



**Neuza Marina Costa Gomes**

Licenciada em Química Aplicada

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Tecnologia e Segurança Alimentar

Orientador: António Jorge Dias Parola, Doutor, FCT/UNL  
Co-orientador: João Miguel Ribeiro Avó, Mestre,  
FCT/UNL

Presidente: Prof. Doutora Benilde Simões Mendes  
Arguente: Prof. Doutor João Carlos dos Santos Silva e Pereira de Lima  
Arguente: Prof. Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando  
Orientador: Prof. Doutor António Jorge Dias Parola  
Co-Orientador: Mestre João Miguel Ribeiro Avó



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro2013



**Neuza Marina Costa Gomes**

Licenciada em Química Aplicada

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS  
ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES  
EM EMBALAGENS INTELIGENTES**

Dissertação apresentada à  
Faculdade de Ciências e  
Tecnologia da Universidade Nova  
de Lisboa para obtenção do Grau  
de Mestre em Tecnologia e  
Segurança Alimentar

**Setembro 2013**



## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES

Copyright @ Neuza Marina Costa Gomes, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Grupo de Fotoquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, em especial ao Prof. Dr. João Carlos Lima, por todo o apoio prestado, desde que iniciei os primeiros projectos em investigação. Obrigado por ter acreditado na minha vontade de trabalhar e aprender, por me ter ensinado Análise Matemática II, e por me ter ajudado sempre que precisei. Tenho uma grande consideração e admiração pela sua pessoa, OBRIGADO!

Um grande agradecimento ao Prof. Dr. Fernando Pina por disponibilizar um espaço de trabalho adequado á concretização do meu projecto, por liberar parte do meu tempo de trabalho em investigação na escrita da tese, e por ajudar sempre que necessário a esclarecer quaisquer dúvidas.

Ao Prof. Dr. Jorge Parola, que mais uma vez aceitou o convite para orientar a minha tese de mestrado, ajudando no esclarecimento de dúvidas e outras questões relacionadas com síntese orgânica. Ao Prof. Dr. César Laia, gostaria de agradecer a confiança depositada no meu trabalho, e disponibilidade em esclarecer dúvidas relacionadas com o meu projecto e com a disciplina de Fotoquímica.

O maior agradecimento dedico ao meu Co-Orientador João Avó, que demonstrou uma paciência de santo em me ajudar a compreender e realizar cada etapa do meu trabalho experimental. Obrigado João Avó por teres acreditado em mim, e nunca teres desistido. Espero um dia, conseguir saldar a minha dívida em pacotes de bolachas, OBRIGADO POR TUDO!

Ao resto da equipa do grupo de Fotoquímica dos laboratórios 406, 408 e 410 (Ana Marta Diniz, Raquel Gavara, Bernardo e Cláudia Monteiro, Rita Almendra, Noémi Jordão, Karolina Zalewska, Nuno Basílio, Artur Moro, Luís Cabrita, Márcia Ventura, Bertrand Rome, Mani e Mário, Andreia Forte, Sandra Gago, Tiago Moreira, David Sousa, Rafaela Canto e outros), um sincero obrigado pela boa disposição, bolos/iguarias e bons momentos passados no laboratório.

Á minha colega Alexandra Costa e ao Rúben Rosário, um grande obrigado pelo apoio, ajuda, incentivo e paciência durante o período de escrita da tese, e por me ajudarem na correcção da dissertação. Obrigada Alexandra pela força dada durante este segundo semestre, obrigada por tudo o que fizeste por mim até ao dia da apresentação!

A todos os outros amigos João Martins, Patrícia Ferreira, Manuela Tavares, Mafalda Pissara, Jóni Silva, Flávio Moreira, Ana Barradas e Ruben Jesus e Sandro Costa um obrigada pela força transmitida durante o período de escrita da tese.

Aos meus amigos e colegas de MTSA, Marta Alves, Bernardo Pedreiro, Isabel Sá, João Fróis, Sheila Lemos, Anaíza Pereira, Isabel Vale, Verene Furtado, Ana Isabel Opinião, Tatiana Frechaut, Inês Anjos e Andreia Paulos.

Á Prof.Dr.<sup>a</sup> Benilde Mendes e á Prof. Dr.<sup>a</sup> Ana Luísa Fernando, um grande obrigado pelo apoio prestado com o esclarecimento de questões relacionadas com o desenvolvimento das dissertações de mestrado e assuntos da área de tecnologia e segurança alimentar.

Á minha Mãe, Pai e Irmã por todo o apoio prestado e compreensão pelo excesso de trabalho durante estes sete anos na universidade. Quero vos agradecer por tudo o que fizeram por mim, pela companhia, ajuda, alegria e amor!

A todos vocês um grande abraço, obrigado por tudo.



## Resumo

O trabalho de investigação desenvolvido no âmbito desta tese de mestrado em **Tecnologia e Segurança Alimentar**, tem como principal objectivo a síntese e caracterização de novos materiais poliméricos electrocrómicos, para possíveis aplicações em embalagens alimentares inteligentes. Pretendeu-se inicialmente sintetizar três polímeros electrocrómicos diferentes, baseados em derivados de tiofeno.

O polímero cor laranja *Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno}* (1), foi sintetizado de acordo com o plano sintético estipulado na literatura, correspondente ao ponto II.1, este polímero apresentou um bom grau de pureza segundo as análises de <sup>1</sup>H-RMN e elementar. O polímero foi utilizado na construção de células electrocrómicas, que demonstraram uma mudança de cor visível, abrindo caminho para o uso destes materiais associados a embalagens.

Para a síntese do *Poli{5,5'-(2,5-bis(deciloxi)-1,4-fenileno)bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxino)}* (2) de cor vermelha descrita no ponto II.2, foi necessário sintetizar uma das unidades constituintes do seu monómero, o 2-tributil(3,4-etilenodioxitiofeno)estanho. Foram experimentados diferentes métodos de purificação do composto, visto que o mesmo apresentava uma elevada capacidade de hidratação, tornando assim difícil a eliminação dos dois reagentes utilizados na sua síntese.

Foram delineadas diferentes vias sintéticas para a obtenção do *Poli{2,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxi-5-il)quinoxalina}* (3) e do *Poli{2,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxi-5-il)quinoxalina}* (4).

As primeiras vias sintéticas descritas nos pontos II.3 e II.4, foram concretizadas para os dois polímeros estruturalmente semelhantes, permitindo obter compostos necessários à realização das polimerizações. Foram ainda experimentadas segundas vias sintéticas para os mesmos compostos finais (II.5 e II.6), com o objectivo de obter melhores rendimentos reaccionais e melhores graus de purificação dos compostos intermediários. Deverá ser aplicado um método alternativo de purificação, mais eficiente, ao composto 2-tributil(3,4-etilenodioxitiofeno)estanho, para concepção do polímero vermelho.

O trabalho experimental desenvolvido implicou a utilização de técnicas gerais de síntese orgânica. Os produtos e compostos intermediários obtidos nas várias etapas sintéticas, foram quantificados e caracterizados por técnicas de espectrometria de <sup>1</sup>H-RMN.

É necessária a planificação de novas vias sintéticas, alternativas à concretização dos polímeros de cor verde, que favoreçam o seu processo de scale-up, aumentando o rendimento quantitativo e qualitativo, para posterior utilização em dispositivos electrocrómicos.



## Abstract

The research work developed in this MSc thesis **Technology and Food Safety**, aims at the synthesis and characterization of new electrochromic polymeric materials for possible applications in intelligent food packaging. Initially it was intended to synthesize three different electrochromic polymers, based in thiophene derivatives.

The orange polymer *poly{3,4-bis(2-ethylhexyloxy)thiophene}* (**1**), was synthesized according to the synthetic scheme set in the literature corresponding to the II.1 section, showing a good degree of purity, according to the <sup>1</sup>H-NMR and elemental analysis. This polymer was used in the construction of electrochromic cells, which showed a visible color change, making way for the usage of these new materials associated to food packaging.

For the synthesis of red colored *Poly{5,5'-(2,5-bis(decyloxy)-1,4-phenylene)bis-(2,3-dihydrothieno [3,4 -b ][1,4]dioxine)}* (**2**) described in the II.2 section, it was necessary to synthesize one of its constituent monomer units, the Tributyl(3,4-ethylenedioxythienyl-2)stannane. Different purification methods were tested for this compound, because of its high hydration capacity, thus making difficult the removal of the two reactants used in their synthesis.

Different synthetic routes were outlined for the design of *Poly{2,3-bis(3,4 -bis(decyloxy)phenyl)-5,8-bis(2,3-dihydrothieno[3,4 -b][1,4]dioxo-5-yl)quinoxaline}* (**3**) and the *Poly{2,3-bis(2,4-bis(decyloxy)phenyl)-5,8-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxo-5-yl)quinoxaline}* (**4**).

The first synthetic pathways II.3 and II.4, were achieved for the two structurally similar polymers, allowing more compounds to be used for the polymerizations. Alternative synthetic pathways were tried for the same final products (II.5 and II.6 sections), in order to obtain better reaction yields and better purification degrees of intermediate compounds. A more efficient, purification method for Tributyl(3,4-ethylenedioxythienyl-2)stannane compound, should be attempted to obtain the red polymer.

The experimental work involved the use of general techniques of organic synthesis. The products and intermediate compounds obtained in the various synthetic steps were all quantified and characterized by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy.

The planning of new alternatives synthetic routes is required in order to achieve the green polymers, favoring the process of scale-up, increasing the yield's for its subsequent use in electrochromic devices.

**Polymer            Electrochromism            Packaging            Quality**

## Índice

<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>15</b>
<b>Índice de Esquemas</b> .....	<b>16</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>17</b>
<b>Símbolos e Notações</b> .....	<b>19</b>
<b>Objectivos e enquadramento da tese</b> .....	<b>23</b>
<b>I. Introdução</b> .....	<b>27</b>
I.1. Indústria Alimentar .....	27
I.2. Indústria dos polímeros .....	28
I.3. Embalagens e embalagens inteligentes .....	29
I.4. Polímeros Electrocrómicos .....	31
I.5. Algumas aplicações dos polímeros electrocrómicos.....	34
I.6. Construção de dispositivos electrocrómicos .....	35
I.7. Toxicidade .....	36
I.8. Legislação.....	36
<b>II. Discussão e Resultados</b> .....	<b>39</b>
II.1. Síntese do Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno} (1) .....	39
II.1.1. Síntese do monómero 3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno (1.1) .....	40
II.1.2. Síntese do polímero Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno} (1) .....	41
II.2. Síntese do Poli{5,5'-(2,5-bis(deciloxi)-1,4-fenileno)bis(2,3-dihidrotieno[3,4- b][1,4]dioxino)} (2) .....	43
II.2.1. Síntese do 2-tributilestanho 3,4-etilenodioxitiofeno (2.1).....	44
II.3. Síntese do Poli{2,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4- b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina} (3) .....	46
II.3.1. Síntese da 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina (5) .....	48
II.3.2. Síntese do 1,2-Bis(1,2-bisdeciloxibenzeno)oxalila (3.2) .....	49
II.3.3. Síntese da 3,6-dibromobenzeno-1,2-Bis(1,2-bis(3,4-bisdeciloxibenzeno))diamina (3.3) .....	52
II.4. Síntese do Poli{2,3-bis(2,4-bis(hexiloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4- b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina} (4) .....	54

II.4.1. Síntese da 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina (5) .....	55
II.4.2. Síntese do 1,3-bis(2,4-bisdeciloxibenzeno)oxalila (4.1) .....	55
II.4.3. Síntese do 1,2-Bis(2,4-bisdeciloxibenzeno)oxalila (4.2) .....	59
II.4.4. Síntese da 3,6-dibromobenzeno-1,2-bis(1,2-bis(2,4-bisdeciloxibenzeno))diamina (4.3).....	62
II.5. Síntese do Poli{2,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotiofeno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina} (3) .....	62
II.5.1. Síntese do 1-metil(3,4-dihidroxi)benzoato (3.5) .....	65
II.5.2. Síntese do 1-metil(3,4-bisdeciloxi)benzoato (3.6) .....	66
II.5.3. Síntese da 3,4-bisdeciloxiacetofenona (3.7) .....	68
II.5.4. Síntese da 1,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (3.8).....	70
II.6. Síntese do Poli{2,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotiofeno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina} (4) .....	75
II.6.1. Síntese do 1-metil(2,4-dihidroxi)benzoato (4.5) .....	77
II.6.2. Síntese da 1-metil(2,4-bisdeciloxi)benzoato (4.6) .....	78
II.6.3. Síntese da 2,4-bisdeciloxiacetofenona (4.7).....	80
II.6.4. Síntese da 1,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (4.8) .....	82
<b>III. Conclusões .....</b>	<b>89</b>
<b>IV. Parte Experimental.....</b>	<b>91</b>
IV.1. Aparelhagem .....	91
IV.2. Metodologia .....	91
<b>V. Bibliografia .....</b>	<b>93</b>
<b>VI. Anexos .....</b>	<b>97</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> – Sensor de qualidade alimentar com dispositivo electrocrómico associado..	23
<b>Figura 2</b> – Polimeros electrocrómicos propostos para a concretização deste projecto.....	24
<b>Figura 3</b> – Exemplos de embalagens activas .....	30
<b>Figura 4</b> – Exemplos de embalagens inteligentes .....	31
<b>Figura 5</b> – Primeiros polímeros electrocrómicos sintetizados .....	32
<b>Figura 6</b> – Aplicações actuais dos polimeros electrocrómicos .....	32
<b>Figura 7</b> - Polímero electrocrómico PEDOT .....	33
<b>Figura 8</b> – Aplicações de materiais electrocrómicos .....	34
<b>Figura 9</b> – Utilização de polimeros electrocrómicos em células .....	35
<b>Figura 10</b> – Disposição de materiais em uma célula electroquímica .....	36
<b>Figura 11</b> – Polímeros electrocrómicos sintetizados neste projecto, actualmente utilizados na construção de dispositivos electrocrómicos.....	89

## Índice de Esquemas

<b>Esquema 1</b> - Via sintética do polímero Poli{3,4-di(2-etilhexiloxi)tiofeno} .....	40
<b>Esquema 2</b> - Via sintética do polímero Poli{5,5'-(2,5-bis(decyloxy)-1,4-phenylene)bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxino)} .....	44
<b>Esquema 3</b> - Via sintética do polímero Poli 2,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxi-5-il)quinoxalina .....	46
<b>Esquema 4</b> - Via sintética do polímero Poli{2,3-bis(2,4-bis(hexiloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxi-5-il)quinoxalina} .....	54
<b>Esquema 5</b> - Via sintética proposta para a concepção do Poli{2,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina} .....	63
<b>Esquema 6</b> - Esquema da via sintética proposta para a concepção do Poli{2,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina} .....	75

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno.....	41
<b>Tabela 2</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno}.....	42
<b>Tabela 3</b> – Caracterização do composto Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno} por análise elementar.....	42
<b>Tabela 4</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 2-tributilestanho 3,4-etilenodioxítiofeno.....	45
<b>Tabela 5</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina.....	48
<b>Tabela 6</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1,2-Bis(1,2-bisdeciloxibenzeno)oxalila.....	50
<b>Tabela 7</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 3,6-dibromobenzeno-1,2-Bis(1,2-bis(3,4-bisdeciloxibenzeno))diamina.....	53
<b>Tabela 8</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1,3-bissexadeciloxibenzeno.....	56
<b>Tabela 9</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1,3-bisdeciloxibenzeno.....	58
<b>Tabela 10</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1,2-Bis(2,4-bissexadeciloxibenzeno)oxalila.....	60
<b>Tabela 11</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1-metil(3,4-dihidroxi)benzoato.....	65
<b>Tabela 12</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1-metil(3,4-bisdeciloxi)benzoato.....	67
<b>Tabela 13</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 3,4-bisdeciloxiacetofenona.....	69
<b>Tabela 14</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (forma cetónica).....	73
<b>Tabela 15</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (forma enólica).....	74

<b>Tabela 16</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1-metil(2,4-dihidroxi)benzoato.....	77
<b>Tabela 17</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1-metil(2,4-bisdeciloxi)benzoato.....	79
<b>Tabela 18</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 2,4-bisdeciloxiacetofenona.....	81
<b>Tabela 19</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (forma cetónica).....	85
<b>Tabela 20</b> – Caracterização por espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN do composto 1,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (forma enólica).....	86

## Símbolos e Notações

Scale-up	Aumento da escala de produção/síntese
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>
HACCP	<i>Hazard Analysis and Critical Control Points</i>
IFR	<i>Institute of Food Research</i>
PA	<i>Polyamide (nylon)</i>
PBAT	<i>Poly(butylenes adipate-co-terephthalate)</i>
PE	<i>Polyethylene</i>
PET	<i>Polyethylene terephthalate</i>
PLA	<i>Poly(lactic acid)</i>
PP	<i>Polypropylene</i>
PS	<i>Polystyrene</i>
PVC	<i>Poly(vinyl chloride)</i>
PVDC	<i>Poly(vinylidene chloride)</i>
PVOH	<i>Poly(vinyl alcohol)</i>
pH	Potencial Hidrogeniónico
EA	Embalagens Activas
EI	Embalagens Inteligentes
PEDOT	<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)</i>
ITO	Óxido de estanho e índio
LED	<i>Light emission diode</i>
WO <sub>3</sub>	Óxido de Tungsténio
MoO <sub>3</sub>	Óxido de Molibdénio
AcOEt	Acetato de etilo
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
THF	Tetraidrofurano
AcN	Acetonitrilo
R	Cadeia alifática (-C <sub>X</sub> H <sub>2X+1</sub> )
<i>brine</i>	Solução aquosa saturada de cloreto de sódio
nm	Nanometros
L	Litros
mL	Mililitros
g	Gramas
mg	Miligramas

T	Temperatura
Hz	<i>Hertz</i>
MHz	<i>Megahertz</i>
Å	<i>Ångström</i>
ppm	Parte por milhão
<sup>1</sup> H-RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
J	Constante de acoplamento escalar
δ	Desvio Químico
UV-Vis	Ultravioleta-visível
Rf	Factor de retenção
Ccf	Cromatografia de camada fina
Anti-prião	Composto combate acção de agentes infecciosos constituído por proteínas
LDC's	Luminescent conjugated polymers
PrP aggregates	(Prião) Agregado de proteínas PrP
ITO	Indium Tin Oxide
ECP	Electrocromic Polimer

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS  
APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES**



## Objectivos e enquadramento da tese

O estudo de novos compostos poliméricos com propriedades electrocrómicas, revelou uma grande importância para o desenvolvimento da presente tese de mestrado, onde se pretende aplicar as funcionalidades desta nova tecnologia às embalagens alimentares, com objectivo de constituírem um meio alternativo de controlo de qualidade alimentar. Para isso pretende-se obter monómeros funcionalizados com bons rendimentos, sintetizar polímeros electrocrómicos com cores diferentes das mais utilizadas comercialmente, nomeadamente o azul (derivado do PEDOT).

Segundo a literatura, vários tipos de materiais têm sido utilizados para melhorar a performance das embalagens alimentares, nomeadamente materiais termocrómicos, fotocromómicos, nanomateriais, etc.

Comparativamente a estes materiais já utilizados na indústria alimentar, pretende-se verificar a possibilidade de incorporação e benefícios associados à utilização dos materiais electrocrómicos na constituição das embalagens. Os polímeros electrocrómicos funcionalizados, poderiam ser incorporados numa embalagem alimentar, sob a forma de dispositivos/células electroquímicas, permitindo de alguma forma controlar visualmente a qualidade dos alimentos ou das próprias embalagens.

Para a utilização destes dispositivos em embalagens, seria necessário inicialmente criar um sistema semelhante a uma pilha comum. Deveria ser criado um sistema contendo uma fonte de geradora de energia, fio condutor (em sistema aberto) e um dispositivo electrocrómico.



**Figura 1** – Sensor de qualidade alimentar com dispositivo electrocrómico associado.

Este sensor poderia ser utilizado para detecção de humidade no interior de embalagens alimentares (primária, secundária, terciária ou outra), detectar situações de derrame dos alimentos para o exterior das embalagens, ou detectar a presença de água no interior das embalagens de alimentos secos.

Como é possível verificar pela figura acima representada (Figura 1), de acordo com a ideia inicialmente apresentada, a bateria no sistema poderia gerar uma corrente eléctrica para o sistema, mas esta não iria contactar com o dispositivo electrocrómico reduzido pois o sistema encontra-se-ia aberto. Em caso do sistema contactar com um líquido que consista num bom condutor iónico, o sistema fecha-se, e a corrente eléctrica atinge o dispositivo electrocrómico oxidando-o, alterando a sua cor. Este sistema apresenta então a possibilidade de indicar a

qualidade dos alimentos, visto que o polímero electrocrómico do dispositivo apresenta a capacidade de reter o seu estado redox (memória óptica).

Deve ainda ser considerado o risco de estes materiais apresentarem alguma toxicidade para os alimentos, visto que determinados tipos de embalagens apresentam permeabilidade a determinados compostos e/ou elementos, no interior ou exterior da embalagem. Existe assim a necessidade de em futuros projectos, realizar testes de toxicologia e análises químicas, com o objectivo de entender o tipo de interacção resultante entre a embalagem e os dispositivos electrocrómicos. Deverão ser testados em caso de contaminação dos alimentos pelos constituintes dos dispositivos electrocrómicos, os efeitos que estes poderão provocar em organismos vivos e tecidos biológicos. Deve ainda ser considerada a perda de funcionalidade dos dispositivos, após n ciclos de utilização ou através de interferência de factores externos á embalagem.

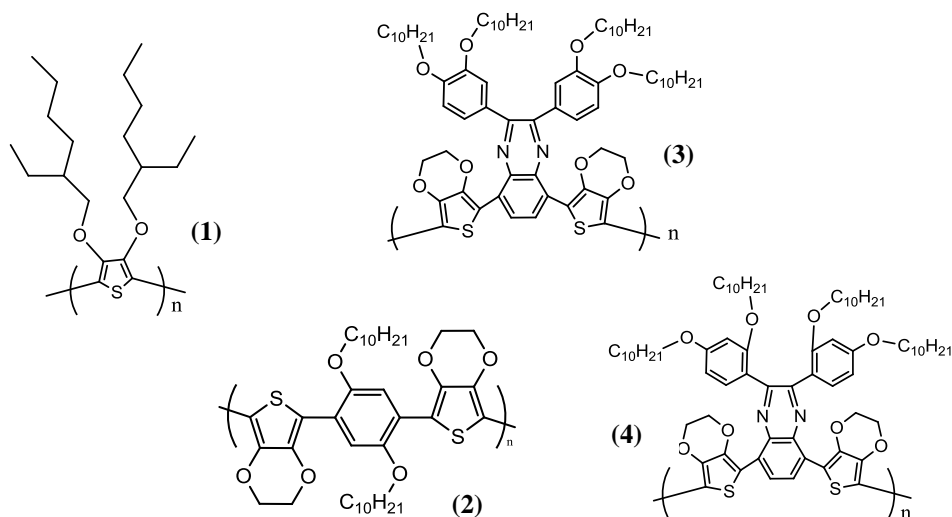
De acordo com o tempo disponível para o desenvolvimento deste projecto, foi proposta a seguinte planificação de tarefas, nomeadamente:

(1º Semestre)

- Planificação sobre as vias sintéticas a seguir na construção dos compostos electrocrómicos (Figura 2) e respectivas formulações para construção dos dispositivos electrocrómicos;
- Síntese de monómeros funcionalizados para obter polímeros orgânicos electrocrómicos;
- Polimerização por via química;
- Caracterização dos polímeros electrocrómicos obtidos.

(2º Semestre)

- Finalização das sínteses dos monómeros funcionalizados e reformulação das vias sintéticas que não foram possíveis de concretizar;
- Síntese de novos polímeros electrocrómicos ou alternativos;
- Caracterização dos compostos obtidos e estudo do comportamento electrocrómico dos polímeros sintetizados.



**Figura 2** - Polímeros electrocrómicos propostos para a concretização deste projecto.

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS  
APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES**



## I. Introdução

### I.1. Indústria alimentar

A evolução da indústria alimentar iniciou-se á cerca de 770.000 anos atrás, onde o homem pré-histórico confeccionou pela primeira vez os seus alimentos. Desde então, o progresso técnico levou ao desenvolvimento de novos métodos e instrumentos de confecção, sendo este mais notável entre o século dezanove e vinte, melhorando algumas das características mais apelativas nos alimentos, tanto a nível nutricional como sensorial. Contudo, esta evolução tecnológica despertou ainda alguns problemas relacionados com os processos industriais, onde podem ocorrer contaminações alimentares por parte da maquinaria, utensílios, operadores, etc., constituindo um risco á saúde dos consumidores. <sup>[1]</sup>

Os objectivos da indústria alimentar pouco têm variado ao longo da história da civilização, tendo como principais objectivos a extensão do tempo de prateleira dos alimentos, preservação do seu valor nutricional, melhoria dos métodos de conservação, aumento da sua variabilidade, desenvolvimento de novas tecnologias a nível de produção, processamento e distribuição e ainda o cumprimento do controlo e segurança alimentar ao longo de toda a cadeia de abastecimento por parte dos órgãos governamentais. <sup>[2]</sup>

De acordo com o glossário apresentado pela FAO/WHO (Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization), em 1976, os padrões alimentares foram definidos segundo um conjunto de leis referentes á composição, aparência, frescura, fonte e segurança alimentar. Os decretos de lei têm como objectivo evitar possíveis fraudes que ocorram durante a produção e comercialização dos géneros alimentícios, assegurando o bem-estar dos consumidores. <sup>[3]</sup>

A nível industrial todos os processos e operações devem ocorrer de forma controlada, sendo então seguidos por especialistas e técnicos de controlo e qualidade alimentar, que seguem planos e medidas de prevenção como os estipulados em sistemas como o HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points).

Na conferência realizada entre catorze e dezassete de Setembro de 2011, no IFR (Institute of Food Research) Norwich Inglaterra, 9th International Food Data Conference, foram debatidos os temas sobre sustentabilidade, variabilidade e composição alimentar, de forma a favorecer a criação de novos programas de investigação, política, sistemas sustentáveis de produção e reduzindo de alguma forma os impactos ambientais. De acordo com os abstracts apresentados na conferência, parte dos desafios colocados recaíram sobre a área do comércio, sistemas de saúde, biodiversidade e rotulagem alimentar. <sup>[4]</sup>

O preço médio dos alimentos sofreu uma redução de oito por cento nos primeiros dez meses de 2012, comparativamente ao mesmo período do ano anterior. Esta diminuição de preços e taxas a nível internacional, ocorreu devido á previsão feita sobre a redução de comercialização de cereais, com objectivo de reduzir os gastos associados á importação de outros alimentos. <sup>[5]</sup>

Como tal, a cadeia de produção alimentar deveria ser ajustada de acordo com as necessidades alimentares, evitando a produção excessiva ou insuficiente e os possíveis riscos associados à saúde da população mundial. Cerca de um terço dos alimentos produzidos são desperdiçados anualmente, sendo que vinte cinco a cinquenta por cento destes, são desperdiçados ao longo da cadeia de produção alimentar. Uma das possíveis medidas a tomar de forma a reduzir os desperdícios alimentares, seria aumentar os investimentos sobre área de investigação em novas tecnologias de armazenamento, tendo como alternativas a selecção de novos materiais de acondicionamento. <sup>[6]</sup>

## **I.2. Indústria dos polímeros**

Os polímeros são compostos com massa molecular elevada e tratam-se de macromoléculas formadas a partir de monómeros através de reacções de polimerização. Em laboratório esta adição pode ser feita por via radicalar, em que o monómero inicial é uma molécula facilmente ionizável, onde se vão adicionando os outros monómeros, pelo mesmo processo, ou através de uma reacção de condensação, onde duas moléculas se combinam e há eliminação de uma molécula pequena. Este tipo de reacções é dependente de factores como o tempo, temperatura e solventes envolvidos.

A indústria dos polímeros tem sofrido uma série de mudanças ao longo dos anos, a sua evolução iniciou-se com a descoberta e utilização dos polímeros naturais, existentes na natureza. Alguns polímeros orgânicos como a cera das abelhas, têm sido utilizados ao longo dos séculos, embora muitos destes materiais não apresentassem características adequadas para aplicações gerais, sendo alguns demasiado frágeis ou moles. Foram ainda utilizados outros polímeros derivados de chifres e cascos de animais.

As resinas das árvores foram outra fonte de polímeros orgânicos, sendo a mais popular a resina da seringueira. Para adequar o perfil destes materiais poliméricos, surgiu a necessidade de alterar a constituição das matrizes, através da introdução de aditivos, úteis segundo uma perspectiva industrial. <sup>[7]</sup>

A descoberta dos polímeros naturais implicou a necessidade de utilizar aditivos de forma a modificar as suas propriedades, melhorando as suas características e performance, aumentando a variedade de utilizações destes materiais. A celulose foi um dos primeiros polímeros semi-sintéticos a serem utilizados industrialmente, a sua estrutura foi alterada através da adição da cânfora que permitiu reduzir a sua fragilidade, tornando-o um material mais prático para usos comerciais.

A inclusão de aditivos em polímeros permite aos fabricantes criar misturas individualizadas e obter um produto muito especializado para satisfazer as necessidades dos clientes. Esta evolução dos materiais poliméricos, constitui uma grande importância para a indústria das embalagens, implicando uma maior utilização e disposição de materiais com melhor capacidade de contactar com produtos com exigências específicas. <sup>[8]</sup>

Existe uma larga gama de aditivos que podem ser incorporados na constituição dos polímeros, tais como estabilizantes, auxiliares de processamento, plastificantes, anti-estáticos, agentes de sopro, agentes de enchimento, agentes de acoplamento, aditivos anti-bacterianos, desecantes e aditivos que permitem alterar cor dos materiais. Estes aditivos são vitais para a produção de muitos tipos de polímeros que se encontram hoje no mercado. <sup>[9]</sup>

O mercado de produção de embalagens, constitui um dos maiores produtores e utilizadores de materiais plásticos. Como tal, surge a necessidade de reduzir a utilização excessiva desta matéria, de forma a produzir maior quantidade e qualidade de plásticos com o menor quantidade de matérias, utilizando novos tipos de materiais (como os nanomateriais), dispostos em multi-camadas nas embalagens. <sup>[10]</sup>

### **I.3. Embalagens e embalagens inteligentes**

O decreto de lei nº 366-A/97, define a embalagem como “todos e quaisquer produtos feitos de materiais de qualquer natureza utilizados para conter, proteger, movimentar, manusear, entregar e apresentar mercadorias, tanto matérias-primas como produtos transformados, desde o produtor ao utilizador ou consumidor, incluindo todos os artigos «descartáveis» utilizados para os mesmos fins.” <sup>[11]</sup>

A outra definição de embalagem refere que é um sistema coordenado de preparação de produtos para transporte, distribuição, armazenamento e uso final. As embalagens permitem assegurar o transporte do produto ao consumidor final em óptimas condições e a baixo custo. Possuem uma função técnico-económica de diminuir o custo de distribuição e de aumentar as vendas. O nível de acondicionamento é atribuído de acordo com três diferentes graus de envolvimento dos géneros alimentícios, podendo a embalagem ser primária, secundária, terciária ou de transporte. <sup>[12]</sup>

Estes materiais apresentam a possibilidade de serem combinados, maximizando as suas funções relativamente aos produtos a acondicionar. A constituição pode então ser homogénea (mono material) ou heterogénea (complexa ou multi-camada). Os materiais plásticos mais comuns na constituição das embalagens são: PA, PBAT, PE, PET, PLA, PP, PS, PVC, PVDC e PVOH. As embalagens podem apresentar diferentes tipos de estruturas, influenciadas pelo tipo de materiais que as constituem. Os materiais mais comuns na composição das embalagens podem ser de natureza inorgânica (vidro, metais e plásticos) ou orgânica (plásticos, papel, madeira, têxtil ou cortiça). A estrutura das embalagens pode apresentar diferentes graus de maleabilidade, sendo elas rígidas, semi-rígidas ou flexíveis. <sup>[13]</sup>

As embalagens de alimentos devem atender às seguintes finalidades: protecção dos alimentos contra contaminações ou perdas, facilitar e assegurar o transporte, identificar o produto em qualidade e quantidade, identificar o fabricante e o padrão de qualidade, atrair a atenção do comprador, induzir e instruir o comprador para o emprego do produto. As embalagens devem ainda obedecer aos seguintes requisitos: não ser tóxica e ser compatível com o produto, conferir protecção sanitária, protecção contra a passagem de humidade, ar e luz, resistência ao impacto, boa aparência e dar boa impressão, facilidade de abertura, limitações de peso, forma e tamanho, transparência, facilidade de eliminação (por restrições ambientais) e de baixo custo. <sup>[14]</sup>

Com o desenvolvimento da indústria de alimentos, as embalagens têm-se aperfeiçoado, indo além das suas funções básicas. Elas têm cada vez mais, desempenhado um papel de destaque, contribuindo activamente para a venda de um produto.

As indústrias têm procurado atender aos consumidores mais exigentes e juntamente aos centros de pesquisa e universidades, investido mais em estudos de novas tecnologias, a fim de prolongar as características e qualidade dos alimentos, conferir melhor aparência, maior protecção, produzir embalagens mais compactas (que ocupem menos espaço), com abertura e fecho fáceis e que utilizem materiais de fácil reciclagem ou decomposição no ambiente.

Com o objectivo de atender às novas expectativas das indústrias de alimentos e dos consumidores, surgem as embalagens activas e as embalagens inteligentes. As embalagens activas são aquelas que interagem directamente com o alimento, podem libertar substâncias conservantes ao longo da vida de prateleira do produto, ou atenuar alguns problemas naturais do alimento. As embalagens inteligentes, indicam as modificações químicas nos alimentos resultantes de sal, maturação/degradação, como mudanças de pH, reacções de oxidação-redução, indicando alterações na qualidade do produto. <sup>[15]</sup>

Embora a embalagem tradicional tenha contribuído para o desenvolvimento inicial dos sistemas de distribuição alimentar, esta deixou de ser suficiente, devido ao aumento de complexidade desses mesmos sistemas de distribuição. A embalagem inovadora, com funções aprimoradas, procurou corresponder às exigências dos consumidores, como por exemplo, permitir o acondicionamento de alimentos mais frescos, sem ser necessário os mesmos serem tratados com excessiva quantidade de conservantes.

Nas últimas duas décadas surgiram as embalagens activas, o que provocou uma grande mudança no paradigma da embalagem, onde o conceito de protecção foi alterado de passivo para activo. Anteriormente, os materiais de embalagem primários foram considerados passivos, o que significa que eles só funcionam como barreira inerte para proteger os alimentos contra oxigénio e humidade. Recentemente, uma série de novos materiais de embalagem foram desenvolvidos para proporcionar uma protecção activa dos produtos.

Todas as tecnologias de EA (embalagens activas) envolvem agentes físicos, químicos ou biológicos que permitem as interacções entre a própria embalagem e o seu conteúdo. O mais comum neste tipo de embalagens (Figura 3), é a utilização de gases como o dióxido de carbono, etileno e vapor de água retidos no espaço de cabeça da embalagem, onde poderão ao longo da vida de prateleira do alimento, interagir com o mesmo. Recentemente, foram desenvolvidas embalagens que contenham agentes anti-microbianos naturais em vez de aditivos sintéticos. A permeabilidade selectiva dos filmes respiráveis, permitem o controlo da entrada de gases externos ao interior da embalagem, como os anteriormente referidos.



**Figura 3** – Exemplos de embalagens activas.

Nos últimos anos, surgiram as EI (embalagens inteligentes), havendo referência às mesmas em conferências, jornais e revistas. Infelizmente ainda não existem definições claras e inequívocas sobre as mesmas. As embalagens inteligentes (Figura 4), permitem a monitorização das condições dos alimentos embalados, fornecendo informações

sobre a qualidade dos mesmos, desde a produção até ao momento de consumo. É importante salientar que a EI é um sistema que não envolve apenas a embalagem, mas também os alimentos, o ambiente externo e outras considerações. Este novo conceito de EI, possibilitou a transformação da simples embalagem num comunicador inteligente. Como foi mencionado anteriormente, o propósito da EI é expandir a função de empacotamento à comunicação consumidor-embalagem.



Figura 4 – Exemplo de embalagens inteligentes.

Os dispositivos de em balagens inteligentes são definidos como pequenos, baratos, etiquetas ou rótulos que estão acoplados à embalagem primária, para facilitar a comunicação ao longo da cadeia de abastecimento, facilitando as acções apropriadas que podem ser tomadas para alcançar benefícios desejados na qualidade e segurança dos alimentos.

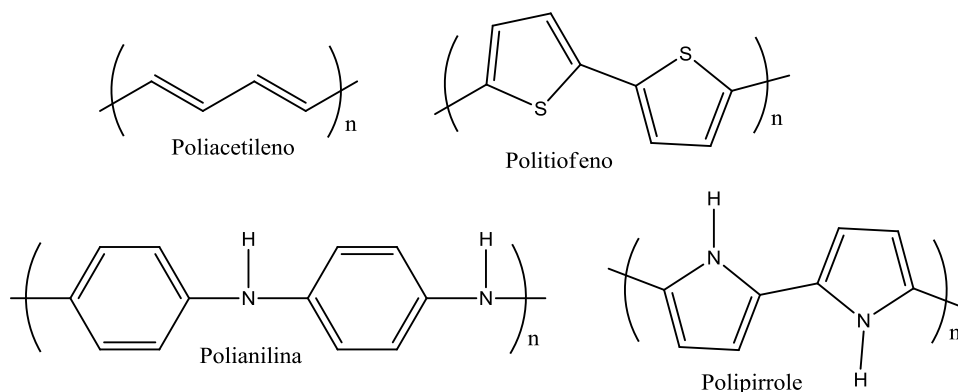
Existem dois tipos básicos de dispositivos de pacotes inteligentes:

- Suportes de dados (etiquetas, códigos de barras e etiquetas de identificação por rádio-frequência), usados para armazenar e transmitir dados.
- Indicadores de embalagens (de tempo e temperatura, gasosos e os biossensores), usados para monitorizar o ambiente externo e emitir avisos.

As embalagens inteligentes estão a emergir com o um novo ramo da ciência e tecnologia, que oferece oportunidades para melhorar a segurança alimentar, qualidade e conveniência. O avanço nesta tecnologia vai proporcionar novos desafios e evoluções promissoras na área dos novos materiais constituintes das embalagens. Este novo conceito de EI, permitirá à ciência das embalagens, dos alimentos, biotecnologia, materiais, tecnologia da informação, nanotecnologia e outras áreas científicas, se unirem para desenvolver esta tecnologia inovadora. Além dos conceitos e aplicações relativos às EI, devem ainda ser abordadas questões relativas à legislação, economia e privacidade dos consumidores. <sup>[16]</sup>

#### I.4. Polímeros electrocrómicos

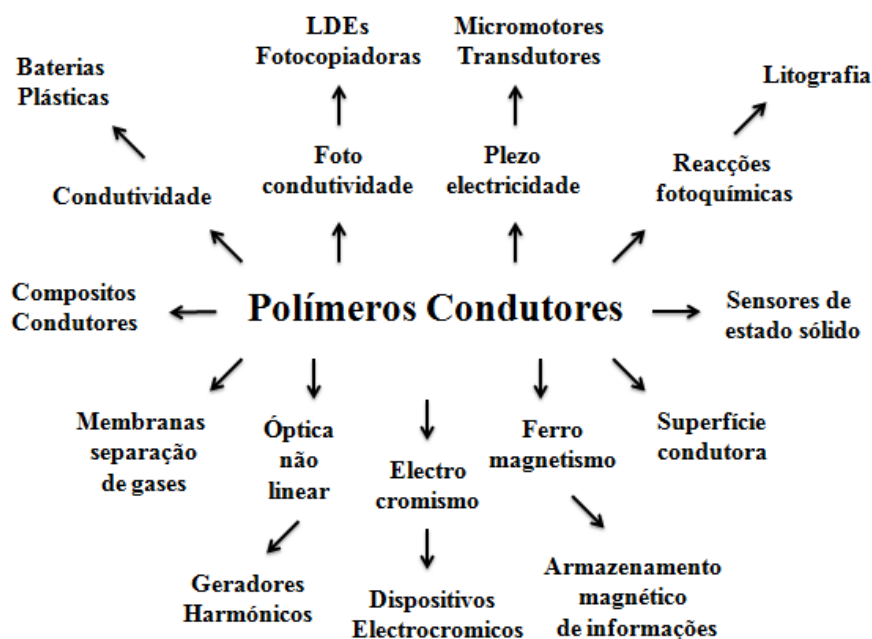
O electrocromismo é um fenómeno apresentado por alguns compostos químicos associado a uma mudança reversível de cor quando expostos à acção de um campo de energia eléctrica. Diferentes compostos são conhecidos por possuírem electrocromismo associado a processos reversíveis de oxidação-redução. Os materiais electrocrómicos podem ser quaisquer materiais condutores ou semi-condutores, que sofrem uma reacção electroquímica reversível, ou seja, que se reduzam ou oxidem reversivelmente apresentando uma mudança de cor. <sup>[17]</sup>



**Figura 5** – Primeiros polímeros electrocrómicos sintetizados.

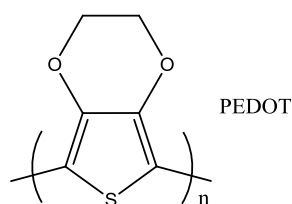
Os primeiros polímeros semi-condutores surgiram em 1862, desde que foi realizada a síntese da polianilina. O interesse por estes compostos voltou a surgir mais tarde em 1977 através da síntese e caracterização do poliacetileno por Hideki Shirakawa, Alan Heeger e Alan MacDiarmid, conferindo aos mesmos o Prémio Nobel da Química em 2000.

A figura 5 mostra algumas estruturas químicas de alguns dos polímeros electrocrómicos mais simples de sintetizar em laboratório. Uma das grandes diferenças entre este tipo de compostos é a sua coloração, sendo que o poliacetileno apresenta cor escura (quase preta), a polipirrole tons amarelados, a polianilina o verde e o politiofeno tons compreendidos entre o laranja e o vermelho.



**Figura 6** – Aplicações actuais dos polímeros electrocrómicos.

Desde então, estes polímeros com estruturas conjugadas foram investigados pelas suas propriedades eletroquímicas e semi-condutoras, sendo actualmente aplicados em dispositivos como diodos, emissores de luz, electrocrómicos, energia fotovoltaica, sensores e transistores de efeito de campo. <sup>[18]</sup>



**Figura 7** – Polímero electrocrómico PEDOT.

Após grandes desenvolvimentos na área da síntese orgânica e electroquímica, verificou-se que o polímero mais simples e económico de sintetizar é o PEDOT (poli (3,4-etilenodioxitiofeno)). Polímeros semicondutores como o PEDOT apresentam uma alternância de cor entre o azul e o incolor e têm como base estrutural uma molécula de tiofeno.

Este polímero possui uma série de propriedades vantajosas em relação aos outros derivados de tiofeno, combina um baixo potencial de oxidação e uma moderada diferença de energia entre a camada electrónica de valência e a camada condutora, com boa estabilidade do estado oxidado do polímero. <sup>[19]</sup>

Têm-se feito um grande esforço para sintetizar polímeros conjugados uma vez que estes polímeros orgânicos têm potencial semicondutor e são emissores de luz. Numa era crescente em dispositivos electrónicos flexíveis e de alta performance, a perspectiva da produção de materiais baratos que possam ser facilmente processados tem-se tornado comercialmente interessantes. Neste contexto, polímeros orgânicos conjugados que combinam flexibilidade mecânica, mudança de cor através do controlo da estrutura, e de processamento de baixo custo são atractivos industrialmente. <sup>[20]</sup>

Existe uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos que exibem electrocromismo, de entre os quais, é possível destacar óxidos, cristais líquidos e polímeros orgânicos condutores. O fenómeno de electrocromismo foi relatado de forma sistemática, pela primeira vez para filmes de  $WO_3$  (Óxido de Tungsténio) e  $MoO_3$  (Óxido de Molibdénio) em 1969. Os materiais inorgânicos têm sido intensivamente estudados nos últimos anos. <sup>[21]</sup>

No entanto, os polímeros orgânicos electrocrómicos apresentam maior possibilidade de variações estruturais abrindo caminho à obtenção de uma maior gama de cores. Além disso, muitos polímeros orgânicos electrocrómicos são também condutores, permitindo o funcionamento dos dispositivos electrocrómicos.

Actualmente verificam-se maiores avanços e utilizações na tecnologia competitiva de cristais líquidos, óxidos de metais de transição, LED (Light Emission Diode) e a carência de materiais com curto tempo de resposta e estabilidade para a concepção de dispositivos electrocrómicos comerciais.

No entanto, os polímeros electrocrómicos possuem grandes vantagens, como a memória óptica em circuito aberto, maior ângulo de visão e grande variedade de contraste de cor para aplicações em células comerciais. <sup>[22]</sup>

## I.5. Algumas aplicações dos polímeros electrocrómicos

Os compostos electrocrómicos apresentam diversas aplicações desde algumas décadas atrás. Com a inovação e desenvolvimento destes novos materiais, têm surgido cada vez mais aplicações em diferentes áreas (Figura 7).

As janelas e vidros electrocrómicos surgiram com o objectivo de reduzir o consumo de energia e gastos em aquecimento/arrefecimento de espaços interiores. Nos Estados Unidos da América, esses gastos energéticos representando 3% do total de energia dispendida, apresentando custos de 26.000 milhões de dólares por ano. As janelas electrocrómicas impedem que a luz solar penetre dentro das casas, reduzindo a necessidade de utilização de ar condicionado e, quando necessário, maximizando a luz solar com isso reduzindo a necessidade de iluminação eléctrica. Com esta tecnologia, é possível reduzir cerca de 48 – 67% dos gastos energéticos anuais de iluminação, permitindo o aumento de poupança em áreas quentes.

Os espelhos electrocrómicos reflectores, são feitos a partir de hidretos de metais de transição, obtidos através da exposição do metal ao gás hidrogénio. Têm baixos revestimentos de emissão para rejeitar calor térmico indesejável devido ao infra-vermelho da energia solar. Os compostos trióxido de tungsténio e o óxido de níquel são utilizados nos vidros e espelhos retrovisores das marcas de automóveis como Audi, Bentley e BMW.<sup>[23]</sup>



**Figura 8** – Aplicações de materiais electrocrómicos.

A utilização de polímeros na construção de dispositivos electrocrómicos tem sido bastante comum (Figura 8). Este tipo de pilha realiza o mesmo processo que uma pilha recarregável comum. Nela ocorrem as reacções de oxidação/redução, permitindo o material electrocrómico alternar entre o incolor e uma cor, ou alternar entre duas cores diferentes.

Este tipo de dispositivos demora entre os 60 – 100 segundos a alternar entre os seus estados redox, necessitando da aplicação de um potencial eléctrico compreendido entre os 0,5 – 3 volts.<sup>[24]</sup>

São ainda comuns as lentes de óculos inteligentes à base de polímeros electrocrómicos. Esta aplicação resulta da criação de um dispositivo com múltiplas camadas. O polímero conjugado utilizado na constituição destes dispositivos é o *Poli{3,3-dimetil-3,4-di-hidro-2H-tieno[3,4-b] [1,4]dioxepino}*. Estes óculos permitem alterar a cor das lentes, em meios com diferentes graus de luminosidade.<sup>[25]</sup>

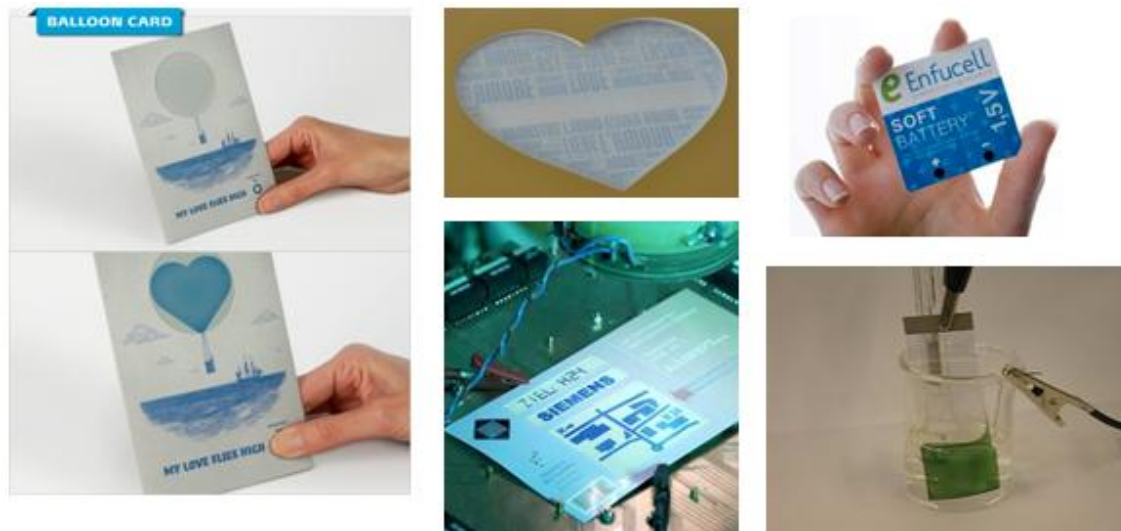


Figura 9 – Utilização de polímeros electrocrómicos em células.

## I.6. Construção de dispositivos electrocrómicos

Os dispositivos electrocrómicos são células electroquímicas com múltiplas camadas que incorporam pelo menos um material electrocrómico. Um dispositivo electrocrómico funciona da mesma forma que uma célula ou bateria recarregável.

Depois de aplicado o potencial e de verificada a alteração de cor, o estado redox mantêm-se mesmo sem aplicar novo potencial, fenómeno denominado “efeito memória”. Os materiais mais comuns utilizados na constituição destes eléctrodos são duas camadas de PET e duas camadas de ITO que, para além de serem materiais condutores, são transparentes o que facilita a observação da mudança de cor do polímero orgânico electrocrómico. [26]

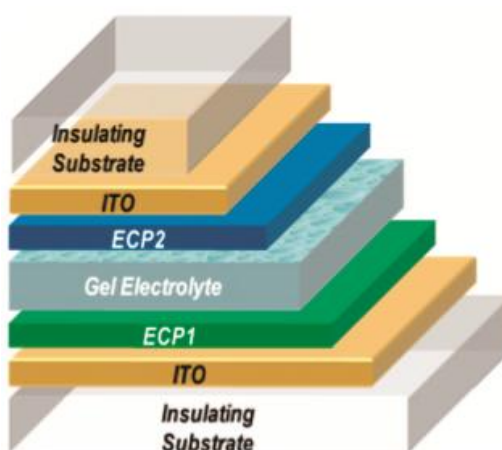


Figura 10 – Disposição de materiais em uma célula electroquímica.

O ITO pode ser aplicado sobre uma camada de papel ou vidro, mas quando em contacto com uma camada fina de PET, torna a célula muito mais prática e flexível. Na construção de células electrocrómicas, é importante realçar a maneira como o electrocrómico é depositado na célula. Existem vários tipos de deposição, tais como: impressão por inkjet, serigrafia ou por

spray. O método de impressão por inkjet é bastante preciso e permite obter um desenho, tal como uma impressão comum. Esta impressão por inkjet, obriga a que a tinta (polímero dissolvido) obedeça a algumas regras tais como a tensão superficial e a viscosidade. A serigrafia é um método antigo onde a tinta é vazada pela pressão de um rolo ou um puxador através de uma tela preparada. A deposição por spray é o método mais rápido e indicado para verificar se o polímero é semicondutor e também a sua velocidade de oxidação/redução.

Para o efeito, são desejáveis polímeros solúveis que possam ser impressos formando um filme uniforme. Exemplos recentes de polímeros corados solúveis em solução incluem grupos alquilo e alquiloxi-substituídos.<sup>[27]</sup>

## I.7. Toxicidade

Os polímeros electrocrómicos constituídos por unidades de tiofeno, poderão eventualmente contactar directa ou indirectamente com os alimentos quando incorporados em dispositivos electrocrómicos.

É essencial em aplicações destes dispositivos, determinar o tipo de interações resultantes entre estes materiais poliméricos com os alimentos e ainda determinar, em caso de ingestão os efeitos provocados pelos mesmos. É necessário determinar o grau de toxicidade destes compostos orgânicos sobre alimentos e tecidos biológicos.

De acordo com alguns estudos na área da biomedicina, existem aplicações de eléctrodos revestidos com o polímero PEDOT para a estimulação do sistema nervoso. As biomoléculas são utilizadas como contra-íões na electropolimerização.

O PEDOT e os compósitos biomoleculares (utilizando heparina ou ácido hialurónico), foram previamente investigados electroquimicamente, avaliando a sua biocompatibilidade. O PEDOT com heparina foi avaliado *in vivo* por meio de implantes de polímeros revestidos no córtex de roedores. Nenhuma resposta citotóxica foi verificada a qualquer um dos materiais de PEDOT testados.<sup>[28]</sup>

LCP's (Luminescent conjugated polymers) são utilizados como compostos anti-prião, permitindo explorar as propriedades biofísicas adicionais de priões, tais como a estabilidade e infecciosidade dos agregados PrP.

O objectivo final seria verificar se estas experiências podem identificar se o politiofeno reage como um novo farmacóforo no tratamento de doenças de agregação de proteínas.<sup>[29]</sup>

O tiofeno é um composto aromático simples, contendo um átomo de enxofre. Possui algumas propriedades químicas semelhantes ao benzeno. À temperatura ambiente, o tiofeno adquire o aspecto de um líquido incolor com um forte odor semelhante ao benzeno.

É considerado um composto tóxico e inflamável. É insolúvel em água, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos.<sup>[30]</sup>

## I.8. Legislação

A criação de novos materiais e dispositivos associados às embalagens alimentares, que poderão eventualmente contactar directamente ou indirectamente com géneros alimentícios, devem ser alvo de inspecção, visto poderem alterar as suas propriedades e qualidade,

comprometendo a saúde dos consumidores. É assim necessário considerar protocolos e normas legislativas referentes à utilização destes materiais em embalagens que contactam com os alimentos, de forma a garantir a segurança dos produtos alimentares e saúde pública.

Apesar da necessidade de desenvolver novas tecnologias que permitam melhorar a performance das embalagens alimentares, é ainda necessário considerar duas perspectivas diferentes: a embalagem enquanto elemento que contribui para a segurança dos alimentos e a embalagem enquanto factor de perigo potencial para a segurança.

O regulamento **282/2008** refere-se aos materiais e objectos de plástico destinados a entrar em contacto com os alimentos e que altera o Regulamento (CE) nº 2023/2006.

Os decretos de lei **62/2008**, **378/2007** e **197/2007** regulam a ordem jurídica interna relativa aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os géneros alimentícios.<sup>[31]</sup>

Outro aspecto que tem preocupado comunidades internacionais é o tratamento das embalagens como resíduos. A matéria plástica utilizada constitui uma grande preocupação devido às questões ambientais e de saúde/segurança. Surge então a necessidade de determinar processos adequados de reciclagem a este tipo de materiais ou o devido tratamento de acordo com leis estipuladas por organismos responsáveis pela segurança pública.



## II. Resultados e Discussão

Para as diferentes vias sintéticas propostas neste trabalho foi inicialmente descrito o método de síntese para cada composto. Posteriormente foi feita a apresentação dos resultados e a discussão baseada nas caracterizações de espectroscopia de  $^1\text{H-RMN}$  e análise elementar.

Inicialmente foi realizada a síntese do polímero laranja *Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno}* (**1**), envolvendo apenas duas etapas de síntese relativas à síntese do monómero e posteriormente do polímero como descrita no ponto II.1.

O segundo polímero a sintetizado foi o *Poli{5,5'-(2,5-bis(deciloxi)-1,4-fenileno)bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxino)}* (**2**) II.2. Inicialmente foi planeada a síntese de uma das unidades a integrar na estrutura do monómero 2-tributil(3,4-etilenodioxitiofeno)estanho. Posteriormente esta molécula será utilizada num segundo passo de síntese com um dibromoarilo para obter o monómero e por fim a polimerização levará ao o produto final.

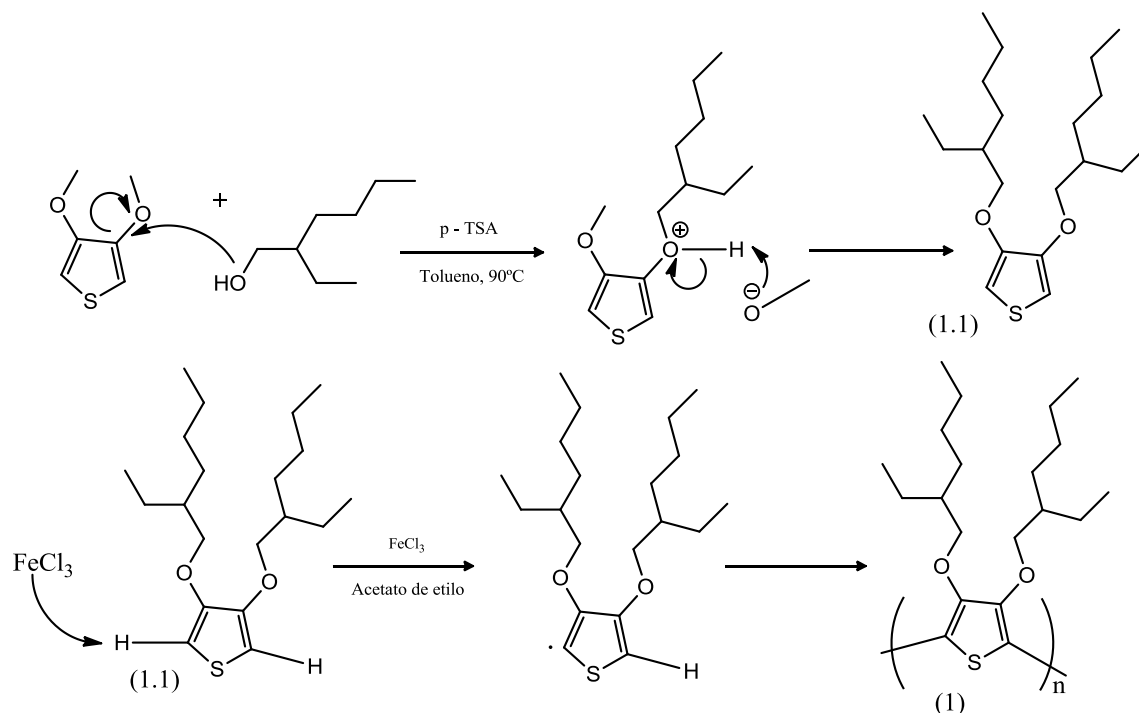
Foi tentada a síntese de dois polímeros de cor verde *Poli{2,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxi-5-il)quinoxalina}* (**3**) II.3. e o *Poli{2,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxi-5-il)quinoxalina}* (**4**) II.4.

Foram seguidas estratégias sintéticas semelhantes para ambos os polímeros, envolvendo no total 6 etapas sintéticas para cada. Os rendimentos obtidos foram muito baixos para compostos intermediários e compostos finais, o que levou a que fossem planeadas vias sintéticas alternativas para o polímero (**3**), II.5. e para o polímero (**4**), II.6.

### II.1. Síntese do *Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno}* (**1**)

Para a preparação do polímero *Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno}* foi inicialmente necessário sintetizar o monómero tal como descrito na literatura.<sup>[32]</sup>

A formação do *3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno* ocorreu através da reacção de substituição nucleofílica entre o dimetoxitiofeno e o 2-etilhexanol na presença do ácido p-toluenosulfónico, em tolueno. A polimerização foi desencadeada pelo iniciador radicalar  $\text{FeCl}_3$  (III) em acetato de etilo.<sup>[33]</sup>



**Esquema 1** - Via sintética do polímero *Poli{3,4-di(2-ethylhexiloxi)tiofeno}*.

### II.1.1. Síntese do monómero *3,4-bis(2-ethylhexiloxi)tiofeno* (1.1)

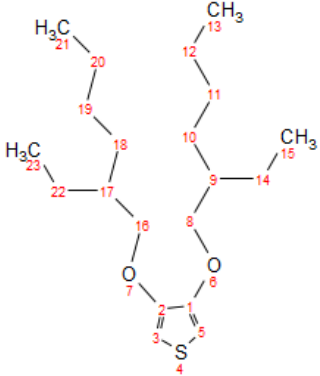
Num balão de 100 mL, adicionaram-se o dimetoxitiofeno (0.01 mol) e o 2-ethylhexanol (0.042 mol) juntamente com o ácido *p*-toluenosulfónico (0.0001 mol), em 50 mL de tolueno. A mistura foi aquecida até 95°C com agitação sob atmosfera de argón durante 24h. A solução foi desarejada de 30 em 30 minutos com auxílio de uma agulha para eliminar, do sistema, o metanol libertado da reacção. A reacção foi controlada por ccf (cromatografia de camada fina).

Após concluída a reacção, foi adicionada água à mistura reaccional a fim de realizar uma extracção líquido-líquido, onde na fase orgânica fica retido o composto de interesse. Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro. Filtrou-se o agente secante e evaporou-se o excesso de solvente, utilizando um evaporador rotativo.

O produto desejado foi obtido como um óleo verde-escuro que foi purificado numa coluna cromatográfica de sílica, em que o eluente utilizado foi o hexano. Juntaram-se as fracções desejadas, obtidas da coluna, com o produto desejado e evaporou-se o excesso de solvente. No fim da purificação foi obtido um óleo amarelado ( $m = 2.68\text{g}$ ;  $\eta = 78.89\%$ ).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 6.16 (2H, s, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>), 3.84 (4H, d, H<sub>8</sub>, H<sub>16</sub>, J<sub>H16-H17</sub> = 6.00 Hz), 1.75 (2H, dq, H<sub>17</sub>, H<sub>9</sub>), 1.44 (8H, m, H<sub>22</sub>, H<sub>18</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>10</sub>), 1.30 (10H, m, H<sub>23</sub>, H<sub>19</sub>, H<sub>15</sub>, H<sub>11</sub>), 0.90 (10H, d, H<sub>21</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>12</sub>).

**Tabela 1** – Caracterização por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno* (numeração obtida no *ChemDraw*)

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><math>^1\text{H}</math> – RMN (<math>\text{CDCl}_3</math>, 400,13 MHz) <math>\delta</math>/ppm</b></p>	<p>6.16 (2H, s, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>)          3.84 (4H, d, H<sub>8</sub>, H<sub>16</sub>, J<sub>H16-H17</sub> = 6.00 Hz)          1.75 (2H, dq, H<sub>17</sub>, H<sub>9</sub>)          1.44 (8H, m, H<sub>22</sub>, H<sub>18</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>10</sub>)          1.30 (10H, m, H<sub>23</sub>, H<sub>19</sub>, H<sub>15</sub>, H<sub>11</sub>)          0.90 (10H, d, H<sub>21</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>12</sub>)</p>

O produto obtido foi identificado por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN (**Tabela 1**). Verificou-se a presença de um singlete a campo mais baixo, correspondente aos dois prótons da unidade de tiofeno a 6.16 ppm. Os quatro primeiros prótons da cadeia ramificada, surgem a 3.84 ppm como um duplete, seguidos dos outros dois prótons a 1.75 ppm como um duplo quarteto.

A campo alto, 1.44 ppm, surge o primeiro multiplete correspondente aos oito prótons H<sub>22</sub>, H<sub>18</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>10</sub>. A 1.30 ppm surge um segundo multiplete correspondente aos dez prótons das posições H<sub>23</sub>, H<sub>19</sub>, H<sub>15</sub>, H<sub>11</sub>. Por último a 0.90 ppm, verifica-se a presença dos dez últimos prótons do composto.

### II.1.2. Síntese do polímero *Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno}*(1)

Foram colocados a reagir num balão de 100 mL, o reagente previamente sintetizado 3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno (**1.1**) (0.0029 mol) com cloreto de ferro (III) (0.01468 mol), em 20 mL de acetato de etilo. A mistura foi colocada sob agitação á temperatura ambiente durante 24h.

Depois de concluída a reacção, foram adicionados 80 mL de metanol á mistura reaccional sendo esta mantida sob agitação durante 10 minutos. O polímero, obtido no estado sólido, foi recolhido por filtração a vácuo e lavado com 2 porções de 25 mL de metanol.

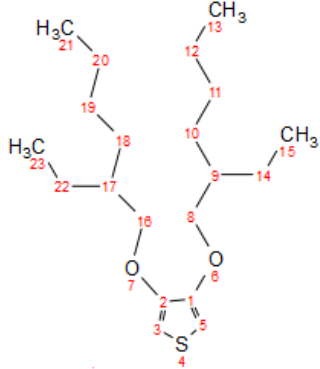
O polímero foi redissolvido em 100 mL de clorofórmio. Foram adicionados 4 mL de hidrazina (80%) gota-a-gota, verificando-se uma alteração imediata na cor da solução para um laranja acastanhado. Agitou-se a mistura durante 5 minutos e secou-se com sulfato de sódio anidro, filtrando-se de seguida.

A mistura resultante foi concentrada até cerca de 10 mL e novamente precipitada com 100 mL de metanol. Filtrou-se a solução e o polímero recolhido foi novamente redissolvido em 15 ml de clorofórmio e reprecipitado em mais 100 ml de metanol. Após a última filtração e

secagem a vácuo, foi obtido o polímero laranja, com aspecto de sólido preto ( $m = 0.38\text{g}$ ;  $\eta = 39.8\%$ ).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 3.92 (2H, s,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_3$ ), 1.77 (2H, s,  $\text{H}_{17}$ ,  $\text{H}_9$ ), 1.55 (4H, s,  $\text{H}_{16}$ ,  $\text{H}_8$ ), 1.42 (8H, s,  $\text{H}_{22}$ ,  $\text{H}_{18}$ ,  $\text{H}_{14}$ ,  $\text{H}_{10}$ ), 1.26 (10H, s,  $\text{H}_{23}$ ,  $\text{H}_{19}$ ,  $\text{H}_{15}$ ,  $\text{H}_{11}$ ), 0.86 (10H, d,  $\text{H}_{21}$ ,  $\text{H}_{20}$ ,  $\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}_{12}$ ).

**Tabela 2** – Caracterização por espectroscopia de  $^1\text{H-RMN}$  do composto *Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno}* (numeração obtida no ChemDraw)

<b>Composto</b>	
<b><math>^1\text{H-RMN}</math> (<math>\text{CDCl}_3</math>, 400,13 MHz) <math>\delta/\text{ppm}</math></b>	<p>3.92 (2H, s, <math>\text{H}_5</math>, <math>\text{H}_3</math>)            1.77 (2H, s, <math>\text{H}_{17}</math>, <math>\text{H}_9</math>)            1.55 (4H, s, <math>\text{H}_{16}</math>, <math>\text{H}_8</math>)            1.42 (8H, s, <math>\text{H}_{22}</math>, <math>\text{H}_{18}</math>, <math>\text{H}_{14}</math>, <math>\text{H}_{10}</math>)            1.26 (10H, s, <math>\text{H}_{23}</math>, <math>\text{H}_{19}</math>, <math>\text{H}_{15}</math>, <math>\text{H}_{11}</math>)            0.86 (10H, d, <math>\text{H}_{21}</math>, <math>\text{H}_{20}</math>, <math>\text{H}_{13}</math>, <math>\text{H}_{12}</math>)</p>

A **Tabela 2** mostra a análise do espectro de  $^1\text{H-RMN}$  do polímero sintetizado. Apesar do presente espectro revelar uma elevada semelhança com o espectro de  $^1\text{H-RMN}$  do monómero, os sinais deste sofreram uma ligeira deslocação, adquirindo sinais de bandas, isto porque o polímero adquiriu maior número de sinais dos prótons das várias unidades de monómero. Verificou-se a presença de um singleto a 3.92 ppm correspondente aos quatro prótons  $\text{H}_5$  e  $\text{H}_3$ . Os dois prótons da cadeia ramificada  $\text{H}_{17}$  e  $\text{H}_9$  surgem a 1.77 ppm, apresentando um singleto alargado.

A 1.55 ppm surge outra banda de menor intensidade, referente aos quatro prótons das posições  $\text{H}_{16}$  e  $\text{H}_8$ . A campo alto, 1.42 ppm, surge a terceira banda correspondente aos oito prótons  $\text{H}_{22}$ ,  $\text{H}_{18}$ ,  $\text{H}_{14}$ ,  $\text{H}_{10}$ . Os dez penúltimos prótons apresentam um desvio químico de 1.26 ppm, e os dez últimos prótons das extremidades das cadeias, um desvio de 0.86 ppm.

**Tabela 3** – Caracterização do composto *Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno}* por análise elementar.

Elemento	Carbono (%)	Azoto (%)	Hidrogénio (%)	Enxofre (%)
<b>Calculado</b>	70.81	-	10.30	9.45
<b>Determinado (média)</b>	55.16	0.76	7.32	7.66
<b>1º Medida</b>	55.01	0.75	7.27	7.62
<b>2º Medida</b>	55.32	0.78	7.36	7.70

Os valores obtidos na análise elementar encontram-se significativamente abaixo dos previstos teoricamente. No entanto, a razão %C / %S teórica ( $70.96/9.45 = 7.49$ ) enquadra-se bem dentro da margem de erro de  $\pm 0.3$  % normalmente aceite para esta técnica, uma vez que esta razão vem teoricamente majorada por  $(55.16 + 0.3) / (7.66 - 0.3) = 7.53$  e minorada por  $(55.16 - 0.3) / (7.66 + 0.3) = 6.89$ . O facto da razão experimental se encontrar mais próxima do valor majorado sugere a presença no polímero de restos de solvente contendo carbono, como por exemplo o clorofórmio.

Estas situações são comuns em polímeros, visto o composto ser formado por  $n$  unidades de monómero, e as suas cadeias estarem possivelmente enroladas formando espaços intermoleculares, capazes de reter restos de solventes.

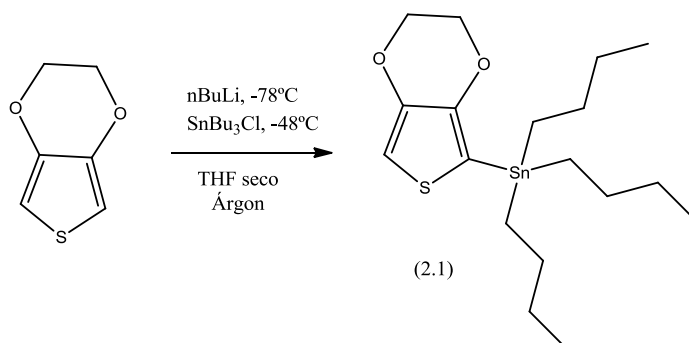
## II.2. Síntese do *Poli{5,5'-(2,5-bis(deciloxi)-1,4-fenileno)bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxino)}* (2)

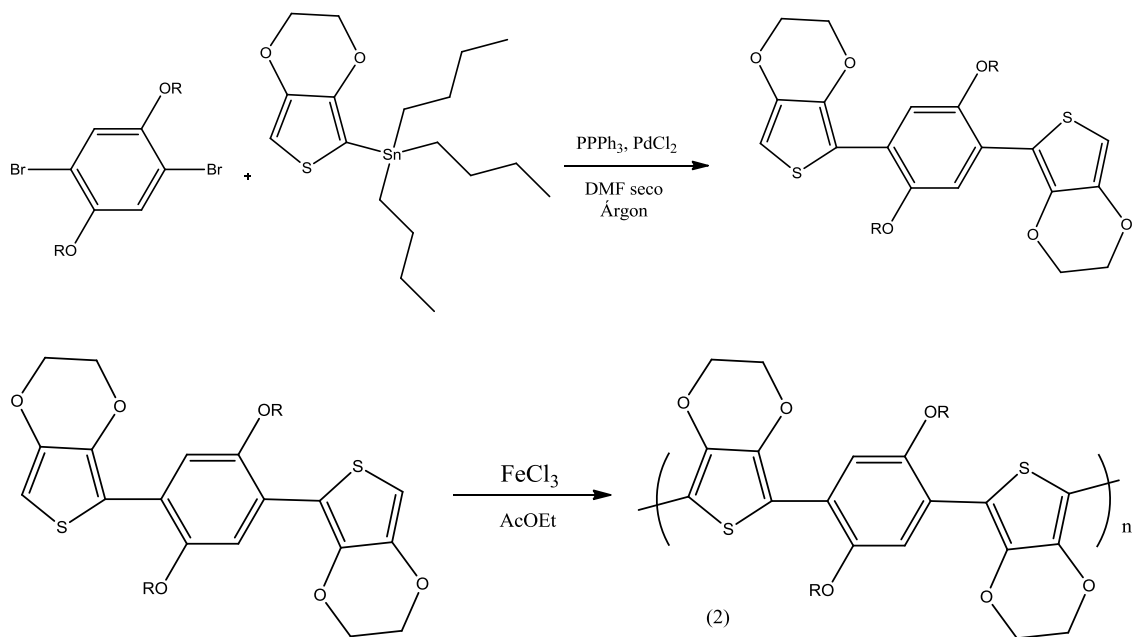
Na via sintética para a obtenção do *Poli{5,5'-(2,5-bis(deciloxi)-1,4-fenileno)bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxino)}* foi inicialmente preparado o 2-tributil(3,4-etilenodioxitiofeno)estanho, necessário à construção do monómero.

O primeiro passo de síntese consiste na desprotonação da posição 2 do reagente 3,4-etilenodioxitiofeno por acção da base forte *n*-butillítio, levando á formação de um carbocatião secundário. A reacção fortemente exotérmica, é mantida á temperatura de  $-78^{\circ}\text{C}$ . Devido á reactividade do carbocatião secundário, este realiza um ataque electrofílico sobre o terceiro reagente cloreto de tributilestanho. <sup>[34]</sup>

Era esperado que o reagente obtido na primeira etapa de síntese fosse posteriormente colocado a reagir com o 2,5-dibromo-1,4-bis(deciloxi)benzeno, substituindo os átomos de bromo nas posições 2 e 5 do anel aromático, de forma a obter o monómero 5,5'-(2,5-bis(deciloxi)-1,4-fenileno)bis(2,3-dihidrothieno[3,4-b][1,4]dioxino), o que não se verificou.

Este monómero devia posteriormente reagir com um iniciador radicalar, permitindo obter o polímero de cor vermelha.





**Esquema 2** - Via sintética do polímero *Poli{5,5'-(2,5-bis(decyloxy)-1,4-phenylene)bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxino)}*

### II.2.1. Síntese do 2-tributilestanho 3,4-etilenodioxitiofeno (2.1)

Foi inicialmente colocado um balão de 100 mL de 2 tubuladuras a secar na estufa a  $100^\circ\text{C}$ . No mesmo balão, foi dissolvido o reagente 3,4-etilenodioxitiofeno (0,006 mol) em 25 mL de THF, sob atmosfera de árgon. A solução foi colocada sobre um banho de acetona congelada com azoto líquido até atingir a temperatura de  $-78^\circ\text{C}$ . Foi então adicionado, com auxílio de uma seringa, o reagente *n*-butillítio (0,006 mol). A reacção foi agitada durante 30 minutos e aquecida até  $-40^\circ\text{C}$ . Novamente com o auxílio de uma seringa, foi adicionado o terceiro reagente - cloreto de tributilestanho (96%) (0,006 mol). A solução foi aquecida até à temperatura ambiente, deixando-se a reagir durante 24h.

Por ccf verificou-se que a reacção estava concluída, apesar da pequena placa de sílica indicar a presença das duas manchas correspondentes aos dois reagentes utilizados (mancha com menor RF correspondente ao 3,4-etilenodioxitiofeno e outra com maior RF ao cloreto de tributilestanho), e a presença de uma terceira mancha com RF intermédio, provavelmente correspondente ao produto esperado.

À solução anterior foi adicionado hexano até se obter um precipitado. Este precipitado foi filtrado e lavado com 2 porções de hexano. O líquido da filtração que continha o produto foi recolhido para um balão e o excesso de solvente evaporado no rotavapor. O produto final foi obtido como um óleo amarelo.

Para a purificação deste composto foram experimentados diferentes métodos de purificação por coluna cromatográfica:

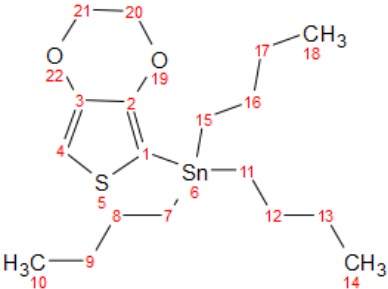
- Inicialmente experimentou-se separar os três compostos constituintes da mistura com através de uma coluna de 100 g de sílica. Mas verificou-se que após a eluição da primeira mancha, não ocorreu a eluição da segunda (supostamente correspondente ao produto) ocorrendo então a eluição do primeiro reagente. Provavelmente ocorreu a quebra da ligação entre o grupo tributil estanho da restante molécula por interação grupos que conferem alguma acidez à sílica da fase estacionária.

- Posteriormente experimentou-se apenas uma coluna com 100g de alumina neutra, onde verificou-se a separação do segundo reagente (com maior RF) do produto e do primeiro reagente (menor RF). Em seguida foi realizada uma nova coluna de 100g de sílica neutralizada com uma solução de hexano e 2% de trietil amina, numa tentativa de separar o primeiro reagente do possível produto. O reagente 3,4-etilenodioxítiofeno foi separado com sucesso embora numa segunda eluição tenha sido obtido o produto juntamente com o segundo reagente. De acordo com o espectro de RMN, verificou-se a presença do produto nesta mistura final, mas como foi utilizada apenas uma alíquota de 500 mg, após a realização das duas colunas foi obtida uma quantidade muito inferior à esperada, tendo-se então repetido o protocolo experimental com objectivo de produzir maior quantidade de composto.

- Voltou-se a aplicar-se o mesmo método descrito anteriormente, mas verificou-se que após a realização da mesma coluna de alumina, não se obteve o mesmo resultado, ocorrendo a mesma situação com a coluna de sílica realizada na primeira tentativa. Observou-se pelas placas de ccf que ocorreu nova degradação do composto.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 MHz) δ (ppm): 6.58 (1H, m, H<sub>4</sub>), 4.16 (4H, s, H<sub>20</sub>, H<sub>21</sub>), 1.54 (14H, m, H<sub>15</sub>, H<sub>11</sub>, H<sub>7</sub>), 1.31 (16H, m, H<sub>16</sub>, H<sub>12</sub>, H<sub>8</sub>), 1.10 (9H, m, H<sub>17</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>9</sub>), 0.90 (20H, t, H<sub>18</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>10</sub>, J<sub>H18-H17</sub> = 8.40 Hz).

**Tabela 4** – Caracterização por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN do composto 2-tributilestanho 3,4-etilenodioxítiofeno (numeração obtida no ChemDraw)

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><sup>1</sup>H – RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400,13 MHz) δ/ppm</b></p>	<p>6.58 (1H, m, H<sub>4</sub>) 4.16 (4H, s, H<sub>20</sub>, H<sub>21</sub>) 1.54 (14H, m, H<sub>15</sub>, H<sub>11</sub>, H<sub>7</sub>) 1.31 (16H, m, H<sub>16</sub>, H<sub>12</sub>, H<sub>8</sub>) 1.10 (9H, m, H<sub>17</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>9</sub>) 0.90 (20H, t, H<sub>18</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>10</sub>, J<sub>H18-H17</sub> = 8.40 Hz).</p>

A análise do espectro revela a presença do composto de interesse na mistura impura, e ainda a contaminação do mesmo com o reagente cloreto de tributilestanho.

A 6,58 ppm, verifica-se a presença do próton da posição 4 da unidade de tiofeno, os quatro prótons do 3,4-dioxietileno encontram-se a 4.18 ppm.

Os prótons presentes nas cadeias do tributilestanho, apresentam os seguintes desvios químicos a campo alto: 1.54, 1.31, 1.10 e 0.90 ppm. O número de prótons contabilizados na caracterização do composto final foi superior ao esperado, indicando assim a contaminação do composto com o reagente cloreto de tributilestanho hidrolisado. <sup>[35]</sup>

É necessário aplicar um método alternativo de purificação ou então adequar as características da coluna de sílica (largura e comprimento) tratada com a solução de hexano e 2% de trietilamina de forma a obter o composto final puro, possibilitando a sua posterior utilização nas seguintes etapas de síntese.

### II.3. Síntese do *Poli{2,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina}(3)*

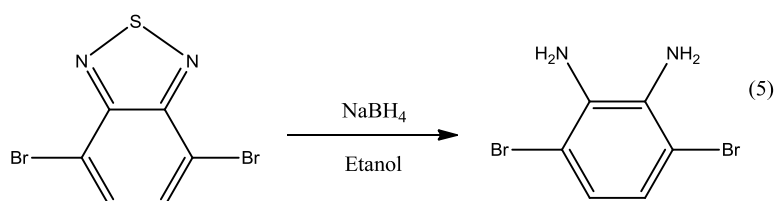
O **Esquema 3** demonstra as várias etapas de síntese para a obtenção do *Poli{2,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)quinoxalina}*.

Para a preparação do monómero foi inicialmente necessário realizar a síntese da 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina. A eliminação do átomo de enxofre no reagente 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazole, é promovida pela presença do agente redutor borohidreto de sódio. Este encontra-se no meio reaccional numa proporção de 2:1 relativamente ao reagente, protonando o enxofre e os átomos de azoto, libertando sulfureto de hidrogénio. <sup>[36]</sup> Posteriormente é realizada a alquilação do catecol, onde os hidrogénios dos grupos hidroxilo, são substituídos por cadeias alifáticas de dez carbonos, provenientes do reagente 1-bromodecano. Na presente reacção foi utilizada como base o carbonato de potássio em DMF previamente seco. <sup>[37]</sup>

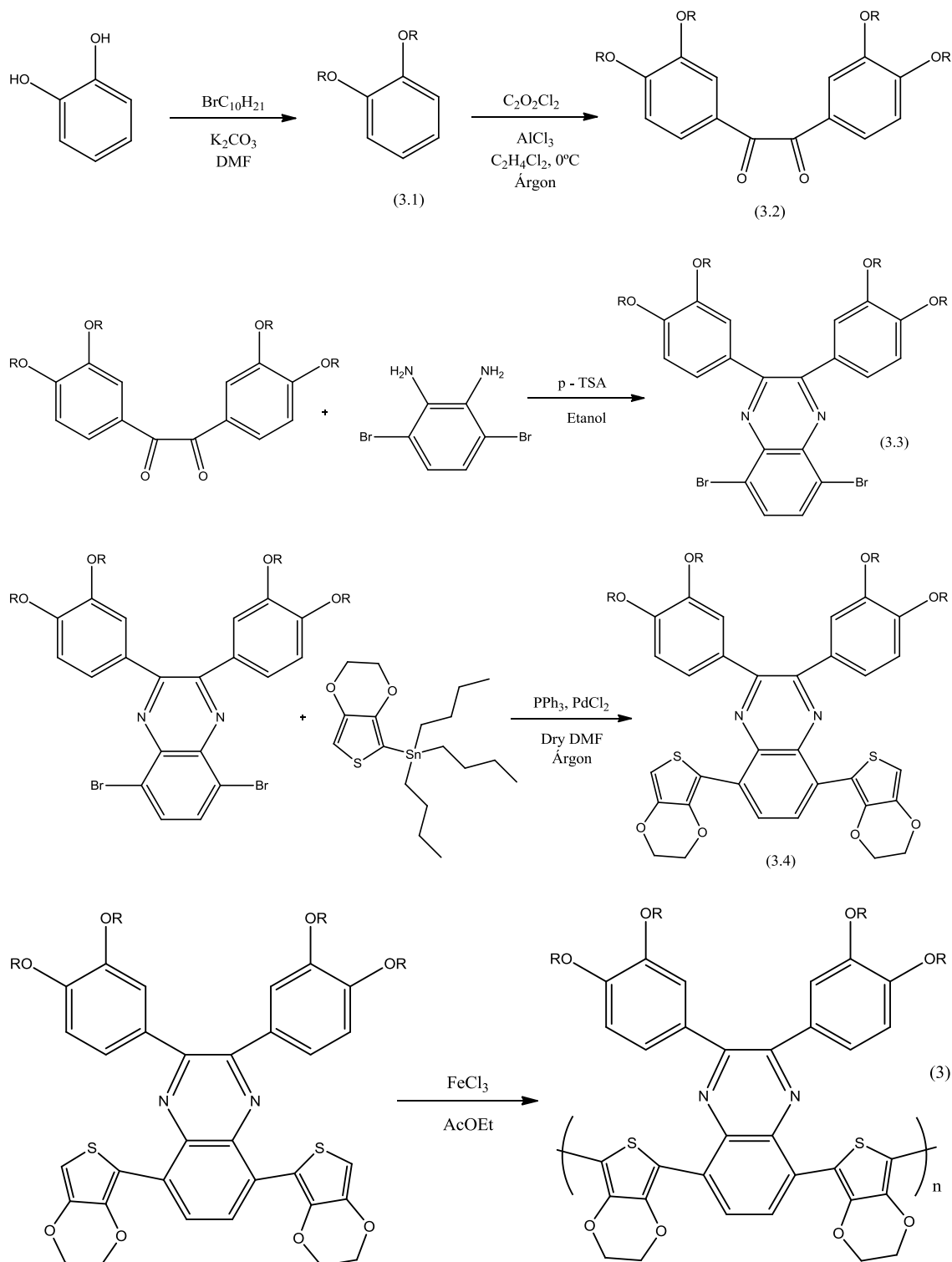
A molécula obtida nesta segunda etapa de síntese foi colocada a reagir com o cloreto de oxalilo, na presença do ácido de Lewis cloreto de alumínio. Este catalisador promoveu a reacção de acilação de Friedel-Crafts dos dois anéis aromáticos. Num primeiro procedimento experimental, foi utilizado o solvente 1,2-dicloroetano como meio reaccional, porém, este solvente não foi o mais indicado. Possivelmente o próprio solvente participou na reacção de acilação juntamente com o cloreto de oxalilo, reagindo com o cloreto de alumínio. <sup>[38]</sup> Num segundo procedimento foi utilizado o solvente dissulfureto de carbono. De acordo com a literatura, este não estaria susceptível como o 1,2-dicloroetano, de participar na reacção de alquilação de Friedel-Crafts. <sup>[39]</sup>

Numa quarta etapa de síntese, o composto 2,3-bis(3,4-bis(deciloxifenil)-5,8-dibromo)quinoxalina foi obtido da reacção entre o composto 1,2-Bis(1,2-bisdeciloxibenzeno)oxalilo com 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina. Foi utilizado o ácido orgânico p-toluenosulfónico como catalisador e o etanol como solvente. <sup>[40]</sup>

Para concretizar a última etapa de síntese do monómero, foi necessário sintetizar o composto 2-tributil(3,4-etilenodioxitiofeno)estanho. Este tem a finalidade de substituir os dois átomos de bromo do composto, e após a obtenção do monómero, realizar a sua polimerização com iniciador radicalar FeCl<sub>3</sub> em acetato de etilo. <sup>[41]</sup>

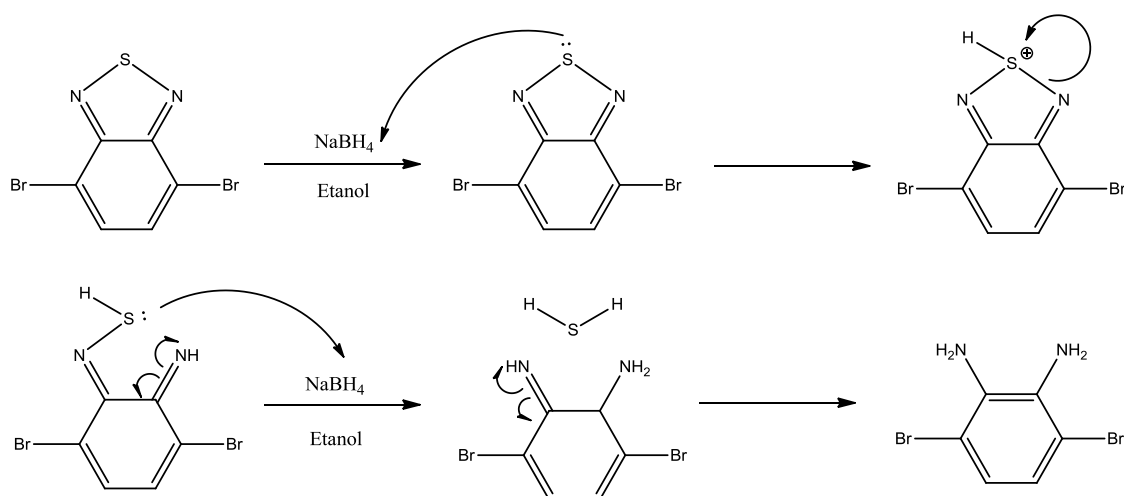


SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES



Esquema 3 - Via sintética do polímero *Poli2,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxi-5-il)quinoxalina*

### II.3.1. Síntese da 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina (5)



Num balão de 100 mL foi dissolvido o reagente 4,7-dibromobenzo [c]-1,2,5-thiamidazole (0,003 mol) em 50 mL de etanol. O composto borohidreto de sódio (0,06 mol) foi adicionado á mistura a 0°C. A reacção foi deixada em agitação durante 24h.

Verificou-se a formação de um precipitado branco e a solução apresentava uma cor castanha. Foi filtrado o precipitado a vácuo, e lavado com cerca de 50 mL de etanol. Verificou-se por ccf que a solução castanha é que continha o produto e após tal confirmação, o excesso de etanol foi evaporado.

Foi realizada uma extracção líquido-líquido com uma solução aquosa saturada com NaCl (brine) e éter. Na fase orgânica foi obtido o produto esperado, evaporando-se de seguida o solvente, tendo sido o produto final obtido como um óleo amarelo. Para purificar o óleo final foi realizada uma coluna cromatográfica com 70 g de sílica, onde o eluente utilizado foi uma mistura de hexano e éter, numa proporção de 3:1.

Foram então recolhidas as fracções com o produto, foi evaporado o eluente utilizado na coluna cromatográfica, obtendo-se no final um precipitado branco, caracterizado por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN (m = 0,601g ; η = 60,1%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 MHz) δ (ppm): 6.87 (2H, s, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>), 3.92 (4H, s, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>).

**Tabela 5** – Caracterização por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN do composto 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina (numeração obtido do ChemDraw)

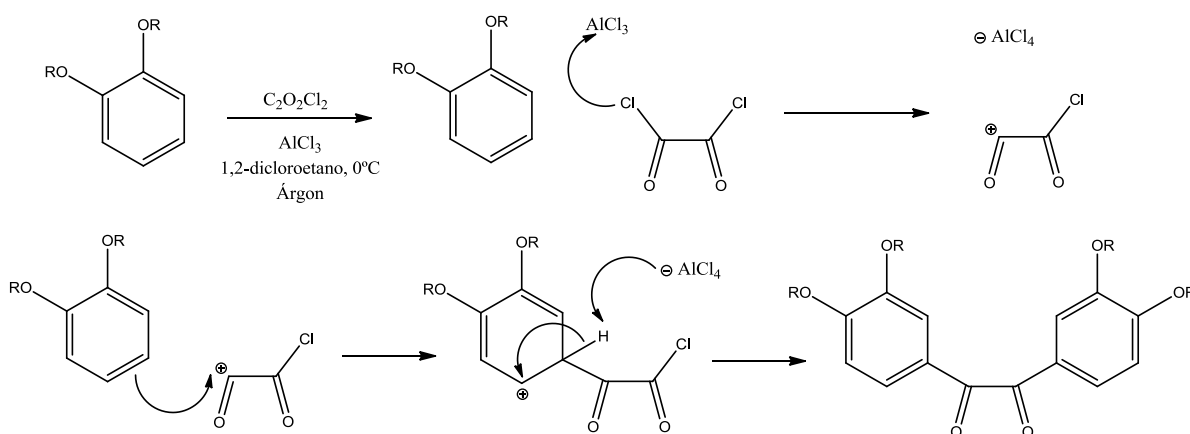
Composto	
<sup>1</sup> H – RMN (CDCl <sub>3</sub> , 400,13 MHz) δ/ppm	6.87 (2H, s, H <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> ) 3.92 (4H, s, H <sub>7</sub> , H <sub>8</sub> )

A simples análise do espectro de protão do composto, indicou a presença dos dois protões equivalentes do anel aromático a 6.87 ppm como um singleto, e a 3.92 ppm o sinal correspondente aos quatro protões das aminas.

Este singleto apresenta-se como um sinal alargado, característico deste tipo de protões.

### II.3.2. Síntese do 1,2-Bis(1,2-bisdeciloxibenzeno)oxalilo (3.2)

#### a) Primeiro protocolo



Foi colocado um balão de 2 tubuladuras de 50 mL na estufa a secar a 100°C. O composto 1,2-bisdeciloxibenzeno (0,005 mol) foi dissolvido em 15 mL de 1,2-dicloroetano, sob atmosfera de árgon.

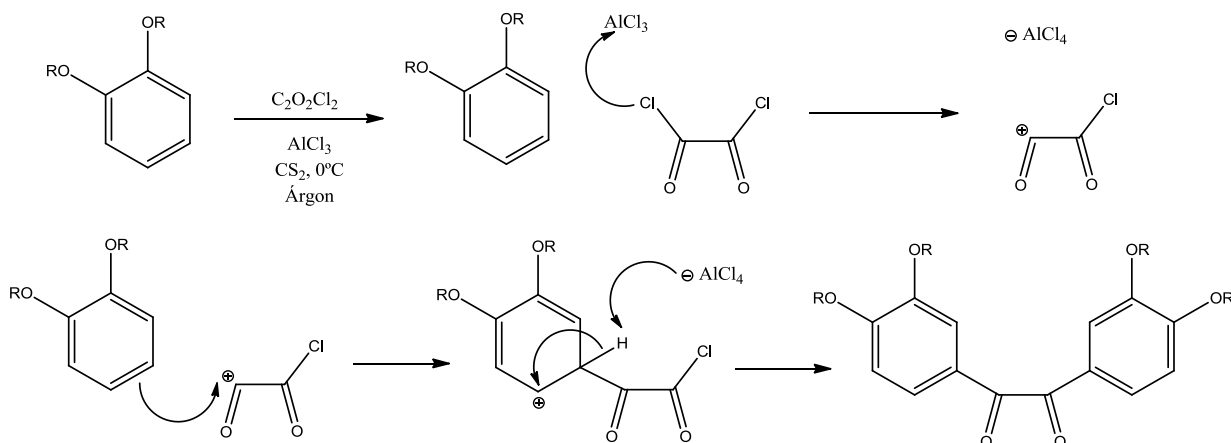
O cloreto de oxalilo (0,0025 mol) foi adicionado à reacção com uma seringa de 1 mL a 0°C. A reacção foi deixada sob agitação durante 30 minutos. Foi adicionado o catalisador cloreto de alumínio (0,005 mol) à mistura reaccional. Após algum tempo de agitação, a solução foi deixada a aquecer até a temperatura ambiente, e deixada a reagir durante 48h.

Verificou-se por ccf que a reacção estava concluída, verteu-se a mistura para um copo com uma solução de ácido clorídrico 1 M, a solução foi agitada ate se verificar uma separação de fases. Foi realizada uma extracção líquido-líquido dessa solução numa ampola com diclorometano e *brine*. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro. O agente secante foi filtrado e a solução evaporada quase até á secura.

Verificou-se a formação de um precipitado branco, e que o mesmo correspondia ao produto final ( $\eta = 16,5\%$ ).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.59 (2H, d,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_{12}$ ,  $J_{\text{H}_{12}-\text{H}_{11},\text{H}_3} = 1.60$  Hz), 7.45 (2H, d,  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_{14}$ ,  $J_{\text{H}_{14}-\text{H}_{12},\text{H}_{11}} = 8.40$  Hz), 6.87 (2H, d,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_{11}$ ,  $J_{\text{H}_4-\text{H}_1,\text{H}_2} = 8.40$  Hz), 4.07 (8H, m,  $\text{H}_{51}$ ,  $\text{H}_{41}$ ,  $\text{H}_{31}$ ,  $\text{H}_{21}$ ), 1.86 (8H, m,  $\text{H}_{52}$ ,  $\text{H}_{42}$ ,  $\text{H}_{32}$ ,  $\text{H}_{22}$ ), 1.49 (8H, m,  $\text{H}_{53}$ ,  $\text{H}_{43}$ ,  $\text{H}_{33}$ ,  $\text{H}_{23}$ ), 1.33 (48H, d,  $\text{H}_{54}-\text{H}_{59}$ ,  $\text{H}_{44}-\text{H}_{49}$ ,  $\text{H}_{34}-\text{H}_{39}$ ,  $\text{H}_{24}-\text{H}_{29}$ ), 0.90 (12H, m,  $\text{H}_{60}$ ,  $\text{H}_{50}$ ,  $\text{H}_{40}$ ,  $\text{H}_{30}$ ).

## b) Segundo protocolo



Foi seguido o mesmo procedimento experimental anterior, sendo que a única alteração consistiu em utilizar-se 15 mL de  $\text{CS}_2$  como solvente, substituindo o 1,2-dicloroetano.

Foi obtido o mesmo precipitado branco correspondente ao produto final ( $\eta = 11,70\%$ ).

**Tabela 6** – Caracterização por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN do composto 1,2-Bis(1,2-bisdeciloxibenzeno) oxalilo (numeração obtida no ChemDraw)

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><math>^1\text{H}</math> – RMN (<math>\text{CDCl}_3</math>, 400,13 MHz) <math>\delta/\text{ppm}</math></b></p>	<p>7.59 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>12</sub>, <math>J_{\text{H}12-\text{H}11,\text{H}3} = 1.60</math> Hz)            7.45 (2H, d, H<sub>1</sub>, H<sub>14</sub>, <math>J_{\text{H}14-\text{H}12,\text{H}11} = 8.40</math> Hz)            6.87 (2H, d, H<sub>4</sub>, H<sub>11</sub>, <math>J_{\text{H}4-\text{H}1,\text{H}2} = 8.40</math> Hz)            4.07 (8H, m, H<sub>51</sub>, H<sub>41</sub>, H<sub>31</sub>, H<sub>21</sub>)            1.86 (8H, m, H<sub>52</sub>, H<sub>42</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>22</sub>)            1.49 (8H, m, H<sub>53</sub>, H<sub>43</sub>, H<sub>33</sub>, H<sub>23</sub>)            1.33 (48H, d, H<sub>54</sub>-H<sub>59</sub>, H<sub>44</sub>-H<sub>49</sub>, H<sub>34</sub>-H<sub>39</sub>, H<sub>24</sub>-H<sub>29</sub>)            0.90 (12H, m, H<sub>60</sub>, H<sub>50</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>30</sub>)</p>

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES

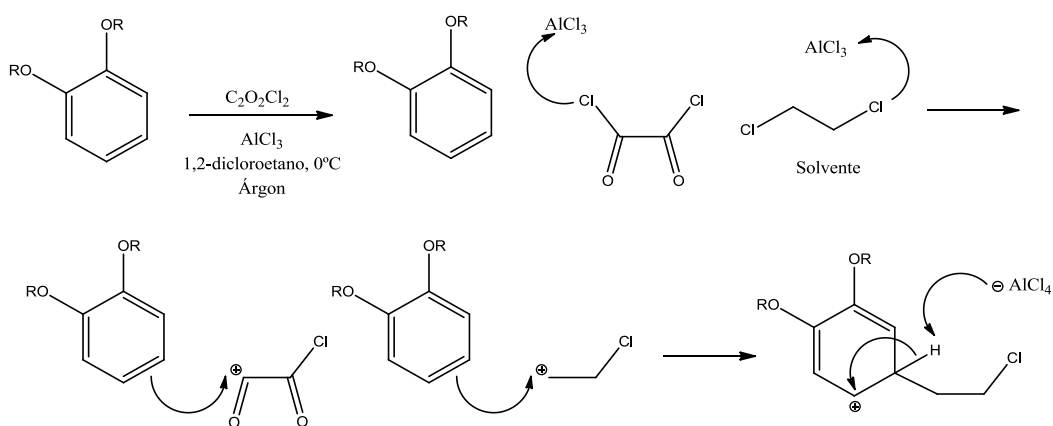
Os prótons dos dois anéis aromáticos surgem a campo mais baixo: a 7.59 ppm os prótons H<sub>2</sub> e H<sub>12</sub> mais próximos dos dois grupos carbonilo, a 4.49 ppm surgem os prótons nas posições H<sub>1</sub> e H<sub>14</sub> e a 6.87 ppm surgem os prótons H<sub>4</sub> e H<sub>11</sub>.

Os 8 primeiros prótons das cadeias longas de carbono, surgem a 4.07 ppm como multipeto, os oito seguintes a campo mais alto 1.86 ppm e os terceiros a 1.49 ppm.

Os penúltimos prótons da cadeia surgem com um sinal de dupeto a 1.33 ppm, os últimos 12 prótons surgem como multipeto a 0.90 ppm.

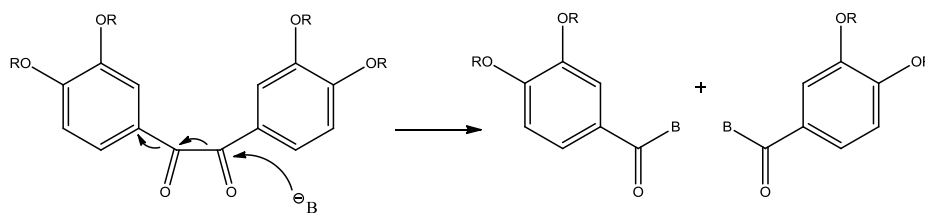
Os resultados correspondentes ao primeiro protocolo indicam que possivelmente ocorreram problemas durante a síntese, de acordo com algumas referências bibliográficas utilizadas para o protocolo 2. [39]

O baixo rendimento obtido poderia estar relacionado com o solvente utilizado na reacção, podendo o mesmo interagir com o cloreto de alumínio e posteriormente se ligar ao catecol alquilado.

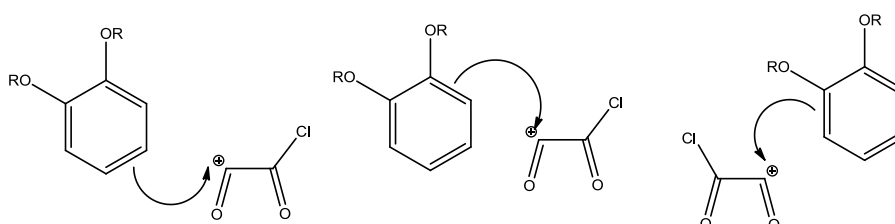


Mas mesmo alterando o solvente (segundo protocolo), não se verificou melhoria nos resultados.

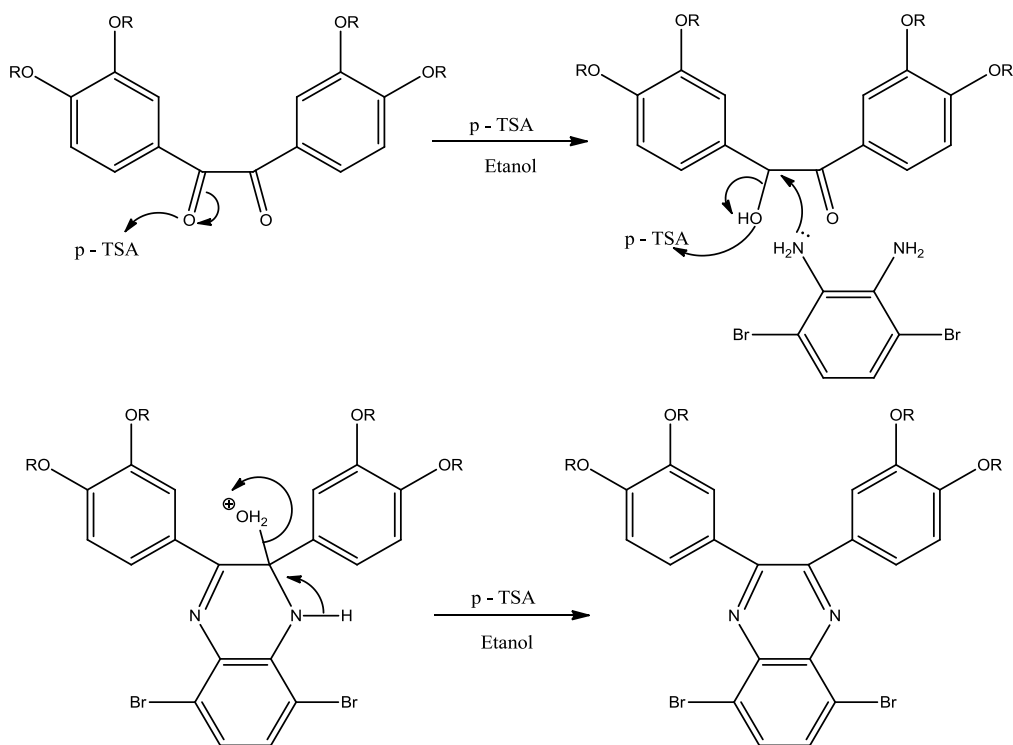
Provavelmente o tipo de solvente não seria o único problema, foram ainda consideradas as condições reaccionais utilizadas nesta etapa de síntese (temperatura, agitação, quantidade de reagentes, etc.) e a possibilidade de se verificar a quebra da ligação entre os dois grupos carbonilos após a formação do composto final provocada pela presença de bases no meio reaccional ou pelo alteração do próprio pH do sistema.



Possível ligação da molécula de cloreto de oxalilo a outras posições indesejadas no anel aromático dando origem a vários isómeros do mesmo composto (situação confirmada pela elevada quantidade de manchas na ccf da mistura reaccional).



### II.3.3. Síntese da 2,3-bis(3,4-bis(deciloxifenil)-5,8-dibromo)quinoxalina (3.3)



Num balão de 100 mL de duas tubuladuras foram colocados os dois reagentes 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina (0,0002 mol) e o 1,2-Bis(3,4-bisdeciloxibenzeno)oxalilo (0,0002 mol). Foram adicionados 20 mL de etanol ao balão com a mistura de reagentes e foi iniciada a agitação. Após a dissolução completa dos dois reagentes foi adicionado o catalisador ácido p-toluenosulfónico. A reacção foi deixada em agitação durante 48h em refluxo.

Após concluída a reacção, procedeu-se ao arrefecimento da mistura reaccional com gelo e posteriormente realizou-se a filtração do precipitado bege/branco tendo sido este lavado com etanol gelado. Verificou-se que o precipitado continha o produto esperado e o reagente 1,2-bis(3,4-bisdeciloxibenzeno)oxalilo.

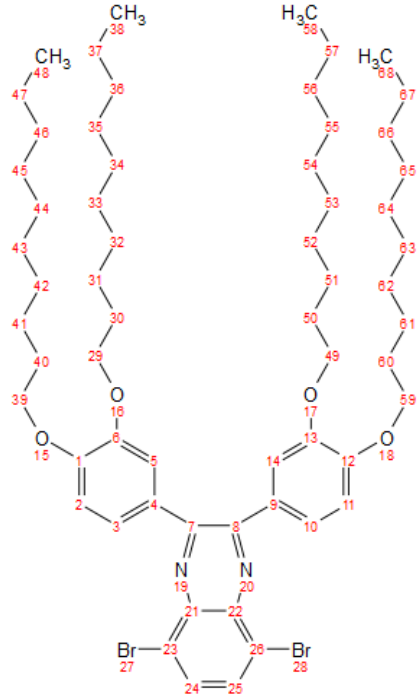
Para a purificação do produto final, foi realizada uma coluna cromatográfica com 200 g de sílica, onde foi inicialmente utilizado como eluente a mistura de hexano e éter (98%).

A percentagem de hexano no eluente ao longo da coluna foi alterada para 95%, o que favoreceu a separação do produto e do reagente. Foi então obtida a fracção pura do produto sob a forma de um precipitado branco/bege. O composto final foi caracterizado por  $^1\text{H-RMN}$  (0.037g;  $\eta = 17,4\%$ ).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.87 (2H, s,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_{10}$ ), 7.30 (2H, s,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{14}$ ), 6.86 (2H, d,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_{11}$ ,  $J_{\text{H}_{11}-\text{H}_{10},\text{H}_{14}} = 8.80$  Hz), 4.05 (4H, m,  $\text{H}_{49}$ ,  $\text{H}_{29}$ ), 3.88 (4H, t,  $\text{H}_{59}$ ,  $\text{H}_{39}$ ), 1.85 (4H, m,  $\text{H}_{60}$ ,  $\text{H}_{40}$ ), 1.76 (4H, m,  $\text{H}_{50}$ ,  $\text{H}_{30}$ ), 1.46 (8H, m,  $\text{H}_{61}$ ,  $\text{H}_{51}$ ,  $\text{H}_{41}$ ,  $\text{H}_{31}$ ), 1.34 (48H, d,  $\text{H}_{62}$ - $\text{H}_{67}$ ,  $\text{H}_{52}$ - $\text{H}_{57}$ ,  $\text{H}_{42}$ - $\text{H}_{47}$ ,  $\text{H}_{32}$ - $\text{H}_{37}$ ), 0.90 (12H, dd,  $\text{H}_{68}$ ,  $\text{H}_{58}$ ,  $\text{H}_{48}$ ,  $\text{H}_{38}$ ,  $J_{\text{H}_{68},\text{H}_{38}-\text{H}_{58},\text{H}_{48}} = 11.60$  Hz).

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES

**Tabela 7** – Caracterização por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN do composto 3,6-dibromobenzeno-1,2-Bis(1,2-bis(3,4-bisdeciloxibenzeno))diamina (numeração obtida do ChemDraw).

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><math>^1\text{H}</math> – RMN (<math>\text{CDCl}_3</math>, 400,13 MHz) <math>\delta/\text{ppm}</math></b></p>	<p>7.87 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>10</sub>)  7.30 (2H, d, H<sub>5</sub>, H<sub>14</sub>)  6.86 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>11</sub>, J<sub>H11-H10,H14</sub> = 8.80 Hz)  4.05 (4H, m, H<sub>49</sub>, H<sub>29</sub>)  3.88 (4H, t, H<sub>59</sub>, H<sub>39</sub>)  1.85 (4H, m, H<sub>60</sub>, H<sub>40</sub>)  1.76 (4H, m, H<sub>50</sub>, H<sub>30</sub>)  1.46 (8H, m, H<sub>61</sub>, H<sub>51</sub>, H<sub>41</sub>, H<sub>31</sub>)  1.34 (48H, d, H<sub>62</sub>-H<sub>67</sub>, H<sub>52</sub>-H<sub>57</sub>, H<sub>42</sub>-H<sub>47</sub>, H<sub>32</sub>-H<sub>37</sub>)  0.90 (12H, dd, H<sub>68</sub>, H<sub>58</sub>, H<sub>48</sub>, H<sub>38</sub>)</p>

Os resultados de espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN da **Tabela 7**, mostram que o composto obtido na etapa de purificação por cromatografia, foi o reagente 1,2-Bis(3,4-bisdeciloxibenzeno)oxalilo.

Os prótons do anel aromático encontram-se a 7.87 ppm, 6.86 ppm e a 7.30 ppm, provavelmente tapados pelo sinal do solvente deuterado utilizado.

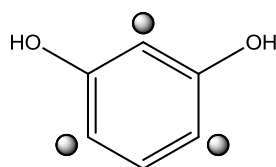
Os restantes sinais apresentam os mesmos valores de desvio químico, diferenciando apenas o sinal dos 16 primeiros prótons das cadeias alifáticas, que anteriormente surgiam os 8 no mesmo sinal e nesta análise surgiram 4 a 4 prótons.

## II.4. Síntese do *Poli{2,3-bis(2,4-bis(hexiloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxi-5-il)quinoxalina}* (4)

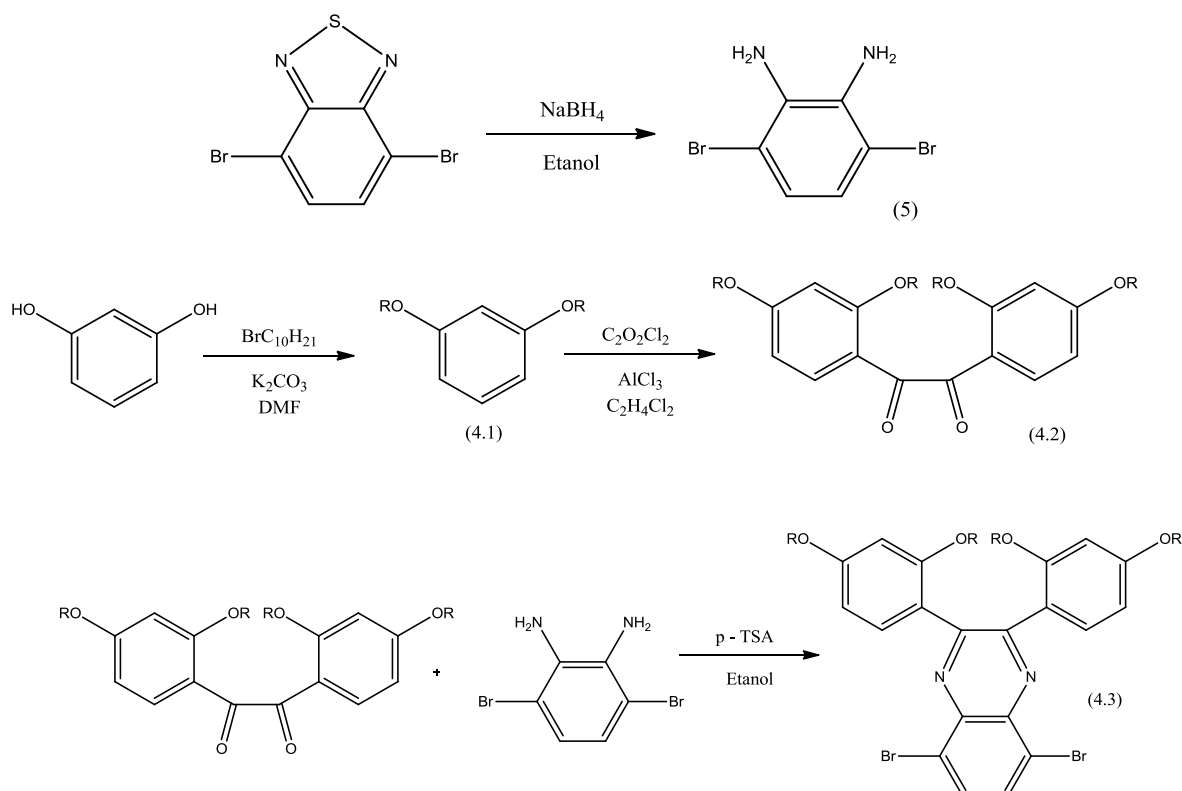
O presente ponto II.4., descreve várias etapas de síntese para a construção do polímero *Poli{2,3-bis(2,4-bis(hexiloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxi-5-il)quinoxalina}* de cor verde, igual ao polímero (3).

À semelhança do ponto II.3., pretende-se obter o mesmo polímero de coloração verde, mas com uma ligeira diferença estrutural. Foram seguidos os mesmos passos sintéticos, diferindo apenas em um dos reagentes utilizados. Nas presentes sínteses o composto de partida utilizado foi o resorcinol. Contrariamente ao catecol utilizado nas sínteses do ponto II.3., foi utilizado este novo material de partida pois seria esperado que este composto levasse à formação de menor número de produtos secundários, permitindo em princípio obter melhores rendimentos.

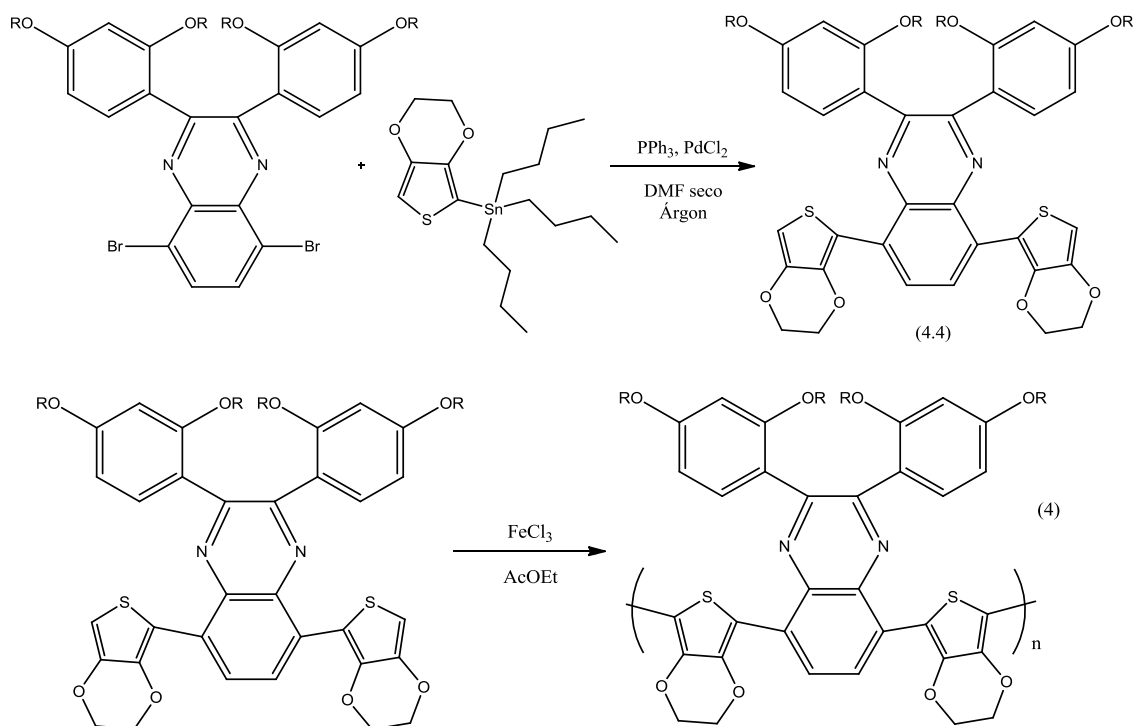
Segundo a estrutura da molécula, os dois grupos hidroxilo orientam a substituição electrofílica para as posições orto e para, de modo aditivo. Visto que entre os dois grupos existe um certo impedimento estereoquímico, será em princípio favorável a obtenção de um único isómero.



Após a substituição dos prótons dos grupos hidroxilo com as cadeias alifáticas, a orientação não é alterada e a reacção destas unidades com o cloreto de oxalilo privilegia as posições 4 e 6 do anel aromático, evitando assim a formação de isómeros.

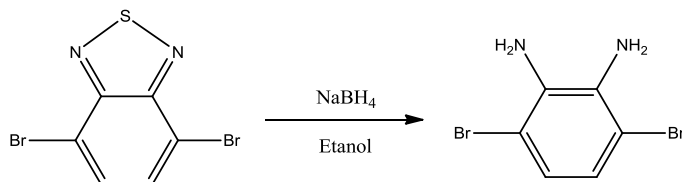


# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES



**Esquema 4** - Via sintética do polímero *Poli{2,3-bis(2,4-bis(hexiloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxi-5-il)quinoxalina}*

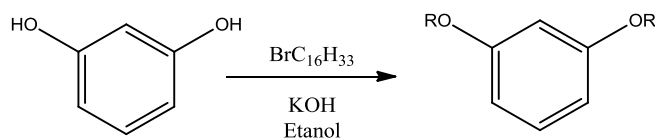
## II.4.1. Síntese da 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina(5)



Síntese anteriormente descrita no ponto II.3.1.

## II.4.2. Síntese do 1,3-bis-hexadeciloxibenzeno(4.1)

### A) Primeiro protocolo



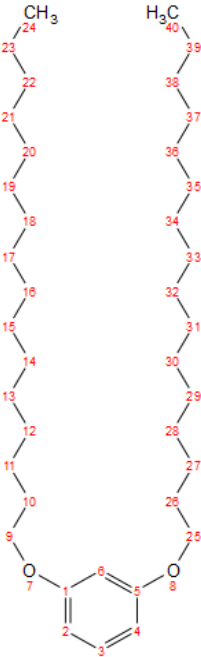
Foram inicialmente preparadas duas soluções com os reagentes, a primeira com o resorcinol (0,0272 mol) em 15 mL de etanol e a segunda com o reagente hidróxido de potássio (0,0599 mol) dissolvido em 30 mL de etanol. As duas soluções foram vertidas para um balão de

100 mL. A solução foi agitada durante 1h á temperatura ambiente. Foi finalmente adicionado gota-a-gota o composto 1-bromohexadecano (0,0714 mol). A solução foi aquecida até aos 65°C durante 48h. A solução foi parada e deixada arrefecer até a temperatura ambiente. Com auxílio de uma espátula, raspou-se as paredes do balão que continham o precipitado castanho formado da reacção. Filtrou-se o precipitado da reacção sob vácuo e, por ccf, verificou-se que o produto da reacção estava na fase líquida da reacção. Foi então realizada uma extracção líquido-líquido com uma solução aquosa saturada com cloreto de sódio e diclorometano. A fase orgânica contendo o produto de interesse foi seca com sulfato de magnésio anidro. O agente secante foi filtrado e o excesso de solvente evaporado no rotavapor.

A solução com o produto e outras impurezas foi congelada com azoto líquido e foi directamente recristalizada com 10 ml de etanol. O balão foi colocado no frigorífico, pois não se verificou a precipitação do produto à temperatura ambiente. Ao fim de 1h sob refrigeração, o produto precipitou sob a forma de pó branco e este foi filtrado a vácuo e lavado com etanol gelado. O espectro de <sup>1</sup>H-RMN, indicou que o composto não se encontrava totalmente puro, mas poderia ser utilizado em sínteses (m = 1,085g; η = 7,15%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 MHz) δ (ppm): 7.17 (1H, t, H<sub>6</sub>, J<sub>H6-H4,H3,H2</sub> = 8.26 Hz), 6.49 (3H, m, H<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>), 3.94 (4H, q, H<sub>9</sub>, H<sub>25</sub>), 1.78 (4H, m, H<sub>10</sub>, H<sub>26</sub>), 1.46 (4H, m, H<sub>11</sub>, H<sub>27</sub>), 1.30 (48H, d, H<sub>12</sub>-H<sub>23</sub>, H<sub>28</sub>-H<sub>39</sub>), 0.90 (6H, t, H<sub>40</sub>, H<sub>24</sub>, J<sub>H40-H39</sub> = 8.60 Hz).

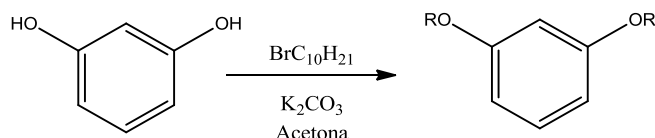
**Tabela 8** – Caracterização por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN do composto *1,3-bis*hexadeciloxibenzeno (numeração obtida através do *ChemDraw*)

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><sup>1</sup>H – RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400,13 MHz) δ/ppm</b></p>	<p>7.17 (1H, t, H<sub>6</sub>, J<sub>H6-H4,H3,H2</sub> = 8.26 Hz)          6.49 (3H, m, H<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>)          3.94 (4H, q, H<sub>9</sub>, H<sub>25</sub>)          1.78 (4H, m, H<sub>10</sub>, H<sub>26</sub>)          1.46 (4H, m, H<sub>11</sub>, H<sub>27</sub>)          1.30 (48H, d, H<sub>12</sub>-H<sub>23</sub>, H<sub>28</sub>-H<sub>39</sub>)          0.90 (6H, t, H<sub>40</sub>, H<sub>24</sub>, J<sub>H40-H39</sub> = 8.60 Hz)</p>

A 7.17 ppm surge o sinal do protão  $H_6$  e a 6.49 ppm os restantes três  $H_4$ ,  $H_3$  e  $H_2$  do anel aromático. Os primeiros quatro protões das cadeias de dezasseis carbonos surgem a 3.94 ppm, os seguintes a 1.78 ppm e os terceiros a 1.46 ppm.

Os seguintes quarenta e oito protões surgem com um sinal de duplete a 1.30 ppm e os últimos seis a 0.90 ppm. De acordo com o espectro de  $^1H$ -RMN, confirma-se que a estrutura analisada corresponde ao produto esperado sintetizado.

## B) Segundo protocolo



Num balão de 100 mL de duas tubuladuras foram colocados os reagentes resorcinol (0.05 mol), 1-bromodecano (0.15 mol) e o catalisador  $K_2CO_3$  (0.25 mol).

Foram ainda adicionados 80 mL de acetona ao sistema, e este foi colocado em agitação e a refluxo a  $65^\circ C$ . A reacção foi deixada nas seguintes condições durante 24 horas.

De acordo com a ccf verificou-se que a mistura reaccional continha ainda o reagente 1-bromodecano, o composto mono e di substituído e ainda algumas outras impurezas ( $R_f = 0$ ).

Para acelerar a reacção foi evaporada toda a acetona do balão com a mistura reaccional, sendo a mesma substituída por AcN. Foi aumentada a temperatura para  $85^\circ C$  e deixada a reacção nas mesmas condições durante mais 24 horas.

Após terminada a reacção esta foi retirada da agitação e deixada arrefecer. O sólido castanho e branco depositado no fundo do balão, correspondente ao carbonato de potássio, foi filtrado duas vezes a vácuo numa placa porosa de poro 4.

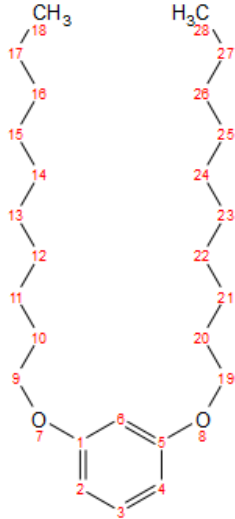
O líquido recolhido da filtração foi então concentrado no rotavapor, adquirindo cor amarela alaranjada. Verificou-se por ccf que a fase recolhida das filtrações não se encontrava pura, foi então realizada uma coluna cromatográfica com 40 g de sílica, utilizado como eluente a mistura de hexano e acetato de etilo (8:2). Segundo o que se pôde verificar, as fracções obtidas desta coluna continuavam contaminadas. Concentraram-se e juntaram-se todas as fracções eluídas da coluna com o produto de interesse de modo a aplicar um novo método de purificação.

Foi congelada a mistura com azoto líquido. Mesmo após aquecimento, a mistura não voltou a adquirir aspecto líquido. O sólido branco obtido foi filtrado a vácuo e lavado com pentano gelado (um solvente menos polar que o hexano).

Após este procedimento foi possível obter o composto final com grau de pureza muito elevado, com baixo grau de contaminação do reagente 1-bromodecano ( $\eta = 4.05\%$ ).

$^1H$ -RMN ( $CDCl_3$ , 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.14 (1H, t,  $H_6$ ,  $J_{H_6-H_4,H_3,H_2} = 8.60$  Hz), 6.47 (3H, m,  $H_4$ ,  $H_3$ ,  $H_2$ ), 3.93 (4H, t,  $H_9$ ,  $H_{19}$ ,  $J_{H_{19}-H_{20},H_6} = 6.60$  Hz), 1.76 (4H, m,  $H_{10}$ ,  $H_{20}$ ), 1.44 (4H, dt,  $H_{11}$ ,  $H_{21}$ ), 1.28 (24H, m,  $H_{12}-H_{17}$ ,  $H_{22}-H_{27}$ ), 0.88 (6H, t,  $H_{18}$ ,  $H_{28}$ ,  $J_{H_{28}-H_{27}} = 6.80$  Hz).

**Tabela 9** – Caracterização por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *1,3-bisdeciloxibenzeno*(numeração obtida no *ChemDraw*).

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><math>^1\text{H}</math> – RMN (<math>\text{CDCl}_3</math>, 400,13 MHz) <math>\delta/\text{ppm}</math></b></p>	<p>7.14 (1H, t, <math>\text{H}_6</math>, <math>J_{\text{H}_6\text{-H}_4,\text{H}_3,\text{H}_2} = 8.60</math> Hz)          6.47 (3H, m, <math>\text{H}_4</math>, <math>\text{H}_3</math>, <math>\text{H}_2</math>)          3.93 (4H, t, <math>\text{H}_9</math>, <math>\text{H}_{19}</math>, <math>J_{\text{H}_{19}\text{-H}_{20},\text{H}_6} = 6.60</math> Hz)          1.76 (4H, m, <math>\text{H}_{10}</math>, <math>\text{H}_{20}</math>)          1.44 (4H, dt, <math>\text{H}_{11}</math>, <math>\text{H}_{21}</math>)          1.28 (24H, m, <math>\text{H}_{12}\text{-H}_{17}</math>, <math>\text{H}_{22}\text{-H}_{27}</math>)          0.88 (6H, t, <math>\text{H}_{18}</math>, <math>\text{H}_{28}</math>, <math>J_{\text{H}_{28}\text{-H}_{27}} = 6.80</math> Hz)</p>

Verificou-se uma grande semelhança no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do presente composto com o sintetizado no ponto II.4.2.1., verificando pouca diferença nos valores de desvios químicos.

O sinal do próton  $\text{H}_6$  surge como um tripleto a 7.14, e a 6.47 ppm como multipletos surgem os restantes três prótons do anel aromático. Os primeiros quatro prótons das cadeias de dez carbonos surgem a 3.93 ppm, os seguintes a 1.76 ppm e os terceiros a 1.44 ppm.

Os seguintes vinte e quatro prótons surgem com um sinal de multipletos a 1.28 ppm e os últimos seis a 0.88 ppm.

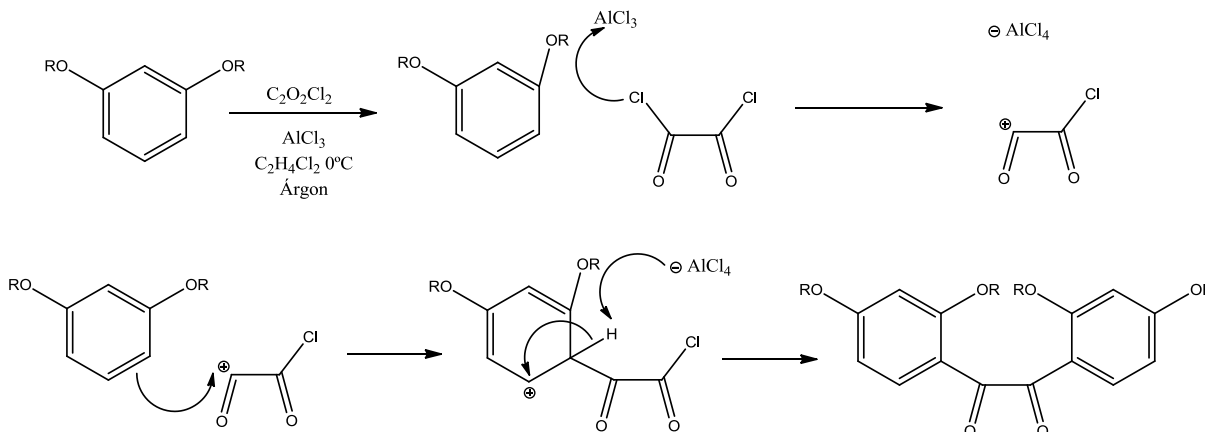
Com a presente análise concluiu-se ter obtido o produto esperado.

O baixo rendimento obtido no primeiro protocolo experimental para obter o composto (4.1) provavelmente está relacionado com o catalisador utilizado – sal hidróxido de potássio. Como se pretende realizar uma substituição dos grupos hidroxilos do resorcinol pelas longas cadeias do reagente 1-bromohexadecano, essa reacção pode não ocorrer pela presença de água ou outros grupos hidroxilos no sistema:

- Fluxo insuficiente de árgon no sistema;
- Temperatura e agitação insuficiente durante o decorrer da reacção;
- Alguma fuga ou abertura nos balões durante a reacção;
- Utilização de um solvente impróprio neste tipo de reacções como o etanol;
- Reacção com o próprio catalisador da reacção (KOH), não sendo este o melhor.

### II.4.3. Síntese do 1,2-Bis(2,4-bis-hexadeciloxibenzeno)oxalilo (4.2)

#### A) Primeiro protocolo



Foi colocado um balão de 2 tubuladuras e de 50 mL na estufa a secar a  $100^\circ C$ . O composto 1,2-bisdhexadeciloxibenzeno (0,0027 mol) foi dissolvido em 15 mL de 1,2-dicloroetano, sob atmosfera de árgon.

O cloreto de oxalilo (0,0013 mol) foi adicionado à reacção com uma seringa de 1 mL a  $0^\circ C$ . A reacção foi deixada em agitação durante 30 minutos. Foi adicionado o catalisador cloreto de alumínio (0,0027 mol) à mistura reaccional. Após algum tempo de agitação, a solução foi deixada a aquecer até a temperatura ambiente e deixada a reagir durante 48h.

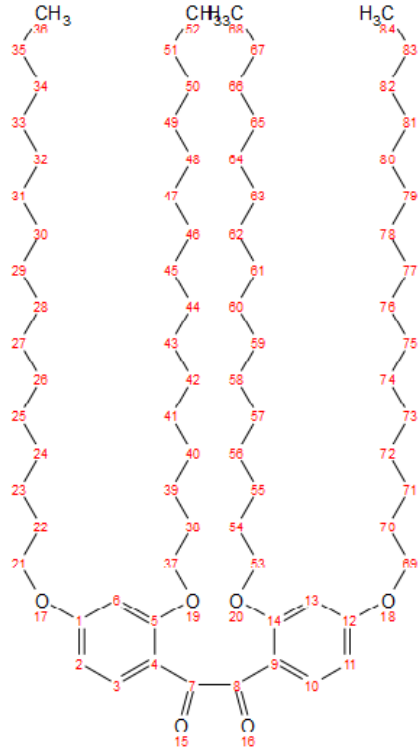
Verificou-se por ccf que ao fim das 48h a reacção estava concluída. Verteu-se a mistura para um copo com uma solução de HCl 1M e a solução foi agitada até se verificar uma separação de fases. Foi realizada uma extracção líquido-líquido dessa solução numa ampola com diclorometano e brine.

A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro. O agente secante foi filtrado e a solução evaporada quase até à secura, obtendo um óleo castanho-escuro. Foi realizada uma coluna cromatográfica com 150 g de sílica, utilizando como eluente uma mistura de hexano e acetato de etilo (9:1).

Foi recolhida e evaporada a fracção com o produto indicado, com aspecto de óleo amarelo ( $m = 1.123g$ ). Verificou-se por espectroscopia de  $^1H$ -RMN que o composto final obtido, ainda continha restos de um dos reagentes, mas que estava apto para ser utilizado na seguinte etapa de síntese ( $\eta = 35,55\%$ ).

$^1H$ -RMN ( $CDCl_3$ , 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.91 (2H, d,  $H_{10}$ ,  $H_3$ ,  $J_{H_{10}-H_{11},H_{13}} = 8.80$  Hz), 6.58 (2H, dd,  $H_{13}$ ,  $H_6$ ,  $J_{H_{13}-H_{10},H_{11}} = 8.84$  Hz), 6.42 (2H, d,  $H_{11}$ ,  $H_2$ ,  $J_{H_{11}-H_{10},H_{13}} = 2.40$  Hz), 4.02 (8H, dt,  $H_{69}$ ,  $H_{21}$ ,  $H_{53}$ ,  $H_{37}$ ), 1.79 (8H, dt,  $H_{70}$ ,  $H_{22}$ ,  $H_{54}$ ,  $H_{38}$ ), 1.41 (8H, dd,  $H_{71}$ ,  $H_{23}$ ,  $H_{55}$ ,  $H_{39}$ ), 1.30 (48H, m,  $H_{72}$ - $H_{83}$ ,  $H_{24}$ - $H_{35}$ ,  $H_{56}$ - $H_{67}$ ,  $H_{40}$ - $H_{51}$ ), 0.89 (12H, m,  $H_{84}$ ,  $H_{36}$ ,  $H_{68}$ ,  $H_{52}$ ).

**Tabela 10** – Caracterização por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *1,2-Bis(2,4-bis-hexadeciloxibenzeno) oxalilo* (numeração obtida no *ChemDraw*).

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><math>^1\text{H}</math> – RMN</b> <b>(<math>\text{CDCl}_3</math>, 400,13 MHz)</b> <b><math>\delta/\text{ppm}</math></b></p>	<p>7.91 (2H, d, <math>\text{H}_{10}</math>, <math>\text{H}_3</math>, <math>J_{\text{H}_{10}-\text{H}_{11},\text{H}_{13}} = 8.80</math> Hz)          6.58 (2H, dd, <math>\text{H}_{13}</math>, <math>\text{H}_6</math>, <math>J_{\text{H}_{13}-\text{H}_{10},\text{H}_{11}} = 8.84</math> Hz)          6.42 (2H, d, <math>\text{H}_{11}</math>, <math>\text{H}_2</math>, <math>J_{\text{H}_{11}-\text{H}_{10},\text{H}_{13}} = 2.40</math> Hz)          4.02 (8H, dt, <math>\text{H}_{69}</math>, <math>\text{H}_{21}</math>, <math>\text{H}_{53}</math>, <math>\text{H}_{37}</math>)          1.79 (8H, dt, <math>\text{H}_{70}</math>, <math>\text{H}_{22}</math>, <math>\text{H}_{54}</math>, <math>\text{H}_{38}</math>)          1.41 (8H, dd, <math>\text{H}_{71}</math>, <math>\text{H}_{23}</math>, <math>\text{H}_{55}</math>, <math>\text{H}_{39}</math>)          1.30 (48H, m, <math>\text{H}_{72}-\text{H}_{83}</math>, <math>\text{H}_{24}-\text{H}_{35}</math>, <math>\text{H}_{56}-\text{H}_{67}</math>, <math>\text{H}_{40}-\text{H}_{51}</math>)          0.89 (12H, m, <math>\text{H}_{84}</math>, <math>\text{H}_{36}</math>, <math>\text{H}_{68}</math>, <math>\text{H}_{52}</math>)</p>

A análise do espectro de RMN do composto indicou a presença do mesmo e ainda uma grande contaminação com material de partida proveniente das cadeias de dezasseis carbonos ou de outras impurezas provenientes dos reagentes e solventes utilizados. Possivelmente pode ter ocorrido a degradação do material de partida (1,2-bisdhexadeciloxibenzeno) com as condições reaccionais iniciais ou pode ter ocorrido a formação de outros compostos (da reacção de Friedel-Crafts) entre reagentes e solvente.

Verificou-se que as contaminações não correspondiam directamente ao material de partida 1,2-bisdhexadeciloxibenzeno, pois os únicos sinais a campo baixo correspondiam aos 6 prótons dos dois anéis aromáticos. Verificaram-se então os seguintes sinais a 7.91, 6.58 e 6.42 ppm, correspondentes aos prótons  $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_{11}$  e  $\text{H}_2$  respectivamente.

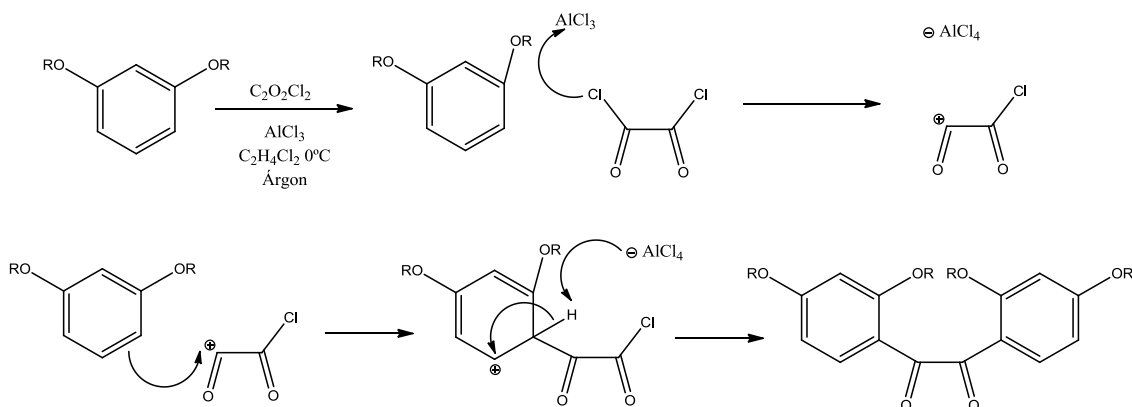
A 4.35 ppm surge o sinal de uma contaminação correspondente a 4 prótons.

Os sinais dos primeiros 24 prótons das cadeias alifáticas surgem divididos em três desvios químicos, correspondendo cada um deles a 8 prótons: 4.02, 1.79 e 1.41 ppm.

Os 48 prótons intermédios das cadeias alifáticas surgem a desvio químico de 1.30 ppm, sendo que no mesmo sinal é ainda evidente a grande contaminação do produto com várias impurezas, correspondendo no total a 130 prótons. Também se verifica uma grande

contaminação nos últimos 12 prótons das extremidades, onde o sinal a 0.89 ppm corresponde verdadeiramente a 60 prótons.

### B) Segundo protocolo



Foi colocado um balão de 50 mL e de 2 tubuladuras na estufa a secar a  $100^\circ C$ . Foi introduzido no balão o reagente 1,2-bisdeciloxibenzeno (0,002 mol) juntamente com 15 mL de 1,2-dicloroetano, sob atmosfera de argon.

Adicionou-se à reacção com auxílio de uma seringa de 1 mL, o reagente cloreto de oxalilo (0,001 mol) a  $0^\circ C$ . A reacção foi deixada em agitação durante 30 minutos. Foi adicionado o catalisador cloreto de alumínio (0,002 mol) à mistura reaccional. Após algum tempo de agitação, a solução foi deixada a aquecer até a temperatura ambiente e deixada reagir durante 48h.

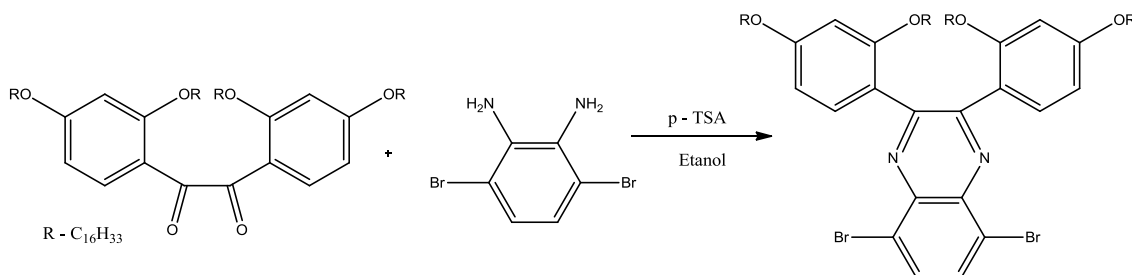
Após verificar que a reacção estava concluída, verteu-se a mistura reaccional para um copo com uma solução de HCl 1M e a solução foi agitada. Foi realizada uma extracção líquido-líquido dessa mistura numa ampola com diclorometano e *brine*. A fase orgânica foi secada com sulfato de magnésio anidro, o agente secante foi filtrado e a solução evaporada quase até á secura. Foi obtida uma pasta muito escura, com coloração castanha quase preta.

Foi realizada uma coluna cromatográfica com 150 g de sílica, utilizando como eluente uma mistura de hexano e acetato de etilo (9:1). Da coluna foram recolhidas 3 fracções, todas elas muito impuras. A fracção com o composto de interesse apresentava na cff a presença de mais 3 manchas correspondentes a impurezas, sendo quantificada ( $m = 0,131g$ ;  $\eta = 7.77\%$ ).

As fracções foram todas eliminadas porque, além de apresentarem um elevado grau de impurezas, ainda apresentavam um rendimento reaccional demasiado baixo, não sendo possível a sua utilização para posteriores sínteses. Não foi realizada qualquer análise de  $^1H$ -RMN.

Os maus resultados obtidos nestes dois protocolos de síntese, devem-se provavelmente pelas mesmas razões que as apresentadas nas etapas sintéticas descritas no ponto II.3., para a obtenção do composto (3.2).

#### II.4.4. Síntese da 2,3-bis(2,4-bis(deciloxifenil)-5,8-dibromoquinoxalina (4.3)



Num balão de 50 mL de duas tubuladuras foram colocados os dois reagentes 3,6-dibromo-1,2-fenildiamina (0,0002 mol) e o 1,2-Bis(2,4-bis hexadeciloxibenzeno)oxalilo (0,0002 mol). Foram adicionados 20 mL de etanol ao balão com a mistura de reagentes e foi iniciada a agitação. Após a dissolução dos reagentes foi adicionado o catalisador ácido p-toluenosulfônico mono hidratado á mistura reaccional. Esta foi deixada em agitação durante 48h em refluxo.

Ao fim do segundo dia de reacção, verificou-se que a mesma não estava concluída e que poderia evoluir mais. Foram então adicionadas mais 0,2 g do composto 1,2-Bis(2,4-bis hexadeciloxibenzeno)oxalilo e 0,012 g de catalisador. A temperatura da reacção foi aumentada até aos 95 °C.

Após concluída a reacção, procedeu-se ao arrefecimento da mistura reaccional com gelo e posteriormente realizou-se uma filtração do precipitado amarelo que se formou, lavando-o com etanol gelado.

Para purificar o produto final, foi realizada uma coluna cromatográfica com 200 g de sílica, utilizando como eluente uma mistura de hexano e éter (95%). Segundo a cff das fracções obtidas da coluna cromatográfica, foi obtida uma terceira fracção do produto (aparentemente puro), com aspecto de precipitado branco/bege ( $m = 0,074\text{g}$ ;  $\eta = 26,43\%$ ).

De acordo com a análise do espectro de próton verificou-se que a fracção correspondia a um composto com estrutura muito diferente da esperada. Independentemente do composto esperado se encontrar presente na mistura, este iria existir numa pequena quantidade, não sendo possível a sua utilização numa etapa posterior de síntese.

#### II.5. Síntese do Poli{2,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotiofeno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina} (3)

De acordo com os resultados obtidos na anterior via sintética (descrita no ponto II.3), foi possível concluir que os compostos intermediários sintetizados apresentavam baixo grau de purificação e rendimentos muito inferiores aos esperados.

Como tal, foi proposto um novo esquema de sínteses com objectivo de obter o mesmo composto final. Esta nova estratégia visa obter em todas as etapas intermediárias, compostos mais simples de sintetizar e purificar, permitindo assim obter uma maior quantidade de polímero (3).

A primeira etapa de síntese para a concepção do polímero (3), consistiu em promover uma reacção simples de esterificação do ácido 3,4-dihidroxibenzóico com metanol.

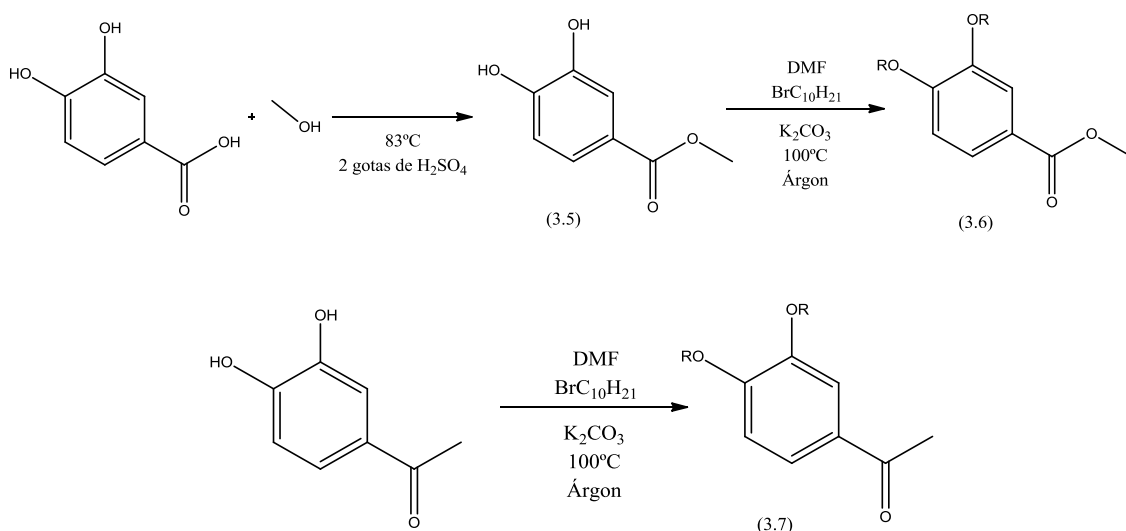
Esta reacção de esterificação para a obtenção do éster metil 3,4-dihidroxi benzoato é promovida pela acção catalítica do ácido sulfúrico em quantidades residuais. Este ácido catalisa tanto a reacção directa de esterificação, como a reacção inversa de hidrólise do éster. A reacção a temperatura ambiente é significativamente mais lenta, no entanto a mistura reaccional pode ser aquecida ou colocada em refluxo de forma a acelerar o processo.

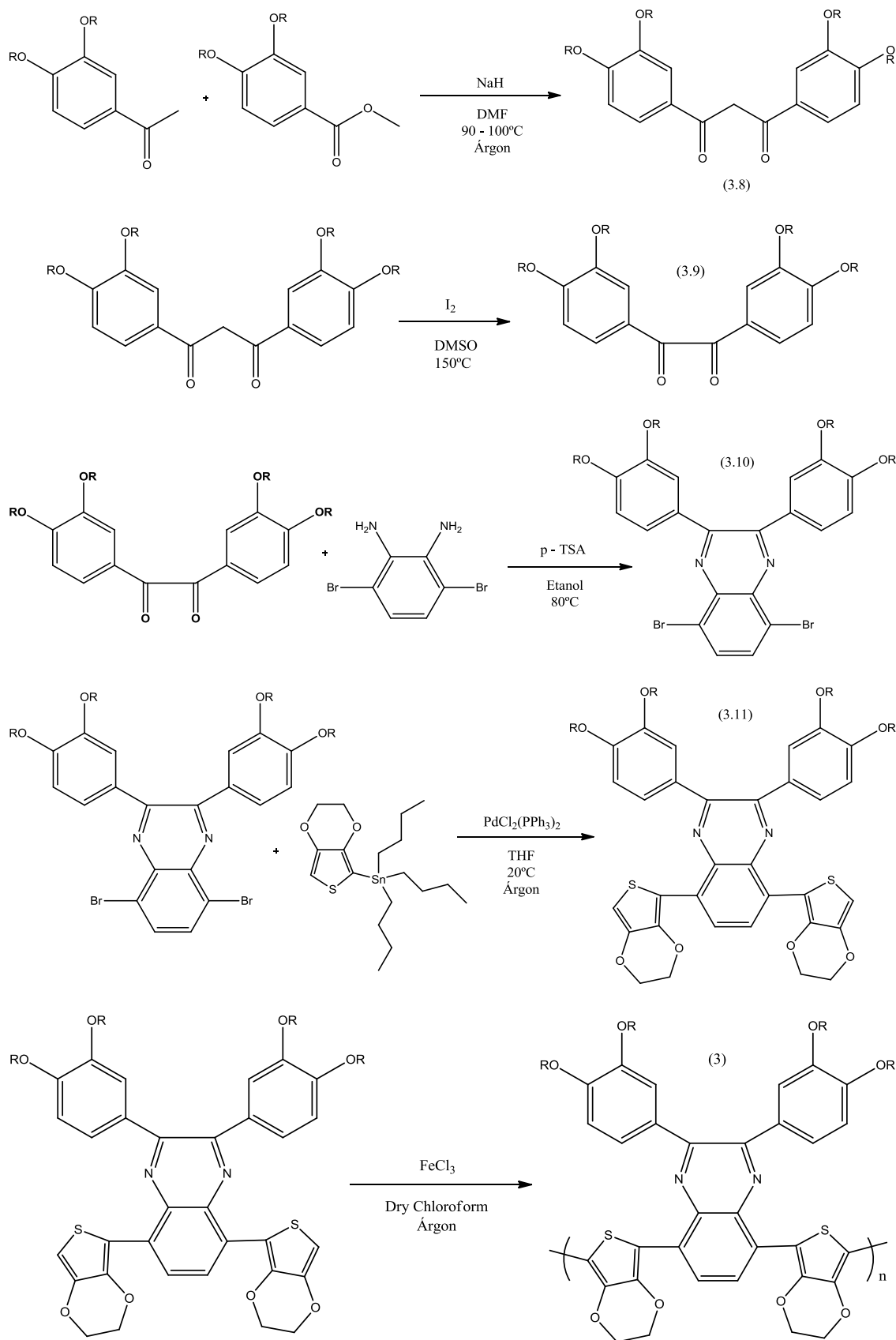
Posteriormente procedeu-se à reacção de O-alkilação dos grupos hidroxilo dos compostos 1-metil(3,4-dihidroxi)benzoato e da 3,4-dihydroxyacetofenona. Os hidrogénios dos grupos hidroxilo nos anéis aromáticos são substituídos por cadeias longas de dez carbonos provenientes do reagente 1-bromodecano, na presença de um catalisador inorgânico como o carbonato de potássio. Esta etapa de síntese permite então obter a 3,4-bisdeciloxiacetofenona e o 1-metil(3,4-bisdeciloxi)benzoato, essenciais para o posterior passo de condensação. <sup>[42]</sup>

Para a síntese da 1,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona, foram seguidos dois protocolos distintos. A síntese deste composto implica a realização de uma condensação aldólica de Claisen entre a cetona e o éster anteriormente alkilados. Neste tipo de reacção, é normalmente utilizado um catalisador ácido ou básico.

As sínteses decorreram como esperado até à etapa da condensação aldólica da 1,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona. Os três primeiros compostos foram obtidos com graus de purificação e rendimentos reaccionais relativamente bons, comparativamente aos resultados obtidos na anterior via sintética.

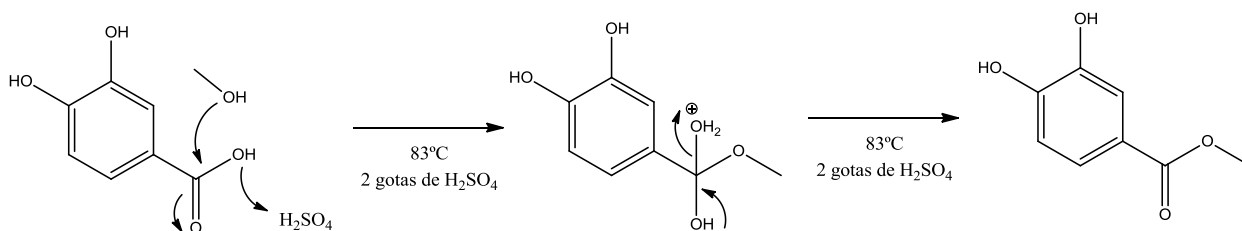
Quando se procedeu à quarta etapa de reacções surgiram problemas durante a purificação e identificação do composto pretendido. Nos dois protocolos utilizados para síntese da 1,3-dicetona, em todos os procedimentos foi obtida uma mistura de compostos que, mesmo após a passagem por alguns métodos de purificação, demonstraram resultados inconclusivos.





**Esquema 5** – Esquema da via sintética proposta para a concepção do Poli{2,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina}

### II.5.1. Síntese do 1-metil(3,4-dihidroxi)benzoato (3.5)



Foi colocado num balão de 250 mL e de 2 tubuladuras, o reagente ácido 3,4-dihidroxi-benzóico (0,065 mol) juntamente com 50 mL de metanol. Foi iniciado o aquecimento e agitação no sistema reaccional. Após atingir a temperatura de 83°C, foram adicionadas 2 gotas de ácido sulfúrico. A reacção foi deixada reagir durante 24 horas.

Ao fim do primeiro dia, foram adicionadas mais 2 gotas do catalisador, pois verificou-se por ccf que a reacção não estava concluída. A reacção foi deixada nas mesmas condições reaccionais durante mais 24 horas.

Após concluída a reacção, foi evaporado todo o metanol presente na mistura reaccional. O composto de interesse foi extraído numa ampola de decantação com diferentes solventes. Foi utilizada uma fase orgânica de diclorometano e uma fase aquosa, composta por uma mistura de *brine* (solução de água saturada com NaCl) com 1% de carbonato de sódio. Após concluída a extracção, foram juntadas as fracções orgânicas e evaporadas até obter um volume compreendido entre 10-15 mL.

O óleo incolor obtido, foi passado por uma coluna cromatográfica com 40 g de alumina, utilizando como eluente a mistura de hexano e acetato de etilo (8:2). Após secar o composto no rotavapor e linha de vácuo, este adquiriu um aspecto de sólido branco ( $m = 8,207\text{g}$ ;  $\eta = 75.16\%$ ).

$^1\text{H-RMN}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 8.74 (1H, s, H<sub>7</sub>), 8.42 (1H, s, H<sub>8</sub>), 7.51 (1H, s, H<sub>5</sub>), 7.45 (1H, dd, H<sub>3</sub>,  $J_{\text{H}_3-\text{H}_2, \text{H}_5} = 8$  Hz), 6.91 (1H, d, H<sub>2</sub>,  $J_{\text{H}_2-\text{H}_3, \text{H}_5} = 8$  Hz), 3.81 (3H, s, H<sub>12</sub>).

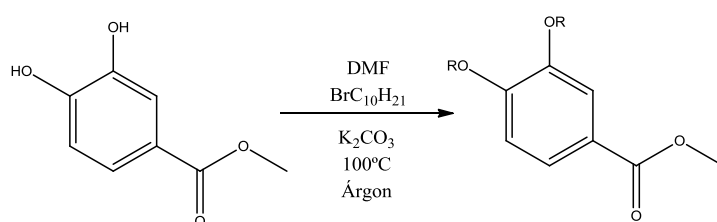
**Tabela 11** – Caracterização por espectroscopia de  $^1\text{H-RMN}$  do composto 1-metil(3,4-dihidroxi)benzoato (numeração obtida no ChemDraw)

Composto	
$^1\text{H-RMN}$ ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 400,13 MHz) $\delta/\text{ppm}$	8.74 (1H, s, H <sub>7</sub> ) 8.42 (1H, s, H <sub>8</sub> ) 7.51 (1H, s, H <sub>5</sub> ) 7.45 (1H, dd, H <sub>3</sub> , $J_{\text{H}_3-\text{H}_2, \text{H}_5} = 8$ Hz) 6.91 (1H, d, H <sub>2</sub> , $J_{\text{H}_2-\text{H}_3, \text{H}_5} = 8$ Hz) 3.81 (3H, s, H <sub>12</sub> )

O espectro do composto 1-metil(3,4-dihidroxi)benzoato foi realizado em acetona deuturada (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. O produto obtido foi identificado por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN (**Tabela 11**). A campo mais baixo, é possível verificar a presença dos dois singletos correspondentes aos prótons dos dois grupos hidroxilos na posição 7 e 8. Tal como no espectro do reagente ácido 3,4-dihidroxibenzoico, estes dois picos apresentam os mesmos desvios químicos.

O próton da posição 5 surge a 7.50 ppm como um singlete e os outros dois prótons 2 e 3 surgem a 6.91 e 7.45 ppm respectivamente. Os três prótons do grupo metilo apresentam a mesma frequência no espectro, sendo então identificados a campo mais alto, nomeadamente a 3.81 ppm.

### II.5.2. Síntese do 1-metil(3,4-bisdeciloxi)benzoato (3.6)



Foram colocados num balão de 2 tubuladuras de 50 mL, os reagentes 1-metil(3,4-dihidroxi)benzoato (0,00595 mol) e o carbonato de potássio (0,018 mol) em agitação e sob atmosfera de árgon.

Após alguns minutos, foram introduzidos os 15 mL de DMF seco no sistema através de uma seringa e, após a dissolução completa dos reagentes, foi ligado o aquecimento até atingir os 50°C. Foi finalmente introduzido o composto 1-Bromodecano (0,013 mol) com auxílio de uma seringa e a temperatura foi aumentada até aos 100°C, durante a noite.

Verificou-se pela ccf que já não haviam vestígios do reagente 1-metil(3,4-dihidroxi)benzoato, tendo sido a reacção dada como concluída. Esta foi retirada das condições iniciais e deixada arrefecer.

Foram feitas três extracções sucessivas com diclorometano e *brine*. O composto de interesse ficou retido na fase orgânica e foi seco com sulfato de magnésio anidro. O excesso de solvente foi evaporado no rotavapor. A mistura foi colocada na linha de vácuo onde se evaporaram os restos de solvente, excepto o DMF. A mistura com o arrefecimento solidificou, adquirindo um aspecto branco pastoso.

Foi realizada uma pequena coluna cromatográfica com cerca de 40 gramas de sílica numa placa porosa. Inicialmente foi utilizado apenas hexano como eluente, aumentando sucessivamente o seu grau de polaridade até se obter uma mistura de hexano e acetato de etilo (8:2). Foram juntas as fracções com o produto de interesse evaporando-se o excesso de solvente no rotavapor e linha de vácuo.

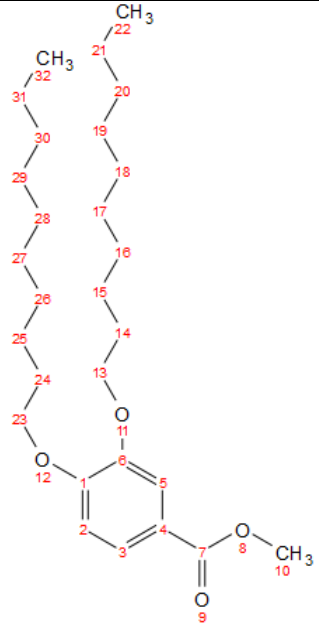
Novamente com o arrefecimento promovido pelo vácuo, o composto voltou a adquirir um aspecto de sólido branco. O composto com aspecto seco foi filtrado sob vácuo e lavado com água gelada. Este manteve o aspecto sólido antes e depois da filtração. Foi novamente extraído com diclorometano e *brine*.

Depois de seco com sulfato de magnésio anidro e de evaporado todo o diclorometano, o composto seco foi quantificado e analisado por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN. Obteve-se o composto puro (m = 2,847g; η = 86.99%).

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 MHz) δ (ppm): 7.65 (1H, dd, H<sub>3</sub>, J<sub>H3-H2,H5</sub> = 8 Hz), 7.56 (1H, s, H<sub>5</sub>), 6.88 (1H, d, H<sub>2</sub>, J<sub>H2-H3,H5</sub> = 8 Hz), 4.05 (4H, dd, H<sub>23</sub>, H<sub>13</sub>, J<sub>H23-H24</sub> = 12 Hz), 3.90 (3H, s, H<sub>10</sub>), 1.85 (4H, d, H<sub>24</sub>, H<sub>14</sub>), 1.47 (4H, m, H<sub>25</sub>, H<sub>15</sub>), 1.29 (24H, s, H<sub>16</sub>-H<sub>21</sub>, H<sub>26</sub>-H<sub>31</sub>), 0.90 (6H, t, H<sub>22</sub>, H<sub>32</sub>, J<sub>H32-H31</sub> = 16 Hz).

**Tabela 12** – Caracterização por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN do composto *1-metil(3,4-bisdeciloxi)benzoato*(numeração obtida no ChemDraw)

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><sup>1</sup>H – RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400,13 MHz) δ/ppm</b></p>	<p>7.65 (1H, dd, H<sub>3</sub>, J<sub>H3-H2,H5</sub> = 8 Hz) 7.56 (1H, s, H<sub>5</sub>) 6.88 (1H, d, H<sub>2</sub>, J<sub>H2-H3,H5</sub> = 8 Hz) 4.05 (4H, dd, H<sub>23</sub>, H<sub>13</sub>, J<sub>H23-H24</sub> = 12 Hz) 3.90 (3H, s, H<sub>10</sub>) 1.85 (4H, d, H<sub>24</sub>, H<sub>14</sub>) 1.47 (4H, m, H<sub>25</sub>, H<sub>15</sub>) 1.29 (24H, s, H<sub>16</sub>-H<sub>21</sub>, H<sub>26</sub>-H<sub>31</sub>) 0.90 (6H, t, H<sub>22</sub>, H<sub>32</sub>, J<sub>H32-H31</sub> = 16 Hz)</p>

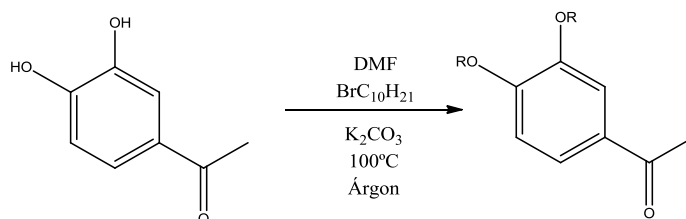
O espectro do composto 1-metil(3,4-bisdeciloxi)benzoato foi realizado em clorofórmio deuterado. O produto obtido foi identificado por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN (**Tabela 12**).

A 7.65 ppm verifica-se o sinal de um duplo duplete, a 7.56 ppm verifica-se o sinal de um singlete e a 6.88 ppm o sinal de um duplete, correspondentes aos prótons do anel aromático H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub> e H<sub>2</sub> respectivamente.

A 4.05 ppm verifica-se a presença dos quatro primeiros prótons da cadeia alquila, mais próximos do anel aromático, apresentando como sinal um duplo duplete.

Os três prótons do grupo metilo do benzoato H<sub>10</sub>, apresentam um sinal de singlete. Os quatro prótons nas posições H<sub>14</sub>, H<sub>24</sub> e H<sub>15</sub>, H<sub>25</sub>, apresentam sinais e desvios químicos diferentes (1.85 e 1.47 ppm). Os restantes 24 prótons surgem como um singlete a 1.26 ppm e os restantes 6 prótons terminais das cadeias alquila, surgem a 0.90 ppm.

### II.5.3. Síntese da 3,4-bisdeciloxiacetofenona (3.7)



Os reagentes 3,4-dihidroxiacetofenona (0,006579 mol) e o carbonato de potássio (0,020 mol) foram colocados num balão de 2 tubuladuras de 50 mL, sob agitação e sob atmosfera de árgon. Posteriormente adicionaram-se os 15 mL de DMF com uma seringa, dissolvendo os materiais de partida. Iniciou-se o aquecimento até 100°C, tendo sido adicionado aos 50°C o reagente 1-Bromodecano (0,01447 mol), também com auxílio de uma seringa. A reacção foi deixada *over-night*.

Foi realizada uma ccf da mistura reaccional e verificou-se que a mesma estava concluída. O balão com a mistura foi retirado das condições reaccionais (agitação, aquecimento e atmosfera de árgon).

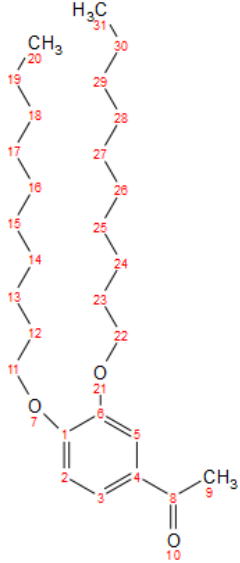
Após o arrefecimento da solução, procedeu-se à extracção com *brine* e diclorometano, de forma a eliminar as impurezas e materiais de partida do meio reaccional. Foi necessário realizar mais do que três extracções até deixar de se observar turbidez na fase aquosa. A solução foi seca com MgSO<sub>4</sub> e evaporado o excesso de diclorometano, permanecendo apenas no fundo do balão os 10-15 mL de DMF usados inicialmente.

Para precipitar o composto na solução de DMF não foi necessário adicionar água gelada. Após um aquecimento a 45-50°C no banho do rotavapor e permanecer durante alguns minutos na linha de vácuo à temperatura ambiente, a solução de cor amarela clara precipitou, formando um sólido branco amarelado. Depois de obter o precipitado na linha de vácuo, este foi colocado no frigorífico de forma a garantir que permaneceria no seu estado sólido e não alterava a sua textura para uma pasta. Ao fim de alguns minutos foram realizadas duas filtrações com água gelada.

O precipitado branco obtido foi seco no rotavapor e na linha de vácuo, tendo sido posteriormente realizada uma análise de <sup>1</sup>H-RMN de forma a confirmar a estrutura e pureza do composto (m = 2,553g; η = 89.36%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 MHz) δ (ppm): 7.53 (1H, d, H<sub>3</sub>, J<sub>H3-H2,H5</sub> = 8 Hz), 7.51 (1H, s, H<sub>5</sub>), 6.86 (1H, d, H<sub>2</sub>, J<sub>H2-H3,H5</sub> = 8 Hz), 4.05 (4H, dd, H<sub>11</sub>, H<sub>22</sub>, J<sub>H22-H23</sub> = 16 Hz), 2.55 (3H, s, H<sub>9</sub>), 1.83 (4H, m, H<sub>12</sub>, H<sub>23</sub>), 1.45 (4H, m, H<sub>13</sub>, H<sub>24</sub>), 1.27 (24H, s, H<sub>14</sub>-H<sub>19</sub>, H<sub>25</sub>-H<sub>30</sub>), 0.88 (6H, t, H<sub>20</sub>, H<sub>31</sub>, J<sub>H31-H30</sub> = 12 Hz).

**Tabela 13** – Caracterização por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN do composto 3,4-bisdeciloxiacetofenona (numeração obtida através do *ChemDraw*)

<p><b>Composto</b></p>	
<p><math>^1\text{H}</math> – RMN (<math>\text{CDCl}_3</math>, 400,13 MHz) <math>\delta/\text{ppm}</math></p>	<p>7.53 (1H, d, H<sub>3</sub>, <math>J_{\text{H}_3-\text{H}_2,\text{H}_5} = 8</math> Hz)                      7.51 (1H, s, H<sub>5</sub>)                      6.86 (1H, d, H<sub>2</sub>, <math>J_{\text{H}_2-\text{H}_3,\text{H}_5} = 8</math> Hz)                      4.05 (4H, dd, H<sub>11</sub>, H<sub>22</sub>, <math>J_{\text{H}_{22}-\text{H}_{23}} = 16</math> Hz)                      2.55 (3H, s, H<sub>9</sub>)                      1.83 (4H, m, H<sub>12</sub>, H<sub>23</sub>)                      1.45 (4H, m, H<sub>13</sub>, H<sub>24</sub>)                      1.27 (24H, s, H<sub>14</sub>-H<sub>19</sub>, H<sub>25</sub>-H<sub>30</sub>)                      0.88 (6H, t, H<sub>20</sub>, H<sub>31</sub>, <math>J_{\text{H}_{31}-\text{H}_{30}} = 12</math> Hz)</p>

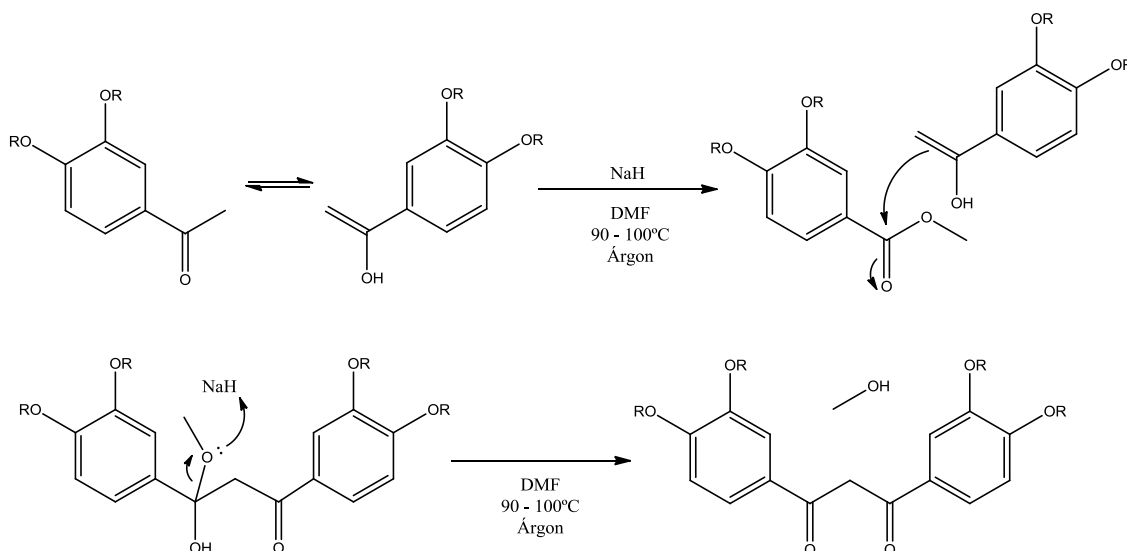
Tal como se pode verificar pela análise espectroscópica de  $^1\text{H}$ -RMN da 3,4-bisdeciloxiacetofenona, verifica-se inicialmente a presença a campo baixo dos sinais respectivos aos prótons do anel aromático, apresentando valores de desvio químico de 7.53, 7.51 e 6.86 ppm.

Em seguida surge um duplo duplete, com sinal a 4.05 ppm, respectivo aos quatro primeiros prótons das cadeias alquiladas. Os três prótons da posição H<sub>9</sub> surgem a 2.55 ppm como um singleto, visto que os três são idênticos. Os oito prótons seguintes das cadeias de dez carbonos surgem divididos em dois multipletos, sendo que um se encontra a 1.83 ppm e o outro a 1.45 ppm.

No penúltimo e último sinal, a 1.27 e 0.88 ppm respectivamente, verifica-se a presença dos prótons do composto, que correspondem às terminações das cadeias alquiladas, juntamente com alguns sinais característicos dos solventes utilizados na purificação final do composto, como o hexano e acetato de etilo.

## II.5.4. Síntese da 1,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (3.8)

### A) Primeiro procedimento:



Foram introduzidos num balão de 50 mL de 2 tubuladuras, os reagentes 3,4-bisdeciloxiacetofenona (0,0035 mol) e o hidreto de sódio (0,0042 mol), sob forte agitação e atmosfera de árgon. Com auxílio de uma seringa foram adicionados os 15 mL de DMF até se verificar a dissolução completa dos materiais de partida.

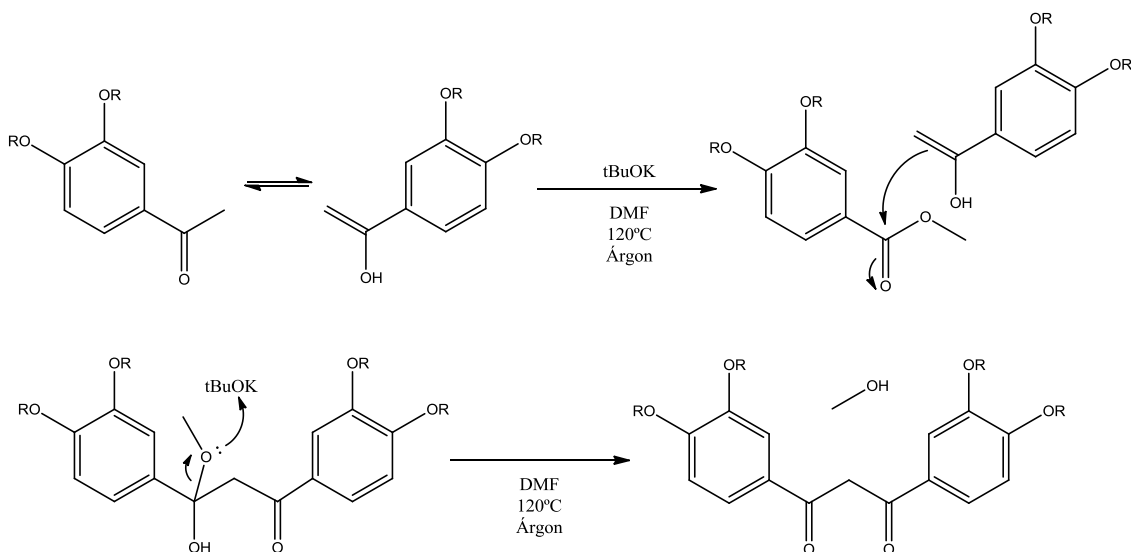
A temperatura do sistema foi aumentada para 85°C e, de 5 em 5 minutos, o sistema foi desarejado com uma seringa espetada na segunda tubuladura do balão. Foi deixada a cetona reagir durante 20 minutos com a base forte NaH, promovendo a formação da forma enólica do reagente. Após os 20 minutos de reacção, foi então adicionado o último reagente 1-metil(3,4-bisdeciloxi)benzoato (0,0035 mol).

De acordo com o esquema sintético, após a formação do ião enolato, era esperado que este realizasse um ataque nucleofílico ao reagente 1-metil(3,4-bisdeciloxi)benzoato, possibilitando assim a formação da di-cetona.

Uma hora depois da adição do terceiro reagente, verificou-se a alteração de cor da mistura de branco para castanho alaranjado. A reacção foi mantida nas condições inicialmente descritas durante 48 horas. Ao fim das 48 horas, verificou-se que a reacção não estava completa. A temperatura foi aumentada para 95°C e deixada a reagir durante mais 24 horas.

Após verificar por ccf que a reacção não podia evoluir mais, decidiu-se retirar a mistura reaccional das condições iniciais. Segundo a análise da ccf, não foi possível identificar se ocorreu formação do produto pretendido ou não. A amostra foi deixada de parte e foi testado um segundo procedimento para a mesma síntese.

**B) Segundo procedimento:**



O reagente 3,4-bisdeciloxiacetofenona (0,00116 mol) foi introduzido juntamente com a base terc-butóxido de potássio (0,00174 mol), dentro de um balão de 2 tubuladuras de 50 mL. O conteúdo do balão foi colocado sob atmosfera de argon e sob agitação de um magneto.

Com auxílio de uma seringa, foram introduzidos os 15 mL de DMF seco no sistema. A mistura foi deixada em agitação durante 20 minutos com o objectivo de promover a desprotonação da 3,4-bisdeciloxiacetofenona e formação da sua forma enol. Ao fim dos 20 minutos, foi introduzido o último reagente 1-metil(3,4-bisdeciloxi)benzoato (0,00174 mol). O aquecimento da placa foi ligado até atingir os 110°C.

A solução inicialmente branca adquiriu uma cor vermelha viva. Ao fim de algumas horas de reacção, a cor voltou a alterar para castanho claro. A mistura foi deixada a reagir durante 48 horas, sendo seguida de 12 em 12 horas por ccf.

Ao fim das 48 horas não se verificou grande evolução na reacção. Foi então aumentada a temperatura em 10°C e a mistura deixada a reagir durante mais 24 horas.

Ao fim das 24 horas, a reacção foi parada e o conteúdo do balão deixado arrefecer até atingir a temperatura ambiente. Por ccf foi possível identificar 4 manchas com diferentes eluições, possivelmente correspondentes a 4 componentes principais da mistura reaccional. Duas das manchas identificadas correspondiam aos dois reagentes utilizados na reacção: a 3,4-bisdeciloxiacetofenona e o 1-metil(3,4-bisdeciloxi)benzoato.

Para identificar os componentes desconhecidos das outras duas manchas eluídas na ccf, foi necessário realizar uma preparativa de sílica com 150 mg de amostra da mistura reaccional, onde o eluente utilizado foi a mistura de hexano e acetato de etilo (8:2). No fim da eluição, a placa da preparativa foi observada debaixo da lâmpada de 366 nm e verificou-se a eluição do mesmo número de manchas com semelhantes índices de retenção, tal como na ccf.

Os locais da preparativa que continham as duas manchas de compostos desconhecidos foram raspados com o auxílio de uma espátula, depositando-se a sílica em pó com os compostos de interesse em recipientes separados. Foram realizadas lavagens das duas fracções de sílica em placas porosas com utilização de solventes orgânicos de modo a dissolver e extrair os compostos nela retidos.

O excesso de solventes utilizados na extracção dos compostos que aderiram à sílica em pó (diclorometano e clorofórmio) foi evaporado no rotavapor. Os dois compostos obtidos foram

ainda deixados a secar na linha de vácuo durante 2 horas antes de serem submetidos a análise de espectroscopia de  $^1\text{H-RMN}$ . A análise dos espectros de  $^1\text{H-RMN}$  revelou uma grande contaminação das duas amostras, não sendo possível a identificação dos dois compostos ou do produto esperado da presente etapa de síntese.

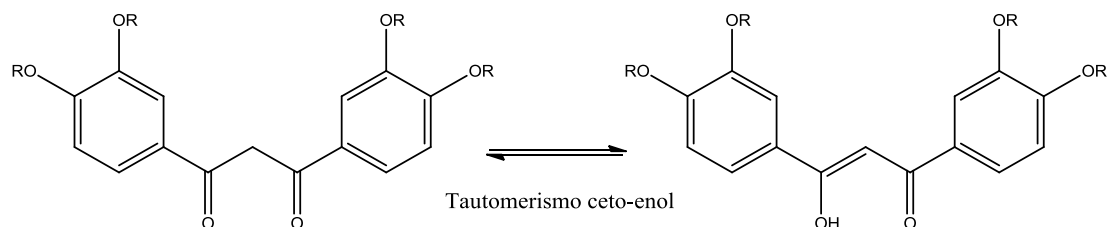
O procedimento da preparativa foi novamente repetido, utilizando outra mistura de eluente menos polar (hexano e acetato de etilo (9:1)). Após a nova extração dos dois compostos e análise de espectros de  $^1\text{H-RMN}$ , verificou-se novamente uma contaminação das duas amostras. Estas contaminações voltaram novamente a impossibilitar a identificação dos compostos pelas suas estruturas.

Uma nova alíquota da mistura reaccional foi purificada numa coluna cromatográfica com 140 gramas de sílica, utilizando como eluentes o hexano e as misturas de hexano e acetato de etilo de (9:1) até (1:1). Foram separados os quatro componentes principais da mistura original. Após nova análise de  $^1\text{H-RMN}$ , concluiu-se que nenhuma das fracções obtidas da coluna cromatográfica correspondia ao produto esperado 1,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona. Nos espectros não se verificaram os sinais correspondentes aos prótons mais próximos dos grupos carbonilo da 1,3-diona. Não foram identificados quaisquer singletos, tanto para a forma cetónica como enólica. Apesar das ccf das fracções obtidas da coluna cromatográfica não indicarem a presença de contaminações, os espectros revelaram ainda que, a campo alto, surgem múltiplos sinais com valores de desvio químico semelhantes aos dos prótons das cadeias alifáticas.

Não ocorreu a formação do composto esperado possivelmente pelas seguintes razões:

- Degradação dos materiais de partida (quebra das ligações das cadeias alquila);
- Pelos compostos não apresentarem um grau de pureza suficiente para esta reacção;
- O composto esterificado poderá ter hidrolisado com as condições do meio reaccional;
- Condições insuficientes do meio reaccional (o solvente usado poderia não ser o mais indicado, secagem insuficiente do solvente, efeito de adequação da base, aquecimento, agitação e atmosfera de argón).

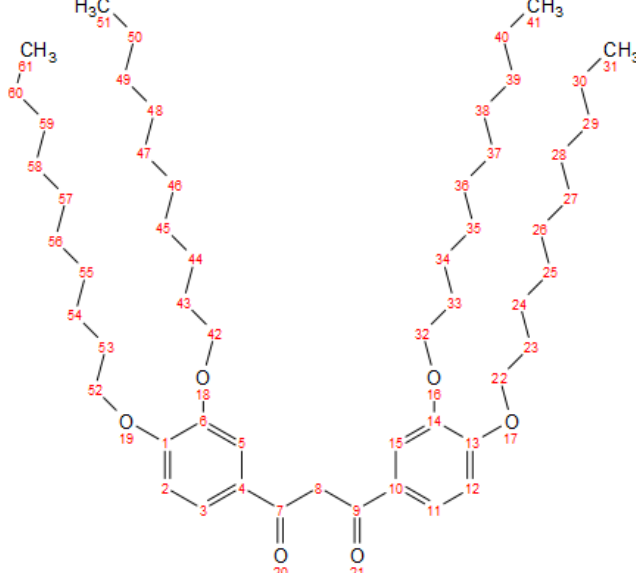
#### Possível formação de equilíbrios - Tautomerismo ceto-enol:



Foi realizada uma previsão dos espectros de  $^1\text{H-RMN}$  no programa Chemdraw e Mestre Nova, com objectivo de poder prever os sinais dos dois compostos que deveriam de resultar desta reacção, ajudando na identificação dos mesmos.

**Forma cetónica:**

**Tabela 14** – Previsão do espectros de  $^1\text{H}$ -RMN pelo programa Chemdraw do composto 1,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (forma cetónica) (numeração obtida através do *ChemDraw*)

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><math>^1\text{H}</math> – RMN (<math>\text{CDCl}_3</math>, 400,13 MHz) <math>\delta</math>/ppm</b></p>	<p>7.51 (2H, dd, H<sub>3</sub>, H<sub>11</sub>, J<sub>H11-H12,H15</sub> = 7.20 Hz) 7.46 (2H, d, H<sub>5</sub>, H<sub>15</sub>) 7.05 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>12</sub>, J<sub>H12-H11,H15</sub> = 7.60 Hz) 4.03 (4H, t, H<sub>52</sub>, H<sub>22</sub>, J<sub>H52-H53</sub> = 13.80 Hz) 3.97 (4H, m, H<sub>42</sub>, H<sub>32</sub>), 3.81 (3H, s, H<sub>8</sub>) 1.74 (8H, m, H<sub>23</sub>, H<sub>33</sub>, H<sub>43</sub>, H<sub>53</sub>) 1.41 (8H, m, H<sub>24</sub>, H<sub>34</sub>, H<sub>44</sub>, H<sub>54</sub>) 1.32 (48H, m, H<sub>25</sub>-H<sub>30</sub>, H<sub>35</sub>-H<sub>40</sub>, H<sub>45</sub>-H<sub>50</sub>, H<sub>55</sub>-H<sub>60</sub>) 0.99 (12H, t, H<sub>31</sub>, H<sub>41</sub>, H<sub>51</sub>, H<sub>61</sub>, J<sub>H31-H30</sub> = 12.80 Hz)</p>

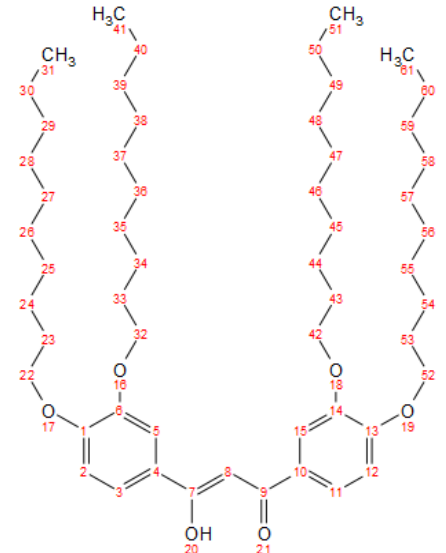
A forma cetónica do produto esperado apresenta simetria na sua estrutura molecular. De acordo com a previsão do possível espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto final, era esperada a seguinte análise: a 7.51 ppm deveria surgir o sinal de um duplo duplete correspondente aos prótons idênticos H<sub>3</sub> e H<sub>11</sub>; a 7.46 ppm deveria observar-se o sinal dos prótons H<sub>5</sub> e H<sub>15</sub> como duplete e, a 7.05 ppm, o sinal de novo duplete correspondente aos prótons H<sub>2</sub> e H<sub>12</sub>.

O tripleto a 4.03 ppm corresponde aos prótons H<sub>52</sub> e H<sub>22</sub> e o multipletto mais próximo a 3.97 ppm corresponde aos prótons H<sub>42</sub> e H<sub>32</sub>. Os dois prótons H<sub>8</sub> próximos dos dois grupos carbonilo apresentam o sinal de um singletto com desvio químico de 3.81 ppm.

A campo mais alto é possível identificar os segundos prótons das cadeias alifáticas com sinais semelhantes, de multiplettos, H<sub>23</sub>, H<sub>33</sub>, H<sub>43</sub>, H<sub>53</sub> a 1.74 ppm e a 1.41 ppm os prótons H<sub>24</sub>, H<sub>34</sub>, H<sub>44</sub>, H<sub>54</sub>. Ainda com sinal de multipletto, a 1.32 ppm, surgem os penúltimos prótons das cadeias de 10 carbonos. Por fim os 12 últimos prótons surgem a 0.99 ppm.

### Forma enólica:

**Tabela 15** – Previsão do espectros de  $^1\text{H}$ -RMN pelo programa Chemdraw do composto 1,3-bis(3,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (forma enólica) (numeração obtida através do *ChemDraw*)

<b>Composto</b>	
<b><math>^1\text{H}</math> – RMN (<math>\text{CDCl}_3</math>, 400,13 MHz) <math>\delta/\text{ppm}</math></b>	7.49 (1H, d, $\text{H}_{15}$ , $J_{\text{H}_{15}-\text{H}_{11},\text{H}_{12}} = 1.20$ Hz) 7.47 (1H, dd, $\text{H}_{11}$ , $J_{\text{H}_{11}-\text{H}_{12},\text{H}_{15}} = 7.20$ Hz) 7.36 (1H, d, $\text{H}_5$ , $J_{\text{H}_5-\text{H}_2,\text{H}_3} = 7.60$ Hz) 7.31 (1H, dd, $\text{H}_3$ , $J_{\text{H}_3-\text{H}_2,\text{H}_5} = 7.20$ Hz) 7.15 (1H, d, $\text{H}_{12}$ , $J_{\text{H}_{12}-\text{H}_{15},\text{H}_{11}} = 3.20$ Hz) 7.13 (1H, d, $\text{H}_2$ , $J_{\text{H}_2-\text{H}_5,\text{H}_3} = 3.60$ Hz) 6.11 (1H, s, $\text{H}_8$ ) 5.22 (1H, s, $\text{H}_{20}$ ) 4.01 (4H, t, $\text{H}_{22}$ , $\text{H}_{52}$ , $J_{\text{H}_{52}-\text{H}_{53}} = 12.0$ Hz) 3.96 (4H, m, $\text{H}_{42}$ , $\text{H}_{32}$ ) 1.75 (8H, m, $\text{H}_{23}$ , $\text{H}_{33}$ , $\text{H}_{43}$ , $\text{H}_{53}$ ) 1.39 (8H, m, $\text{H}_{24}$ , $\text{H}_{34}$ , $\text{H}_{44}$ , $\text{H}_{54}$ ) 1.32 (48H, m, $\text{H}_{25}-\text{H}_{30}$ , $\text{H}_{35}-\text{H}_{40}$ , $\text{H}_{45}-\text{H}_{50}$ , $\text{H}_{55}-\text{H}_{60}$ ) 0.99 (12H, t, $\text{H}_{31}$ , $\text{H}_{41}$ , $\text{H}_{51}$ , $\text{H}_{61}$ , $J_{\text{H}_{61}-\text{H}_{60}} = 12.80$ Hz)

A forma enólica do produto esperado não apresenta a mesma simetria na sua estrutura molecular como a forma cetônica. Como tal, o possível espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto final, apresenta um maior número de sinais, sendo a sua previsão a seguinte: de acordo com a desigualdade molecular do composto, os sinais dos 6 prótons dos dois anéis aromáticos são distintos, sendo que o sinal a 7.49 ppm corresponde ao próton  $\text{H}_{15}$ ; a 7.47 ppm ao próton  $\text{H}_{11}$ ; a 7.36 ppm ao  $\text{H}_5$ ; a 7.31 ppm ao  $\text{H}_3$ ; a 7.15 ppm ao  $\text{H}_{12}$  e a 7.13 ppm ao  $\text{H}_2$ . Na proximidade dos grupos carbonilo, o próton  $\text{H}_8$  encontra-se a campo mais baixo com valor de 6.11 ppm e o próton  $\text{H}_{20}$  a campo mais alto com valor de 5.22 ppm. A 4.01 ppm surge o sinal dos 4 primeiros prótons das 4 cadeias alifáticas  $\text{H}_{22}$ ,  $\text{H}_{52}$  e, na proximidade deste tripleto, surge a 3.96 ppm um multipletto correspondente aos prótons mais internos  $\text{H}_{42}$ ,  $\text{H}_{32}$ . Dos oito prótons, os  $\text{H}_{23}$ ,  $\text{H}_{33}$ ,  $\text{H}_{43}$ ,  $\text{H}_{53}$  surgem a 1.75 ppm e os  $\text{H}_{24}$ ,  $\text{H}_{34}$ ,  $\text{H}_{44}$ ,  $\text{H}_{54}$  surgem a 1.39 ppm, todos como multipletos. Os penúltimos 48 prótons surgem a 1.32 ppm e os 12 restantes a 0.99 ppm.

## II.6. Síntese do *Poli{2,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina}* (4)

Tal como no ponto II.4., as reacções paralelas que partiram de reagentes semelhantes e/ou iguais, com o objectivo de construir a mesma molécula final, também foram alvo de análise.

Os resultados obtidos no ponto II.4. apresentavam exactamente os mesmos resultados que se encontram descritos em II.5. sobre as reacções esquematizadas no ponto II.3.. Mais uma vez, os resultados obtidos não foram os esperados, tanto a nível qualitativo como quantitativo.

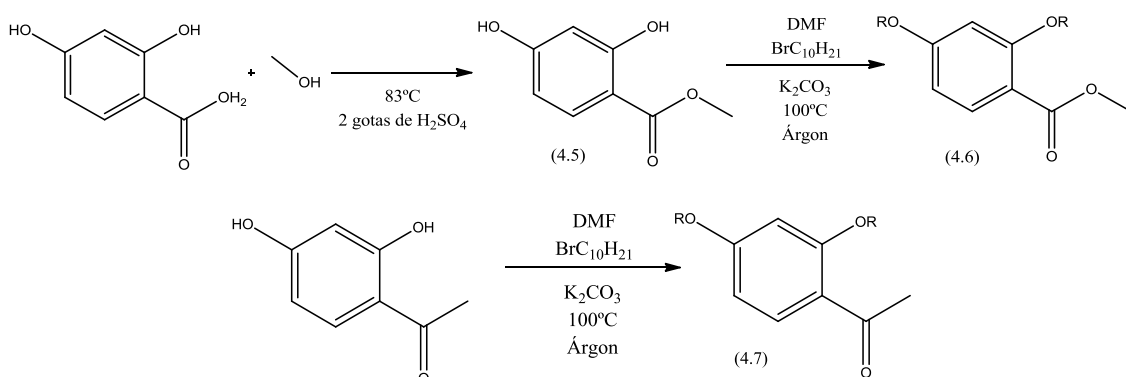
O presente ponto II.6. constitui uma nova proposta de síntese para a obtenção do *Poli{2,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina}*. Tal como em II.5, pretende-se melhorar os rendimentos reaccionais das sínteses intermediárias e o grau de pureza dos compostos necessários para a construção do monómero.

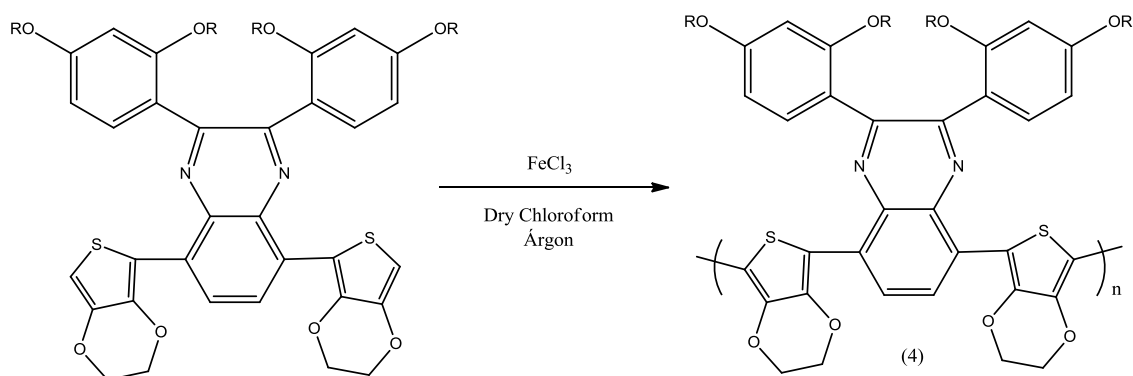
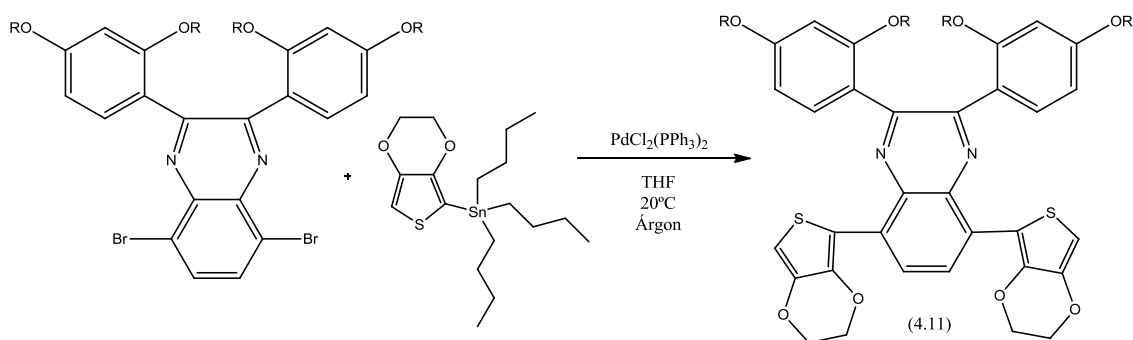
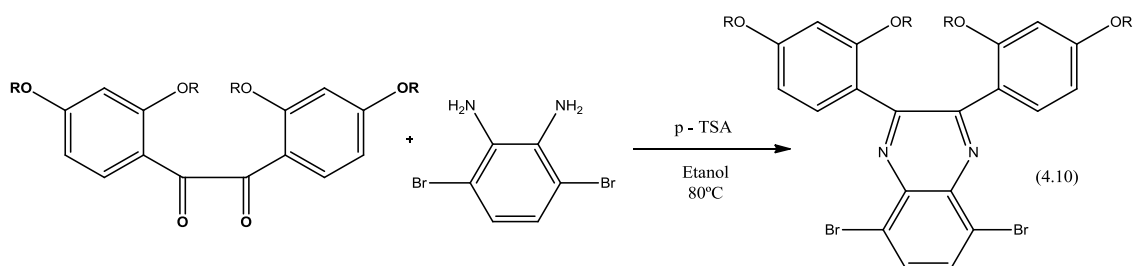
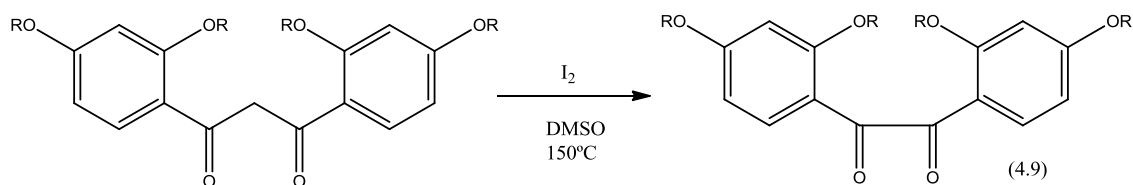
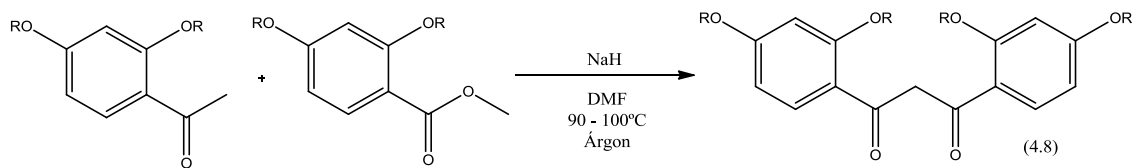
Para a preparação deste polímero, foi realizada a reacção de esterificação do ácido 2,4-dihidroxibenzoico com metanol, obtendo-se o primeiro composto sintetizado, designado por 1-metil(2,4-dihidroxi)benzoato.

Seguiram-se as reacções de alquilação dos grupos hidroxilo dos compostos 1-metil(2,4-dihidroxi)benzoato e da 2,4-dihidroxiacetofenona, de forma a obter a 2,4-bis(deciloxi)acetofenona e o 1-metil(2,4-bisdeciloxi)benzoato com cadeias de dez carbonos provenientes do reagente 1-Bromodecane, catalisadas pelo sal inorgânico carbonato de potássio.

A reacção de condensação aldólica entre a 2,4-bis(deciloxi)acetofenona e o 1-metil(2,4-bisdeciloxi)benzoato foi realizada com o objectivo de sintetizar a 1,2-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)propane-1,3-dione, através de catálise básica. Foram seguidos três protocolos distintos como na mesma etapa de síntese do ponto II.5.

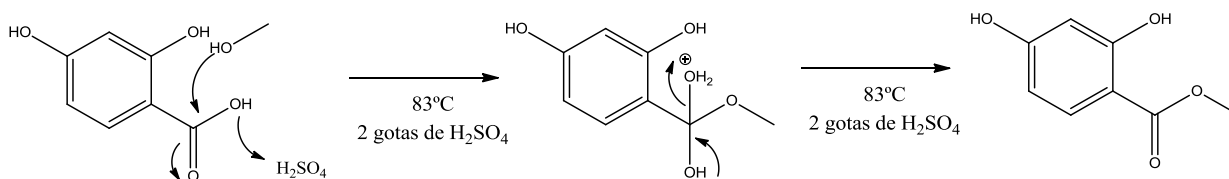
Novamente as sínteses decorreram como esperado, até à etapa da condensação aldólica da 1,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona. As três diferentes reacções da quarta etapa de síntese foram totalmente inconclusivas, não permitindo determinar qual a fracção da mistura correspondente ao composto esperado, devido ao elevado grau de impurezas presentes na mistura e à baixa quantidade de produto formado.





**Esquema 6** – Esquema da via sintética proposta para a concepção do *Poli{2,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)-5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina}*

### II.6.1. Síntese do 1-metil(2,4-dihidroxi)benzoato (4.5)



Num balão de 250 mL e de 2 tubuladuras, foi dissolvido o reagente ácido 2,4-dihidroxibenzoico (0,065 mol) em 50 mL de metanol. O sistema foi colocado em agitação e foi iniciado o aquecimento da mistura reaccional. Após atingir a temperatura de 83°C, foram adicionadas 2 gotas de ácido sulfúrico. A mistura foi deixada reagir durante 24h.

A ccf da mistura reaccional ao fim das 24h indicou que a reacção não estava completa, sendo necessário adicionar mais 2 gotas do catalisador ao sistema. Após a adição do ácido sulfúrico, o sistema foi deixado reagir nas mesmas condições durante mais 24h.

Ao fim de 48h a reacção foi dada como concluída. O excesso de metanol presente na mistura reaccional foi evaporado. O produto foi extraído numa ampola de decantação, utilizando uma mistura de solventes composta por diclorometano e uma solução de *brine* com 1% de carbonato de sódio. A fase orgânica foi seca com  $MgSO_4$  e o excesso de solvente da fase orgânica evaporado no rotavapor até se obter um volume de cerca de 10-15 mL. O óleo obtido foi passado por uma coluna cromatográfica com cerca de 40 g de alumina, utilizando como eluente a mistura de hexano e acetato de etilo (8:2).

O composto obtido foi seco no rotavapor e linha de vácuo, adquirindo um aspecto de sólido branco ( $m = 7,389g$ ;  $\eta = 67.66\%$ ).

$^1H$ -RMN ( $CD_3)_2CO$ , 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 10.92 (1H, s,  $H_8$ ), 9.46 (1H, d,  $H_7$ ), 7.70 (1H, d,  $H_3$ ,  $J_{H_3-H_2,H_6} = 8$  Hz), 6.44 (1H, dd,  $H_2$ ,  $J_{H_2-H_3,H_6} = 12$  Hz), 6.39 (1H, d,  $H_6$ ,  $J_{H_6-H_3,H_2} = 4$  Hz), 3.90 (3H, s,  $H_{12}$ ).

**Tabela 16** – Caracterização por espectroscopia de  $^1H$ -RMN do composto 1-metil(2,4-dihidroxi)benzoato (numeração obtida através do *ChemDraw*)

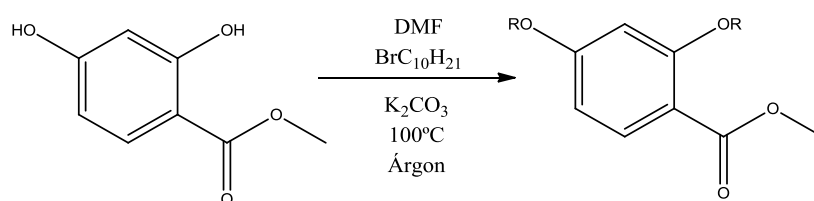
Composto	
$^1H$ – RMN ( $(CD_3)_2CO$ , 400,13 MHz) $\delta$ /ppm	10.92 (1H, s, $H_8$ ) 9.46 (1H, d, $H_7$ ) 7.70 (1H, d, $H_3$ , $J_{H_3-H_2,H_6} = 8$ Hz) 6.44 (1H, dd, $H_2$ , $J_{H_2-H_3,H_6} = 12$ Hz) 6.39 (1H, d, $H_6$ , $J_{H_6-H_3,H_2} = 4$ Hz) 3.90 (3H, s, $H_{12}$ )

A análise do espectro de  $^1\text{H-RMN}$  do composto 1-metil(2,4-dihidroxi)benzoato é muito semelhante à do espectro do composto 1-metil(2,4-dihidroxi)benzoato, diferindo apenas em pequenos desvios químicos. Tal como o composto 1-metil(2,4-dihidroxi)benzoato, a amostra foi preparada em acetona deuterada ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ).

À semelhança do composto descrito no ponto II.5.1., os sinais dos dois grupos hidroxilo surgem a campo mais baixo – a 10.92 e a 9.46 ppm.

Posteriormente surgem os sinais dos prótons do anel aromático, sendo que o próton  $\text{H}_3$  se encontra a campo mais baixo e os outros dois, com sinais muito próximos, a campo mais alto. A 3.90 ppm surgem os três prótons do metil benzoato como singlete.

### II.6.2. Síntese da 1-metil(2,4-bisdeciloxi)benzoato (4.6)



Num balão de 50 mL de 2 tubuladuras, foram colocados os reagentes 1-metil(2,4-dihidroxi)benzoato (0,00595 mol) e o carbonato de potássio (0,018 mol).

O balão foi tapado e o sistema submetido a uma atmosfera de argon e a agitação. Alguns minutos depois, foi então introduzido o solvente DMF com uma seringa. Após a dissolução dos reagentes, foi adicionado o reagente 1-Bromodecano (0,013 mol). A reacção foi deixada *over-night* a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

O balão foi retirado da agitação, do aquecimento e da atmosfera de argon. Após o arrefecimento da mistura reaccional, foram então feitas três extracções com diclorometano e *brine*. O produto foi seco com  $\text{MgSO}_4$  e o excesso de solvente evaporado no rotavapor. O balão com o produto foi deixado a secar na linha de vácuo onde adquiriu aspecto de óleo amarelo.

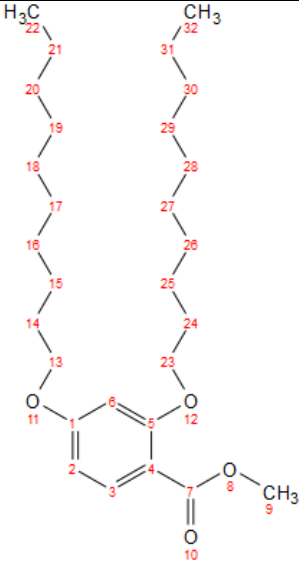
Segundo a ccf da fracção orgânica contida no balão que foi deixado a secar na linha de vácuo, ainda existia uma mistura de dois componentes, provavelmente correspondentes à forma mono e di substituída do metil benzoato, sendo necessária a aplicação de um método de purificação.

Foi então realizada uma pequena coluna cromatográfica com 40 gramas sílica e com os solventes: hexano e a mistura de hexano e acetato de etilo (9:1) e (8:2). O composto de interesse foi recristalizado em azoto líquido e rapidamente filtrado e lavado com água gelada. Ainda na placa porosa, este rapidamente adquiriu a sua forma pastosa/oleosa. Foi realizada uma nova extracção com diclorometano e *brine*. Depois da secagem do composto, o procedimento de recristalização com azoto líquido foi repetido uma segunda vez.

Realizou-se uma coluna cromatográfica com 100 gramas de sílica, utilizando apenas o hexano como eluente (devido á grande proximidade das duas manchas na ccf). Através destes métodos, foi possível a remoção das várias impurezas presentes na mistura inicial. Após juntar as fracções com o composto de interesse no mesmo recipiente, este foi evaporado removendo o excesso de solvente da mistura, obtendo-se um óleo incolor ( $m = 2.517\text{g}; \eta = 94.42\%$ ).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 MHz) δ (ppm): 7.84 (1H, s, H<sub>3</sub>), 6.49 (1H, s, H<sub>2</sub>), 6.47 (1H, s, H<sub>6</sub>), 4.01 (4H, q, H<sub>13</sub>, H<sub>23</sub>), 3.86 (3H, s, H<sub>9</sub>), 1.83 (4H, qd, H<sub>14</sub>, H<sub>24</sub>), 1.49 (4H, m, H<sub>15</sub>, H<sub>25</sub>), 1.29 (24H, s, H<sub>16</sub>-H<sub>21</sub>, H<sub>26</sub>-H<sub>31</sub>), 0.89 (6H, m, H<sub>22</sub>, H<sub>32</sub>).

**Tabela 17** – Caracterização por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN do composto 1-metil(2,4-bisdeciloxi)benzoato (numeração obtida através do *ChemDraw*)

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><sup>1</sup>H – RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400,13 MHz) δ/ppm</b></p>	<p>7.84 (1H, s, H<sub>3</sub>) 6.49 (1H, s, H<sub>2</sub>) 6.47 (1H, s, H<sub>6</sub>) 4.01 (4H, q, H<sub>13</sub>, H<sub>23</sub>) 3.86 (3H, s, H<sub>9</sub>) 1.83 (4H, qd, H<sub>14</sub>, H<sub>24</sub>) 1.49 (4H, m, H<sub>15</sub>, H<sub>25</sub>) 1.29 (24H, s, H<sub>16</sub>-H<sub>21</sub>, H<sub>26</sub>-H<sub>31</sub>) 0.89 (6H, m, H<sub>22</sub>, H<sub>32</sub>)</p>

Segundo a análise por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN, foi possível identificar os prótons do anel aromático com desvios químicos a 7.84, 6.49 e 6.47 ppm.

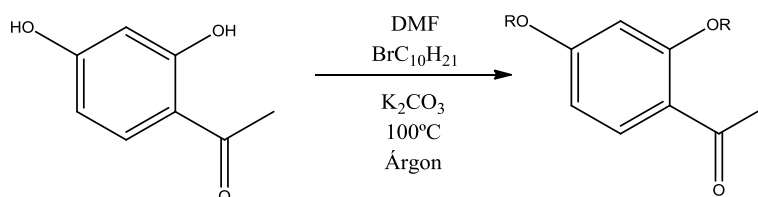
Os três prótons do metil benzoato foram identificados a 3.86 ppm como um singlete.

Os prótons das cadeias alifáticas são identificados a campo baixo, sendo que os mais próximos do anel aromático encontram-se 4.01 ppm, os seguintes a 1.83 ppm e os terceiros a 1.49 ppm.

Os seis prótons na extremidade das cadeias são identificados a campo alto, apresentando valor de desvio químico de 0.89 ppm.

A 1.29 ppm, encontram-se os sinais dos restantes 24 prótons das cadeias alifáticas. O mesmo singlete incluía mais sinais correspondentes a 12 prótons, derivados de restos de solventes utilizados na purificação do produto. Concluiu-se que era necessário maior tempo de secagem dos compostos.

### II.6.3. Síntese da 2,4-bisdeciloxiacetofenona (4.7)



Os reagentes 2,4-dihidroxiacetofenona (0,006579 mol) e carbonato de potássio (0,01447 mol) foram colocados num balão de 2 tubuladuras de 50 mL, sob forte agitação.

Posteriormente adicionou-se, com o auxílio de uma seringa, o solvente DMF. Verificou-se a dissolução completa dos materiais de partida.

Iniciou-se o aquecimento até 100°C. Aos 50°C foram adicionados 3 mL de 1-bromodecano. A reacção foi deixada até ao dia seguinte, sob uma atmosfera de árgon. Depois de concluída a reacção, o balão com a mistura reaccional foi retirado da atmosfera de árgon, da agitação e do aquecimento.

Verificou-se que existia um sólido branco em suspensão na mistura reaccional, correspondente ao sal inorgânico carbonato de potássio. Este foi filtrado numa placa porosa, sob vácuo. Posteriormente realizou-se uma extracção com diclorometano e *brine*, de forma a promover a eliminação dos materiais de partida e das impurezas.

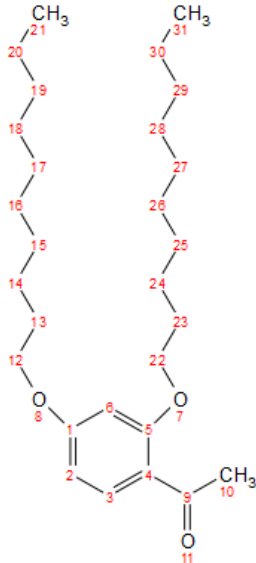
O procedimento foi repetido 4 vezes. A fracção com o produto foi seca com MgSO<sub>4</sub> e o excesso de diclorometano foi evaporado, restando apenas os 10-15 mL de DMF utilizados inicialmente na reacção.

Congelou-se o balão com a mistura reaccional em azoto líquido. Deixou-se a mistura aquecer até à temperatura ambiente e verificou-se que esta voltou ao estado líquido. Congelou-se novamente a solução com DMF e foi feita uma rápida filtração com água gelada. Obteve-se assim o produto puro e precipitado ( $m = 2.687\text{g}$ ;  $\eta = 94.54\%$ ).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.75 (1H, d, H<sub>3</sub>, J<sub>H3-H2,H6</sub> = 8 Hz), 6.40 (1H, d, H<sub>2</sub>, J<sub>H2-H3,H6</sub> = 8 Hz), 6.35 (1H, s, H<sub>6</sub>), 3.92 (4H, m, H<sub>12</sub>, H<sub>22</sub>), 2.51 (3H, s, H<sub>10</sub>), 1.74 (4H, m, H<sub>13</sub>, H<sub>23</sub>), 1.39 (4H, m, H<sub>14</sub>, H<sub>24</sub>), 1.21 (24H, s, H<sub>15</sub>-H<sub>20</sub>, H<sub>25</sub>-H<sub>30</sub>), 0.82 (6H, t, H<sub>21</sub>, H<sub>31</sub>, J<sub>H31-H30</sub> = 12 Hz).

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES

**Tabela 18** – Caracterização por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN do composto 2,4-bisdeciloxiacetofenona (numeração obtida através do *ChemDraw*)

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><math>^1\text{H}</math> – RMN (<math>\text{CDCl}_3</math>, 400,13 MHz) <math>\delta/\text{ppm}</math></b></p>	<p>7.75 (1H, d, H<sub>3</sub>, <math>J_{\text{H}_3\text{-H}_2,\text{H}_6} = 8</math> Hz)          6.40 (1H, d, H<sub>2</sub>, <math>J_{\text{H}_2\text{-H}_3,\text{H}_6} = 8</math> Hz)          6.35 (1H, s, H<sub>6</sub>)          3.92 (4H, m, H<sub>12</sub>, H<sub>22</sub>)          2.51 (3H, s, H<sub>10</sub>)          1.74 (4H, m, H<sub>13</sub>, H<sub>23</sub>)          1.39 (4H, m, H<sub>14</sub>, H<sub>24</sub>)          1.21 (24H, s, H<sub>15</sub>-H<sub>20</sub>, H<sub>25</sub>-H<sub>30</sub>)          0.82 (6H, t, H<sub>21</sub>, H<sub>31</sub>, <math>J_{\text{H}_{31}\text{-H}_{30}} = 12</math> Hz)</p>

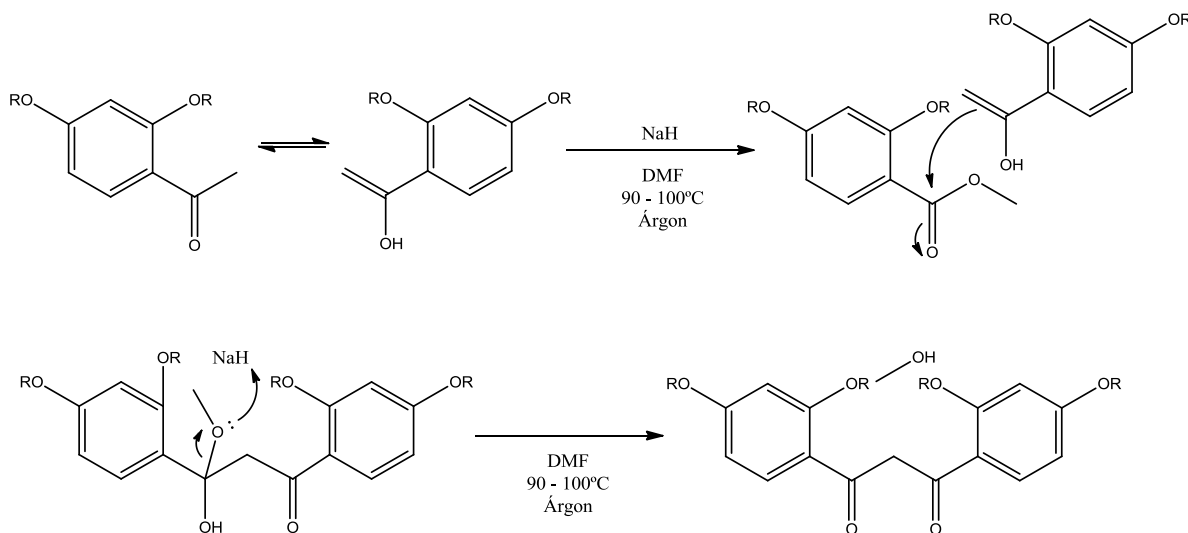
Pela análise de  $^1\text{H}$ -RMN, verificaram-se sinais a 7.75, 6.40 e 6.35 ppm, correspondentes aos três prótons do anel aromático. A 2,51 ppm foram identificados os três prótons H<sub>10</sub>, próximos do grupo carbonilo.

Nas cadeias alifáticas, os quatro prótons mais próximos do anel aromático surgem a campo mais baixo, com valor de desvio químico de 3.92 ppm. Os segundos surgem a 1.74 ppm e os terceiros a 1.39 ppm. Os seguintes 24 prótons surgem sob a forma de singleto a 1.21 ppm.

Os prótons terminais das cadeias alifáticas surgem a 0.82 ppm, a campo alto.

## II.6.4. Síntese da 1,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (4.8)

### A) Primeiro protocolo:



Foram introduzidos num balão de 50 mL de 2 tubuladuras, os reagentes 2,4-bisdeciloxiacetofenona (0,0035 mol) e o hidreto de sódio (0,0042 mol), sob agitação e atmosfera de árgon.

Com o auxílio de uma seringa, foram adicionados os 15 mL de DMF até se verificar a dissolução completa dos materiais de partida. A temperatura do sistema foi aumentada para 85°C, e de 5 em 5 minutos o sistema foi desarejado com uma seringa espetada na segunda tubuladura do balão.

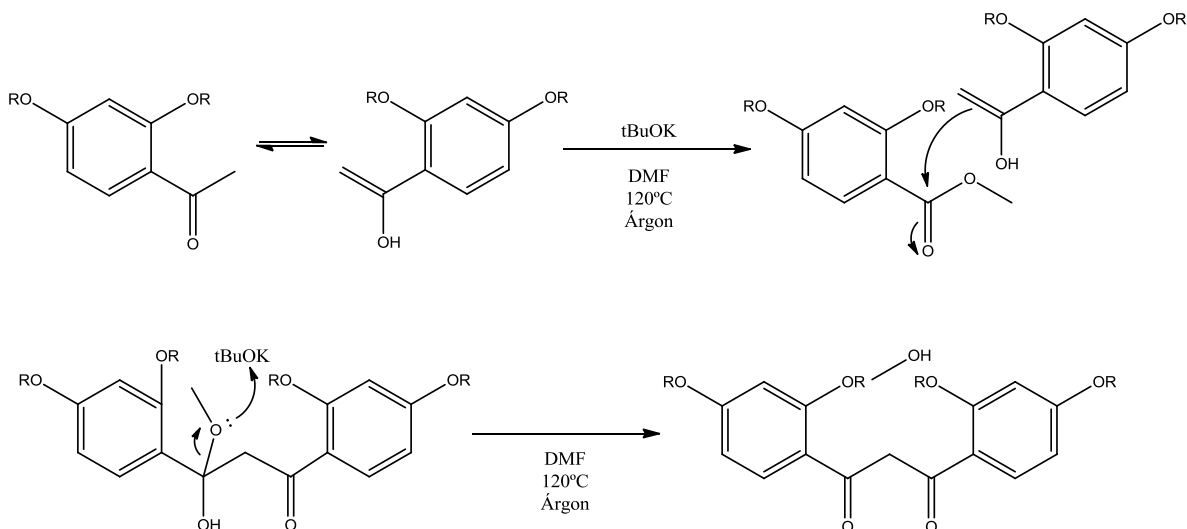
A cetona foi deixada a reagir durante 20 minutos com a base forte NaH, promovendo a formação da forma enólica do reagente. Após os 20 minutos de reacção, foi então adicionado o terceiro reagente 1-metil(2,4-bisdeciloxi)benzoato (0,0035 mol). Após a formação do ião enolato, era esperado que este realizasse um ataque nucleofílico ao reagente 1-metil(2,4-bisdeciloxi)benzoato, permitindo a formação da 1,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona.

No início da reacção, a mistura apresentava cor -se a alterar amarela que rapidamente se alterou para verde. Ao fim de algumas horas de reacção, a mistura alterou a sua cor para cinzento. A mistura foi deixada a reagir durante 48 horas.

Ao fim das 48 horas não se verificou por ccf o consumo total dos reagentes. Foi então aumentada a temperatura para 95°C e deixada a reagir durante mais 24 horas. Após verificar por ccf que a reacção não iria evoluir mais, decidiu-se retirar a mistura reaccional das condições iniciais.

Segundo a análise da ccf, foram identificados vários componentes da mistura reaccional, não sendo possível concluir se ocorreu formação do produto esperado. A amostra foi deixada de parte e foi testado um segundo procedimento para a mesma síntese.

**B) Segundo protocolo:**



O reagente 2,4-bisdeciloxiacetofenona (0,00058 mol) foi introduzido, juntamente com a base terc-butóxido de potássio (0,00087 mol), dentro de um balão de 2 tubuladuras de 50 mL. O conteúdo do balão foi colocado sob atmosfera de argon e sob agitação de um magneto.

Com auxílio de uma seringa, foram introduzidos os 15 mL de DMF seco no sistema. A mistura foi deixada em agitação durante 20 minutos à temperatura ambiente com o objectivo de promover a desprotonação da 2,4-bisdeciloxiacetofenona e formação da sua forma enol.

Ao fim dos 20 minutos, foi introduzido o último reagente 1-metil(2,4-bisdeciloxi)benzoato (0,00087 mol). O aquecimento da placa foi ligado, até se atingirem os 110°C.

A solução inicialmente branca adquiriu uma cor vermelha assim que foi introduzido o terceiro reagente na mistura. Ao fim de algumas horas de reacção, a cor voltou a alterar para castanho claro. A reacção foi deixada nas condições descritas anteriormente durante 48 horas, tendo sido seguida de 12 em 12 horas por ccf. Ao fim das 48 horas, foi aumentada a temperatura em 10°C, e a mistura deixada a reagir durante mais 24 horas.

Ao fim das 24 horas a reacção foi parada e deixada arrefecer até se atingir a temperatura ambiente. Por ccf foi possível identificar várias manchas com diferentes Rf, possivelmente correspondentes aos materiais de partida, isómeros, impurezas e ao produto. Foi ainda detectado um forte odor a aminas.

Para identificar os componentes desconhecidos das outras duas manchas eluídas na ccf da mistura reaccional, foi realizada uma coluna cromatográfica com 150 g de sílica, tendo sido utilizada a mistura de hexano e acetato de etilo (98% até 50%) como eluente. Após a eluição das quatro fracções da coluna cromatográfica, verificou-se por ccf que as mesmas não se encontravam totalmente puras. Promoveu-se então a separação das fracções em frascos de vidro e a sua secagem no rotavapor e linha de vácuo.

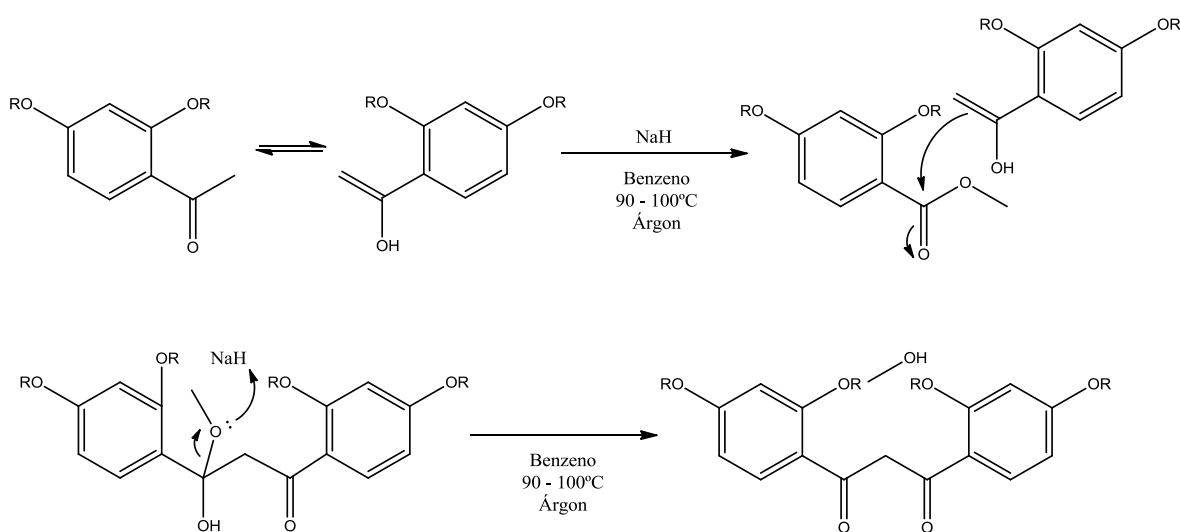
Após analisar a ccf correspondente aos resultados da primeira coluna, decidiu-se realizar novas colunas cromatográficas com 75 gramas de sílica das fracções F2 e F3, que aparentavam conter o produto da reacção. Foi novamente utilizado como eluente a mistura de hexano e acetato de etilo (100% até 90%).

Na fracção F3, foi possível isolar o composto com Rf diferente dos reagentes. Foi

realizado um espectro de  $^1\text{H}$ -RMN e verificou-se que o mesmo indicava a presença do composto 1-metil(2,4-bisdeciloxi)benzoato hidrolisado.

A fracção F2 com uma mistura de três manchas muito próximas e de maior Rf, não foi possível de ser purificada. Mesmo com o solvente mais apolar, as manchas eluíram ao mesmo tempo. Como tal, não foi possível realizar qualquer análise de  $^1\text{H}$ -RMN para identificar cada composto constituinte da mistura F2.

### C) Terceiro protocolo:



Num balão de 50 mL de duas tubuladuras, foram colocados os reagentes 2,4-bisdeciloxiacetofenona (0,00058 mol) e o hidreto de sódio (0,00083 mol) sob agitação.

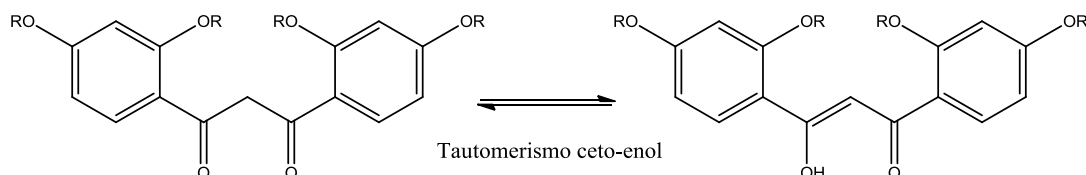
O balão foi devidamente fechado e o seu interior submetido a atmosfera de argon.

Foram introduzidos os 10 mL de benzeno seco e accionada a agitação, facilitando o contacto entre os dois reagentes e, conseqüentemente, a desprotonação da acetofenona. Prolongou-se a agitação durante 20 minutos à temperatura ambiente. Foi introduzido o reagente 1-metil(2,4-bisdeciloxi)benzoato (0,00058 mol) e foi ligado o aquecimento da mistura reaccional até se atingirem 85°C. Durante as 24 horas de reacção, a mistura permaneceu com o mesmo aspecto incolor.

Foi aumentada a velocidade de agitação da mistura e o aquecimento para os 95°C. A mesma foi deixada nas condições acima mencionadas durante mais 24 horas.

Ao fim das 24 horas, verificou-se que a ccf da mistura reaccional se encontrava igual, não indicando qualquer evolução na reacção. Verificou-se grande semelhança no conteúdo da mistura, relativamente à composição das anteriores misturas reaccionais (obtidas no protocolo A e B).

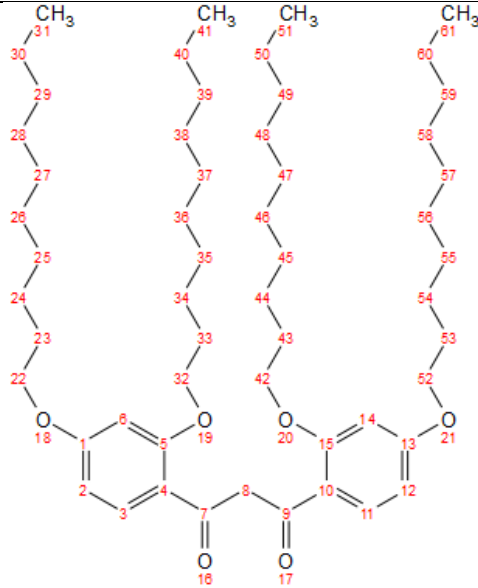
### Possível formação de equilíbrios - Tautomerismo ceto-enol:



Foi realizada uma previsão dos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN no programa Chemdraw e Mestre Nova, com objectivo de poder prever os sinais dos dois compostos que deveriam de resultar desta reacção, ajudando na identificação dos mesmos.

**Forma cetónica:**

**Tabela 19** – Previsão do espectros de  $^1\text{H}$ -RMN pelo programa Chemdraw do composto 1,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (forma cetónica) (numeração obtida através do *ChemDraw*)

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><math>^1\text{H}</math> – RMN (<math>\text{CDCl}_3</math>, 400,13 MHz) <math>\delta</math>/ppm</b></p>	<p>7.74 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>11</sub>, J<sub>H11-H14,H12</sub> = 7.20 Hz)          6.79 (2H, d, H<sub>6</sub>, H<sub>14</sub>)          6.75 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>12</sub>, J<sub>H12-H11,H14</sub> = 7.40 Hz)          4.95 (2H, s, H<sub>8</sub>)          3.98 (8H, m, H<sub>22</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>42</sub>, H<sub>52</sub>)          1.75 (8H, m, H<sub>23</sub>, H<sub>33</sub>, H<sub>43</sub>, H<sub>53</sub>)          1.39 (8H, ddd, H<sub>24</sub>, H<sub>34</sub>, H<sub>44</sub>, H<sub>54</sub>)          1.33 (48H, m, H<sub>25</sub>-H<sub>30</sub>, H<sub>35</sub>-H<sub>40</sub>, H<sub>45</sub>-H<sub>50</sub>, H<sub>55</sub>-H<sub>60</sub>)          1.00 (12H, t, H<sub>31</sub>, H<sub>41</sub>, H<sub>51</sub>, H<sub>61</sub>, J<sub>H61-H60</sub> = 12.40 Hz)</p>

A forma cetónica do produto apresenta menor número de sinais e desvios químicos devido à simetria da estrutura molecular.

A 7.74 ppm surge o sinal de um duplete correspondente aos protões idênticos H<sub>3</sub> e H<sub>11</sub>. A 6.79 ppm surge o sinal dos protões H<sub>6</sub> e H<sub>14</sub>, como duplete, e, a 6.75 ppm, surge o sinal de um duplo duplete correspondente aos protões H<sub>2</sub> e H<sub>12</sub>.

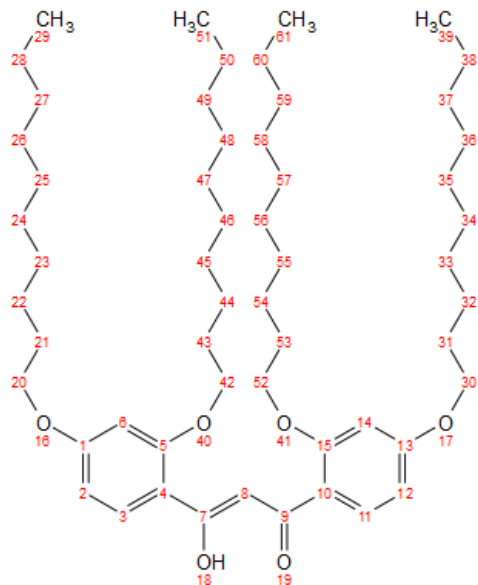
Os dois protões H<sub>8</sub> próximos dos dois grupos carbonilo apresentam o sinal de um singleto com desvio químico de 4.95 ppm. A 3.98 ppm surgem os oito primeiros protões das cadeias alifáticas H<sub>22</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>42</sub>, H<sub>52</sub>. Os oito seguintes protões H<sub>23</sub>, H<sub>33</sub>, H<sub>43</sub>, H<sub>53</sub> surgem, igualmente com sinal de multiplete, a 1.75 ppm.

Os oito protões seguintes apresentam duplo duplete com sinal a 1.39 ppm. Os

penúltimos prótons das cadeias alifáticas H<sub>25</sub>-H<sub>30</sub>, H<sub>35</sub>-H<sub>40</sub>, H<sub>45</sub>-H<sub>50</sub>, H<sub>55</sub>-H<sub>60</sub> surgem com sinal de multipletto a 1.33 ppm, e os 12 últimos prótons, das extremidades, surgem a 1.00 ppm com sinal de tripleto.

### Forma enólica:

**Tabela 20** – Previsão do espectros de <sup>1</sup>H-RMN pelo programa Chemdraw do composto 1,3-bis(2,4-bis(deciloxi)fenil)propan-1,3-diona (forma enólica) (numeração obtida através do *ChemDraw*)

<p><b>Composto</b></p>	
<p><b><sup>1</sup>H – RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400,13 MHz) δ/ppm</b></p>	<p>7.78 (1H, m, H<sub>11</sub>, J<sub>H11-H12,H14</sub> = 8.00 Hz)            7.49 (1H, d, H<sub>3</sub>, J<sub>H3-H2,H6</sub> = 7.60 Hz)            6.84 (2H, td, H<sub>14</sub>, H<sub>12</sub>, J<sub>H14,H12-H11</sub> = 9.20 Hz)            6.70 (1H, dd, H<sub>2</sub>, J<sub>H2-H3,H6</sub> = 8.80 Hz)            6.68 (1H, d, H<sub>6</sub>, J<sub>H6-H3,H2</sub> = 1.20 Hz)            6.52 (1H, s, H<sub>8</sub>)            5.50 (1H, s, H<sub>18</sub>)            3.98 (8H, m, H<sub>20</sub>, H<sub>30</sub>, H<sub>42</sub>, H<sub>52</sub>)            1.75 (8H, m, H<sub>21</sub>, H<sub>31</sub>, H<sub>43</sub>, H<sub>53</sub>)            1.35 (56H, m, H<sub>22</sub>-H<sub>28</sub>, H<sub>32</sub>-H<sub>38</sub>, H<sub>44</sub>-H<sub>50</sub>, H<sub>54</sub>-H<sub>60</sub>)            0.99 (12H, t, H<sub>29</sub>, H<sub>39</sub>, H<sub>51</sub>, H<sub>61</sub>, J<sub>H61-H60</sub> = 12.40 Hz)</p>

O possível espectro de <sup>1</sup>H-RMN do composto na forma enólica (assimétrica), apresenta um maior número de sinais, sendo a sua previsão a seguinte:

Os sinais dos 6 prótons dos dois anéis aromáticos são distintos, sendo que o sinal a 7.78 ppm corresponde ao próton H<sub>11</sub>, a 7.49 ppm ao próton H<sub>3</sub>, a 6.84 ppm aos H<sub>14</sub> e H<sub>12</sub>, a 6.70 ppm ao H<sub>2</sub> e a 6.68 ppm ao H<sub>6</sub>.

Na proximidade dos grupos carbonilo verificam-se os sinais de dois singletos. O próton H<sub>8</sub> encontra-se a campo mais baixo com valor de 6.52 ppm e o próton H<sub>18</sub> a campo mais alto com valor de 5.50 ppm.

A 3.98 ppm surgem os oito primeiros prótons das cadeias alifáticas H<sub>20</sub>, H<sub>30</sub>, H<sub>42</sub> e H<sub>52</sub>,

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES

os oito seguintes prótons  $H_{21}$ ,  $H_{31}$ ,  $H_{43}$  e  $H_{53}$  surgem igualmente com sinal de multiplete a 1.75 ppm, os penúltimos 56 prótons surgem a 1.35 ppm e os 12 restantes a 0.99 ppm.

**\* Para a análise de espectroscopia de  $^1H$ -RMN, foram utilizadas imagens dos compostos reproduzidas no programa do Chemdraw (ChemOffice). Embora estas figuras apresentem uma numeração que não corresponda às regras da nomenclatura IUPAC, foram consideradas apenas pela melhor visualização e compreensão durante a análise dos compostos.**



### III. Conclusões

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que a via sintética que permitiu obter melhores resultados, foi a seguida para a concepção do *Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno}*. Foi obtido o polímero final com bons rendimentos reaccionais e em quantidades suficientes para a construção de células electrocrómicas.

Os compostos intermediários obtidos nas quatro vias sintéticas propostas nos pontos II.3., II.4., II.5. e II.6. para a construção dos polímero (3) e (4), foram quantificados e caracterizados por espectroscopia de  $^1\text{H-RMN}$ .

Segundo os resultados, apesar de terem sido obtidos os compostos necessários à síntese dos dois polímeros verdes (3) e (4), verificou-se que a determinada fase das vias sintéticas propostas, alguns dos compostos apresentavam um elevado grau de impureza e, conseqüentemente, baixos rendimentos reaccionais. Obtiveram-se também baixas quantidades dos compostos pretendidos, uma vez que estes coexistiam com outras espécies, na mistura de peso total compreendido entre 0.030 e os 0.080 gramas.

Seria então essencial planificar novas vias sintéticas alternativas à concretização dos dois polímeros de cor verde, aumentando o rendimento quantitativo e qualitativo, para posterior utilização em células electrocrómicas.

Para efectuar a síntese do *Poli{5,5'-(2,5-bis(deciloxi)-1,4-fenileno)bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxino)}* com sucesso, seria necessário aplicar à mistura, contendo o composto 2-tributilestanho 3,4-etilenodioxitiofeno, um melhor método de purificação de forma a eliminar os dois reagentes presentes, evitando a possível degradação do composto.

Após a finalização das sínteses e caracterizações dos polímeros (2), (3) e (4) acima mencionados, é ainda necessária realização de testes à sua actividade e disposição em células electrocrómicas, permitindo a construção de dispositivos flexíveis, possíveis de serem associados a embalagens alimentares, testando a sua performance e toxicidade aos produtos alimentares.

Devem ser verificados todos os aspectos relacionados com a legislação em vigor, relativamente à utilização destes novos materiais incorporados em embalagens inteligentes que poderão, de certa forma, contactar directa/indirectamente com os alimentos. Numa fase final deste projecto deve ser verificada experimentalmente a possibilidade de implementar os sistemas de polímeros electrocrómicos em embalagens, evitando a possível contaminação dos alimentos, comprometendo a saúde de consumidores.



**Figura 11** – Polímeros electrocrómicos sintetizados neste projecto, actualmente utilizados na construção de dispositivos electrocrómicos.



## **IV. Parte experimental**

### **IV.1. Aparelhagem**

#### **IV.1.1. Balança**

A balança utilizada foi uma Sartorius Research R200D de 5 casas decimais e com  $\pm 0,01$  mg de precisão.

#### **IV.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)**

O espectrómetro utilizado na ressonância magnética nuclear para a obtenção dos espectros de próton e carbono foi um Bruker AMX400 operando a 400,13 MHz ( $^1\text{H}$ ).

#### **IV.1.3. Rotavapor**

O rotavapor utilizado foi um Büchi, constituído por quatro unidades; vaccum controller V-800, Rotavapor R-200, Heating Bath B-491 e Vac V-500.

#### **IV.1.4. Ultra-Sons**

O ultra-som utilizado foi um Elma S100H, Elma sonic, D-78224 singen/Htw, com regulador de temperatura e temporizador.

#### **IV.1.5. Estufa**

A estufa utilizada foi uma memmert, Modell 400, 8540 schwabach.

### **IV.2. Metodologia**

#### **IV.2.1. Grau de pureza dos solventes e compostos**

Os reagentes e solventes utilizados foram fornecidos pela Aldrich, Fluka, Merck ou Vaz Pereira, não tendo sido sujeitos a purificação antes da sua utilização.

A sílica gel 60 (0,04-0,06 nm) e a alumina neutra, foram utilizadas em colunas cromatográficas como fases estacionárias.

A água normalmente utilizada durante as várias etapas de síntese foi a bi-destilada e desionizada, numa aparelhagem Millipore Simplicity.

#### **IV.2.2. Secagem de solventes**

Para a secagem dos solventes utilizados em algumas etapas de síntese, foram seguidos dois protocolos distintos:

#### **- Secagem do THF, DMF e AcN (100 mL):**

Activação das peneiras moleculares:

As peneiras moleculares foram colocadas num cadinho de porcelana e levadas a aquecer no forno a 300°C, durante 24 horas. Após a activação, os agentes secantes foram retirados do forno e deixados arrefecer até á temperatura ambiente dentro de um excicador.

Foram pesadas 20 gramas de peneiras moleculares de poro 4 Å (com cerca de 20% do peso do solvente a secar) e introduzidas no balão de 250 mL. O balão foi selado e introduzido árgon dentro do sistema com auxílio de uma agulha. Com outra agulha e seringa, foram introduzidos os 100 mL de solvente dentro do balão.

Posteriormente a agulha da entrada de árgon foi mergulhada no solvente em contacto com as peneiras moleculares, e deixada borbulhar durante 2 horas. Ao fim das 2 horas, a agulha da entrada de árgon foi retirada e o balão fechado e armazenado. Ao fim de 48 horas, o solvente encontrava-se apto de ser utilizado. <sup>[43]</sup>

#### **- Secagem do Benzeno (100 mL):**

Foi colocado num balão de 250 mL cerca de 120 mL de Benzeno p.a. Dentro do balão com benzeno foram introduzidos 7 pequenos cubos de sódio metálico. Observou-se uma ligeira efervescência na superfície dos cubos de sódio metálico, resultante da sua reacção com a água residual presente no solvente.

O balão foi adaptado a uma ampola de destilação e condensador. Ao mesmo balão, foi adicionado uma pequena quantidade de indicador benzofenona, com função de indicar a presença ou ausência de água no solvente. Pela entrada superior do condensador foi introduzido árgon no sistema. Foi ligado o aquecimento da manta, aquecendo o sistema até 95°C.

Inicialmente foi recolhida uma pequena fracção de solvente com água e algumas impurezas. Apenas quando se verificou a alteração de cor da solução de incolor para azul, é que se iniciou a recolha do solvente puro destilado. O solvente isento de água foi recolhido para um balão de 250 mL, contendo 20 gramas de peneiras moleculares previamente activadas. O balão foi devidamente selado e armazenado para posterior utilização. <sup>[44]</sup>

## Bibliografia

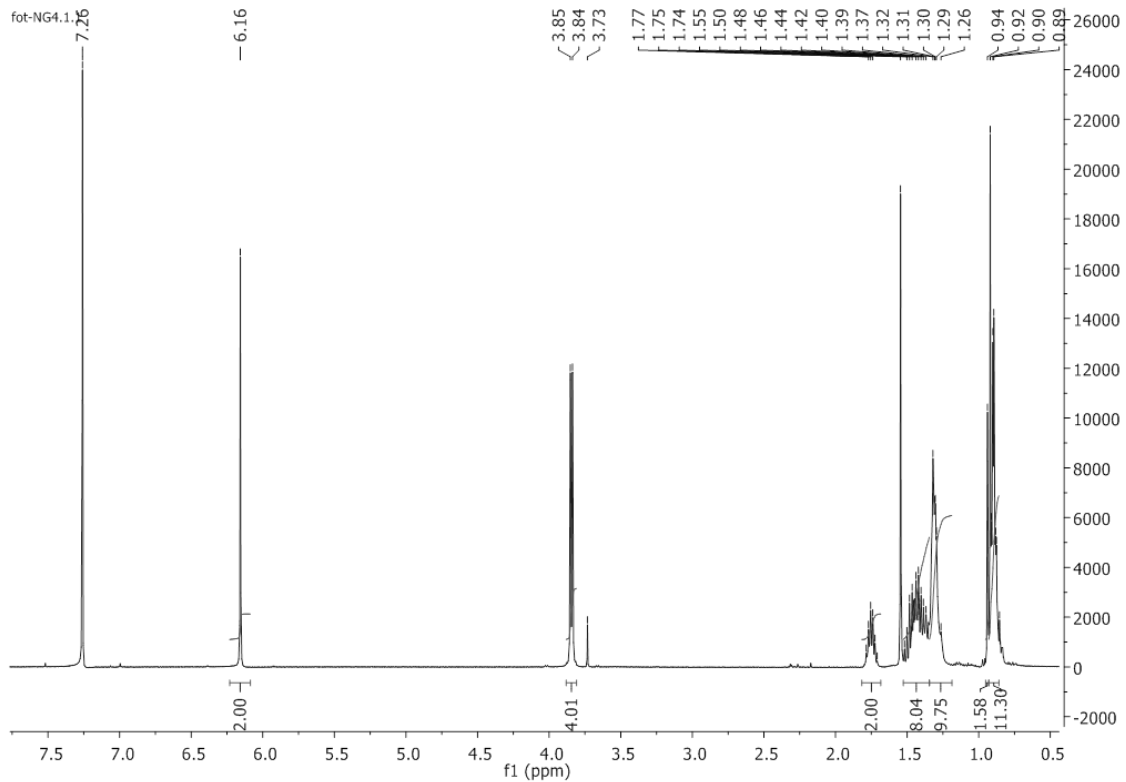
- [1] M. Duke-Rohner, Evolution of the food industry – People, tools and machines. Trends in Food Science and Technology, vol. 18, nr. 1, pp. 9 - 12, 2007.
- [2] P. Fellows, Food Processing Technology Principles and Practice. America by CRC Press LLC, Woodhead Publishing Limited, 2000.
- [3] R. Lasztity, M. Petro-Turza, T. Foldesi, History Of Food Quality Standards, in Food Quality and Standards, in Encyclopedia of Life Support Systems, Eolss Publishers, 2004.
- [4] The 9th international food data conference: a summary, journal homepage: [www.elsevier.com/locate/foodchem](http://www.elsevier.com/locate/foodchem), Food Chemistry vol.140, pp. 399-401, 2013.
- [5] Food Outlook Global Market Analysis, FAO global information and early warning system on food and agriculture, 2012.
- [6] M. R. Kosseva, Colin Webb, Food Industry Wastes Assentement And Recuperation Of Commodities, Causes and challenges of food wastage. Academic Press is an imprint of Elsevier, 2013.
- [7] D. A. Katz, Polymers. Gladwyne, PA, USA, 1998.
- [8] C. J. Williamson, The Development of Plastics. 1st. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1994.
- [9] J. Fox, Analysis of Polymer Additives in the Packaging Industry. Packaging Science, University of Florida. Italian Packaging Technology Award, 2008.
- [10] A. Gough, A competitiveness Analyses of the polymer and Plastics Industry on the Island of Ireland. InterTradeIreland, 2006.
- [11] Informação disponível no site da ASAE (autoridade administrativa nacional especializada no âmbito da segurança alimentar e da fiscalização económica): <http://dre.pt/pdf1s/1997/12/293A03/04980503.pdf>, consultado a 14 de Junho de 2013.
- [12] K. Marsh and B. Bugusu, Food Packaging – Roles, Materials and Environmental Issues. Scientific Status Summary IFT. Journal of food science, vol. 72, nr. 3, pp. 33 – 55, 2007.
- [13] Packaging Materials For Foods. Practical Action, Technology Challenging Poverty.
- [14] Position Paper - Packaging and Food Safety. World Packaging Organization. Paper 22 – pp. 1 – 46.
- [15] A. L. Brody, B. Bugusu, J. H. Han, C. K. Sand and T. H. McHugh, Innovative Food Packaging Solutions. Institute of Food Technologists. Journal of food science, vol. 73, nr. 8, pp. 107 – 116, 2008.

- [16] K. L. Yam, P. T. Takistov and J. Milthz, Intelligent packaging: Concept and applications. Institute of Food Technologists. Journal of Food Science, vol. 70, nr. 1, pp. 1 – 10, 2005.
- [17] F. Davis, A. Law, K. Bridge and S. Higson, Electrochromic Effects from a Simple Commercial Polymer Membrane. *Electrochimica Acta*, vol. 52, nr. 24, pp. 6911 – 6915, 2007.
- [18] R. Faez, C. Reis, P. S. Freitas, O. K. Kosima, G. Ruggeri, M. Paoli, *Polímeros Condutores. Química Nova* 2000.
- [19] L. Groenendaal, G. Zotti, P. Aubert, S. M. Waybright, J. Reynolds, *Advanced Materials*. 15, 855-879, 2003.
- [20] G. Odian, Principles of polymerization. *Wiley-Interscience A. John Wiley & sons, INC., Publication*, IV edição, 164, 2004.
- [21] A. Argun, P. Aubert, C. Thompson, I. Schwendeman, L. Gaupp, J. Hwang, J. Pinto, B. Tanner, A. G. MacDiarmid and J. R. Reynolds, Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chem. Mater.*, vol. 16, nr. 23, pp. 4401 – 4412, 2004.
- [22] A. Argun, Patterning Of Conjugated Polymers For Electrochromic Devices. Dissertation, Florida University, 2004.
- [23] J. Žmija and M. J. Małachowski, New organic electrochromic materials and their applications. *Journal of Achievements in materials and manufactured engineering*, 2011.
- [24] P. M. Beaujuge and J. R. Reynolds, Color Control in  $\pi$ -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *American Chemical Society. Chemical Reviews*, vol. 110, nr. 1, pp. 268 - 320, 2010.
- [25] C. Ma, M. Taya and X. Chunye, Smart Sunglasses Based on Electrochromic Polymers. *Polymer Engineering And Science*, 2008.
- [26] P.R.Somani, S. Radhakrishnan, *Materials Chemistry and Physics*. Vol.77, pp. 117 - 133, 2003.
- [27] A. L. Dyer, M. R. Craig, J. E. Babiarz, K. Kiyak, J. Reynolds, *Macromolecules*. vol. 43, pp.4460 – 4467, 2010.
- [28] M. Asplund, E. Thaning, J. Lundberg, A. C. Sandberg-Nordqvist, B. Kostyszyn, O. Inganäs and H. Holst, Toxicity evaluation of PEDOT/biomolecular composites intended for neural communication electrodes. *Biomed. Mater*, 2009.
- [29] I. Margalith, C. Suter, B. Ballmer, P. Schwarz, C. Tiberi, T. Sonati, J. Falsig, Sofie Nyström, P. Hammarström, A. Åslund, K. Peter, R. Nilsson, A. Yam, E. Whitters, S. Hornemann and A. Aguzzi, Polythiophenes inhibit prion propagation by stabilizing PrP aggregates. *The American Society for Biochemistry and Molecular Biology*, 2012.
- [30] R. Mishra\*, K.K. Jha, S. Kumar, I. Tomer, Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review. *Der Pharma Chemica*, vol. 3, nr. 4, pp. 38-54, 2011.

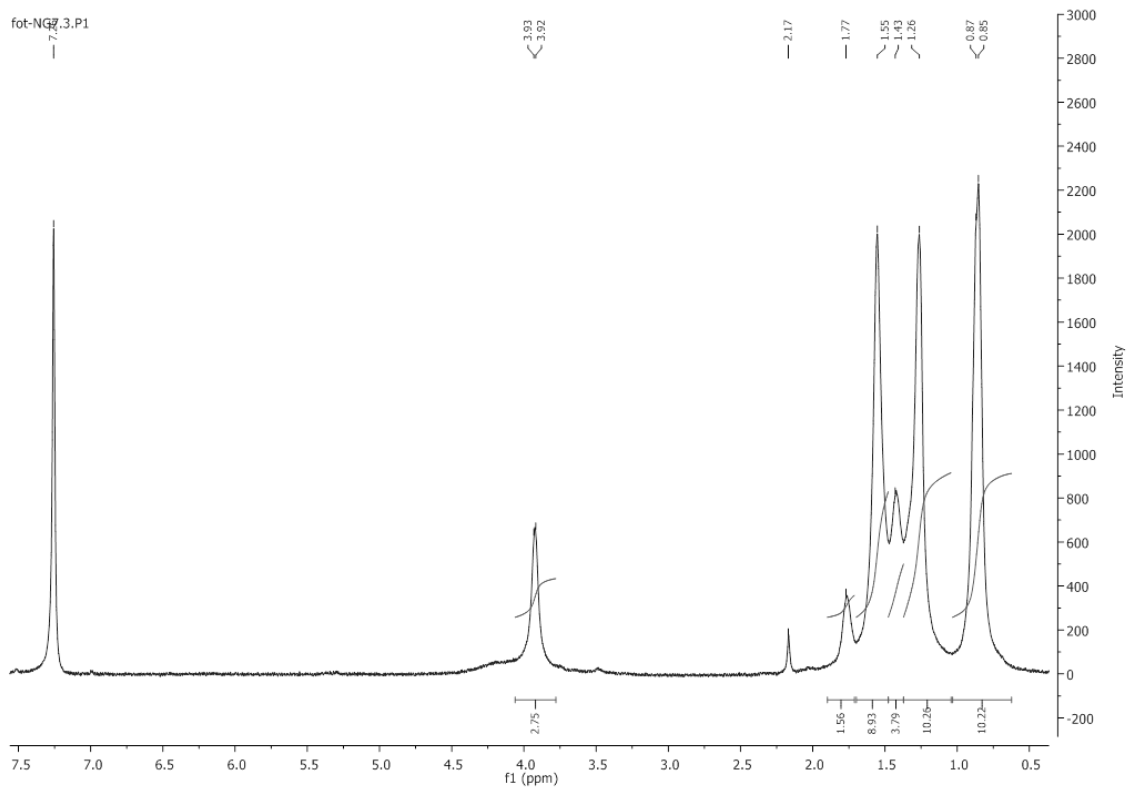
- [31] Legislação Segurança Alimentar – ESAC, disponível em: <http://www.esac.pt/noronha/legislalimentar/Legisla%C3%A7%C3%A3o%20Seguran%C3%A7a%20Alimentar.htm>, consultado a 23 de Junho de 2013.
- [32] D. Caras-Quintero and P. Bäuerle, Synthesis of the first enantiomerically pure and chiral, disubstituted 3,4-ethylenedioxythiophenes (EDOTs) and corresponding stereo- and regioregular PEDOTs. *The Royal Society of Chemistry*, pp. 926 - 927, 2004.
- [33] P. M. Beaujuge and J. R. Reynolds, Color Control in  $\pi$ -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 268-320, 2010.
- [34] P. Four and F. Guibe, Palladium-Catalyzed Reaction of Tributyltin Hydride with Acyl Chlorides. A Mild, Selective, and General Route to Aldehydes. *American Chemical Society, Journal of Organic Chemistry*, vol. 46, n. 12, pp. 4439 - 4445, 1981.
- [35] J. T. Pinhey and E. G. Roche, The Chemistry of Organolead (IV) Tricarboxylates. Synthesis and Electrophilic Heteroarylation, reactions of 2- and 3-Thienyl-, and 2- and 3-Furyl-lead Tricarboxylates. *Journal of Chemistry Society Perkin Trans*, 1988.
- [36] Y. Yamashita, Y. Tsubata, T. Suzuki and T. Myashi, Single-Component Organic Conductors Based on Neutral Radicals Containing the Pyrazino-TCNQ Skeleton. *Journal of Organic Chemistry*, vol. 67, n. 25, pp. 6749-6755, 1992.
- [37] C. W. Ong, S. Liao, T. H. Chang and H. Hsu, Hexakis(alkoxy)diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazines: Mesogenic Phase Transition of the Electron-deficient Discotic Compounds. *Journal of Organic Chemistry*, vol. 69, pp. 3181-3185, 2004.
- [38] T. Bui, O. Thiebaut, E. Grelet, M. Achard, B. Garreau-de Bonneval and K. I. Ching, Discotic Nickel Bis(dithiolene) Complexes – Synthesis, Optoelectrochemical and Mesomorphic Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 2663–2676, 2011.
- [39] B. Mohr, V. Enkelmann, and G. Wegner, Synthesis of Alkyl- and Alkoxy-Substituted Bends and Oxidative Coupling to Tetraalkoxyphenanthrene-9,10-diones. *Journal of Organic Chemistry*, vol. 59, pp. 635-638, 1994.
- [40] G. E. Gunbas, A. Durmus and L. Toppare, A Unique Processable Green Polymer with a Transmissive Oxidized State for Recrystallization of Potential RGB-Based Electrochromic Device Applications. *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, pp. 2026-2030, 2008.
- [41] G. E. Gunbas, A. Durmus and L. Toppare, New, Highly Stable Electrochromic Polymers from 3,4-Ethylenedioxythiophene – Bis-substituted Quinoxalines toward Green Polymeric Materials. *Chem. Mater.*, vol. 19, pp. 6247-6251, 2007.
- [42] C. Lee and T. Yamamoto, Synthesis and characterization of a new class of liquid-crystalline, highly luminescent molecules containing a 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine unit. *Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Japan. Tetrahedron Letters*, 42, 3993 – 3996, 2001.
- [43] D. Bradley, G. Williams and M. Lawton, “Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants”. *Journal of American Chemical Society*, 2010.

[44] D. D. Perrin & W. L. F. Armarego, Purification of laboratory Chemicals, 3<sup>rd</sup> ed.: Pergamon press, England, 1988.

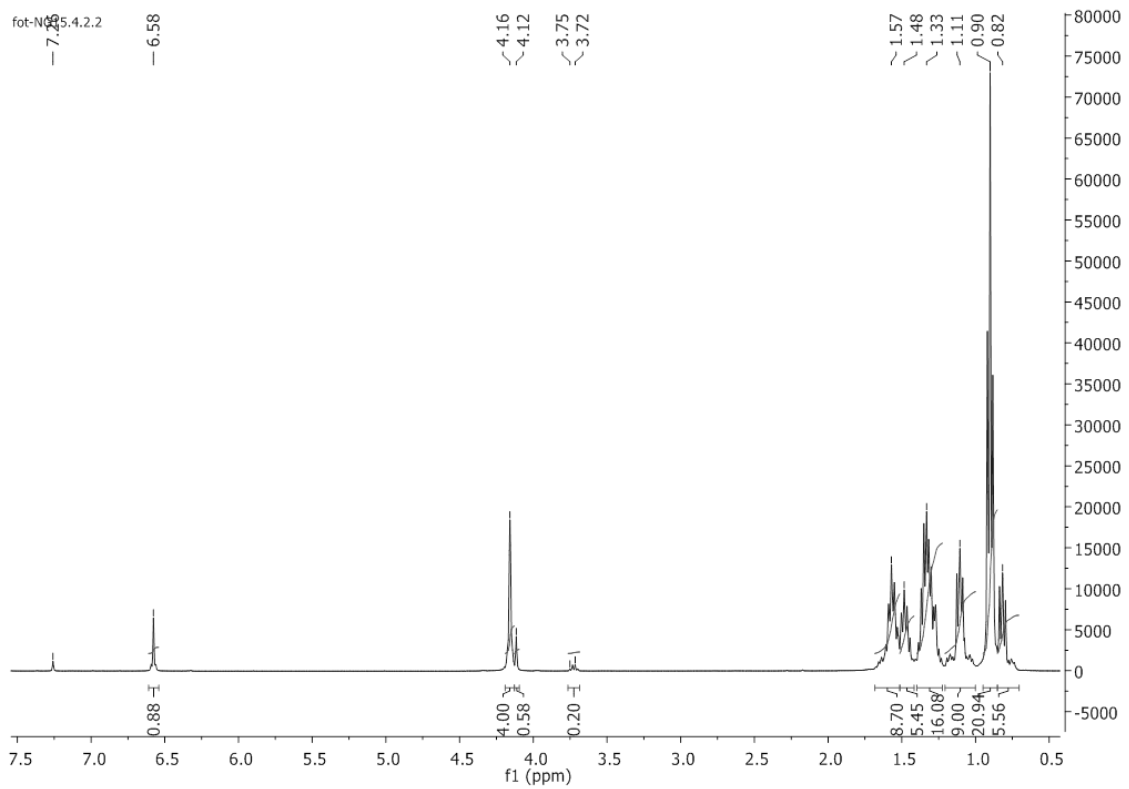
## VI. Anexos



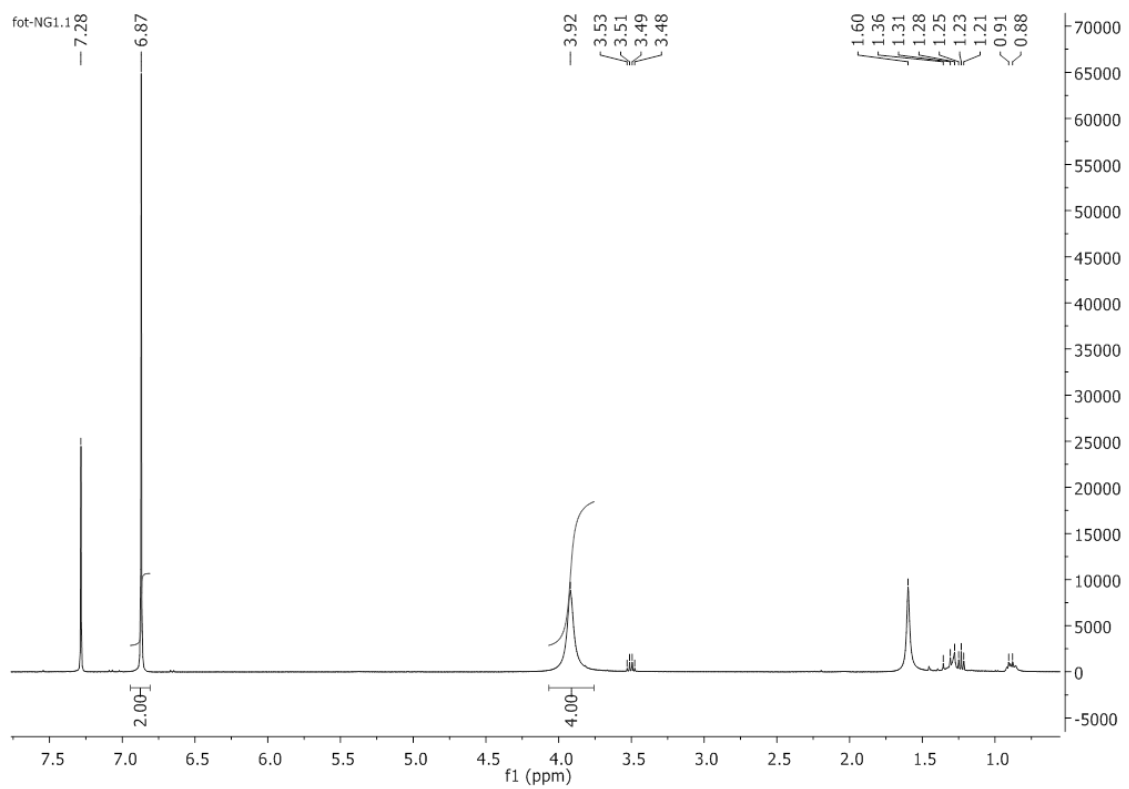
Anexo 1 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto 3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno (1.1)



Anexo 2 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto Poli{3,4-bis(2-etilhexiloxi)tiofeno} (1)

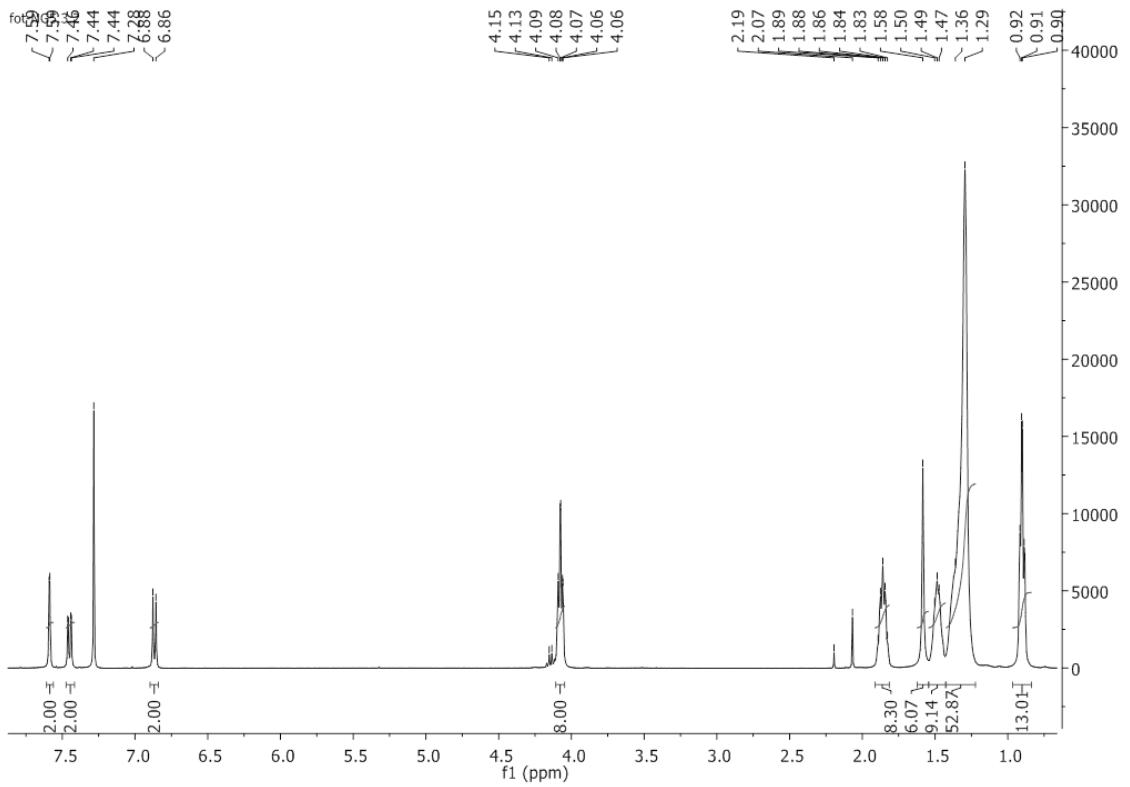


**Anexo 3** – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto 2-tributilestano 3,4-etilenodioxifeno (2.1)

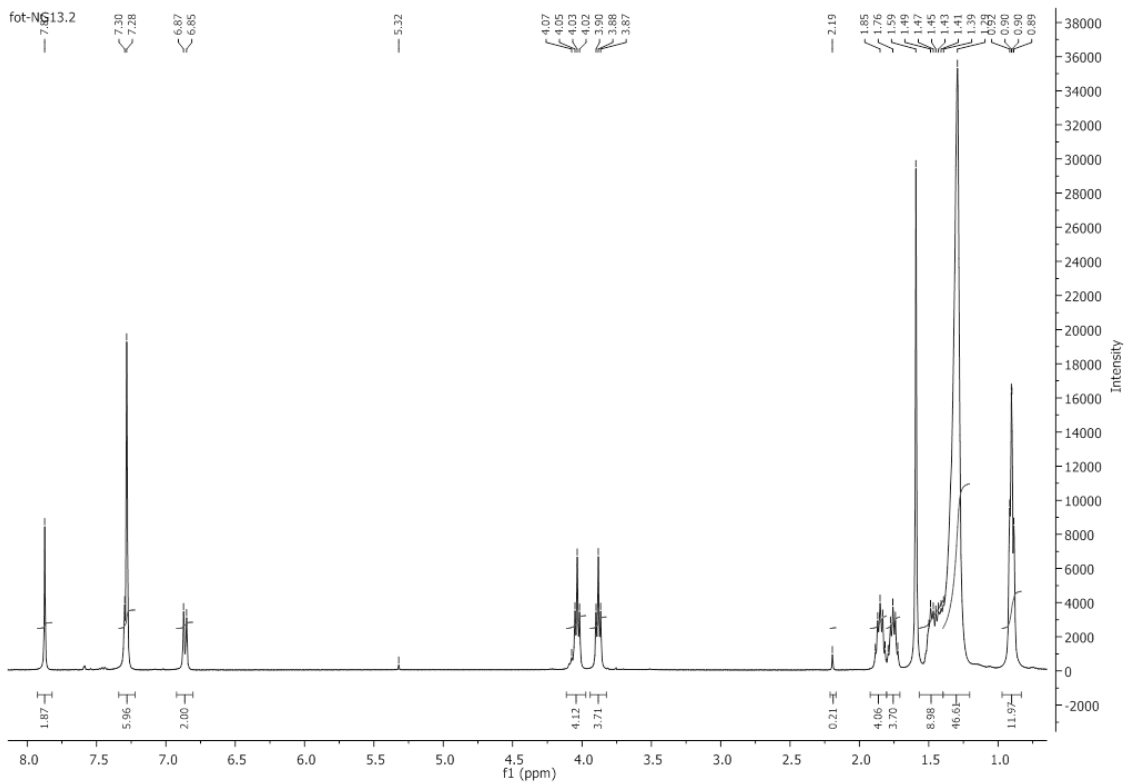


**Anexo 4** – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina (5)

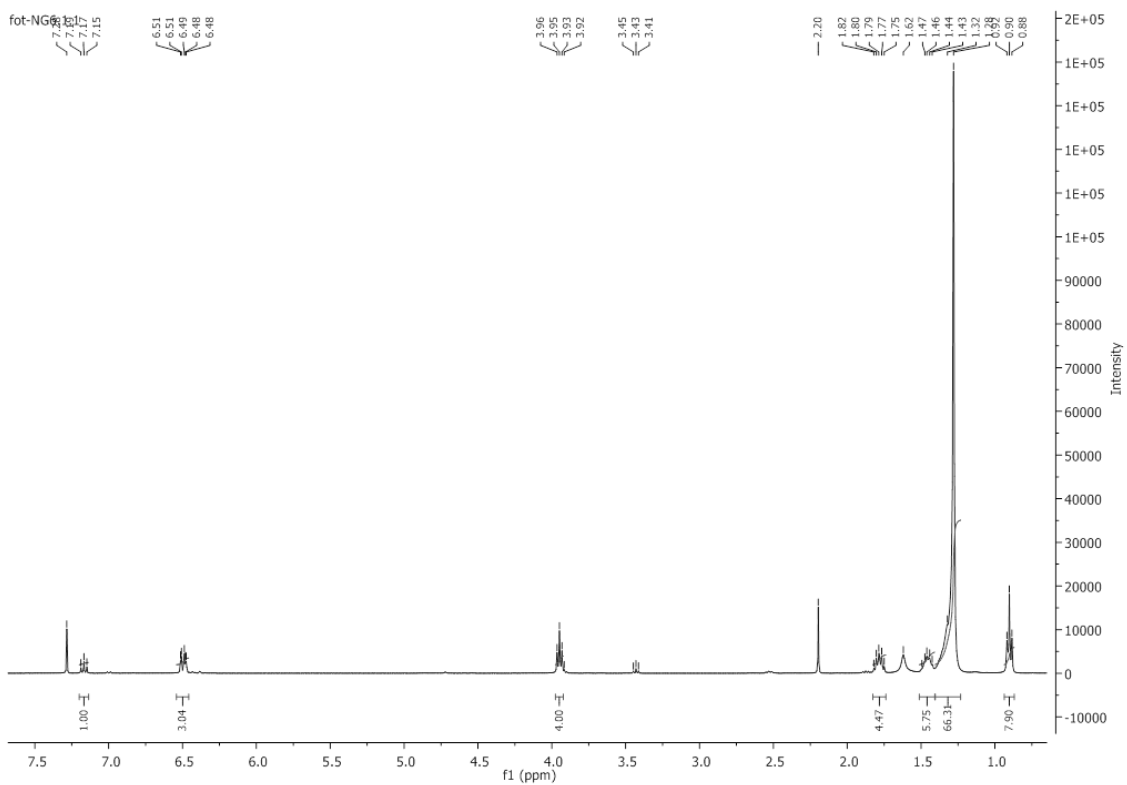
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES



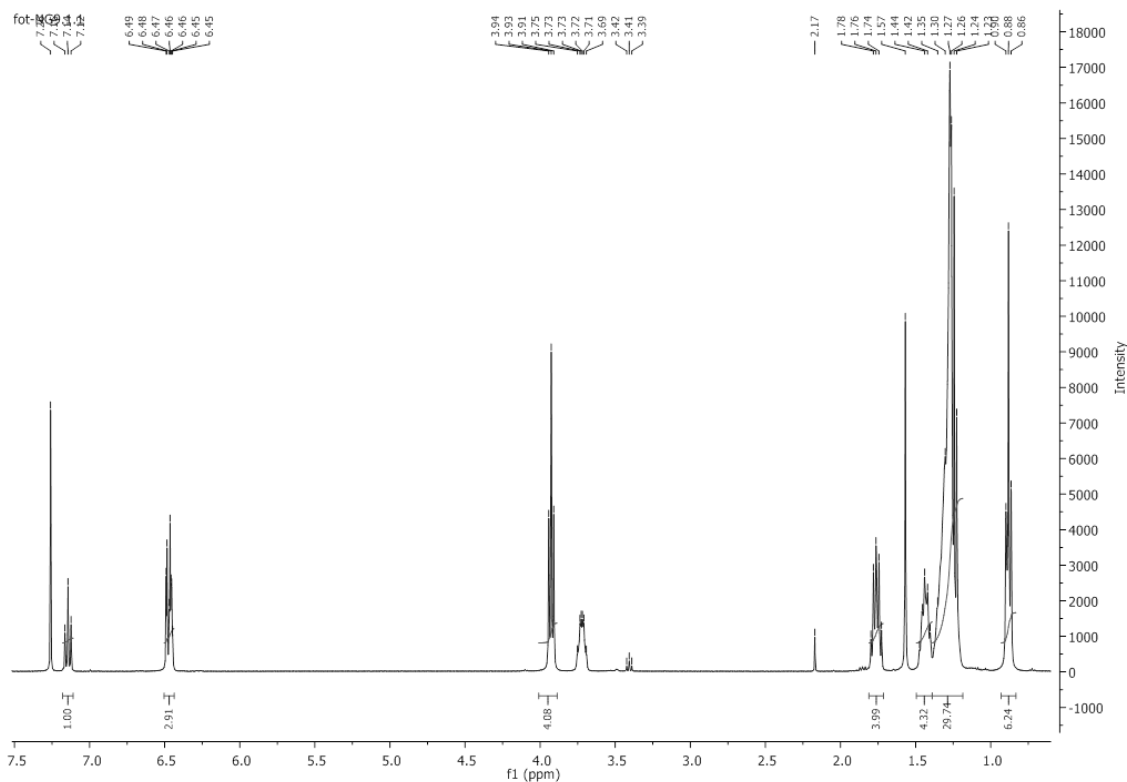
Anexo 5 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *1,2-Bis(1,2-bisdeciloxibenzeno)oxalila* (3.2)



Anexo 6 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *3,6-dibromobenzeno-1,2-Bis(1,2-bis(3,4-bisdeciloxibenzeno))diamina* (3.3)

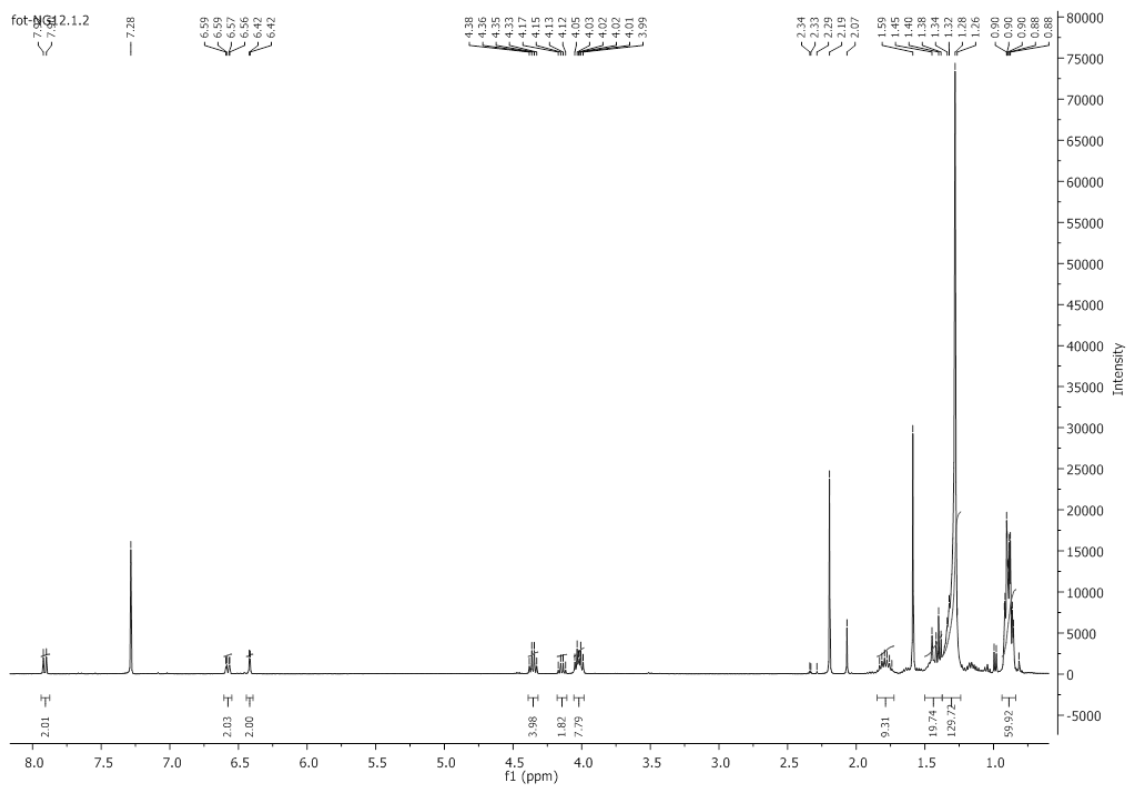


Anexo 7 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto 1,3-bis(hexadecyloxy)benzene (4.1)

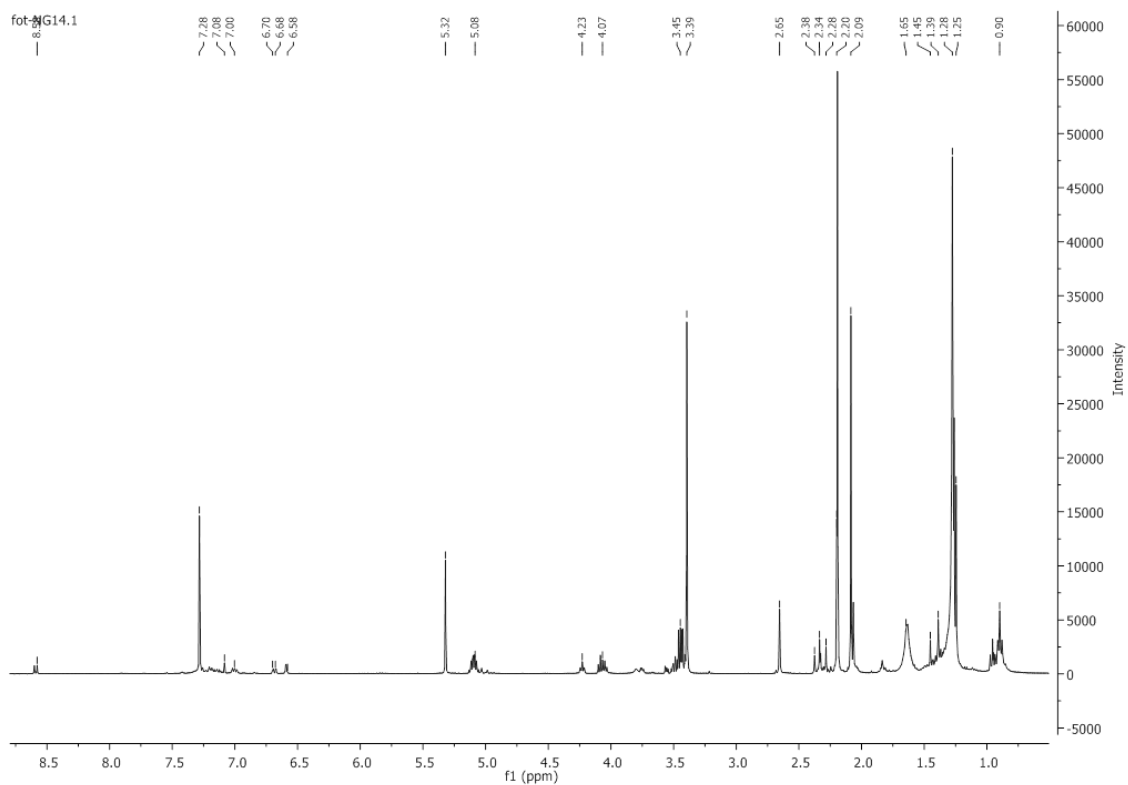


Anexo 8 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto 1,3-bis(decyloxy)benzene (4.1)

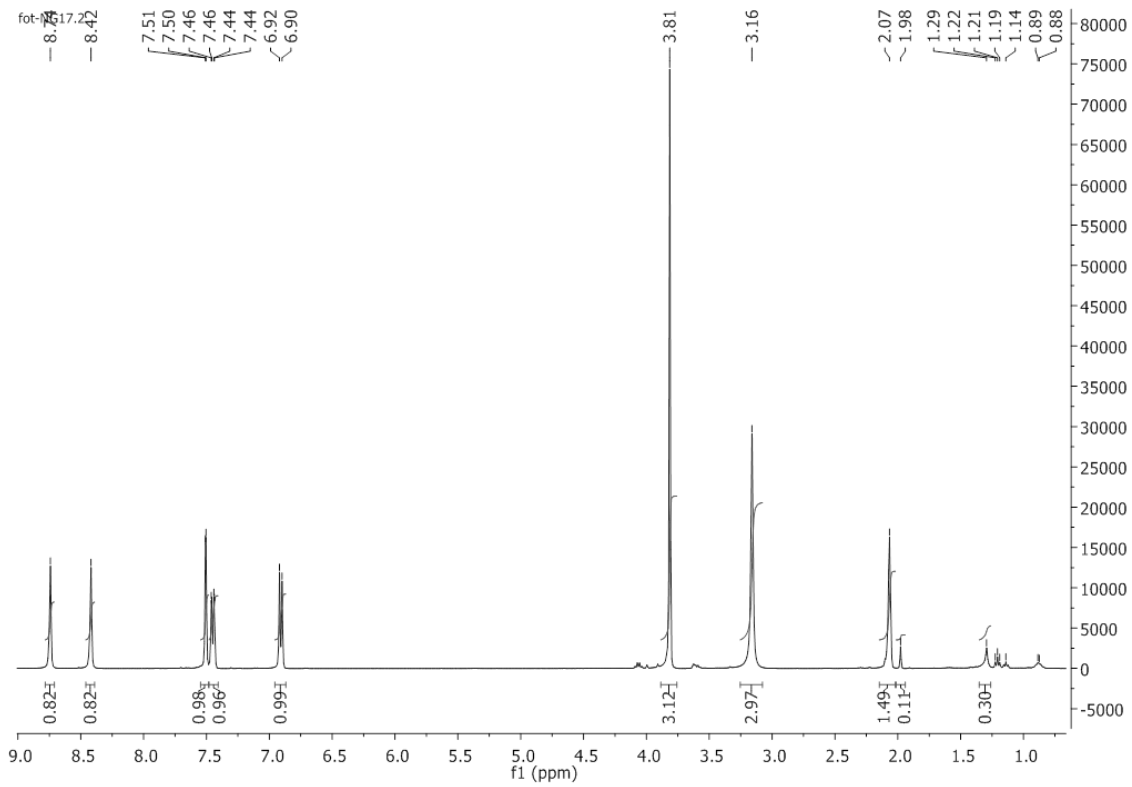
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES



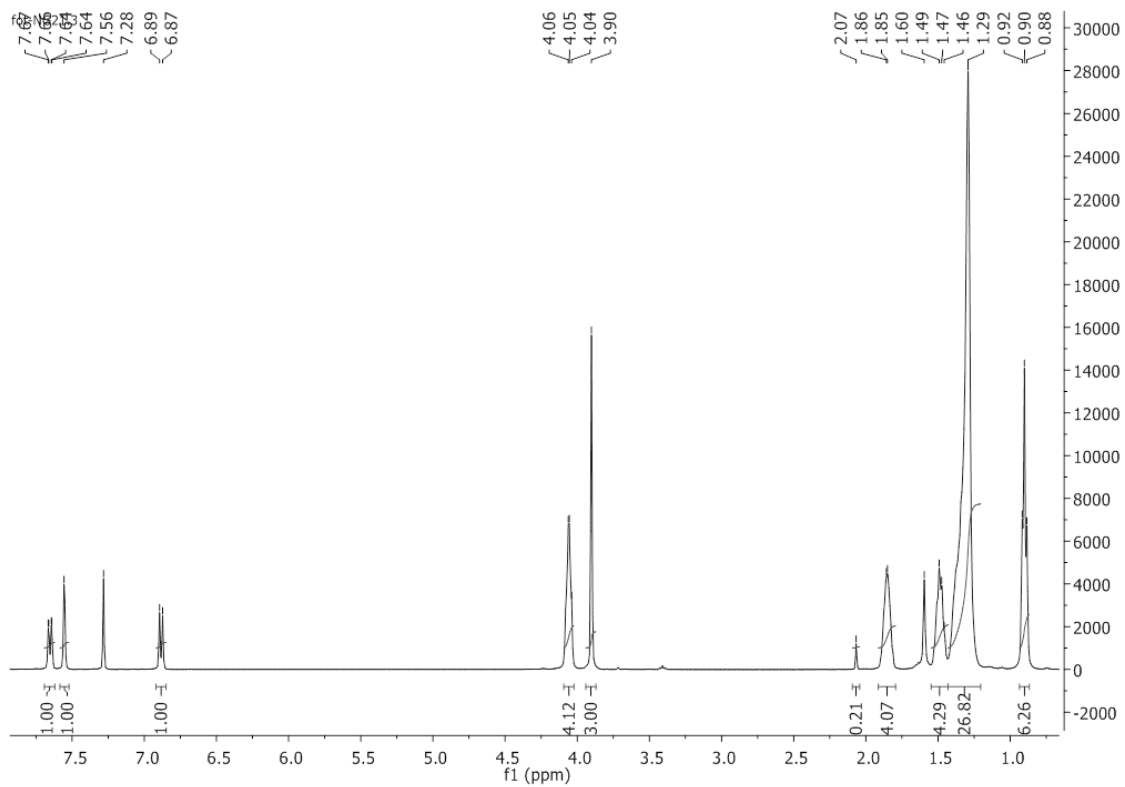
Anexo 9 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *1,2-bis(2,4-bis(hexadecyloxy)benzene)oxalil* (4.2)



Anexo 10 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *3,6-dibromobenzene-1,2-bis(1,2-bis(2,4-bis(hexadecyloxy)benzene))diamine* (4.3)

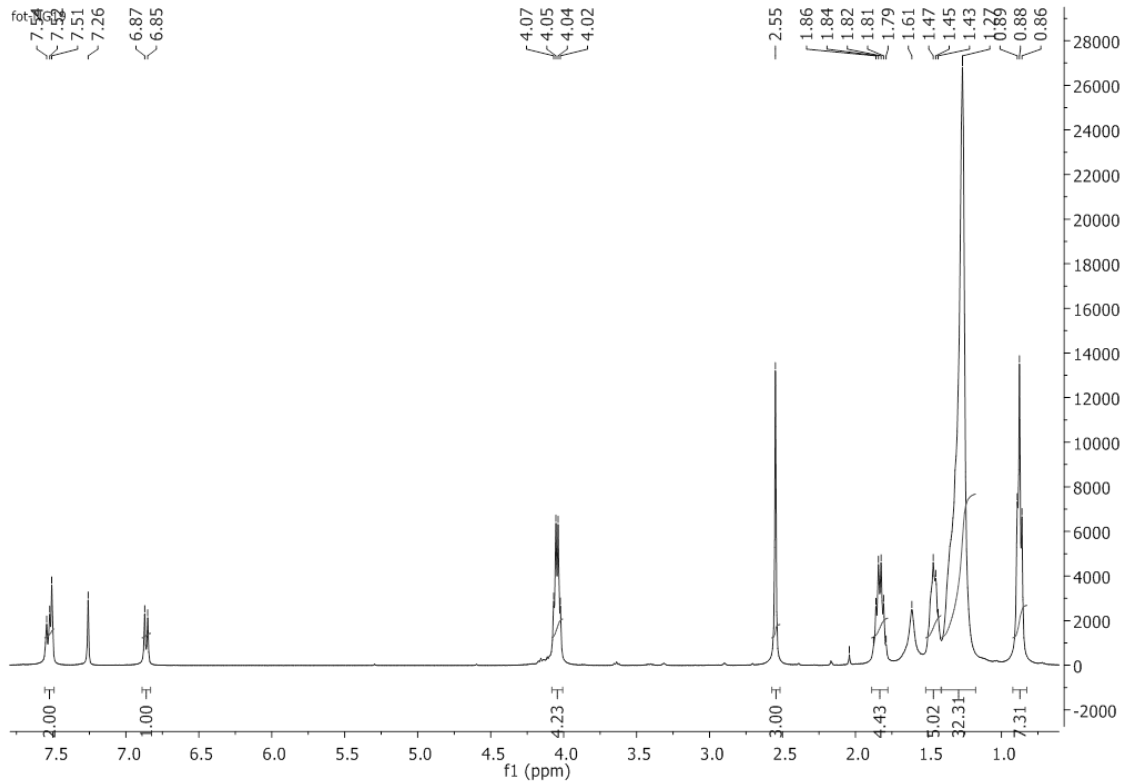


Anexo 11 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *1-metil(3,4-dihidroxi)benzoato* (3.5)

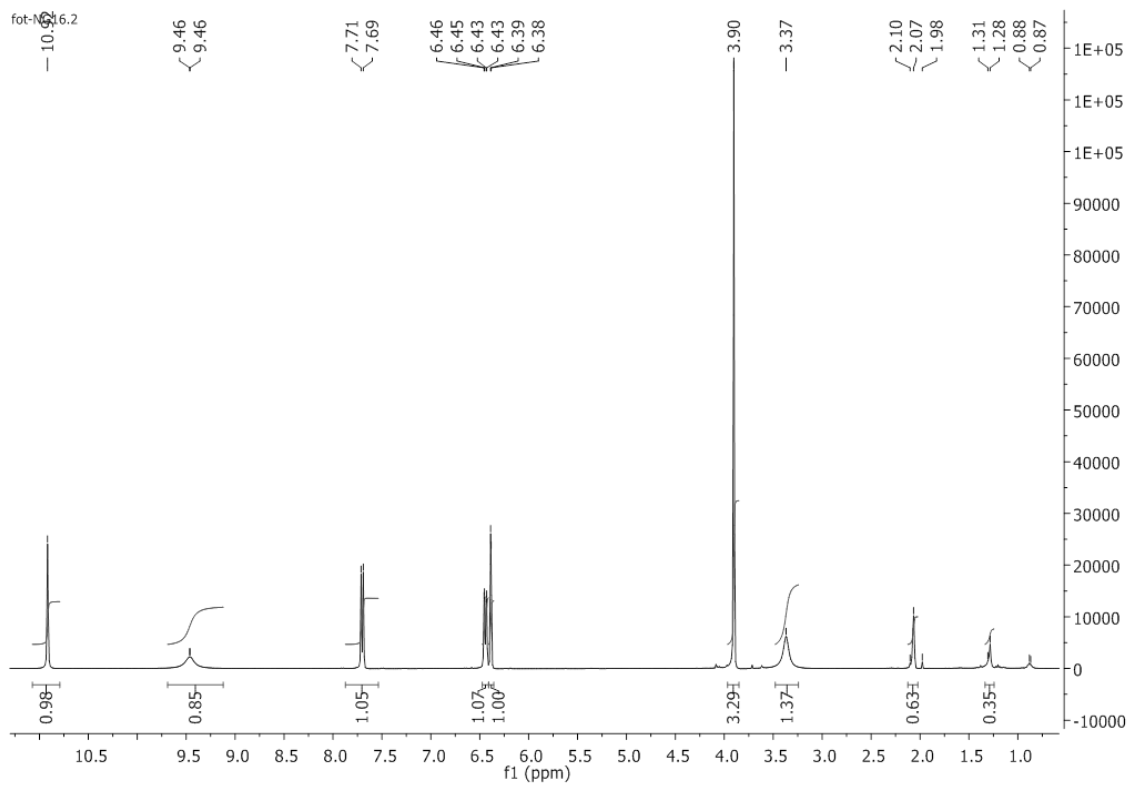


Anexo 12 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *1-metil(3,4-didéciloxi)benzoato* (3.6)

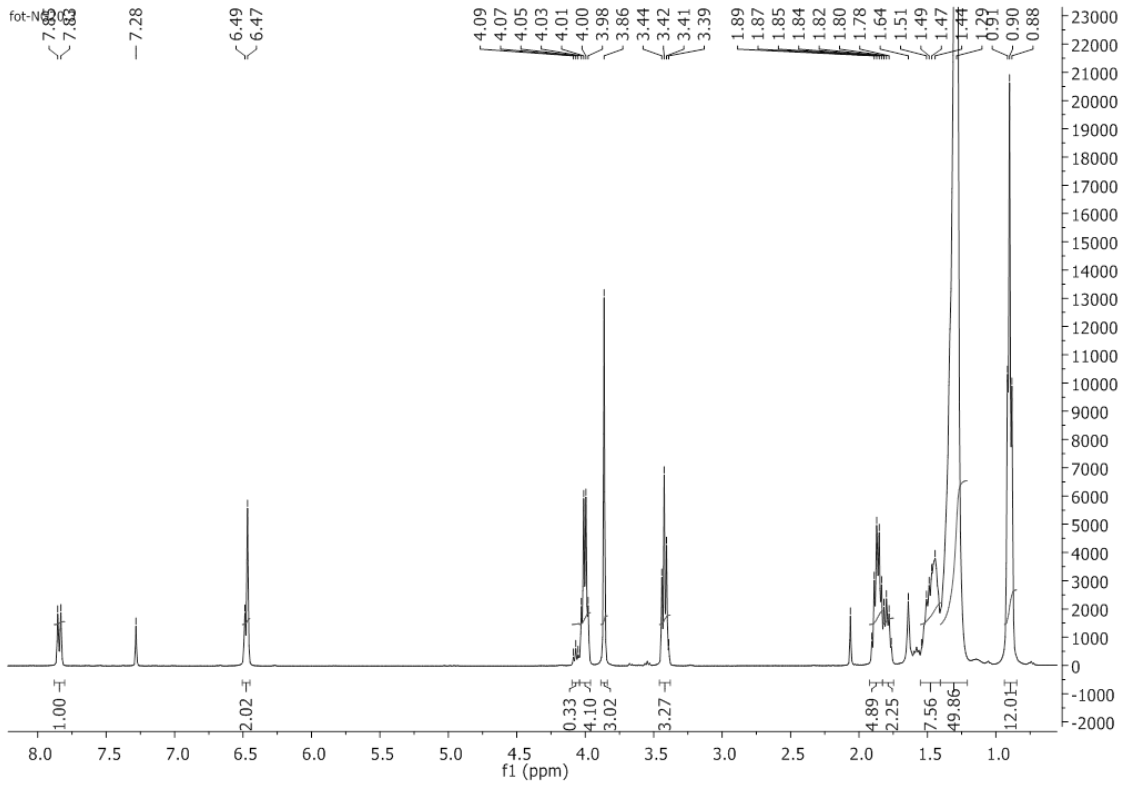
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM EMBALAGENS INTELIGENTES



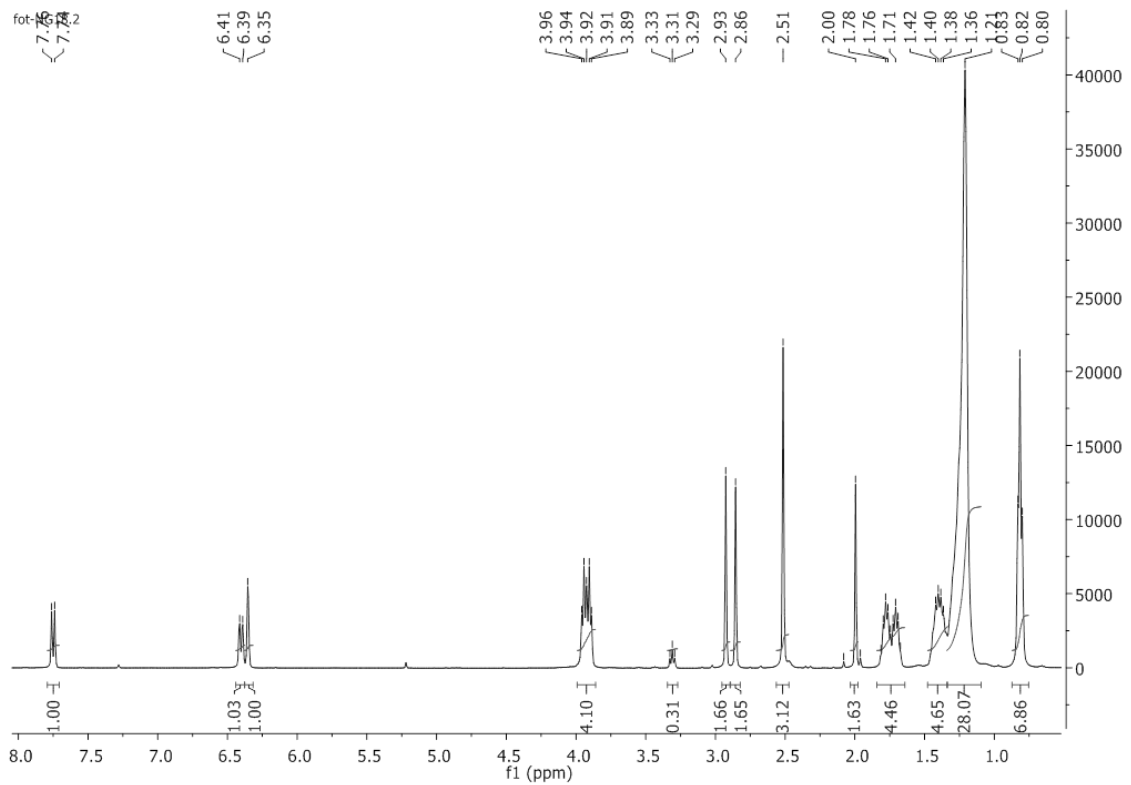
Anexo 13 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *3,4-bisdeciloxiacetofenona* (3.7)



Anexo 14 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *1-metil(2,4-dihidroxi)benzoato* (4.5)



Anexo 15 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *1-metil(2,4-dideciloxi)benzoato* (4.6)



Anexo 16 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto *2,4-bisdeciloxiacetofenona* (4.7)