os dois copolímeros. Essa região engloba o sinal intenso dos prótons do grupo metilo e os prótons vicinais do amônio quaternário.

O espectro do poliestireno sintetizado como controle (Figura 41) é similar aos encontrados na literatura (Brandolini e Hills, 2003) e apresenta o alargamento dos principais picos devido à baixo coeficiente de difusão rotacional característico de macromoléculas, os espectros s. Os picos na região de 7,00 ppm advêm dos prótons *para* e *meta* do grupo estireno. O sinal em 6,5 ppm é atribuído ao hidrogênio *orto*, em 1,85 ppm e 1,44 ppm, os sinais do grupo metino e do grupo metileno, respectivamente. O sinal do clorofórmio está em 7,25 ppm, os sinais restantes são traços de contaminação deixados pela etapa de síntese e purificação, sendo estes, em 3,7 ppm, um multipeto atribuído a traços de THF e em 1,5 ppm o pico de água em clorofórmio deuterado. Assim como o poliestireno puro, todos os copolímeros apresentaram espectros similares (Figura 42 e 43), apenas com mudanças nas intensidades dos sinais e com presença de impurezas já observadas há também há traços de DMSO (2,65 ppm), devido à grande dificuldade na purificação (GOTTLIEB; KOTLYAR; NUDELMAN, 1997; FULMER *et al.*, 2010).

Figura 41 - Espectro de ^1H RMN do poliestireno.

Fonte: A: Adaptado de Brandolini e Hills (2003), B: Próprio autor.

Figura 42 - Espectros de ^1H RMN dos copolímeros PS:NI sintetizados. **Fonte:** Próprio autor.

Figura 43 - Espectros de ^1H RMN dos copolímeros PS:NDI sintetizados.

Fonte: Próprio autor.

Houve a mesma dificuldade na análise dos espectros de FTIR. Entretanto, foi possível identificar sinais consistentes o suficiente que indicassem a inclusão do monômero NDI-ALp. O espectro do PS de controle (Figura 44) apresenta intensos picos nas regiões dos aromáticos, como para $\nu(\text{C-H})$ em $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C})$ de 1525 a 1400 cm^{-1} , quanto de dobramentos dentro e fora do plano, $\delta_{\text{in-plane}}(\text{C-H})$ de 1250 a 950 cm^{-1} e $\delta_{\text{out-plane}}(\text{C-H})$ entre 900 e 650 cm^{-1} , estes sendo acompanhados de grande atividade de picos de ressonância de 2000 à 1800 cm^{-1} , também há grande atividade nas regiões de estiramento e distorção dos alcanos, entre 3000 e 2840 cm^{-1} e 1480 e 1370 cm^{-1} , respectivamente (REICHENBÄCHER; POPP, 2012).

Figura 44 - Espectro de FTIR do poliestireno sintetizado como controle.

Fonte: Próprio autor.

4.3.1.1 FTIR dos copolímeros PS:NI

A comparação entre os espectros de infravermelho dos copolímeros PS:NI, o monômero NI-AL e o PS de controle é apresentada na figura 45. No geral, foram idênticos ao do PS. Esperava-se que o sinal da carbonilas imídica em 1662 cm⁻¹ se sobressaísse nos espectros. No entanto, apenas os espectros dos copolímeros PS:NI 50:1 e 75:1 mostraram um sinal maior que PS em 1662 cm⁻¹. No entanto, foi um aumento ínfimo, 0,3% de intensidade para PS:NI 50:1 e 2% para o copolímero 75:1. A Figura 46 Mostra mais claramente esta comparação.

Figura 45 - Espectros de FTIR dos copolímeros PS:NI sintetizados.

Fonte: Próprio autor.

Filipova; Grabchev e Petkov (1997), notaram um aumento de intensidade das bandas em $1690\text{--}1656\text{ cm}^{-1}$ no espectro de FTIR do copolímero em relação ao PS puro que sugeria a presença do derivado de NI no poliestireno. No entanto, em outros estudos do grupo (GRABCHEV, 1998; GRABCHEV *et al.*, 2014; GRABCHEV; BOJINOV; PETKOV, 2001), a inclusão era apenas confirmada ao garantir que após diversas lavagens o copolímero não perdeu a luminescência proveniente da NI. Essa confirmação foi obtida neste trabalho, após o processo de purificação e lavagem. O polímero manteve a fluorescência proveniente do monômero NI-AL.

Figura 46 - Comparação das bandas formadas em 1662 cm^{-1} entre os polímeros PS:NI e PS.

Fonte: Próprio autor.

Nota: Em destaque a região 1662 cm^{-1} .

4.3.1.2 FTIR dos copolímeros PS:NDI

Os espectros de FTIR dos copolímeros PS:NDI também foram semelhantes ao do poliestireno (Figura 47a). Entretanto, foi possível encontrar três sinais, que possivelmente eram provenientes da NDI, como mostrado na Figura 47b, sinais presentes em 1668 cm^{-1} (estiramento da carbonila imídica), 1095 cm^{-1} e 616 cm^{-1} (estiramento e distorção O=CL do perclorato).

Após uma análise mais minuciosa, sobrepondo-se todos os espectros do copolímero juntos (Figura 48), pode-se observar que o pico em 616 cm^{-1} não é intenso o suficiente para que se possa descartar problemas de resolução nas medições, já que o pico da proporção 200:1 é maior que todos os dos outros polímeros. Os sinais em 1668 cm^{-1} e 1095 cm^{-1} , por serem sinais intensos e progredirem de acordo com

proporções esperadas de PS:NDI, se provaram consistentes o suficiente como indício da presença de NDI na cadeia polimérica.

Figura 47 – Espectros de FTIR dos copolímeros PS:NDI.

Fonte: Próprio autor.

Nota: A: espectros de FTIR dos copolímeros PS:NDI sintetizados;

B: comparação entre os espectros de FTIR da NDI-ALp, do copolímero PS:NDI 50:1 e do poliestireno.

Figura 48 - Sobreposição dos espectros de FTIR dos copolímeros PS:NDI e poliestireno.

Fonte: Próprio autor.

4.3.2 Análises de GPC, UV-Vis, Fluorescência e Reflectância

Apesar dos espectros de FTIR e ¹H RMN apresentarem poucas mudanças com relação ao tipo e a quantidade de monômero utilizado na copolimerização, as análises de GPC, UV-Vis e fluorescência apresentaram diferenças entre os dois tipos de polímeros sintetizados. Dessa forma, elas serão apresentadas e discutidas separadamente.

4.3.2.1 PS:NI

Os resultados obtidos de GPC são mostrados na Figura 49, e os valores de massa molar média e dispersividade na Tabela 9. Nota-se o crescimento da massa molar de PS:NI até a proporção de 100:1 (PS:NI) com brusco decréscimo nas concentrações de 75:1 e 50:1, sendo que apenas o copolímero PS:NI 50:1 apresentou massa molar menor que a do poliestireno puro, e os valores de dispersividade são congruentes a técnica de polimerização utilizada apresentando valores em torno de 1,65, no entanto, levando em conta o decréscimo do rendimento global com relação ao aumento da proporção de NI-AL, é possível inferir que o monômero NI-AL agiu como

inibidor durante a copolimerização. Filipova, Grabchev e Petkov (1997), acompanharam a cinética de copolimerização de derivados de NI, com aminas terciárias cíclicas e estireno, eles observaram a aceleração da polimerização. Um ano depois, Grabchev et al. (1998), o mesmo grupo, observou esse efeito ao usar diferentes derivados com substituintes no carbono 4 do anel naftálico e que apresentavam amina primária, secundária e terciária, o derivado que possuía amina terciária foi o único que apresentou aceleração em sua taxa de polimerização. O grupo não discute sobre o aumento de velocidade, mas sugere que ocorre um possível ataque de radicais primário às aminas primárias e secundárias, reduzindo assim a taxa de polimerização do poliestireno, apesar disso, nenhum dos estudos obteve massas maiores que o poliestireno puro ou inferiu sobre a razão pelo qual ocorreu a aceleração de polimerização. Como este não é o foco do presente estudo, isso não será mais discutido.

Figura 49 - Cromatogramas dos copolímero PS:NI sintetizados.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 - Tabela com os valores de massa molar média e dispersividade obtidos para os copolímeros PS:NI e PS sintetizados.

Copolímero	Massa molar	$\bar{D}$	Rendimento global
	média (Mn)	(Mw/Mn)	
PS	23257	1,69	28,34
PS:NI 200:1	33498	1,70	12,66
PS:NI 150:1	35318	1,52	10,92
PS:NI 100:1	35403	1,48	9,44
PS:NI 75:1	29529	1,65	1,21
PS:NI 50:1	14065	1,81	0,31

Fonte: Próprio autor.

Os espectros de UV-Vis das soluções de PS:NI em THF na concentração de 20 mg/ml, são mostrados na Figura 50. Se comparados com um espectro de NI-AL em água, observa-se que os copolímeros formam bandas com baixa definição; no entanto, eles apresentam um espectro de absorção similar ao do monômero. Outra diferença consiste no alargamento das bandas para comprimentos maiores, em torno de 375 nm. Também não houve linearidade da intensidade de absorção em relação à quantidade inicial de monômero utilizado. O copolímero PS:NI 50:1 apresentou a maior absorção dentre os 5 copolímeros testados. Em contrapartida, PS:NI 75:1 e PS:NI 100:1 apresentaram absorção similar ou até menor com relação aos de menor porcentagem de NI-AL.

Figura 50 - Espectros de UV-Vis dos copolímeros PS:NI em THF e do monômero NI-AL em DMSO.

Fonte: Próprio autor.

A fluorescência do copolímero NI-AL (Figura 51) se mostrou bastante similar a sua forma monomérica, mas com um deslocamento batocrômico de 20 nm. Esse deslocamento pode ser atribuído aos efeitos de solvente. Como o copolímero é solúvel em THF, não há estabilização do estado fundamental da NI-ALp, que é altamente polar. Logo, ocorre o deslocamento da banda tal como um aumento pronunciado na intensidade de fluorescência (Figura 51). Ao contrário do que é observado por Pardo *et al.* (1987) e Shelton *et al.* (2012) em seus estudos, não há formação de bandas em regiões de baixa energia. Logo pode-se concluir que não houve formação de excímeros ou interação entre estireno. Apesar do alargamento das bandas, no trabalho de Rogers, Weiss e Kelly (2000), foi relacionada a intercalação de derivados da NI e NDI em moléculas de DNA com a mudança do formato das bandas de absorção. As bandas se alargavam com a redução da intensidade de absorção indicando a intercalação. Logo

é bem provável que o alargamento das bandas seja decorrente do empilhamento π - π entre NI-AL e o estireno.

Figura 51 - Espectros de fluorescência dos copolímeros PS:NI em THF e do monômero NI-AL em DMSO.

Fonte: Próprio autor.

Nota: Inserto mostra os espectros de fluorescência sem normalização.

Pela varredura dos espectros de excitação/emissão (Figura 52), nota-se o gradativo deslocamento do máximo de excitação de 336 nm para 360 nm com a proporção inicial utilizada de NI-AL sem mudanças na emissão. A causa mais provável é a mudança no comportamento de agregação. Em baixas concentrações de NI-AL, há maior probabilidade da NI-AL interagir com moléculas do estireno, além de que, como visto nas medições de GPC, há formação de moléculas de maior peso molecular, o que reduz ainda mais a probabilidade da NI-AL interagir entre si em meio à cadeia polimérica, tanto em solução como em estado sólido. Já em maiores concentrações essa probabilidade aumenta, provocando um aumento de agregados entre moléculas de NI-AL. Esse estado de agregado entre NI-AL é um possível causador do deslocamento do espectro de excitação.

Figura 52 - Varredura dos espectros de emissão e excitação em THF dos copolímero PS:NI

Fonte: Próprio autor.

A refletância difusa (Figura 53a), dos copolímeros apresenta duas bandas de absorção, uma em 266 nm e outra em 345 nm, provenientes do estireno e da NI-AL respectivamente. A NDI-AL pura absorve em 312 nm e 358 nm. Já os espectros de fluorescência em estado sólido mostram emissões máximas na região do violeta (em torno de 390 nm) para os copolímeros e na região do azul (em torno de 425 nm) para o monômero puro. As imagens dos copolímeros fluorescentes são mostradas na Figura 53b. Os espectros corroboram que houve apenas um efeito de agregação, não ocorrendo nenhum efeito de transferência de carga ou formação de excímeros, as NDI-AL presentes no copolímero comportam-se apenas como corante luminescente, sem indícios de mudanças na estrutura eletrônica do copolímero.

Figura 53 - Espectros de reflectância e de fluorescência no estado sólido dos copolímeros PS:NI.

Fonte: Próprio autor.

Apesar da expectativa do amônio quaternário induzir algum efeito supramolecular, alterando a absorção e a fluorescência, a NI-AL se mostrou útil apenas como corante fluorescente da mesma forma como visto pelo grupo de Grabchev (FILIPOVA; GRABCHEV; PETKOV, 1997; GRABCHEV, 1998; GRABCHEV *et al.*, 2014).

4.3.2.2 PS:NDI

Os cromatogramas de GPC dos copolímeros de PS:NDI, apresentados na Figura 54, mostram a redução da massa molar a medida que há o aumento da quantidade de NDI-ALp utilizada inicialmente, como é possível ver na tabela 10. Entretanto, além da massa molar, também houve redução da dispersividade de 1,69 do poliestireno puro para valores na faixa de 1,60 - 1,50, até chegar em 1,27. A redução da dispersividade e da massa molar a medida que se aumenta a quantidade de NDI-ALp utilizado é um indício de efeito de transferência de cadeia. A redução do rendimento também com o aumento da proporção de NDI-ALp indica um efeito de inibição. Tendo em vista que as 1,4,5,8-nafatalenodiimidas são conhecidas por formarem ânions radicais estáveis, é bem provável que o monômero se comporte como inibidor da polimerização e que, em altas concentrações, ele ainda tenha um efeito

adicional de agente de transferência de cadeia causando a redução da dispersividade, como também pela redução de massa molar média.

Figura 54 - Cromatogramas dos copolímero PS:NDI sintetizados.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 -Tabela com os valores de massa molar média e dispersividade obtidos para os copolímeros PS:NI e PS sintetizados.

Copolímero	Massa molar	$\bar{D}$ (M_w/M_n)	Rendimento
	média (M_n)		
PS	23257	1,69	28,34
PS:NDI 200:1	26250	1,60	9,32
PS:NDI 100:1	24133	1,58	4,47
PS:NDI 75:1	12820	1,48	0,62
PS:NDI 50:1	9190	1,27	0,28

Fonte: Próprio autor.

As absorvâncias dos copolímeros NDI:PS (2g/L) são bem similares ao monômero sem nenhum deslocamento dos picos da NDI (Figura 55), sendo um indício que não houve alteração em sua estrutura molecular durante a polimerização. Entretanto, na maioria dos copolímeros ocorre um alargamento do espectro, principalmente para a proporção de 200:1, perdendo a definição dos picos, sinal de alto empacotamento, similar ao observado para os copolímeros PS:NI. A absorvância aparente ao longo da região do visível pela proporção de 100:1 é atribuída ao espalhamento de luz pela formação de pequenos particulados em THF, que mesmo após a filtração continuaram em suspensão. Mas o restante das amostras também apresentou o surgimento de uma banda em regiões menos energéticas que se estendem de 400 a 480 nm. A princípio pensou-se que fosse o mesmo efeito de agregação visto para as amostras de PS:NI, porém os espectros de fluorescência, dos copolímeros mostraram-se bem diferentes do monômero. Na Figura 56 são apresentados os espectros de fluorescência normalizados em tamanho normal e em tamanho reduzido, sem normalização. Nota-se que a banda de emissão é deslocada de 390 - 430 nm para região de 450 a 500 nm tendo assim uma cor esverdeada. Além do deslocamento batocrômico também há aumento da intensidade da fluorescência em relação ao monômero.

Figura 55 - Espectros de UV-Vis dos copolímeros PS:NDI do monômero NDI-ALp em DMSO.

Fonte: Próprio autor.

Nota: Em destaque está a formação da banda na região de 450 nm.

Figura 56 - Espectros de fluorescência dos copolímeros PS:NI em THF e do monômero NI-AL em DMSO.

Fonte: Próprio autor.

Nota: Gráfico inserto apresenta os espectros de fluorescência não normalizados

A redução da fluorescência com a progressão da quantidade inicial de monômero foi atribuída aos efeitos de filtro interno (IFE) da amostra, visto que a maioria da absorbância medidas estava acima de 0,2, essa atribuição foi confirmada pela matriz de emissão-excitação na Figura 57, nota-se a progressiva supressão da emissão em 500 nm, com formação de duas regiões de máximo, sendo que a região fluorescente do composto anteriormente se torna inativa caracterizando um IFE.

Figura 57 - Varredura dos espectros de emissão e excitação em THF dos copolímero PS:NDI.

Fonte: Próprio autor.

O comportamento dos espectros de UV-Vis e do surgimento da fluorescência com máximo de emissão em $\lambda = 500$ nm é similar ao observado pelo grupo de Kulkarni *et al.* (2014). O grupo estudou o comportamento de derivados de NDI em diversos solventes aromáticos. Eles também observaram o alongamento da banda de absorção de 400 a 450 nm em associação a um deslocamento da fluorescência. Os resultados do grupo de Kulkarni são mostrados na Figura 58. Nota-se na figura a semelhança principalmente na banda de fluorescência dos compostos em tolueno, que tem seu pico máximo na região de 500 nm. O grupo atribuiu esses resultados à interação entre a NDI e os solventes aromáticos principalmente via um processo de transferência de carga do tipo doador-aceptor de elétrons.

Figura 58 - Resultados obtidos por Kulkarni. Em a) estão os compostos químicos usados, em b) os espectros de UV-Vis e fluorescência, respectivamente.

Fonte: Adaptado de Kulkarni *et al.* (2014).

Mondal *et al.* (2015), ao incluir a NDI em cadeias de poliuretano, também observou uma banda larga e intensa na região dos 500 nm. Entretanto, em seu caso, ele atribuiu o fenômeno à formação de excímeros, pois ele não observou formação de nenhuma banda nova no espectro de UV-Vis do polímero.

Para confirmar a origem do fenômeno observado, foram medidas a fluorescência da PS:NI 200:1 em diferentes solventes (Figura 59). Seria esperado que houvesse um deslocamento intenso da banda de fluorescência caso fosse CT. Entretanto, não ocorreu nenhum deslocamento da banda. Todavia, tendo em vista a grande polaridade do monômero, suspeitou-se que, durante a solubilização do copolímero em THF, ocorria um enovelamento da NDI-ALp por parte da cadeia polimérica de poliestireno, reduzindo a influência do solvente nos complexos formados.

Figura 59 - Fluorescência do copolímero PS:NDI 200:1 em diversos solventes a uma concentração de 2g/l.

Fonte: Próprio autor.

O estudo de Trivedi *et al.* (2009) ajudou a confirmar a causa da mudança de fluorescência. O grupo estuda a formação de complexos de CT em estado sólido. Eles mostram que é possível diferenciar entre diferentes compostos de dihidroxinaftalenos através de derivados de NDI como indicadores do estado sólido, a mudança de cor entre ocorre após a co-maceração. Partindo disso, foram realizados dois experimentos extras: a) Medições de UV-Vis em uma solução de 2 g/L de estireno (STY) em DMSO com adição de NDI-ALp e b) geração de uma reação de estado sólido através maceração entre o poliestireno de controle sintetizado e a NDI-ALp em estado sólido.

O experimento a) tinha o intuito de observar se ocorreria o mesmo surgimento da banda dos copolímeros de PS:NDIA na região de 450 – 500 nm, as medições de UV-Vis na figura 60 mostraram apenas uma leve inversão do pico de maior absorção no espectro de UV-Vis da NDI-ALp, indicando apenas um processo de agregação e não uma interação relevante entre o estireno e a NDI-ALp. Uma possível causa desse comportamento é que neste sistema os dois compostos estão totalmente livres e como o monômero NDI-ALp apresenta maior polaridade que o estireno, é muito provável

que tenha ocorrido uma segregação entre os compostos no meio líquido, acarretando a agregação de moléculas equivalentes.

Figura 60 - Espectros de UV-Vis de uma solução de estireno 2g/l em DMSO com adição de frações do monômero NDI-ALp.

Fonte: Próprio autor.

Todavia, no segundo teste, logo após a maceração, o poliestireno apresenta a mesma fluorescência esverdeada do copolímero PS:NDI (Figura 61a) indicando a formação do complexo de transferência de carga entre o PS e a NDI-ALp. A mistura macerada foi dissolvida em THF, o PS foi solubilizado e a NDI-ALp ficou como corpo de fundo. Para verificar se o complexo de CT não seria formado durante a reprecipitação do PS, deixou-se a solução de THF e PS evaporar totalmente com o NDI-ALP ainda presente como corpo de fundo e então mediu-se a fluorescência. A mistura perde grande parte da fluorescência (Figura 61b), restando apenas alguns resquícios nas bordas do recipiente. Essas emissões foram comparadas com a emissão apenas da mistura, sem a maceração, dos compostos como base de controle (Figura 61c) e também com a emissão da NDI-ALp macerada sozinha, para confirmar que o complexo de CT não era formado entre interação das moléculas de NDI-ALp. Os espectros de fluorescência de cada teste estão mostrados na Figura 62. Confirmando

que há formação de CT entre NDI-ALp e o estireno. A reprecipitação da mistura ocasiona a perda do complexo de CT, restando apenas a fluorescência da NDI-ALp. Esse teste também confirma que de fato há inclusão covalente da NDI-ALp na cadeia principal do poliestireno, pois mesmo o polímero dissolvido em THF apresenta a emissão do complexo de CT. Também é possível inferir que o copolímero PS:NDI quando dissolvido em THF muito provavelmente se conforma como um enovelado, onde os anéis benzênicos enovelam os grupos naftalimídicos.

Figura 61 - Teste de maceração.

Fonte: Próprio autor.

Nota: A: PS e NDI-ALp macerados.

B: Reprecipitação em THF após a maceração.

C: PS e NDI-ALp apenas misturados.

Figura 62 - Fluorescência do estado sólido dos testes realizados com PS e NDI-ALp.

Fonte: Próprio autor.

Nota: Inserto mostra os espectros de fluorescência sem normalização.

O espectro de reflectância dos copolímeros é mostrado na Figura 63a. É interessante notar que, em estado sólido, o espectro de reflectância mostra que o monômero apresenta uma banda em 500 nm, essa banda é depois observada em copolímeros com maiores proporções de NDI-ALp na concentração inicial 75:1, em maiores extensões deslocando o máximo de emissão para 750 nm. Isso permite inferir que, após certa concentração inicial de NI-ALp, há o início da formação de complexo de CT entre as próprias moléculas de NDI-ALp que, tudo indica, é a causa da redução da fluorescência nos compostos de maiores proporções. A fluorescência em estado sólido (Figura 63b) também apresenta a formação de bandas de CT, assim como as observadas em solução.

Figura 63 - Espectros de reflectância (A) e de fluorescência no estado sólido (B) dos copolímeros PS:NDI.

Fonte: Próprio autor.

Nota: B: Inserto mostra os espectros de fluorescência sem normalização.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foram sintetizados dois tipos de monômeros naftalimídicos, o monômero NI-AL e o NDI-AL. Os dois continham amônio quaternário e o grupo alila em sua estrutura molecular. Devido à alta polaridade do monômero NDI-AL, foi necessário substituir o contra-íon brometo pelo perclorato, formando o monômero NDI-ALp que apresentou maior solubilidade em DMSO. Tanto a formação da estrutura desejada quanto a troca aniônica da NDI-ALp foram confirmadas pelas caracterizações de FTIR e ^1H RMN.

Seguindo a proposta para o desenvolvimento de copolímeros inéditos, apesar do baixo rendimento global devido à etapa de purificação, foram sintetizados com sucesso vários copolímeros com estireno e os monômeros inéditos sintetizados. Para analisar a influência dos monômeros imídicos sobre o poliestireno, foram modificadas as proporções entre estireno e os comonômeros imídicos, gerando um total de dez copolímeros, seis da copolimerização NI-AL e quatro formados pela copolimerização entre NDI-ALp (ambas com estireno), também houve a síntese de poliestireno (homopolímero) nas mesmas condições dos copolímeros.

Os copolímeros PS:NI, não exibiram sinais de FTIR nem de ^1H RMN que sugerissem a ligação covalente do comonômero NI-AL em meio à cadeia de poliestireno. Todavia, os espectros de absorvância UV-Vis e fluorescência se assemelham ao do monômero e não sofreram alterações após o processo de purificação e nem durante as solubilizações do copolímero em THF durante as análises, indicando que houve a inclusão covalente na cadeia polimérica e que não houve alteração da estrutura molecular do comonômero NI-AL durante o processo de copolimerização,

As análises de UV-Vis e fluorescência também indicam que a interação entre NI-AL e estireno formam puramente agregados em empilhamento π - π de anéis aromáticos, não atribuindo ao material nenhuma propriedade nova além daquelas comumente observadas para derivados de NI.

Por outro lado, os copolímeros de NDI-ALp exibiram resultados mais promissores. Apesar da falta de sinais nos espectros ^1H RMN dos copolímeros que indiquem a presença da NDI-ALp, foram encontrados dois sinais nos espectros de FTIR que podem ser atribuídos à NDI-ALp na cadeia polimérica. Além dos sinais de FTIR, os espectros de UV-Vis fluorescência também comprovam a inclusão da NDI-

ALp no copolímero. Neste caso a NDI-ALp mostrou maior grau de interação com o estireno, exibindo além do empilhamento π - π , também a formação de um complexo no estado fundamental que gerou a formação de uma banda na região de 450 nm no espectro de UV-Vis e deslocando a fluorescência da região do azul para a região do verde em 500 nm. A interação foi confirmada ao serem comparados resultados de outros trabalhos em conjunto com a realização de testes de maceração, reprecipitação e análise da interação dos monômeros em solução.

Considerando-se os resultados do GPC, outro ponto interessante é o caráter de agente de transferência que a NDI-ALp apresenta em altas concentrações que pode ser de grande valia se essa propriedade for estudada separadamente.

Como perspectivas futuras, seria interessante estender os estudos do copolímero PS:NDI-ALp de forma a analisar qual é a conformação do polímero ao ser dissolvido e confirmar as evidências da formação de enovelados, dando perspectiva para *insights* de processos que possam mudar as propriedades da PS:NDI e otimizar o aproveitamento do processo de complexação de CT. Também seria interessante analisar sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos, como OLEDs pela mudança acentuada de emissão. Além disso, O alargamento das bandas de absorção está intrinsecamente ligado a utilização de materiais novos nas camadas fotoativas de células fotovoltaicas, devido ao melhor aproveitamento do espectro solar para a captação de energia. Dentre as muitas outras aplicações seria interessante destacar também a possibilidade de criação de sensores químicos e dispositivos de memória computacional. Aplicações essas em que alterações na complexação de CT, mudanças de polaridade do meio ou interação com espécies específicas podem resultar em meios de armazenar e ler dados.

REFERÊNCIAS

- ANASTASSOPOULOU, J. D. Mass and FT-IR Spectra of Quaternary Ammonium Surfactants. In: RIZZARELLI, E.; THEOPHANIDES, T. (Eds.). . **Chemistry and Properties of Biomolecular Systems**. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 1991. p. 1–9.
- ANDRIC, G. et al. Spectroscopy of Naphthalene Diimides and Their Anion Radicals. **Australian Journal of Chemistry**, v. 57, n. 10, p. 1011, 2004.
- BALZANI, V.; CERONI, P.; JURIS, A. Electronic interaction in Donor-Acceptor Complexes. In: **Photochemistry and Photophysics: Concepts, research, Applications**. [s.l.] Wiley-VCH, 2013. p. 129–131.
- BANERJEE, S. et al. Recent advances in the development of 1,8-naphthalimide based DNA targeting binders, anticancer and fluorescent cellular imaging agents. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 4, p. 1601–1618, 2013.
- BEZUGLYI, M. et al. An approach to discovering novel exciplex supramolecular complex based on carbazole-containing 1,8-naphthalimide. **Dyes and Pigments**, v. 149, p. 298–305, 2018.
- BRANDOLINI, A. J.; HILLS, D. D. **NMR spectra of polymers and polymer additives [Book Review]**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. v. 19
- BROCHSZTAIN, S. et al. Photophysical and photochemical processes of 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylicdiimides. In: NANTES, I. L.; BROCHSZTAIN, S. Eds. **Catalysis and Photochemistry in Heterogeneous Media**. Kerala: Research signpost, 2007. p. 91–114.
- BURATTINI, S. et al. A self-repairing, supramolecular polymer system: healability as a consequence of donor–acceptor π – π stacking interactions. **Chemical Communications**, n. 44, p. 6717, 2009.
- CAO, X. et al. Large Red-Shifted Fluorescent Emission via Intermolecular π – π Stacking in 4 - Ethynyl-1,8-naphthalimide-Based Supramolecular Assemblies. **Langmuir**, n. 30, p. 11753–11760, 2014.
- CASTALDELLI, E.; TRIBONI, E. R.; DEMETS, G. J. F. Self-assembled naphthalenediimide derivative films for light-assisted electrochemical reduction of oxygen. **Chemical Communications**, v. 47, n. 19, p. 5581–5583, 2011.
- CHEN, J. et al. PPN (poly-: Peri -naphthalene) film as a narrow-bandgap organic thermoelectric material. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 20, p. 9891–9896, 2017.
- CHO, D. W. et al. Intramolecular exciplex and intermolecular excimer formation of 1,8-naphthalimide-linker-phenothiazine dyads. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 10, p. 4576–4582, 2006.

COYA, C. et al. Synthesis and tunable emission of novel polyfluorene co-polymers with 1,8-naphthalimide pendant groups and application in a single layer-single component white emitting device. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 8, p. 1778–1789, 2010.

CUI, J.; CAMPO, A. Photo-responsive polymers: properties synthesis and applications. In: AGUILAR, M. R.; ROMÁN, J. S. (Eds.). . **Smart Polymers and their Applications**. Cambridge: Woodhead Publishing in Materials, 2014. v. 1p. 93–127.

DAN PANTOS, G. Ed. **Naphthalenediimide and its Congeners from molecules to materials**. 21th ed. Croydin: The Royal Society of Chemistry, 2017.

SOUSA, M. et al. An inhibit (INH) molecular logic gate based on 1,8-naphthalimide-sensitised europium luminescence. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 3, n. 7, p. 639–642, 2004.

DEMETER, A. et al. Comprehensive Model of the Photophysics of N-Phenylnaphthalimides: The Role of Solvent and Rotational Relaxation. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 6, p. 2001–2011, 1996.

DORLARS, A.; SCHELLHAMMER, C. -W; SCHROEDER, J. Heterocycles as Structural Units in New Optical Brighteners. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 14, n. 10, p. 665–679, 1975.

EARMME, T. et al. All-Polymer Solar Cells with 3.3% Efficiency Based on Naphthalene Diimide-Selenophene Copolymer Acceptor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 40, p. 14960–14963, 9 out. 2013.

FILED, L. D.; STERNHELL, S.; KALMAN, J. R. **Organic Structures from Spectra**. 4 th ed. San Francisco: Wiley, 2008.

FILIPOVA, T.; GRABCHEV, I.; PETKOV, I. Synthesis and spectral properties of new N-substituted naphthalimide luminophores for structural coloration of polymethylmethacrylate and polystyrene. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 1069–1076, 1997.

FULMER, G. R. et al. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. **Organometallics**, v. 29, n. 9, p. 2176–2179, 2010.

GABRIEL, G. J.; SOREY, S.; IVERSON, B. L. Altering the folding patterns of naphthyl trimers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 8, p. 2637–2640, 2005.

GHOSH, I. et al. Reduction of aryl halides by consecutive visible light-induced electron transfer processes. **Science**, v. 346, n. 6210, p. 725–728, 2014.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 7512–7515, out. 1997.

GRABCHEV, I. Photophysical characteristics of polymerizable 1,8-naphthalimide dyes and their copolymers with styrene or methylmethacrylate. **Dyes and Pigments**, v. 38, n. 4, p. 219–226, jul. 1998.

GRABCHEV, I. Synthesis and photophysical properties of 1,8-naphthalimide-labelled PAMAM as PET sensors of protons and of transition metal ions. **Polymer**, v. 43, n. 21, p. 5731–5736, 1 out. 2002.

GRABCHEV, I. et al. Synthesis of new blue fluorescent polymerizable 1,8-naphthalimides and their copolymers with styrene as sensors for Fe(III) cations. **Journal of Chemistry**, v. 2014, p. 1–8, 2014.

GRABCHEV, I.; BOJINOV, V.; PETKOV, C. Synthesis and photophysical properties of polymerizable 1,8-naphthalimide dyes and their copolymers with styrene. **Dyes and Pigments**, v. 51, n. 1, p. 1–8, 2001.

GUO, X.; WATSON, M. D. Conjugated Polymers from Naphthalene Bisimide. **Organic Letters**, v. 10, n. 23, p. 5333–5336, 4 dez. 2008.

HART, L. R. et al. Multivalency in healable supramolecular polymers: the effect of supramolecular cross-link density on the mechanical properties and healing of non-covalent polymer networks. **Polym. Chem.**, v. 5, n. 11, p. 3680–3688, 2014.

HERRMANN, A.; MÜLLEN, K. From Industrial Colorants to Single Photon Sources and Biolabels: The Fascination and Function of Rylene Dyes. **Chemistry Letters**, v. 35, n. 9, p. 978–985, 2006.

HORI, K.; IWAMA, A.; FUKUDA, T. FTIR spectroscopic study on the Interaction between Ammonium Perchlorate and Bonding Agents. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 15, n. 3, p. 99–102, 1990.

JERCA, F. A.; JERCA, V. V.; STANCU, I.-C. Development and Characterization of Photoresponsive Polymers. In: VAN HOORICK, J. et al. Eds. **Polymer and Biomedical Materials Towards Photonic Breakthroughs**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 3–49.

JONES, B. A. et al. Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. Materials design for ambient stability of n-type charge transport. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 49, p. 15259–15278, 2007.

KARDOS, M. **Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes der Naphtalinreihe, DE276357** Alemanha, 1913.

KIM, T. et al. Flexible, highly efficient all-polymer solar cells. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 8547, 9 dez. 2015.

KLEBE, G. et al. Crystallochromy as a solid-state effect: correlation of molecular conformation, crystal packing and colour in perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) pigments. **Acta Crystallographica Section B**, v. 45, n. 1, p. 69–77, 1989.

KLESSINGER, M.; MICHL, J. **Excited States and Photochemistry of Organic Molecules**. New York: VCH Publishers, 1995.

KOBAISI, M. AL et al. Functional Naphthalene Diimides: Synthesis, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 19, p. 11685–11796, 2016.

KONSTANTINOVA, T. N.; GRABCHEV, I. K. On the Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile with 1,8-Naphthalimide Derivatives (Optical Brightening Agents). **Polymer International**, v. 43, n. 1, p. 39–44, 1997.

KOWALCZYK, I. Synthesis, molecular structure and spectral properties of quaternary ammonium derivatives of 1,1-dimethyl-1,3-propylenediamine. **Molecules**, v. 13, n. 2, p. 379–390, 2008.

KULKARNI, C. et al. Charge-transfer complexation between naphthalene diimides and aromatic solvents. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 28, p. 14661–14664, 2014.

LANGHALS, H. Control of the interactions in multichromophores: Novel concepts. Perylene bis-imides as components for larger functional units. **Helvetica Chimica Acta**, v. 88, n. 6, p. 1309–1343, 2005.

LEE, W. et al. Side Chain Optimization of Naphthalenediimide-Bithiophene-Based Polymers to Enhance the Electron Mobility and the Performance in All-Polymer Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 10, p. 1543–1553, mar. 2016.

LI, C.; WONNEBERGER, H. Perylene imides for organic photovoltaics: Yesterday, today, and tomorrow. **Advanced Materials**, v. 24, n. 5, p. 613–636, 2012.

LI, G. et al. Charge Transfer Switching in Donor-Acceptor Systems Based on BN-Fused Naphthalimides. **Journal of Organic Chemistry**, v. 83, n. 10, p. 5577–5587, 2018.

LIN, H. H. et al. Aggregation-induced emission enhancement characteristics of naphthalimide derivatives and their applications in cell imaging. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 9, p. 3170–3177, 2011.

LIU, J. et al. Blue electroluminescent polymers with dopant-host systems and molecular dispersion features: Polyfluorene as the deep blue host and 1,8-naphthalimide derivative units as the light blue dopants. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 14, p. 1659–1666, 2008.

MAGALHÃES, J. L. et al. Solvent effect on the photophysical properties of 4-phenoxy-N-methyl-1,8-naphthalimide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 183, n. 1–2, p. 165–170, 2006.

MANIAM, S. et al. Naphthalene Diimide-based Photovoltaics. In: DAN PANTOS, G. (Ed.). **Naphthalenediimide and its Congeners from molecules to materials**. 21. ed. Croydon: The Royal Society of Chemistry, 2017. p. 244–276.

MARTIN, E.; WEIGAND, R.; PARDO, A. Solvent dependence of the inhibition of intramolecular charge-transfer in N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as dye lasers. **Journal of Luminescence**, v. 68, n. 2–4, p. 157–164, 1996.

MCQUARRIE, D. A. **Quantum chemistry**. 2. ed. California: University Science Books, 2008.

MONDAL, T. et al. Semiconducting nanotubes by intrachain folding following macroscopic assembly of a naphthalene-diimide (NDI) appended polyurethane. **Macromolecules**, v. 48, n. 4, p. 879–888, 2015.

MUKHERJEE, A. et al. Naphthalenediimide (NDI)-Conjugated Foldable Polyurethanes: Impact of Chromophoric Location on Hierarchical Supramolecular Assembly and Conductivity. **ChemNanoMat**, v. 4, n. 8, p. 860–866, ago. 2018.

NICOLELIS, M. **Muito Além do Nosso Eu**. São Paulo: Crítica, 2017.

PARDO, A. et al. SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL N-SUBSTITUTED-1,8-NAPHTHALIMIDES. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 41, p. 69–78, 1987.

PERKAMPUS, H.-H. **UV-VIS Spectroscopy and Its Applications**. Berlin: Springer-Verlag, 1992.

RAMACHANDRAM, B. et al. Unusually High Fluorescence Enhancement of Some 1,8-Naphthalimide Derivatives Induced by Transition Metal Salts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 49, p. 11824–11832, 2000.

RECZEK, J. J.; IVERSON, B. L. Using Aromatic Donor Acceptor Interactions to Affect Macromolecular Assembly. **Macromolecules**, v. 39, n. 17, p. 5601–5603, ago. 2006.

REICHENBÄCHER, M.; POPP, J. **Challenges in Molecular Structure Determination**. 1. ed. New York: Springer, 2012.

ROGERS, J. E.; WEISS, S. J.; KELLY, L. A. Photoprocesses of Naphthalene Imide and Diimide Derivatives in Aqueous Solutions of DNA. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 3, p. 427–436, jan. 2000.

ROZANSKI, L. J. et al. Solution processed naphthalene diimide derivative as electron transport layers for enhanced brightness and efficient polymer light emitting diodes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 20, p. 3347–3352, 2013.

SALANECK, W. R.; BRÉDAS, J. L. Conjugated polymers. **Solid State Communications**, v. 92, n. 1–2, p. 31–36, out. 1994.

SEGURA, J. L.; HERRERA, H.; BÄUERLE, P. Oligothiophene-functionalized naphthalimides and perylene imides: Design, synthesis and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 18, p. 8717–8733, 2012.

SHAIKH, D. B. et al. Chiral Supramolecular Assemblies from an Achiral Naphthalene Diimide Bearing a Urea Moiety. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 13, n. 21, p. 3268–3273, 2 nov. 2018.

SHANG, X. et al. Supramolecular Nanostructures of Chiral Perylene Diimides with Amplified Chirality for High-Performance Chiroptical Sensing. **Advanced Materials**, v. 29, n. 21, p. 1–7, 2017.

SHANKAR, B. H.; JAYARAM, D. T.; RAMAIAH, D. Naphthalene Imide Conjugates: Formation of Supramolecular Assemblies, and the Encapsulation and Release of Dyes through DNA-Mediated Disassembly. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 49, p. 17657–17663, 2015.

SHANMUGARAJU, S. et al. Supramolecular coordination polymers using a close to “V-shaped” fluorescent 4-amino-1,8-naphthalimide Tröger’s base scaffold. **Chemical Communications**, v. 53, n. 93, p. 12512–12515, 2017.

SHELTON, A. H. et al. Controllable three-component luminescence from a 1,8-naphthalimide/Eu(iii) complex: White light emission from a single molecule. **Chemical Communications**, v. 48, n. 22, p. 2749–2751, 2012.

SHUKLA, D. et al. Thin-Film Morphology Control in Naphthalene-Diimide-Based Semiconductors: High Mobility n-Type Semiconductor for Organic Thin-Film Transistors. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 24, p. 7486–7491, 23 dez. 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

SIM, L. H. et al. ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly(ethylene oxide) blends. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 76, n. 3–4, p. 287–292, 2010.

SOMMER, M. Conjugated polymers based on naphthalene diimide for organic electronics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 17, p. 3088–3098, 2014.

STASYUK, O. A. et al. How amino and nitro substituents direct electrophilic aromatic substitution in benzene: an explanation with Kohn–Sham molecular orbital theory and Voronoi deformation density analysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 17, p. 11624–11633, 2016.

TANIOUS, F. A.; WILSON, W. D.; YEN, S. F. Kinetic and Equilibrium Analysis of a Threading Intercalation Mode: DNA Sequence and Ion Effects. **Biochemistry**, v. 30, n. 7, p. 1813–1819, 1991.

TRABESINGER, A. History of quantum theory: The short version. **Nature Physics**, v. 5, n. 6, p. 383, 2009.

TRIVEDI, D. R. et al. Crystal Engineering Approach To Design Colorimetric Indicator Array To Discriminate Positional Isomers of Aromatic Organic Molecules. p. 254–261, 2009.

- TU, G. et al. Highly efficient pure-white-light-emitting diodes from a single polymer: Polyfluorene with naphthalimide moieties. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 1, p. 101–106, 2006.
- UCHIYAMA, H.; NAKANISHI, S.; KOZUKA, H. Hydrothermal synthesis of nanostructured SnO particles through crystal growth in the presence of gelatin. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 217, p. 87–91, 2014.
- WANG, K. et al. DNA binding and anticancer activity of naphthalimides with 4-hydroxyl-alkylamine side chains at different lengths. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 22, n. 2, p. 937–941, 2012.
- WÜRTHNER, F. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. **Chemical Communications**, n. 14, p. 1564–1579, 2004.
- YAN, C. et al. Non-fullerene acceptors for organic solar cells. **Nature Reviews Materials**, v. 3, p. 1–19, 2018.
- YEN, S. F.; GABBAY, E. J.; WILSON, W. D. Interaction of aromatic imides with DNA. 1. Spectrophotometric and viscometric studies. **Biochemistry**, v. 21, n. 9, p. 2070–2076, 27 abr. 1982.
- ZENG, W. et al. Rylene Ribbons with Unusual Diradical Character. **Chem**, v. 2, n. 1, p. 81–92, 2017.
- ZHAN, X. et al. Rylene and related diimides for organic electronics. **Advanced Materials**, v. 23, n. 2, p. 268–284, 2011.
- ZHANG, Q. J. et al. The Effect of Random and Block Copolymerization with Pendent Carbazole Donors and Naphthalimide Acceptors on Multilevel Memory Performance. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 13, n. 7, p. 853–860, 2018.
- ZHAO, X. et al. Rylene and Rylene Diimides: Comparison of Theoretical and Experimental Results and Prediction for High-Rylene Derivatives. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 38, p. 7554–7560, 2016.
- ZHENG, X. et al. Coulombic-enhanced hetero radical pairing interactions. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2018.

APÊNDICE A

Tabelas dos resultados obtidos na caracterização.

Tabela 6 - Resumo dos dados de caracterização do monômero NI-AL.

NI-AL (C ₁₉ H ₂₁ BrN ₂ O ₂)	
FTIR(KBr) ν - (cm ⁻¹)	541, 779, δ (C=C); 905, 991 ν (CH=CH ₂); 952 ν (N ⁺ -CH ₃), 1053, 1240 ν (N-C); 1375, 1402 ν (CH ₃); 1492, 1589 ν (C-C); 1662, 1701 ν (O=C-N-C=O); 2964, 3005, 3130 ν (=C-H); 3435 ν (N-H), 3550 ν (O-H).
¹ H-RMN (D ₂ O) - δ (ppm)	8,1 ppm (dd, 4H, Ar.); 7,6 ppm (t, 2H, Ar); 6,1 ppm (m, 1H, alila); 5,8 ppm (m, 2H, alila); 4,8 ppm (s, D ₂ O); 4,4 ppm (t, -N ⁺ -CH ₂ -); 4,1 ppm (d, N ⁺ -CH ₂ -); 3,5 ppm (s, 6H, N-CH ₂ -); 3,2 ppm (s, 2H, N ⁺ -CH ₃)
UV-Vis (H ₂ O) - λ (nm)	323, 336, 351
Reflectância (estado solido) - λ (nm)	312, 358
Fluorescência (DMSO) - λ (nm)	368, 383, 398
Fluorescência (estado solido, 30°) - λ (nm)	420

Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 - Resumo dos dados de caracterização do monômero NDI-ALp

NDI-ALp(C ₂₈ H ₃₄ Cl ₂ N ₄ O ₁₂)	
FTIR(KBr) ν - (cm ⁻¹)	616 δ (ClO ₄ ⁻); 766, 881 δ (=C-H); 952 ν (N ⁺ -CH ₃); 1006; 1095 ν (ClO ₄ ⁻); 1184, 1225 δ (C-H); 1341 ν (CH ₃); 1457, 1580 ν (C-C); 1668, 1708 ν (O=C-N-C=O); 2011, 2358 ν (-C-H); 3030 ν (=C-H); 3376 ν (O-H).
¹ H-RMN (DMSO-d ₆) - δ (ppm)	8,64 ppm (dd, 4H, Ar.); 6,04 ppm (m, 1H, alila); 5,70 ppm (m, 2H, alila); 4,57 ppm (t, -N ⁺ -CH ₂ -); 4,00 ppm (d, N ⁺ -CH ₂ -); 3,54 ppm (s, 6H, N-CH ₂ -); 3,17 ppm (s, 2H, N ⁺ -CH ₃)
UV-Vis (DMSO) - λ (nm)	382, 361, 344
Reflectância (estado solido) - λ (nm)	330, 368, 388
Fluorescência (DMSO) - λ (nm)	425, 435
Fluorescência (estado solido, 30°) - λ (nm)	409, 434, 464

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Resumo dos dados de caracterização do poliestireno sintetizado.

	PS
FTIR(KBr) - ν (cm⁻¹)	698, 753, 840, 899 δ (=C-H); 1022, 1063, 1156, 1187 δ (C-H); 1396, 1452 ν (CH ₃); 1490, 1591 ν (C=C); 2849, 2927 ν (-C-H); 3020, 3067 ν (=C-H); 3455 ν (O-H).
¹H-RMN (CDCL₃) - δ (ppm)	7.25 (CDCL ₃), 7.05 (3H, Ar.), 6.55 (2H, Ar.), 3.75(THF), 1.85 (2H, >CH ₂ -Aril.), 1.53 (H ₂ O), 1.4 (2H, -CH ₂ -)
UV-Vis (THF) - λ (nm)	294 nm
Reflectância (estado solido) - λ (nm)	264
Fluorescência (THF) - λ (nm)	-
Fluorescência (estado solido, 30°) - λ (nm)	-
GPC (THF+3% TMA) - Mn (min)	23257

Fonte: Próprio autor.

Tabela 9 - Resumo dos dados de caracterização dos copolímeros PS:NI sintetizados.

	PS:NI
FTIR(KBr) - ν (cm⁻¹)	698, 753, 840, 899 δ (=C-H); 1022, 1063, 1156, 1187 δ (C-H); 1396, 1452 ν (CH ₃); 1490, 1591 ν (C=C); 2849, 2927 ν (-C-H); 3020, 3067 ν (=C-H); 3455 ν (O-H).
¹H-RMN (DMSO-d₆) - δ (ppm)	7.25 (CDCL ₃), 3.75(THF), 2.65 (DMSO); 7.05 (3H, Ar.), 6.55 (2H, Ar.), 1.85 (2H, >CH ₂ -Aril.), 1.53 (H ₂ O), 1.4 (2H, -CH ₂ -)
UV-Vis (THF) - λ (nm)	323, 336, 351
Reflectância (estado solido) - λ (nm)	266, 345
Fluorescência (THF) - λ (nm)	382,402
Fluorescência (estado solido, 30°) - λ (nm)	390
GPC (THF+3% TMA) - Mn	33498 (200:1), 35318 (150:1), 35403 (100:1), 29529 (75:1), 12065 (50:1)

Fonte: Próprio autor.

Nota: Em parentes, as composições do copolímero que o dado foi obtido.

Tabela 10 - Resumo dos dados de caracterização dos copolímeros PS:NDI sintetizados.

PS:NDI	
FTIR(KBr) - ν (cm⁻¹)	698, 753, 840, 899 δ (=C-H); 1022, 1063, 1156, 1187 δ (C-H); 1396, 1452 ν (CH ₃); 1490, 1591 ν (C=C); 2849, 2927 ν (-C-H); 3020, 3067 ν (=C-H); 3455 ν (O-H).
¹H-RMN (CDCL₃) - δ (ppm)	7.25 (CDCL ₃), 3.75(THF), 2,65 (DMSO); 7.05 (3H, Ar.), 6.55 (2H, Ar.), 1.85 (2H, >CH ₂ -Aril.), 1.53 (H ₂ O), 1.4 (2H, -CH ₂ -)
UV-Vis (THF) - λ (nm)	382, 362, 344
Reflectância (estado solido) - λ (nm)	388, 368, 263
Fluorescência (THF) - λ (nm)	500
Fluorescência (estado solido, 30°) - λ (nm)	504 (200:1 e 100:1), 546 (75:1 e 50:1)
GPC (THF+3% TMA) - Mn	26250 (200:1), 24133 (100:1), 12820 (75:1), 9190 (50:1)

Fonte: Próprio autor.

Nota: Em parenteses, as composições do copolímero que o dado foi obtido.