

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA

Daniel Diniz Siqueira de Sá

Mecanocromismo Associado à Utilização de Espiropirano como Agente
de Ligação Cruzada em Matrizes Poliméricas

Daniel Diniz Siqueira de Sá

Mecanocromismo Associado à Utilização de Espiropirano como Agente
de Ligação Cruzada em Matrizes Poliméricas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa

Itajubá, 2026

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à minha família pelo amor incondicional e pela incessante dedicação em prol do meu crescimento e da minha felicidade: A minha mãe Eliana por ser um exemplo de compreensão e carinho, a meu pai Marcelo por acreditar em mim acima de tudo e à minha irmã Rayssa pela proteção e apoio imensurável ao longo de toda minha vida. Agradeço também a minha avó Irene, meu padrinho Téo e meus primos Tainah e Gabriel, especialmente, por serem muito importantes em toda minha vida e sempre fazerem questão de estarem presentes.

Aos meus amigos, a família que eu escolhi, eu agradeço muito por me acolherem e mostrarem que juntos estamos sempre em casa. Especialmente Gustavo, Elisa, Pedro, Antonietta, João Pedro, Guilherme, Vinícius, Samuel e Saymon.

Sou muito grato ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, assim como a Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação pela oportunidade de ter realizado esse projeto e ainda ser contemplado com um auxílio para um estágio de 3 meses na Universidade de Coimbra. Assim, agradeço a todos que tornaram essa experiência transformadora possível. A meu orientador, Prof. Dr. Frederico, pela oportunidade e apoio, à Prof. Dra. Dina da UC que me recebeu com muito carinho e atenção e me passou conhecimentos muito preciosos, e aos amigos da universidade que fizeram eu me sentir em casa: Pedro, Paulo, Jéssica e Carol.

Agradeço novamente ao meu orientador Frederico por todos os ensinamentos, pela confiança, amizade e atenção. E por me dar a oportunidade de observar um exemplo de profissional que eu desejo ser. Aos colegas de LSPS e da Pós-graduação por todo apoio e amizade ao longo desse período, me ajudando sempre que possível mesmo com todas as inseguranças. Em especial Bianca, Diego, Flávio, Mônica, Eline, Luiz e Ralf.

Agradeço aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo incentivo à pesquisa, em especial a FAPEMIG pela bolsa durante todo o período.

Resumo

Neste trabalho, buscou-se desenvolver materiais poliméricos com propriedades mecanocrômicas, visando sua aplicação como superfícies sensoras de estresse mecânico. Para isso, foram sintetizados dois derivados da classe dos espiropiranos, denominados SPOH₂ e SPV, com destaque para o SPV, projetado com grupos metacrilados em suas terminações, permitindo sua atuação como agente reticulador na polimerização de sistemas vinílicos. Os derivados foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-RMN) e infravermelho (FTIR), confirmando suas estruturas. A análise por espectroscopia UV-Vis em solução evidenciou a ausência de foto e solvatocromismo, indicando comportamento não responsivo nessas condições. O derivado SPV foi então empregado na síntese de materiais poliméricos de poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA) e poliacrilato de etila (PAE), atuando como agente de ligação cruzada. Os materiais obtidos foram caracterizados por FTIR e análise termogravimétrica (TGA), confirmando sua formação e estabilidade térmica. Dentre eles, o material baseado em PS foi investigado de forma mais aprofundada, apresentando comportamento mecanocrômico seletivo. A mudança de cor induzida por estresse mecânico foi observada visualmente e confirmada por espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis e espectroscopia de emissão, sem resposta significativa à radiação UV. Esses resultados demonstram o sucesso na obtenção de um material capaz de atuar como sensor óptico de integridade estrutural, fornecendo um mecanismo eficiente de auto-relato de danos.

Palavras-chaves: espiropirano; mecanocromismo; sensor; polímeros

Abstract

This work aimed to develop polymeric materials with mechanochromic properties for application as stress-sensing surfaces. Therefore, two spiropyran derivatives, named SPOH₂ and SPV, were synthesized, with particular emphasis on SPV, which was designed with methacrylate functional groups at its termini, enabling its use as a cross-linking agent in the polymerization of vinyl systems. Proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and infrared spectroscopy (FTIR) were used to analyse the derivatives, verifying their anticipated structures. UV–Vis spectroscopy in solution revealed the absence of photochromic and solvatochromic behavior, indicating non-responsive characteristics under these conditions. The SPV derivative was subsequently employed as a cross-linker in the synthesis of polymeric materials based on polystyrene (PS), poly(methyl methacrylate) (PMMA), and poly(ethyl acrylate) (PAE). The obtained materials were characterized by FTIR and thermogravimetric analysis (TGA), confirming its structure and thermal stability. Among them, the PS-SP material was further investigated in greater detail and exhibited selective mechanochromic behavior. The color change induced by mechanical stress was observed visually and further confirmed by diffuse reflectance UV–Vis and emission spectroscopy, with no significant response under UV irradiation. These results demonstrate the successful development of a material capable of functioning as an optical sensor of structural integrity, providing an effective mechanism for self-reporting mechanical damage.

Keywords: spiropyran; mechanochromism; sensor; polymers

Lista de Figuras

Figura 1.1: Ilustração da aplicação da pele responsiva como sensor elétrico de toque. Adaptado de: (CHOU et al., 2015).....	3
Figura 1.2: Representação de um sistema polimérico mecanocrômico e um exemplo da mudança de cor em função da compressão. Adaptado de: (LEE et al., 2010; LI, J.; NAGAMANI; MOORE, 2015).....	5
Figura 1.3: Equilíbrios observados entre as formas SP e MC de um derivado espiropirano. ..	7
Figura 1.4: Mecanismo de isomerização da SP em filme de Policaprolactona submetidos a estiramento. Adaptado de: (O'BRYAN; WONG; MCELHANON, 2010).	9
Figura 1.5: (a) Reação de abertura de anel induzida por força mecânica do espiropirano (SP) para merocianina (MC); (b) Três tipos de SP utilizadas como mecanóforos, com base na localização e no tipo do grupo substituinte. Adaptado de: (LI, M. et al., 2018).....	10
Figura 1.6: Representação estrutural dos polímeros reticulados PS-SP e PMMA-SP.	13
Figura 1.7: Representação estrutural dos derivados SP(OH) ₂ e SPV	14
Figura 2.1: Primeira etapa de reação para a obtenção do SP(OH) ₂	16
Figura 2.2: Segunda etapa de reação para a obtenção do SP(OH) ₂	17
Figura 2.3: Segunda etapa de reação para a obtenção do SP(OH) ₂	17
Figura 2.4: Reação de obtenção do SPV a partir do SP(OH) ₂	18
Figura 2.5: Representação da proposta de reação de polimerização da PA incorporando o derivado SP(OH) ₂	20
Figura 2.6: Reação de polimerização do PS utilizando BPO.....	21
Figura 2.7: Representação estrutural do derivado SPV atuando como cross-linker na polimerização do PS.	22

Figura 2.8: Representação estrutural do derivado SPV atuando como cross-linker na polimerização do PAE.	23
Figura 2.9: Representação estrutural do derivado SPV atuando como cross-linker na polimerização do PMMA.....	24
Figura 3.1: Espectro de ^1H -RMN a 400 MHz em CDCl_3 do $\text{SP}(\text{OH})_2$	29
Figura 3.2: Espectro de correlação ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC) do espiropirano $\text{SP}(\text{OH}_2)$	30
Figura 3.3: Espectro de ^1H -RMN a 400 MHz em CDCl_3 do SPV.....	31
Figura 3.4: Espectros de absorção na região do UV-vis do $\text{SP}(\text{OH})_2$ sem irradiação de luz UV.	33
Figura 3.5: Espectros de absorção na região do UV-vis do $\text{SP}(\text{OH})_2$ após irradiação por luz UV.....	34
Figura 3.6: Espectros de absorção na região do UV-vis do SPV sem irradiação por luz UV.	34
Figura 3.7: Espectros de absorção na região do UV-vis do SPV após irradiação por luz UV.	35
Figura 3.8: Espectro de absorção na região do infravermelho do $\text{SP}(\text{OH})_2$	37
Figura 3.9: Espectro de absorção na região do infravermelho do SPV.	39
Figura 3.10: Espectro de absorção na região do infravermelho dos polímeros PS (a) e PS-SP (b).....	40
Figura 3.11: Espectro de absorção na região do infravermelho dos polímeros PMMA-SP (a), PAE-SP (b) e PA-SP (c).	41
Figura 3.12: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o polímero PAE-SP	43
Figura 3.13 : Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o polímero PMMA-SP	43
Figura 3.14: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o polímero PS-SP.....	44

Figura 3.15:Espectro de reflectância difusa após função F(R) do polímero PS-SP off e on. .	46
Figura 3.16: Visualização do mecanocromismo do PS-SP.....	47
Figura 3.17: PS-SP ao longo do tempo após risco superficial.....	47
Figura 3.18: Espectro de fluorescência PS-SP off.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 3.19: Espectro de fluorescência PS-SP on.....	Erro! Indicador não definido.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Proporções de reagentes utilizadas na otimização do filme de PS.	21
Tabela 2: Proporções de reagentes utilizadas na produção do filme de PS-SP	22
Tabela 3: Valores de número de onda para os principais modos vibracionais presentes nos polímeros PMMA-SP, PAE-SP e PA-SP.	41

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	2
1.1	Polímeros e materiais dinâmicos	2
1.2	Espiropiranos	5
1.3	SP como mecanóforo em Polímeros	9
1.4	Objetivos	12
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	16
2.1	Síntese dos espiropiranos	16
2.2	Síntese de polímeros funcionalizados com os derivados espiropirano	18
2.2.1	Poliamida	18
2.2.2	Poliestireno	20
2.2.2	Poliacrilato de Etila	22
2.2.3	Polimetilmetacrilato	23
2.3	Espectroscopia na região do infravermelho por Refletância total atenuada	24
2.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio (^1H) e Carbono (^{13}C).....	24
2.5	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do ultravioleta-visível (UV-vis)25	
2.6	Análise Termogravimétrica	25
2.7	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis	25
2.8	Espectroscopia de Fluorescência	26
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
3.1	Caracterização estrutural dos espiropiranos SP(OH) ₂ e SPV por análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear	28
3.2	Caracterização eletrônica dos derivados SP(OH) ₂ e SPV por espectroscopia na região do UV-Vis	32

3.3 Caracterização estrutural dos espiropiranos e materiais poliméricos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho	36
3.4 Caracterização dos polímeros por análise termogravimétrica.....	42
3.5 Estudo das propriedades mecanocrômicas do PS-SP por Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis e Espectroscopia de Fluorescência.....	45
4. CONCLUSÕES	51
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros e materiais dinâmicos

Ao longo da história, materiais poliméricos sempre fizeram parte do cotidiano da humanidade, ainda que sua natureza estivesse longe de ser esclarecida pela ótica da química. Esses materiais têm sido utilizados por diversas culturas ao redor do mundo por meio das fontes de materiais naturais, como fibras vegetais, borracha e couro. Materiais como esses passaram a ser compreendidos a um nível molecular apenas no século XX, especialmente a partir dos estudos de Hermann Staudinger (WEI *et al.*, 2017). Staudinger propôs, em 1920, que tais substâncias eram compostas por longas cadeias de unidades repetidas, denominadas de monômeros e unidas por ligações covalentes, estabelecendo assim o conceito de macromoléculas (STAUDINGER, 1920).

A existência de moléculas com alto peso molecular encontrou muita resistência da comunidade científica da época, uma vez que muitos acreditavam que esses materiais eram na verdade agregados, com um comportamento similar àquele observado para os coloides em solução (STAHL, 1989). O conceito moderno de polímeros foi estabelecido apenas depois da publicação dos estudos de Carothers em 1928, na empresa de materiais poliméricos DuPont, que sintetizou pela primeira vez polímeros de condensação, como poliésteres e poliamidas, a partir de reações orgânicas já conhecidas de dióis/diaminas e ácidos carboxílicos, que permitiu a formação de cadeias longas (KEIFER, 2000).

Essa nova perspectiva abriu caminho para intensa inovação na produção polimérica, por meio do desenvolvimento de polímeros sintéticos como o nylon, o polietileno e o poliestireno em escala industrial. Atualmente, os polímeros são aplicados em praticamente todos os setores, desde aplicações convencionais em embalagens até sistemas avançados voltados para biomedicina (MORAIS *et al.*, 2023) e sensoriamento (SEOK *et al.*, 2022), dependendo de como sua estrutura é modificada no processo de síntese e processamento. Diante dessa versatilidade, os polímeros têm se mostrado materiais promissores para o desenvolvimento de sistemas capazes de responder a estímulos externos de forma controlada, chamados de materiais dinâmicos.

Na natureza, é comum encontrar sistemas que respondem a estímulos externos, conferindo aos organismos vantagens adaptativas importantes para sua sobrevivência, como a camuflagem dos camaleões e cefalópodes (STEVENS; MERILAITA, 2009) ou o fechamento abrupto das

folhas da dionéia ao detectar moscas passando nas suas cerdas sensoras (VOLKOV *et al.*, 2008). Inspirando-se nesses mecanismos naturais, a pesquisa em ciência dos materiais tem direcionado esforços para a criação de materiais que não sejam estáticos em sua forma ou função, mas que reajam a estímulos específicos do ambiente com alterações perceptíveis em suas propriedades físico-químicas. Na Figura 1.1, está representado um exemplo de material polimérico dinâmico produzido por Chou e colaboradores, aplicado como sensor tátil no cinto de um urso de pelúcia, traduzindo energia elétrica relacionado com o toque para a mudança de cor no material (CHOU *et al.*, 2015).



Figura 1.1: Ilustração da aplicação da pele responsiva como sensor elétrico de toque. Adaptado de: (CHOU *et al.*, 2015)

O desenvolvimento de materiais poliméricos sensíveis a estímulos gerou um grande interesse em várias áreas da química nos últimos anos, com aplicações, por exemplo, para sistemas de liberação de moléculas bioativas (HAJEBI *et al.*, 2019) e desenvolvimento de sensores (MACHADO; ALEXIS; DE SOUSA, 2019). O tipo de estímulo utilizado para promover a resposta, assim como a natureza do sinal emitido pelo material, são tópicos importantes para serem discutidos no desenvolvimento desses sistemas poliméricos. Para materiais utilizados em sensores, por exemplo, uma resposta muito interessante e extensivamente estudada são os fenômenos envolvendo mudança de cor (ZHAI, 2013).

Ao fenômeno no qual a coloração de um material varia em resposta a estímulos externos é dado o nome de cromismo. Sua classificação é realizada com base na natureza do estímulo, podendo envolver, dentre muitos fenômenos, interações com radiação eletromagnética (FRANCIS *et al.*, 2017), solventes (FLOREA *et al.*, 2013), variações de pH (MIGUEZ *et al.*, 2023), variação na temperatura (KIM, I. J.; RAMALINGAM; SON, 2018), potencial redox (NAPOLI *et al.*, 2004) ou estresse mecânico (DAVIS *et al.*, 2009). Os mecanismos que envolvem a alteração do espectro de absorção e/ou de emissão desses materiais, são característicos ao tipo de molécula cromogênica incorporada na matriz do polímero, assim como ao estímulo que desencadeia a mudança de cor.

Os materiais responsivos a estímulos mecânicos, por exemplo, apresentam relevância particular, sobretudo para aplicações em dispositivos de monitoramento estrutural, como sensores de deformação e materiais capazes de realizar auto-relato ou até auto-reparo de danos (JUNG *et al.*, 2023). Nestes sistemas, a alteração de cor funciona como um indicativo visual de tensão mecânica acumulada ou ainda de comprometimento estrutural (LI, M. *et al.*, 2018). O princípio de funcionamento desses sistemas envolve a transferência de força mecânica para ligações covalentes específicas, presentes em unidades funcionais chamadas mecanóforos, que são incorporadas à cadeia polimérica (DAVIS *et al.*, 2009). Essa força aplicada deve ser suficiente para promover quebra de ligação química da molécula, nos chamados mecanismos cindíveis, ou induzir uma reorganização estrutural sem quebra de ligações, nos mecanismos não cindíveis. Em ambos os casos, há uma alteração na estrutura da molécula e, conseqüentemente, nas propriedades do material de partida, levando à resposta colorimétrica observável (Figura 1.2.) (BRANTLEY; WIGGINS; BIELAWSKI, 2013).

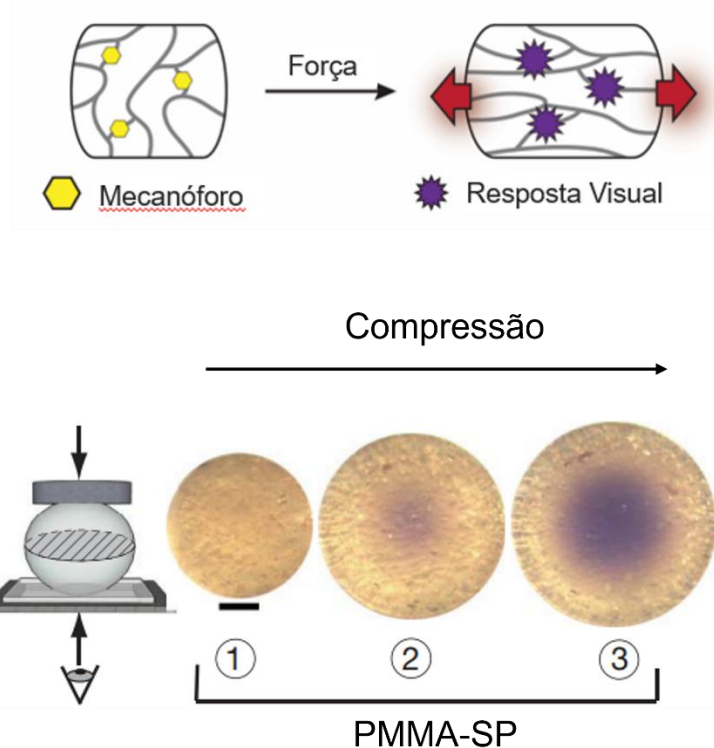


Figura 1.2: Representação de um sistema polimérico mecanocrômico e um exemplo da mudança de cor em função da compressão. Adaptado de: (LEE et al., 2010; LI, J.; NAGAMANI; MOORE, 2015). Com autorização: 6187600301353; 6192491438639.

Assim, define-se mecanóforos como moléculas sensíveis a força que respondem à aplicação de força externa por meio de transformações químicas previsíveis (LI, J.; NAGAMANI; MOORE, 2015). Dentre diversas classes de moléculas empregadas como mecanóforos na construção de polímeros responsivos podemos destacar: diarilbenzofuranonas (IMATO *et al.*, 2015), 1,2-dioxietano (LIU *et al.*, 2020), e ainda os derivados da classe dos espiropiranos como os mais bem estabelecidos e estudados (KIM, T. A. *et al.*, 2018).

1.2 Espiropiranos

Os espiropiranos representam a classe de moléculas mais amplamente estudadas de compostos fotocrômicos desde sua descoberta em 1952 por Hirshberg e Fischer (FISCHER; HIRSHBERG, 1952). Na ocasião, os autores observaram que a irradiação de soluções contendo

espiropiranos com luz ultravioleta (UV) provocava uma mudança de cor reversível, que podia ser revertida pela exposição à luz amarela

Essa classe de compostos orgânicos existe em duas formas moleculares estáveis que podem ser convertidas reversivelmente uma à outra, sua forma incolor e de anel fechado espiro (SP), e seu isômero de anel aberto e colorido merocianina (MC) (TIAN; TIAN, 2014). O fenômeno observado por Hirshberg e Fischer demonstra o fotocromismo da molécula, uma vez que o estímulo utilizado para gerar a mudança de cor foi a radiação eletromagnética. Todavia, diversos estímulos externos podem desencadear essa isomerização, como temperatura (LUTZ; AKDEMIR; HOTH, 2006), pH (MIGUEZ *et al.*, 2023), potencial redox (NAPOLI *et al.*, 2004) e estresse mecânico (LI, M. *et al.*, 2018), entre outros.

Para além da mudança colorimétrica, a conversão estrutural de SP para MC também provoca variações significativas nas propriedades físico-químicas da molécula. Dentre essas alterações, destacam-se o aumento do volume molecular, a elevação do momento de dipolo elétrico (decorrente da separação de cargas na estrutura MC) e a maior afinidade por cátions metálicos (MIGUEZ *et al.*, 2019). Essas características são explicadas pela estrutura molecular da molécula em suas duas formas e sobre a maneira como elas convertem entre si em equilíbrio.

A estrutura da forma SP é composta por dois anéis heterociclos, um indol e um benzopirano, ligados ortogonais entre si por um único átomo de carbono, formando uma ligação espiro. Nessa configuração, a molécula não absorve luz na região visível do espectro eletromagnético. Quando submetida à irradiação UV, entre outros estímulos, ocorre a clivagem heterolítica da ligação C–O entre o carbono espiro e o oxigênio do benzopirano, originando a forma merocianina (MC). Essa nova espécie é plana e apresenta um sistema extensamente conjugado de elétrons π , conferindo-lhe uma possibilidade do sistema de absorver fótons de radiação visível. Essa propriedade é observada pelo deslocamento da absorção UV na região do espectro visível e, conseqüentemente, uma mudança de coloração perceptível (KEUM *et al.*, 1991). A Figura 1.3 ilustra alguns equilíbrios mais comumente descritos na literatura entre as formas SP e MC.

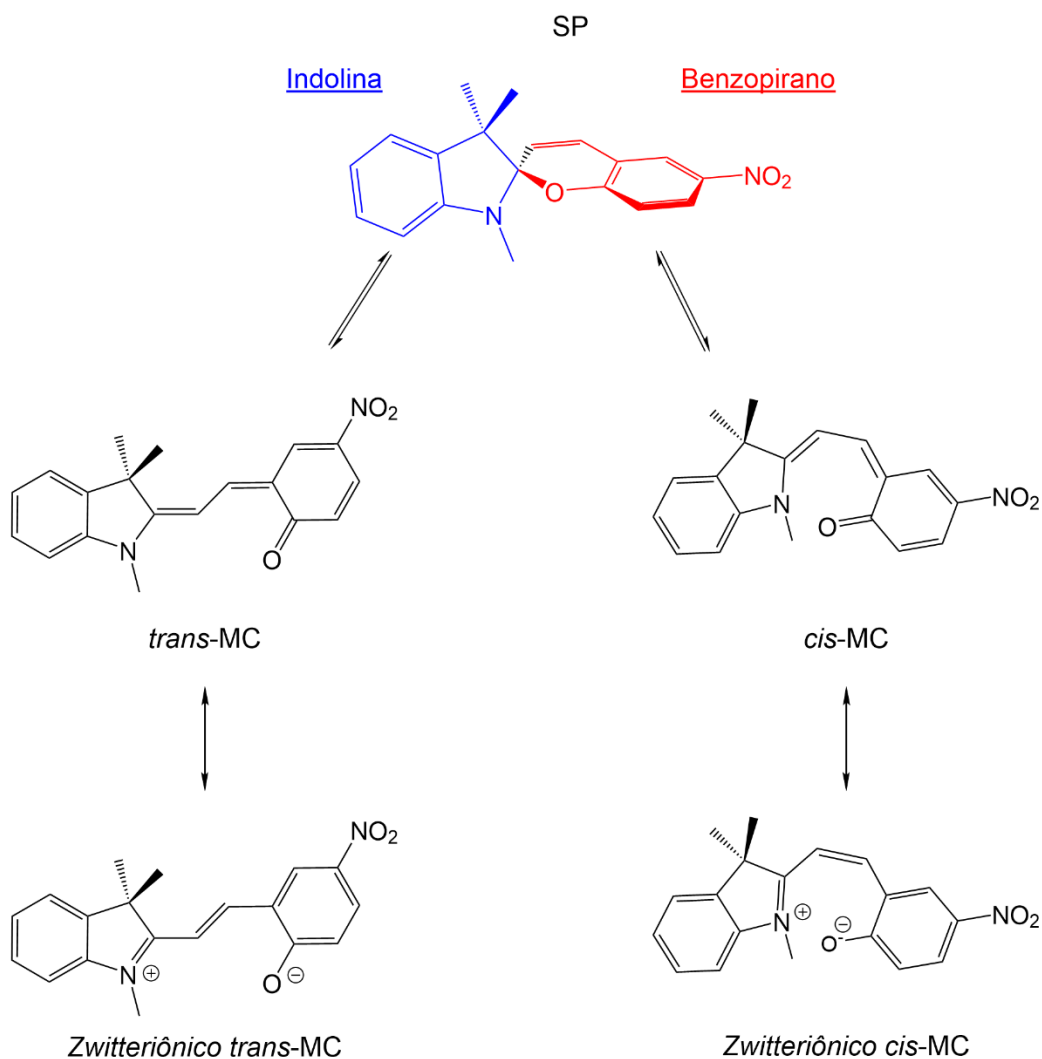


Figura 1.3: Equilíbrios observados entre as formas SP e MC de um derivado espiropirano.

A conversão da forma SP pode resultar na formação de dois estereoisômeros distintos: *cis*-MC e *trans*-MC, sendo este último termodinamicamente favorecido devido à menor repulsão estérica. Além disso, a reconfiguração eletrônica durante a transição estrutural conduz à formação de um híbrido de ressonância entre uma forma neutra e uma forma zwitteriônica da MC, observada em ambos os isômeros (KLAJN, 2014).

A isomerização da forma SP para as formas *trans*-MC ou *cis*-MC de anel aberto depende do tipo de estímulo aplicado e das condições do ambiente no qual este se encontra. Em solução, por exemplo, há um equilíbrio entre as formas apresentadas. A contribuição de cada forma canônica é ditada pelas características do solvente em que a espiropirano está inserida, como polaridade e capacidade de fazer ligações de hidrogênio, uma vez que a forma zwitteriônica é

estabilizada em meios polares e a forma neutra é estabilizada em meios apolares (MURUGAN; CHAKRABARTI; ÅGREN, 2011). Um resultado dessa interação é o deslocamento da banda de absorção da MC no visível para o azul (deslocamento hipsocrômico) com o aumento da polaridade, devido à diminuição da energia do estado fundamental da molécula (KORTEKAAS; BROWNE, 2019).

Para estudar suas propriedades mecanocrômicas, entretanto, é necessária a incorporação dos espiropiranos em alguma matriz sólida, usualmente polimérica, para que seja possível aplicar força à molécula. A relação entre os espiropiranos e matrizes poliméricas se mostra presente em muitos aspectos, uma vez que o comportamento crômico do material final pode ser influenciado tanto pelas características do polímero em si quanto pela estratégia de incorporação do espiropirano no material (GUO; ZHANG, 2021). No geral, as transições fotocromicas são mais lentas em uma matriz polimérica em comparação quando em solução. Esse efeito pode ser atribuído à restrição espacial que o ambiente da matriz polimérica impõe à molécula, limitando sua mobilidade e capacidade de isomerização (WU *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2006)

Por outro lado, a aplicação dos derivados de espiropiranos puros é limitada por algumas de suas características, como baixa fotoestabilidade e fotoreversibilidade, decomposição em soluções aquosas, e uma certa toxicidade em sistemas biológicos (IMATO *et al.*, 2014). Assim, sua incorporação em sistemas poliméricos não apenas possibilita a exploração de diferentes propriedades, como o mecanocromismo, como também apresenta um método eficiente para diminuir esses problemas (KEYVAN; BALZADE; MAHDAVIAN, 2022).

A indução da isomerização de SP para MC por força usando polímeros com unidades de espiropirano ligados covalentemente em sua estrutura, foi explorada primeiramente por Moore e colaboradores em 2007. Eles observaram uma mudança colorimétrica de transparente para rosa em uma solução polimérica de polimetilmetacrilato (PMMA) modificado com SP quando submeterem-na a um banho em ultrassom, indicando a abertura do anel da forma espiro (POTISEK *et al.*, 2007). Esse trabalho abriu caminho para um extenso número de novos estudos sobre polímeros mecanocrômicos e pavimentou a base para a estratégia geral de desenvolvimento de mecanóforos como a SP para esse papel (SOMMER, 2021).

Para explorar a propriedade de mecanocromismo dos SPs, usualmente a molécula é inserida na estrutura do material de modo que as duas extremidades da molécula (anel indol e benzopirano) estejam ligadas à cadeia polimérica, para que quando realizado o estresse mecânico

no material, a força caía sobre a ligação C-O do carbono espiro e o equilíbrio de isomerização desloca para a forma merocianina (Figura 1.4) (TANG, 2024).

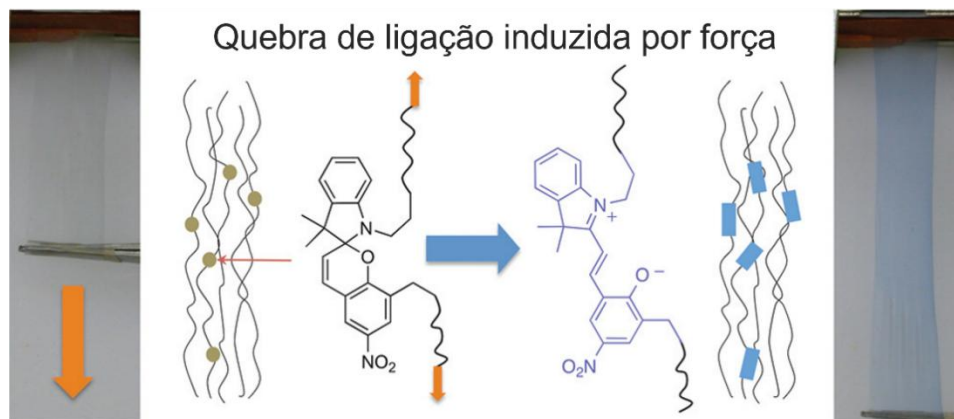


Figura 1.4: Mecanismo de isomerização da SP em filme de Policaprolactona submetidos a estiramento. Adaptado de: (O'BRYAN; WONG; MCELHANON, 2010).

Na literatura vários trabalhos demonstram que a eficiência da isomerização dos grupos espiropirano (SP) em resposta a estímulos externos depende diretamente de sua adequada disposição ao longo da cadeia polimérica, favorecendo a reversibilidade entre as formas espiropirano (SP) e merocianina (MC). Nesse contexto, o avanço das pesquisas não está apenas atrelado a compreensão do mecanismo, mas nas distintas estratégias de incorporação desses grupos às matrizes poliméricas. Diversos trabalhos recentes ilustram essa pluralidade, explorando aplicações em materiais fotoresponsivos (LI, M. *et al.*, 2018; TANG, 2024; WEI *et al.*, 2017)

1.3 SP como mecanóforo em Polímeros

Para ligar covalentemente os derivados espiropiranos à matriz polimérica, é preciso adequar a estrutura da SP utilizada com o método de polimerização que será empregado para a produção dos materiais.

Para isso, o derivado SP pode ser modificado com diferentes grupos funcionais e em diferentes sítios na molécula, dependendo de como esse derivado será empregado. De modo geral, como já discutido anteriormente, para que o material apresente resposta visual ao estímulo mecânico empregado, é necessário que a força seja transmitida à ligação C-O que liga os dois heterociclos, parte determinante da ativação mecânica da SP. Assim, os derivados SPs utilizados

como mecanóforos apresentam uma construção estrutural de substituintes específica para se ligar no polímero pelos dois anéis em sua estrutura, podendo variar a posição de ligação desejada, mas sempre com o objetivo de ligar a SP à cadeia polimérica por pelo menos dois pontos opostos (LI, M.; ZHANG; ZHU, 2016). A Figura 1.5, adaptada de um review de Li e colaboradores, demonstra três exemplos de possíveis configurações de posição de substituintes em espiropiranos com propriedades mecanocrômicas, em que os grupos variam de posição ao longo dos dois heterociclos, mas o efeito de ligação da molécula por seus extremos permanece.

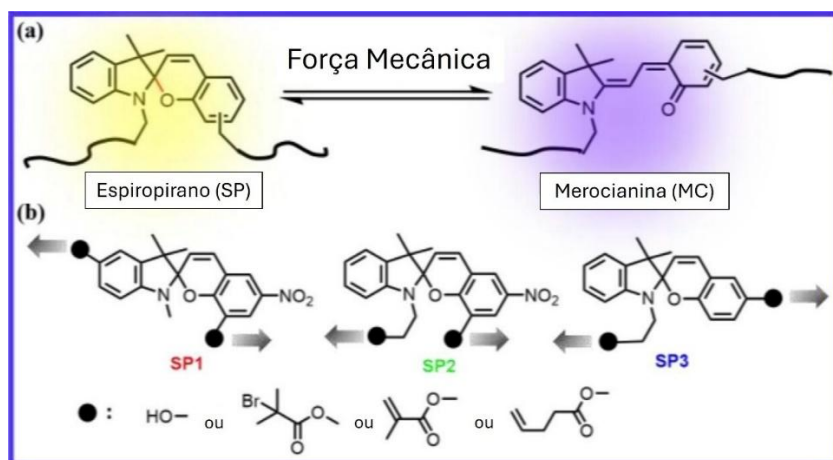


Figura 1.5: (a) Reação de abertura de anel induzida por força mecânica do espiropirano (SP) para merocianina (MC); (b) Três tipos de SP utilizadas como mecanóforos, com base na localização e no tipo do grupo substituinte. Adaptado de: (LI, M. et al., 2018). Com autorização: 6184781070900.

O grupo funcional substituinte na molécula, ao pensar no mecanóforo, por outro lado, é projetado dependendo de como pretende-se incorporar a molécula ao polímero, usualmente como uma entre três funções diferentes em reações de polimerização. Os derivados SP podem ser utilizados como iniciadores difuncionais para reações de polimerização radicalar (POTISEK *et al.*, 2007) e por abertura de anel (O'BRYAN; WONG; MCELHANON, 2010); agentes reticuladores (*cross-linkers*) em reações de hidrossililação (RAISCH *et al.*, 2018) e polimerização radicalar com monômeros vinílicos (QIU *et al.*, 2022) e também como monômeros bifuncionais em reações de policondensação (CHEN *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2010). Na figura 1.6 está representado exemplos de como o derivado espiropirano poderia estar inserido na estrutura do polímero ao utilizar as estratégias mencionadas.

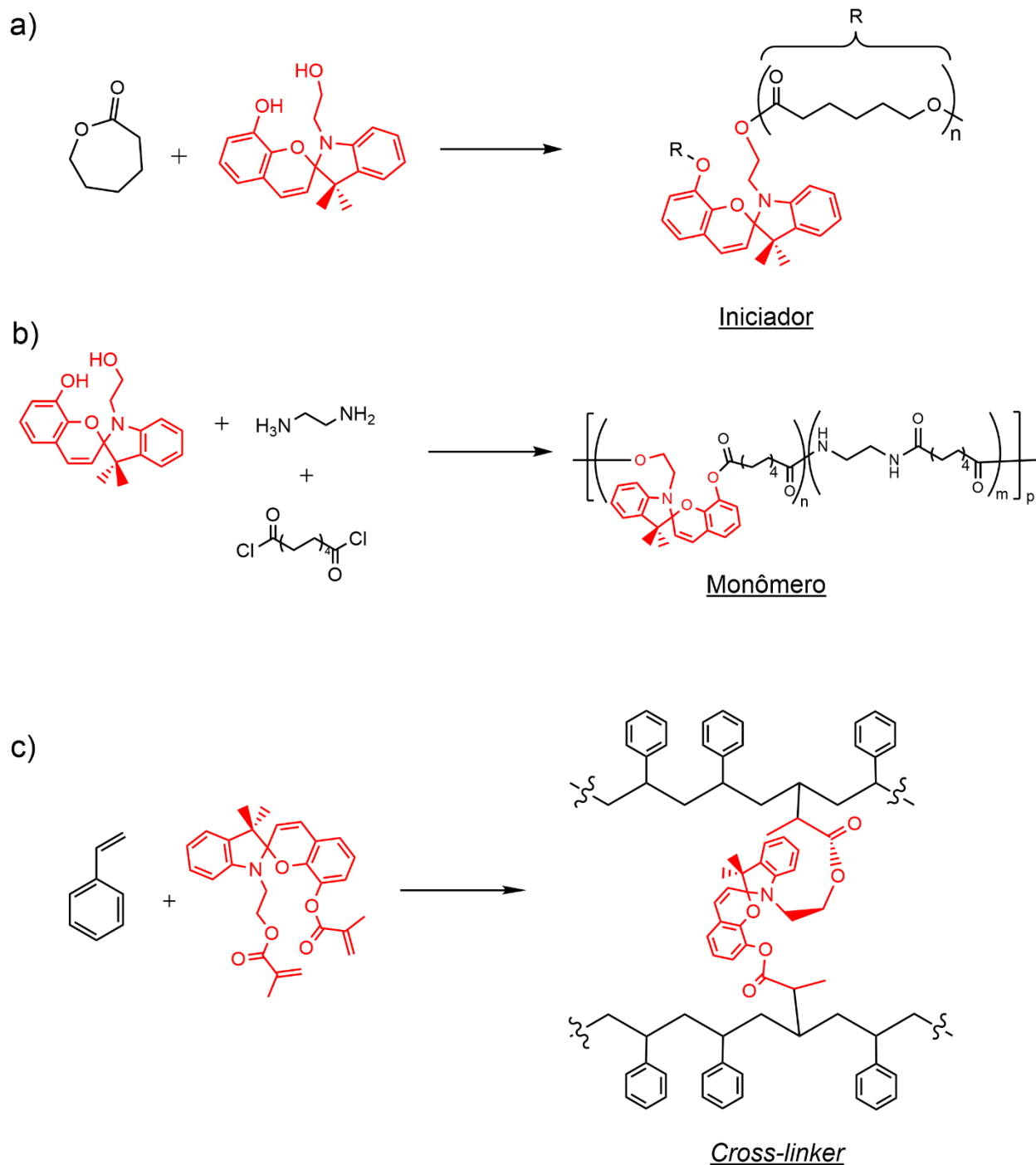


Figura 1.6: Representação de exemplos de estratégias de incorporação do espiropirano como: a) Iniciador na polimerização da ϵ -caprolactona; b) Monômero na síntese de poliamidas; c) *Cross-linker* na polimerização do estireno.

O'bryan e colaboradores, por exemplo, utilizaram um derivado espiropirano contendo dois grupos OH em lados opostos da ligação espiro, como um diol iniciador na reação de polimerização

por abertura de anel da ϵ -caprolactona, fazendo com que a cadeia polimérica cresça a partir de cada um dos grupos. Essa estratégia de inserção do espiropirano está representado em a) na Figura 2.6

Espiropiranos dihidroxi substituídas são muitas vezes preparadas como precursores de outros derivados funcionalizados com outros grupos, como metilmetacrilatos e bromoisobutirilas, como também representado na Figura 1.5. Essas modificações adaptam a aplicação da molécula para encaixar em polimerizações diferentes.

Derivados contendo terminações vinílicas em seus grupos substituintes, como um grupo acrilato, podem ser aplicados como agentes reticuladores na polimerização de uma variedade de monômeros vinílicos por exemplo, como polidimetilsiloxano (PDMS) (QIU *et al.*, 2019) e polimetilacrilato (PMA) (LI, M.; ZHANG; ZHU, 2016).

Nesse contexto, considerando a versatilidade dos espiropiranos como cromóforos em sistemas mecanocrômicos, bem como a relevância do desenvolvimento de novos materiais dinâmicos para a química de materiais, destaca-se a importância do aprofundamento das pesquisas nessa área. Embora os espiropiranos sejam amplamente estudados, o campo dos materiais mecanocrômicos ainda é relativamente recente e apresenta um vasto potencial a ser explorado.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo Geral

A partir do exposto anteriormente, este trabalho tem como objetivo desenvolver sensores poliméricos de estresse mecânico por meio da incorporação do derivado espiropirano SPV como *cross-linker* na síntese dos polímeros poliacrilato de etila (PAE), poliestireno (PS) e polimetilmetacrilato (PMMA) (Figura 1.6).

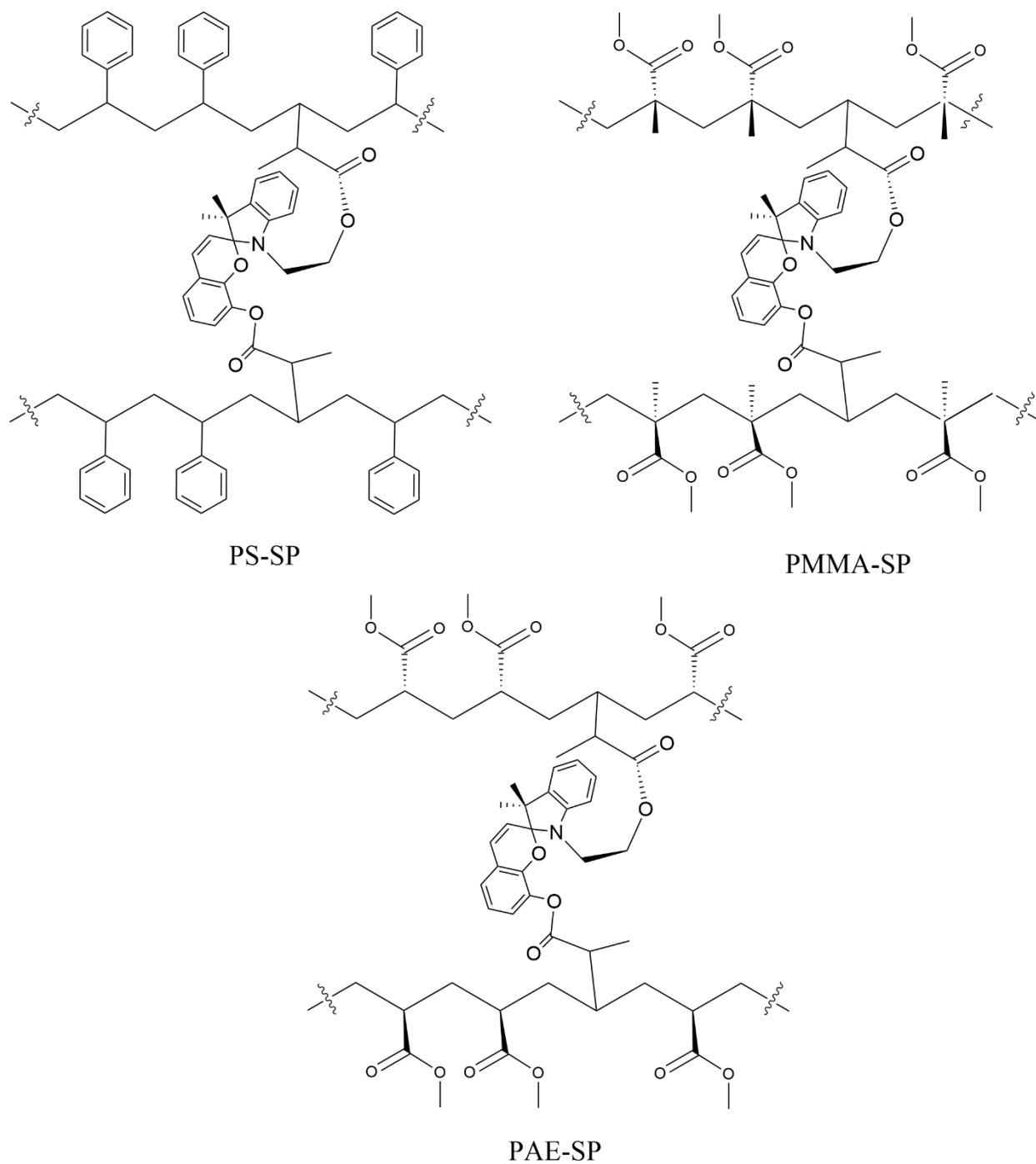


Figura 1.7: Representação visual da incorporação do SPV nos polímeros reticulados PS-SP, PMMA-SP e PAE-SP.

CAPÍTULO 2
METODOLOGIA

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes e solventes citados nesse capítulo foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificação prévia, a menos que indicado.

2.1 Síntese dos espiropiranos

A metodologia de síntese para o derivado SP(OH)₂ seguiu de acordo com a literatura (RAYMO; GIORDANI, 2001), sendo a mesma dividida em três etapas. A primeira etapa da síntese caracteriza-se pela reação entre a 2,3,3-trimetilindoleína e o iodoetanol, com razão molar 1:1 em acetonitrila (ACN), sob agitação magnética e aquecimento a 77°C, mantendo o sistema em refluxo por 24h em atmosfera de N₂ (Figura 2.1). O produto foi obtido como um sólido roxo após suspendê-lo em hexano e o deixar recristalizar em clorofórmio. Utilizado em seguida na próxima etapa.

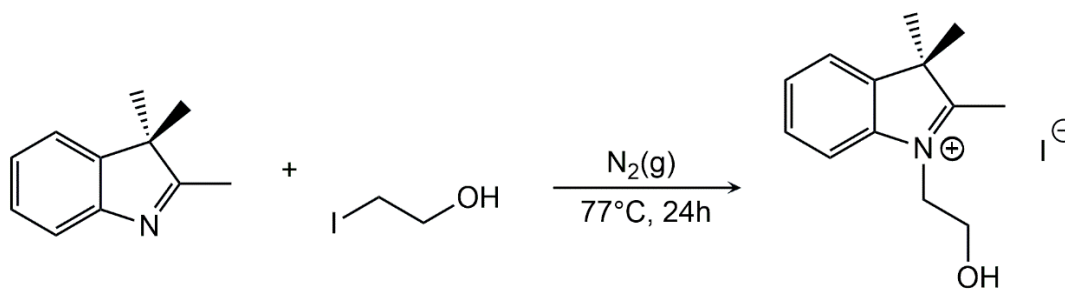


Figura 2.1: Primeira etapa de reação para a obtenção do SP(OH)₂

Para a segunda etapa, o produto da etapa anterior foi reagido com KOH em água destilada, sob agitação por 10 minutos em temperatura ambiente (Figura 2.2). A mistura foi extraída com éter dietílico e a fase orgânica foi separada, resultando em um óleo amarelo como produto após evaporação do solvente.

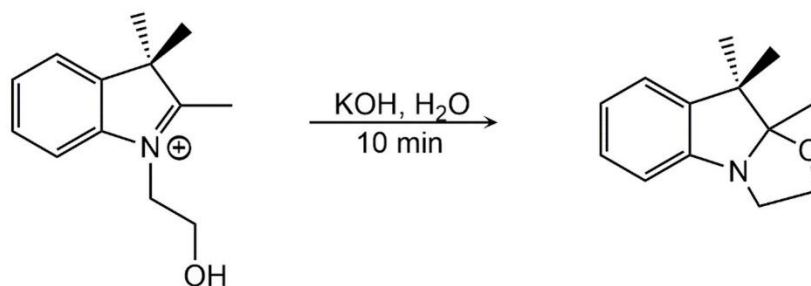


Figura 2.2: Segunda etapa de reação para a obtenção do SP(OH)₂

Por fim, ao balão contendo o produto obtido na segunda etapa, foi adicionado 2,3-dihidroxibenzaldeído em razão molar 1:1 em etanol anidro, mantendo a mistura sob refluxo e agitação por 4h em atmosfera de nitrogênio (Figura 2.3). A mistura obtida foi deixada a recrystalizar na geladeira, posteriormente filtrando os cristais obtidos e lavando com etanol a frio. Foi obtido a SP(OH)₂ como um cristal branco com um rendimento total de aproximadamente 34%, abaixo do observado na referência de aproximadamente 49%. Esse menor rendimento pode estar relacionado com a falta de purificação adicional dos produtos nas duas primeiras etapas.

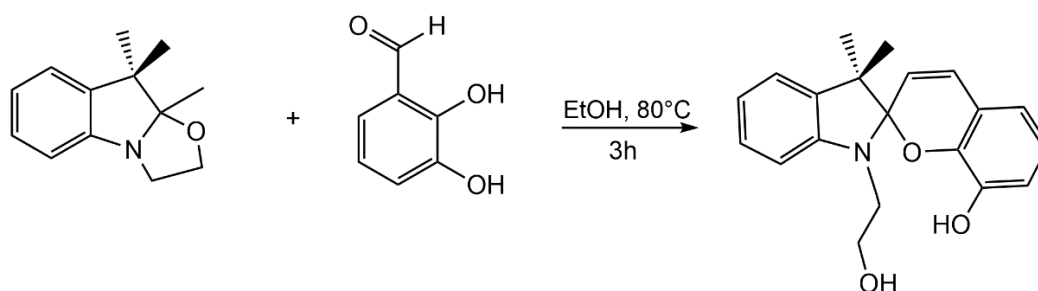


Figura 2.3: Segunda etapa de reação para a obtenção do SP(OH)₂.

A síntese do SPV foi adaptada da literatura (QIU *et al.*, 2019), utilizando o derivado SP(OH)₂ previamente sintetizado como reagente de partida a ser submetido a uma modificação, substituindo os grupos OH por grupos metilmetacrilato nas extremidades da molécula. Para isso, foi realizado uma reação (Figura 2.4) entre o SP(OH)₂ e o anidrido metacrílico (2,6 eq.) em solução de THF, utilizando 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (1,8 eq.) como catalisador. A solução foi submetida a agitação em temperatura ambiente por 7h sob atmosfera de N₂.

Ao final da reação, a solução foi filtrada através de uma coluna básica de óxido de alumínio e lavada com diclorometano. A solução filtrada foi submetida a uma extração com água destilada,

separando a fase orgânica e posteriormente secando-a com sulfato de magnésio (MgSO₄). A evaporação do solvente resulta em um óleo azul claro como o produto SPV, com um rendimento de 83%.

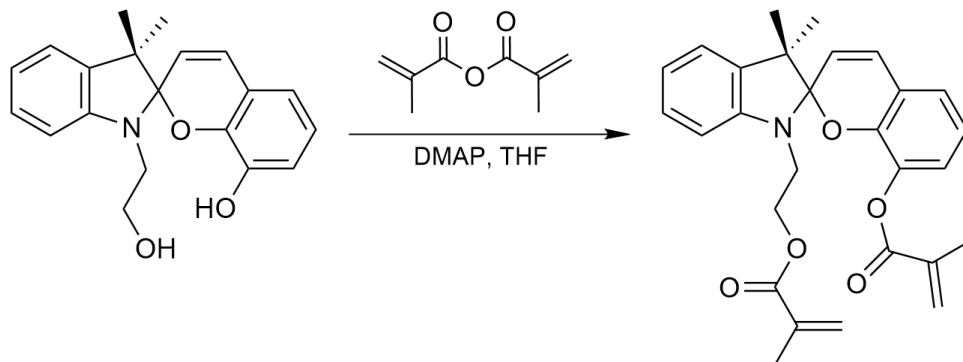


Figura 2.4: Reação de obtenção do SPV a partir do SP(OH)₂.

Após a síntese, ambos compostos foram caracterizados pelas técnicas descritas nos objetivos, com o intuito de elucidar sua estrutura e investigar suas propriedades eletrônicas em solução. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar grupos funcionais, com base nas bandas características que cada tipo de ligação apresenta na região do infravermelho. Adicionalmente, realizaram-se análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (¹H e ¹³C RMN), essenciais para a confirmação estrutural dos produtos.

2.2 Síntese de polímeros funcionalizados com os derivados espiropirano

Nesse trabalho foram exploradas duas estratégias de incorporação dos derivados espiropirano na estrutura polimérica. A primeira delas é por meio do uso do derivado SP(OH)₂ como um monômero difuncional em uma polimerização por crescimento em etapas para produzir uma poliamida, formando um polímero de condensação com o SP incorporado (LEE *et al.*, 2010).

2.2.1 Poliamida

Diferente das outras sínteses poliméricas em que o derivado espiropirano foi incorporado à estrutura como *cross-linker*, na síntese da poliamida a estratégia foi a de inserir o derivado

SP(OH)₂ como parte da cadeia polimérica, por meio de uma polimerização por crescimento em etapas. A metodologia de síntese foi adaptada da literatura (BECK; NARAIN, 2020; KIM, Y.-S.; KIM; GONG, 1994), utilizando como reagentes etilenodiamina (EDA, 10:1 em relação a SP) e excesso de cloreto de sebacoíla, com quantidade em mol igual ao somatório do SP e EDA utilizados. Ademais, utiliza-se trietilamina (Et₃N) como base para capturar os prótons provenientes do ácido clorídrico expulso como subproduto, exigindo, dessa forma, pelo menos o dobro da quantidade utilizada de cloreto de sebacoíla, um diácido. Uma sugestão de representação da incorporação do SP(OH)₂ no polímero está representado na Figura 2.5.

Para isso, em um balão de duas tubuladuras, sob atmosfera de nitrogênio e agitação, foi adicionado, em 20 mL de THF, 78 mg de SP(OH)₂ e 0,9 mL de Et₃N. A essa solução foi gotejado lentamente, com o auxílio de uma seringa, parte do cloreto de sebacoíla (0,141 mL) dissolvido em 2,5 mL de THF. Essa mistura foi deixada a reagir por 2h em temperatura ambiente, para garantir a modificação do SP pelo cloreto de ácido antes de adicionar a etilenodiamina.

Ao término das 2h, 0,160 mL de EDA em 2 mL de THF são adicionados de uma vez à solução, e o restante do cloreto de sebacoílo (0,422 mL) dissolvido em 8 mL do solvente é adicionado gota a gota ao balão. Essa mistura foi deixada sob agitação por 48h a temperatura ambiente e atmosfera de nitrogênio, resultando em um sólido acinzentado como produto após filtrado e lavado com água destilada.

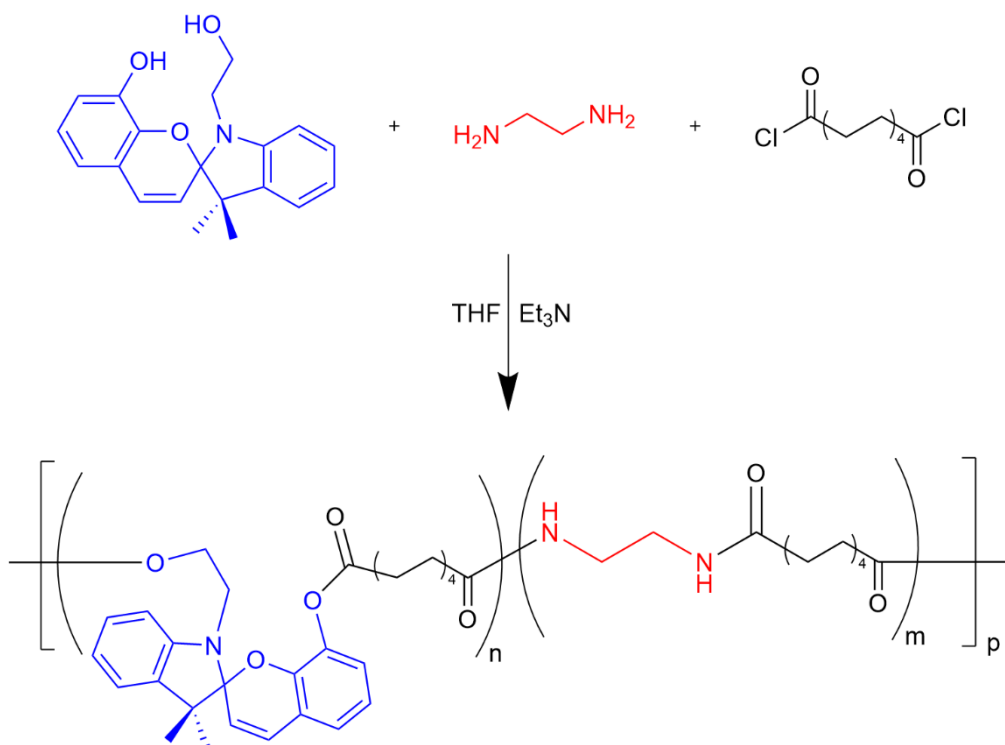


Figura 2.5: Representação da proposta de reação de polimerização da PA incorporando o derivado SP(OH)₂.

A segunda, e principal estratégia utilizada baseia-se na utilização do derivado SPV como agente reticulador (*cross-linker*) na polimerização por radicais livres de monômeros vinílicos (estireno, acrilato de etila e metilmetacrilato), incorporando as moléculas de SP entre as cadeias poliméricas do produto (DAVIS *et al.*, 2009).

2.2.2 Poliestireno

Para que fosse possível testar as respostas colorimétricas do material à diferentes formas de aplicação de força mecânica, foi necessário, primeiro, alcançar propriedades desejadas de flexibilidade e resistência dos filmes de poliestireno. Dessa forma, prosseguiu-se com a síntese do poliestireno puro.

Primeiramente, foi necessário retirar o inibidor do estireno, por meio de uma extração com solução de NaOH 10% (3 vezes de 30 mL de solução para cada 30 mL de estireno). A fase orgânica foi posteriormente lavada com água destilada até a observação de pH 7 na solução aquosa, secando o monômero com sulfato de sódio anidro e filtrando-o em sequência.

A seguir, a síntese do poliestireno puro foi conduzida por meio de uma reação de polimerização radicalar em solução já muito descrita na literatura, utilizando peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador e realizando a reação por 1h sob atmosfera de N₂, agitação e em refluxo do solvente, no caso THF (Figura 2.6) (PRIDDY, 1994).

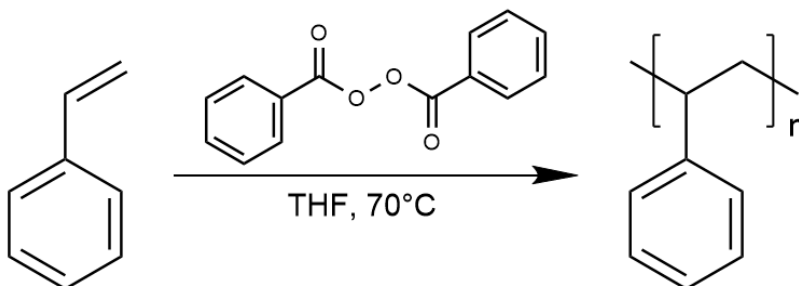


Figura 2.6: Reação de polimerização do PS utilizando BPO.

Para promover as propriedades mecânicas desejadas ao material, depois de alguns testes foi também adicionado divinilbenzeno (DVB) como reticulante e ftalato de dibutiléster (DBP) como plastificante à mistura reacional.

As proporções de cada componente na reação foram sendo alteradas ao longo de um processo de otimização da produção dos filmes de poliestireno, buscando alcançar materiais mais elásticos à temperatura ambiente sem comprometer a estrutura do polímero. Os dados referentes às quantidades utilizadas e ao aspecto final dos filmes estão distribuídos na Tabela 1. Todos os filmes foram produzidos por meio da deposição de 3mL da solução polimérica sob uma lâmina de microscópio, deixada em uma estufa à 50°C até completa evaporação do solvente.

	Estireno (mL)	BPO (mg)	THF (mL)	DVB (μL)	DBP (μL)	Aspecto do Filme
PS1	1	15	2	0	0	Não Polimerizou
PS2	2	30	2	0	0	Pouco uniforme
PS3	3	45	1	0	0	Uniforme/quebradiço
PS4	3	45	1	100	0	Muito rígido
<u>PS5</u>	<u>3</u>	<u>45</u>	<u>1</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>Mais flexível</u>

Tabela 1: Proporções de reagentes utilizadas na otimização do filme de PS.

Dessa forma, tendo encontrado a melhor disposição das quantidades de reagentes para alcançar as propriedades mecânicas desejadas, o derivado SPV foi adicionado à reação substituindo a função do DVB, representando na Figura 2.7. Portanto, diminuiu-se a quantidade de DVB de 0,7 para 0,5 mmol (70 μ L) para inserir 0,1 mmol (46 mg) de SPV à reação.

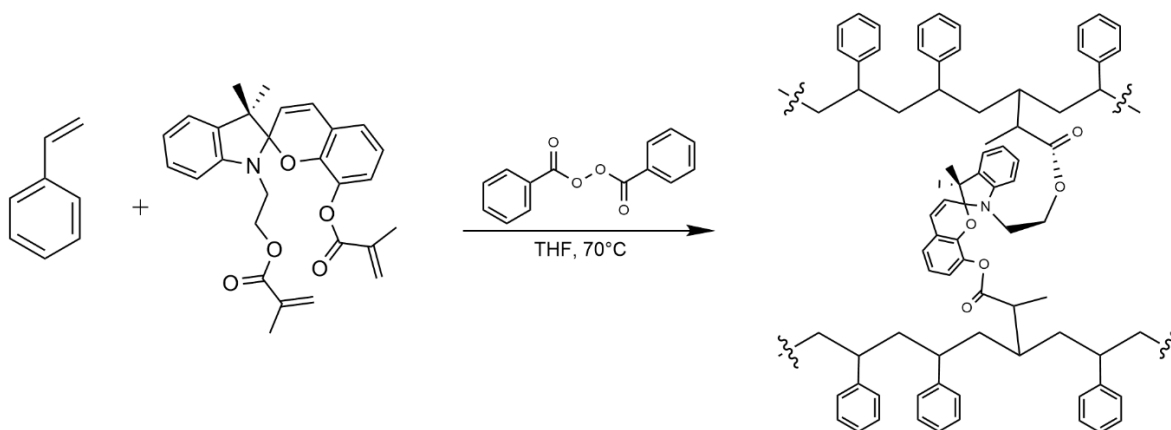


Figura 2.7: Representação estrutural do derivado SPV atuando como *cross-linker* na polimerização do PS.

Os parâmetros finais utilizados na produção do filme de PS-SP estão descritos na Tabela 2. Ao final, obteve-se um filme laranja com propriedades mecanocrômicas observadas.

Estireno (mL)	BPO (mg)	THF (mL)	DVB (μ L)	DBP (μ L)	SPV (mg)
3	45	1	70	100	46

Tabela 2: Proporções de reagentes utilizadas na produção do filme de PS-SP

2.2.2 Poliacrilato de Etila

Primeiramente, o monômero acrilato de etila foi submetido a uma extração com solução de NaOH 5% para retirar o inibidor, em seguida neutralizando a solução e aplicando o agente secante sulfato de sódio anidro na fase orgânica.

Quanto à síntese, foi realizado também uma reação de polimerização radicalar, empregando o BPO como iniciador. Aplicando, assim, a mesma metodologia utilizada para a

produção dos filmes de PS, apenas não utilizando o plastificante DBP, uma vez que o polímero esperado apresenta uma temperatura de transição vítrea consideravelmente menor que a do poliestireno (PENZEL; BALLARD; ASUA, 2018).

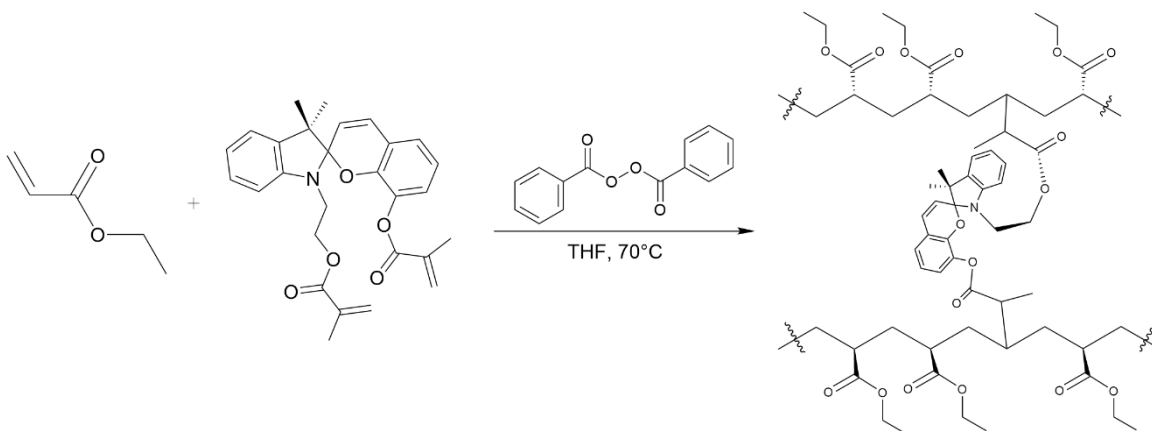


Figura 2.8: Representação estrutural do derivado SPV atuando como *cross-linker* na polimerização do PAE.

Dessa forma, 3mL de acrilato de etila foram reagidos com 45 mg de BPO, 0,1 mL de DVB e 46 mg de SPV em 1 mL de THF, sob refluxo e agitação constante, representado pela Figura 2.8. Após testes da reação sem o derivado espiropirano, observou-se que após os 15 minutos de reação observava-se a formação de um gel e a evaporação da maior parte do solvente da solução, impossibilitando sua deposição para a produção do filme. Dessa forma, obteve-se ao final o material como um gel laranja com propriedades mecanocrômicas, após evaporação total do solvente na estufa à 50°C.

2.2.3 Polimetilmetacrilato

A síntese do polímero de polimetilmetacrilato (PMMA) prosseguiu da mesma maneira, empregando uma polimerização radicalar com BPO como iniciador, e incorporando o SPV como agente reticulador. Inicialmente, o inibidor foi retirado do monômero por meio de uma extração com solução de hidróxido de sódio 5%. Isolado o monômero sem o inibidor, as proporções testadas para a reação foram as mesmas usadas para a síntese do poliestireno.

Dessa forma, a síntese, representada pela Figura 2.9, foi realizada reagindo 3 mL de metilmetacrilato com 45 mg de BPO, 70 µL de DVB, 46 mg de SPV e 50µL de DBP em 1 mL de

THF. A solução foi submetida a refluxo e agitação por 20 minutos sob atmosfera de nitrogênio. Obtendo o filme após despejar a solução em um béquer de 10 mL e colocá-lo na estufa à 50°C até evaporação total do solvente.

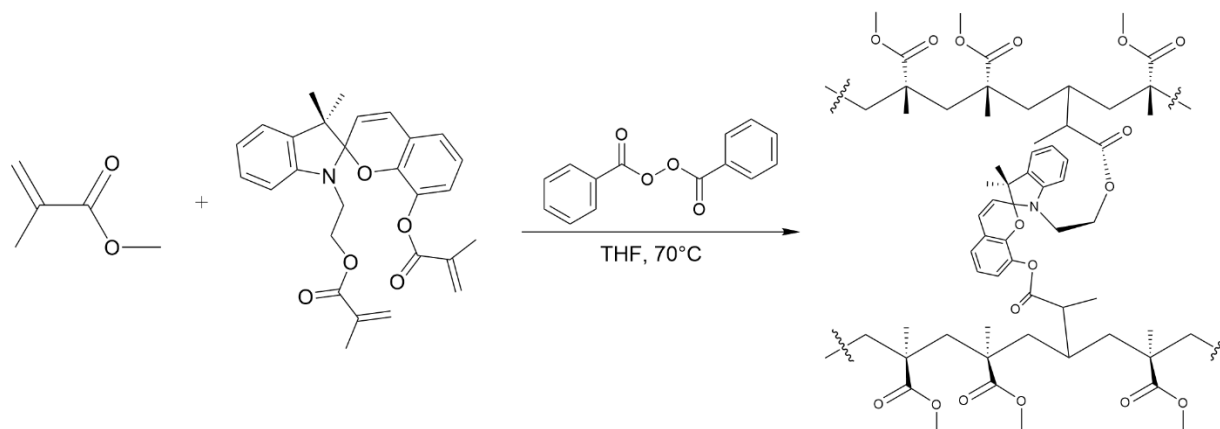


Figura 2.9: Representação estrutural do derivado SPV atuando como *cross-linker* na polimerização do PMMA.

O material resultante foi um filme também laranja, de rigidez similar ao filme de poliestireno, demonstrando resposta colorimétrica a estímulos mecânicos.

2.3 Espectroscopia na região do infravermelho por Refletância total atenuada

As análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos derivados SP(OH)₂ e SPV foram realizadas em temperatura ambiente com um espectrofotômetro Perkin Elmer – Spectrum 100, equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR). Para ambas as amostras foram realizadas 32 leituras com resolução de 4 cm⁻¹, abrangendo a faixa de 4000 a 650 cm⁻¹. Todas as medições foram conduzidas na UNIFEI, utilizando amostras previamente secas para eliminar interferências de solventes.

2.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio (¹H) e Carbono (¹³C)

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C do derivado SP(OH)₂ foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX 400 AVANCE (400 MHz) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais em Belo Horizonte (MG). O derivado foi solubilizado em

clorofórmio deuterado (CDCl_3) e tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como padrão interno, representando os deslocamentos químicos em ppm e as constantes de acoplamento (J) em Hz.

Para o derivado SPV, a obtenção do espectro de RMN de ^1H foi realizada no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, por meio de um espectrômetro Bruker Avance III (400 MHz). Os espectros foram obtidos em CDCl_3 e TMS foi utilizado como padrão interno.

2.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do ultravioleta-visível (UV-vis)

A fim de estudar as propriedades eletrônicas do derivado SP(OH)_2 em solução de diferentes solventes, os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Varian do modelo Cary 50 Scan, com uma resolução de 1,5 nm e uma varredura na faixa de 200 a 800 nm. As medidas foram realizadas na UNIFEI, utilizando cubetas de quartzo com capacidade de 1,0 mL e caminho ótico de 10 mm.

2.6 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Coimbra, utilizando um equipamento NETZSCH TG 209F3. Os dados foram obtidos para os polímeros PS, PS-SP, PMMA-SP e PAE-SP, utilizando aproximadamente 3,5 mg de cada polímero. Os materiais foram submetidos a um aquecimento a até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL/min.

2.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis

A mudança colorimétrica do polímero PS-SP em resposta a estímulo mecânico foi estudada com o auxílio da Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis, permitindo observar o processo de isomerização do derivado SP por meio das bandas de absorção na região do UV-Vis do polímero antes e depois de realizar cortes em sua superfície. As medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Coimbra, utilizando um espectrômetro por sistema

de fibra ótica AvaSpec-ULS-TEC Avantes Senseline, acoplado a uma fonte de luz Mikropack DH-2000-BAL UV-Vis-NIR.

2.8 Espectroscopia de Fluorescência

Para auxiliar na compreensão dos fenômenos eletrônicos que ocorrem durante a isomerização do derivado SP incorporado no polímero foram obtidos espectros de emissão de fluorescência para o polímero PS-SP antes e depois de realizar cortes em sua superfície, estímulo que provoca a mudança de cor no material.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS E DISCUSSÕES

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Capítulo 3 dedica-se à caracterização estrutural dos espiropiranos SP(OH)₂ e SPV por meio das técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-RMN) e espectroscopia no infravermelho. Adicionalmente, as propriedades eletrônicas do derivado SP(OH)₂ e SPV foram investigadas em solventes de diferentes polaridades utilizando espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, permitindo avaliar o efeito do meio na estabilidade e nas transições eletrônicas da molécula. Também foram estudadas a estrutura e as propriedades de degradação térmica dos materiais poliméricos obtidos, empregando espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica, respectivamente. As propriedades mecanocrômicas desses materiais foram avaliadas visualmente sob aplicação de estresse mecânico e investigadas em nível eletrônico por meio de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis e espectroscopia de fluorescência.

3.1 Caracterização estrutural dos espiropiranos SP(OH)₂ e SPV por análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN) é uma ferramenta essencial para a elucidação estrutural de compostos orgânicos, permitindo a identificação dos núcleos de hidrogênio na molécula por meio da diferença entre os ambientes químicos na vizinhança de cada átomo. A análise dos espectros de ¹H RMN possibilita confirmar a estrutura e pureza dos compostos sintetizados, assim como verificar o sucesso das etapas sintéticas realizadas, assegurando que a modificação estrutural proposta para sintetizar o derivado SPV foi efetivamente realizada.

Por meio da análise dos deslocamentos químicos, multiplicidades e integrais relativas dos sinais, é possível identificar se a quantidade de hidrogênios esperada é observada nas regiões espectrais relativas aos grupos funcionais em que eles fazem parte. No caso dos derivados espiropiranos sintetizados (SP(OH)₂ e SPV), por exemplo, que apresentam sua estrutura molecular composta pelos heterociclos indol e benzopirano, esperam-se sinais característicos referentes a hidrogênios dos grupos metil, metileno, vinil, fenil e álcool.

O espectro de ^1H -RMN para o derivado $\text{SP}(\text{OH})_2$ está representado na Figura 3.1, apontando os deslocamentos químicos e integrais referentes aos sinais analisados, assim como uma proposta de sua estrutura química. A análise foi realizada em clorofórmio deuterado (CDCl_3), destacando no espectro o sinal referente ao solvente, e à água residual presente na amostra.

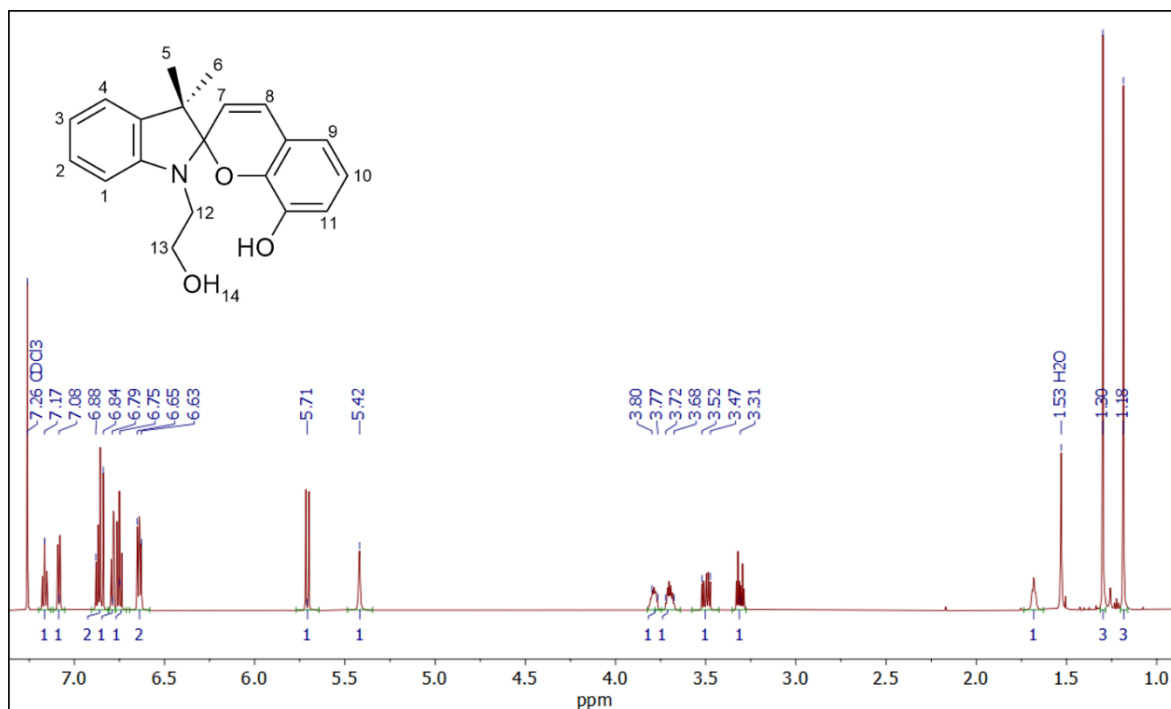


Figura 3.1: Espectro de ^1H -RMN a 400 MHz em CDCl_3 do $\text{SP}(\text{OH})_2$.

Ao analisar os sinais, o deslocamento químico foi ajustado em referência ao sinal referente ao solvente utilizado, corrigido para $\delta 7,26$ ppm. As integrais foram analisadas com base nos sinais observados dos hidrogênios metílicos da molécula (5 e 6), em $\delta 1,18$ e $\delta 1,30$ ppm, respectivamente, que são referentes a três hidrogênios cada. A partir dessa comparação, foram observados os hidrogênios metilênicos (12 e 13) atribuídos aos multipletos entre $\delta 3,30$ a $\delta 3,80$ ppm, região esperada para este grupo.

Na região aromática no espectro de deslocamento químico, é observado sinais correspondentes a 8 hidrogênios. Sete desses referem-se aos hidrogênios aromáticos da molécula (1, 2, 3, 4, 9, 10, 11), e o outro foi atribuído ao sinal referente ao hidrogênio vinílico 7. Esse hidrogênio encontra-se mais desblindado que o hidrogênio 8 devido ao efeito indutivo do oxigênio do anel benzopirano, deslocando o sinal para uma região de maior deslocamento químico e

observando-o sobreposto aos sinais dos hidrogênios aromáticos. Esse comportamento é observado nos espectros de RMN de outros derivados espiropiranos já descritos na literatura, corroborando com sua caracterização. (JIANG *et al.*, 2013; LI, M.; ZHANG; ZHU, 2016; PETERSON *et al.*, 2015; RAYMO *et al.*, 2003). Dessa forma, o duplete observado em $\delta 5,71$ ppm foi atribuído ao hidrogênio 8 e o singlete, na região de $\delta 5,42$, atribuído ao hidrogênio da hidroxila do grupo álcool.

Para diferenciar os hidrogênios 12 e 13, ligados aos carbonos metilênicos, foi utilizado o espectro de correlação Hidrogênio e Carbono $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC (Figura 3.2), em que é possível observar correlações entre sinais de hidrogênios e carbonos distanciados por múltiplas ligações.

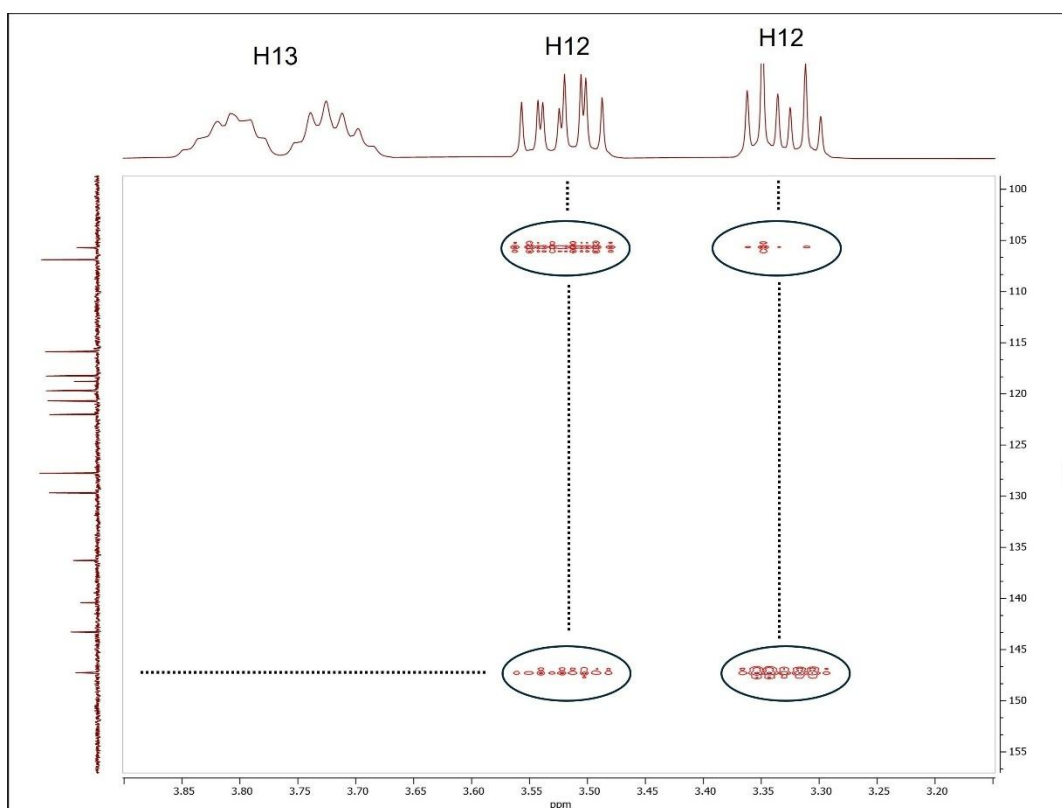


Figura 3.2: Espectro de correlação ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC) do espiropirano SP(OH₂).

No espectro observa-se manchas de correlação entre os hidrogênios de deslocamento químico $\delta 3,31$ e $3,52$ ppm com carbonos observados na região aromática ($\delta 105,7$ e $147,2$ ppm), enquanto o outro sinal relativo a hidrogênios CH₂ não apresenta nenhuma correlação escalar com carbonos nessa região. Dessa forma, analisando a estrutura do derivado, dentre os hidrogênios CH₂ na molécula, apenas o H12 apresenta a possibilidade de se correlacionar com carbonos aromáticos,

por meio de correlação escalares J^3 e J^4 com esses carbonos. Por meio da análise do espectro, os sinais observados indicam que o derivado obtido apresenta a estrutura proposta e não está contaminado com outras moléculas que fizeram parte da síntese.

O espectro de RMN para o derivado SPV está representado pela Figura 3.3. Como indício de um sucesso na modificação estrutural submetida, espera-se não observar no seu espectro o sinal referente ao hidrogênio da hidroxila, mas sim sinais de hidrogênios correspondentes ao grupo metilmetacrilato.

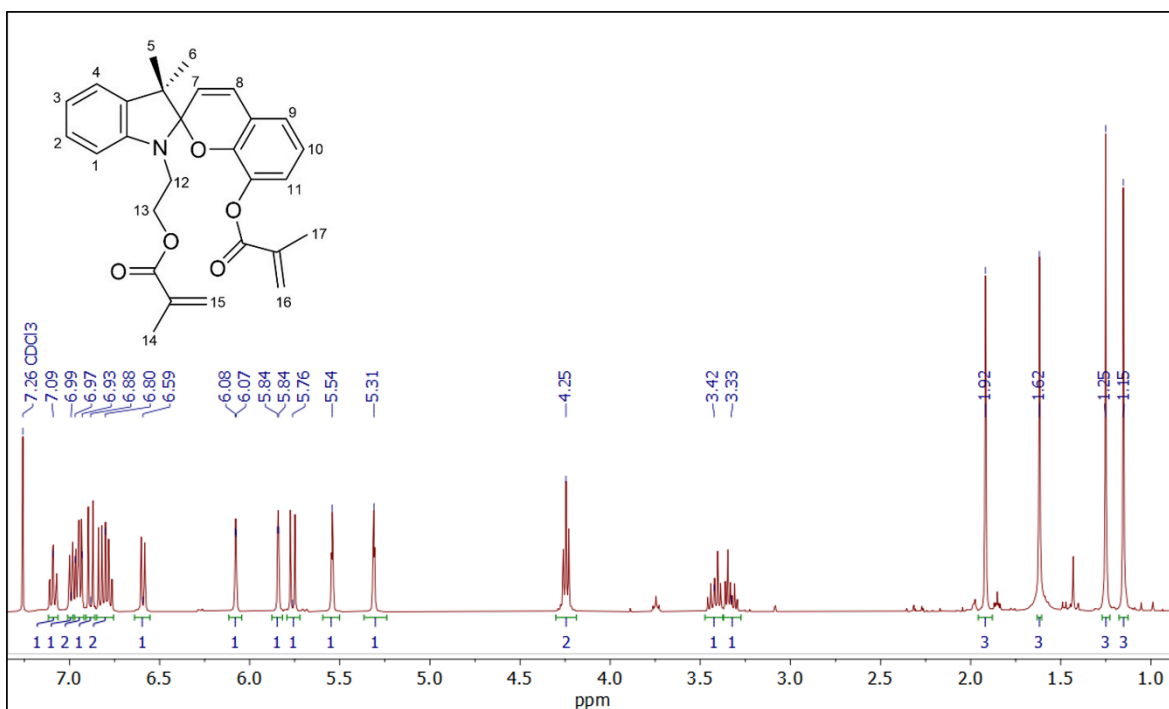


Figura 3.3: Espectro de ¹H-RMN a 400 MHz em CDCl₃ do SPV.

Analisando o espectro, na região de deslocamento químico correspondente aos hidrogênios metílicos, é observado quatro sinais de integração 3. Confirmando os hidrogênios metílicos no anel indol (5 e 6) mas também os hidrogênios CH₃ dos grupos metilmetacrilato (14 e 17), mais desblindados, na região de δ 1,92 e 1,62 ppm.

Os hidrogênios metilênicos foram atribuídos aos sinais observados na região de δ 3,36 e δ 4,25 ppm. O sinal em δ 4,25 foi atribuído aos hidrogênios 13, uma vez que se apresenta mais desblindado quando comparado aos sinais observados para o espectro do SP(OH)₂ para esses prótons, evidenciando fortemente o sucesso na substituição do grupo OH.

Na região característica de hidrogênios vinílicos, é observado cinco sinais de integração 1, um duplete similar ao observado no espectro do SP(OH)₂, atribuído ao hidrogênio 8, e quatro multipletos, atribuídos aos hidrogênios 15 e 16, que são diferenciáveis por RMN na estrutura, demonstrando um sinal para cada próton. Para diferenciá-los, seria necessário técnicas 2D juntamente do espectro de RMN de carbono.

De maneira similar ao derivado SP(OH)₂, a região aromática do espectro do SPV demonstra sinais correspondentes a oito hidrogênios, sendo sete referentes aos hidrogênios aromáticos da molécula (1, 2, 3, 4, 9, 10, 11) e um sinal sobreposto referente ao hidrogênio 7 deslocado para essa região. Dessa forma, por meio da espectroscopia de RMN, foi possível confirmar que a modificação estrutural do SP(OH)₂ para SPV foi bem-sucedida, obtendo um produto puro.

3.2 Caracterização eletrônica dos derivados SP(OH)₂ e SPV por espectroscopia na região do UV-Vis

Além das análises de caracterização estrutural, os derivados espiropiranos sintetizados também foram estudados por meio da técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-vis para avaliar suas propriedades eletrônicas. É característico de muitos derivados demonstrarem fotocromismo em solução, observando a solução ir de transparente para colorida quando irradiada por luz UV devido ao deslocamento do equilíbrio para a forma merocianina. A cor dessa solução também pode mudar dependendo do solvente em que a espécie está solubilizada, caracterizando o fenômeno de solvatocromismo.

Essas propriedades podem ser facilmente observadas com a análise da espectroscopia de absorção eletrônica, analisando as bandas na região visível do espectro eletromagnético (400 a 700 nm) antes e depois da irradiação da solução com luz no comprimento de onda do UV. Devido a mudança no arranjo eletrônico da molécula quando isomerizada para sua forma MC, conjugada em sua extensão, é possível observar no espectro a diferença na presença de bandas que indicam transições eletrônicas com energia compatíveis à radiação no visível entre as formas SP e MC.

Da mesma forma, se realizado essas análises quando em solução de solventes de diferentes polaridades, é possível observar o impacto que as propriedades dos solventes têm nas transições eletrônicas do isômero MC.

Assim, as análises foram realizadas foram feitas em 5 solventes diferentes: Tetrahydrofurano, Clorofórmio, Diclorometano, Acetonitrila e Etanol. Os espectros de absorção para o derivado antes e depois de serem irradiados por luz na região do UV estão representados pelas Figuras 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7.

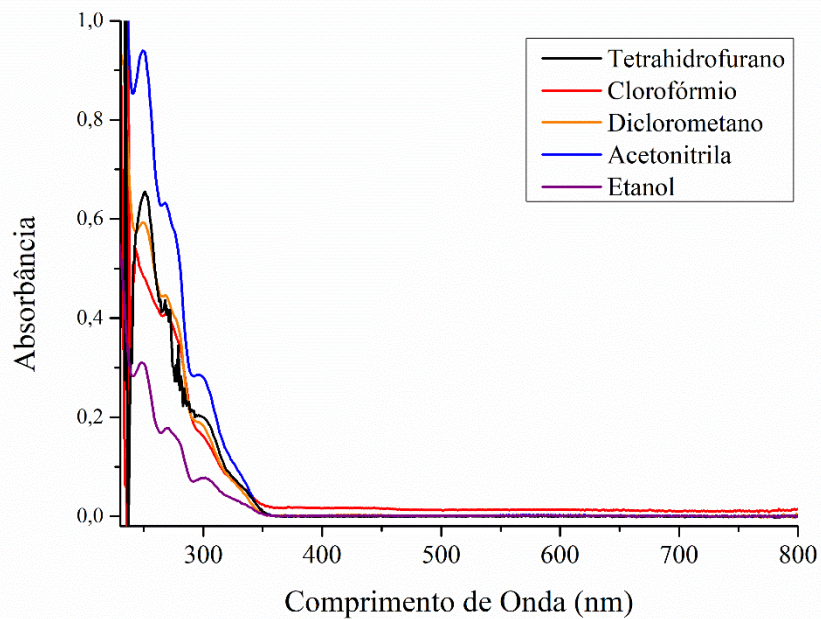


Figura 3.4: Espectros de absorção na região do UV-vis do SP(OH)₂ sem irradiação de luz UV.

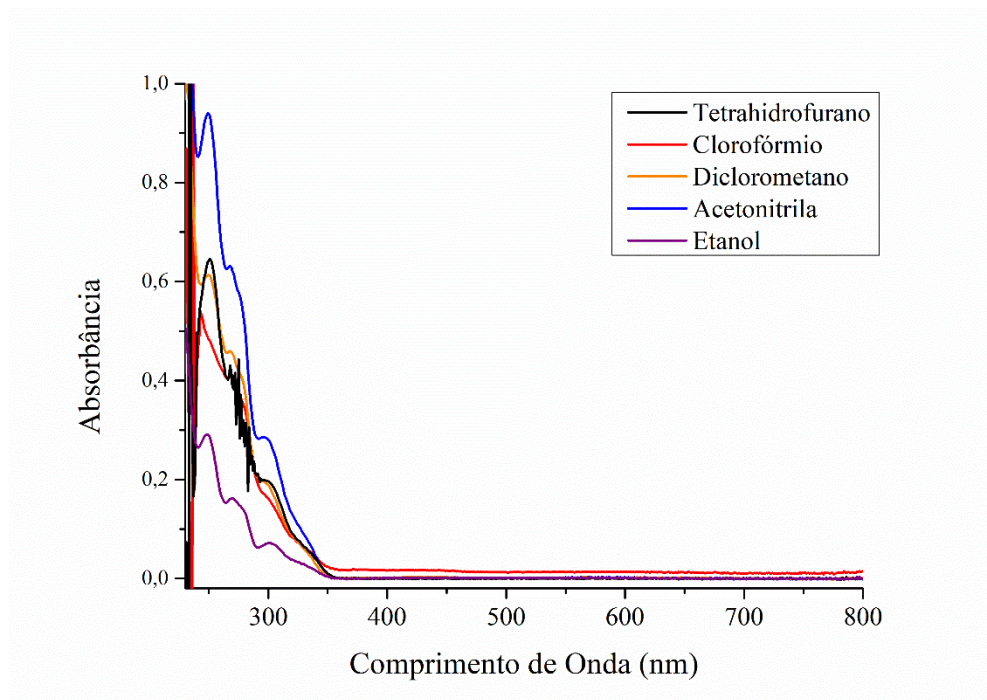


Figura 3.5: Espectros de absorção na região do UV-vis do SP(OH)₂ após irradiação por luz UV.

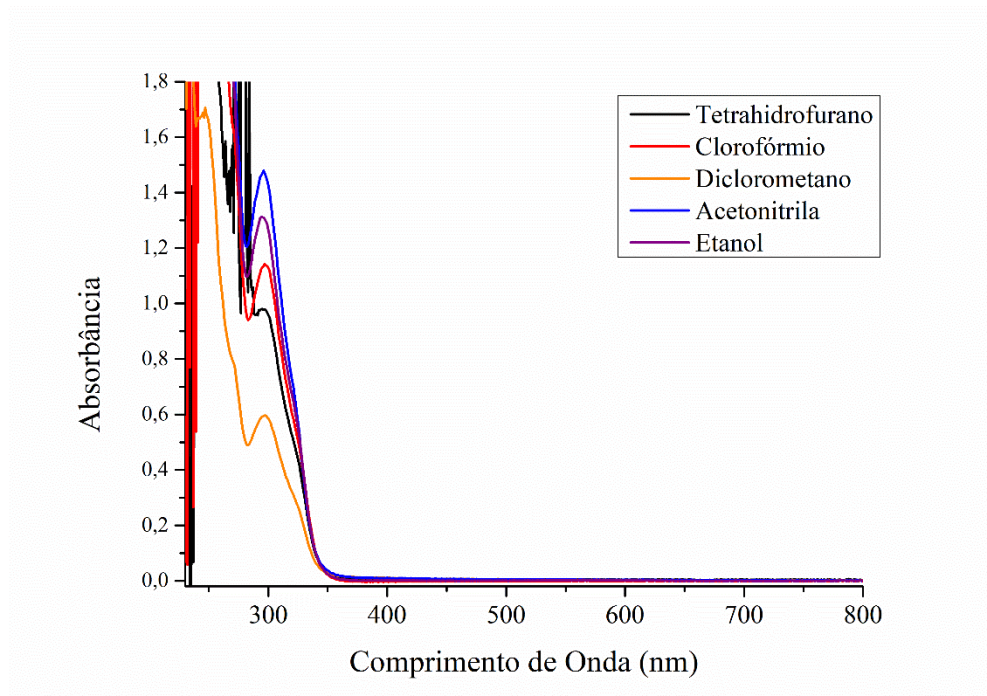


Figura 3.6: Espectros de absorção na região do UV-vis do SPV sem irradiação por luz UV.

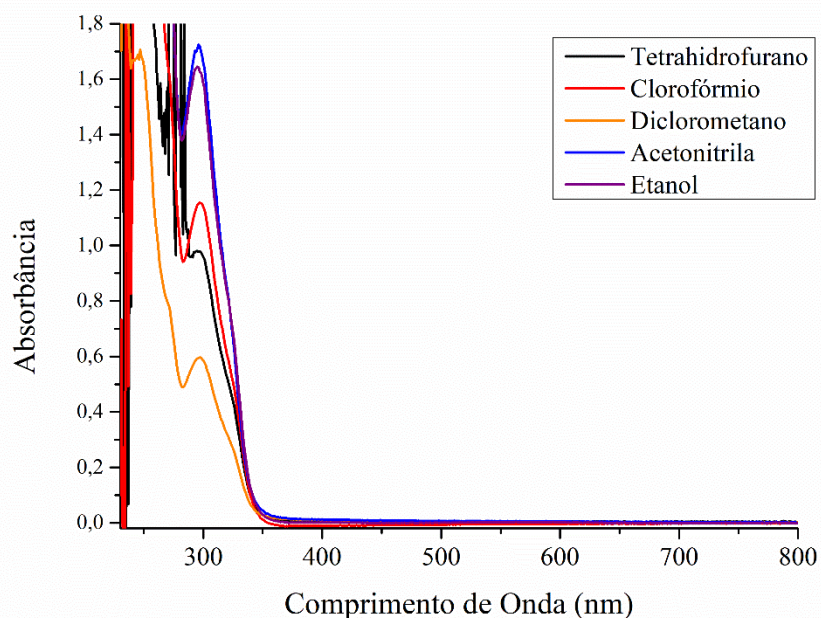


Figura 3.7: Espectros de absorção na região do UV-vis do SPV após irradiação por luz UV.

Os espiropiranos, em sua forma de anel fechado (SP), apresentam bandas características de absorção na região do UV, atribuídas às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ localizadas nas regiões indólio e benzoespíro da molécula (TYER; BECKER, 1970). Já para o isômero aberto (MC), é esperado que a extensa conjugação de ligações duplas promova transições eletrônicas entre os orbitais de fronteira (HOMO/LUMO), que se manifestam no espectro de absorção como uma banda de menor intensidade na região do visível.

Comparando os espectros de ambas as formas para os dois derivados, entretanto, não se observam bandas de absorção na região do visível mesmo após a irradiação com luz UV. Essa análise revela que o sistema conjugado de elétrons produzido por meio da quebra da ligação do éter cíclico do SP não altera o arranjo eletrônico da molécula suficiente para diminuir as energias de transição eletrônica para caírem na região do visível. Ou, que a quebra da ligação C-O para esse derivado não seja muito favorecida apenas com a indução de luz UV.

Nos diferentes espectros obtidos para cada solvente, não foram observadas diferenças significativas nas bandas de absorção dos espiropiranos entre suas formas SP e MC. Os solventes empregados foram selecionados de modo a representar uma faixa de polaridades adequada para avaliar o efeito do meio sobre as transições eletrônicas da molécula, sendo o THF o menos polar

e o EtOH o mais polar. Contudo, em nenhum dos sistemas analisados foi detectada a presença de uma banda na região do visível.

Esse comportamento não é usual para os derivados espiropiranos na literatura, e pode ser atribuído à ausência de um grupo fortemente retirador de densidade eletrônica por indução, como o grupo $-\text{NO}_2$, na estrutura da molécula. Esse grupo desempenha um papel importante como grupo cromóforo em derivados espiropiranos, de forma que sua presença está relacionada diretamente com um enfraquecimento da ligação C-O que liga os dois heterociclos, deslocando o equilíbrio para a forma merocianina, e com uma mudança no sistema de transferência de carga da molécula, alterando também a energia de seus estados excitados (DOBROVOLSKIY; KOSTJUKOV, 2023).

Esse resultado, todavia, é interessante para a aplicação desses derivados na produção de materiais mecanocrômicos, uma vez que a ausência de resposta colorimétrica a estímulos externos distintos do mecânico confere maior seletividade ao fenômeno crômico, assegurando que a alteração de cor ocorra exclusivamente em função do estresse mecânico aplicado.

3.3 Caracterização estrutural dos espiropiranos e materiais poliméricos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica que traz informações importantes quanto à presença de certos grupos funcionais na estrutura molecular das amostras analisadas. Isso é observado devido à propriedade de moléculas orgânicas de absorver energia eletromagnética correspondente às energias de vibrações características de suas ligações (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). No presente trabalho, a técnica foi utilizada para corroborar com as caracterizações feitas por RMN para os derivados espiropirano, buscando encontrar bandas características que confirmam a estrutura proposta para os produtos sintetizados.

Além disso, os espectros de infravermelho foram utilizados como principal forma de caracterização dos materiais poliméricos produzidos, visto que os materiais reticulados com SP não dissolvem facilmente, impossibilitando a realização de análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

O espectro de absorção no IV correspondente ao $\text{SP}(\text{OH})_2$ está representado na Figura 3.8, com as atribuições a serem feitas marcadas no espectro. Observa-se uma banda fina na região de 3549 cm^{-1} e uma banda alargada em 3275 cm^{-1} . Ambas se referem ao estiramento da ligação O-H

(νOH), mas diferem-se em energia e aspecto de banda devido à realização ou não de ligações de hidrogênio. A banda alargada em 3275 cm^{-1} foi atribuída ao νOH de hidroxilas associadas e a banda fina em 3549 cm^{-1} ao νOH de hidroxilas “livres”, observadas na molécula possivelmente devido ao alto impedimento estérico da hidroxila ligada ao anel benzopirano, dificultando as interações intermoleculares (PAVIA *et al.*, 2015).

Verifica-se também, em 1656 e 1608 cm^{-1} , bandas referentes ao estiramento das ligações $\text{C}=\text{C}$ de duplas ligações com hidrogênios cis ($\nu\text{C}=\text{C}$) e duplas ligações de anéis aromáticos ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), respectivamente. Por último, é possível observar duas bandas em 1248 e 1023 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_{s}) do éter aromático ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Os resultados obtidos condizem com descrições de bandas no infravermelho já realizadas na literatura (DELGADO-MACUIL *et al.*, 2007).

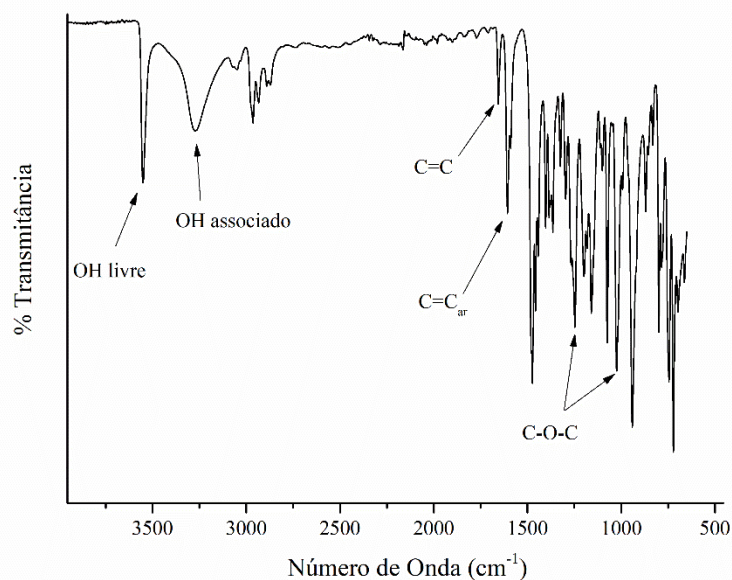


Figura 3.8: Espectro de absorção na região do infravermelho do $\text{SP}(\text{OH})_2$.

A modificação realizada para sintetizar o SPV pode ser confirmada com facilidade utilizando a espectroscopia no infravermelho, uma vez que, se bem-sucedida a síntese, espera-se não observar nenhuma banda na região próxima de 3500 cm^{-1} , característica de ligações O-H, e sim uma banda forte na região de 1700 cm^{-1} referente à ligação $\text{C}=\text{O}$ da carbonila dos grupos

metacrilato substituídos na molécula. Ao analisar o espectro obtido, representado pela Figura 3.9, é possível confirmar justamente esses dois fatores, a falta de bandas características da hidroxila no espectro e a observação de bandas finas intensas nas regiões de 1748 e 1715 cm^{-1} , referentes ao estiramento da ligação C=O das carbonilas. Observa-se duas bandas características desse grupo provavelmente pelas diferentes posições em que os grupos acrilatos ligam-se na molécula, uma vez que o grupo ligado ao ciclo benzopirano sofre diretamente o efeito da conjugação causada pelo anel benzênico, observando no espectro um deslocamento batocrômico da banda, para uma região de menor energia de absorção. Enquanto o grupo substituído no anel indólico está ligado ao heterociclo por dois carbonos metilênicos, sofrendo menos o efeito estabilizador da conjugação causada pelo anel aromático.

O grupo éster substituído na molécula pode ser observado também ao analisar duas bandas de alta intensidade nas regiões de 1159 e 1119 cm^{-1} que não são observadas no espectro do derivado de partida SP(OH)_2 , referentes aos estiramentos assimétricos das ligações C-C-O e O-C-C, respectivamente, característico de ésteres conjugados como o grupo metacrilato na molécula.

Constata-se também, assim como para o derivado SP(OH)_2 , bandas referentes ao estiramento C=C de alcenos conjugados e aromáticos em 1639 e 1605 cm^{-1} , respectivamente, e o estiramentos simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{ass}) do éter aromático (C-O-C), observado no espectro na região de 1022 e 1242 cm^{-1} .

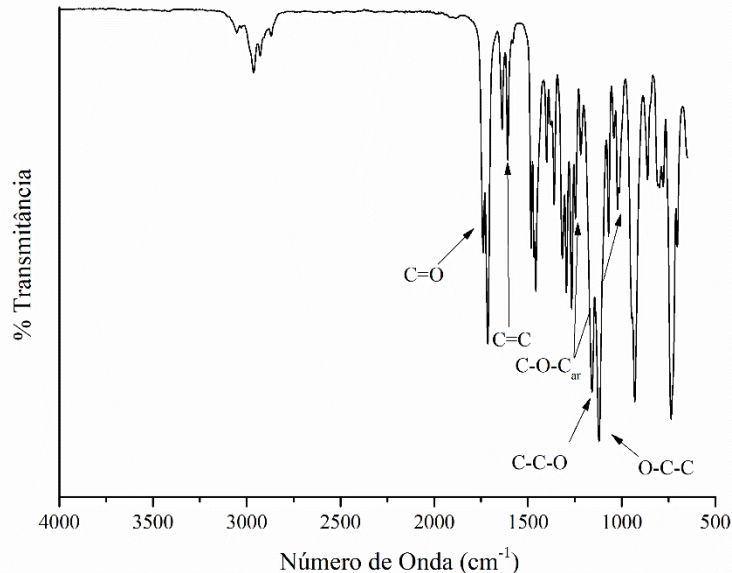


Figura 3.9: Espectro de absorção na região do infravermelho do SPV.

Para os polímeros sintetizados, pelos espectros obtidos espera-se identificar as principais bandas características dos polímeros, e verificar se é possível observar alguma banda referente ao SP no material obtido. Para isso, foi sintetizado também um polímero de PS sem SP com os mesmos parâmetros de reação e proporções de divinilbenzeno (DVB) e ftalato de butiléster (DBP), com o intuito de observar as diferenças que a adição do SP pode provocar no espectro. Os espectros para os polímeros PS e PS-SP estão representados na Figura 3.10.

Comparando os espectros, nota-se muita similaridade entre as bandas de absorção dos dois materiais. É possível observar, em ambos os espectros, bandas na região de 3060 cm^{-1} , 2925 e 2854 cm^{-1} , delimitadas em amarelo. Essas bandas são referentes ao estiramento C-H dos carbonos sp_2 dos anéis aromáticos e estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H de CH_2 , respectivamente. Além disso, constata-se também bandas em 1600 e 1583 cm^{-1} , em azul, atribuídas ao C=C de alcenos conjugados e aromáticos. A forma do espectro está de acordo com a literatura para medidas de absorção no infravermelho de polímeros de PS com DVB (FATHY *et al.*, 2014).

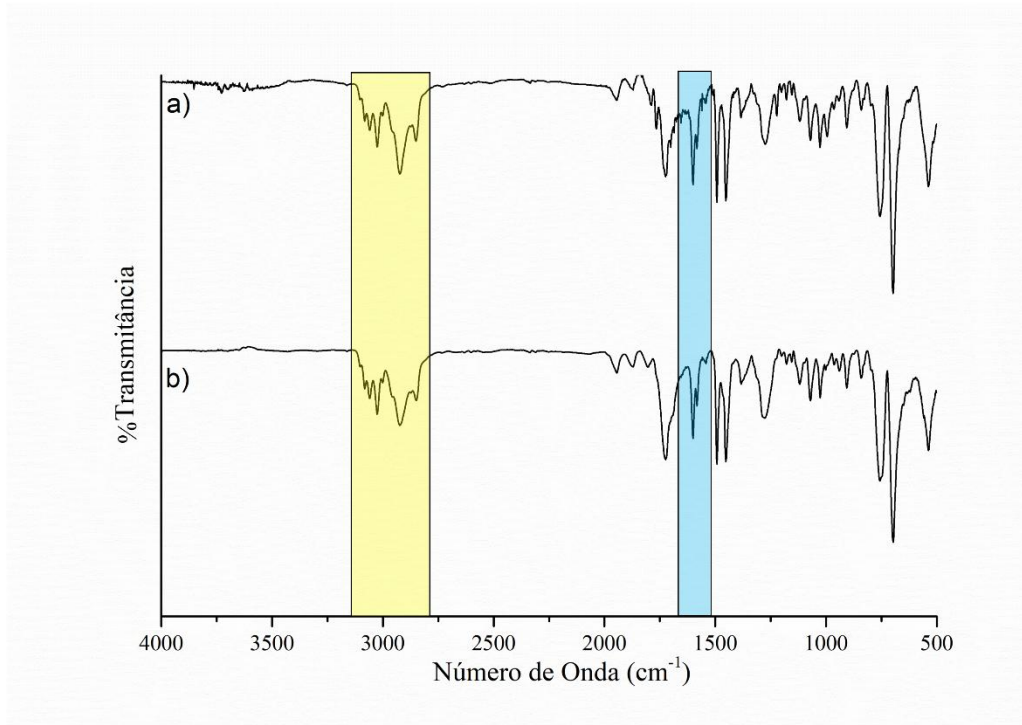


Figura 3.10: Espectro de absorção na região do infravermelho dos polímeros PS (a) e PS-SP (b).

Uma banda de interesse para ser analisada é a banda em 1722 cm^{-1} , que não seria esperado usualmente em um polímero de poliestireno, assim poderiam ser atribuídas ao estiramento da carbonila do grupo éster do SP, por exemplo. Entretanto, essa mesma banda é observada também no espectro do polímero puro sintetizado, indicando que a banda presente tem origem de outra molécula, como o plastificante ftalato de dibutiléster.

Dessa forma, não foi possível observar claramente a modificação do polímero pelas diferenças no espectro de absorção no infravermelho. Isso ocorre provavelmente pelas baixas quantidades de SP utilizadas na síntese em comparação com o monômero de estireno, observando basicamente o mesmo espectro do polímero puro.

Para os espectros dos polímeros PMMA-SP, PAE-SP e PA-SP (Figura 3.11), as bandas características foram marcadas em diferentes cores no espectro, abrangendo a marcação para as bandas em comum entre os polímeros analisados.

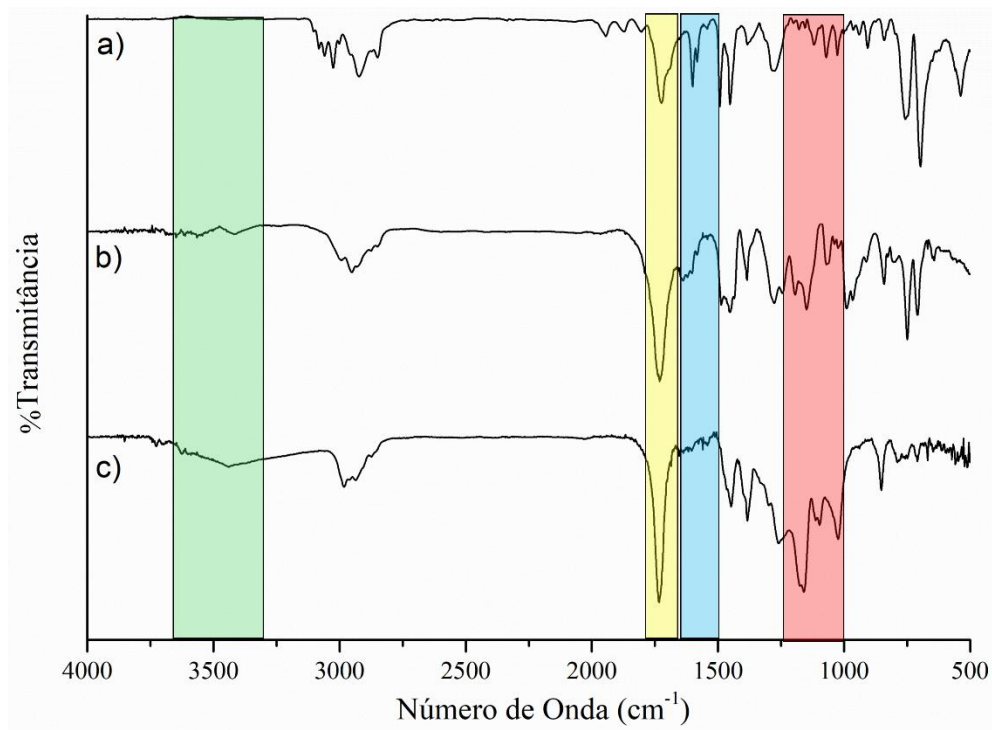


Figura 3.11: Espectro de absorção na região do infravermelho dos polímeros PMMA-SP (a), PAE-SP (b) e PA-SP (c).

Marcado em verde, observa-se uma banda larga em 3300 cm^{-1} no espectro do polímero PA-SP, característica do estiramento da ligação N–H. É importante que a presença dessa banda seja constatada, uma vez que evidencia a polimerização do monômero de dietilamina durante a reação. Além disso, são identificadas em amarelo bandas em comum entre os três polímeros, na região de 1730 nm , atribuídas ao estiramento da ligação C=O do grupo carbonila.

Referentes ao estiramento da ligação C=C, foi observado uma banda atribuída a esse grupo apenas no espectro do polímero de PMMA-SP, na região de 1617 cm^{-1} . A atribuição dessa banda no espectro pode ser interpretada como um indicador da presença de SP na cadeia polimérica. Entretanto, como os estiramentos C=C foram observados apenas no espectro do PMMA, no qual também se utilizou divinilbenzeno como reticulador, não foi possível confirmar a presença do cromóforo. No espectro do PAE, em que não houve o emprego de um reticulador adicional, por exemplo, tais bandas não foram observadas.

Para os poliésteres PMMA e PAE, além da banda atribuída ao grupo carbonila, foram observadas duas bandas características dessa classe de compostos, as duas bandas referentes ao

estiramento da ligação C-O. No espectro, essas bandas estão marcadas em vermelho, na região de 1100 e 1200 cm^{-1} aproximadamente, atribuídas às vibrações das ligações O-C-C e C-C-O, respectivamente.

Assim, observa-se que a espectroscopia de infravermelho, embora confirme a presença das funções orgânicas esperadas nos polímeros, não é suficiente para confirmar a incorporação do SP, possivelmente em razão de sua baixa proporção em comparação à cadeia polimérica.

Esse comportamento já foi reportado na literatura para outros polímeros reticulados com espiropirano, como a esponja de polidimetilsiloxano reticulada com espiropirano produzida por Mutluturk e colaboradores. Ao caracterizar o material com e sem a presença do derivado SP por FTIR, os espectros praticamente se sobrepunham, uma vez que o polímero compunha a maior parte da estrutura do material. Aproximadamente 0,23 unidades de SP para cada 100 unidades de PDMS, calculados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (MUTLUTURK; BAYTEKIN; BIRLIK DEMIREL, 2025).

3.4 Caracterização dos polímeros por análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica amplamente empregada na caracterização de materiais poliméricos, permitindo avaliar sua estabilidade térmica e o comportamento de degradação em função da temperatura. No contexto dos materiais poliméricos desenvolvidos, a TGA fornece informações importantes sobre a influência da incorporação dos derivados de espiropirano na matriz polimérica, permitindo inferir possíveis alterações na estabilidade térmica e na estrutura do polímero em função da modificação química feita.

As curvas TG indicam as etapas de perda de massa associadas à volatilização de componentes e à degradação da cadeia polimérica, enquanto as curvas dTG evidenciam as temperaturas correspondentes às taxas máximas de decomposição. As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio na faixa de 22–800 °C, para os materiais PAE-SP, PMMA-SP e PS-SP, representados nas Figuras 3.12, 3.13 e 3.14, respectivamente.

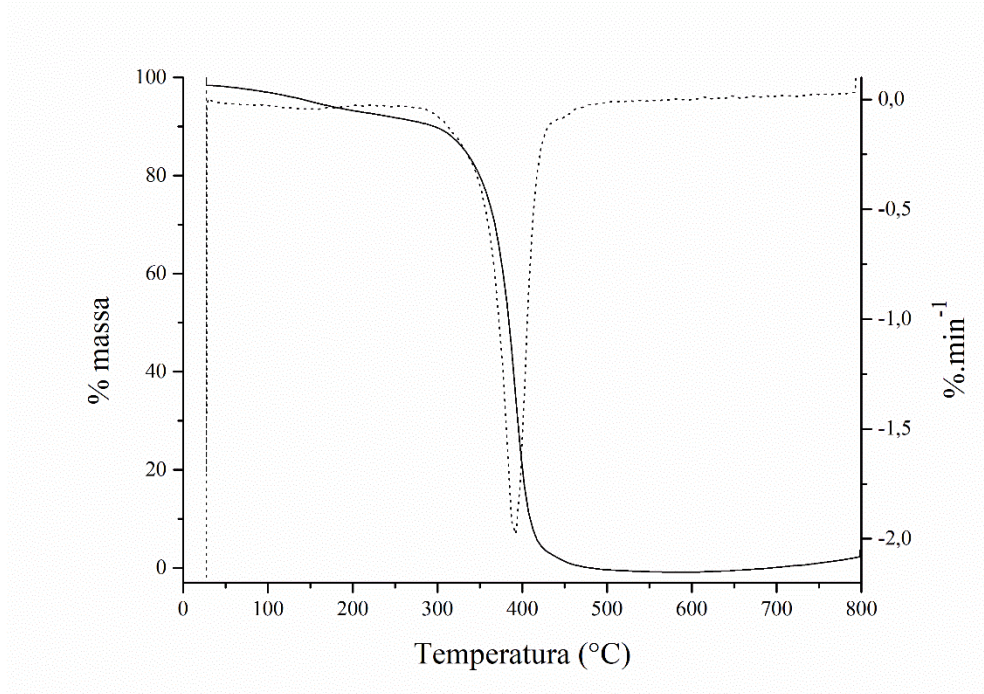


Figura 3.12: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o polímero PAE-SP

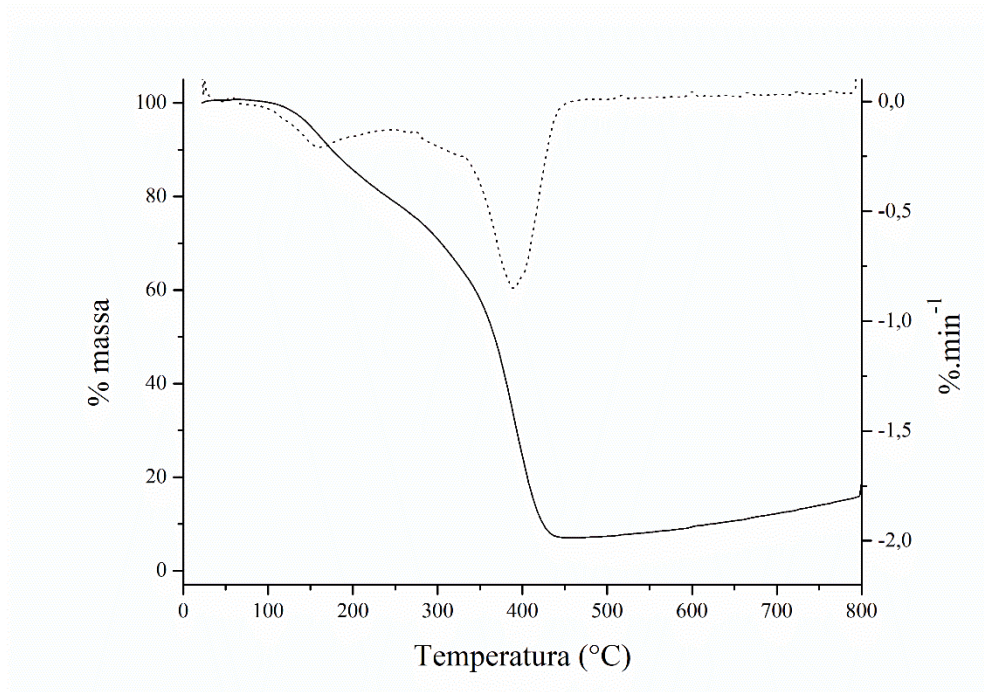


Figura 3.13|: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o polímero PMMA-SP

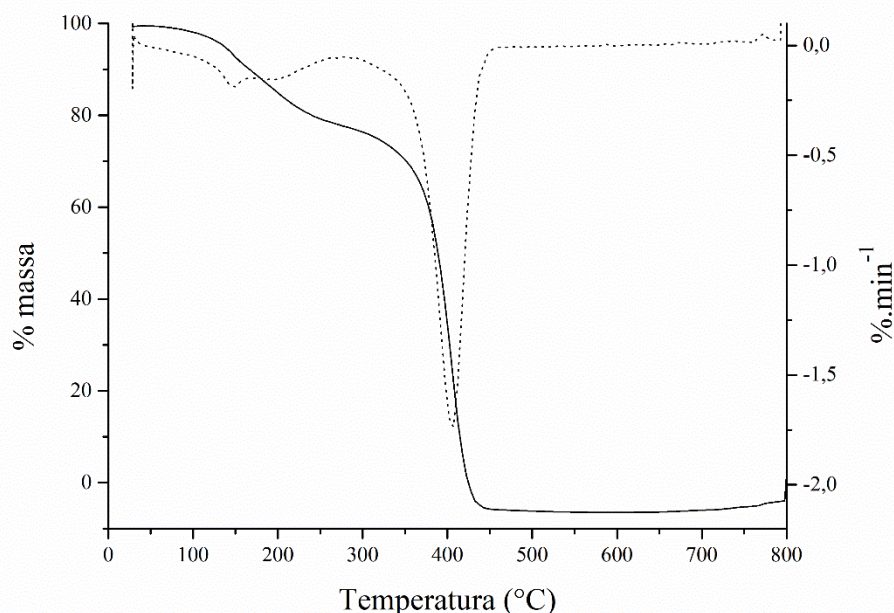


Figura 3.14: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o polímero PS-SP

De modo geral, observou-se que todos os materiais apresentaram um estágio inicial de perda de massa em menores temperaturas (100- 150°C), seguida por uma etapa principal de degradação relacionada à clivagem da cadeia polimérica (aproximadamente 400°C). Os perfis de degradação para os três polímeros são coerentes com o observado na literatura para os polímeros puros de PAE, PMMA e PS (GRASSIE; SPEAKMAN, 1971; POZDNYAKOV *et al.*, 2011; SCHNABEL *et al.*, 1999).

A perda de massa inicial pode ser atribuída à volatilização de componentes de menor peso molecular, como oligômeros, ou os compostos reticulados nos polímeros: divinilbenzeno, dibutilftalato e o derivado SPV. O valor mais baixo de temperatura referente à perda de 5% de massa entre os materiais é o do PS-SP, indicando que o início da degradação ocorre primeiro para esse polímero. No entanto, ao comparar a temperatura em que a taxa de degradação é máxima, nota-se que a etapa principal de degradação do PS-SP ocorre em uma temperatura um pouco mais elevada, o que é consistente com a estrutura aromática do poliestireno, naturalmente mais resistente à clivagem térmica (GONZALEZ-AGUILAR; PÉREZ-GARCÍA; RIESCO-ÁVILA, 2023).

3.5 Estudo das propriedades mecanocrômicas do PS-SP por Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis e Espectroscopia de Fluorescência.

A técnica de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) é particularmente útil para amostras sólidas em que a análise por espectroscopia UV-Vis em solução não é viável, como pós, filmes e sistemas poliméricos reticulados, como os produzidos nesse trabalho. Diferentemente das medidas de transmissão em solução, a DRS baseia-se na detecção da radiação refletida e dispersa pela amostra (JOSE *et al.*, 2019). O espectro de reflectância obtido pela análise pode, então, ser transformado no espectro de absorção correspondente por meio da aplicação da função de Kubelka-Munk $F(R)$ (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018). Essa abordagem permite investigar materiais opacos ou parcialmente transparentes, possibilitando a observação de processos de absorção em matrizes sólidas.

No presente trabalho, a DRS foi empregada com o objetivo de monitorar o aparecimento de bandas na região do visível após a aplicação de estímulo mecânico sobre o polímero PS-SP, obtendo os valores de absorção para o material antes (*off*), durante e depois (*on*) de submetê-lo a cortes em sua superfície (Figura 3.15).

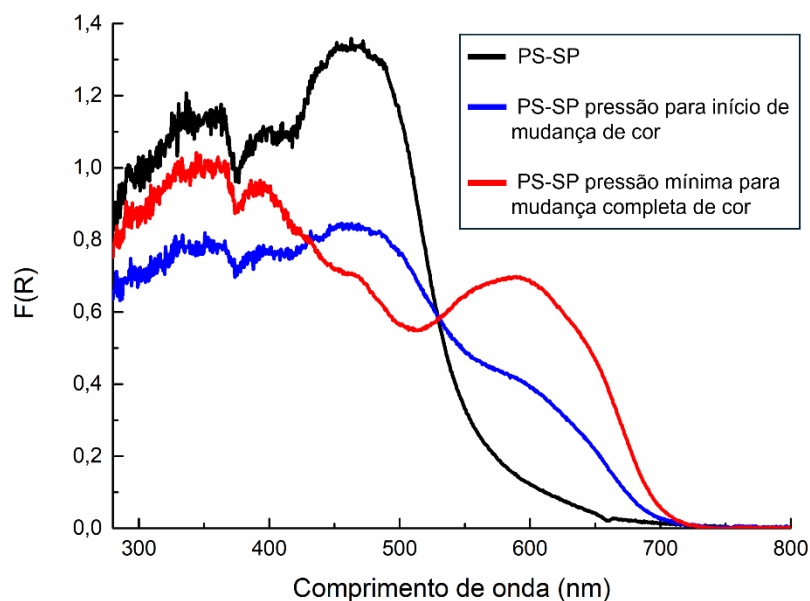


Figura 3.15: Espectro de reflectância difusa após função $F(R)$ do polímero PS-SP antes e depois de ser submetido à pressão externa.

Ao analisar o espectro obtido a partir da função $F(R)$ aplicada ao espectro de transmitância, observa-se, na região do visível, que a banda intensa em 464 nm presente no espectro do PS-SP sem nenhum estresse mecânico aplicado perde intensidade no espectro em azul, correspondente ao material após a realização de cortes na sua. Simultaneamente, verifica-se o surgimento de uma nova banda intensa, com máximo de absorção em 590 nm, atribuída às transições eletrônicas da forma aberta merocianina incorporada ao sistema. Esse comportamento é evidenciado macroscopicamente pela mudança de cor reversível do material, que passa de amarelo para azul sob a ação de estresse mecânico (Figura 3.16), fenômeno confirmado eletronicamente por meio dos espectros de reflectância difusa.

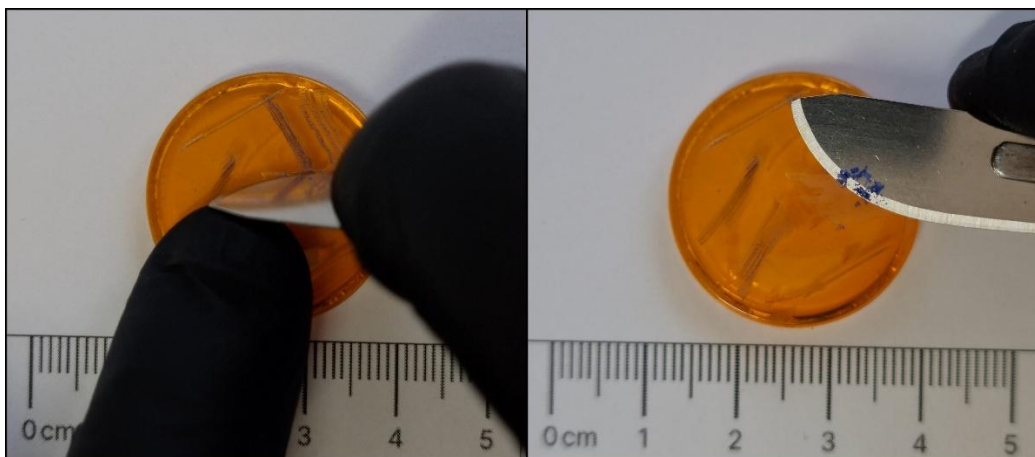


Figura 3.16: Visualização do mecanocromismo do PS-SP.

Um aspecto particularmente relevante para a aplicação do material é que a mudança colorimétrica observada não é induzida por outros estímulos, como radiação UV ou variação de temperatura, ocorrendo exclusivamente sob a ação de força mecânica em um movimento de cisão. Além disso, essa alteração é reversível. Após exposição do material à luz branca por tempo suficiente, observa-se o deslocamento do equilíbrio do derivado espiropirano da forma aberta merocianina (MC) para a forma fechada SP. Para avaliar de maneira mais detalhada essa reversibilidade, um disco de PS-SP foi riscado em sua superfície, e a mancha azul resultante foi monitorada ao longo de 48 horas sob irradiação de luz branca (Figura 3.17). Verificou-se que a recuperação da coloração amarela é relativamente rápida nas primeiras 24 horas, tornando-se mais lenta em seguida, até atingir praticamente a reversão total após dois dias.

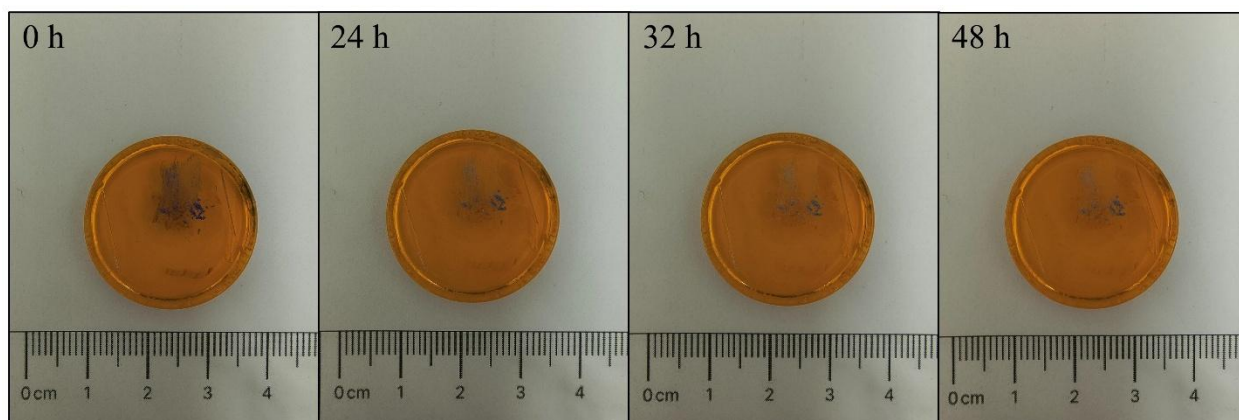


Figura 3.17: PS-SP ao longo do tempo após risco superficial.

Considerando esse comportamento do material, é interessante empregar técnicas complementares capazes de fornecer informações adicionais sobre os fenômenos eletrônicos envolvidos nesse processo, como a espectroscopia de fluorescência no estado sólido. Essa técnica, baseada na análise da radiação emitida pela amostra após sua excitação por uma fonte de luz, permite identificar estados eletrônicos excitados e processos de transição eletrônica, de maneira a fornecer informações adicionais sobre a interação entre a matriz polimérica e unidades funcionais incorporadas, como os espiropiranos.

As medidas foram realizadas para o material reticulado PS-SP e para o polímero de poliestireno puro para efeitos de comparação, medindo a intensidade e o comprimento de onda da radiação emitida pelos polímeros quando excitados por uma fonte de radiação na região dos 405 nm (Figura 3.18). O polímero PS-SP foi analisado antes de qualquer pressão exercida, em sua coloração laranja, e depois de sua superfície ser riscada até atingir uma área delimitada da sua forma azul.

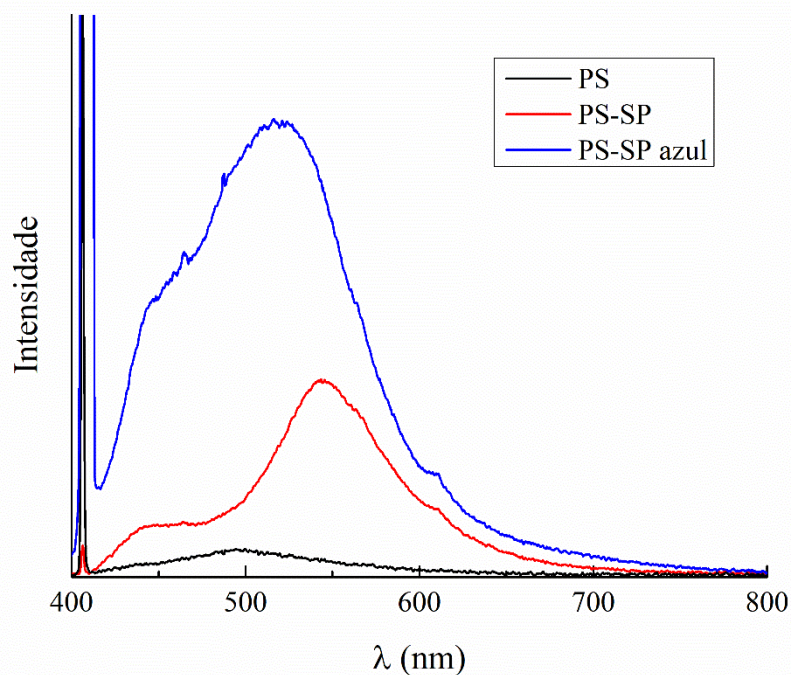


Figura 3.18: Espectro de fluorescência dos polímeros PS e PS-SP excitados por radiação de comprimento de onda $\lambda_{ex}=405$ nm.

Analisando os espectros de fluorescência obtidas, observa-se que o polímero de poliestireno puro não apresentou praticamente nenhuma intensidade de emissão quando excitado pela radiação no comprimento de onda de 405 nm. Esse comportamento é coerente com análises de materiais de poliestireno excitados nessa região já descritos na literatura (WOHLSCHLÄGER *et al.*, 2024), e muito relevante para a caracterização do polímero reticulado, uma vez que indica que as bandas intensas de emissão observadas para o PS-SP são provenientes unicamente do derivado espiropirano presente entre as cadeias poliméricas.

No espectro do material funcional sem nenhuma aplicação de estresse mecânico, foi observado uma banda larga com máximos de absorção nas regiões de 543 nm. Ao comparar com a banda de emissão obtida após riscar sua superfície até forte coloração azul, nota-se um aumento de intensidade de fluorescência, assim como um deslocamento hipsocrômico da banda para a região de máximo de absorção de 519 nm. Essas diferenças entre as bandas podem ser atribuídas à isomerização do derivado espiropirano reticulado no polímero, alterando a proporção dos confômeros da molécula e, dessa maneira, também a forma do seu espectro de emissão.

CAPÍTULO 4
CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que a síntese dos derivados espiropiranos SPOH₂ e SPV foi realizada com êxito, sendo ambos caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e espectroscopia no infravermelho, com o objetivo de confirmar a estrutura e a pureza dos compostos formados. As propriedades eletrônicas dos derivados foram investigadas por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, analisando o comportamento de suas bandas de absorção frente a diferentes solventes. Os resultados obtidos indicaram que ambos os derivados se mantêm estáveis na forma espiro em solução, não apresentando evidências de comportamento foto ou solvatocrômico.

Os derivados sintetizados foram, então, incorporados em matrizes poliméricas de PMMA, PS e PAE, obtendo-se materiais sólidos com o cromóforo disperso nas redes poliméricas, seja como monômero no caso do PAE ou *cross-linker* no caso do PMMA e PS. A caracterização dos materiais por espectroscopia no infravermelho confirmou a presença das bandas características dos polímeros, porém não foi observado nenhuma banda atribuída exclusivamente à presença do espiropirano no material, provavelmente devido à pequena quantidade do cromóforo em comparação com a cadeia polimérica. As análises de termogravimetria (TG/dTG) demonstraram que os materiais apresentam boa estabilidade térmica, e temperaturas de degradação máxima entre 387 °C e 407 °C. A maior estabilidade observada para o sistema PS-SP foi atribuída à natureza aromática do poliestireno, que confere maior resistência à clivagem térmica. Para os polímeros reticulados PS-SP e PMMA-SP, foram observados um evento de degradação em aproximadamente 150°C que não foi observado para o PAE-SP, atribuído possivelmente à volatilização do derivado espiropirano entre as cadeias.

Quanto a propriedades de cromismo, o material PS-SP apresentou mudança colorimétrica seletiva apenas sob a aplicação de força mecânica, sem responder à radiação UV, indo do amarelo para o azul em resposta à movimentos de cisão na superfície do material. Essa resposta óptica reversível frente ao estresse mecânico foi analisada por meio de espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis e espectroscopia de fluorescência, evidenciando eletronicamente o fenômeno de mecanocromismo pelo aparecimento de bandas na região do visível nos espectros. Dessa forma, os polímeros reticulados contendo unidades espiropiranos se mostram alternativas promissoras na construção de sensores ópticos de integridade estrutural, com potencial aplicação em dispositivos inteligentes de monitoramento e diagnóstico de falhas mecânicas.

CAPÍTULO 5
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BECK, S.; NARAIN, R. Polymer synthesis. *Polymer Science and Nanotechnology*. Elsevier, 2020. p. 21–85.

BRANTLEY, J. N.; WIGGINS, K. M.; BIELAWSKI, C. W. Polymer mechanochemistry: the design and study of mechanophores. *Polymer International*, v. 62, n. 1, p. 2–12, 2013.

CHEN, H. et al. A novel design of multi-mechanoresponsive and mechanically strong hydrogels. *Advanced Materials*, v. 29, n. 21, 15. 2017.

CHOU, H.-H. et al. A chameleon-inspired stretchable electronic skin with interactive colour changing controlled by tactile sensing. *Nature Communications*, v. 6, n. 1, p. 8011, 2015.

DAVIS, D. A. et al. Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials. *Nature*, v. 459, n. 7243, p. 68–72, 2009.

DELGADO-MACUIL, R. et al. ATR spectroscopy applied to photochromic polymer analysis. *Materials Characterization*, v. 58, n. 8–9, p. 771–775, 2007.

DOBROVOLSKIY, I. N.; KOSTJUKOV, V. V. The influence of the nitro group on the Cspiro–O bond dissociation and recovery in spiropyrans: a comparative theoretical analysis of 6-nitro-BIPS and BIPS. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 445, p. 115098, 2023.

FATHY, M. et al. Cation exchange resin nanocomposites based on multi-walled carbon nanotubes. *Applied Nanoscience*, v. 4, n. 1, p. 103–112, 2014.

FISCHER, E.; HIRSHBERG, Y. Formation of coloured forms of spirans by low-temperature irradiation. *Journal of the Chemical Society*, p. 4522–4524, 1952.

FLOREA, L. et al. Spiropyran polymeric microcapillary coatings for photodetection of solvent polarity. *Langmuir*, v. 29, n. 8, p. 2790–2797, 2013.

FRANCIS, W. et al. Spiropyran-based hydrogel actuators—walking in the light. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 250, p. 608–616, 2017.

GONZALEZ-AGUILAR, A. M.; PÉREZ-GARCÍA, V.; RIESCO-ÁVILA, J. M. A thermo-catalytic pyrolysis of polystyrene waste review: a systematic, statistical, and bibliometric approach. *Polymers*, v. 15, n. 6, p. 1582, 2023.

GRASSIE, N.; SPEAKMAN, J. G. Thermal degradation of poly(alkyl acrylates). I. Preliminary investigations. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, v. 9, n. 4, p. 919–929, 1971.

GUO, Q.; ZHANG, X. A review of mechanochromic polymers and composites: from material design strategy to advanced electronics application. *Composites Part B: Engineering*, v. 227, p. 109434, 2021.

HAJEBI, S. et al. Stimulus-responsive polymeric nanogels as smart drug delivery systems. *Acta Biomaterialia*, v. 92, p. 1–18, 2019.

IMATO, K. et al. Mechanochromic dynamic covalent elastomers: quantitative stress evaluation and autonomous recovery. *ACS Macro Letters*, v. 4, n. 11, p. 1307–1311, 2015.

IMATO, K. et al. Spiropyran-based dynamic materials. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, 2014.

JIANG, S. et al. Mechanoresponsive PS-PnBA-PS triblock copolymers via covalently embedding mechanophore. *ACS Macro Letters*, v. 2, n. 8, p. 705–709, 2013.

JOSE, S. et al. Recent advances in infrared reflective inorganic pigments. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 194, p. 7–27, 2019.

JUNG, S. et al. Smart materials with dual functionality: repeatable damage-detection and self-healing. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 15, n. 21, p. 26028–26036, 2023.

KEIFER, D. *The Establishment of Modern Polymer Science by Wallace H. Carothers*. 2000.

KEUM, S.-R. et al. Thermo- and photochromic dyes: indolino-benzospiroyrans. Part 1. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 69, n. 12, p. 1940–1947, 1991.

KEYVAN RAD, J.; BALZADE, Z.; MAHDAVIAN, A. R. Spiropyran-based advanced photoswitchable materials: a fascinating pathway to the future stimuli-responsive devices. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 51, p. 100487, 2022.

KIM, I. J.; RAMALINGAM, M.; SON, Y.-A. Investigation of reversible self-thermochromism in microencapsulated fluoran-based materials. *Dyes and Pigments*, v. 151, p. 64–74, 2018.

KIM, T. A. et al. Mechanical reactivity of two different spiropyran mechanophores in polydimethylsiloxane. *Macromolecules*, v. 51, n. 22, p. 9177–9183, 2018.

KIM, Y.-S.; KIM, B.-G.; GONG, M.-S. Synthesis and thermal properties of polyester containing dicyanovinyl groups in the main chain. *Polymer Journal*, v. 26, n. 10, p. 1190–1196, 1994.

KLAJN, R. Spiropyran-based dynamic materials. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 1, p. 148–184, 2014.

KORTEKAAS, L.; BROWNE, W. R. The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, 2019.

LEE, C. K. et al. Force-induced redistribution of a chemical equilibrium. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 45, p. 16107–16111, 2010.

LI, J.; NAGAMANI, C.; MOORE, J. S. Polymer mechanochemistry: from destructive to productive. *Accounts of Chemical Research*, v. 48, n. 8, p. 2181–2190, 2015.

LI, M. et al. Let spiropyran help polymers feel force! *Progress in Polymer Science*, Elsevier, 2018.

LI, M.; ZHANG, Q.; ZHU, S. Photo-inactive divinyl spiropyran mechanophore cross-linker for real-time stress sensing. *Polymer*, v. 99, p. 521–528, 2016.

LIU, S. et al. An optomechanical study of mechanoluminescent elastomeric polyurethanes with different hard segments. *Polymer Chemistry*, v. 11, n. 11, p. 1877–1884, 2020.

LUTZ, J.-F.; AKDEMIR, Ö.; HOTH, A. Point-by-point comparison of two thermosensitive polymers exhibiting a similar LCST: is the age of poly(NIPAM) over? *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 40, p. 13046–13047, 2006.

MACHADO, R. C. L.; ALEXIS, F.; DE SOUSA, F. B. Nanostructured and photochromic material for environmental detection of metal ions. *Molecules*, v. 24, n. 23, 2019.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.

MIGUEZ, F. B. et al. Electronic investigation of light-induced reversible coordination of Co(II)/spiropyran complex. *Dyes and Pigments*, v. 171, p. 107757, 2019.

MIGUEZ, F. B. et al. Reversible electrospun fibers containing spiropyran for acid and base vapor sensing. *Journal of Materials Research*, v. 38, n. 2, p. 547–556, 2023.

MORAIS, D. et al. Combining polymer and cyclodextrin strategy for drug release of sulfadiazine from electrospun fibers. *Pharmaceutics*, v. 15, n. 7, p. 1890, 2023.

MURUGAN, N. A.; CHAKRABARTI, S.; ÅGREN, H. Solvent dependence of structure, charge distribution, and absorption spectrum in the photochromic merocyanine–spiropyran pair. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, n. 14, p. 4025–4032, 2011.

MUTLUTURK, E.; BAYTEKIN, B.; DEMIREL, G. B. Spiropyran-Functionalized Polydimethylsiloxane Sponges for Reversible Adsorption of Metal Ions. *ACS Applied Polymer Materials*, v. 7, n. 7, p. 4099–4109, 2025

NAPOLI, A. et al. Oxidation-responsive polymeric vesicles. *Nature Materials*, v. 3, n. 3, p. 183–189, 2004.

O'BRYAN, G.; WONG, B. M.; MCELHANON, J. R. Stress sensing in polycaprolactone films via an embedded photochromic compound. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 2, n. 6, p. 1594–1600, 2010.

PAVIA, D. L. et al. *Introdução à Espectroscopia*. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PENZEL, E.; BALLARD, N.; ASUA, J. M. Polyacrylates. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2018. p. 1–20.

PETERSON, G. I. et al. 3D-printed mechanochromic materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, n. 1, p. 577–583, 2015.

POTISEK, S. L. et al. Mechanophore-linked addition polymers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 45, p. 13808–13809, 2007.

POZDNYAKOV, A. O. et al. Thermal decomposition study of poly(methyl methacrylate)/carbon nanofiller composites. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 22, n. 1, p. 84–89, 2011.

PRIDDY, D. B. Recent advances in styrene polymerization. *Polymer Synthesis*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. p. 67–114.

QIU, W. et al. Insights into the mechanochromism of spiropyran elastomers. *Polymer Chemistry*, v. 10, n. 13, p. 1650–1659, 2019.

QIU, W. et al. Mechanochromophore-linked polymeric materials with visible color changes. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 43, n. 10, 2022.

RAISCH, M. et al. Highly sensitive, anisotropic, and reversible stress/strain-sensors from mechanochromic nanofiber composites. *Advanced Materials*, v. 30, n. 39, 2018.

RAYMO, F. M. et al. Digital processing with a three-state molecular switch. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 68, n. 11, p. 4158–4169, 2003.

RAYMO, F. M.; GIORDANI, S. Signal processing at the molecular level. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 19, p. 4651–4652, 2001.

SCHNABEL, W. et al. Thermal degradation of polystyrene, poly(1,4-butadiene) and copolymers of styrene and 1,4-butadiene irradiated under air or argon with ^{60}Co - γ -rays. *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, n. 3, p. 365–375, 1999.

SEOK, H. et al. Chromism-integrated sensors and devices for visual indicators. *Sensors*, v. 22, n. 11, p. 4288, 2022.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. Infrared spectrometry. In: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. p. 72–126.

SOMMER, M. Substituent effects control spiropyran–merocyanine equilibria and mechanochromic utility. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 42, n. 1, 2021.

STAHL, G. A. Development of a modern polymer theory. In: *Pioneers in Polymer Science*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1989. p. 13–28.

STAUDINGER, H. Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, v. 53, n. 6, p. 1073–1085, 1920.

STEVENS, M.; MERILAITA, S. Animal camouflage: current issues and new perspectives. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 364, n. 1516, p. 423–427, 2009.

TANG, C. Fundamental aspects of stretchable mechanochromic materials: fabrication and characterization. *Materials*, v. 17, n. 16, p. 3980, 2024.

TIAN, W.; TIAN, J. Synergy of different fluorescent enhancement effects on spiropyran appended onto cellulose. *Langmuir*, v. 30, n. 11, p. 3223–3227, 2014.

TYER, J.; BECKER, R. S. Photochromic spiropyran: absorption spectra and evaluation of the π -electron orthogonality of the constituent halves. *Journal of the American Chemical Society*, 1970.

VOLKOV, A. G. et al. Kinetics and mechanism of *Dionaea muscipula* trap closing. *Plant Physiology*, v. 146, n. 2, p. 323–324, 2008.

WEI, M. et al. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polymer Chemistry*, v. 8, n. 1, p. 127–143, 2017.

WOHLSCHLÄGER, M.; VERSEN, M.; LÖDER, M. G. J.; LAFORSCH, C.; et al. Identification of different plastic types and natural materials from terrestrial environments using fluorescence lifetime imaging microscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 416, p. 3543–3554, 2024

WU, Y. et al. Optically switchable organic hollow nanocapsules. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 343, n. 1, p. 155–161, 2010.

ZHAI, L. Stimuli-responsive polymer films. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 17, p. 7148, 2013