

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA ASSOCIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - DOUTORADO
UEL/UEPG/UNICENTRO

Álvaro Fontana

Considerações a Respeito da Determinação de Parâmetros Eletrônicos de Moléculas
Conjugadas por Meio de Medidas Eletroquímicas.

Ponta Grossa – PR.

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA ASSOCIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - DOUTORADO
UEL/UEPG/UNICENTRO

Álvaro Fontana

Considerações a Respeito da Determinação de Parâmetros Eletrônicos de Moléculas
Conjugadas por Meio de Medidas Eletroquímicas.

Tese de doutorado apresentada a Universidade Estadual de Ponta Grossa, como parte das exigências do Programa Associado de Pós-Graduação em Química - Doutorado UEL/UEPG/UNICENTRO, para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

Ponta Grossa – PR.

2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Fontana, Álvaro

F679 Considerações a respeito da
determinação de parâmetros eletrônicos de
moléculas conjugadas por meio de medidas
eletroquímicas./ Álvaro Fontana. Ponta
Grossa, 2015.
103f.

Tese (Doutorado em Química - Área de
Concentração: Físico-Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa,
Universidade Estadual de Londrina e
Universidade Estadual do Centro Oeste.
Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul
Garcia.

1.Poli-p-fenilenovinileno.
2.Voltametria ac. 3.Transferência de
elétrons. 4.Líquidos iônicos. I.Garcia,
Jarem Raul. II. Universidade Estadual de
Ponta Grossa. Universidade Estadual de
Londrina. Universidade Estadual do Centro
Oeste. Doutorado em Química. III. T.

CDD: 541.369

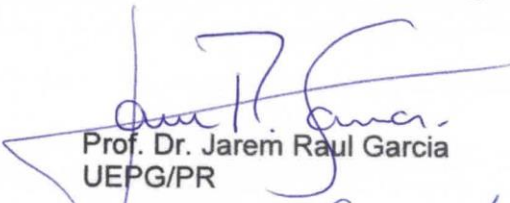
TERMO DE APROVAÇÃO

Álvaro Fontana

"CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS ELETRÔNICOS DE MOLÉCULAS CONJUGADAS POR MEIO DE MEDIDAS ELETROQUÍMICAS."

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:



Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
UEPG/PR



Prof. Dr. Everaldo Carlo Venâncio
UFABC/SP



Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro
UTFPR/PR



Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes
UNICENTRO/PR



Prof. Dr. Luis Fernando Marchesi
UTFPR/PR

A minha mãe Carmen, meu pai Laurindo
(in memoriam) e meu filho Arthur
PONTA GROSSA

Ponta Grossa, 18 de setembro de 2015.

À minha mãe Carmem, meu pai Laurindo
(in memoriam) e meu filho Arthur
Fontana.

Agradecimentos

A Deus acima de tudo...

A minha Família, Mãe, Arthur, Viviane, Almir e Diogo pelo carinho, apoio incondicional, por acreditarem em mim e sempre apoiarem as minhas decisões;

Ao Professor Dr. Jarem Raul Garcia pela orientação, sugestões, ajuda no laboratório, aprendizado e apoio incondicional durante o desenvolvimento deste trabalho!

Ao Professor Emeritus Alan Maxwell Bond e ao Professor Jie Zhang ambos da Monash University, Austrália, pela paciência, orientação, sugestões, aprendizado, colaboração em artigos e projetos e por me abrirem as portas dos seus laboratórios;

Ao Professor Andersson Barisson da UFPR e sua aluna de doutorado Flávia Aparecida Fonseca pela ajuda na realização das análises por RMN;

A Fundação Araucária pelo apoio financeiro durante os dois primeiros anos do doutorado;

Ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa;

Aos amigos do Laboratório L10 e GDEM por todo o suporte e momentos agradáveis;

Aos professores do Colegiado de Química da Unespar – Campus de União da Vitória, por me apoiarem e dessa forma permitirem a realização deste trabalho;

E finalmente aos meus alunos da Unespar – Campus de União da Vitória, porque são eles também um dos principais incentivos à realização deste trabalho!

Muito Obrigado!

EPÍGRAFE

“De tudo ficaram três coisas: A certeza de que estamos começando; a certeza de que precisamos continuar e; a certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar... façamos da interrupção um caminho novo; da queda um passo de dança; do medo uma escada; do sonho uma ponte; da procura um encontro. Só assim terá valido a pena existir.”

Fernando Sabino

Resumo

Neste trabalho foram realizadas sínteses orgânicas de monômeros derivados de poli(p-fenilenovinileno) cujo principal interesse foi a obtenção de um monômero com um anel aromático tendo ligado a ele, dois átomos de bromo (não sendo realizada essa etapa), um grupamento ciano, uma cadeia lateral com seis átomos de carbono, e um grupamento sulfônico ligado a extremidade da cadeia lateral. As sínteses foram realizadas partindo-se do composto 2,5-dimetilfenol e adicionando-se ao anel aromático um átomo de iodo, posteriormente feita a troca do átomo de iodo por um grupo ciano e nas sequências das reações adicionando-se uma cadeia lateral com seis átomos de carbono oposta ao grupo ciano e ligado na extremidade da cadeia lateral um grupo sulfônico. A caracterização dos compostos foi realizada através das técnicas, infravermelho, ressonância magnética nuclear ^1H , ^{13}C e CG-MS. Essas análises evidenciaram que as estruturas dos monômeros propostos foram alcançadas em quase sua totalidade. Parte deste trabalho de doutoramento foi realizada no laboratório do professor Emeritus Dr. Alan Maxwell Bond na Monash University em Melbourne – Austrália, como doutorado sanduíche. O estudo feito na Austrália compreendeu a aprendizagem e aplicação da técnica de voltametria cíclica ac acoplada à transformada de Fourier, estudando-se a cinética de transferência de 1 e 2 elétrons, neste caso, utilizando-se como exemplo, a molécula *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamine, TMPD. Os solventes moleculares utilizados para o estudo da transferência de elétrons nesta molécula foram acetona e acetonitrila e também os seguintes líquidos iônicos: [BMPIPTFSI], [BMIM][TFSI], [BMIm][BF₄] e [BDMIM][TF₂N]. Em todos os resultados obtidos constatou-se o processo chamado de referência interna, onde, a primeira reação de transferência de elétrons nesta molécula, por ser mais rápida, pode ser utilizada para comparar os valores dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos obtidos no primeiro processo de transferência de elétrons com os valores dos parâmetros obtidos no segundo processo na mesma molécula.

Palavras-chave: poli-p-fenilenovinileno, voltametria ac, transferência de elétrons, líquidos iônicos

Abstract

In this work were performed organic synthesis of the monomer derivatives of poly (p-phenylenevinylene) whose main interest was to obtain a monomer with an aromatic ring having attached two bromine atoms (this step not being performed), a cyano group, a side chain of six carbon atoms and a sulfonic group linked to the end of side chain. The syntheses were performed starting from the compound 2,5-dimethylphenol and adding the aromatic ring an iodine atom, made subsequently replacing the iodine atom by a cyano group, and the sequences of reactions by adding a side chain with six carbon atoms attached at its one end a sulfonic group. The characterization of the obtained compounds was performed by spectroscopy techniques, Infrared, nuclear magnetic resonance ^1H and ^{13}C and GC-MS. These analyzes showed that the structures of the proposed monomers were achieved almost entirely. Part of this doctoral work was performed in the laboratory of the Emeritus Professor Dr. Alan Maxwell Bond at Monash University, Melbourne - Australia, such as sandwich doctorate program. The study in Australia comprised learning and application of cyclic voltammetry technique ac coupled to Fourier transform in chemical reactions studying the kinetics of 1 and 2 electron transfer, in this case, taking as an example the molecule N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylenediamine, TMPD. The molecular solvents used for the study of electron transfer in the molecule TMPD were acetone and acetonitrile, and the following ionic liquids: [BMPIPTFSI], [BMIM] [TFSI], [BMIm][BF₄] and [BDMIM] [TF₂N]. In all the results obtained it was found the process known as internal reference, where the first electron transfer reaction in the molecule, because it is faster, can be used to compare the values of the thermodynamic and kinetic parameters obtained in the first process with the parameter values obtained in the second electron transfer process in the same molecule.

Keywords: poly-p-phenylenevinylene, ac voltammetry, electron transfer, ionic liquids

Sumário

Capítulo 1	17
1.1 Introdução.....	17
Métodos de Caracterização.....	19
1.2 Espectroscopia de Infravermelho	19
1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	20
1.4 Espectrometria de Massas	21
1.5 Objetivos	23
Materiais e Métodos	23
1.6 Obtenção do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol.....	23
1.7 Obtenção do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila	24
1.8 Obtenção do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	25
1.9 Obtenção do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	25
1.10 Obtenção do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	26
Resultados e Discussão	27
1.11 Caracterização do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol	27
1.12 Caracterização do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila	31
1.13 Caracterização do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	35
1.14 Caracterização do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	39
1.15 Caracterização do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	44
1.16 Conclusões.....	47
1.17 Trabalhos Futuros.....	47
Capítulo 2	48
2.1 Introdução.....	48
2.2 Voltametria cíclica.....	51
2.3 Voltametria ac de alta amplitude	53
2.4 Líquidos iônicos	59
2.5 Experimentos e Simulações.....	62
2.6 Análise de dados.....	63

2.7 Simulações.....	64
2.8 Estudo cinético dos processos redox da molécula N,N,N',N'-Tetrametil-p-fenilenodiamina (TMPD) nos solventes acetonitrila e acetona por voltametria cíclica ac de alta amplitude com transformada de Fourier.	66
2.9 Processo de Oxidação da molécula de TMPD ^{0/2+} em vários líquidos iônicos utilizando voltametria ac de alta amplitude com transformada de Fourier.	78
2.10 Estudos de voltametria ac para o processo redox da molécula de TMPD em BMPIPTFSI em microeletrodo de fibra de carbono.....	78
2.11 Estudos de voltametria ac para o processo redox da molécula de TMPD em BMIMTFSI em microeletrodo de fibra de carbono.....	81
2.12 Estudos de voltametria ac para o processo redox da molécula de TMPD em BMIMmBF ₄ em microeletrodo de fibra de carbono.....	84
2.13 Estudos de voltametria ac para o processo redox da molécula de TMPD em BDMIMTF ₂ N em microeletrodo de fibra de carbono.	87
2.14 Discussão.....	90
2.15 Conclusões.....	92
ANEXOS.....	93
EXPANSÕES DAS FIGURAS 8, 11 e 15	93
3 Referências	100

Lista de Figuras

Figura 1: Espectro de FTIR do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol.....	28
Figura 2: Espectro de RMN ^1H do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol	29
Figura 3: Espectro de RMN ^{13}C do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol	30
Figura 4: Espectro de FTIR do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila	32
Figura 5: Espectro de RMN ^1H do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila	33
Figura 6: Espectro de RMN ^{13}C do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila	35
Figura 7: Espectro de FTIR do composto 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	36
Figura 8: Espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	37
Figura 9: Espectro de RMN ^{13}C do composto 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	39
Figura 10: Espectro de FTIR do composto 4-[(6-bromo-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	40
Figura 11: Espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-bromo-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	41
Figura 12: Espectro de RMN ^{13}C do composto 4-[(6-bromo-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	42
Figura 13: Espectro de massa do composto 4-[(6-bromo-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	43
Figura 14: Espectro de FTIR do composto 4-[(6-sulfo-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	44
Figura 15: Espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-sulfo-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	45
Figura 16: Espectro de RMN ^{13}C do composto 4-[(6-sulfo-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.....	46
Figura 17: Típica forma de onda usada em voltametria cíclica dc. Voltamograma dc obtido para o processo de oxidação de um elétron ³²	52
Figura 18: Aplicação de potencial tipo escada ³²	53
Figura 19: Representação esquemática da forma de onda e análise de dados empregado na Voltametria ac de alta amplitude ¹³	55
Figura 20: Comparação de voltamograma ac de alta amplitude com transformada de Fourier de um processo reversível com R_u de 200 Ω e um processo quase reversível com $k^\circ = 0.020 \text{ cm s}^{-1}$ e R_u de 0 Ω . (a) componente dc; (b) fundamental, (c) 2º harmônico, (d) 3º harmônico, (e) 4º harmônico, e (f) 5º harmônico ¹⁵	57
Figura 21: Célula utilizada para os experimentos de voltametria ac de alta amplitude com transformada de Fourier	63
Figura 22: Metodologia experimental referente à análise de dados	64
Figura 23: Voltamogramas cíclicos a 228 Hz (a) eletrodo de carbono vítreo (b) eletrodo de Platina, ambos ($d = 1.0 \text{ mm}$), 2mM TMPD em 0.2M Bu_4NPF_6 , acetonitrila.....	67
Figura 24: Voltamogramas cíclicos a 228 Hz (a) eletrodo de carbono vítreo (b) eletrodo de Platina, ambos ($d = 1.0 \text{ mm}$), 2mM TMPD em 0.2M Bu_4NPF_6 , acetona	67

Figura 25: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o primeiro processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{0/+}$ em acetonitrila a 228 Hz, eletrodo de Carbono vítreo (a) componente dc (b-j) 1° a 9° harmônico	69
Figura 26: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o segundo processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{+/2+}$ em acetonitrila a 228 Hz, eletrodo de Carbono vítreo (a) componente dc (b-i) 1° ao 8° harmônico	70
Figura 27: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o primeiro processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{0/+}$ em acetonitrila a 228 Hz, eletrodo de Platina (a) componente dc (b-j) 1° ao 9° harmônico	71
Figura 28: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o segundo processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{+/2+}$ em acetonitrila a 228 Hz, eletrodo de Platina (a) componente dc (b-j) 1° ao 9° harmônico	72
Figura 29: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o primeiro processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{0/+}$ em acetona a 228 Hz, eletrodo de Carbono vítreo (a) componente dc (b-h) 1° ao 7° harmônico	74
Figura 30: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o segundo processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{+/2+}$ em acetona a 228 Hz, eletrodo de Carbono vítreo (a) componente dc (b-h) 1° ao 7° harmônico	75
Figura 31: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o primeiro processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{0/+}$ em acetona a 228 Hz, eletrodo de Platina (a) componente dc (b-j) 1° ao 9° harmônico	76
Figura 32: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o segundo processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{+/2+}$ em acetona a 228 Hz, eletrodo de Platina (a) componente dc (b-j) 1° ao 9° harmônico	77
Figura 33: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude ac obtidos para o processo de oxidação de 5.09 mM $\text{TMPD}^{0/+}$ em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BMPIPTFSI, a 1228 Hz, 80 mV de amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico	79
Figura 34: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude ac obtidos para o processo de oxidação de 5.09 mM $\text{TMPD}^{+/2+}$ em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BMPIPTFSI, a 1228 Hz, 80 mV de amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico	80
Figura 35: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude FT ac obtidos para o processo redox de 5.03 mM $\text{TMPD}^{0/+}$ em microeletrodo de fibra de	

carbono no líquido iônico BMIMTFSI, $f = 1228$ Hz, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico.....	82
Figura 36: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude FT ac obtidos para o processo redox de 5.03 mM $\text{TMPD}^{0/+}$ em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BMIMTFSI, $f = 1228$ Hz, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico.....	83
Figura 37: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas ac FT de alta amplitude obtidos para o processo redox de 4.97 mM $\text{TMPD}^{0/+}$ em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BMImBF ₄ , $f = 1228$ Hz, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico	85
Figura 38: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude ac obtidos para o processo redox de 4.97 mM $\text{TMPD}^{+/2+}$ em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BMImBF ₄ , $f = 1228$ Hz, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico	86
Figura 39: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude FT ac obtidos para o processo redox de 5.08 mM $\text{TMPD}^{0/+}$ em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BDMIMTF2N, $f = 928$ Hz, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico.....	88
Figura 40: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude FT ac obtidos para o processo redox de 5.08 mM $\text{TMPD}^{+/2+}$ em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BDMIMTF2N, $f = 928$ Hz, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico.....	89

Tabelas

Tabela 1: Principais bandas encontradas no espectro de FTIR do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol .	28
Tabela 2: Valores das integrais do espectro de RMN ^1H do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol	30
Tabela 3: Principais bandas encontradas no espectro de FTIR do 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila ..	32
Tabela 4: Valores das integrais do espectro de RMN ^1H do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila	34
Tabela 5: Principais bandas encontradas no espectro de FTIR do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	36
Tabela 6: Valores encontrados no espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	38
Tabela 7: Valores encontrados no espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	42
Tabela 8: Valores encontrados no espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila	46
Tabela 9: Parâmetros teóricos e experimentais necessários para as simulações.	65
Tabela 10: Coeficientes de difusão em líquidos iônicos de várias viscosidades.....	68
Tabela 11: Abreviação e nome sistemático dos líquidos iônicos.....	68
Tabela 12: Parâmetros utilizados ^[a] nas simulações para estimar a cinética de eletrodo para oxidação da molécula $\text{TMPD}^{+/2+}$ em Acetona (0.2 M Bu_4NPF_6).....	73

Apresentação

O projeto de pesquisa desenvolvido durante o meu doutoramento tinha como objetivo principal a preparação e caracterização de polímeros conjugados visando à aplicação em dispositivos eletrônicos e/ou eletroquímicos. Dentro deste objetivo principal, uma das metas era a preparação de um polímero conjugado da classe do PPV modificado com cadeias alifáticas contendo grupos sulfônicos. A intenção de se obter este polímero estava relacionada a possibilidade de aplicação deste material em dispositivos fotovoltaicos e/ou em sensores eletroquímicos de humidade. Entretanto, como será discutido neste trabalho, os processos de síntese dos precursores necessários a obtenção do polímero de interesse mostraram-se mais complexos do que o previsto inicialmente. Desta forma, devido à dificuldade de se chegar ao polímero final optou-se por aprofundar estudos relacionados à determinação de parâmetros eletrônicos de moléculas conjugadas por meio de medidas eletroquímicas. Para atingir esta meta foram desenvolvidas séries de estudos utilizando-se a técnica de voltametria ac de alta amplitude com transformada de Fourier. Como molécula exemplo foi escolhida a N,N,N'-N'-Tetrametil-p-fenileno-diamina (TMPD, em inglês, N,N,N'-N'-Tetramethyl-p-phenylenediamine), sendo que foi avaliada a influência do eletrólito suporte utilizado na cinética do processo de transferência de elétrons desta molécula.

Tendo em vista a proposta descrita acima, esta tese está organizada da seguinte maneira; No Capítulo 1 está descrito de uma maneira geral, a ação dos grupos substituintes nos polímeros conjugados e um breve resumo do objetivo deste trabalho em termos da descrição das reações das sínteses químicas realizadas. Também estão descritos os métodos de caracterização utilizados: FTIR, RMN ^1H e ^{13}C e CG-MS, os objetivos referentes à parte das sínteses e os métodos de obtenção dos compostos, as discussões das caracterizações dos compostos e as conclusões referentes à primeira parte da tese. No capítulo 2 está escrita a parte deste trabalho que foi realizada na Monash University em Melbourne – Austrália, onde foi descrito sobre a técnica de voltametria cíclica ac de alta amplitude, a parte experimental e de simulação dos processos de transferência de elétrons na molécula N,N,N'-N'-Tetrametil-p-fenileno-diamina, os estudos de voltametria ac para o processo redox na molécula TMPD nos vários eletrólitos suportes utilizados e a discussão, assim como a conclusão dos resultados dos experimentos de voltametria ac de alta amplitude com transformada de Fourier.

Capítulo 1

Discussão sobre Métodos de Síntese de Moléculas Precursoras para a Preparação Eletroquímica de Polímeros da Classe do PPV

1.1 Introdução

Anteriormente a década de 60 a utilização mais comum dos polímeros orgânicos tinha sido bastante associada com propriedades isolantes destes materiais, no entanto, após a descoberta feita por Shirakawa *et. al*¹, sobre a alta condutividade elétrica dos filmes finos dopados do polímero poliacetileno, abriu-se caminho para o desenvolvimento de novos materiais conjugados orgânicos que surgiram para várias aplicações tecnológicas¹, podendo citar aqui, sensores eletroquímicos das mais variadas classes², a exemplo, sensores de humidade³, narizes eletrônicos e línguas eletrônicas⁴, células fotovoltaicas^{2,7}, telas de dispositivos emissores de luz², polímeros aplicados na área da proteção contra corrosão⁵, etc.

Uma das maneiras usadas para tentar alterar as propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados é a adição de substituintes laterais, doadores e/ou receptores de elétrons, à cadeia polimérica, pois sabe-se que quando benzenos substituídos sofrem ataque eletrofílico, os grupos substituintes já presentes no anel afetam tanto na velocidade da reação quanto no sítio de ataque⁶. Os grupos substituintes podem então ser divididos em duas classes de acordo com sua influência sobre a reatividade do anel^{2,7,8,9,10,11}.

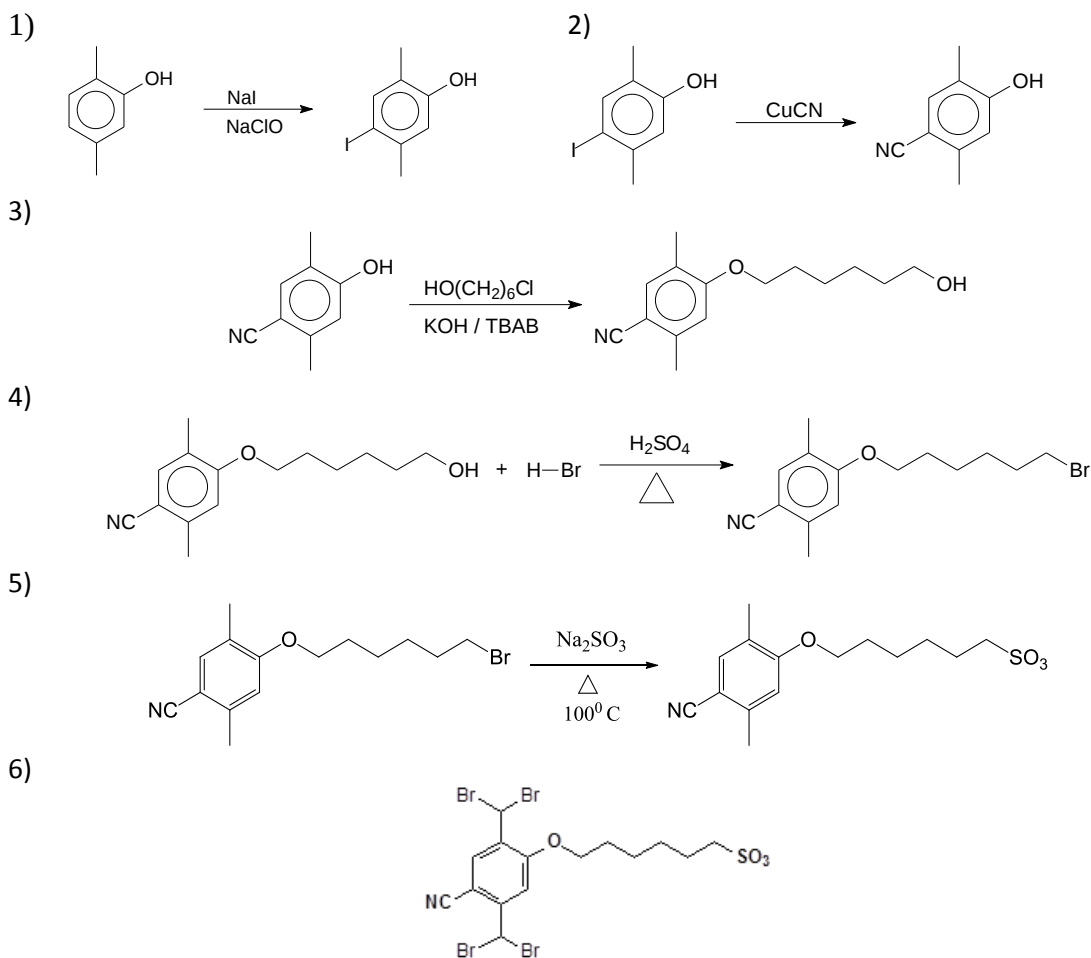
Aqueles que tornam o anel mais reativo que o benzeno são ativadores, e os que tornam o anel menos reativo que o benzeno são os grupos desativadores. Estes influenciam nas reações eletrofílicas de maneira a orientar o ataque dos eletrófilos em posição *orto* ou *para* ao substituinte do anel, podendo ser chamados também de orientadores *orto-para*, as outras classes de substituintes, os desativadores, tendem a orientar as substituições eletrofílicas na posição *meta*, sendo chamados de orientadores *meta*⁶⁻¹¹.

Neste caso o reagente de partida a ser utilizado neste trabalho é o composto 2,5-dimetilfenol⁹⁻¹¹, o grupo hidroxila presente neste composto é um ativador poderoso e orienta todas as reações desenvolvidas neste caso, nas posições *orto* e *para*, ou seja, ele torna o anel aromático mais reativo devido ao aumento de cargas parciais negativas nas posições *orto* e *para*^{2,7,8,11}. A esse composto de partida será adicionado um átomo de iodo na posição *para* ao grupo hidroxila, em meio de iodeto de sódio e perclorato de sódio. Posteriormente o átomo de iodo será substituído por um grupo cianeto, pois é sabido que o grupo cianeto, de natureza π -aceptora, provoca uma estabilização dos níveis HOMO e LUMO no polímero formado com

esse grupo como um substituinte lateral^{11,13}. No prosseguimento da reação de síntese será adicionada uma cadeia lateral contendo seis átomos de carbono, essa cadeia lateral será adicionada ao grupo hidroxila já ligado ao anel aromático. A síntese posterior é realizada com o intuito de substituir o grupo hidroxila no final da cadeia lateral por um átomo de bromo no final da cadeia carbônica e após essa reação substituir o átomo de bromo por um grupo sulfônico, dada às características muito interessantes que esse grupo apresenta na aplicação de células a combustível como uma membrana trocadora de prótons¹². O átomo de bromo é adicionado primeiramente ao final da cadeia lateral devido a sua característica de ser um bom grupo abandonador⁶ para a entrada do grupo sulfônico na sequência das reações^{12,13}.

Como etapa final para este trabalho, propõe-se realizar uma reação de bromação para substituir as duas metilas localizadas na posição *para* ligadas ao anel aromático, essa etapa final é na verdade constituída de quatro reações, tendo-se a previsão de que cada metila seja substituída por um átomo de bromo e posteriormente adicionado mais um átomo de bromo em cada lado do anel aromático. Um esquema das reações de síntese é apresentado a seguir.

Esquema 1: Reações propostas neste trabalho



Acredita-se que a molécula final proposta no esquema 1 tem propriedades muito interessantes para ser aplicada como camada ativa em um sensor eletroquímico, seja ele, de humidade ou na construção de um dispositivo emissor de luz. A ideia original deste trabalho é sintetizar quimicamente tal molécula para posteriormente sintetizar eletroquimicamente o monômero e ter a possibilidade de testar nos dispositivos já citados.

Métodos de Caracterização

1.2 Espectroscopia de Infravermelho

A radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A parte mais interessante para a análise química orgânica está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . Porém mesmo uma molécula muito simples pode dar um espectro muito complexo^{14,15}. O analista aproveita-se dessa complexidade quando compara o espectro de uma substância desconhecida ao de um composto padrão. Uma correlação pico a pico é uma excelente evidência para a identidade das amostras¹⁵. É muito pouco provável que duas substâncias que não sejam enantiômeros deem espectros idênticos de infravermelho⁶. No entanto alguns grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de grupos que permite ao químico a obtenção, através do exame do espectro e consulta a Tabelas de informações estruturais úteis. Frequências menores que 100 cm^{-1} quando absorvidas por uma molécula orgânica converte-se em energia de rotação molecular^{6,15}.

O processo de absorção é quantizado e então, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. O processo também é quantizado, porém o espectro de linhas costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energias rotacionais, dessa forma as linhas se sobrepõem dando origem assim as bandas de absorção observadas no espectro de infravermelho¹⁵.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares^{14,15}. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo de ligação, fazendo com que a distância inter atômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja

internamente em um conjunto de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo.

As amostras sólidas normalmente são preparadas misturando-se certa quantidade da amostra com um sal altamente purificado (geralmente brometo de potássio)¹⁵.

A mistura é triturada e prensada a altas pressões para garantir que seja translúcida a fim de formar uma pastilha pela qual a luz pode passar. O brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais a aparecer virão do analito. A radiação de infravermelho quando absorvida por uma molécula orgânica converte-se em energia de rotação molecular. O processo é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste de uma série de linhas^{14,15}.

1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Esta técnica permite determinar propriedades das substâncias através do correlacionamento da energia absorvida contra a frequência, na faixa de mega-hertz, MHz, do espectro eletromagnético, caracterizando-se como sendo uma espectrometria, semelhante à espectrometria de infravermelho e à de ultravioleta^{14,15}.

Todos os núcleos têm carga, em alguns casos, a carga “gira” em torno do eixo nuclear e gera um dipolo magnético ao longo do eixo, o momento angular da carga em movimento pode ser descrito em termos do número de spin I , que pode assumir os valores 0, 1/2, 1, 3/2 etc. ($I = 0$ corresponde a um núcleo que não gira em torno de seu eixo.) A grandeza do dipolo gerado é expressa em termos do momento magnético nuclear, μ ^{14,15}.

Pode-se obter o espectro de vários núcleos que possuem número de spin, I , igual a 1/2 (por exemplo, ^1_1H , ^3_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{19}_9\text{F}$, $^{31}_{15}\text{P}$) e, portanto, distribuição de carga esférica e uniforme. Dentre esses, os mais amplamente utilizados na espectrometria de RMN são ^1H e ^{13}C , sendo que os núcleos com número de spin, I , um ou superior têm distribuição de carga não esférica, essa assimetria é descrita por um momento elétrico de quadrupolo, o qual afeta o tempo de relaxação e, conseqüentemente, a largura do sinal e o acoplamento com os núcleos vizinhos¹⁵.

A técnica utiliza as transições entre níveis de energia rotacionais dos núcleos componentes das espécies, átomos ou íons, contidas na amostra, isso acontece sob a influência de um campo magnético e a concomitante irradiação de ondas de rádio. O núcleo atômico produz um sinal de ressonância magnética da seguinte forma, quando elementos com um peso atômico ímpar, como o hidrogênio (^1H) e o carbono (^{13}C) são expostos a um campo magnético estático forte e homogêneo, os núcleos dos átomos se comportam como magnetos e seus spins

se alinham na direção do campo aplicado, o alinhamento dos spins dos núcleos pode ser perturbado por um pulso curto de ondas de rádio frequência que serve para tirar os spins do núcleo de sua orientação paralela ao campo magnético e para fornecer a energia necessária para movimentos do tipo giroscópio dos spins dos núcleos¹⁵.

Quando o pulso rádio frequência é apagado, o núcleo volta para sua situação original e, libera energia em forma de ondas de rádio. A frequência dessas ondas de rádio é distinta para diferentes espécies de átomos, assim como para um dado átomo em diferentes meios químicos ou físicos, portanto, os núcleos ressonantes tornam-se transmissores de ondas de rádio com frequências características e revelam seu ambiente químico podendo ser assim utilizado na determinação de estruturas químicas das moléculas orgânicas^{14,15}.

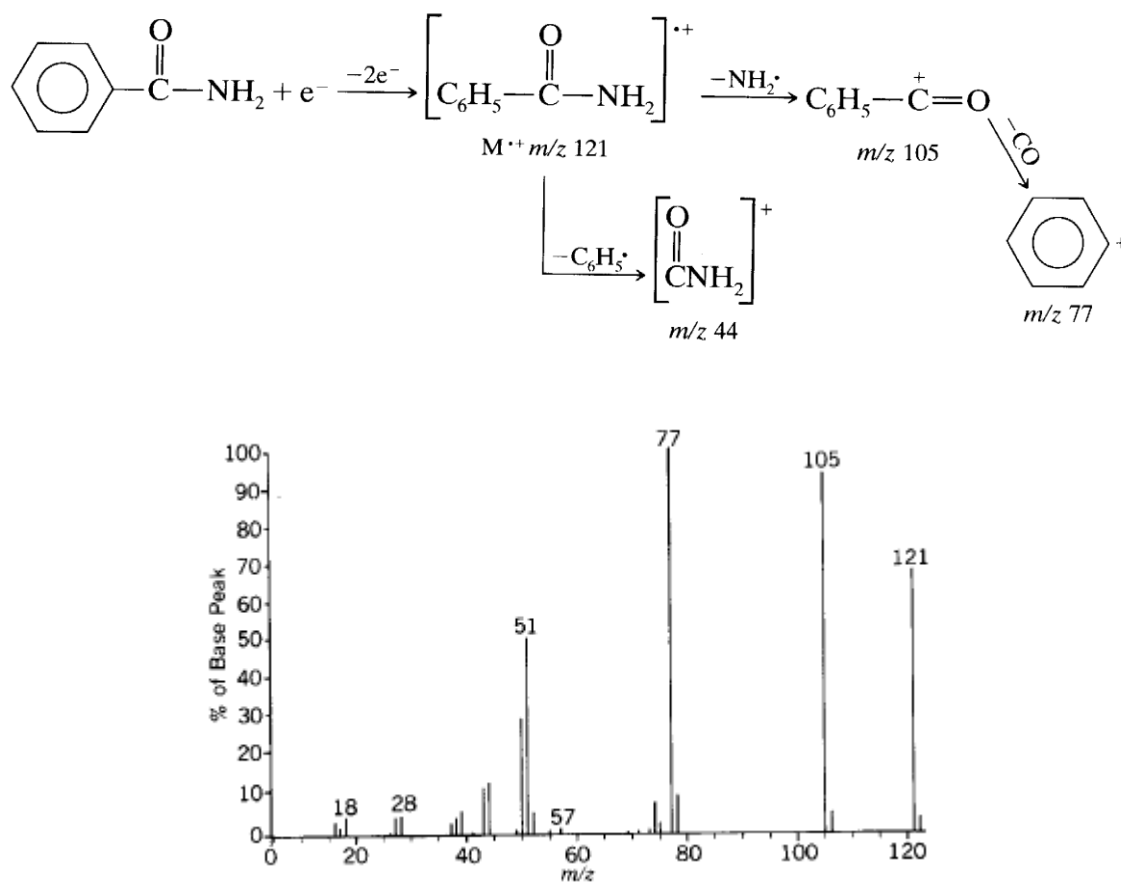
1.4 Espectrometria de Massas

O conceito da técnica é relativamente simples, um composto é ionizado, os íons são separados na base da razão massa/carga e o número de íons que correspondem a cada “unidade” de massa/carga é registrado na forma de um espectro de barras. Nessa técnica muito usada do impacto de elétrons, por exemplo, o espectrômetro de massas bombardeia com um feixe de elétrons de alta energia moléculas que estão na fase vapor e registra o espectro dos íons positivos, depois de separados na base da razão massa/carga (m/z). Atribui-se arbitrariamente a intensidade de 100% ao pico mais intenso chamado pico base, as intensidades de todos os outros picos são dadas em valores proporcionais como frações percentuais do pico base.

As massas dos íons fornecidas pelo espectro de massa são as que seriam calculadas para o íon atribuindo aos átomos constituintes *massas arredondadas ao número inteiro mais próximo*. Para os átomos mais comumente encontrados, as massas arredondadas do número inteiro mais próximo são: H = 1, C = 12, N = 14, O = 16 e F = 19.

A Figura 1 mostra, a título de ilustração, o espectro de massas da molécula benzamida registrado como um gráfico da abundância dos íons no eixo das ordenadas contra m/z no eixo das abscissas. O pico do íon positivo em m/z 121 corresponde à molécula intacta (M) com menos um elétron, removido pelo impacto do feixe de elétrons. Ele é chamado de íon molecular M^+ . A decomposição do íon molecular, que tem energia em excesso, leva a uma série de fragmentos iônicos, sendo os principais explicados na Figura 1.

Figura 1: Espectro de massa da molécula Benzamida^{6,15}



O acoplamento de um espectrômetro de massas a algum tipo de instrumento cromatográfico, como um cromatógrafo a gás ou a líquido, é comum. Os espectrômetros de massas são muito úteis na análise de compostos cujo espectro de massas é conhecido e na análise de compostos de estrutura completamente desconhecida. No caso de compostos conhecidos, uma busca computadorizada compara o espectro de massas do composto em questão com uma biblioteca de espectros de massas, a coincidência dos espectros de massas é uma evidência convincente da identificação que é, muitas vezes, aceita em procedimentos legais. No caso de compostos desconhecidos, o íon molecular, a sequência de fragmentações e evidências de outros tipos de espectrometria, FTIR e RMN, pode levar à identificação de novos compostos^{14,15}.

1.5 Objetivos

Realizado:

- 1) Sintetizar quimicamente e caracterizar através das técnicas de FTIR, RMN ^1H , ^{13}C e CG-MS monômeros derivados do polímero Poli-p-fenilenovinileno.
- 2) Estudar reações de transferência de elétrons na molécula N,N,N'-N'-Tetrametil-p-fenilenodiamina (TMPD) utilizando a técnica voltametria acoplada com transformada de fourier.

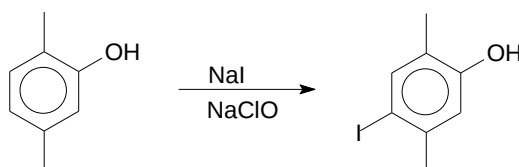
Não alcançado:

- 3) Polimerizar eletroquimicamente a molécula alvo proposta na introdução e testar como camada ativa em sensor de umidade.

Materiais e Métodos

1.6 Obtenção do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol

Esquema 2: Síntese do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol



Para esta síntese são utilizados 0,02 mols do composto 2,5-dimetilfenol e quantidades equivalentes de iodeto de sódio e hidróxido de sódio que são dissolvidos em 50 mL de metanol presentes em um balão de três bocas. Resfria-se a solução em um banho de gelo e solução de cloreto de sódio para a temperatura atingir 0°C . Para controlar a temperatura acopla-se um termômetro em uma das bocas do balão e em outra boca é adaptado um funil de adição contendo 37,5 mL de uma solução de hipoclorito de sódio a 4%, esta solução é vagarosamente gotejada na solução contida no balão de forma que a temperatura não ultrapasse 4°C ^{16,17}.

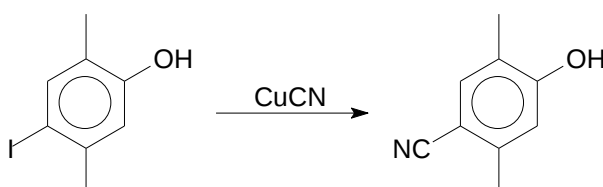
A mistura é agitada magneticamente e após a adição de toda a solução contida no funil, deixa-se sob agitação por mais duas horas sob temperatura entre 0 e 2°C ¹⁶. Para a purificação do produto, trata-se a solução obtida com aproximadamente 40 mL de uma solução aquosa de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) a 10% e em seguida o pH é ajustado para 7,0 usando uma solução

de ácido clorídrico 10%. Algumas vezes o produto se cristaliza, nesse ponto podendo assim ser filtrado¹⁶.

Quando não ocorre a cristalização adiciona-se 50 mL de clorofórmio e as fases são separadas por um funil de separação¹⁷. Adiciona-se na fase orgânica carbonato de cálcio anidro, agente secante, e a solução é então filtrada e o seu solvente submetido a uma destilação fracionada a pressão reduzida¹⁷. O produto obtido foi o 4-iodo-2,5-dimetilfenol e teve um rendimento de aproximadamente 75%.

1.7 Obtenção do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila

Esquema 3: Síntese do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila



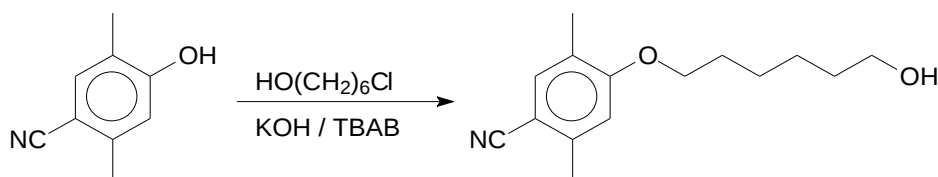
Nesta síntese são utilizados também 0,02 mols do composto anteriormente obtido, 4-iodo-2,5-dimetilfenol, que são dissolvidos em 20 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) e a mistura é então levada a um funil de adição. Uma quantidade equivalente em mols acrescida de 10% de cianeto de cobre é também dissolvida em 20 mL de DMF e adicionada a um balão de três vias¹⁶.

Monta-se o sistema no qual uma das vias do balão recebe o funil de adição, a outra é conectada a um condensador e a terceira via é fechada. Com auxílio de um agitador e aquecedor magnético, inicia-se o aquecimento. No início do refluxo goteja-se a solução contida no funil de adição e após a adição completa da solução prolonga-se o refluxo por cerca de 6 horas. Passado o tempo em refluxo, deixa-se a solução atingir temperatura ambiente e adiciona-se 40 mL de solução saturada de etilenodiaminotetracético (EDTA), a qual permanece em agitação por 24 horas^{13,16}.

Após resfria-se a solução para melhor obtenção dos cristais e filtra-os. Para a purificação do produto é realizada uma extração com solventes quimicamente ativos, que consiste primeiramente em dissolver em clorofórmio e transferir todo o conteúdo a um funil de separação, o qual sofre cinco lavagens com hidróxido de sódio 5%. Ao obter um extrato aquoso ajusta-se o pH a 7,0 com solução de ácido clorídrico 10% até obter um precipitado que é filtrado e seco em dessecador a vácuo. O produto foi obtido com um rendimento de 35%¹⁷.

1.8 Obtenção do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

Esquema 4: Síntese do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

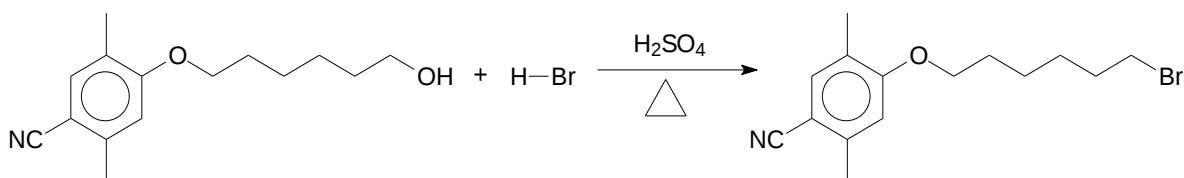


Nesta etapa seguiu-se a metodologia descrita por Hung-Te Chang¹⁶, onde o composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila é preparado pela alquilação do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila com o 6-clorohexanol. Uma solução de 0,01 mol de 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila, 0,015 mols de hidróxido de potássio e 0,00105 mols de brometo de tetrabutilamônio em 20 mL de água destilada é mantida sob agitação a temperatura ambiente por 15 minutos. Posteriormente adiciona-se vagarosamente 0,01 mol de 6-clorohexanol.

A reação procede-se com agitação e refluxo por 22 horas. Após completar a reação o produto é extraído com 30 mL de clorofórmio, esta fase orgânica é lavada com uma solução de hidróxido de sódio a 10%, e água destilada sucessivamente. Então seca-se a fase orgânica resultante com sulfato de magnésio anidro por 24 horas, filtra-se e faz-se uma destilação fracionada a pressão reduzida, a cerca de 400 mmHg, do solvente para obter o composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, um óleo marrom claro^{13,16}. A partir da massa e o volume obtidos pode ser calculado o valor aproximado da densidade do composto, que nesse caso foi de 1,33g mL⁻¹, e obteve-se um rendimento de aproximadamente 29%.

1.9 Obtenção do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

Esquema 5: Síntese do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila



Para esta reação adaptou-se o método do ácido bromídrico descrito por Soares¹⁷, onde foi aplicado o procedimento para a preparação do 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila a partir do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila. Em um balão de 25 mL foram dissolvidos lentamente 0,50 mL de ácido sulfúrico concentrado em

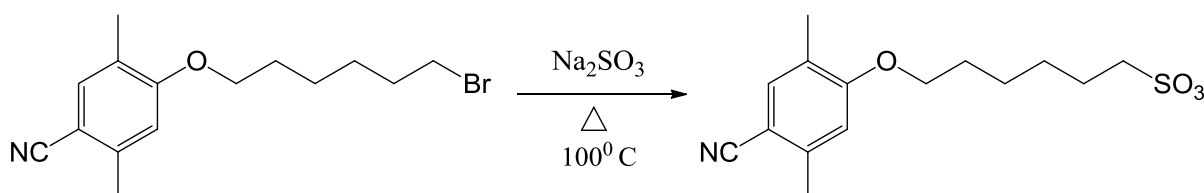
0,80 mL de ácido bromídrico 48% com agitação e resfriamento externo, adicionou-se 1,5 mL do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, em seguida em pequenas porções adicionou-se mais 0,35 mL de ácido sulfúrico concentrado.

Deixou-se o sistema em aquecimento a 30°C por 2 horas. Durante o aquecimento formaram-se duas fases. Transferiu-se a mistura reacional resfriada para um funil de separação, separou-se a fase orgânica, lavando-a com 20 mL ácido clorídrico 10%, 20 mL de água destilada, 10 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 5%, e por fim novamente lavou-se com 20 mL de água destilada. Secou-se a fase orgânica extraída com sulfato de magnésio anidro por 24 horas.

Filtrou-se o produto seco diretamente para um balão de 25 mL e realizou-se uma destilação fracionada a pressão reduzida. O rendimento foi de aproximadamente 85%.

1.10 Obtenção do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

Esquema 6: Síntese do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila



Para esta síntese o procedimento experimental é muito parecido com o anterior, sendo que a mudança na molécula final é a inserção de um grupamento sulfônico no final da cadeia lateral em substituição ao átomo de bromo. Partiu-se do composto obtido anteriormente, 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila e adicionou-se quantidade equimolar de sulfito de sódio em água/MeOH 50/50, a reação procedeu-se por ≈ 48 horas com aquecimento de 100°C .

Transferiu-se a mistura reacional resfriada para um funil de separação, separou-se a fase orgânica, lavando-a com 20 mL ácido clorídrico 10%, 20 mL de água destilada, 10 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 5%, e por fim novamente lavou-se com 20 mL de água destilada. Secou-se a fase orgânica extraída com sulfato de magnésio anidro pelo tempo de 24 horas.

Filtrou-se o produto seco diretamente para um balão de 25 mL e realizou-se uma destilação fracionada a pressão reduzida. O produto obtido tinha um aspecto oleoso, o rendimento foi de aproximadamente 15%.

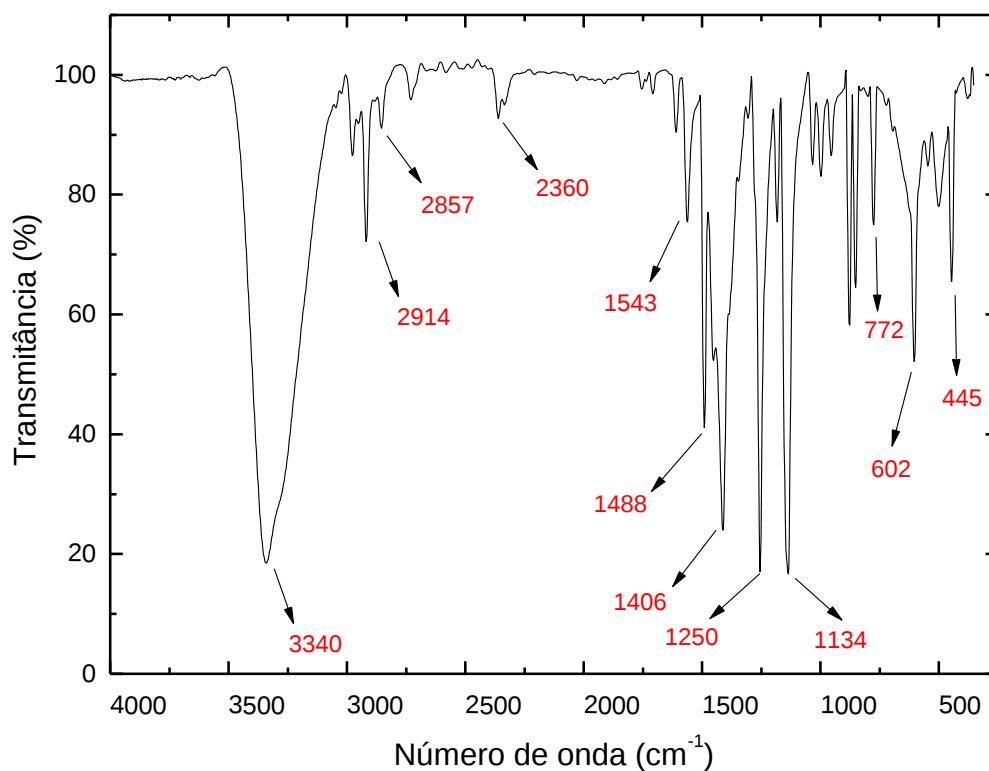
Resultados e Discussão

1.11 Caracterização do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol

Na reação descrita no item 1.6 é necessário meio básico para ocorrer (NaOH), pois a presença da base tem como função retirar um próton da hidroxila presente no composto 2,5-dimetilfenol, formando assim um grupo ativador *orto-para*, o que torna a entrada do átomo de iodo em posição *para* à hidroxila mais favorável.

O eletrófilo é gerado *in-situ* no meio reacional pela reação do iodeto de sódio com o hipoclorito de sódio que faz com que o complexo $3I^-/I_3^-$ permaneça na sua forma oxidada I_3^- . É necessário ter um controle rigoroso da temperatura para essa reação, não podendo ultrapassar 4°C, isto é importante para impedir a possibilidade de obter o composto *orto*-substituído. Para que os cristais precipitassem, ajustou-se o pH a 7 para o produto adquirir a característica de sal orgânico e dessa forma perder a solubilidade em água.

Após a medição do ponto de fusão que foi de 90° C, sendo que o ponto de fusão teórico deste composto está entre 94 a 95° C, Comparou-se com o ponto de fusão do 2,5-dimetilfenol, de 75°C, verificou-se que o aumento da temperatura registrada era coerente, haja vista a adição de um átomo de iodo, aumenta o peso molecular do composto elevando seu ponto de fusão. O composto foi caracterizado por FTIR, Figura 2, e RMN de 1H e ^{13}C , essas caracterizações estão apresentadas nas Figuras 3 e 4 respectivamente.

Figura 2: Espectro de FTIR do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol

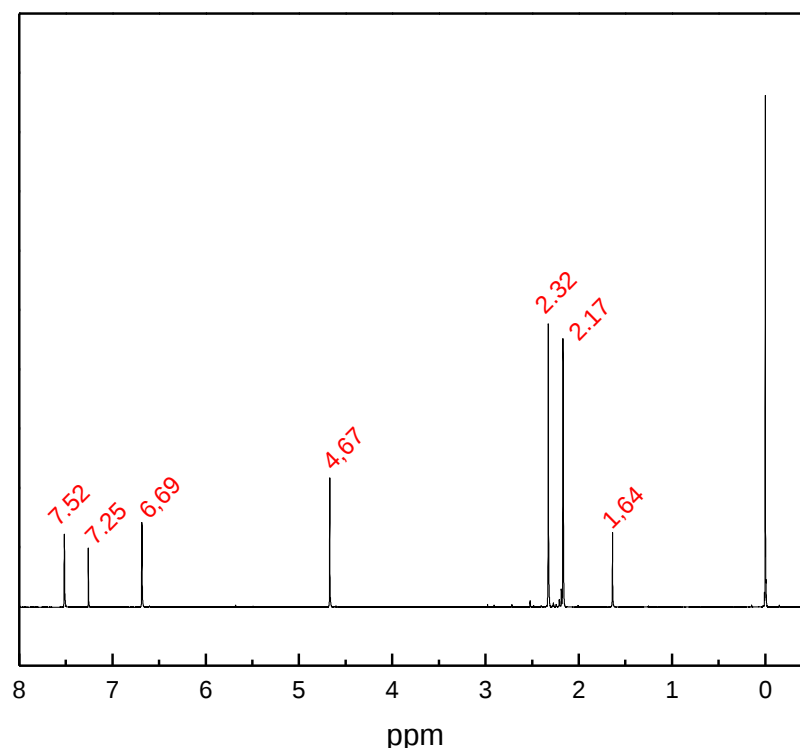
Na Tabela 1 são mostradas algumas das principais bandas encontradas no espectro de infravermelho obtidas em pastilha de KBr¹⁵.

Tabela 1: Principais bandas encontradas no espectro de FTIR do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol¹⁵

Ligação	Estiramento	Faixa de absorção (cm ⁻¹)
O-H	Deformação axial	3340
C-H Csp ³ metila	Deformação axial	2914 – 2857
C=C anel aromático	Deformação axial	1543, 1406 e 1250
C-O	Deformação axial	1134
C-I	Vibração	602

A caracterização por RMN ¹H teve por principal motivo averiguar que a ligação do carbono do anel formada com o iodo foi realizada em posição *para* ao radical fenol presente no anel e a caracterização por RMN ¹³C verificar a ligação C-I.

Figura 3: Espectro de RMN ^1H do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol



O espectro de RMN ^1H da Figura 3 foi obtido em solução de clorofórmio deuterado, CDCl_3 , sinal em 7.25 ppm. Os picos encontrados em $\delta \approx 4.67$ e 1.63 ppm podem ser atribuídos ao átomo de hidrogênio do grupo hidroxila e água, possivelmente presente na amostra dissolvida em clorofórmio, outra possibilidade é que o comportamento do átomo de hidrogênio dos fenóis se assemelha aos grupos hidroxila dos álcoois. Esse sinal usualmente é um singlete e a região que ele aparece depende da concentração do composto, do solvente e da temperatura, estando geralmente na faixa entre $\delta \approx 7.5$ a 4.0 ppm do sinal do átomo de hidrogênio da hidroxila do álcool.

Os sinais em $\delta \approx 6.69$ e 7.52 ppm correspondem a prótons do anel aromático e os sinais em $\delta \approx 2.32$ e 2.17 ppm correspondem aos hidrogênios dos grupos metila presentes no anel aromático.

Os resultados mostram que o produto obtido realmente foi o 4-iodo-2,5-dimetilfenol e o rendimento desta síntese foi de aproximadamente 70%. Para aumentar o rendimento, neste caso, uma alternativa possível é gotejar o hipoclorito de sódio à mistura reacional mais vagarosamente, ou controlar a temperatura para que não ultrapasse 1°C . Na Tabela 2 são

apresentados os valores teóricos dos picos relativos à caracterização por RMN ^1H para a amostra obtidos para o composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol obtido na primeira síntese.

Tabela 2: Valores das integrais do espectro de RMN ^1H do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol

Pico	Integral	Átomos de H
2.17	1.1	1
2.32	1.0	2
6.69	0.3	3
7.52	0.2	4

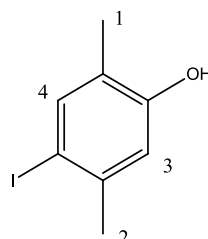
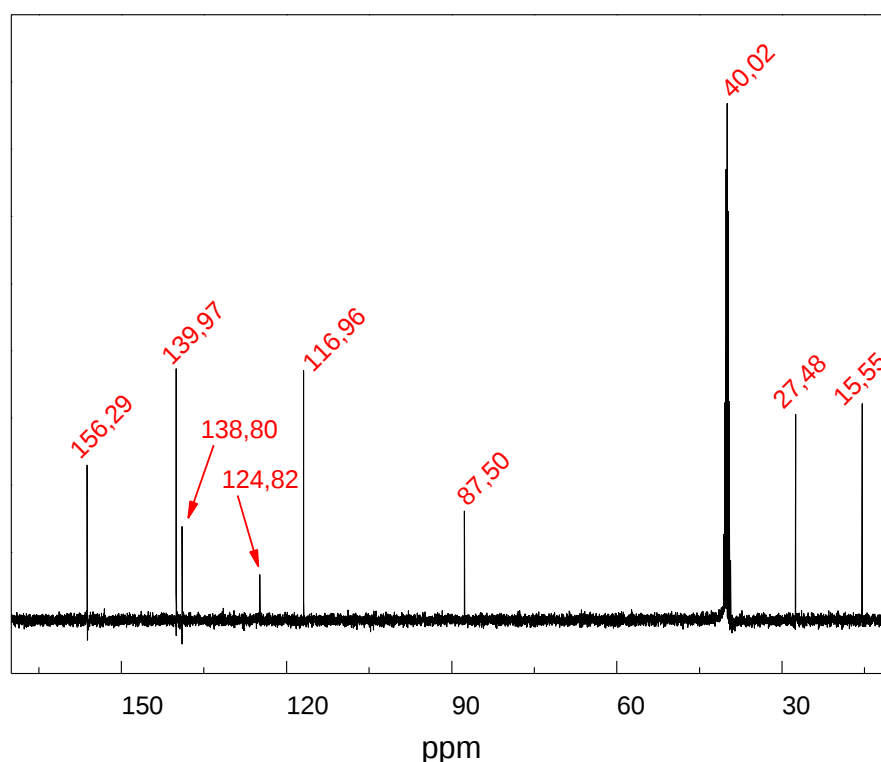


Figura 4: Espectro de RMN ^{13}C do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol



Foi realizada também a caracterização do composto obtido, 4-iodo-2,5-dimetilfenol, por RMN ^{13}C onde o espectro é mostrado na Figura 4.

Os dois picos esperados para os deslocamentos químicos dos átomos de carbonos das metilas ligadas ao anel aromático estão em $\delta \approx 15.55$ e 27.48 ppm, o pico correspondente à

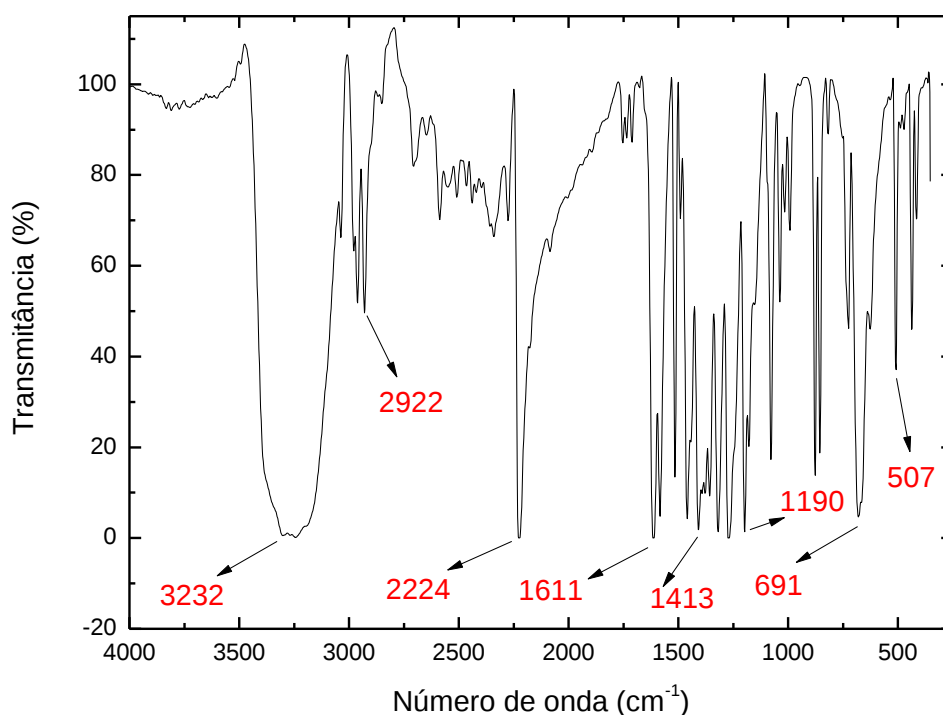
ligação C-I está em $\delta \approx 87.50$ ppm, o pico em $\delta \approx 156.29$ ppm corresponde ao átomo de carbono ligado ao grupo OH e os outros picos correspondem aos valores dos deslocamentos químicos dos carbonos encontrados no anel aromático.

1.12 Caracterização do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila

A inclusão do grupo ciano (grupo *p*-aceptor de elétrons) no monômero derivado do PPV estabiliza os níveis de energia HOMO e LUMO alterando a distribuição eletrônica do mesmo. Porém o grupo ciano não entra facilmente ao anel aromático como os halogênios o fazem, por isso, fez-se necessária a reação de substituição de um bom grupo de saída do anel aromático, no caso o átomo de Iodo, para posterior reação de entrada do grupo ciano, utilizando-se na síntese descrita no item 1.7, dimetilformamida e cianeto de cobre. Então, na reação anterior à entrada do grupo ciano no anel aromático, se adicionou iodo ao composto de partida 2,5-dimetilfenol em meio de hipoclorito de sódio e iodeto de sódio, pois além de o átomo de iodo ser um bom grupo abandonador, a sua entrada no anel aromático é relativamente fácil. A reação de substituição do iodo pelo grupo ciano gerando o composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila foi realizada através da metodologia descrita no item 1.7.

A purificação do composto iniciou-se com solução de EDTA com o objetivo de complexar os átomos de cobre existentes na solução. Para separar o produto do solvente contendo impurezas lavou-se a solução com clorofórmio. Esta solução foi então lavada com NaOH onde se transformou o grupo hidroxila do fenol em um sal orgânico solúvel em água para separar o produto de impurezas que possam também ter sido dissolvidas em clorofórmio. Por fim, para obter o produto purificado na forma orgânica corrigiu-se o pH a 7 com HCl e filtrou-o.

O ponto de fusão experimental deste composto é de 112°C. Esse valor é coerente ao compará-lo com o composto 2,5-dimetilfenol (75°C) e com o composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol (90°C), uma vez que a adição de um grupo ciano aumenta o número de ligações hidrogênio, aumentando a força intermolecular do sistema o que faz com que o ponto de fusão seja também maior. Para verificar a formação da ligação CN–C foi realizada a análise do espectro de FTIR apresentado na Figura 5.

Figura 5: Espectro de FTIR do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila

A atribuição das bandas observadas neste espectro pode seguir a mesma sistemática usada na atribuição das bandas do espectro do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol. Entretanto devem-se considerar o desaparecimento da banda em 602 cm^{-1} referente à vibração axial da ligação **C-I** e o surgimento da banda em 2224 cm^{-1} que pode ser atribuída à presença do grupo **CN**. Na Tabela 3 estão apresentados os valores das principais bandas do espectro, entre eles o valor da banda em 2224 cm^{-1} que se refere à deformação axial do grupo CN. Pode-se observar também o desaparecimento da banda em 602 cm^{-1} , observada no espectro da Figura 5, atribuída ao estiramento da ligação **C-I** na síntese do composto descrito no item 1.7.

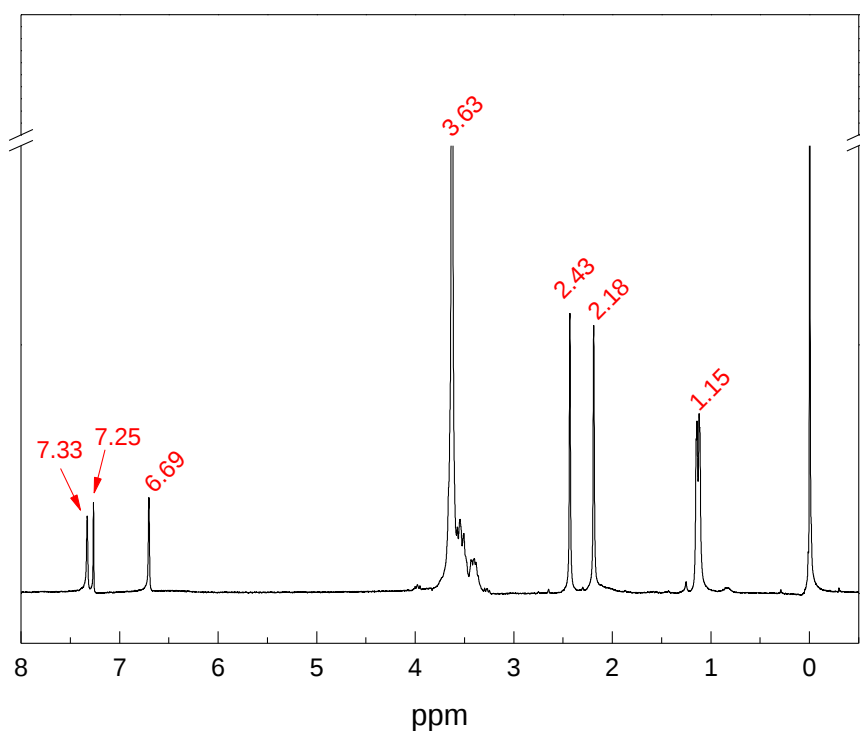
Tabela 3: Principais bandas encontradas no espectro de FTIR do 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila¹⁵

Ligação	Estiramento	Faixa de absorção (cm^{-1})
O-H	Deformação axial	3332
C-H Csp ³ metila	Deformação axial	2922 – 2857
CN	Deformação axial	2224
C=C anel aromático	Deformação axial	1543, 1406 e 1250
C-O	Deformação axial	1134

O espectro de RMN ^1H na Figura 6 foi obtido em solução de clorofórmio deuterado, CDCl_3 , sinal em 7.25 ppm. Também foi observado um pico em $\delta \approx 3.63$ ppm que pode ser atribuído ao átomo de hidrogênio do grupo hidroxila e o sinal em $\delta \approx 1.15$ ppm pode indicar que possivelmente a amostra está contaminada com traços de água, assim como no espectro da Figura 3. Os dois sinais ($\delta \approx 3.63$ e 1.15 ppm) deslocados em relação à Figura 3 podem ser atribuídos aos efeitos eletrônicos provocados pelo grupo ciano presente agora na molécula no lugar do átomo de iodo.

Os sinais observados em $\delta \approx 6.69$ e 7.33 ppm correspondem a prótons do anel aromático e os sinais em $\delta \approx 2.43$ e 2.18 ppm correspondem aos hidrogênios dos grupos metila presentes no anel aromático.

Figura 6: Espectro de RMN ^1H do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila



O espectro de RMN ^{13}C apresentado na Figura 7 foi obtido em solução de clorofórmio deuterado, CDCl_3 e foi necessário para confirmar a ligação C-N do grupo nitrila ligado ao carbono que por sua vez está ligado ao anel aromático. O pico correspondente a esse sinal está em $\delta \approx 119.15$ ppm, ou seja, o átomo de iodo foi substituído pelo grupo ciano nessa etapa da

síntese. Os picos obtidos em $\delta \approx 20.03$ e 15.56 ppm correspondem aos carbonos dos grupos metilas ligadas ao anel aromático, o pico em $\delta \approx 160.02$ é atribuído ao carbono do anel aromático ligado ao grupo OH, o pico em $\delta \approx 101.80$ corresponde ao átomo de carbono do anel aromático ligado ao grupo $C\equiv N$ e os demais picos encontrados correspondem aos átomos de carbono presentes no anel aromático.

Os picos encontrados no RMN 1H e ^{13}C nas Figuras 6 e 7 apresentaram os deslocamentos químicos esperados para os átomos de hidrogênios e carbonos presentes nos compostos. Com os resultados obtidos por essas caracterizações, confirmou-se a formação do produto esperado nesta etapa da síntese.

Tabela 4: Valores das integrais do espectro de RMN 1H do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila

Pico	Integral	Átomos de H
2.18	1.1	1
2.43	1.0	2
6.69	0.4	3
7.33	0.3	4

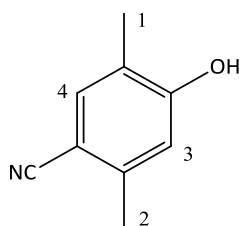
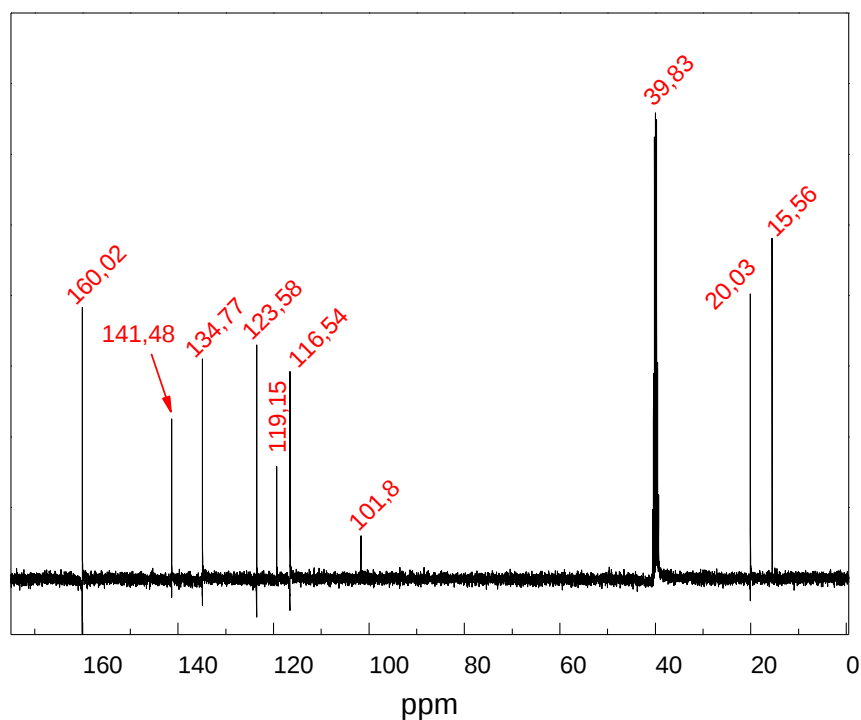
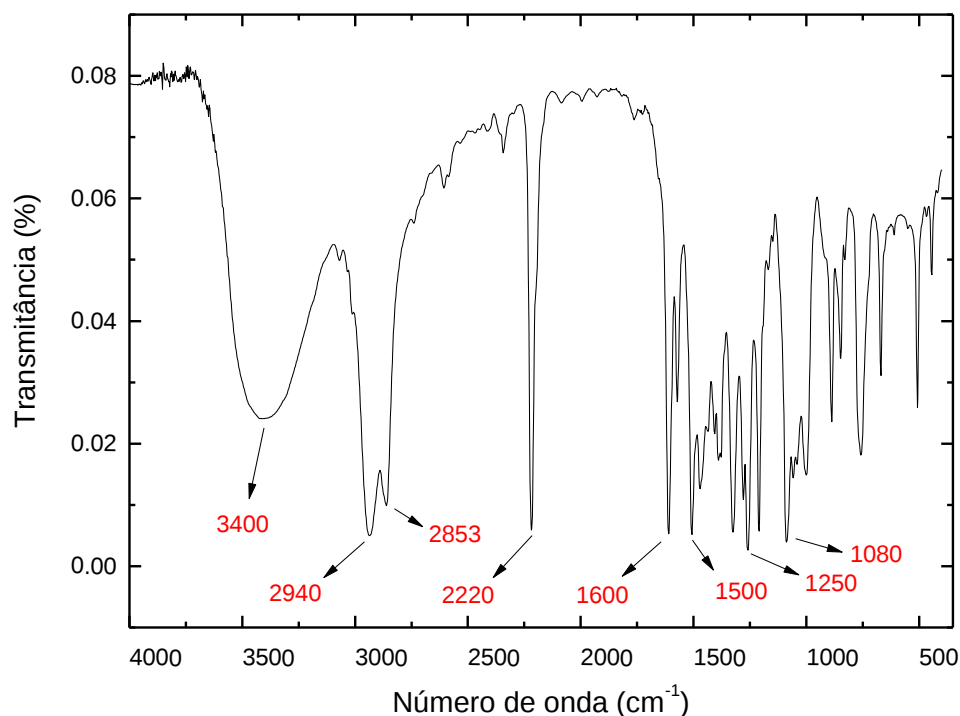


Figura 7: Espectro de RMN ^{13}C do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila



1.13 Caracterização do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

Esta reação tem por objetivo formar um composto contendo seis átomos de carbono entre o anel aromático e um grupamento OH no final dessa cadeia. Posteriormente o grupamento OH no final desta cadeia será substituído por um grupo sulfônico, pois esse grupamento sulfônico pode ter a função de formar uma espécie de bolha na estrutura que se incha em contato com vapor d'água, sendo essas bolhas interligadas, são responsáveis pela condução de prótons e água pela membrana, sob o efeito de um campo elétrico.

Figura 8: Espectro de FTIR do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila**Tabela 5:** Principais bandas encontradas no espectro de FTIR do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila¹⁵

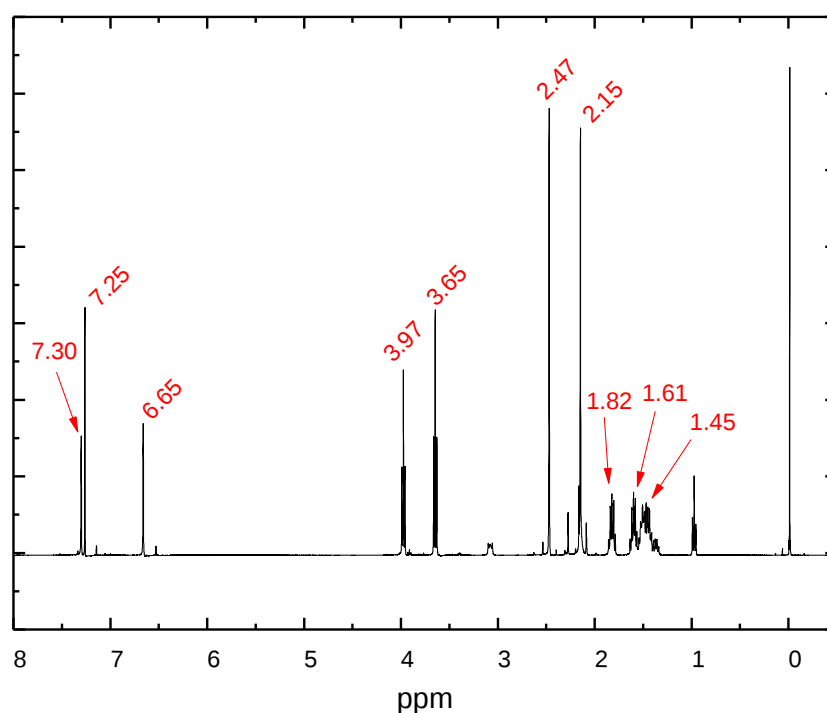
Ligação	Estiramento	Faixa de absorção (cm ⁻¹)
O-H	Deformação axial	3400
C-H Csp ³ metila	Deformação axial	2940
C-H Csp ³ (-CH ₂ -)	Deformação axial assimétrica e simétrica	2853
CN	Deformação axial	2220
C=C anel aromático	Deformação axial	1600, 1500
C-O (alquil-aril-éter)	Deformação axial assimétrica e simétrica	1250
C-O álcool	Deformação axial	1080

De acordo com o espectro de FTIR da Figura 8, é possível ver que as principais bandas encontradas estão de acordo com o composto anterior e apresentam também as bandas referentes à deformação axial da ligação C-O do álcool em 1080 cm⁻¹, uma banda bem intensa em 3400 cm⁻¹ correspondente ao OH e em 2853 cm⁻¹ referente aos átomos de C_{sp}³ da cadeia lateral com seis átomos de carbono, também em 2220 cm⁻¹ confirmando a existência do grupo CN, as outras bandas são referentes às metilas ligadas ao anel aromático, dos metilenos

presentes na cadeia lateral do composto, além da presença do OH alcoólico e do éter ligado ao anel aromático. Os valores das bandas de cada ligação são observados na Tabela 5.

Para a confirmação da obtenção desse composto, foram realizadas também análises de RMN ^1H a fim de comparar a formação do produto pela existência de um grupo CN ligado ao anel aromático e a existência da cadeia lateral contendo seis átomos de carbono tendo o grupo OH no final da cadeia lateral de seis átomos de carbono.

Figura 9: Espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila



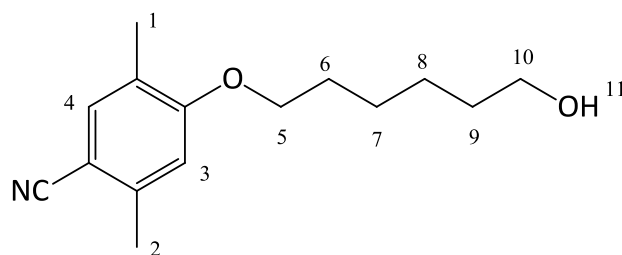
O espectro de RMN ^1H na Figura 9 foi obtido em solução de CDCl_3 , sinal em $\delta \approx 7.25$ ppm. Existem dois picos na região de deslocamento químico de hidrogênios ligados ao anel aromático, $\delta \approx 7.30$ e 6.65 ppm, dois singletos referentes aos hidrogênios 1 e 2 apresentados na figura abaixo anexo a Tabela 6, portanto, no anel aromático encontram-se ligados não apenas as metilas nas posições 2 e 5, como também o grupo ciano e a cadeia lateral. Estes picos na forma de singletos indicam que apenas dois carbonos do anel aromático não estão substituídos, e os hidrogênios não estão próximos um do outro.

Os sinais de $\delta \approx 1.45$ a 1.82 ppm correspondem aos átomos de hidrogênios da cadeia lateral. Os sinais em $\delta \approx 3.59$ e 3.65 ppm correspondem aos hidrogênios ligados ao carbono

ligado ao oxigênio do éter e ligados ao átomo de carbono que por sua vez está ligado à hidroxila no final da cadeia lateral, respectivamente, hidrogênios 3 e 10 representados na Figura anexa à Tabela 6. Os picos nas regiões de 1 a 2 ppm e 3 a 4 ppm estão mais bem representados em gráficos com expansões desses sinais no final da tese, em anexos.

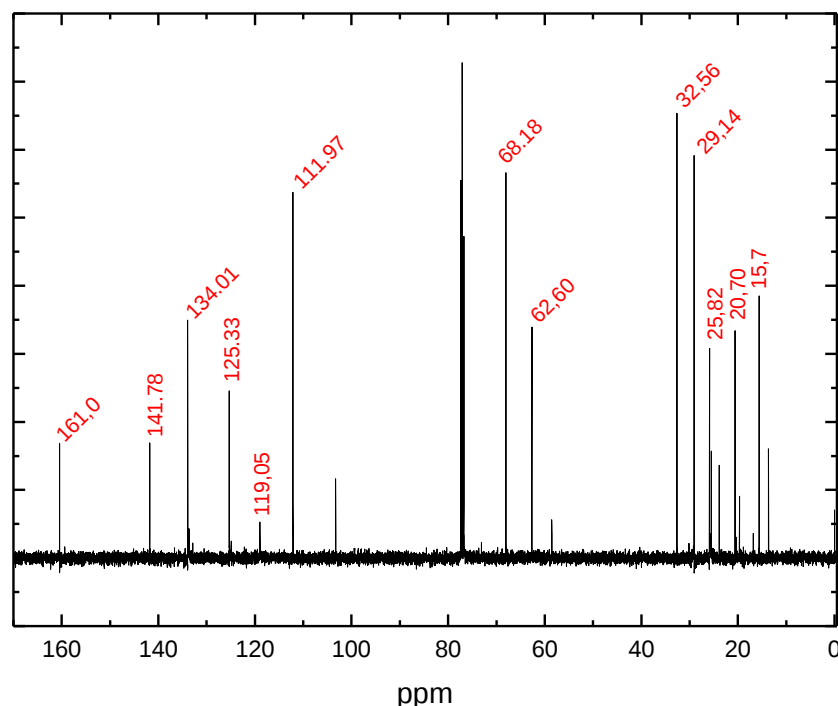
Tabela 6: Valores encontrados no espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

Pico	Integral	Átomos de H
2.15	1.4	1
2.47	1.0	2
6.65	0.2	3
7.30	0.3	4
3.65	0.6	5
1.82	0.7	6
1.45	0.6	7
1.50	0.8	8
1.60	0.7	9
3.59	0.6	10
1.84	0.7	11



Na Figura 10 para o espectro de RMN ^{13}C do composto 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, o sinal do deslocamento químico esperado para a ligação carbono-hidroxila é em $\delta \approx 62,70$ ppm, e o espectro apresenta um sinal relativamente forte em 62,60 ppm, sugerindo que a ligação da cadeia lateral com o grupamento hidroxila foi formada. Todos os outros sinais estão dentro do esperado para a molécula em questão.

Figura 10: Espectro de RMN ^{13}C do composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila



1.14 Caracterização do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

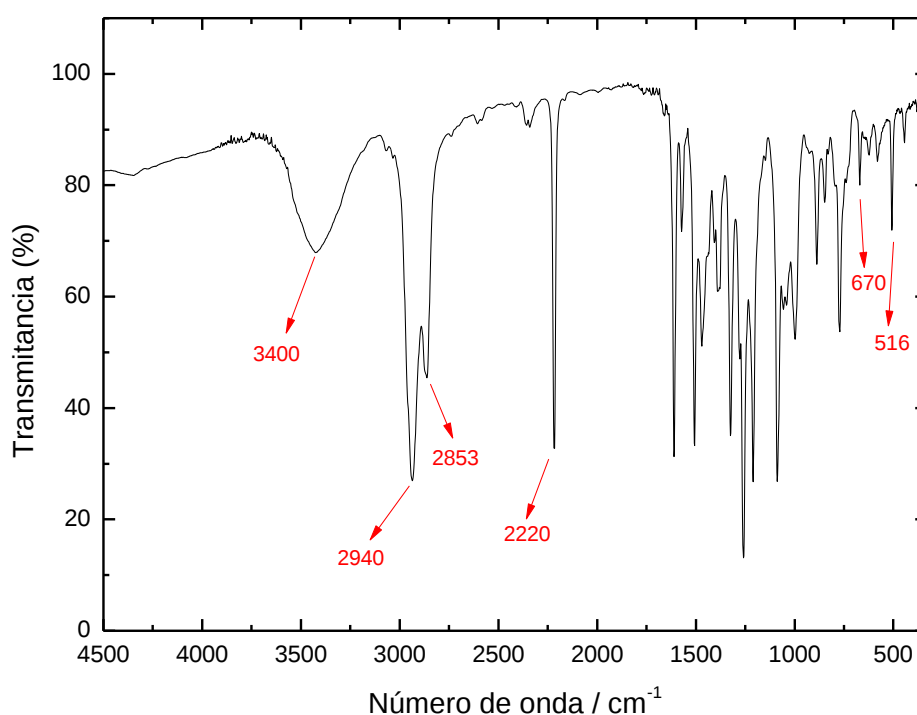
Esta reação tem por objetivo adicionar um átomo de bromo no composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, obtido anteriormente, já que o bromo é considerado um bom grupo de saída, para posterior reação com o sulfito de sódio em meio aquoso, pois a finalidade é ter um grupamento sulfônio no final da cadeia lateral substituindo o grupamento hidroxila. O composto foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e RMN ^1H .

De acordo com a Figura 11 não é possível afirmar com certeza se houve a formação do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, pois a diferença entre esse composto e o anterior, 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila está na ligação carbono-bromo, no final da cadeia lateral onde se esperaria que o grupo hidroxila fosse substituído por um átomo de bromo.

O composto bromado absorve na região de 690 e 515 cm^{-1} . Na Figura 13 existem dois picos com sinais próximos a esses valores teóricos para a reação de bromação de compostos orgânicos halogenados, no entanto esses dois picos possuem intensidade menor que o esperado.

É possível observar também que houve uma diminuição da banda em 3470 cm^{-1} quando comparado ao espectro da Figura 8 correspondente ao composto 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, em que essa região indica a presença do grupo hidroxila. Poder-se-ia supor que houve substituição do grupo hidroxila por um átomo de bromo no final da cadeia lateral, no entanto, as bandas correspondentes à absorção do bromo são muito pequenas. Para confirmar a estrutura do composto foi feita análise de RMN ^1H .

Figura 11: Espectro de FTIR do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila



A Figura 11 mostra o espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, o qual apresenta uma diferença pequena na sua estrutura molecular quando comparado com o espectro do composto 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila da Figura 8, uma ligação carbono bromo no final da cadeia lateral no lugar do grupo hidroxila.

Analisando-se a Figura 12 esperar-se-ia um sinal com deslocamento químico em $\delta \approx 3,36$ que identifica o átomo de Hidrogênio ligado ao carbono-bromo, enquanto que na Figura 9 há um sinal em $\delta \approx 3,65$ referente ao Hidrogênio ligado ao carbono-hidroxila no final da cadeia. Na Figura 12 tem-se um tripleto em $\delta \approx 3,42$, mas com intensidade menor que o esperado. O restante dos sinais observados é bastante semelhante nos dois espectros.

Para confirmar se houve realmente a substituição do grupo hidroxila pelo átomo de bromo no composto 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila fez-se a análise do espectro de RMN ^{13}C apresentado na Figura 13.

Os picos nas regiões de 1 a 2 ppm e 3 a 4 ppm estão mais bem representados em gráficos com expansões desses sinais no final da tese nos anexos.

Figura 12: Espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

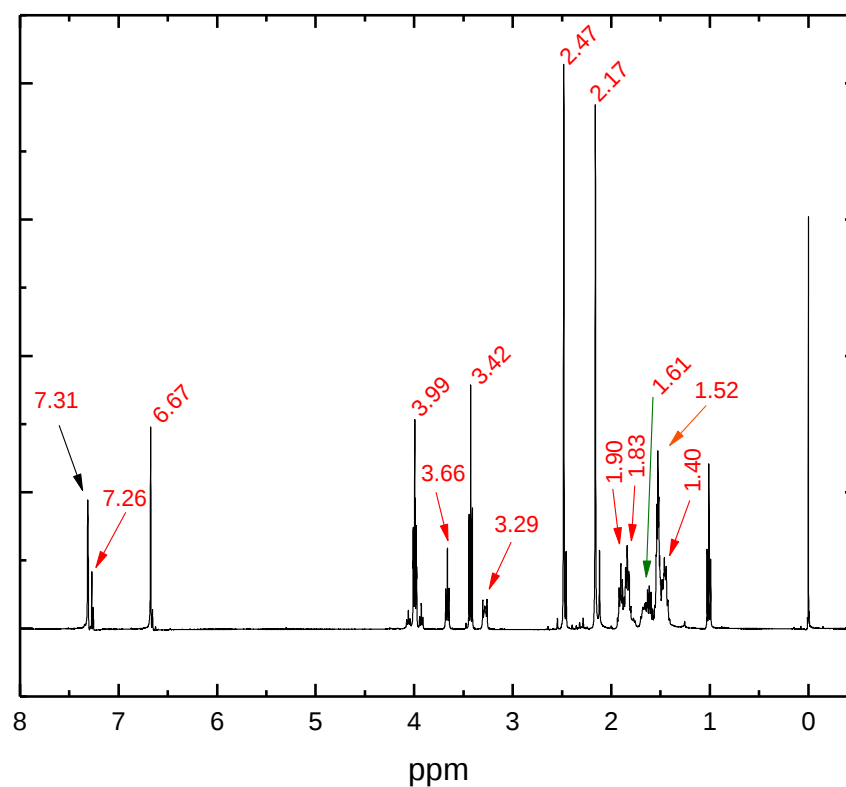


Tabela 7: Valores encontrados no espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

Pico	Integral	Átomos de H
2.17	1.2	1
2.47	1.0	2
6.65	0.3	3
7.29	0.3	4
3.66	0.5	5
1.83	0.7	6
1.40	1.0	7
1.60	1.1	8
1.84	0.7	9
3.29	0.2	10

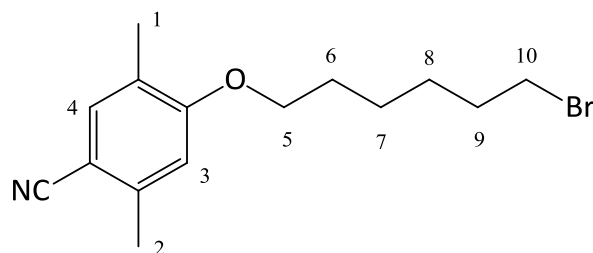
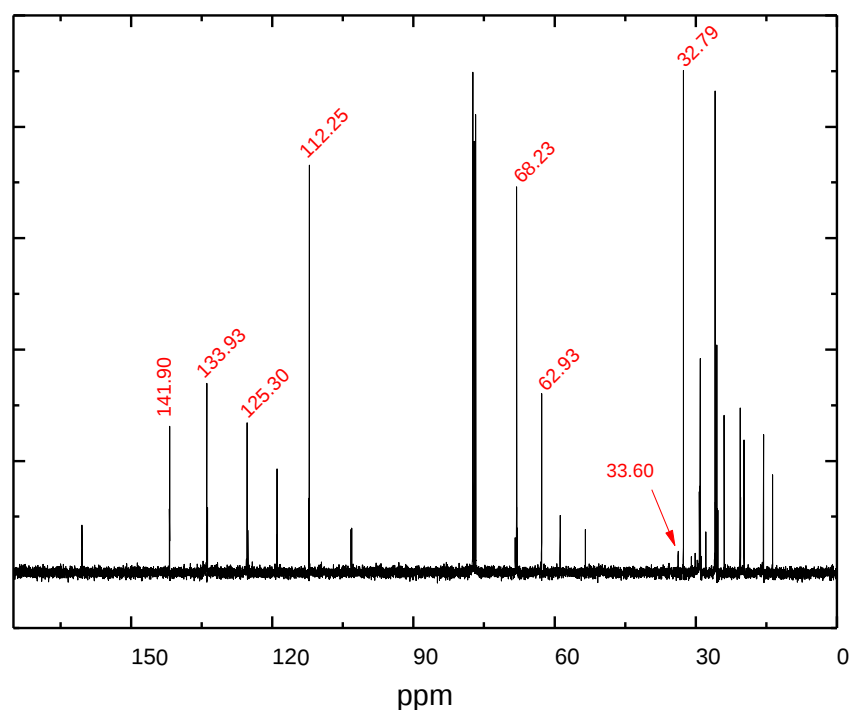


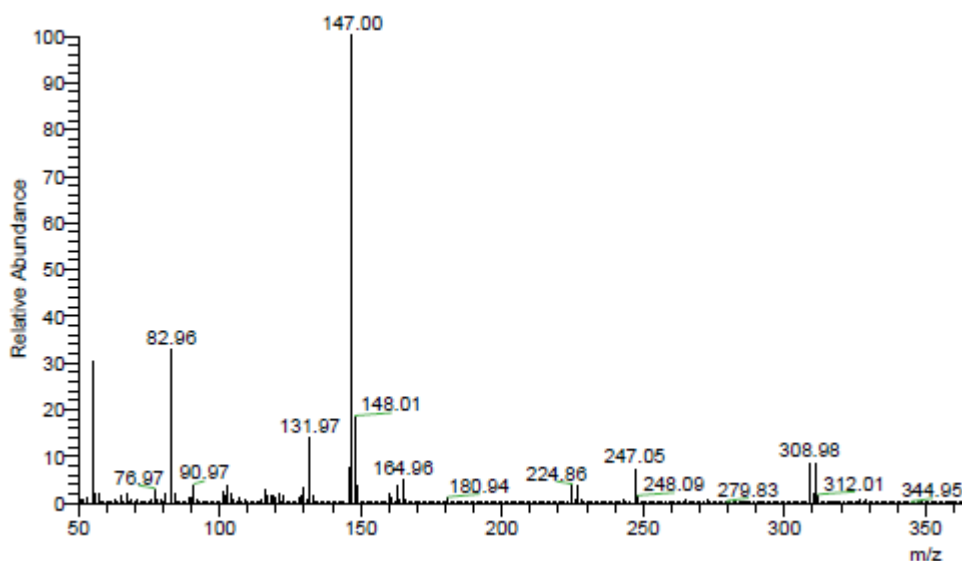
Figura 13: Espectro de RMN ^{13}C do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila



O sinal do deslocamento químico esperado para a ligação carbono-bromo é em $\delta \approx 33,80$ ppm, enquanto que a ligação carbono-hidroxila acontece em $\delta \approx 62,70$ ppm, todos os outros sinais são semelhantes considerando-se os dois compostos. Na Figura 13 existe um sinal de deslocamento químico em $\delta \approx 32,79$ ppm e um pequeno sinal em $\delta \approx 33,60$ ppm. Esses sinais

poderiam ser evidências de que o composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila foi obtido, no entanto no mesmo espectro existe um sinal em $\delta \approx 62,93$ ppm, este fato leva a crer que o composto foi obtido, mas provavelmente está presente numa mistura com o composto anterior.

Figura 14: Espectro de massa do composto 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila



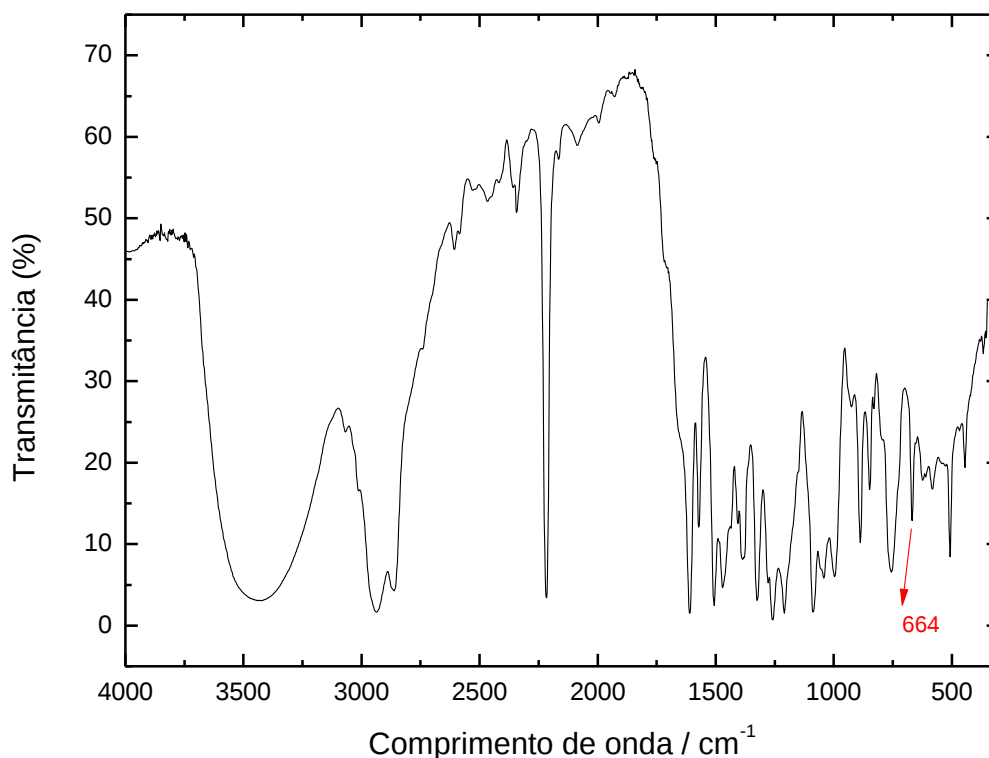
Na Figura 14 os picos do espectro de massa revelam que podem ter sido formados vários produtos durante esta síntese. Freitas *et al*¹⁸ utilizaram esta técnica para avaliar o processo de degradação do polychloroprene, foram medidos o surgimento de novos picos como função do processo de degradação do polychloroprene, ou seja, da reação de degradação.

Curti *et al*¹⁹ estudaram sistemas similares e chegaram a mesma conclusão, esta técnica permite avaliar o surgimento ou desaparecimento dos picos, tal como a identificação de compostos em um processo químico, neste sentido foi utilizada a técnica de CG-MS. No espectro da Figura 14 é possível ver a presença de um sinal duplicado correspondente ao isótopo do íon molecular bromo em $m/z = 308.98$ e o sinal do pico em $m/z = 147$ pode ser atribuído ao sinal do fragmento mais estável, C_9H_8ON .

Devido à alta quantidade de moléculas alvo, vários fragmentos são esperados no espectro. O pico em $m/z = 310$ pode ser atribuído a $C_{15}H_{20}BrON$. Os picos encontrados estão de acordo com os valores dos espectros de RMN 1H da Figura 12 e de FTIR da Figura 11.

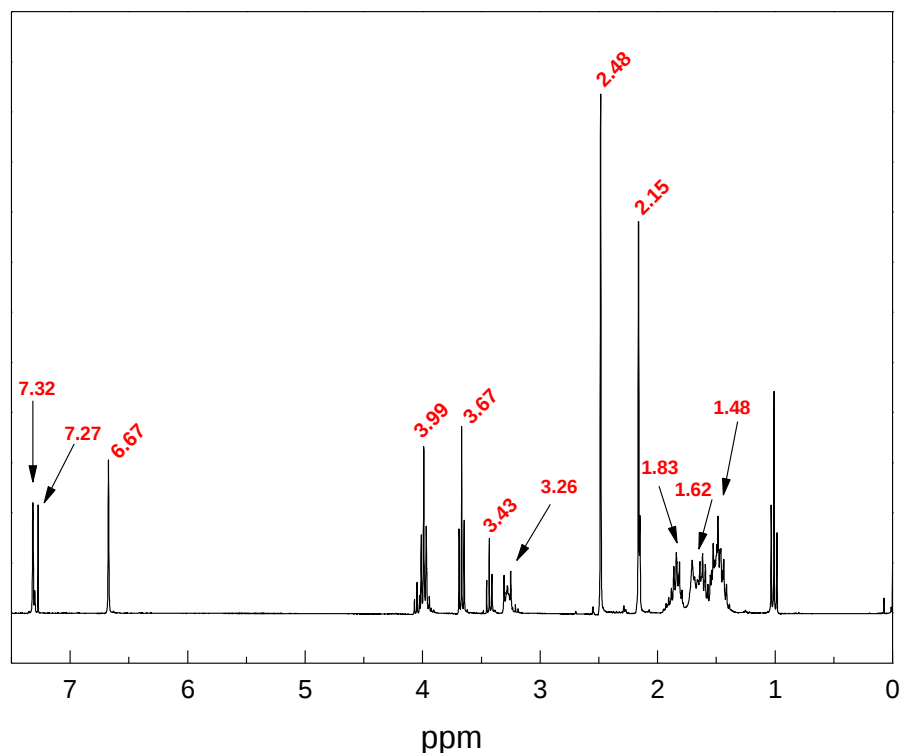
1.15 Caracterização do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

Figura 15: Espectro de FTIR do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila



A diferença da molécula cujo espectro está apresentado na Figura 15 para a molécula do espectro da Figura 11 é um grupo SO_3 no final da cadeia lateral, no entanto as vibrações de deformação axial atribuída à ligação C—S ocorrem na região de 700 a 600 cm^{-1} , porém a pequena intensidade, como é vista na Figura 15 e o fato de ser uma posição muito variável, assim como, nos espectros anteriores são regiões utilizadas para identificar outros átomos ou grupos, fazem com que essa banda tenha pouco valor na determinação de estruturas com o grupo SO_3 , não sendo possível então determinar se esse grupamento foi adicionado ao final da cadeia lateral em substituição ao átomo de bromo.

Figura 16: Espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila



A Figura 16 mostra o espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, o qual, em tese, apresenta o grupo SO_3 no final da cadeia lateral no lugar do átomo de bromo, quando comparado com o espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-bromoxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila apresentado na Figura 12.

Esperar-se-ia um sinal com deslocamento químico em $\delta \approx 2,75$ ppm que identifica o átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono-enxofre, enquanto que na Figura 12 é apresentado um sinal em 3,42 que pode ser referente ao hidrogênio ligado ao carbono-bromo no final da cadeia.

O sinal esperado em $\delta \approx 2,75$ ppm não está presente, isso mostra que provavelmente o composto sintetizado não possui o grupamento SO_3 no final da cadeia, em substituição ao átomo de bromo.

Os picos nas regiões de 1 a 2 ppm e 3 a 4 ppm estão mais bem representados em gráficos com expansões desses sinais no final da tese, em anexos.

Tabela 8: Valores encontrados no espectro de RMN ^1H do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila

Pico	Integral	Átomos de H
2.15	1.0	1
2.48	1.0	2
6.67	0.3	3
7.32	0.2	4
3.67	0.4	5
1.78	0.7	6
1.45	0.7	7
1.58	0.7	8
1.90	0.8	9
3.20	0.3	10

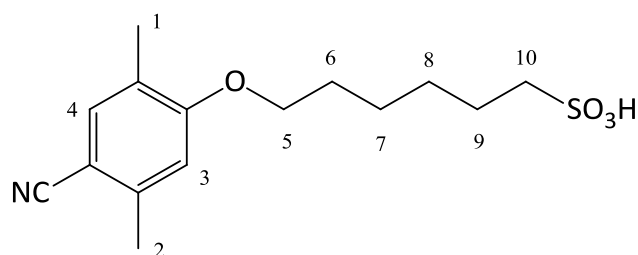
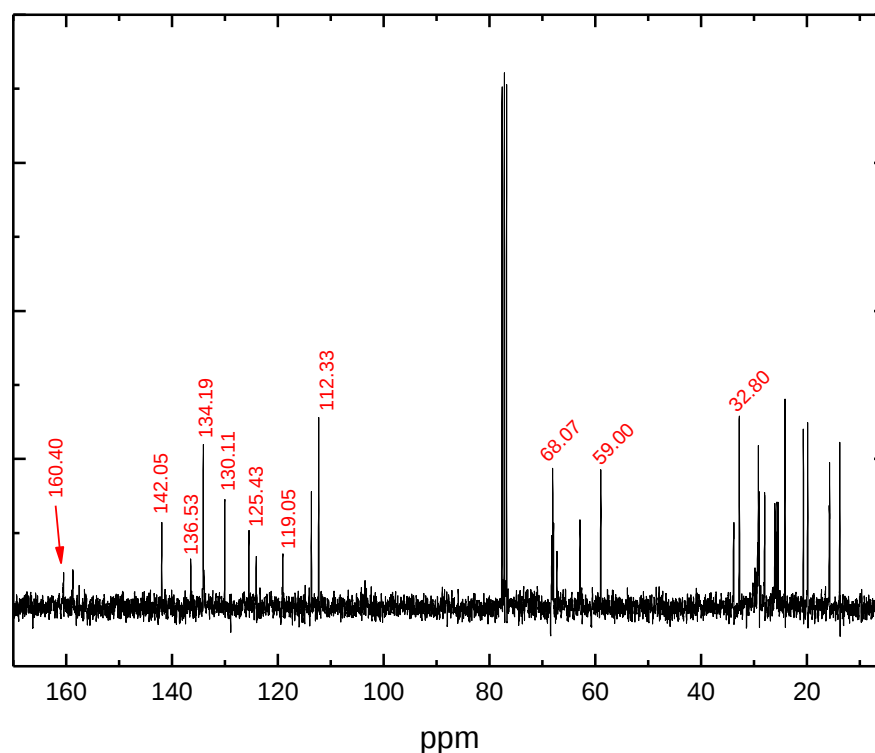


Figura 17: Espectro de RMN ^{13}C do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila



A Figura 17 mostra o espectro de RMN ^{13}C do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, o qual, a molécula sintetizada deveria apresentar o grupo SO_3 no final da cadeia lateral no lugar do átomo de bromo, no entanto, era esperado aqui, um sinal de

deslocamento químico em $\delta \approx 51,62$ ppm referente ao átomo de carbono ligado ao átomo de enxofre no final da cadeia lateral e não era esperado o sinal em $\delta \approx 32,80$ ppm referente ao a ligação carbono-bromo. O espectro da Figura 17 apresenta um sinal em $\delta \approx 59,00$ ppm que não corresponde portanto à ligação carbono-enxofre e também apresenta um sinal $\delta \approx 32,80$ ppm referente à ligação carbono-bromo, obtido na síntese anterior, ou seja, é possível concluir que o composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, não foi obtido.

1.16 Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidos novos materiais precursores de polímeros da classe do PPV para possíveis aplicações em sensores, células solares, membranas trocadoras de prótons, onde os espectros de FTIR e RMN ^1H e ^{13}C confirmam a obtenção dos compostos iniciais, 4-iodo-2,5-dimetilfenol, 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila e 4-[(6-hidroxi-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, sendo que o composto 4-[(6-bromo-hexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila pode ter sido obtido, no entanto pode possuir impurezas em sua estrutura, ou estar associado a uma mistura de compostos. O composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila não foi obtido.

Comparando-se as Figuras das análises de FTIR é possível ver claramente que quando se adiciona um novo átomo ou grupo na molécula obtida de uma síntese anterior, as bandas no novo espectro de FTIR para molécula sintetizada são deslocadas, isto se deve pela nova distribuição eletrônica causada no novo composto pela inclusão de um novo átomo ou grupo de átomos na sua estrutura^{14,15}.

1.17 Trabalhos Futuros

Na continuação deste trabalho destacam-se as seguintes etapas a serem executadas.

- 1) Reação de bromação química e eletroquímica do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila;
- 2) Polimerização eletroquímica do composto 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila e caracterização do filme de polímero obtido através de técnicas eletroquímicas, voltametria cíclica e impedância eletroquímica.
- 3) Aplicação do filme de polímero obtido como camada ativa em sensores eletroquímicos.

Capítulo 2

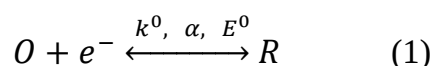
A partir deste capítulo os experimentos foram realizados no laboratório de eletroquímica do Professor Alan Maxell Bond na Monash University, Melbourne - Austrália.

Estudo cinético dos processos redox da molécula N,N,N'-N'-Tetrametil-p-fenilenodiamina (TMPD)

2.1 Introdução

As reações que ocorrem na interface eletrodo/solução são processos químicos heterogêneos que envolvem uma ou mais etapas com transferências de cargas através da interface eletroquímica para e/ou do eletrodo. A diferença de outras reações químicas heterogêneas é que a cinética não é unicamente dependente da concentração e temperatura dos reagentes, mas elas também são fortemente influenciadas pelo potencial aplicado na interface. As reações dos eletrodos podem incluir etapas elementares envolvendo transferência de elétrons, íons, etc²⁰⁻²².

Uma reação de transferência de elétrons na superfície do eletrodo pode ser representada pela Equação 1²⁰:



As características voltamétricas da transferência de elétrons entre um eletrodo de trabalho e uma espécie redox como representada na eq. 1 podem ser descritas em termos do potencial padrão (E°), constante de velocidade de transferência de carga heterogênea (k^0) e o coeficiente de velocidade de transferência de carga (α), onde o E° (V vs. eletrodo de referência) é um parâmetro termodinâmico importante relatado na energia livre de Gibbs, que diz o quanto “possível” ou não uma espécie pode ser reduzida ou oxidada, Equação 2^{21,22}:

$$\Delta G = -nF\Delta E^\circ \quad (2)$$

onde n é o número de elétrons transferidos na reação e F é a constante de Faraday. A constante de velocidade de transferência de carga heterogênea k^0 (cm s^{-1}) é medida a potencial padrão (E^0).

Um sistema reversível pode estar em condições de equilíbrio se obedece à equação de Nernst, Equação 3^{23,24},

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_o}{C_R} \right) \quad (3)$$

onde, E^0 , é o potencial padrão, n é o número de elétrons envolvidos na reação, C é a concentração da espécie oxidada e reduzida em solução e F é a constante de Faraday. Para um sistema controlado cineticamente k^0 é relatado como k_f (velocidade da reação direta) e k_b (velocidade da reação inversa), como está descrito na teoria de Butler-Volmer pelas Equações 4, 5 e 6.

$$k_f = k^0 e^{-\alpha \frac{F}{RT} (E - E^0)} \quad (4)$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} (E - E^0)} \quad (5)$$

A corrente e sua relação com E^0 , k^0 e α está representada pela Equação 6^{20,22,23}

$$i = nFAk^0 [C_o(0, t) e^{\frac{-\alpha F}{RT} (E - E^0)} - C_R(0, t) e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT} (E - E^0)}] \quad (6)$$

o coeficiente de transferência de carga, α , é um parâmetro adimensional e define a forma das coordenadas da reação. Outra teoria, a de Marcus-Hush²³ pode ser utilizada para descrever a cinética dos processos que ocorrem no eletrodo, mas, nos processos de transferências de elétrons reversíveis e quase reversíveis tratados a partir desse capítulo, será utilizada a teoria de Butler-Volmer^{20,21,24}.

Os coeficientes de transferência de carga catódico e anódico constituem uma medida da barreira de ativação, aproximando-se de 0,5 para um condutor metálico e para um processo simples de transferência de elétron. Uma forma alternativa para expressar as velocidades de reações de eletrodo consiste na utilização da corrente de troca, I_0 . Esta é a grandeza da corrente parcial anódica ou catódica no potencial de equilíbrio, equivale a medir a constante de velocidade, k_0 ^{23,24}.

Experimentalmente, as velocidades de reações de eletrodo são medidas como a corrente que passou à qual são diretamente proporcionais, a dependência da corrente em relação ao potencial é exponencial, onde há uma região de potencial para reações irreversíveis, sendo esta a região de Tafel. Contudo a velocidade não pode aumentar indefinidamente, porque o fornecimento de reagentes começa a diminuir e fica limitado pelo transporte^{21,24}.

Enquanto que para reações reversíveis só os parâmetros termodinâmicos e de transporte de massa podem ser determinados, para reações quase reversíveis e irreversíveis ambos os parâmetros cinéticos e termodinâmicos podem ser medidos, é preciso considerar também que o material do eletrodo pode afetar a cinética dos processos de eletrodo^{21,24}.

A constante de velocidade de uma reação de eletrodo não mede a velocidade da transferência do elétron em si, pois este é um processo adiabático, que segue o princípio de Franck-Condon^{22,23}, onde explica a mudança simultânea nos níveis eletrônicos e vibracionais de uma molécula devido à absorção ou emissão de um fóton de energia apropriada e ocorre aproximadamente em 10^{-16} s, mas o que a constante de velocidade mede efetivamente é o tempo necessário para que as espécies, tendo alcançado a região interfacial, se rearranjam às suas atmosferas iônicas, numa posição que permita a ocorrência da transferência do elétron^{20,21}.

Processos de eletrodo mais complexos envolvem transferências de elétrons consecutivas ou reações homogêneas acopladas e estas reações correspondem a uma classe de reações reais, importantes, envolvendo particularmente compostos orgânicos e biológicos²¹.

Em soluções contendo mais do que uma espécie eletroativa, aparecem várias ondas voltamétricas, o mesmo pode acontecer se houver um segundo passo na reação de eletrodo, ou seja, uma ou duas ondas aparecerão, dependendo do fato de o segundo passo ser mais fácil ou mais difícil do que o primeiro. A formação de várias espécies na vizinhança do eletrodo permite a sua reação inversa posterior ao inverter a reação de varredura. Escolhendo os potenciais diferentes, depois da primeira onda e antes da segunda, é possível ver que ondas aparecem na varredura inversa e quais correspondem à varredura inicial, este procedimento permite identificar as espécies presentes na solução e efetuar deduções relativamente ao mecanismo das reações de transferência de elétrons^{20,24,27}.

2.2 Voltametria cíclica

Essa técnica é com certeza uma das mais comumente utilizada para adquirir informações qualitativas sobre muitos processos eletroquímicos, a sua eficiência está na característica de fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos^{21,25,26}. Nos experimentos de voltametria cíclica é aplicado um potencial em um valor no qual nenhuma reação de redução da espécie presente na solução ocorre, então varia-se o potencial para regiões mais negativas iniciando-se a redução da espécie, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto²⁵.

Quando o potencial já atingiu um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial, mostrado pela Figura 18. No caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto e se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo, serão oxidados e irão gerar um pico simétrico ao pico da redução. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos de mecanismos de reações eletroquímicas^{20,24,25}.

Existem dois componentes principais que determinam as reações que ocorrem no eletrodo: a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo, e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo. Em alguns casos ainda podem ocorrer reações químicas acopladas a algum destes processos. A equação de Butler-Volmer^{20,21,24,25,27}, que é uma equação básica da cinética eletroquímica, expressa essas relações.

Para uma reação reversível, ou seja, uma reação que ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface, a equação de Butler-Volmer se reduz a equação de Nernst, pois como a cinética da reação de transferência de carga é rápida ($K_s > 10^{-1} \text{ cms}^{-1}$) apenas a etapa de transferência de massa será importante para o processo ocorrer. A corrente de pico em amperes neste caso é dada pela equação 7^{20,21}:

$$i_{pc} = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C_0 \quad (7)$$

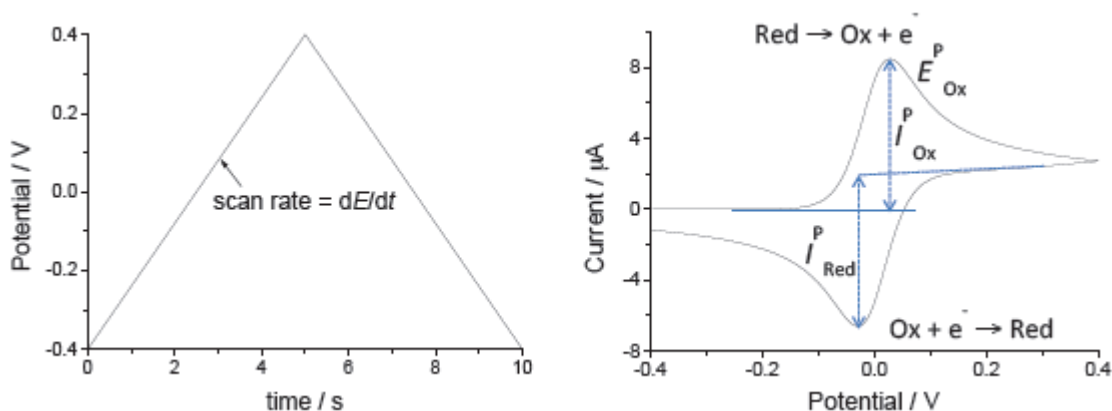
onde, n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo em (cm^2), D_0 é o coeficiente de difusão em ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C_0 é a concentração da espécie em solução em (mol cm^{-3}) e v é a velocidade de varredura em (V s^{-1})^{23,28,29}.

Para uma reação reversível a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Outros critérios para reversibilidade são a razão da corrente de pico anódico e catódico igual à unidade e independente de v , a não variação do potencial de pico com a velocidade de varredura de potencial e a razão $i_p v^{-1/2}$ constante e independente de v . Quando a velocidade de transferência de carga é lenta, comparada com a velocidade de varredura ($K_s < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$) as concentrações das espécies oxidadas (O) e reduzida (R) não são mais função apenas do potencial, não possuindo, portanto um comportamento Nernstiano, neste caso, o α (coeficiente de transferência) e K_s (velocidade de transferência de carga) devem ser considerados. Nestas circunstâncias, a equação que descreve a corrente de pico (i_{pc}) é dada por²⁰⁻²⁵:

$$i_{pc} = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n^2)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (8)$$

Para uma reação eletródica quase reversível ($10^{-1} > K_s > 10^{-5} \text{ cm/s}$), a corrente é controlada tanto pela etapa de transferência de massa como pela etapa de transferência de carga, a equação de Nernst é apenas aproximadamente satisfeita. A forma de aplicação do potencial na voltametria cíclica está representada na Figura 18²⁹, onde o potencial é varrido linearmente com o tempo no eletrodo de trabalho estacionário, alternando entre crescente e decrescente frente ao eletrodo de referência. Dependendo da informação desejada, simples ou múltiplos ciclos podem ser utilizados.

Figura 18: Típica forma de onda usada em voltametria cíclica dc. Voltamograma dc obtido para o processo de oxidação de um elétron²⁹.

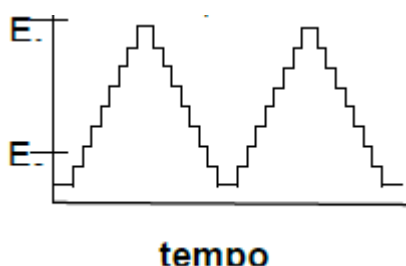


Durante a varredura do potencial, o potenciostato registra a corrente que é gerada como função do potencial aplicado, mostrado na Figura 18.

Em alguns casos, porém, o potencial é aplicado na forma de escada (*staircase*) como pode ser visto na Figura 19, com degraus de potenciais pequenos (da ordem de 10 mV) e tempo de duração pequena (50 ms), onde a corrente é lida apenas no final deste intervalo. O objetivo desta variação é conseguir uma minimização da contribuição da corrente capacitiva na corrente total. Como as etapas de potencial são pequenas, as equações para as respostas da voltametria cíclica “*staircase*” são consideradas como idênticas das provenientes da voltametria cíclica de varredura linear²⁵.

Em relação aos estudos de mecanismo de reações eletroquímicas, a voltametria cíclica representa uma das principais técnicas não espectrométricas empregadas inclusive por não eletroquímicos, especialmente devido a sua facilidade de aplicação e fácil interpretação²⁵.

Figura 19: Aplicação de potencial tipo escada²⁵



2.3 Voltametria ac de alta amplitude

A voltametria ac de alta amplitude é altamente vantajosa em relação a voltametria cíclica dc, pois permite que se possa aumentar a qualidade e/ou quantidade dos dados voltamétricos obtidos experimentalmente além de fazer com que os termos faradaicos e não faradaicos possam ser mais bem separados, aumentando também a diferença de mecanismos estreitamente relacionados^{26,27,28,29}. A voltametria ac de alta amplitude acoplada com transformada de Fourier foi desenvolvida com o intuito de superar alguns inconvenientes relacionados à voltametria cíclica dc, onde, um potencial na forma de rampa ou escada é aplicado ao eletrodo de trabalho e a corrente resultante é medida como função do potencial aplicado²⁹, como explicado no item 2.2

A voltametria cíclica é a técnica mais popular por ser bastante simples e informativa²⁹. Por exemplo, de uma simples inspeção do voltamograma mostrado na Figura 18 pode-se reconhecer que uma espécie ativa redox presente na solução no estado reduzido pode ser oxidada a um produto estável em uma escala de tempo desde que a razão das correntes de pico de oxidação e redução seja próxima de 1:1. Uma boa estimativa do potencial reversível do acoplamento redox (E°) pode ser obtida da média dos potenciais de pico de oxidação e redução. O potencial (E°) é um parâmetro termodinâmico que diz o quão “possível” uma espécie pode ser reduzida ou oxidada. Se o efeito da resistência não compensada, R_u , não for levado em consideração, pode-se obter a cinética da transferência de elétron (k°) comparando-se a separação dos potenciais de pico e as previsões da teoria²⁹⁻³³.

Se o processo é reversível o coeficiente de difusão das espécies que estão sendo reduzidas pode ser calculado usando a equação de Randles–Sevcik^{20,21,24}, consequentemente muitas informações podem ser obtidas de um experimento de voltametria cíclica dc. Ainda na voltametria cíclica dc, a diminuição na velocidade das reações que ocorrem na interface solução / eletrodo leva ao aumento na separação dos potenciais de picos de redução e oxidação ou ΔE_p , esse valor obtido é comumente utilizado para quantificar os parâmetros cinéticos de eletrodo²⁹. Entretanto o ΔE_p também é influenciado pela R_u ²⁷⁻³³, deste modo, somente quando o efeito da R_u for negligenciado a cinética do eletrodo poderá ser determinada diretamente do valor ΔE_p . Quando o efeito da R_u for significativo, a cinética dos processos de eletrodo pode ser determinada utilizando-se simulações numéricas que levam em conta este termo²⁹.

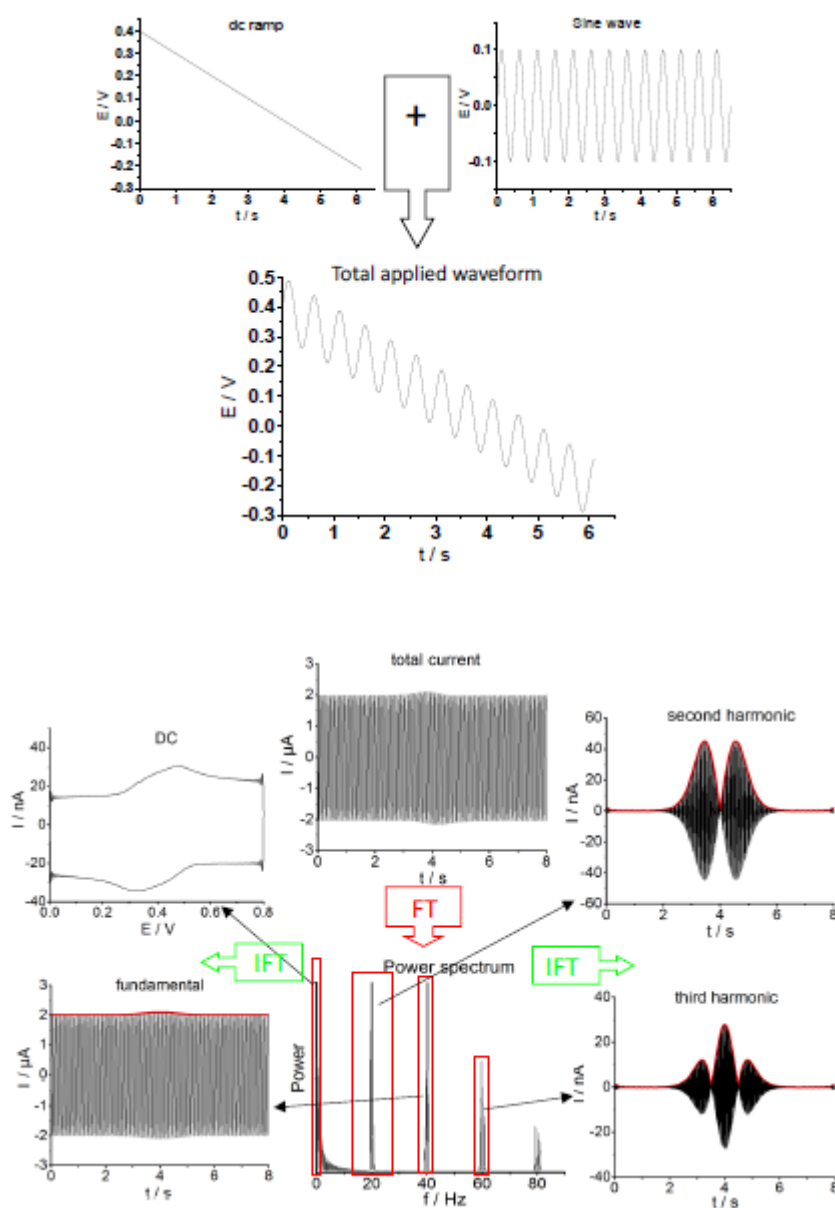
Em princípio para medir a cinética rápida dos processos de eletrodos usando a técnica de voltametria cíclica dc, poder-se-ia aumentar a velocidade de varredura utilizando-se uma escala de tempo mais curta para tentar alcançar um resultado onde os processos de eletrodo se tornam relativamente mais lentos em relação ao tempo da medida. Mas quando a velocidade de varredura for muito alta a contribuição da corrente capacitiva pode se tornar dominante na contabilização da corrente total, uma vez que essa corrente não-faradaica aumenta rapidamente com a velocidade de varredura em relação a corrente faradaica para um processo reversível. Consequentemente a razão da corrente faradaica / capacitiva diminui muito a altas velocidades de varredura, além disso, a corrente aumenta igualmente com a queda ôhmica o que torna mais difícil determinar com exatidão os parâmetros cinéticos.

Por essas razões a voltametria cíclica dc não é um método muito confiável para a determinação exata da cinética de reações de transferência de elétrons, ao menos que o valor da R_u seja exatamente conhecido e uma vez que a queda ôhmica em casos de cinética lenta,

processo quase reversível, tem efeito similar na variação do potencial de pico como apontado por Nicholson³⁰. Esses inconvenientes citados podem ser, pelo menos, parcialmente superados pelo uso da técnica de voltametria ac de alta amplitude.

Nesta versão da voltametria ac de alta amplitude uma onda senoidal (ou qualquer outra forma de onda periódica) é sobreposta sobre a rampa de potencial dc usada na voltametria dc como mostrado na Figura 20.

Figura 20: Representação esquemática da forma de onda e análise de dados empregado na Voltametria ac de alta amplitude²⁹

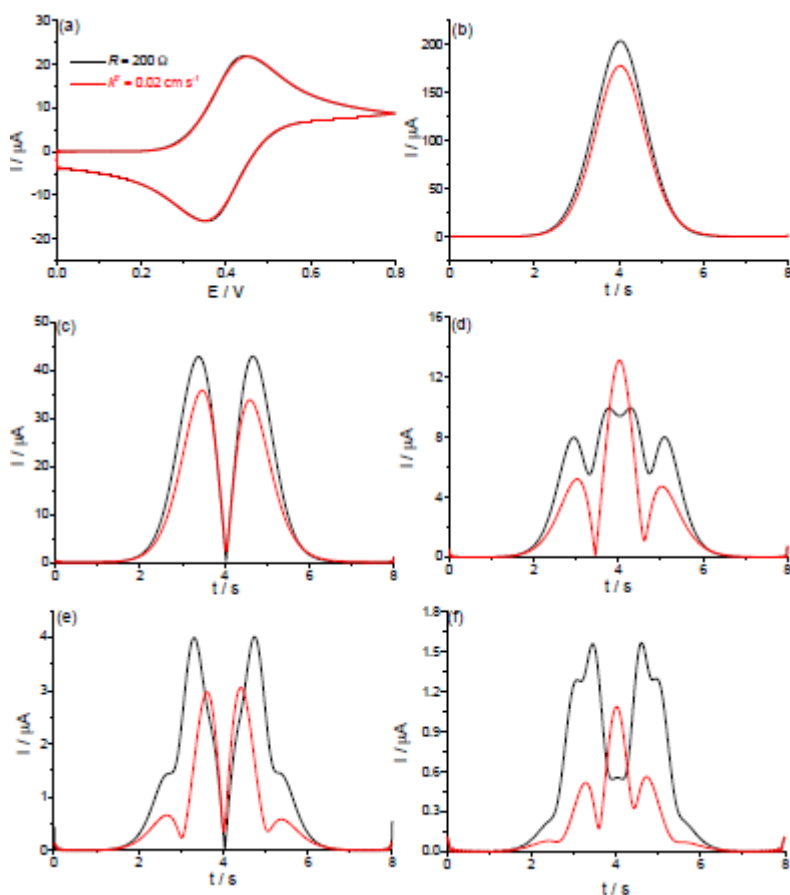


A transformada de Fourier é primeiramente utilizada para converter os dados em domínio de corrente-tempo para o domínio de frequência, como visto no gráfico (Power spectrum) da Figura 20, então, selecionando a região de interesse no gráfico Power spectrum seguido pelo uso de um procedimento de transformada de Fourier inversa são obtidos a voltametria dc e os harmônicos de mais alta ordem. Ao contrário da voltametria dc, os harmônicos de mais alta ordem são mais insensíveis aos processos de carregamento embora o harmônico fundamental seja bastante sensível a esta contribuição não faradaica²⁹. Uma segunda vantagem da voltametria ac surge da alta sensibilidade da corrente de fundo, do segundo harmônico e particularmente dos harmônicos de mais alta ordem para os processos de transferência de elétrons, valor de k° . Para uma reação simples de eletrodo desprovida de qualquer processo de acoplamento homogêneo, quando o processo é reversível (k°) os harmônicos são simétricos como mostrado na Figura 20. Entretanto quando o processo é quase reversível (k° e facilmente medido) a corrente se torna muito sensível ao k° e a simetria dos harmônicos se tornam muito sensíveis ao coeficiente de transferência de carga, α . Esta sensibilidade maior para k° e α aumenta ainda mais quanto maior for a ordem do harmônico obtido, sendo que os harmônicos de mais alta ordem são muito úteis nas medidas dos parâmetros cinéticos para as reações que ocorrem na interface solução / eletrodo³⁰.

Na voltametria cíclica dc, o valor de k° pode ser determinado utilizando-se a separação dos picos de oxidação e redução do voltamograma, mas a forma do voltamograma não é muito sensível ao α . Entretanto a resistência não compensada, R_u , pode induzir ao mesmo efeito sobre ΔE° e k° , deste modo, se o efeito da R_u não for contabilizado, as informações sobre os processos cinéticos de eletrodo não serão verdadeiras, ao contrário, na voltametria ac de alta amplitude com transformada de Fourier, embora a cinética lenta e R_u levam a uma grande diminuição na magnitude da corrente de pico, os efeitos sobre os diferentes harmônicos de mais alta ordem são bastantes diferentes²⁹⁻³².

Exemplo deste comportamento é mostrado na Figura 21, onde os harmônicos ímpares, 3º e 5º, facilmente identificados pela divisão de pico devido ao efeito da R_u ^{31,32}.

Figura 21: Comparação de voltamograma ac de alta amplitude com transformada de Fourier de um processo reversível com R_u de 200 Ω e um processo quase reversível com $k^\circ = 0.020$ cm s⁻¹ e R_u de 0 Ω . (a) componente dc; (b) fundamental, (c) 2º harmônico, (d) 3º harmônico, (e) 4º harmônico, e (f) 5º harmônico^{29,31,32}



Como consequência a queda ôhmica, iR_u , é muito mais facilmente reconhecida quando a voltametria ac é usada para quantificar a cinética de eletrodos. Na voltametria ac as características dos componentes harmônicos permanecem sensíveis a cinética de eletrodos mesmo nas situações em que o efeito da iR_u se opõe a este resultado na voltametria dc. Deste modo, o acesso aos harmônicos de mais alta ordem é extremamente útil para as medidas de k° quando a contribuição da queda ôhmica é alta sob as condições da voltametria cíclica dc^{21,29-32}.

Zhang *et. al*^{31,32} mostraram que sob certas condições, o aumento no ΔE° no voltamograma cíclico dc, de 54,6 mV esperado teoricamente para um processo completamente reversível, foi para mais de 170 mV, este comportamento pode ser atribuído a influência da queda ôhmica, iR_u e k° sendo muito difícil de detectar.

Outro fato importante a dizer é que no caso da voltametria cíclica dc os experimentos feitos em diferentes escalas de tempo, como já mencionado anteriormente, podem ser realizados variando-se a velocidade de varredura, no entanto, envolvendo vários experimentos, ao passo que, na voltametria ac a variação na escala de tempo ou frequência é obtida usando vários harmônicos derivados de um único experimento, assim todos os dados da voltametria ac utilizados para as análises são obtidos com o eletrodo exatamente nas mesmas condições. A correlação dos dados para cada harmônico obtido é visualmente melhor em relação aos dados obtidos na voltametria cíclica, onde para cada velocidade de varredura é necessário um novo experimento com o eletrodo estando possivelmente em estados ligeiramente diferentes²⁹⁻³².

Tendo em vista alguns dos princípios básicos da voltametria ac como discutido até agora, estes revelam características especiais associados com componentes não lineares tais como: a) sensibilidade à cinética de transferência de elétrons; b) diminuição da razão corrente faradaica / corrente capacitiva²⁹⁻³².

Consequentemente, uma estratégia da análise de dados bem feita pode fornecer rapidamente os valores de k^o , α , R_u , capacitância da dupla camada, C_{dl} e a cinética de processos catalíticos, pela análise da voltametria dc e dos harmônicos obtidos, todos esses dados obtidos de um único experimento. Exemplos que demonstram o quão especial é a técnica de voltametria ac permitem que informações sejam obtidas que não estão disponíveis pela técnica de voltametria dc^{31,32}.

Kuhr³³ por exemplo, demonstrou que a aplicação da voltametria ac de alta amplitude na oxidação de carboidratos em um eletrodo de cobre obteve uma resposta faradaica não linear devido à oxidação de açúcares que produz intensidades de sinal significativas nos harmônicos mais elevados. O exame do espectro de glicose e maltose levou à detecção seletiva destes açúcares em eletrodo de cobre. A seletividade dessa técnica baseia-se na diferença inerente da frequência dos espectros (isto é, a magnitude e a fase de cada harmônico) de açúcares de diferentes tamanhos. Esta distribuição de frequência foi afetada pela temperatura, indicando o efeito da cinética do mecanismo de oxidação dos açúcares utilizados nesse estudo. Um limite de detecção, nesse caso, de 8 nM foi obtido para a glicose quando a corrente faradaica isolada foi otimizada para a frequência utilizada.

A voltametria ac de alta amplitude também tem sido utilizada para estudos de proteínas que apresentam centros com múltiplos processos redox, essa técnica tem ajudado a entender o processo de transferência de elétrons de importantes sistemas biológicos através de um número maior de harmônicos com informações sobre resistência da solução, coeficiente de difusão da espécie estudada, constante de velocidade da reação, etc²⁹. Ou seja, qualquer contribuição em

relação à heterogeneidade de camadas de materiais adsorvidos a superfície de um eletrodo, mecanismos de reações mais complexos, pode ser mais rapidamente identificado quando comparado ao método convencional da voltametria dc³⁴.

Além das aplicações da voltametria ac de alta amplitude para entender o mecanismo de moléculas ativas biologicamente, encontram-se aplicações para processos redox que acontecem nas superfícies dos eletrodos com os sistemas ativos dissolvidos em eletrólitos característicos. As simulações gerais para essas situações consistem na separação dos harmônicos pelo método de transformada de Fourier. O voltamograma dc fornece uma estimativa sobre a concentração e o coeficiente de difusão, D° (onde os efeitos da R_u e k° são minimizados). O primeiro harmônico fornece uma estimativa da capacitância da dupla camada, C_{dl} , o segundo harmônico fornece estimativa do potencial padrão, E° , o terceiro e quarto harmônicos fornecem os valores dos dados de R_u , k° e α e o quinto e sexto harmônicos fornecem uma estimativa geral de todos os valores obtidos, mas particularmente referentes à R_u , k° e α ²⁹⁻³⁴.

Portanto, para verificar a confiabilidade dos parâmetros, que são estimados com base em uma abordagem essencialmente heurística, a comparação dos harmônicos experimentais com os harmônicos obtidos teoricamente, mais elevados, geralmente terceiro ao oitavo, é usada para fornecer novos detalhes destes parâmetros. Erros sistemáticos experimentais ou ao acaso podem ser removidos pelo uso dessa técnica²⁹⁻³².

2.4 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são conhecidos por mais de um século, haja vista, em 1914 Paul Walden descreveu a síntese e propriedades do “primeiro” líquido iônico então conhecido, nitrato de etilamônio. Este sal tinha baixa temperatura de fusão e foi primeiramente preparado para medidas de condutividade elétrica³⁵. Paul Walden deu uma definição para os líquidos iônicos que é utilizada ainda hoje, são materiais compostos de cátions e ânions que fundem a cerca de 100°C³⁶. Esta definição identifica a diferença dos sais fundidos que também tem sido chamados por muito tempo de sais inorgânicos com alta temperatura de fusão. Apesar de esta descoberta ter acontecido a mais de uma centena de anos pouca atenção foi dada aos líquidos iônicos devido à necessidade de se ter uma alta temperatura de trabalho e sua natureza corrosiva tinha efeito muito nocivo em ambiente de laboratório. Então a pesquisa com líquidos iônicos em temperatura ambiente ganhou força com a descoberta dos *sais de aluminato de 1,3-dialkylimidazolium* na década de 70³⁶.

O primeiro estudo eletroquímico sobre esse líquido iônico, [EtP][Br][AlCl₃], foi reportado em 1975 mas era um material com alta sensibilidade a umidade atmosférica e então muito difícil de se trabalhar³⁷.

Na década de 90 sais de imidazolium foram incorporados a ânions tetrafluoroborato ou hexafluorofosfato e se descobriu uma nova geração de líquidos iônicos que poderiam ser manipulados e armazenados fora de uma *glove box*, portanto, tendo cuidado na escolha de cátions e ânions assim como a razão molar de seus dois componentes foi possível preparar uma enorme variedade de líquidos iônicos que se mantêm líquidos abaixo da temperatura ambiente³⁸.

Atualmente em uma rápida pesquisa na literatura, é possível ver que existem mais de 10.000 artigos envolvendo estudos com líquidos iônicos, sendo grande parte destes no campo da eletroquímica incluindo seu uso como eletrólito suporte³⁵.

Na atualidade várias técnicas eletroquímicas estão disponíveis para determinar o coeficiente de difusão de espécies eletroativas em líquidos iônicos a temperatura ambiente, incluindo cronoamperometria em microeletrodo, voltametria cíclica, voltametria de onda quadrada, espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de polarização^{36-39,49}.

Zistler *et. al.*³⁷ avaliaram a confiabilidade e o desempenho de quatro métodos diferentes para medir o coeficiente de difusão do triiodeto em uma mistura de dois líquidos iônicos baseados em imidazolium e foi constatado que a reprodutibilidade destes métodos para tais medidas era comparável e a determinação do coeficiente de difusão está na ordem de $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, valor este perfeitamente de acordo aos encontrados neste trabalho.

Agora, é importante mencionar que os valores dos coeficientes de difusão de espécies eletroativas, comumente encontrados nos líquidos iônicos, é cerca de duas ordens de magnitude menor em relação aos valores medidos nos eletrólitos orgânicos convencionais, obviamente esse comportamento está de acordo com a alta viscosidade dos líquidos iônicos. A viscosidade dos líquidos iônicos sendo de 1 a 3 vezes maior em relação aos solventes convencionais é uma propriedade muito importante nos estudos de eletroquímica porque pode exercer forte influência sobre a taxa de transporte de massa com a solução e também sobre a condutividade dos sais envolvidos na reação. Para um dado cátion a viscosidade do líquido iônico é fortemente determinada pela natureza do ânion^{38,39,40}.

Na literatura é possível ver que a viscosidade geralmente é menor para os líquidos iônicos contendo ânions grandes como o [NTf₂] e tanto maior para líquidos iônicos contendo ânions simétricos não planares, como o PF₆, por exemplo, sendo estes, os mais viscosos³⁷⁻⁴¹.

Estudos sugerem que o tamanho, a forma e a massa molar do ânion contribuem muito para o aumento da viscosidade dos líquidos iônicos, sendo os ânions mais simétricos e mais leves geralmente os que mais contribuem para o aumento da viscosidade^{41,42}. Outros fatores importantes também a se considerar na viscosidade são a relativa basicidade do ânion e a sua habilidade para formar ligações hidrogênio ou van der Waals^{39,40}, tendo esses efeitos alta contribuição para o aumento da viscosidade.

Em relação à capacidade de solvatação dos líquidos iônicos, é sabido que existem interações complexas de forças (Coulombianas, van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido), ligação hidrogênio e possíveis ligações π) que obviamente controlam os processos de solvatação⁴³, para quantificar essa propriedade a polaridade do solvente é o critério mais comumente utilizado, mas no caso dos líquidos iônicos a polaridade não é um critério muito adequado porque os íons não tem momento de dipolo bem definido, então a literatura trata de uma forma mais geral com a interação soluto solvente⁴³.

Vários estudos têm sido feitos sobre alguns aspectos termodinâmicos da solvatação, a interação soluto-solvente, polaridade e análises conformacionais e todos esses concluem que os líquidos iônicos são solventes exibindo alta polaridade, obviamente com algumas exceções, tais como os líquidos iônicos com os íons imidazolium, pyrrolidinium, pyridinium, apresentam moderada polaridade⁴⁴. Tem sido demonstrado também que os líquidos iônicos podem agir como doadores e/ou receptores de ligações hidrogênios.

A basicidade do líquido iônico está relacionada com a natureza do ânion enquanto a acidez da ligação hidrogênio pode estar mais relacionada à natureza do cátion, porém balanceada pelo ânion ou ainda pela presença de água⁴⁵.

Em relação à condutividade sabe-se que para qualquer processo eletroquímico esta é uma propriedade de extrema importância, pois sendo compostos inteiramente por íons, os líquidos iônicos certamente estão entre os fluidos eletrolíticos mais concentrados, com muitos transportadores de carga por volume. Em temperatura ambiente os líquidos iônicos exibem ampla janela de condutividade, cerca de 0.1 a 20 mS cm⁻¹^{45,46}. A alta viscosidade dos líquidos iônicos tem alto impacto na condutividade porque a condutividade está inversamente ligada à viscosidade⁴⁷. Os líquidos iônicos com os ânions menos viscosos, por exemplo, o [NTf₂], geralmente estão entre os mais condutores^{38,44}, mas embora a correlação entre condutividade e viscosidade seja sempre observada, é importante ressaltar que somente a viscosidade não pode ser o principal fator para se considerar no comportamento da condutividade.

Em se tratando do comportamento eletroquímico em líquidos iônicos as primeiras investigações feitas foram sobre redução ou oxidação de sistemas reversíveis de um elétron,

cujo propósito inicial era comparar a resposta eletroquímica com o comportamento em solventes orgânicos convencionais e também os valores dos respectivos coeficientes de difusão^{36,37}. Os compostos ferroceno e cobaltoceno foram investigados e mostraram o mesmo padrão de comportamento nos líquidos iônicos [BMIm][PF₆] e [EMI][BF₄] quanto em solventes orgânicos contendo um eletrólito^{48,49}.

Posteriormente foram feitos experimentos de voltametria cíclica, considerando a oxidação do Ferroceno (Fc) para o composto Ferrocenium (Fc⁺) em líquidos iônicos utilizando-se ampla variação de velocidades de varredura, 0.1 a 1000 V s⁻¹ e foram obtidos perfis de ondas muito bem definidos⁵⁰. Em líquidos iônicos comuns a reação Fc/Fc⁺ é eletroquimicamente reversível, com a diferença de potenciais de pico, ΔE , entre a voltametria direta e reversa sendo cerca de 57 e 73 mV nas velocidades de 0.1 e 1000 V s⁻¹ respectivamente, que correspondem às reações de cinética de transferência de elétrons relativamente rápidas⁵⁰.

Sendo assim, a evolução de uma reação é uma das principais questões quando esta é transferida de um meio orgânico convencional para um líquido iônico e isto tem levado muitos autores a utilizar os métodos eletroquímicos tradicionais para investigar como as reações estão sendo afetadas quando são utilizados líquidos iônicos como solventes^{35-46,50}.

2.5 Experimentos e Simulações

Os experimentos foram conduzidos numa cela convencional com três eletrodos, mostrados na Figura 22, onde os eletrodos de trabalho são de carbono vítreo e platina para os solventes convencionais acetona e acetonitrila, ambos com diâmetro = 1,0 mm e para os experimentos realizados com os líquidos iônicos foi utilizado um micro eletrodo de fibra de carbono com diâmetro = 33 μ m. A concentração do eletrólito suporte = 0.02 M, sendo alta, é usada nos experimentos de voltametria para estabelecer uma dupla camada bem definida e minimizar a resistência da solução e os efeitos de migração.

Um fio de platina dentro de um capilar de vidro foi utilizado como eletrodo quase-referência. Os eletrodos de trabalho foram polidos com pó de alumina 0.3 μ m e 0.05 μ m, sonicados em água deionizada, lavados com água e acetona e então secos em gás nitrogênio.

Neste arranjo as reações de interesse ocorrem no eletrodo de trabalho enquanto a corrente circula entre o eletrodo e o eletrodo quase-referência. O potencial do eletrodo de trabalho é comparado com o eletrodo de referência. O eletrodo quase-referência é colocado tão próximo quanto possível do eletrodo de trabalho para minimizar os efeitos da resistência da

solução e queda ôhmica. A cela tem uma entrada e saída de gás inerte para retirar o oxigênio presente na solução durante a realização do experimento.

A frequência utilizada foi selecionada de acordo com cada experimento realizado, sempre no sentido de se obter o maior número de harmônicos possíveis.

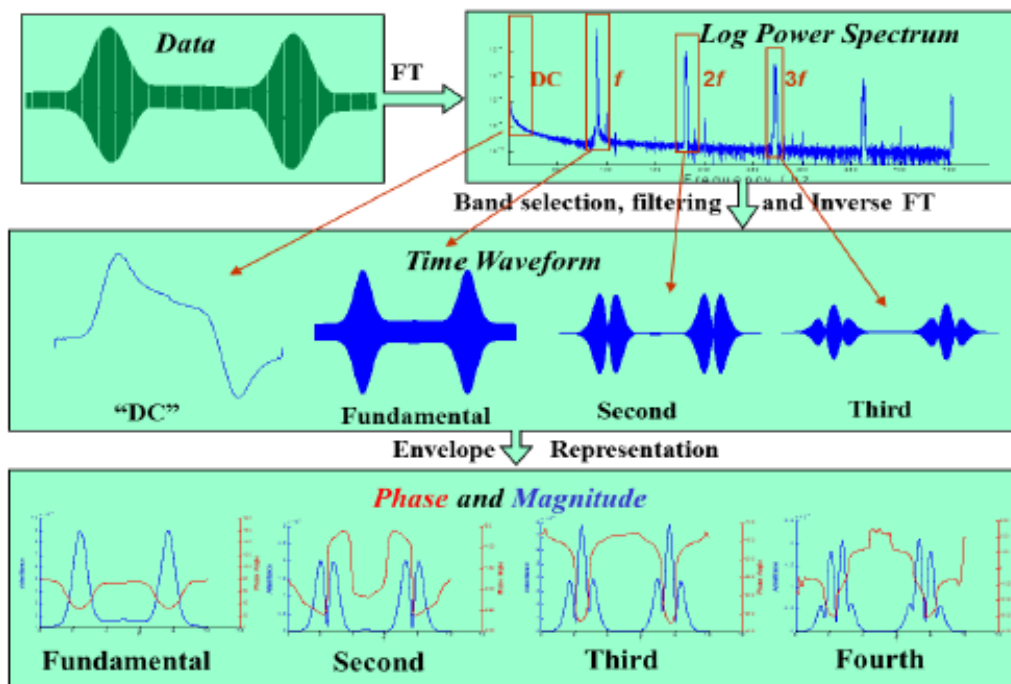
Figura 22: Célula utilizada para os experimentos de voltametria ac de alta amplitude acoplada com transformada de Fourier



2.6 Análise de dados

As curvas da voltametria ac obtidas experimentalmente ou por simulação são então sujeitas a análise em que os dados obtidos como função do tempo são convertidos em dados de frequência usando a transformada de Fourier, para então, obtermos o “power spectrum”, que por sua vez fornece os harmônicos e componentes dc como função do tempo, mostrado na Figura 23:

Figura 23: Metodologia experimental referente à análise de dados⁵¹



2.7 Simulações

Se a reação que acontece na interface eletrodo / solução é um processo de oxidação de um único elétron, onde a espécie R é oxidada para a espécie O pela perda de um elétron para o eletrodo, os mecanismos de transporte de massa possíveis são difusão, convecção e migração²¹.

Neste trabalho nós iremos nos concentrar somente no mecanismo de difusão descrito pela segunda lei de Fick da difusão, para medidas no eletrodo estacionário. A migração pode ser negligenciada devido à alta concentração de solução de eletrólito suporte e a convecção pode ser considerada no caso de eletrodo de disco rotatório^{21,55,56}.

Sob as condições da difusão linear o transporte de massa para todas as espécies que estão sofrendo processo de difusão segue a relação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (9)$$

onde C e D são a concentração e o coeficiente das espécies de interesse respectivamente, e z é a distância da superfície do eletrodo. A abordagem padrão considerando-se o macro eletrodo usando as equações de difusão unidimensional foi usada nas simulações.

Para o micro eletrodo o processo de difusão radial das espécies ativas redox pode ser dado de acordo com a equação 10:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (10)$$

onde z é a distância da superfície do eletrodo.

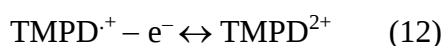
As simulações foram feitas utilizando o software (Monash Electrochemistry Simulator, MECSim)⁵² baseado na teoria de Feldberg⁵³ e a teoria cinética de Butler Volmer foi aplicada para a determinação da cinética do eletrodo. A simulação necessita de várias informações, tais como, os valores dos parâmetros dados na Tabela 9. A teoria referente a instrumentação e metodologia para fazer as simulações foram descritas inicialmente por Smith⁵⁴ e Nicholson⁵⁵.

Tabela 9: Parâmetros teóricos e experimentais necessários para as simulações.

Variação do potencial aplicado	E_{start} e E_{rev} (V)
Potencial formal	E° (V)
Amplitude do potencial aplicado	ΔE (V)
Período do potencial aplicado	P (s)
Frequência do Potencial Aplicado	f (Hz)
Frequência angular do potencial aplicado	ω (rad s ⁻¹)
Velocidade de varredura	v_{DC} (V s ⁻¹)
Concentração da solução	C (mol cm ⁻³)
Constante de velocidade	k (cm s ⁻¹)
Área do eletrodo	A (cm ²)
Coeficiente de difusão	D (cm ² s ⁻¹)
Coeficiente de transferência de carga	α
Resistência não compensada	R_u (ohm)
Capacitância da dupla camada	C_{dl} (μF cm ⁻²)

2.8 Estudo cinético dos processos redox da molécula N,N,N'-N'-Tetrametil-p-fenilenodiamina (TMPD) nos solventes acetonitrila e acetona por voltametria cíclica ac de alta amplitude com transformada de Fourier.

A molécula TMPD passa por dois processos de oxidação de elétrons $\text{TMPD}^{0/+}$, espécie neutra para cátion radical e $\text{TMPD}^{\cdot+/2+}$ cátion radical para dication radical, evidenciados pelas equações:



Neste trabalho os processos de oxidação de um e dois elétrons da molécula TMPD foram estudados utilizando-se eletrodos de platina (Pt) e carbono vítreo (GC), ambos com ($d = 1,0$ mm) em solventes convencionais como acetonitrila e acetona em medidas de baixa frequência. Esse mesmo estudo também foi feito em vários líquidos iônicos utilizando-se micro eletrodo de fibra de carbono com ($d = 33 \mu\text{m}$) em medidas de alta frequência. Para os solventes convencionais como acetonitrila e acetona utilizando-se ($0.2 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$) como eletrólito a frequência ac utilizada foi de 228 Hz e a amplitude de 80 mV.

Os coeficientes de difusão foram calculados utilizando as correntes de pico do primeiro processo de oxidação dos voltamogramas cíclicos em acetonitrila dados na Figura 24 com frequência de 228 Hz (a) e (b) e, em acetona Figura 25 (c) e (d) com a mesma frequência.

Figura 24: Voltamogramas cíclicos a 228 Hz (a) eletrodo de carbono vítreo (b) eletrodo de Platina, ambos ($d = 1.0$ mm), 2mM TMPD em 0.2M Bu₄NPF₆, **acetonitrila**

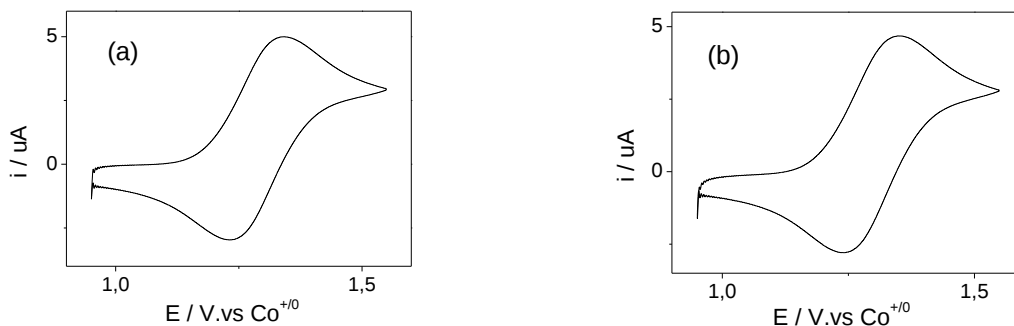
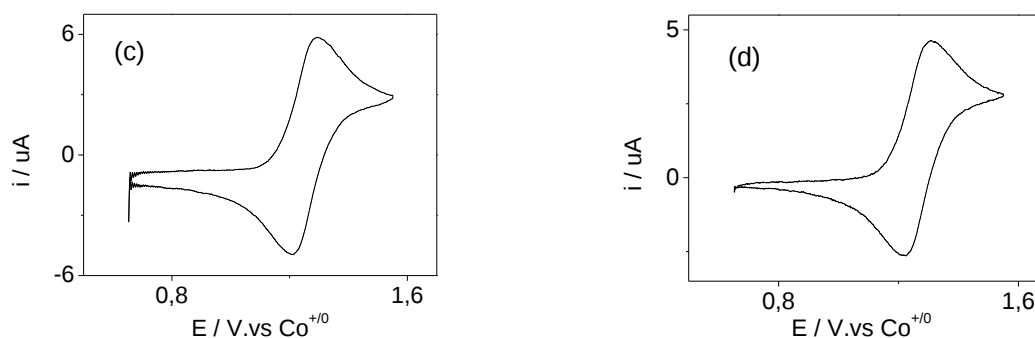


Figura 25: Voltamogramas cíclicos a 228 Hz (a) eletrodo de carbono vítreo (b) eletrodo de Platina, ambos ($d = 1.0$ mm), 2mM TMPD em 0.2M Bu₄NPF₆, **acetona**



O valor do coeficiente de difusão encontrado para a molécula TMPD foi de $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ em eletrodo de carbono vítreo e $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o eletrodo de Platina no solvente acetonitrila ($\eta = 0.34 \text{ cP}$), para acetona ($\eta = 0.326 \text{ cP}$) o coeficiente de difusão foi encontrado sendo $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ no eletrodo de carbono vítreo e $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ no eletrodo de Platina.

Os cálculos para determinar o valor do coeficiente de difusão foram feitos utilizando-se a equação 13:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* \nu^{1/2} \quad (13)$$

onde, i_p é a corrente de pico do primeiro pico de oxidação do TMPD, n é o número de elétrons transferidos, C é a concentração da solução, D é o coeficiente de difusão da molécula TMPD,

T é a temperatura absoluta, F é a constante de Faraday, ν é a velocidade de varredura e A é a área do eletrodo.

Similarmente o coeficiente de difusão do TMPD foi calculado em vários líquidos iônicos utilizando-se micro eletrodo de fibra de carbono ($d = 33\mu\text{m}$), os valores estão descritos na Tabela 10 e os significados de suas abreviações na Tabela 11.

Tabela 10: Coeficientes de difusão em líquidos iônicos de várias viscosidades.

Solvente	Viscosidade 25°C (cp)	Coeficiente de difusão em electrodo de fibra de carbono ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
[BMPIPTFSI]	183	1.3×10^{-7}
[BMIM][TFSI]	48.8	1.9×10^{-7}
[BMIm][BF ₄]	154	5.9×10^{-8}
[BDMIM][TF ₂ N]	98	2.4×10^{-7}

Tabela 11: Abreviação e nome sistemático dos líquidos iônicos.

Abreviação	Nome
[BMPIPTFSI]	1-butil-1-metilpiperidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida
[BMIM][TFSI]	1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida
[BMIm][BF ₄]	1-butil-3-metilimidazóliotetrafluoroborato
[BDMIM][TF ₂ N]	1-butil-2,3-dimetilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida

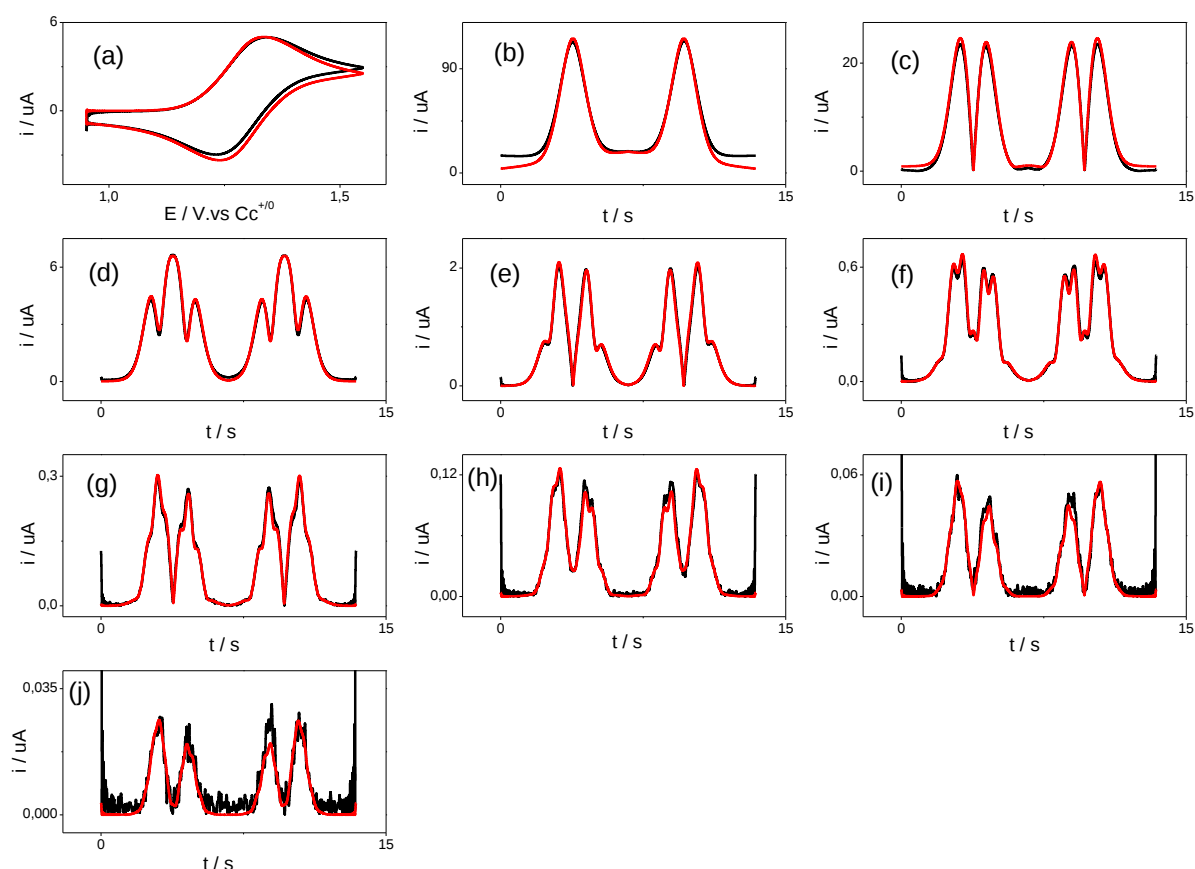
Foram obtidos 8-9 harmônicos utilizando-se a frequência de 228 Hz para a oxidação à dication radical do composto N,N,N'-N'-Tetrametil-p-fenilenodiamina (TMPD), para as simulações a concentração da solução e área do eletrodo eram inicialmente conhecidos, a resistência não compensada da solução foi extraída do software utilizado.

A constante de velocidade (k°) da reação foi determinada por comparação da simulação teórica com os dados experimentais obtidos até se chegar à conclusão de que as curvas tinham a sua melhor concordância entre os valores teóricos e experimentais observados. A concentração, o coeficiente de difusão e a área do eletrodo foram extraídos da voltametria dc e dos dois primeiros harmônicos obtidos.

O valor da constante de velocidade, k° , do composto TMPD, encontrada em eletrodo de carbono vítreo utilizando-se solvente acetonitrila foi de 1.0 cm s^{-1} para o primeiro processo de oxidação quando as simulações foram conduzidas utilizando-se os parâmetros da $A = 0.00785 \text{ cm}^2$, C_{dl} ($a_0 = 9.0 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_1 = 13.0 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_2 = 2.0 \mu\text{F cm}^{-2}$), $R_u = 295 \text{ ohms}$.

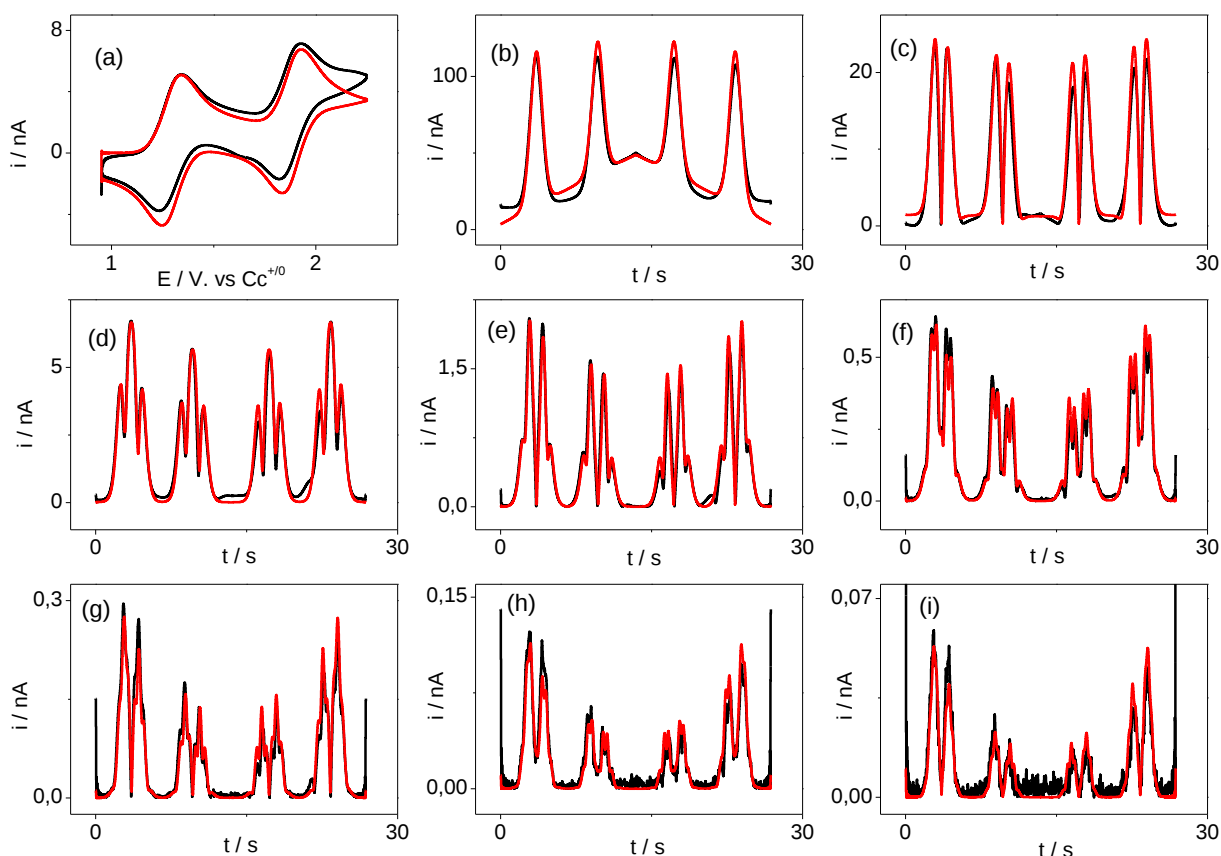
A comparação das curvas teóricas e experimentais é mostrada na Figura 26 para o primeiro processo.

Figura 26: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o primeiro processo de oxidação de 2.0 mM TMPD^{0/+} em acetonitrila a 228 Hz, eletrodo de **Carbono vítreo** (a) componente dc (b-j) 1° a 9° harmônico



Para o segundo processo de oxidação da molécula TMPD, o valor da constante de velocidade k° encontrado foi de 0.7 cm s^{-1} quando as simulações foram conduzidas com os valores dos parâmetros a seguir: $A = 0.00785 \text{ cm}^2$, C_{dl} ($a_0 = 12.0 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_1 = 20.0 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$), $R_u = 290 \text{ ohms}$. A comparação das curvas teóricas e experimentais é mostrada na Figura 27.

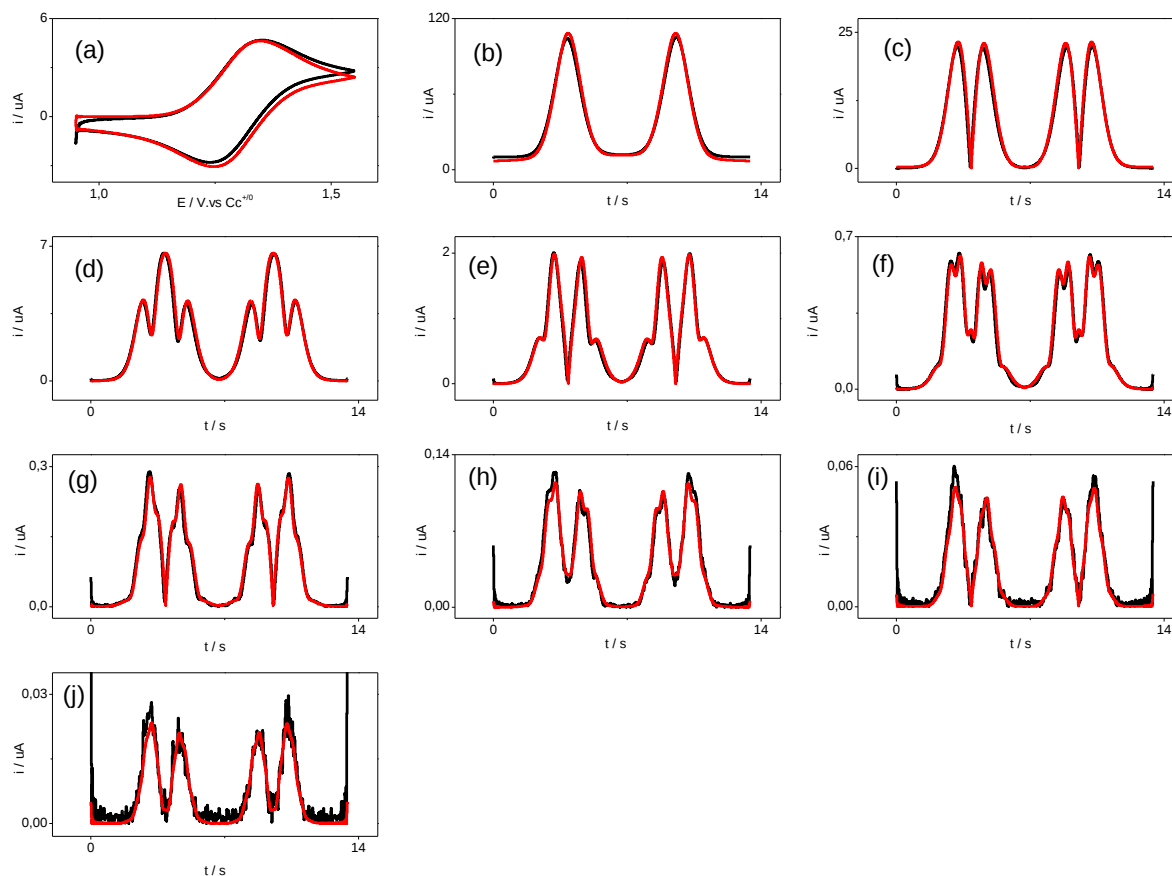
Figura 27: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o segundo processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{\cdot+}/^{2+}$ em acetonitrila a 228 Hz, eletrodo de **Carbono vítreo** (a) componente dc (b-i) 1° ao 8° harmônico



Similarmente os dados da voltametria ac para a oxidação da molécula TMPD em eletrodo de platina para o primeiro processo foram analisados pela simulação com os seguintes parâmetros: $A = 0.00785 \text{ cm}^2$, C_l ($a_0 = 9.0 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_1 = 4.0 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_2 = 1.2 \mu\text{F cm}^{-2}$), $R_u = 300 \text{ ohms}$.

Comparando-se os dados teóricos e experimentais encontrou-se que o valor da constante de velocidade, k° vale 1.0 cm s^{-1} , que é exatamente igual ao obtido para o eletrodo de carbono vítreo no mesmo solvente, acetonitrila. As curvas teóricas e experimentais estão apresentadas na Figura 28.

Figura 28: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o primeiro processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{0/+}$ em acetonitrila a 228 Hz, eletrodo de **Platina** (a) componente dc (b-j) 1° ao 9° harmônico

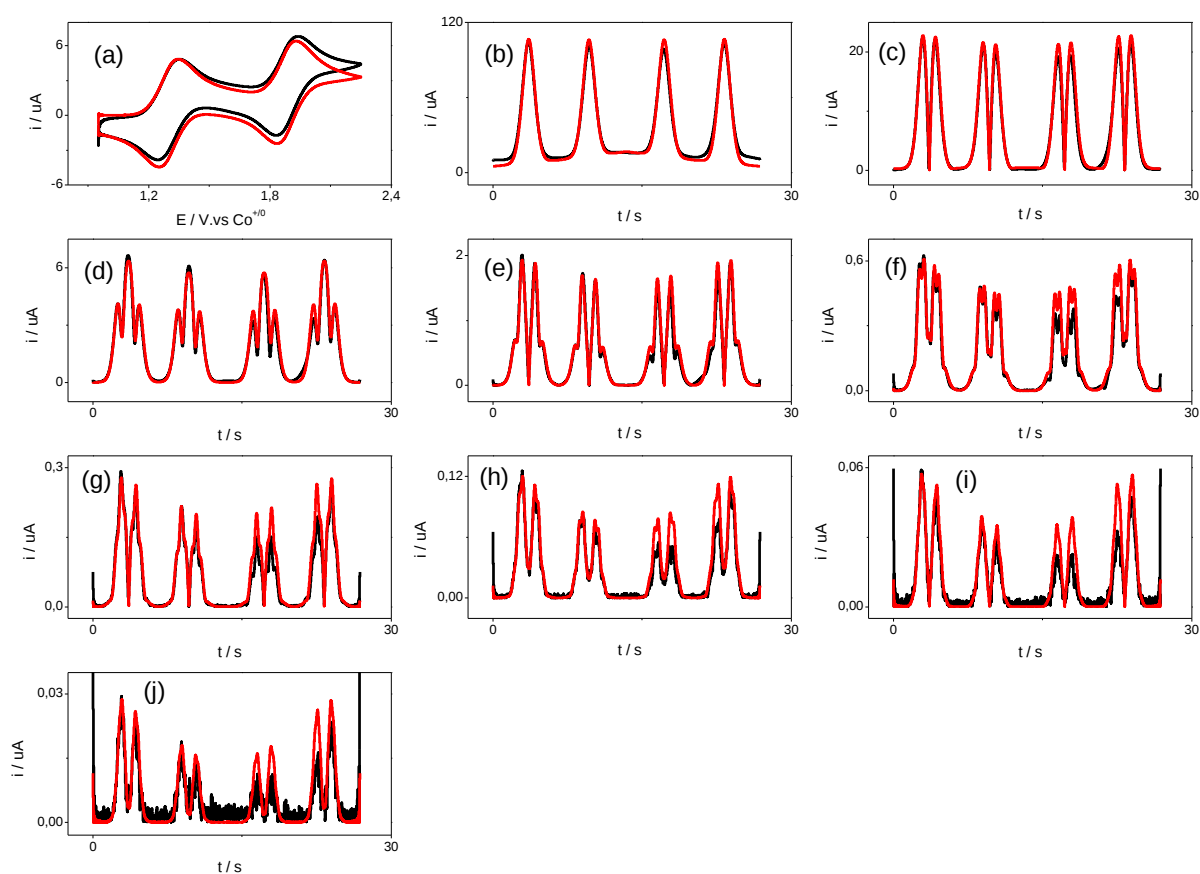


Para o segundo processo de oxidação no eletrodo de Platina em acetonitrila os parâmetros estão descritos como seguem: $A = 0.00785 \text{ cm}^2$, C_{dl} ($a_0 = 7.0 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_1 = 4.0 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_2 = 0.8 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$), $R_u = 310 \text{ ohms}$, novamente comparando-se as curvas teóricas e experimentais apresentadas na Figura 29 foi encontrado o valor de 0.6 cm s^{-1} para o valor da constante de velocidade. É possível ver muito boa concordância entre as curvas teóricas e experimentais referentes aos dados apresentados para as constantes de velocidade para o solvente acetonitrila apresentados nas Figuras 26 a 29 para ambos os processos de oxidação da molécula TMPD.

Isso permite concluir que nesse caso, os processos redox da molécula TMPD são completamente reversíveis.

Na Figura 29 são apresentadas as curvas teóricas e experimentais para o segundo processo redox da molécula TMPD em eletrodo de Platina utilizando-se o solvente acetonitrila.

Figura 29: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o segundo processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{\cdot+}/^{2+}$ em **acetonitrila** a 228 Hz, eletrodo de **Platina** (a) componente dc (b-j) 1° ao 9° harmônico



Para o primeiro e segundo processos utilizando-se o solvente acetona, os parâmetros estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros utilizados^[a] nas simulações para estimar a cinética de eletrodo para oxidação da molécula $\text{TMPD}^{+/2+}$ em Acetona (0.2 M Bu_4NPF_6).

Eletrodo	Oxidação	C [mM]	R _u [ohm]	C ₀ , C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ [μF cm ⁻²]	k ⁰ _{TMPD^{+/2+}} [cm s ⁻¹]	E°vs. Cc ^{0/+} [V]	α
Carbono vítreo	1°	2.0	430	22.0; 4.0; 3.0; 10.0; 10.0	2.2	1.59	0.5
	2°	2.0	425	20.0; 5.0; 4.0; 1.0; 1.0	0.5	1.59	0.5
Platina	1°	2.1	450	9.0; 3.0; 0.1; 0.1; 0.1	2.2	1.59	0.5
	2°	2.1	385	10.0; 1.5; 0.1; 0.1; 0.1	0.6	1.59	0.5

[a] A_{eletrodo} = 0.00785 cm⁻², f = 228Hz, ΔE = 80mV, D_{TMPD^{+/2+}} = 2.0 × 10⁻⁵ cm² s⁻¹ em eletrodo de carbono vítreo e D_{TMPD^{+/2+}} = 2.2 × 10⁻⁵ cm² s⁻¹ em eletrodo de Pt, T = 298K.

Figura 30: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o primeiro processo de oxidação de 2.0 mM TMPD^{0/+} em **acetona** a 228 Hz, eletrodo de **Carbono vítreo** (a) componente dc (b-h) 1° ao 7° harmônico

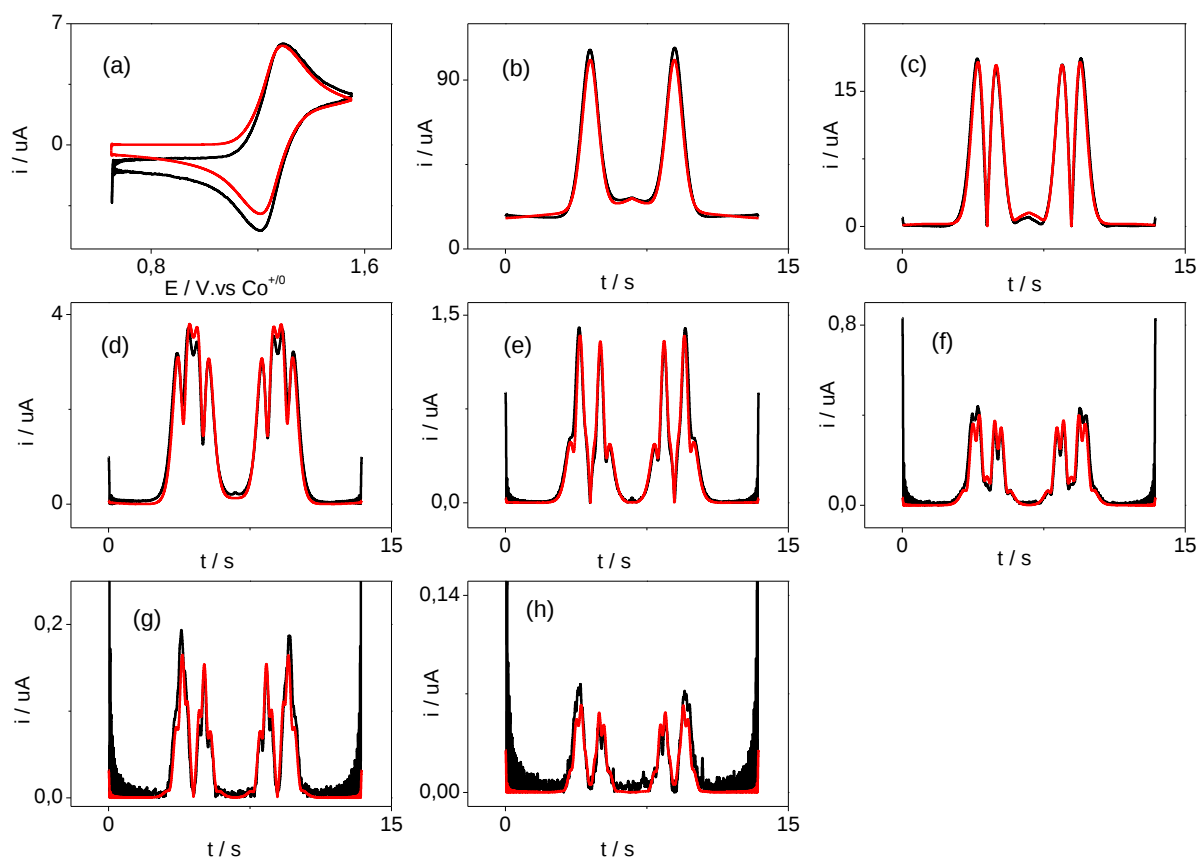


Figura 31: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o segundo processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{\cdot+}/^{2+}$ em **acetona** a 228 Hz, eletrodo de **Carbono vítreo** (a) componente dc (b-h) 1° ao 7° harmônico

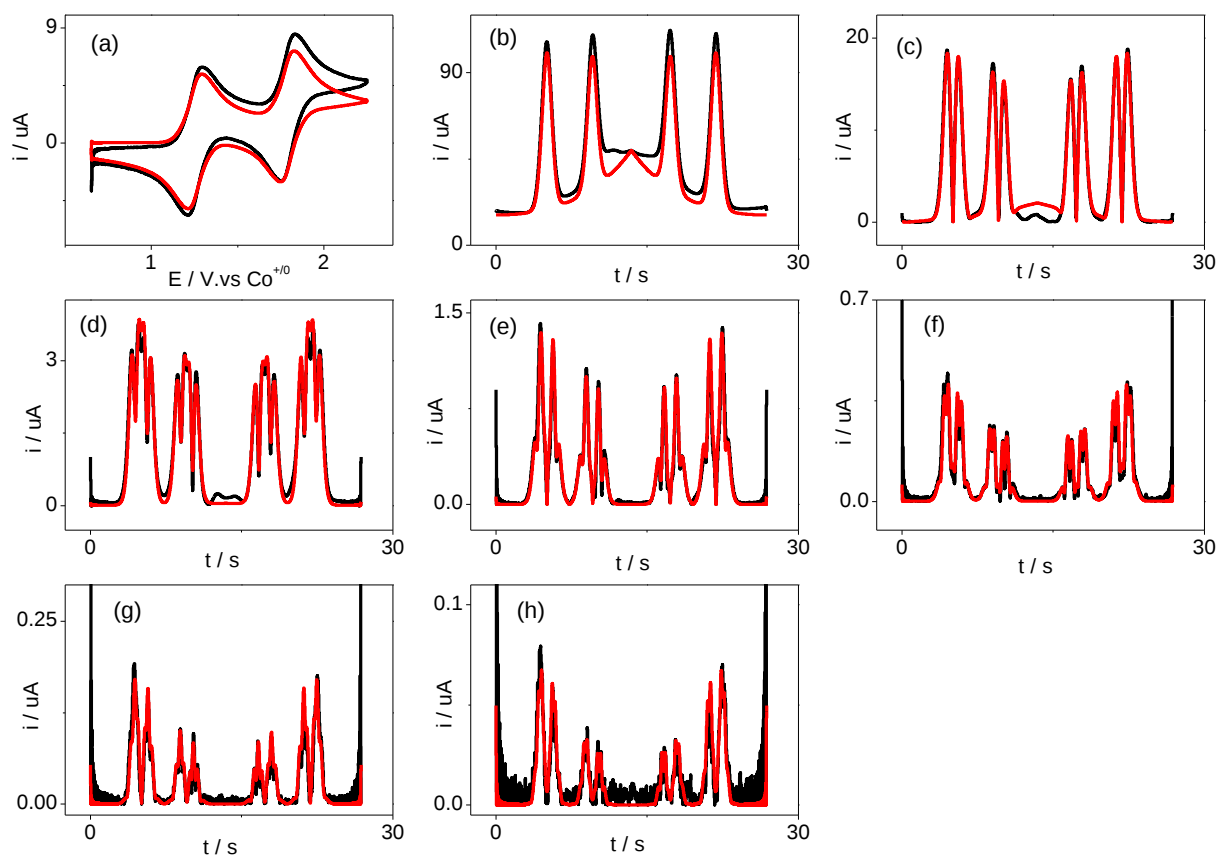


Figura 32: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o primeiro processo de oxidação de 2.0 mM TMPD^{0/+} em **acetona** a 228 Hz, eletrodo de **Platina** (a) componente dc (b-j) 1° ao 9° harmônico

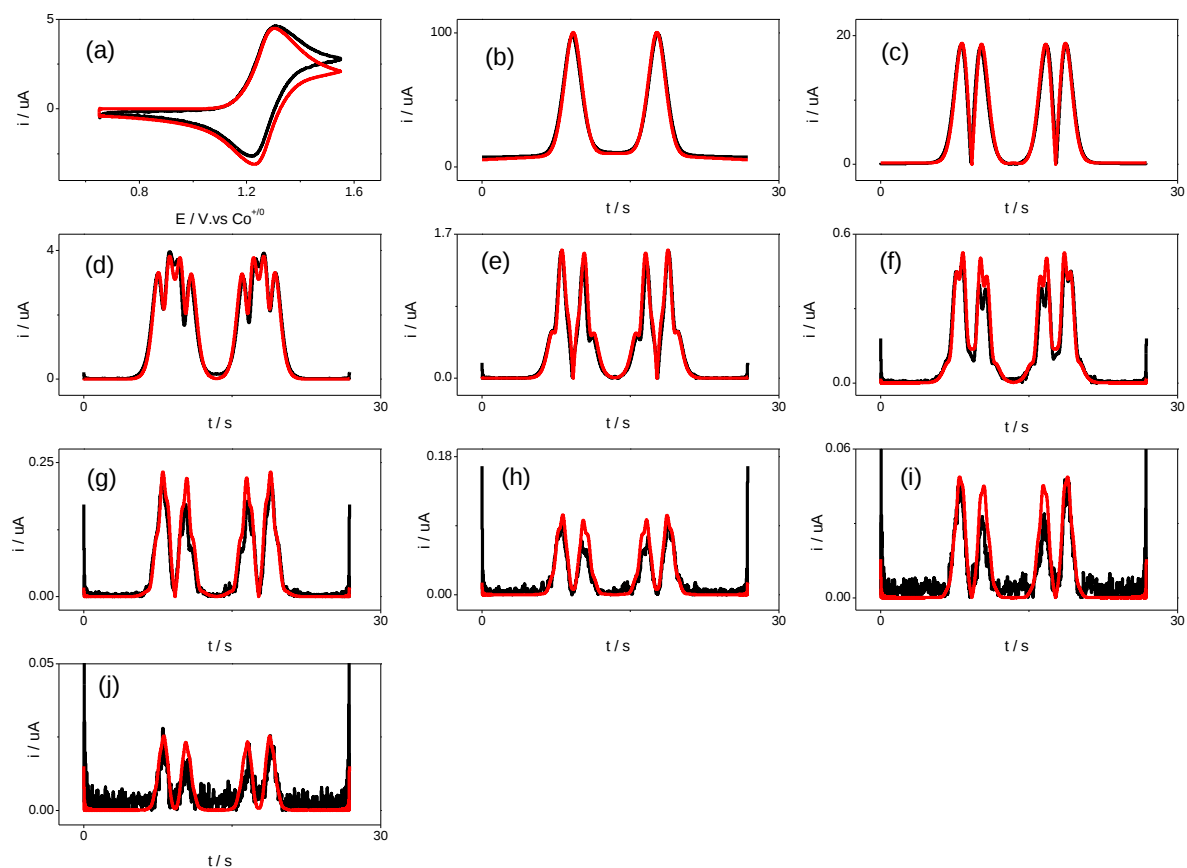
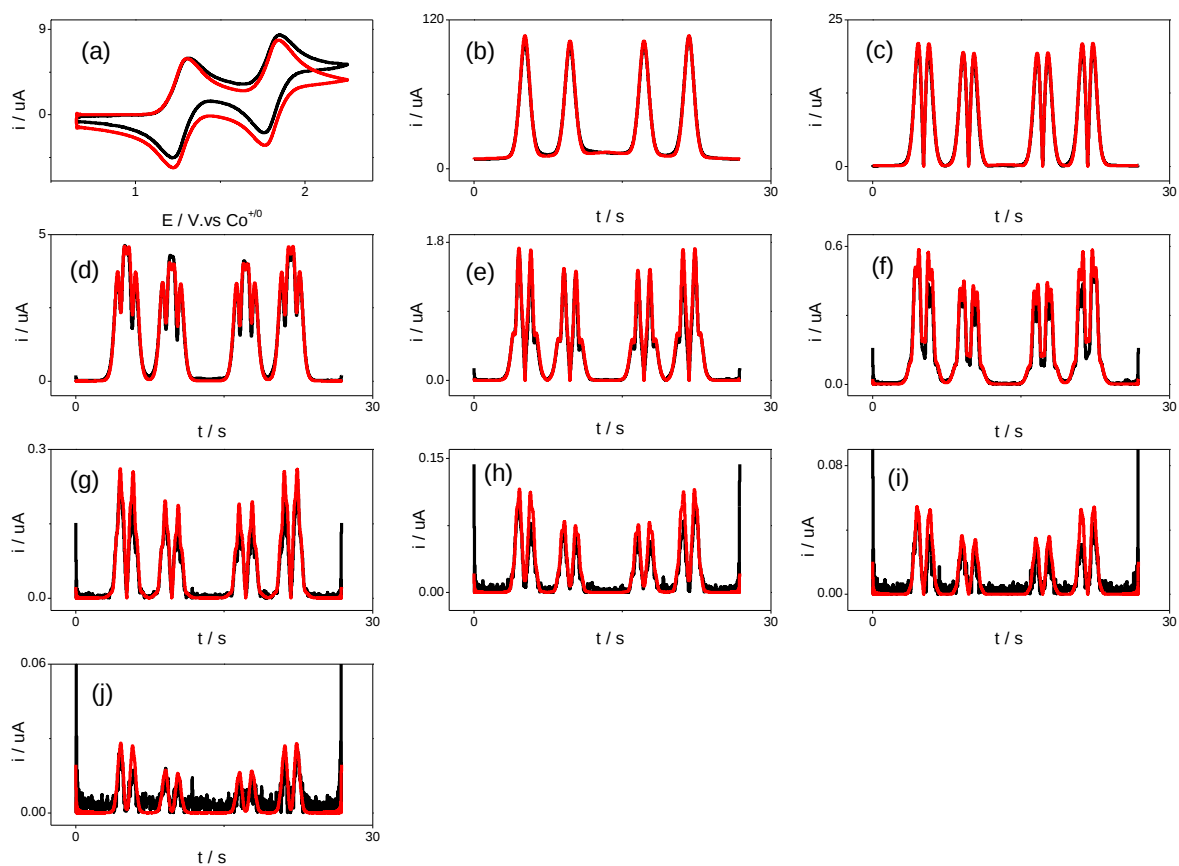


Figura 33: Comparação das curvas experimental (—) simulada (—) voltamogramas FT ac de alta amplitude obtidos para o segundo processo de oxidação de 2.0 mM $\text{TMPD}^{\cdot+}/2^+$ em **acetona** a 228 Hz, eletrodo de **Platina** (a) componente dc (b-j) 1° ao 9° harmônico



2.9 Processo de Oxidação da molécula de $\text{TMPD}^{0/2+}$ em vários líquidos iônicos utilizando voltametria ac de alta amplitude com transformada de Fourier.

Nesta seção serão considerados os estudos dos processos redox da molécula N,N,N'-N'-Tetrametil-p-fenilenodiamina (TMPD) com líquidos iônicos utilizando voltametria ac de alta amplitude com transformada de Fourier em microeletrodo de fibra de carbono ($d = 33\mu\text{m}$).

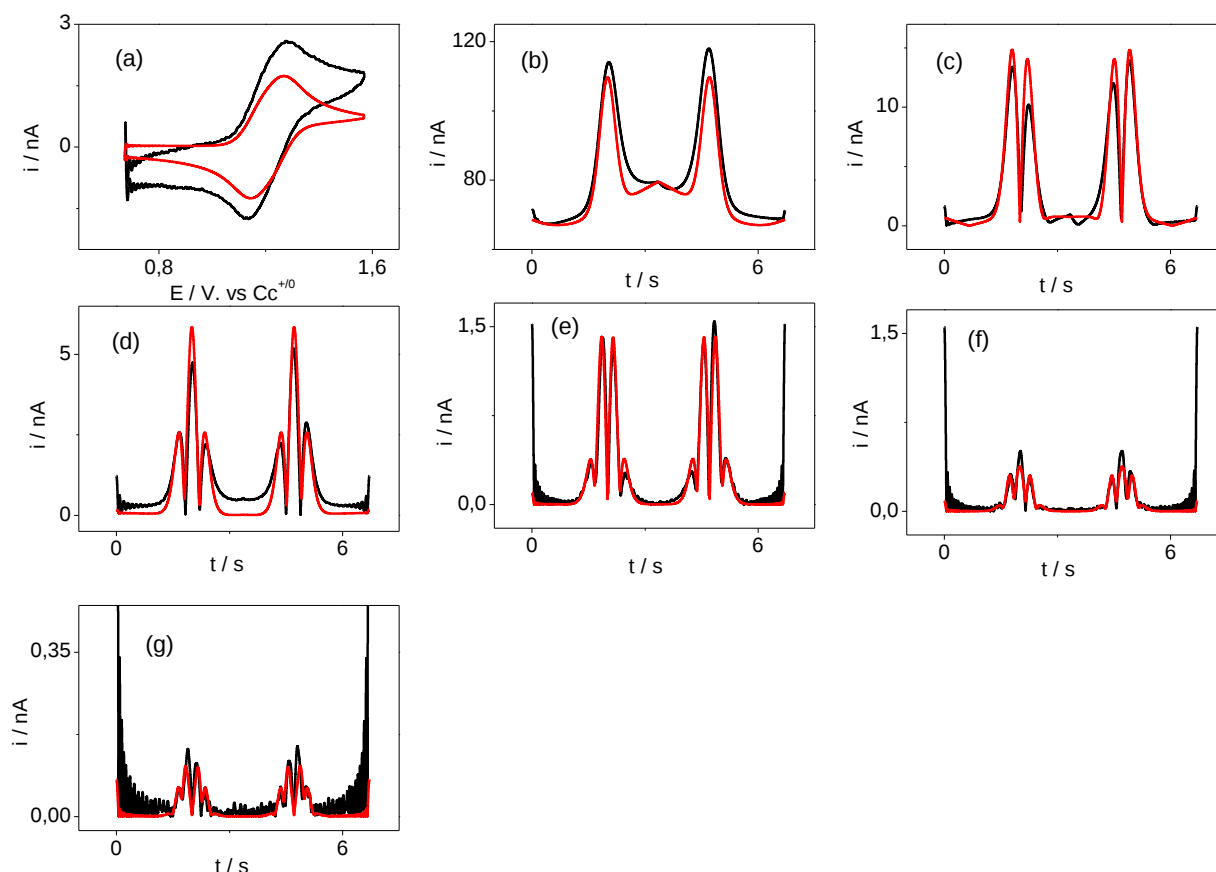
2.10 Estudos de voltametria ac para o processo redox da molécula de TMPD em BMPIPTFSI em microeletrodo de fibra de carbono.

As reações de cinética de transferência de elétrons heterogênea dos processos redox da molécula TMPD para dicção radical ($\text{TMPD}^{\cdot+}/\text{TMPD}^{2+}$) também foram estudadas utilizando-se líquidos iônicos de várias viscosidades, primeiramente foi utilizado o BMPIPTFSI, por voltametria ac na frequência de 1228 Hz e amplitude de 80 mV. Alguns destes experimentos iniciais foram conduzidos com os macroeletrodos de carbono vítreo e platina com diâmetro igual a 1,0 mm nos mesmos líquidos iônicos, mas em todos os testes realizados foram encontrados somente três ou quatro harmônicos, deste modo não foi possível obter a constante de velocidade e algumas demais informações quando se têm no mínimo seis harmônicos.

Utilizando-se microeletrodo de fibra de carbono, com diâmetro igual a 33 μm obtiveram-se seis harmônicos.

Analisando a Figura 34 é possível ver boa concordância entre as curvas teóricas e experimentais e neste caso o valor da constante de velocidade encontrada foi de ($k^{0/\cdot+} = 0.3$ e $k^{\cdot+/2+} = 0.095 \text{ cm s}^{-1}$). A resistência não compensada e os parâmetros cinéticos foram ajustados para $A = 8.55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, C_{dl} ($a_0 = 14.0 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_1 = 2.1 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_2 = 1.2 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_3 = -1.42 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_4 = 0.156 \mu\text{F cm}^{-2}$), $R_u = 240549 \text{ ohms}$, $\alpha = 0.50$, $T = 298 \text{ K}$, esses foram os melhores valores, cujas curvas experimentais coincidiram com os picos dos harmônicos ac das curvas teóricas.

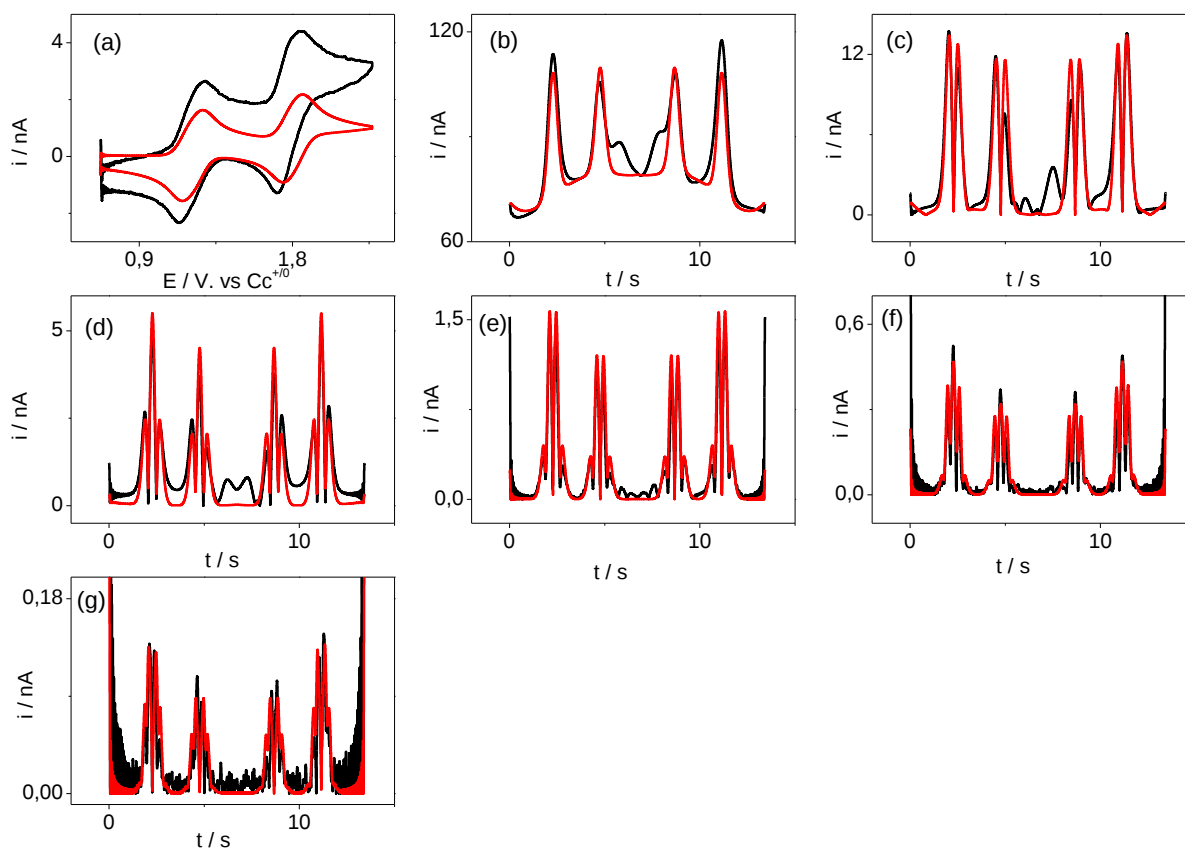
Figura 34: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude ac obtidos para o processo de oxidação de 5.09 mM TMPD^{0/+} em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BMPIPTFSI, a 1228 Hz, 80 mV de amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico



O coeficiente de difusão foi determinado como sendo $1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o primeiro e segundo processo redox. Para os valores das constantes de velocidade encontrados existem boa concordância entre os líquidos iônicos [BMPIPTFSI], [BMIM][BF₄] e [BDMIM][TF₂N] para os processos (TMPD⁺/TMPD²⁺).

Na Figura 35 estão representadas as curvas experimentais e teóricas onde também é possível ver boa concordância para os harmônicos obtidos, na frequência de 1228 Hz e 80 mV de amplitude. Os parâmetros para o segundo processo redox estão descritos a seguir: $A = 8.55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, C_{dl} ($a_0 = 14.7 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_1 = 1.95 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_2 = 0.52 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_3 = -2.13 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_4 = 0.92 \mu\text{F cm}^{-2}$) e $R_u = 255600$, $\alpha = 0.50$, $T = 298 \text{ K}$.

Figura 35: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude ac obtidos para o processo de oxidação de 5.09 mM TMPD^{•+/2+} em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BMPIPTFSI, a 1228 Hz, 80 mV de amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico



O primeiro processo pode ser usado como referência interna, o valor da constante de velocidade, k° , relatado para o processo redox de 5,09 mM de TMPD em microeletrodo de fibra de carbono foi investigado por simulação dos dados experimentais obtidos com um sinal de onda de 80 mV de amplitude e $f = 1228$ Hz imposta na voltametria *dc*. Foi assumido que a área do microeletrodo, concentração, resistência não compensada e o coeficiente de difusão da molécula de TMPD eram conhecidos exatamente.

Inicialmente a constante de velocidade, k° , do processo completamente reversível, para o TMPD foi usada para reafirmar os valores da concentração e do coeficiente de difusão dos componentes *dc*, as simulações foram então realizadas com intuito de obter a máxima concordância na comparação das curvas teóricas e experimentais obtidas dos harmônicos AC.

O valor do $E_{\text{TMPD}^{0/+}}^{\circ} = 1.09 \text{ V vs. Cc}^{0/+}$ e $E_{\text{TMPD}^{+/2+}}^{\circ} = 1.67 \text{ V vs. Cc}^{0/+}$ foram estimados experimentalmente da média de potencial entre os dois picos da voltametria dc.

Entretanto, pode haver alguma incerteza associada ao valor da $k^{0/+} = 0.3 \text{ cm s}^{-1}$, ou seja, pode ser considerado como o limite inferior da $k_{\text{TMPD}^{0/+}}^{\circ}$.

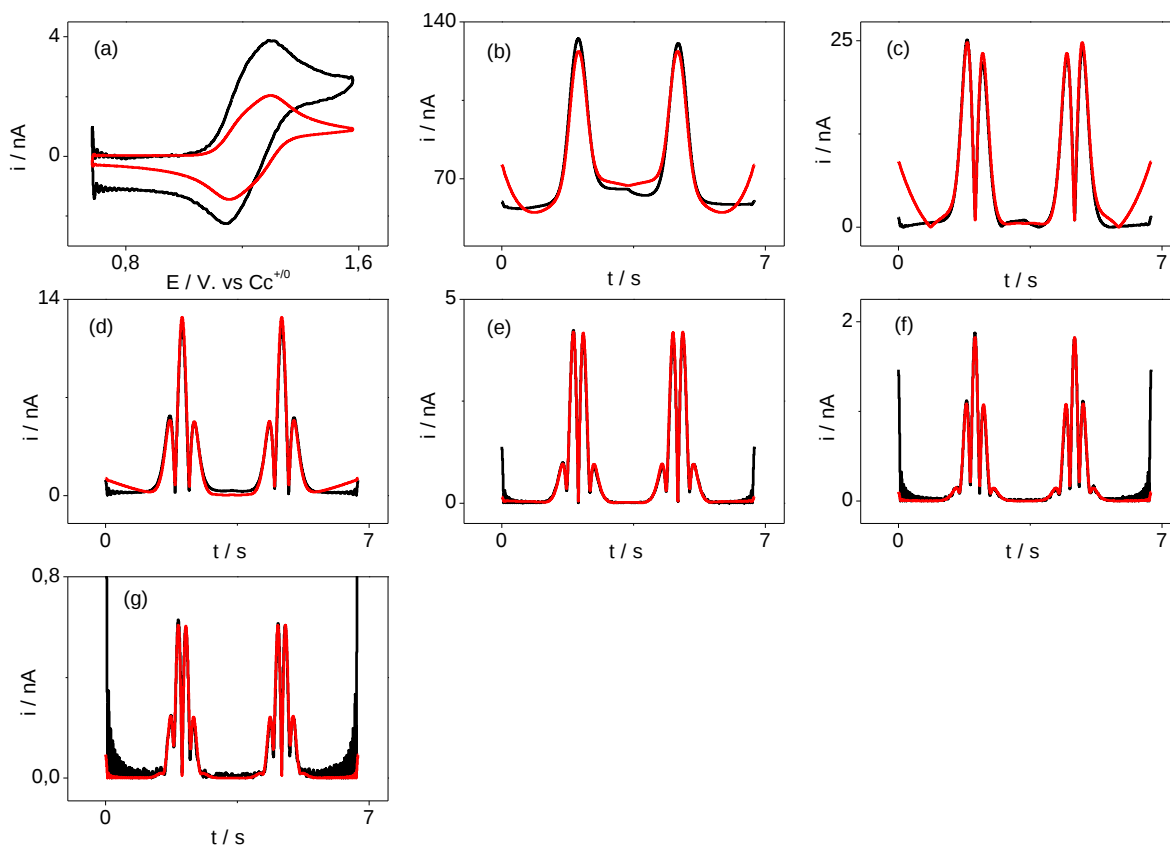
Se o primeiro processo redox, $\text{TMPD}^{0/+}$, é reversível a sua aparente quase reversibilidade pode também ser resultado de erros sistemáticos associados com outros parâmetros muito relevantes, tais como, A , C , D ou R_u , mas, como visto na Figura 34, existe boa concordância entre os dados teóricos e experimentais usando os valores descritos acima.

A resistência não compensada, R_u , foi usada para extrair os parâmetros cinéticos para a reação do primeiro processo, $\text{TMPD}^{0/+}$, variando o valor da constante de velocidade, k° . Portanto, assumindo que a reação do primeiro processo seja reversível, Figura 34 e usando o novo conjunto de parâmetros, o valor da constante de velocidade, $k_{\text{TMPD}^{0/+}}^{\circ} = 0.25 \text{ cm s}^{-1}$ pode ser determinada do exercício de comparação das curvas teóricas e experimentais. Esse valor é muito próximo quando obtido com o conjunto de valores, onde a resistência era de $R_u = 240549 \text{ ohms}$.

2.11 Estudos de voltametria ac para o processo redox da molécula de TMPD em BMIMTFSI em microeletrodo de fibra de carbono.

Os resultados da voltametria ac foram obtidos para o processo redox de 5,03 mM da molécula TMPD no líquido iônico BMIMTFSI em microeletrodo de fibra de carbono na frequência de 1228 Hz. Para este líquido iônico alguns testes iniciais foram realizados em macro eletrodo de carbono vítreo e platina ($d = 1,0 \text{ mm}$) e obtiveram-se somente três harmônicos, como no caso do líquido iônico anterior BMPIPTFSI, desta maneira não foi possível obter valores da constante de velocidade, mas em microeletrodo de carbono ($d = 33 \mu\text{m}$) mais informações puderam ser extraídas como apresentadas na Figura 36.

Figura 36: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude FT ac obtidos para o processo redox de 5.03 mM TMPD^{0/+} em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BMIMTFSI, $f = 1228$ Hz, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico



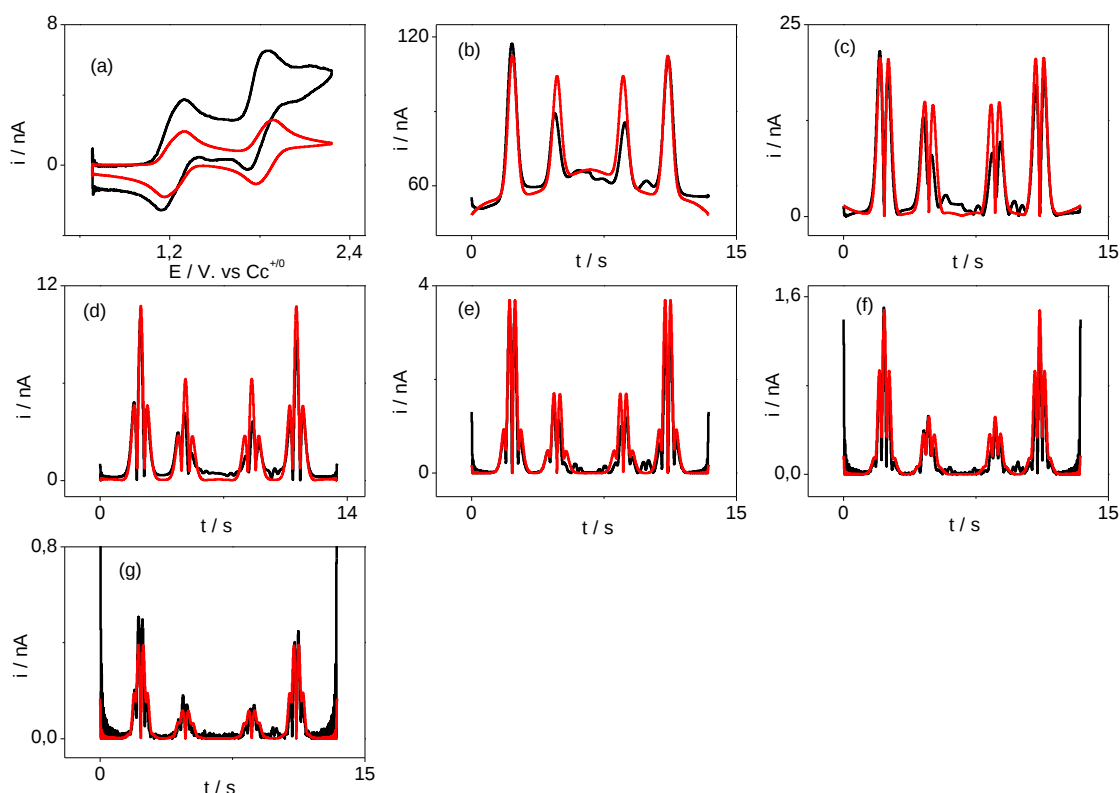
Para a cinética de reação referente ao primeiro processo da molécula TMPD, Figura 36, o coeficiente de difusão foi determinado como sendo $1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, foi utilizado na simulação e os outros parâmetros como seguem, o valor da constante de velocidade encontrado foi $k^{0/+} = 0.15$. Os parâmetros cinéticos e a resistência não compensada foram ajustados como $A = 8,55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, C_{dl} ($a_0 = 12,2 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_1 = 3,87 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_2 = -3,86 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_3 = -9,56 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_4 = 13,5 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$), $R_u = 47500 \text{ ohms}$, $\alpha = 0,50$, $T = 298 \text{ K}$, para coincidir com as curvas teóricas dos harmônicos obtidos.

Para a reação redox do TMPD referente ao segundo processo, Figura 37, os resultados da simulação também foram comparados com as curvas experimentais, o valor da constante de

velocidade encontrada foi de ($k^{0/+} = 0.096$ e $k^{+/2+} = 0.032 \text{ cm s}^{-1}$) e é possível observar boa concordância entre as curvas teóricas e experimentais.

Os parâmetros cinéticos e a resistência não compensada foram ajustados como sendo: $A = 8.55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, C_{dl} ($a_0 = 10.6 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_1 = 0.318 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_2 = -0.107 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_3 = 1.35 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_4 = -0.719 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$), $R_u = 82000 \text{ ohms}$, $\alpha = 0.50$, $T = 298 \text{ K}$ e o coeficiente de difusão encontrado foi de $1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Figura 37: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude FT ac obtidos para o processo redox de 5.03 mM TMPD0/+ em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BMIMTFSI, $f = 1228 \text{ Hz}$, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico

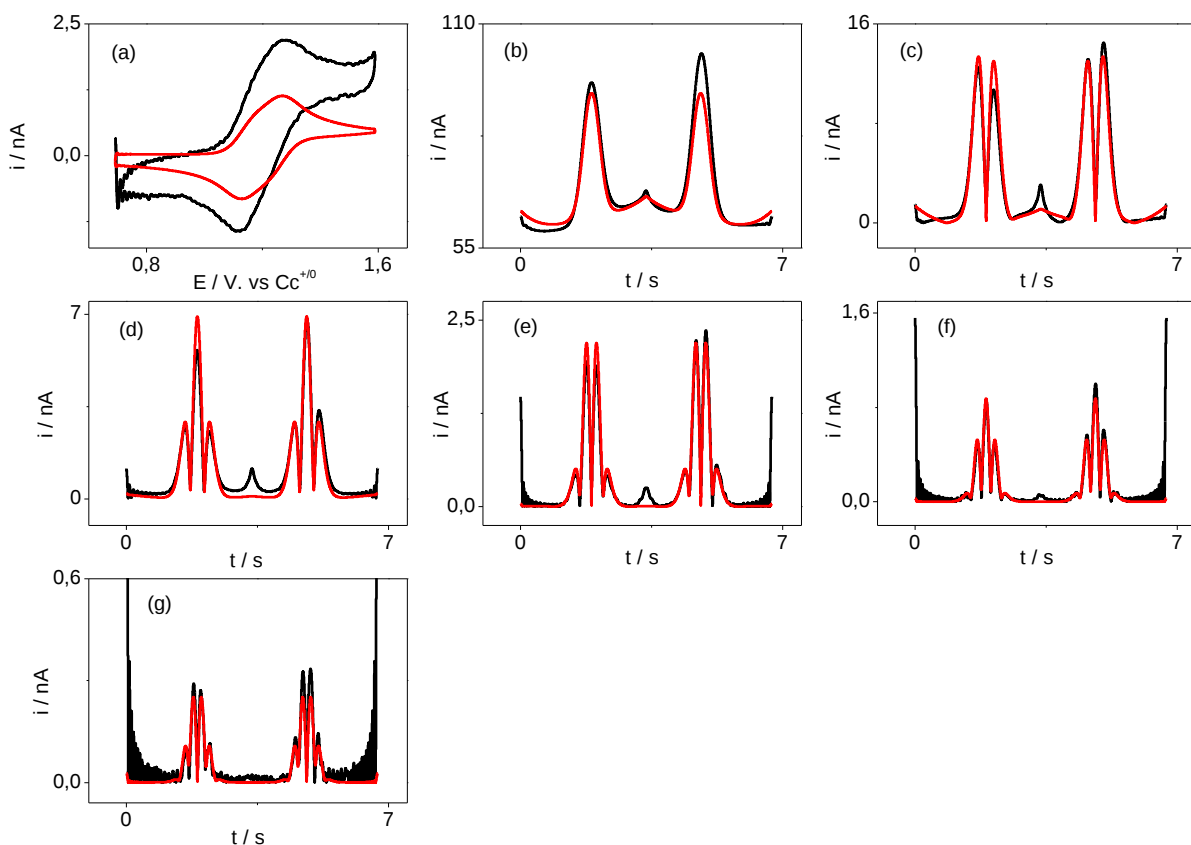


2.12 Estudos de voltametria ac para o processo redox da molécula de TMPD em BMIMmBF₄ em microeletrodo de fibra de carbono.

A oxidação eletroquímica de ambos os processos $\text{TMPD}^{0/+}$; $\text{TMPD}^{+/2+}$ foi também estudada no líquido iônico 1-butil-3-metilimidazóliumtetrafluoroborato (BMImBF₄) ($\eta = 154$ cP). Os dados da voltametria ac foram obtidos utilizando-se microeletrodo de fibra de carbono ($d = 33\mu\text{m}$) trabalhando na frequência de 1228 Hz e então seis harmônicos foram obtidos. As curvas experimentais obtidas foram comparadas com as curvas simuladas utilizando-se os tratamentos teóricos descritos anteriormente. Para esse líquido iônico o coeficiente de difusão encontrado foi de $5.9 \times 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$ e os outros parâmetros estão descritos como seguem, ($k^{0/+} = 0.25 \text{ cm s}^{-1}$), resistência não compensada e os parâmetros cinéticos foram ajustados como $A = 8.55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, C_{dl} ($a_0 = 11.9 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_1 = 0.75 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_2 = 0.136 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_3 = -0.0415 \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_4 = 3.1 \mu\text{F cm}^{-2}$), $R_u = 145000 \text{ ohms}$, $\alpha = 0.50$, $T = 298 \text{ K}$.

Esses parâmetros forneceram boa concordância entre os dados teóricos e experimentais, no que diz respeito aos harmônicos, porém, a diferença observada nas curvas teóricas e experimentais da voltametria cíclica (a), tanto na Figura 37 como nas anteriores pode ser atribuída a erros sistemáticos experimentais, por exemplo, processos de polimento do eletrodo, ou mesmo alguma impureza presente na solução.

Figura 38: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas ac FT de alta amplitude obtidos para o processo redox de 4.97 mM TMPD^{0/+} em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BMImBF₄, $f = 1228$ Hz, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico



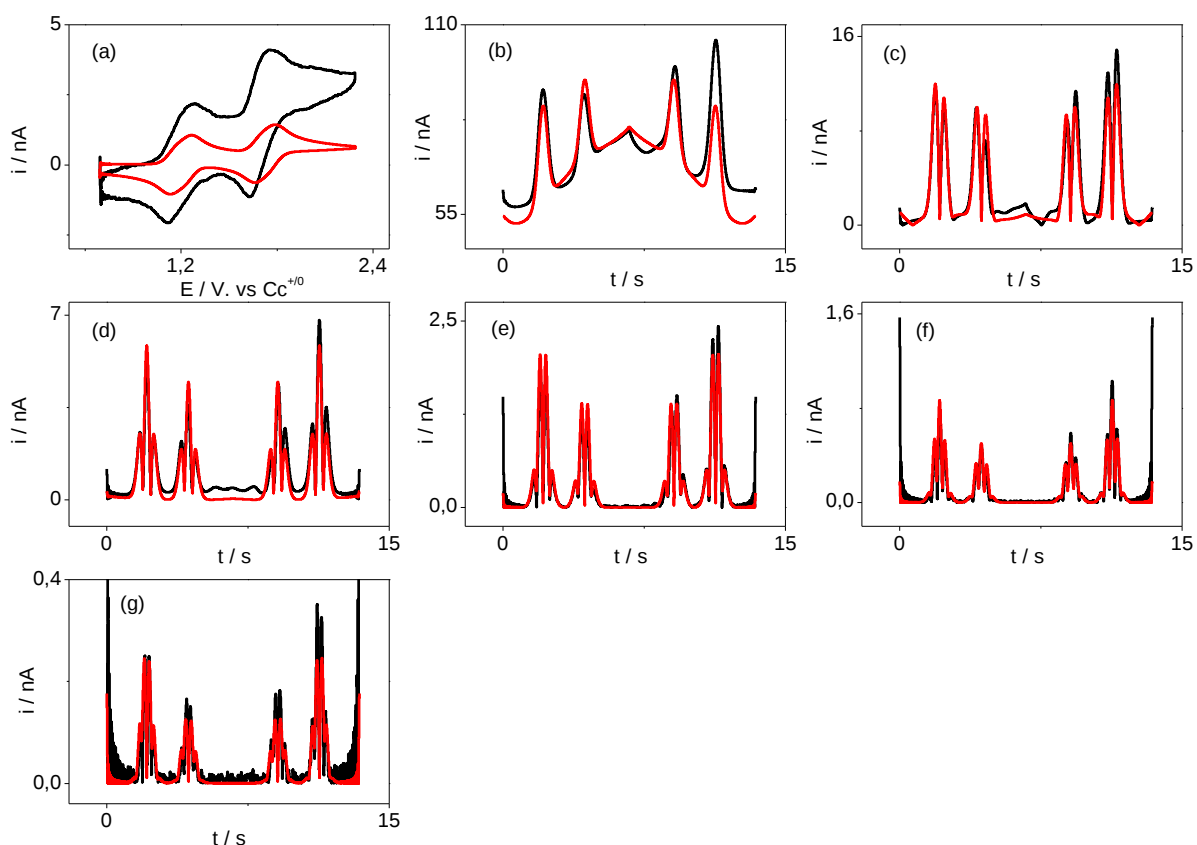
Para o segundo processo de transferência de elétron o valor da constante de velocidade encontrado foi de ($k^{0/+} = 0.25$ e $k^{+/2+} = 0.06$ cm s⁻¹), valores estes próximos aos encontrados para ambos os processos de transferência de elétrons do líquido iônico BMPIPTFSI, a resistência não compensada e os parâmetros cinéticos foram ajustados como sendo $A = 8.55 \times 10^{-6}$ cm², C_{dl} ($a_0 = 11.4$ μ F cm⁻², $a_1 = 2.76$ μ F cm⁻², $a_2 = 0.87$ μ F cm⁻², $a_3 = -2.24$ μ F cm⁻², $a_4 = 1.02$ μ F cm⁻²), $R_u = 200000$ ohms, $\alpha = 0.50$, $T = 298$ K. O coeficiente de difusão encontrado foi de 5.9×10^{-8} cm s⁻¹ como no primeiro processo.

Provavelmente a cinética de transferência de elétron mais lenta observada neste líquido iônico pode ser atribuída ao seu alto valor da viscosidade quando comparado com outros

líquidos iônicos, assim a dinâmica do meio é muito importante, pois as constantes de velocidade de transferência de elétrons são lentas devido ao relaxamento do ambiente.

No entanto o valor da constante de velocidade encontrado para outros líquidos iônicos de diferentes viscosidades utilizados neste trabalho são próximos ao valor encontrado para este líquido iônico cuja viscosidade é alta comparada aos anteriores, isto sugere que alguns outros fatores além das interações eletrostáticas e viscosidades podem operar para ativar ou desativar os processos de transferência de elétrons nos líquidos iônicos como discutido anteriormente no item 2.4 deste trabalho^{36,37}.

Figura 39: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude ac obtidos para o processo redox de 4.97 mM $\text{TMPD}^{+/2+}$ em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BMImBF_4 , $f = 1228$ Hz, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico



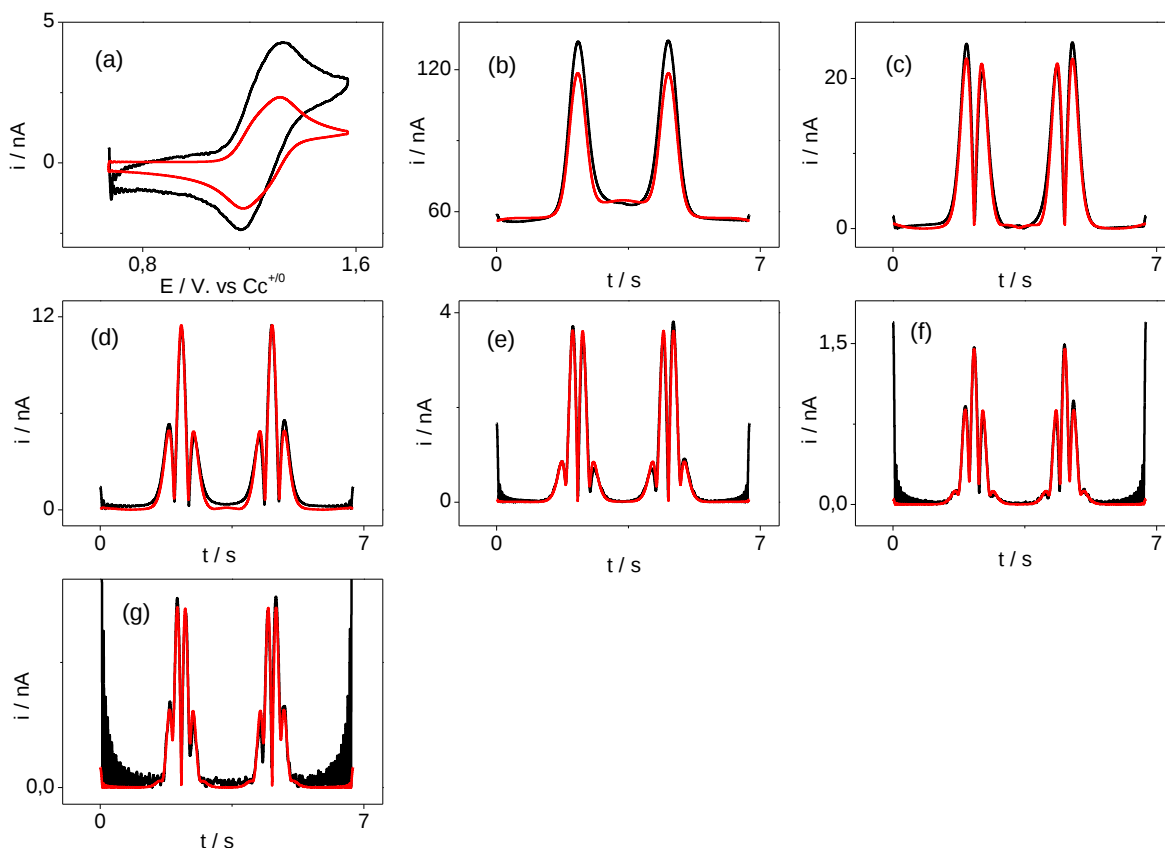
2.13 Estudos de voltametria ac para o processo redox da molécula de TMPD em BDMIMTF₂N em microeletrodo de fibra de carbono.

Para este líquido iônico ($\eta = 98$ cP) os melhores resultados em relação à correlação entre as curvas experimentais e simuladas foram obtidas na frequência de 928 Hz e amplitude de 80 mV e foram obtidos sete harmônicos para ambos os processos redox, TMPD^{0/+} e TMPD⁺²⁺ de 5.08 mM de TMPD em microeletrodo de fibra de carbono. O coeficiente de difusão encontrado foi de $2.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para ambos os processos. Para o primeiro processo, a cinética de transferência de elétrons sob essas condições foi de ($k^{0/+} = 0.1 \text{ cm s}^{-1}$) comparando as curvas experimentais e simuladas apresentadas nas Figuras 40 e 41.

A resistência não compensada e os parâmetros de simulação foram ajustados como sendo iguais a: $A = 8.55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, C_{dl} ($a_0 = 14.8 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_1 = 1.64 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_2 = 2.58 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_3 = -1.30 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_4 = -4.99 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$), $R_u = 60526 \text{ ohms}$, $\alpha = 0.50$, $T = 298 \text{ K}$.

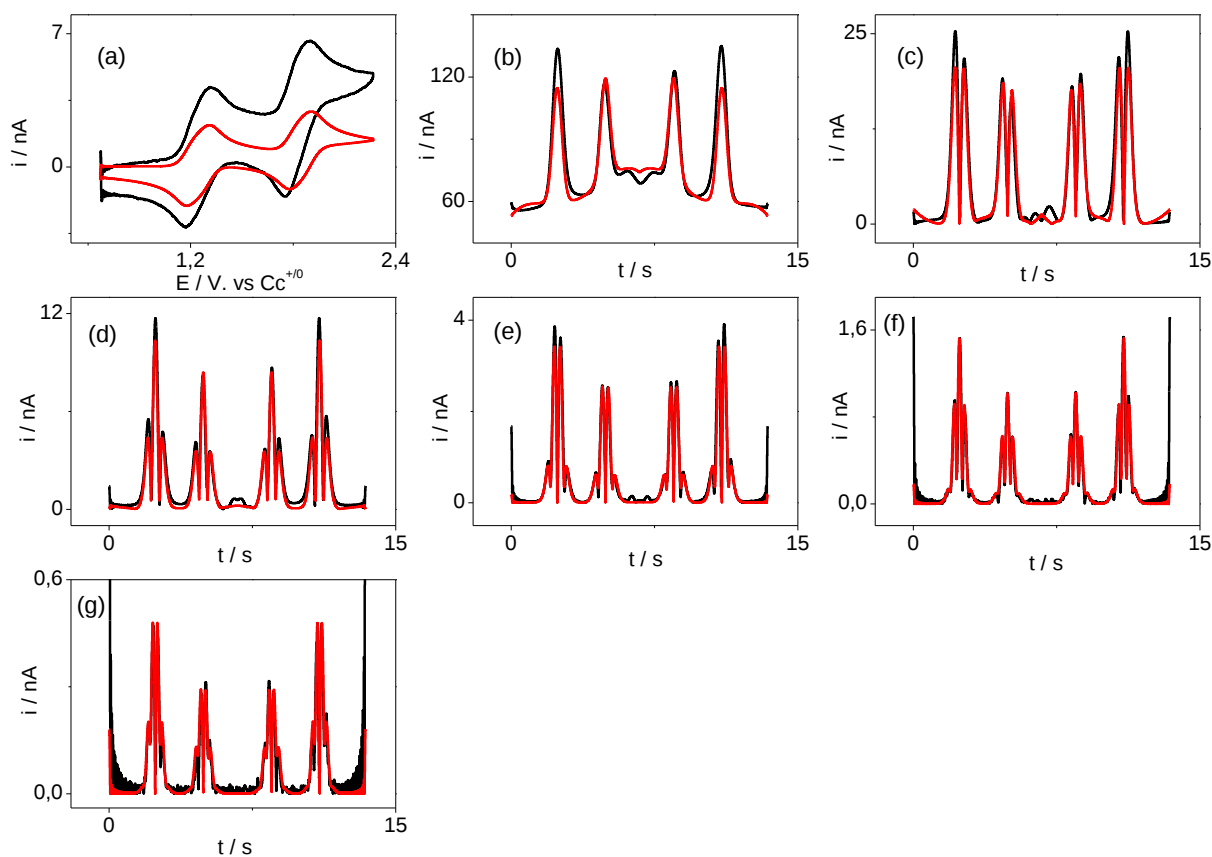
A cinética de transferência de elétrons para este líquido iônico é próximo ao limite reversível como mensurada anteriormente no solvente molecular acetona e acetonitrila contendo 0.2 M de Bu₄NPF₆. A cinética de transferência de elétron lenta neste líquido iônico pode ser atribuída à alta viscosidade em relação ao solvente acetonitrila, então a dinâmica do meio é muito importante e a constante de velocidade de transferência de elétron é lenta devido à baixa relaxação do meio.

Figura 40: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude FT ac obtidos para o processo redox de 5.08 mM $\text{TMPD}^{0/+}$ em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BDMIMTF2N, $f = 928$ Hz, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico



Para o segundo processo, Figura 41, o valor da constante de velocidade de transferência de elétron é ($k^{0/+} = 0.064$ e $k^{+/2+} = 0.042 \text{ cm s}^{-1}$), cujo valor é muito próximo ao valor encontrado no líquido iônico BMPIPTFSI, a área do microeletrodo, capacitância, resistência não compensada e os parâmetros cinéticos foram ajustados sendo $A = 8.55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, C_{dl} ($a_0 = 14.8 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_1 = -0.18 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_2 = 1.13 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_3 = 3.30 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, $a_4 = -2.37 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$), $R_u = 36000 \text{ ohms}$, $\alpha = 0.50$, $T = 298 \text{ K}$.

Figura 41: Comparação das curvas experimental (—) e simulada (—) dos voltamogramas de alta amplitude FT ac obtidos para o processo redox de 5.08 mM $\text{TMPD}^{+}/^{2+}$ em microeletrodo de fibra de carbono no líquido iônico BDMIMTF2N, $f = 928$ Hz, 80 mV amplitude (a) componente dc (b-g) 1° ao 6° harmônico



2.14 Discussão

Quando dois processos de transferência de elétrons, por exemplo, $A^{0/+}$ e $A^{+/2+}$, estão disponíveis e o primeiro processo sendo mais rápido que o segundo, então o primeiro processo pode ser considerado como sendo um processo reversível e pode ser ainda utilizado como um padrão de “referência interna” para determinar a cinética de um processo “quase reversível” ($A^{+/2+}$) fornecendo dados muito mais precisos^{21,30-32}. Como visto nas Figuras 26 a 33 para os solventes orgânicos e nas Figuras 34 a 41 para os líquidos iônicos utilizados neste trabalho, a magnitude da corrente para o segundo processo de transferência de elétrons, $A^{+/2+}$, e a constante de velocidade são menores em relação ao primeiro processo, $A^{0/+}$, isto nos permite concluir que o segundo processo é “quase reversível” em relação ao primeiro processo. Além disso, pode-se afirmar que sendo utilizado o mesmo composto para ambos os processos, os erros sistemáticos são os mesmos para os processos de interesse assim como para o processo de referência interna.

Então, para o primeiro processo um valor de $k^o \geq 2.2 \text{ cm s}^{-1}$ para o solvente acetona e um valor de $k^o \geq 1.0 \text{ cm s}^{-1}$ para acetonitrila são os valores mais corretos para serem apresentados nesse caso. A conclusão de que o primeiro processo redox para a molécula TMPD, ou seja, $\text{TMPD}^{0/+}$, é reversível com $k^o \geq 1.0 \text{ cm s}^{-1}$ está em concordância com o valor de $k^o \geq 2.2 \text{ cm s}^{-1}$ para o solvente acetona em macro eletrodo de carbono vítreo deduzido através do método de Nicolson⁵⁵. O segundo processo, $\text{TMPD}^{+/2+}$ em macro eletrodo de carbono vítreo é quase reversível com $k^o = 0.5 \pm 0.1 \text{ cm s}^{-1}$, para o macro eletrodo de Pt os valores são muito similares quando comparados com os valores do eletrodo de carbono vítreo.

Parte desta diferença pode estar relacionada à diferença de carga (0 para +1 versus +1 para +2) em termos da teoria de Marcus²³.

O efeito da dupla camada de Frumkin⁵⁶, sendo diferente para ambos os processos, também apresenta diferenças na cinética de transferência de elétrons para os processos $\text{TMPD}^{0/+}$ e $\text{TMPD}^{+/2+}$. A literatura diz que a velocidade de transferência de elétrons deveria ser diretamente proporcional a densidade dos estados eletrônicos do eletrodo, entretanto nesse caso, as diferenças na densidade dos estados dos eletrodos de platina e carbono vítreo não apresentaram diferenças significativas na cinética de transferência de elétrons para o processo redox do $\text{TMPD}^{+/2+}$, no entanto, a contribuição de Frumkin⁵⁶ não foi levada em consideração nesse estudo.

No caso das reações de transferência de elétrons estudadas em líquidos iônicos, foram observados comportamentos similares quando comparados aos solventes orgânicos, acetona e acetonitrila, em duas reações de transferência de elétrons, o primeiro processo é mais rápido também nos líquidos iônicos utilizados neste estudo.

No primeiro líquido iônico utilizado, BMPIPTFSI, o primeiro processo, $\text{TMPD}^{0/+}$, pode ser considerado reversível com $k^o \geq 0.3 \text{ cm s}^{-1}$ e para o segundo processo, $\text{TMPD}^{+/2+}$, $k^o \geq 0.095 \text{ cm s}^{-1}$, sendo então considerado quase reversível.

Nos outros líquidos iônicos um valor de k menor que 0.3 cm s^{-1} e uma razão de quase quatro vezes maior comparado com o segundo processo foram observados.

2.15 Conclusões

A técnica de voltametria ac de alta amplitude revelou características muito interessantes associadas aos componentes harmônicos de mais alta ordem, sendo elas: alta sensibilidade cinética e aumento da razão corrente faradaica / não faradaica, obtidos com as análises feitas neste estudo. Consequentemente a estratégia de análise de dados forneceu parâmetros cinéticos e termodinâmicos de um processo de transferência de elétrons com muito mais exatidão e extraídos de um único experimento.

Foi estudado a cinética de transferência de elétrons na molécula exemplo N,N,N'-N'-Tetrametil-p-fenilenodiamina para a extração dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos a seguir: R_u , E^0 , K , C_{dl} , D e α , além de todos os outros parâmetros comuns às reações já citados anteriormente no texto.

Para cada experimento realizado foram obtidos 6 a 9 harmônicos que forneceram várias informações cinéticas e termodinâmicas a respeito das duas reações de transferência de elétrons, utilizando-se como exemplo para esse caso, a molécula N,N,N'-N'-Tetrametil-p-fenilenodiamina.

Para todas as análises realizadas foi constatada a presença de um fenômeno chamado de referência interna, que pode ser considerado quando a molécula possui dois processos de transferência de elétrons e o primeiro processo é mais rápido que o segundo, deste modo, é possível comparar o primeiro processo de transferência de elétrons com o segundo em termos da constante de velocidade da reação.

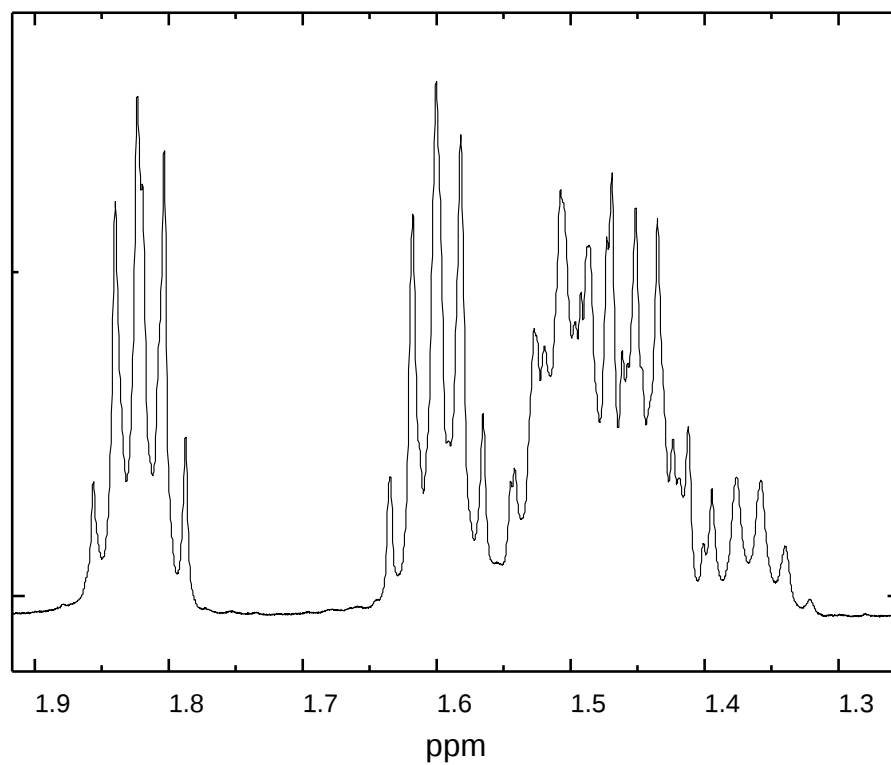
Foram obtidos valores da constante de velocidade da reação do primeiro processo de transferência de elétrons com diferenças de duas a quatro vezes mais rápida em relação ao segundo processo de transferência de elétrons na mesma molécula, tanto para as reações feitas nos solventes moleculares acetona e acetonitrila quanto para os quatro líquidos iônicos empregados neste estudo.

As voltametrias cíclicas dc obtidas com essa técnica nos líquidos iônicos não ficaram satisfatórias em comparação com as análises obtidas por simulação, sendo necessário realizar mais experimentos para haver melhor conclusão a respeito dos voltamogramas dc, já em relação aos harmônicos obtidos, tanto nos solventes moleculares acetona e acetonitrila quanto nos líquidos iônicos, foram muito satisfatórias, fornecendo as informações desejadas a respeito dos parâmetros já citados.

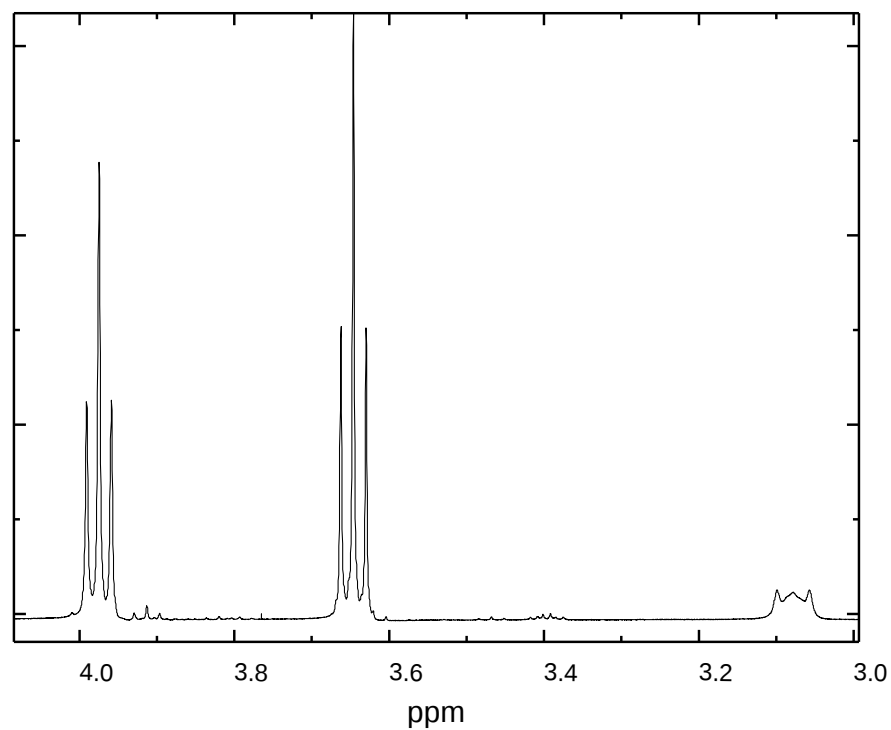
ANEXOS

EXPANSÕES DAS FIGURAS 9, 12 e 16

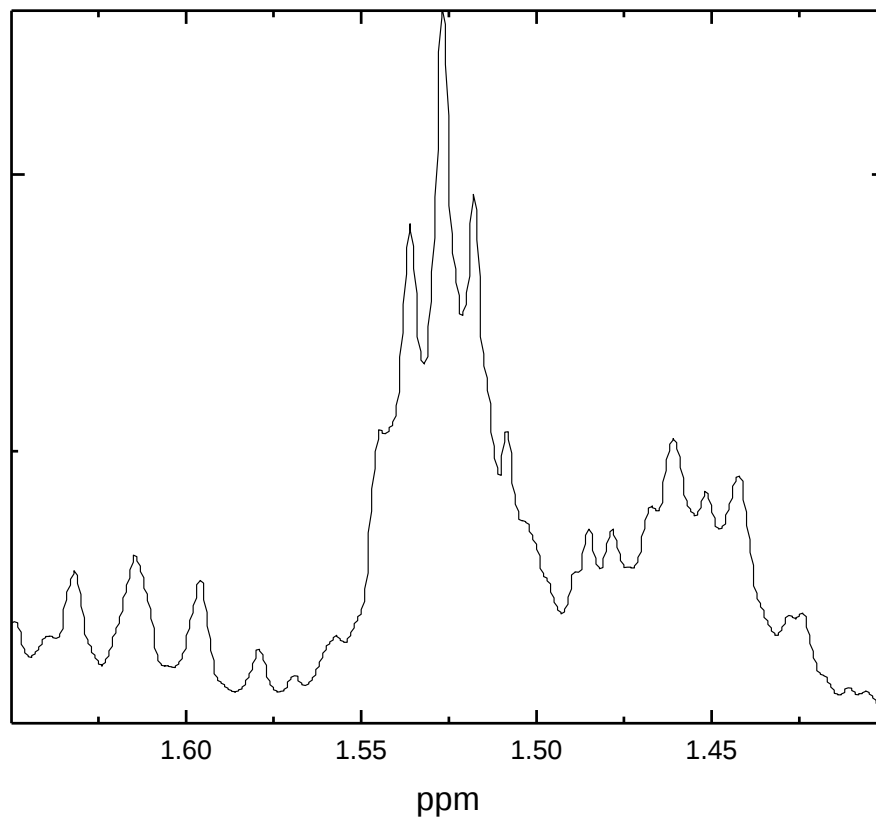
Expansão 1: Expansão do espectro de RMN ^1H do 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila apresentado originalmente na Figura 9.



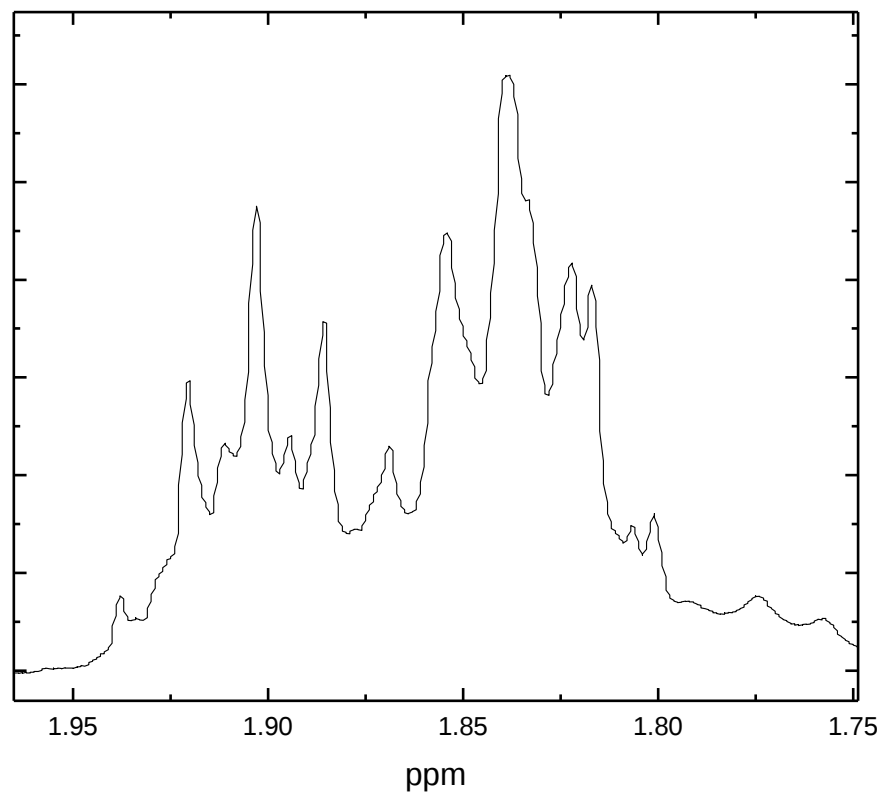
Expansão 2: Expansão do espectro de RMN ^1H do 4-[(6-hidroxihexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila apresentado originalmente na Figura 9.



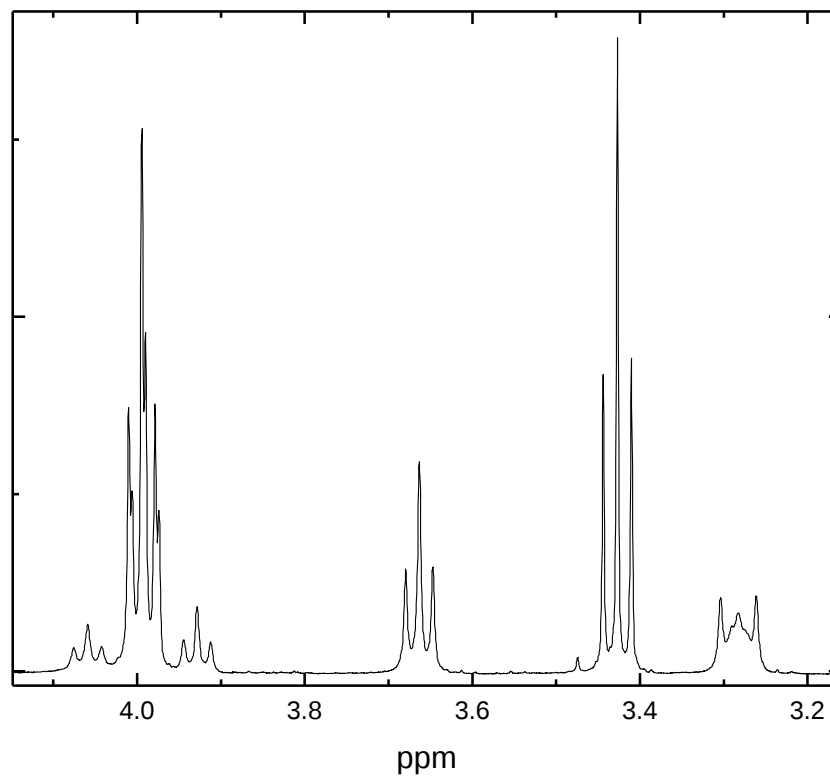
Expansão 3: Expansão do espectro de RMN ^1H do 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila apresentado originalmente na Figura 12.



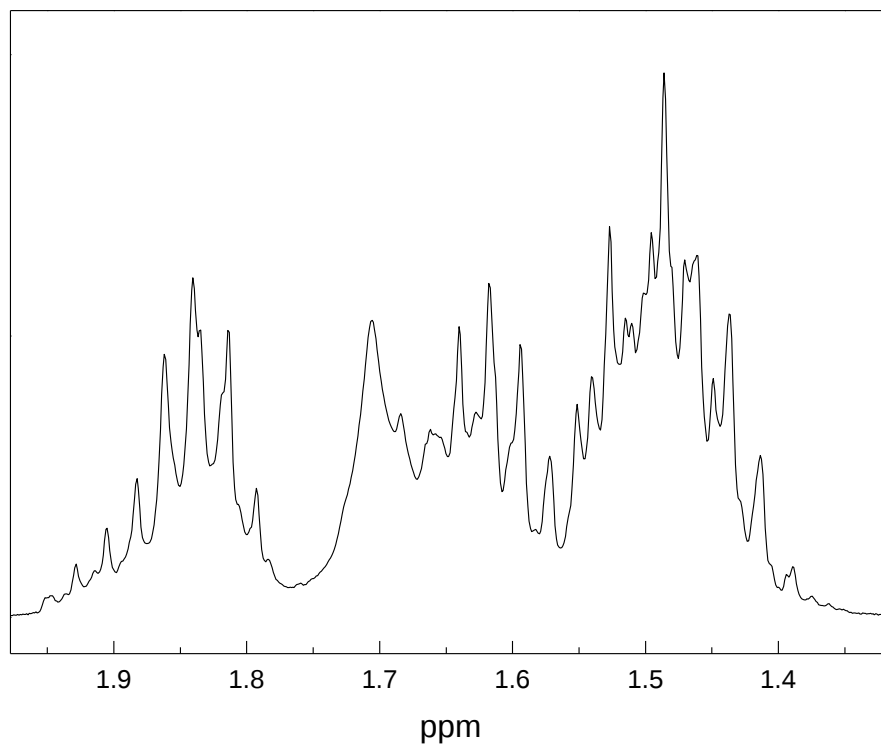
Expansão 4: Expansão do espectro de RMN ^1H do 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila apresentado originalmente na Figura 12.



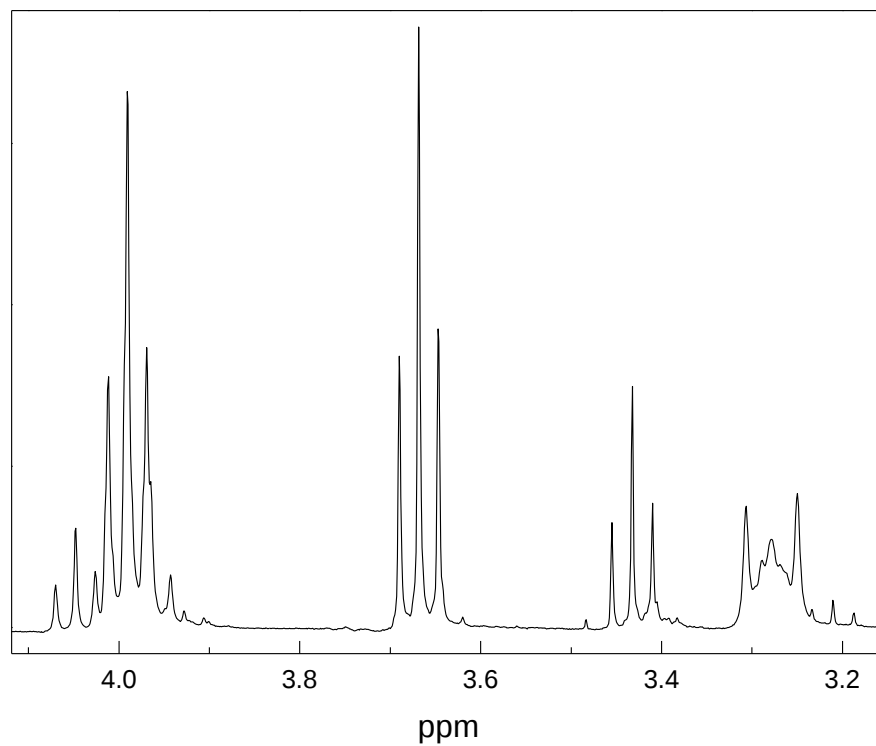
Expansão 5: Expansão do espectro de RMN ^1H do 4-[(6-bromohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila apresentado originalmente na Figura 12.



Expansão 6: Expansão do espectro de RMN ^1H do 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila apresentado originalmente na Figura 16.



Expansão 7: Expansão do espectro de RMN ^1H do 4-[(6-sulfohexil)oxi]-2,5-dimetilbenzonitrila apresentado originalmente na Figura 16.



3 Referências

- ¹ Shirakawa H, Louis F J, MacDiarmid A G, Chiang C K and Heeger A J, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$, *J Chem Soc Chem Commun.*, p. 578 – 580, 1977.
- ² Akcelrud, L. Electroluminescent polymers. *Prog. Polym. Sci.* v. 28, p. 875–962, 2003.
- ³ Sakay, Y.; Sadaoka, Y.; Matsuguchi, M. Humidity sensors based on polymer thin films *Sensors and Actuators B* 35-36., p. 85-90, 1996.
- ⁴ Wang, R. X.; Lizier, J. T.; Berna, Z. A.; Bravo, G. F.; Trowell, C. S. Human breath-print identification by E-nose, using information-theoretic feature selection prior to classification *Sensors and Actuators B* 217., p. 165-174, 2015.
- ⁵ Martins, J. I.; Diblikova, L.; Bazzouai, M.; Nunes, C. M. Polypyrrole Coating Doped with Dihydrogenophosphate Ion to Protect Aluminium Against Corrosion in Sodium Chloride Medium, *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 23, nº. 3, p. 377-384, 2012.
- ⁶ Solomons, T. W. G.; *Química Orgânica*, LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 10º edição, 2012.
- ⁷ Norrman, K.; Larsen, N. B.; and Krebs, F. C. Lifetimes of organic photovoltaics: combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 90, nº. 17, p. 2793–2814, 2006.
- ⁸ Grossiord, N.; Kroon, J. M.; Andriessen, R.; and Blom, P. W. M.; Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices, *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, v. 13, nº. 3, p. 432–456, 2012.
- ⁹ Yoon, S.; Choi, H.-J.; Yang, J.-K.; and Park, H.-H.; Comparative study between poly(p-phenylenevinylene) (PPV) and PPV/ SiO₂ nano-composite for interface with aluminum electrode, *Applied Surface Science*, v. 237, nº. 1-4, p. 450–455, 2004
- ¹⁰ Lee, J. F.; Hsu, S. L. C.; Lee, P. I.; Chuang, H. Y.; Chen, J. S.; Chou, Y. A new narrow band gap polyfluorene copolymer containing 2,6-bis-(3-hexyl-thiophen-2-yl)-anthraquinone unit for solar cell applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 96, nº. 1, p. 218–225, 2012.
- ¹¹ Brédas, J. L.; and Heeger, A. J.; Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly(paraphenylene vinylene) and poly(paraphenylene), *Chemical Physics Letters*, v. 217, p. 507–512, 1994.
- ¹² Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M. Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*, v. 23, nº.4, 2000.
- ¹³ Jin, Y.; Ju, J.; Kim, J.; Lee, S.; Kim, J. Y.; Park, S. H.; Son, S.; Jin, S.; Lee, K.; Suh, H. Design, Synthesis, and Electroluminescent Property of CN-Poly(dihexylfluorenevinylene) for LEDs. *Macromolecules*, v. 36, p. 6970-6975, 2003.
- ¹⁴ PAVIA, D, L. Introdução a Espectroscopia. 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

-
- ¹⁵ SILVERSTEIN, R. M., G.C. Bassler e T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5a Edição, John Wiley & Sons, Singapura, 1991.
- ¹⁶ Chang H.; Lee, H.; Yeh, M.; Synthesis and characterization of the soluble luminescent poly[2-decyloxy-5-(4'-ethoxyphenyl)-1,4- phenylenevinylene] *Polymer Bulletin*, 2006, p. 921-932.
- ¹⁷ SOARES, B. G., SOUZA, N. A., PIRES, D. X., *Química Orgânica - Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos*, 1ª Edição, Editora Guanabara S.A., Rio de Janeiro, 1988, p. 134 - 147
- ¹⁸ Freitas, A. R.; Vidotti, G. J.; Rubira, A. F.; and Muniz, E. C. Polychloroprene degradation by a Photo-Fenton process, *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, n°. 3, p. 425–432, 2005.
- ¹⁹ Curti, P. S.; Vidotti, G. J.; Rubira, A. F.; and Muniz, E. C. Some kinetic parameters of the degradation of natural rubber induced by chloranil and iron (III) chloride, in solution, *Polymer Degradation and Stability*, v. 79, n°. 2, p. 325–331, 2003.
- ²⁰ Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2 nd edition, John Wiley & Sons, New York, 2001, 850p.
- ²¹ Bond, A. M.; *Modern polarographic methods in analytical chemistry*: New York, 1980.
- ²² Zoski, C. G. *Handbook of electrochemistry*, 2007.
- ²³ Marcus, R.A.; *Electron Transfer at Electrodes and in Solution: Comparison of Theory and Experiment. Electrochimica Acta*, v. 13, p. 995-1004, 1968.
- ²⁴ Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, United States: Oxford University Press, 1993, 444p.
- ²⁵ Pacheco, W. F.;* Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q.; Voltametrias: Uma Breve Revisão sobre os Conceitos. *Revista Virtual de Química*, v. 5, p. 516-537, 2013.
- ²⁶ Smith, D.E.; Recent Developments in Alternating Current Polarography, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, v. 2, p. 247-343, 1971.
- ²⁷ Britz, D. J.; *Electroanal. Chem. iR Elimination In Electrochemical Cells*. v. 88, p. 309-352, 1978.
- ²⁸ Bond, A. M.; J. A Theoretical Comparison of the Resolution of Fundamental, Second and Third Harmonic A.C. Polarography. *Electroanal. Chem.*, v. 36, p. 235-242, 1972.
- ²⁹ Zhang, J.; Bond, A.; Guo, S. Fourier Transformed Large Amplitude Alternating Current Voltammetry: Principles and Applications. *Review of Polarography*. v. 61, n° 1, p. 21-32, 2015.
- ³⁰ Nicholson, R.S.; Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics *Anal. Chem.*, v. 37, n° 11, p. 1351-1355.

-
- ³¹ Zhang, J.; Guo, S. X.; Bond, A. M.; Marken, F. Large-Amplitude Fourier Transformed High-Harmonic Alternating Current Cyclic Voltammetry: Kinetic Discrimination of Interfering Faradaic Processes at Glassy Carbon and at Boron-Doped Diamond Electrodes *Anal. Chem.*, v. 76, n° 13, p. 3619-3629, 2004.
- ³² Zhang, J.; Guo, S. X.; Bond, A. M.; Discrimination and Evaluation of the Effects of Uncompensated Resistance and Slow Electrode Kinetics from the Higher Harmonic Components of a Fourier Transformed Large-Amplitude Alternating Current Voltammogram. *Anal. Chem.*, v. 79, p. 2276-2288, 2007.
- ³³ Cullison, J. K.; Kuhr, W. G. Cyclic Voltammetry with Harmonic Lock-In Detection: Applications to Flow Streams. *Electroanalysis*, v. 8, n° 4, p. 314-319, 1996.
- ³⁴ Feskov, S.; Gladkikh, V.; Burshtein, A.I.; Kinetics of non-thermal electron transfer controlled by the dynamical solvent effect. *Chemical Physics Letters*, v. 458, p. 71-75, 2008.
- ³⁵ Lee, S. H.; Lee, S. B. The Hildebrand solubility parameters, cohesive energy densities and internal energies of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids *Chem. Commun.* p. 3469-3471, 2005.
- ³⁶ Hapiot, P. Lagrost, C. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids *Chem. Rev.*, v. 108, p. 2238-2264, 2008.
- ³⁷ Zistler, M.; Wachter, P.; Wasserscheid, P.; Gerhard, D.; Hinsch, A.; Sastrawan, R.; Gores, H. J. Comparison of electrochemical methods for triiodide diffusion coefficient measurements and observation of non-Stokesian diffusion behaviour in binary mixtures of two ionic liquids *Electrochim. Acta*, v. 52, p. 161-169, 2006.
- ³⁸ Fitchett, B. D.; Knepp, T. N.; Conboy, J. C. 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide Water-Immiscible Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.*, v. 151, n° 7, p. E219-E225, 2004.
- ³⁹ Jiqin, Z.; Jian, C.; Chengyue, L.; Weiyang, F. Viscosities and Interfacial Properties of 1-Methyl-3-butylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Isobutenyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, n° 3, p. 812-816, 2007.
- ⁴⁰ Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 16593-16600, 2004.
- ⁴¹ Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl) imides on Physical Properties of the Ionic Liquids. *Chem Phys Chem*, v. 3, p. 161-166, 2002.
- ⁴² Every, H. A.; Bishop, A. G.; MacFarlane, D. R.; Orädd, G.; Forsyth, M. Transport properties in a family of dialkylimidazolium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 6, p. 1758-1765, 2004.
- ⁴³ Anderson, J. L.; Ding, J.; Welton, T.; Armstrong, D. W. Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, p. 14247-14254, 2002.

-
- ⁴⁴ Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B.* v. 110, n° 39, p. 19593-19600, 2006.
- ⁴⁵ Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta.* v. 51, n° 26, p. 5567-5580, 2006.
- ⁴⁶ MacFarlane, D. R.; Sun, J.; Golding, J. J.; Meakin, P.; Forsyth, M. High conductivity molten salts based on the imide ion. *Electrochim. Acta.*, v. 45, n° 8-9, p. 1271-1278, 2000.
- ⁴⁷ Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, n° 13, p. 6103-6110, 2005.
- ⁴⁸ Hultgren, V. M.; Mariotti, A. W. A.; Bond, A. M.; Wedd, A. G. Reference Potential Calibration and Voltammetry at Macrodisk Electrodes of Metallocene Derivatives in the Ionic Liquid [bmim][PF₆]. *Anal. Chem.*, v. 74, n° 13, p. 3151-3156, 2002.
- ⁴⁹ Boxall, D. L.; O'Dea, J. J.; Osteryoung, R. A. Apparent Anomaly during Rotating Disk Voltammetry in Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.*, v. 149, n° 11, p. E468-E471, 2002.
- ⁵⁰ Lagrost, C.; Carrié, D.; Vaultier, M.; Hapiot, P. Reactivities of Some Electrogenerated Organic Cation Radicals in Room-Temperature Ionic Liquids: Toward an Alternative to Volatile Organic Solvents? *J. Phys. Chem. A* v. 107, n° 5, p. 745-751, 2003.
- ⁵¹ Bond, A.M.; Duffy, N.W.; Guo, S.-X.; Zhang, J.; Elton, D. Changing The Look of Voltammetry. *Anal. Chem.*, v. 77, 186A-195A, 2005.
- ⁵² Kennedy, G.; Monash ElectroChemistry Simulator (MecSim) Disponível em <<http://www.garethkennedy.net/MECSim.html>> Acesso em: 17/11/2015.
- ⁵³ Feldberg, S. W. Optimization of Explicit Finite-Difference Simulation of Electrochemical Phenomena Utilizing an Exponentially Expanded Space Grid. *J. Electroanal. Chem.* v. 127, p. 1-10, 1981.
- ⁵⁴ Donald, E. Smith & Henry H. Bauer. Recent Developments in Alternating Current Polarography, *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 2, n. 2, p. 247-343, 1971.
- ⁵⁵ Nicholson, R. Polarographic Theory, Instrumentation, and Methodology. *Analitical Chemistry*, v. 42, n. 5, p. 130R-138R, 1970.
- ⁵⁶ Frumkin, A.; Advances in Electrochemical Science and Engineering. v. 2, 1961, 445 p.