



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**ALDO DE OLIVEIRA SILVA**

**MATERIAIS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM  
POLÍMEROS CONDUTORES: ESTUDO TEÓRICO/EXPERIMENTAL  
DA OBTENÇÃO DO MATERIAL POLIPIRROL COM O  
4,5-BIS(CARBOXIMETILSULFANIL)-1,3-DITIOLA-2-TIONA,  
PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{DMIT}$ ]<sup>2-</sup>**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ITAJUBÁ-MG**

**Julho de 2010**

**ALDO DE OLIVEIRA SILVA**

**MATERIAIS NANOESRUTURADOS BASEADOS EM  
POLÍMEROS CONDUTORES: ESTUDO TEÓRICO/EXPERIMENTAL  
DA OBTENÇÃO DO MATERIAL POLIPIRROL COM O  
4,5-BIS(CARBOXIMETILSULFANIL)-1,3-DITIOLA-2-TIONA,  
PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{DMIT}$ ]<sup>2-</sup>**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Instituto de Ciências Exatas, da Universidade Federal de Itajubá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de concentração: Não Metais

**Orientador:** Prof. Dr. Antônio Gerson Bernardo da Cruz  
**Co-orientadora:** Prof. Dra. Ana Claudia Monteiro Carvalho

**ITAJUBÁ-MG**

**2010**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –  
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB\_6/1700

S586m

Silva, Aldo de Oliveira

Materiais nanoestruturados baseados em polímeros condutores: Estudo teórico/experimental da obtenção do material polipirrol com 0,4,5-bis (Carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona, PPy/  $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{DMIT}]^{2-}$  / Aldo de Oliveira Silva. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2010.

103 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Gerson Bernardo da Cruz.

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Cláudia Monteiro Carvalho.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Polipirrol. 2. DMIT. 3. 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato. 4. Voltametria cíclica. 5. Polímeros condutores. 6. Funcionalização. 7. Nanotecnologia. I. Cruz, Antônio Gerson Bernardo da, orient. II. Carvalho, Ana Cláudia Monteiro, coorient. III. Universidade Federal de Itajubá. IV. Título.

**TERMO DE APROVAÇÃO**

**ALDO DE OLIVEIRA SILVA**

**MATERIAIS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM  
POLÍMEROS CONDUTORES: ESTUDO TEÓRICO/EXPERIMENTAL  
DA OBTENÇÃO DO MATERIAL POLIPIRROL COM O  
4,5-BIS(CARBOXIMETILSULFANIL)-1,3-DITIOLA-2-TIONA,  
PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{DMIT}$ ]<sup>2-</sup>**

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia, área de concentração em polímeros, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia.

---

Prof. Dr. Rero Marques Rubinger  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Antonio Gerson Bernardo da Cruz (DQ/UFRRJ)

---

Ana Cláudia Monteiro Carvalho (DFQ/UNIFEI)

---

Maria Elena Leyva González (DFQ/UNIFEI)

---

Lilian Weitzel Coelho Paes (EEIM/PUVR-UFF)

Itajubá, 20 de julho de 2010



Ministério da Educação  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
Criada pela Lei nº 10.435, de 24 de abril de 2002

**ANEXO II**  
**FOLHA DE JULGAMENTO DA BANCA EXAMINADORA**

Título da Dissertação: **“Materiais Nanoestruturados Baseados em Polímeros Condutores: Estudo Teórico / Experimental da Obtenção do Material Polipirrol com O 4,5-BIS(Carboximetilsulfanil)-1,3-Ditiola-2-Tiona, PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>DMIT]<sup>2-</sup>”**

Autor: **ALDO DE OLIVEIRA SILVA**

**JULGAMENTO**

Examinadores	Conceito	Rubrica
	A = Aprovado R = Reprovado	
1º	A	
2º	A	
3º	A	
4º	A	

**Observações:**

- 1) O Trabalho será considerado Aprovado se todos os Examinadores atribuírem conceito A.
- 2) O Trabalho será considerado Reprovado se forem atribuídos pelos menos 2 conceitos R.
- 3) O Trabalho será considerado Insuficiente (I) se for atribuído pelo menos um conceito R. Neste caso o candidato deverá apresentar novo trabalho. A banca deve definir como avaliar a nova versão da Dissertação.
- 4) Esse documento terá validade de **60 dias a contar da data de defesa.**

Resultado Final:   A   ou seja,   APROVADO  

Observações: \_\_\_\_\_

Itajubá, 20 de julho de 2010.

Profª. Drª. Lilian Weitzel Coelho Paes  
1º Examinadora - UFF-VR

Profª. Drª. Maria Elena Leyva González  
2º Examinadora - UNIFEI

Profª. Drª. Ana Cláudia Monteiro Carvalho  
3º Examinadora (Co-Orientadora) – UNIFEI

Prof. Dr. Antonio Gerson Bernardo da Cruz  
4º Examinador (Orientador) – UFRRJ

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pela vida, saúde, e pela Sua presença durante a realização deste trabalho;

À CAPES pelo auxílio financeiro;

Ao meu Orientador Prof. Dr. Antônio Gerson pela orientação, dedicação e paciência no desenvolvimento e execução do trabalho;

Ao Prof. Dr. James Lewis Wardell da FIOCRUZ - RJ pela síntese e purificação do composto;

À Prof. Dra. Ana Cláudia pela atuação nesse trabalho;

Ao Prof. Dr. Élcio Rogério Barrak pela Análise Térmica;

À Dra. Márcia Benze e ao Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano – (IMA-UFRJ) pelas análises FTIR;

À Coordenação do Curso e aos demais col. deste trabalho;

À Profa. Dra. Maria Elena e Prof. Dr. Álvaro por cederem os equipamentos: potenciostato/galvanostato e espectrofotômetro, que foram de grande utilidade na realização deste trabalho;

Aos meus pais, por tudo que sou e por tudo que fizeram e fazem por mim, e a toda família pelo apoio e incentivo;

Ao Christiano e à Fabiana, pelo apoio durante o mestrado e pela boa amizade;

A todos os meus amigos e colegas de mestrado;

Aos companheiros da Igreja Cristã Maranata de Itajubá, pela companhia e apoio;

Aos Membros da comissão examinadora.

# RESUMO

## MATERIAIS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES: ESTUDO TEÓRICO/EXPERIMENTAL DA OBTENÇÃO DO POLIPIRROL COM O 4,5-BIS(CARBOXIMETILSULFANIL)-1,3-DITIOLA-2-TIONA, PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{DMIT}]^{2-}$

Aldo de Oliveira Silva

Orientadores: Dr. Antônio Gérson B. da Cruz e Dra. Ana Cláudia M. Carvalho

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Materiais para Engenharia, Instituto de Ciências Exatas, da Universidade Federal de Itajubá – Unifei, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência em Materiais para Engenharia.

Eletrodos quimicamente modificados (EQM) resultam da imobilização intencional de um agente modificador sobre a superfície do eletrodo tais como camadas de polímeros condutores (PC). O principal objetivo em utilizar eletrodos quimicamente modificados é o fato de poder ajustar suas propriedades a uma função particular. Uma tendência atual no desenvolvimento de EQM é a utilização de compostos orgânicos e inorgânicos molecularmente acoplados para se obter propriedades moduladas ou para, mutuamente, compensar desvantagens. Um grande número de contra-íons tais como os derivados do DMIT (1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato), pode ser inserido na matriz do polipirrol, durante a sua síntese por meio da eletropolimerização.

Neste trabalho relatamos a síntese e a caracterização do filme de PPy, PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{DMIT}]^{2-}$  usando o derivado do DMIT funcionalizado 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona,  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{DMIT}$  para a obtenção de um novo material com propriedades promissoras para a química da matéria condensada.

O composto e o filme obtido foram caracterizados através de técnicas espectroscópicas (UV-Vis-NIR), técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica) e elétricas (medidas de condutividade), e por análise térmica (TGA) para avaliar suas propriedades. A caracterização espectroscópica por UV-Vis-NIR e infravermelho (FTIR), confirmaram a inserção do contra-ânion no PPy e sugeriram que este interage com a cadeia catiônica do polímero estabilizando-a através do encurtamento de ligações e pela diminuição do *gap* de energia entre as bandas bipolarônicas. A condutividade medida para o filme esteve da ordem de grandeza de outros polímeros condutores obtidos com a mesma classe de contra-íon ( $10^{-3}$  S/cm). A caracterização por voltametria cíclica (VC) mostrou que o composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  e o polímero sintetizado, são eletroativos e sofrem processos redox. A análise termogravimétrica (TGA) permitiu-nos avaliar a estabilidade térmica do contra-ânion e revelou que a cinética de termodecomposição do composto segue um mecanismo complexo em múltiplas etapas.

A realização de cálculos teóricos preliminares de otimização da estrutura do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  e do polímero  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  mostraram que o composto possui três isômeros geométricos sendo que, dentre os isômeros, a estrutura cristalográfica, corresponde a 60% e as estruturas assimétrica e simétrica correspondem a 20% cada uma. O *gap* de energia variou entre 3,8 - 4,2 eV sendo que as transições mais intensas são predominantemente de orbitais  $\pi$  deslocalizados para os orbitais  $\pi^*\text{C}=\text{S}$ ,  $\pi^*\text{C}=\text{C}$  e  $\pi^*\text{C}-\text{S}$ , indicando uma natureza multiconfiguracional dos diversos estados excitados. Os orbitais de fronteira para o sistema  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  sugerem que o transporte de carga acontece tanto ao longo das cadeias poliméricas como entre cadeias sendo que o transporte paralelo ao plano do filme de  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  parece ser o predominante.

Palavras-chave: Polipirrol; DMIT; 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato; voltametria cíclica; polímeros condutores, funcionalização, nanotecnologia.



# ABSTRACT

## CONDUCTING POLYMERS-BASED NANOESTRUCTURED MATERIALS: SYNTHESIS OF THE POLYPYRROLE WITH THE 4,5-BIS(CARBOXYMETHYLSULFANYL)-1,3-DITHIOLE-2-THIONE, PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{DMIT}]^{2-}$ A THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY

Aldo de Oliveira Silva

Supervisors: Dr. Antônio Gérson B. da Cruz and Dra. Ana Claudia M. Carvalho

Abstract submitted to Programa de Pós-graduação em Materiais para Engenharia, Instituto de Ciências Exatas, da Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials for Engineering.

Chemically modified electrode (CME) is the result of intentional immobilization of a modified agent, such as conducting polymer (CP) layer on the electrode surface. The main objective of chemically modifying electrodes is to tailor its properties for a particular function. A current trend in the development of CME is the use of organic and inorganic species molecularly intercalated with the polymer chains to obtain properties or modulated to mutually outcoming disadvantages. The electrochemical modification with layers of conductive polymers have the advantage that a large number of counter-ions such as those derived from DMIT (1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato) may be inserted in the polypyrrole chains during synthesis.

In this work we report the synthesis and characterization of the PPy film, PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$ , using the DMIT functionalized derivative 4,5-bis (carboxymethylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione,  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  in order to obtain a new material with promising properties for the chemistry of condensed matter.

The obtained compound and film were characterized by spectroscopic techniques (UV-Vis-NIR), electrochemical techniques (cyclic voltammetry) and electrical (conductivity measurements), and thermal analysis (TGA) in order to evaluate its properties. The insertion

of the counter-anion in PPy chains was confirmed by the UV-Vis-NIR and infrared (FTIR) spectroscopy, it also suggest that the counter-ion interacts with the cationic polymeric chain by stabilizing through shortening some bonds and decreasing the energy gap between the bipolaronic bands. The conductivity for the film was the order of magnitude of other conducting polymers obtained with the same kind of counter-ion ( $10^{-3}$  S/cm). The electrochemical characterization by cyclic voltammetry (CV) showed that the synthesized compound  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  and the polymer are electroactive and undergo redox processes. Thermogravimetric analysis (TGA) allowed us to evaluate the thermal stability of counter-anion and the revealed that the thermal decomposition kinetics follows a complex multi-step mechanism.

The performed structure optimization preliminary theoretical calculation with the compound  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  and the polymer  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  showed that the compound has three different geometric isomers. Among the isomers, the crystal structure comprises 60% and the asymmetric and symmetric structures each one comprise 20%. The energy gap ranged from 3.8 to 4.2 eV where the most intense transitions are predominantly from  $\pi$  delocalized orbitals to  $\pi^*\text{C}=\text{S}$ ,  $\pi^*\text{C}=\text{C}$  and  $\pi^*\text{C}-\text{S}$ , suggesting a multiconfigurational nature of the various excited states. The frontier orbitals for the system  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  suggest that the charge transport occurs both along the polymer chains and between its chains where the transport mechanism parallel to the  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  film plane appears to be predominant.

Keywords: polypyrrole; DMIT; 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato; cyclic voltammetry, nanotechnology, conducting polymers, functionalization.

# SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1. A Importância do Estudo do Sistema PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> e a Motivação do Trabalho .....	1
1.2. Objetivo do Trabalho .....	4
2. Revisão Bibliográfica .....	5
2.1. Propriedades dos Polímeros Condutores (PCs) .....	5
2.2. Polipirrol (PPy) .....	6
2.3. Síntese do Polipirrol.....	7
2.4. Mecanismo de Condução .....	8
2.5. Aplicações dos Polímeros Condutores .....	13
2.5.1. Capacitores Eletroquímicos.....	14
2.5.2. Músculos Artificiais .....	15
2.5.3. Dispositivos eletrocromáticos “Janelas Inteligentes” .....	16
2.5.4. Sensores.....	17
2.5.5. Bateria Solar de Polímero. ....	17
2.5.6. Outras Aplicações .....	18
2.6. O Ligante 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT) .....	19
2.7. Materiais Híbridos Orgânico/Inorgânicos baseados em polímeros condutores e compostos derivados do DMIT.....	24
3. Materiais e Métodos .....	26
3.1. Purificação do Monômero.....	26
3.2. Solventes .....	26
3.3. Eletrodos .....	26
3.4. Métodos .....	26
3.5. Síntese do 4,5-bis-(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT .....	28

3.6. Eletropolimerização do pirrol na presença do 4,5-bis-(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT .....	29
3.7. Modelagem Computacional .....	31
4. Resultados e Discussão.....	32
4.1. Caracterização do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT .....	32
4.1.1. Caracterização eletroquímica do composto (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT.....	32
4.1.2. Caracterização Térmica do 4,5-bis (carboximetil-sulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT .....	34
4.1.3. Caracterização Espectroscópica do 4,5-bis (carboximetil-sulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT .....	42
4.2. Síntese e caracterização do PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> .....	48
4.2.1. Síntese do filme PPy/[(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> .....	48
4.2.2. Caracterização eletroquímica dos filmes poliméricos – PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> .....	55
4.2.3. Cinética de Transporte de Massa nos Filmes PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> .....	60
4.2.4. Caracterização espectroscópica do filme PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> .....	64
4.2.5. Estimativa do Nível de <i>Dopagem</i> .....	69
4.2.6. Estimativa da Espessura do Filme.....	71
4.2.7. Medidas de Condutividade.....	71
5. Modelagem Computacional.....	73
5.1. Estudo das propriedades do composto (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT e do filme de polipirrol - PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> .....	73
5.1.1. Cálculo da geometria de equilíbrio da molécula (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT .....	73
5.1.2. Espectros IR obtidos para os monômeros do (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT .....	76
5.1.3. Cálculo do Espectro UV-vis para o (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT .....	79
Conclusões.....	90
Perspectivas Futuras .....	92
Referências Bibliográficas.....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas de polímeros condutores, metais e isolantes.....	5
Tabela 2 – Propriedades típicas de <i>solitons</i> , <i>polarons</i> e <i>bipolarons</i> [34].....	10
Tabela 3 - Propriedades e aplicações de polímeros condutores [12, 27, ].....	14
Tabela 4 – Análise dos solventes para a síntese do PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> .....	29
Tabela 5 – Etapas de decomposição, faixa de temperatura, temperatura de pico e dados da perda de massa para o composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT. ....	36
Tabela 6 – Valores de fator pré-exponencial aparente, lnA <sub>app</sub> e energia de ativação, E <sub>a</sub> , calculados utilizando o método de Kissinger, para o composto (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT.....	41
Tabela 7 – Dados do espectros FTIR do composto 4,5- bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT). ....	48
Tabela 8 – Picos FTIR observadas para (a) (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT (b) filme PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> , (c) PPy/[Ni(DMIT) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> e (d) PPy/BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> . Legenda: ν – estiramento, δ – deformação. ....	69
Tabela 9 – Tempo de cálculo do (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT para diversas metodologias. Os melhores resultados foram obtidos pelos métodos PM3 e B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p) .....	74
Tabela 10 – Comprimentos de Ligação do (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> DMIT calculados HF e DFT pelo funcional B3LYP.....	75
Tabela 11 – Tabela do espectro IR do composto 4,5- bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT. ....	76
Tabela 12 – Freqüências vibracionais (cm <sup>-1</sup> ) medidas e calculadas para a molécula (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT no vácuo.....	79
Tabela 13 – Dados do espectro na região UV-vis do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> DMIT em meio aquoso. ....	80
Tabela 14 – Principais contribuições das transições (simpleto) do espectro UV-vis para o estado fundamental calculadas pelo método TDDFT para o (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT em água.....	82

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do polipirrol (forma neutra). .....	6
Figura 2 – Mecanismo de polimerização eletroquímica do pirrol na formação do polipirrol [27].....	7
Figura 3 – Polipirrol na forma neutra não condutora e no estado condutor <i>polaron</i> e <i>bipolaron</i> . .....	9
Figura 4 – Níveis eletrônicos calculados para o aumento de <i>dopagem</i> do PPy: a) polímero neutro, b) forma dos orbitais de <i>polarônicos</i> , c) forma dos orbitais <i>bipolarônicos</i> e d) forma das bandas bipolarônicas [30].....	12
Figura 5 – Esquema de um capacitor eletroquímico []. .....	15
Figura 6 – a) Esquema de um músculo artificial com filme de polipirrol (em marron) e filme (em branco) poli (epicloridrina-co-óxido de etileno) contendo um sal inorgânico [], b) Músculo artificial []. .....	16
Figura 7 – Janela Eletrocromica (a) forma reduzida e (b) forma oxidada []. .....	17
Figura 8 – Célula solar de polímero processada em um substrato de ITO 175 $\mu\text{m}$ revestido de PET, combinado com uma bateria Poliflex [51]. .....	18
Figura 9 – Representação esquemática da unidade 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT).19	
Figura 10 – Unidade 1,2-ditioleno.....	19
Figura 11 – Aplicações do DMIT em materiais. ....	20
Figura 12 – Oxidação Reversível do TTF mostrando a formação de um cátion radical ( $\text{TTF}^+$ ) e de um dication ( $\text{TTF}^{2+}$ ). .....	21
Figura 13 – Alguns Ligantes ditiolenos usados na preparação de complexos $[\text{M}(\text{ditioleno})_2]^{2-}$ . .....	22
Figura 14 – Ligante neutro de ditioleno obtido pela funcionalização da unidade DMIT. ....	23
Figura 15 – Grupo funcional, 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ) <sub>2</sub> -DMIT), baseado no ligante DMIT.....	24
Figura 16 – Rota de síntese do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ) <sub>2</sub> -DMIT).....	28
Figura 17 – Célula de compartimento único com entrada para três eletrodos utilizada durante todos os experimentos eletroquímicos.....	30

- Figura 18 – Voltamograma cíclico do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ) em solução aquosa 0,1 mol/L de eletrólito suporte  $\text{NaBF}_4$ - $v = 25 \text{ mV/s}$  (vs  $\text{Ag/AgCl}$ ) em eletrodo de platina..... 32
- Figura 19 – Curva Termogravimétrica e DTG (-) para o 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ). Razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ . ..... 35
- Figura 20 – Curvas Termogravimétricas para o para o 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ) em atmosférica de nitrogênio, nas velocidades de aquecimento de 5, 10, 15 e  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , da temperatura ambiente até  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 37
- Figura 21 – Derivadas das curvas Termogravimétricas para o para o 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ) obtidas em atmosférica de  $\text{N}_2$ , nas velocidades de aquecimento de 5, 10, 15 e  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , da temperatura ambiente até  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 37
- Figura 22 – Gráfico de Kissinger para a decomposição térmica do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ),  $\phi$  e T são a razão de aquecimento e temperatura absoluta, respectivamente. A legenda indica as velocidades de aquecimento da amostra 5, 10, 15 e  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$  representados pelos símbolos da legenda de cima para baixo respectivamente. ■ Primeiro Pico ● Segundo Pico ▲ Terceiro Pico e ▼ Quarto Pico..... 40
- Figura 23 – Energia de Ativação no progresso da reação calculada pelo Método de Kissinger para cada etapa de decomposição do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ )..... 40
- Figura 24 – Espectro na região do ultravioleta-visível do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ) em acetonitrila. .... 43
- Figura 25 – Espectro na região do ultravioleta-visível do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ) em água..... 44
- Figura 26 – Espectro na região do Infravermelho do composto 4,5- bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ). ..... 46
- Figura 27 – Curva cronoamperométrica para o crescimento potencioestático do polipirrol na presença de solução aquosa  $10^{-3} \text{ mol/L}$  composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ) e Py 0,1 mol/L.  $E = 0,8 \text{ Volt}$ ..... 49

Figura 28 – Filme PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> obtidos pela eletropolimerização oxidativa do pirrol na presença do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT - sobre eletrodos de ITO. ....	51
Figura 29 – Espectro de absorção na região do UV-vis para a eletropolimerização do pirrol na presença do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT obtidos a partir de solução aquosa antes (-) e após 900 segundos de eletrossíntese (-). ....	52
Figura 30 – Curva cronopotenciométrica para o crescimento galvanostático do polipirrol na presença de solução aquosa 10 <sup>-3</sup> mol/L composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT e Py 0,1 mol/L, j = 0,2 mA/cm <sup>2</sup> em eletrodo de ITO. ....	53
Figura 31 – Voltamogramas cíclicos consecutivos durante a síntese do filme PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> , Em solução aquosa 0,1 mol/L Py e 10 <sup>-3</sup> mol/L 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT, v= 100 mV/s vs Ag/AgCl – substrato de ITO. ....	54
Figura 32 – Voltamogramas cíclicos consecutivos do filme PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> em solução aquosa 0,1 mol/L de KCl, v = 100 mV/s vs Ag/AgCl, obtido potenciostaticamente a 0,8 V aproximadamente. ....	56
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos consecutivos do filme PPy/((CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT), obtido potenciostaticamente a potencial de 2V, em solução aquosa 0,1 mol/L de KCl, v= 100 mV/s vs Ag/AgCl. ....	58
Figura 34 - Voltamogramas cíclicos consecutivos do filme PPy/((CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT), obtido galvanostaticamente a densidade de corrente de 25 mA/cm <sup>2</sup> , em solução aquosa 0,1 mol/L de KCl, v= 100 mV/s vs Ag/AgCl. ....	58
Figura 35 – Estruturas para o PPy neutro. (a) Estrutura ideal e (b) defeitos estruturais prováveis presentes em cadeias de PPy. ....	59
Figura 36 – Corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura do filme PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> . ....	63
Figura 37 – UV-Vis para os filmes: (-) PPy/BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (tetrafluoroborato) e (-) PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> . ....	64
Figura 38 - Espectro FTIR em modo de transmissão para (a) (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT (b) filme PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> , (c) filme PPy/[Ni(DMIT) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> e (d) e filme PPy/BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> . ....	66



Figura 39 – Composto (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT em seu estado neutro. Estruturas: (a) assimétrica, (b) simétrica (C <sub>2</sub> ) e (c) cristalográfica otimizadas pelo funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p) no vácuo. ....	74
Figura 40 – Espectro IR obtido para do composto (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT a partir da geometria cristalográfica otimizada pelo funcional B3LYP e com o conjunto de bases 6-31G(d,p).....	77
Figura 41 – Espectro IR calculado para do composto (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT a partir da geometria assimétrica otimizada pelo funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p). ....	77
Figura 42 – Espectro IR calculado para do composto (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT a partir da geometria com simetria C <sub>2</sub> , otimizada pelo funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p).....	78
Figura 43 – Espectro na região do ultravioleta-visível do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT no vácuo, simulado utilizando-se a metodologia TDDFT pelo funcional B3LYP e com o conjunto de bases 6-31G(d,p).....	81
Figura 44 – Espectro na região do ultravioleta-visível do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT em meio aquoso, simulado utilizando-se a metodologia TDDFT pelo funcional B3LYP e com o conjunto de bases 6-31G(d,p).....	81
Figura 45 – Diagrama de níveis de energia para a molécula (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT em meio aquoso, obtido pelo funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p). ....	83
Figura 46 – Representação gráfica do HOMO, LUMO e LUMO+1 para a molécula 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT) assimétrica em meio aquoso.....	84
Figura 47 – Representação gráfica do HOMO, HOMO-2, LUMO e LUMO+1 para a molécula 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT) simétrica em meio aquoso.....	85
Figura 48 – Representação gráfica do HOMO, HOMO-2, LUMO e LUMO+1 a molécula (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> -DMIT em sua estrutura cristalográfica, em água.....	86
Figura 49 – Resultados para o cálculo do número ótimo de unidades de pirrol utilizado na simulação do complexo PPy/[(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> -DMIT] <sup>2-</sup> .....	87

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFM	<i>Atomic force microscopy</i>
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
CE	Capacitor eletroquímico
Col.	Colaboradores
D <sub>app</sub>	Coefficiente de difusão aparente
D <sub>CT</sub>	Coefficiente de difusão de transferência de carga
DDDT	5,6-dihidro-1,4-ditiin-2,3-ditiolato
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DMIT	1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato
DMID	1,3-ditiola-2-ona-4,5-ditiolato
DMF	N,N'-dimetilformamida
DMISE	4,5-ditiolato-1,3-ditiolo-2-selone
DOS	Densidade de estados
DPPE	Difenilfosfoetila
DTG	Derivada da curva TG
E ½	Potencial de meia onda
E <sub>a</sub>	Energia de ativação
ECS	Eletrodo (de referência) calomelano saturado
EDTA <sup>-</sup>	Etilenodiaminotetraacetato
EGA	Análise por evolução de gás
E <sub>pa</sub>	Potencial de pico anódico
E <sub>pc</sub>	Potencial de pico catódico
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
EQM	Eletrodos quimicamente modificados

FeCl <sub>3</sub>	cloreto de ferro (III)
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
<i>gap</i>	<i>band gap</i>
HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
I <sub>p</sub>	Corrente de pico
I <sub>p</sub> a	Corrente de pico anódica
I <sub>p</sub> c	Corrente de pico catódica
ITO	Óxido de estanho-índio
LEDs	Diodos emissores de luz
LEPs	Polímeros emissores de luz
lnA <sub>app</sub>	logaritmo neperiano do fator pré-exponencial aparente
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
mA/cm <sup>2</sup>	miliampér por centímetro quadrado
mC/cm <sup>2</sup>	milicoulomb por centímetro quadrado
MeCN	Acetonitrila
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MNT	Maleonitriladitiolato
mol/L	mol por litro
mV/s	milivolts por segundo
mV	milivolt
NMR	Ressonância magnética nuclear
nm	nanometro
PCs	Polímeros Condutores
PET	Poli(etilenotereftalato)
PPy	Polipirrol

PPy/M-dmit	Híbrido polipirrol com ânions complexos derivados do DMIT
$Q_a$	Carga associada à oxidação
$Q_c$	Carga associada à redução
$Q_r$	Resposta eletroquímica da matriz polimérica
$Q_s$	Carga de síntese
$Q_T$	Carta total
R	Constante universal dos gases
$S/cm^2$	siemens por centímetro quadrado
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
TTF	tetratiofulvaleno
UV-Vis	Ultravioleta-visível
VC	Voltametria cíclica
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

## LETRAS GREGAS

$\sigma$	Condutividade
$\alpha$	Grau de conversão ou fração reagida
$\mu m$	micrometro
$\delta$	Nível de <i>dopagem</i>
$\phi$	Taxa de aquecimento
$\omega$	Espessura do filme
$\psi$	Densidade do filme de polipirrol (1,1 g/cm <sup>3</sup> )

# 1. Introdução

## 1.1. A Importância do Estudo do Sistema PPy/ $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$ e a Motivação do Trabalho

A imobilização de microestruturas químicas na superfície de eletrodos [1, 2] é uma área de pesquisa da eletroquímica [3, 4] que tem apresentado notável crescimento nas últimas décadas [5, 6]. Eletrodos quimicamente modificados (EQM) [7] resultam da imobilização intencional de um agente modificador sobre a superfície do eletrodo através de reações químicas, quimissorção, formação de compostos ou camadas de polímeros. Comparado a um eletrodo convencional, um maior controle das características e reatividade na superfície de um eletrodo modificado podem ser alcançados, pois a imobilização transfere as propriedades físico-químicas do modificador para a superfície do eletrodo [8, 9].

O interesse nesta área se deve a diversas aplicações [10, 11] desses polímeros condutores tais como desenvolvimento de sistemas eletrocatalíticos que apresentam grande seletividade e reatividade química; revestimentos em semicondutores como fotossensibilizador e propriedades anticorrosivas; mostradores de eletrocromismo; aparelhos microeletrônicos muito empregados no campo da eletrônica molecular e sensores eletroquímicos [12]. O maior benefício de sua utilização no campo da eletroanálise tem sido a possibilidade de minimizar as quantidades de reagentes de alto custo, aceleração de reações de transferência de cargas, acúmulo preferencial ou permeação seletiva de analitos em membranas superficiais. Estas propriedades podem melhorar a seletividade, reatividade ou estabilidade de métodos analíticos baseados no emprego como sensor amperométrico.

Uma forma conveniente de incorporação de um modificador na superfície de um eletrodo pode ser simplesmente utilizar uma camada de filme polimérico. Muitos polímeros são aplicados para revestir superfícies eletródicas simplesmente pela combinação de propriedades de adsorção, atração eletrostática e baixa solubilidade na solução eletrolítica, ou ainda pela utilização de polímeros pré-funcionalizados ou obtidos através de polimerização eletroquímica [13].

Polímeros condutores têm atraído considerável interesse devido à sua habilidade de incorporar ou expelir espécies iônicas durante a eletropolimerização oxidativa de seus

monômeros [8, 14]. Dentre os polímeros condutores, o PPy pode ser obtido eletroquimicamente com a vantagem de que uma grande quantidade de contra-ânions pode ser incorporado à sua matriz. No método eletroquímico, pirrol e sal de eletrólito são dissolvidos em um solvente adequado e a solução fica sujeita a oxidação anódica. Uma das vantagens do método eletroquímico é que a taxa de crescimento e espessura do filme são facilmente controlados. A taxa de crescimento instantâneo é proporcional à corrente e a espessura do filme à integral do tempo de corrente sobre o período de crescimento, carga de síntese [15].

Os compostos heterocíclicos ricos em elétrons baseados em enxofre são bons candidatos para investigar e estudar fenômenos em que a troca ou transferência de elétrons desempenha um importante papel para aplicações no domínio eletroquímico, óptico e magnético [16, 17].

O interesse em se obter EQM com filmes de PPy e derivados do DMIT [18] se deve principalmente ao fato dos compostos do DMIT possuírem sequências reversíveis de oxirredução devido à sua planaridade e a deslocalização de elétrons  $\pi$  [17]. Estas propriedades do composto propiciam várias aplicações na área de materiais. Além do supracitado, a inserção de compostos derivados do DMIT pode gerar EQM com propriedades de incorporação de agentes biológicos devido à presença do enxofre em sua estrutura. As propriedades condutoras dos derivados do DMIT também se tornam um atrativo a mais quando se pensa em transferir as propriedades físico-químicas para a superfície do eletrodo [18].

A utilização de derivados funcionalizados do DMIT tais como o 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona -  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ , inicia uma nova etapa na obtenção de filmes poliméricos baseados em polímeros condutores e ânions desta classe pois nos dá a possibilidade de utilizar diferentes meios solventes os quais devem influenciar grandemente nas propriedades do material obtido além de possibilitar uma produção comercial sustentável uma vez que o solvente pode ser recuperado e lançado ao meio ambiente sem prejuízos posteriores.

Eletrodos quimicamente modificados (EQMs) podem ser obtidos através da síntese de polímeros utilizando compostos orgânicos como contra-ânions ao invés de complexos metálicos como comprovado no decorrer deste trabalho. O interesse e a motivação para estudar estes materiais se devem ao interesse acadêmico e tecnológico e se justificam com as mais diversas aplicações que possuem, principalmente em dispositivos eletrônicos, facilidade com que podem ser obtidos eletroquimicamente, e por ser uma área vasta e estratégica da engenharia dos materiais e química do estado sólido promissora no desenvolvimento de novas

tecnologias eletrônicas [12, 19]. Este estudo contribui com a obtenção de informações estruturais e otimização de propriedades.

O 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona foi escolhido para a obtenção dos EQMs, por apresentar as propriedades compatíveis e promissoras para a síntese desses polímeros, na obtenção dos EQMs. O PPy foi o polímero escolhido porque sua síntese pode ser realizada com facilidade. Apesar de muito estudado e bem caracterizado [4, 7, 10, 20], o polipirrol ainda não foi estudado nas condições determinadas neste trabalho, utilizando a água como solvente e um composto orgânico como contra-ânion.

Um estudo teórico *ab initio* se faz importante para obter maiores informações a respeito da estrutura e conformação destes polímeros, além de propiciar melhor entendimento das propriedades atômicas desses polímeros e ainda poder fornecer uma idéia de como deve ser o mecanismo de condução dominante nestes materiais. Dessa forma a modelagem computacional, ajuda na compreensão dos resultados experimentais, e pode até sugerir novos experimentos a partir dos cálculos de modelagem realizados. Na literatura há poucos artigos nessa linha de pesquisa, porque por se tratar macromoléculas o tempo computacional é consideravelmente alto o que eleva o custo computacional.

## 1.2. Objetivo do Trabalho

Este trabalho tem por objetivo:

1. Sintetizar o derivado 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona através da funcionalização do complexo  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]$ , zincato de bis(tetraetilamônio) bis(1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato), com ácido cloroacético;
2. Caracterizar o composto obtido através de técnicas espectroscópicas (FTIR e UV-vis), eletroquímicas (voltametria cíclica) e térmicas (TGA);
3. Obter por eletropolimerização e estudar sistemas baseados no polipirrol e diânions neutros derivados da unidade 1,3 ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT);
4. Caracterizar os filmes obtidos por técnicas espectroscópicas (FTIR e UV-vis), eletroquímicas (voltametria cíclica) e elétricas (condutividade);
5. Este estudo visa traçar um paralelo entre as propriedades dos filmes obtidos com as do ligante isolado;
6. Correlacionar as propriedades dos sistemas estudados com sistemas  $\text{PPy}/[\text{M}(\text{DMIT})_x]^{y-}$  estudados anteriormente;
7. Avaliar as propriedades do material obtido visando possíveis aplicações como eletrodo modificado para sensores químicos e biosensores bem como sistemas de geração e armazenamento de energia;
8. Realizar um estudo teórico *ab initio* preliminar dos componentes e das interações entre os dois sistemas visando elucidar o nível de interação e tentar traçar um paralelo entre os dados experimentais obtidos e os dados teóricos, principalmente no nível eletrônico (UV-Vis e FTIR).



## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Propriedades dos Polímeros Condutores (PCs)

Todos os materiais são classificados em três grupos principais de acordo com a sua capacidade de conduzir corrente elétrica: semicondutores, metais e isolantes. Algumas das propriedades destes grupos são mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1** – Propriedades físicas de polímeros condutores, metais e isolantes.

<b>Propriedade</b>	<b>Polímeros condutores</b>	<b>Metais</b>	<b>Isolantes</b>
<b>Condutividade Elétrica S/cm<sup>2</sup></b>	$10^{-11} - 10^2$	$10^4 - 10^6$	$10^{-20} - 10^{-12}$
<b>Transportadores</b>	Elétrons em duplas ligações conjugadas	Elétrons de Valência das bandas semi-preenchidas	-
<b>Concentração de Portadores por cm<sup>3</sup></b>	$10^{12} - 10^{19}$	$10^{22} - 10^{23}$	
<b>Efeito das Impurezas</b>	Impurezas de 0.1 a 1% aumentam a condutividade de 2 a 3 ordens de magnitude	Efeito comparativamente desprezível	Forte efeito
<b>Propriedades Magnéticas</b>	Paramagnéticos	Ferromagnéticos e diamagnéticos	Diamagnéticos

A propriedade primordial dos polímeros condutores é a condução de eletricidade quando estes estão em seu estado oxidado. O que confere tal propriedade a estes polímeros é o alto grau de conjugação ao longo da cadeia polimérica que permite a mobilidade eficiente de elétrons (ou cargas positivas) ao longo da cadeia polimérica. Estes polímeros são eletroativos e podem existir em vários estados de oxidação estáveis [21].

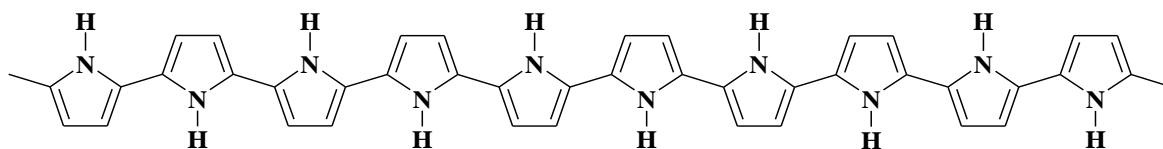
Os polímeros eletricamente ativos normalmente são classificados como semicondutores. A perda de um elétron da ligação  $\pi$  resulta na formação de um transportador de cargas. Estes transportadores são capazes de promover transferência tanto intra quanto entre cadeias, responsáveis pela condutividade elétrica [20].

Os polímeros condutores, também conhecidos como “metais sintéticos”, possuem uma ampla aplicação em dispositivos eletrônicos, tais como: baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromáticos, capacitores eletroquímicos, sensores de gases, litografia (impressão de papéis), micro motores, músculos artificiais, etc.

## 2.2. Polipirrol (PPy)

O polipirrol (PPy) é um dos polímeros condutores mais estudado e bem caracterizado e tem sido tema de muitos estudos, pois apresenta relativamente elevada condutividade elétrica, boa estabilidade ambiental, e versatilidade de síntese [15]. Demonstrou-se experimentalmente que o PPy é estável, tanto no ar em condições ambiente e em atmosfera inerte em temperaturas elevadas [22]. A estabilidade do PPy no ar decorre do seu baixo potencial de oxidação [23].

A história do PPy começou com Angeli que em 1916 obteve o polipirrol, Figura 1, na forma de um precipitado preto em solução ácida usando peróxido de hidrogênio como oxidante. Em 1963, McNeill e col. [24, 25] estudaram as propriedades condutoras do PPy e registraram valores de condutividade de 0,005 a 1,0 S/cm e, um decréscimo nesses valores quando exposto a vapores de água e ao oxigênio atmosférico também foi observado. Quem primeiro obteve PPy por eletrossíntese foi Dall'Olio e col. [15] em 1968, este foi o primeiro filme de polipirrol estável obtido. O polímero apresentou condutividade de 8,0 S/cm. Diaz e col. em 1979 [26], obtiveram filmes espessos de polipirrol por via eletroquímica, que apresentaram boas propriedades elétricas e mecânicas, o que despertou a partir daí grande interesse em estudar o PPy.



**Figura 1** – Representação esquemática do polipirrol (forma neutra).

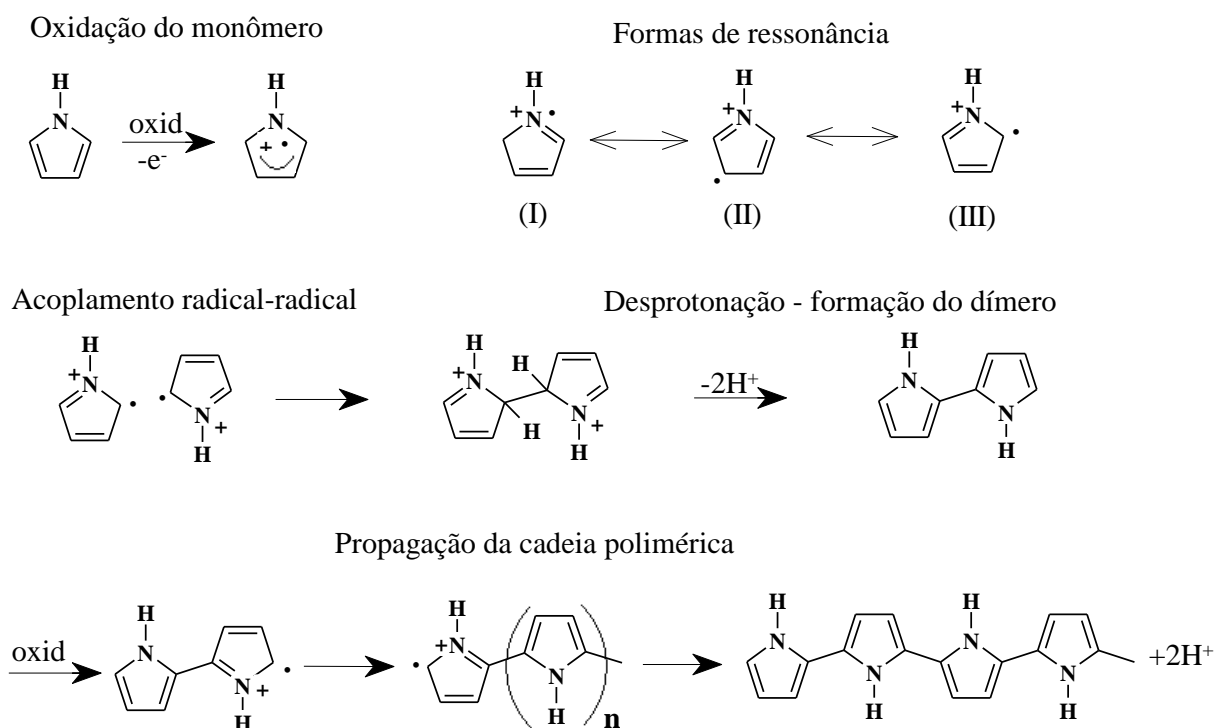
Em seu estado condutor devido a rigidez do esqueleto, o PPy não é processável e normalmente insolúvel em água ou em solventes orgânicos comuns. O polipirrol possui alto grau de ligações cruzadas iônicas e covalentes em sua matriz polimérica que lhe confere a propriedade térmica de não se fundir por aplicação de calor, antes se decompõe [20, 25].

Segundo Saunders e col. [15] a proporção de unidades de pirrol que devem ser carregadas positivamente, extensão da oxidação, é comumente inferida a partir do nível contra-ânions incorporados no polímero; as cargas positivas na cadeia de polipirrol estão deslocalizadas sobre um número de unidades de polipirrol, por isso uma fração do polímero é parcialmente oxidada. A concentração dos transportadores de carga no PPy é maior que aquela encontrada usualmente nos semicondutores inorgânicos cerca de cinco ordens de grandeza.

### 2.3. Síntese do Polipirrol

O polipirrol pode ser obtido pela síntese química ou eletroquímica. Na síntese química, na presença de  $\text{FeCl}_3$  obtém-se o polímero na forma de pó.

O mecanismo de polimerização eletroquímica do polipirrol [21] está representado na Figura 2 [27].



**Figura 2** – Mecanismo de polimerização eletroquímica do pirrol na formação do polipirrol [27, 28].

A síntese eletroquímica do PPy [28] envolve a oxidação do monômero a radical cátion no ânodo. A cadeia polimérica se propaga através do acoplamento de dois radicais cátions com a eliminação de dois prótons para a produção de um dímero neutro. Como o potencial de oxidação do dímero e dos oligômeros é menor que o do monômero, preferencialmente estas espécies irão se reoxidar a radicais cátions e reagirão com outros radicais presentes, de forma a alongar a cadeia, conforme a Figura 2. Quando a cadeia do oligômero atinge determinado tamanho, ela torna-se também insolúvel e irá precipitar sobre o anodo, eletrodo de trabalho. Os núcleos oligoméricos depositados no ânodo crescem resultando na formação do filme polimérico. De modo geral os polímeros condutores são preparados eletroquimicamente pela dissolução do monômero em um solvente adequado na presença na presença de eletólito, contra-ânion de *dopagem*. Eletroquimicamente o polímero pode ser sintetizado pelo método potencioestático (potencial constante), galvanostático (corrente constante) ou potenciodinâmico (potencial variável) [26].

Estudos de espectroscopia UV-Vis sugerem que soluções em repouso podem conter oligômeros com até nove unidades de pirrol [29].

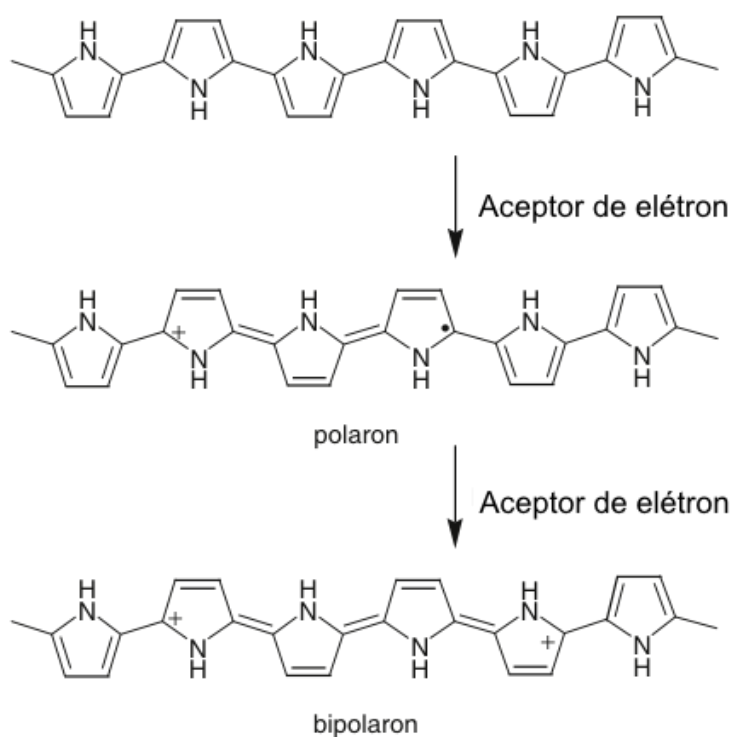
Uma vez formado o polipirrol, ocorre à formação de um orbital  $\pi$  estendido, que dão origem ressonância entre as formas pirrólicas e quinóides responsável pelo mecanismo de condução no polímero.

## 2.4. Mecanismo de Condução

A inserção de contra-ânions na cadeia polimérica é denominada de *dopagem* do polímero em analogia aos semicondutores inorgânicos, uma vez que a função dessa *dopagem* nos dois casos é aumentar a condutividade do material. A físico-química desses dois processos, no entanto, mostra-se bem diferente. Nos semicondutores inorgânicos a *dopagem* ocorre pela introdução de impurezas (da ordem de ppm) no retículo cristalino, as quais provocam alterações na estrutura de bandas do sólido, tendo como consequência um aumento na condutividade [30]. A *dopagem* de polímeros condutores envolve a dispersão aleatória ou agregação de dopantes em toda a cadeia. Os agentes dopantes podem ser moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos que podem facilmente formar íons, dopantes orgânicos e poliméricos. A natureza do dopante tem papel importante na estabilidade e condutividade dos polímeros condutores [31].

A concentração do contra-ânion incorporado na matriz polimérica, também chamado de nível de *dopagem* está na faixa de 25 a 40 % em massa. A condutividade ( $\sigma$ ) aumenta em muitas ordens de grandeza, com a *dopagem* do polímero, e é acompanhada por grandes mudanças nas propriedades espectroscópicas do mesmo [30]. O polipirrol completamente reduzido é um material que pode ser comparado, em termos dos níveis de energia de bandas a um semiconductor intrínseco de grande *gap* com o nível de Fermi localizado aproximadamente no meio do *gap*, no equilíbrio [30].

A oxidação da cadeia oligomérica neutra durante a síntese do polímero com a aplicação de um potencial positivo leva a formação de estruturas *polarons* e *bipolarons* e uma diminuição do *gap*, e o polipirrol se torna um material semiconductor [31]. Essas estruturas representadas na Figura 3, são as responsáveis pela condução elétrica nos polipirróis, uma vez que podem se mover ao longo da cadeia polimérica.



**Figura 3** – Polipirrol na forma neutra não condutora e no estado condutor *polaron* e *bipolaron*.

O *polaron* (termo de origem da física do estado sólido) é definido como radical catiônico que é parcialmente delocalizado ao longo do segmento polimérico. O *polaron* é associado com uma distorção ou relaxação do retículo (da forma aromática para a forma quinóide), no caso do PPy, a energia de ligação dos monômeros é 0,12 eV. O *polaron* pode ser entendido como um defeito estrutural que contém tanto cargas positivas como spins

(radicais). Dois *polarons* podem se difundir, combinando os spins para formar uma ligação *bipolarônica* ou, um *polaron* pode ser reoxidado formando o *bipolaron* dicatiônico. O *bipolaron* é termodinamicamente mais favorável que dois *polarons* [31]. O *bipolaron* é definido como um par de cargas similares (dicátion) associado com uma forte distorção local do retículo. A presença de estados eletrônicos dentro do *gap* (quebra de simetria) é associada com o *polaron* [32]. Estes transportadores podem ser visualizados como vacância de elétrons na cadeia polimérica. O *polaron* de mais baixa energia possui carga positiva com spin e o nível catiônico antiligante ou *polarônico* mais alto corresponde a um estado vazio neutro [32].

Polímeros que apresentam estados fundamentais degenerados (duas formas equivalentes de ressonância), como por exemplo, o poliacetileno, os *bipolarons* podem se desdobrar em duas espécies catiônicas chamadas *soliton*, onda solitária que se propaga no meio sem dispersão [33]. O Polipirrol não apresenta *solitons* livres, pois o estado fundamental não é degenerado, no entanto, como a forma quinóide nesses polímeros tem energia de ionização e afinidade eletrônica menor que na forma aromática, a *dopagem* nesses polímeros leva à formação de *polarons* e *bipolarons*. A Tabela 2 fornece um resumo das características de *solitons*, *polarons* e *bipolarons* [34].

**Tabela 2** – Propriedades típicas de *solitons*, *polarons* e *bipolarons* [34].

<b>Defeito Estrutural</b>	<b>Spin</b>	<b>Carga</b>
<i>Soliton</i>	Neutro $\frac{1}{2}$ Carregado 0	0 $+ e^-$ ou $- e^-$
<i>Polaron</i>	$\frac{1}{2}$	$+ e^-$ ou $- e^-$
<i>Bipolaron</i>	0	$+ 2e^-$ ou $- 2e^-$

A deformação localizada nas cadeias dos polímeros condutores associada com um *polaron* ou *bipolaron* consiste do alongamento da dupla ligação e no encurtamento da ligação simples [32]. A distorção de Peierls introduz um *band gap* no centro da banda de condução original. O teorema de Peierls [35] ajuda a explicar a distorção sofrida pela cadeia polimérica, segundo este teorema a forma termodinamicamente mais estável de um sólido unidimensional é aquela na qual o material se comporta como um semicondutor. De acordo com o mesmo, uma cadeia linear monoatômica com um elétron por átomo sofre dimerização levando a uma estrutura mais estável com abertura do *band gap* na zona de fronteira de Brillouin pela separação da degenerescência esperada para a banda metálica, característica da estrutura

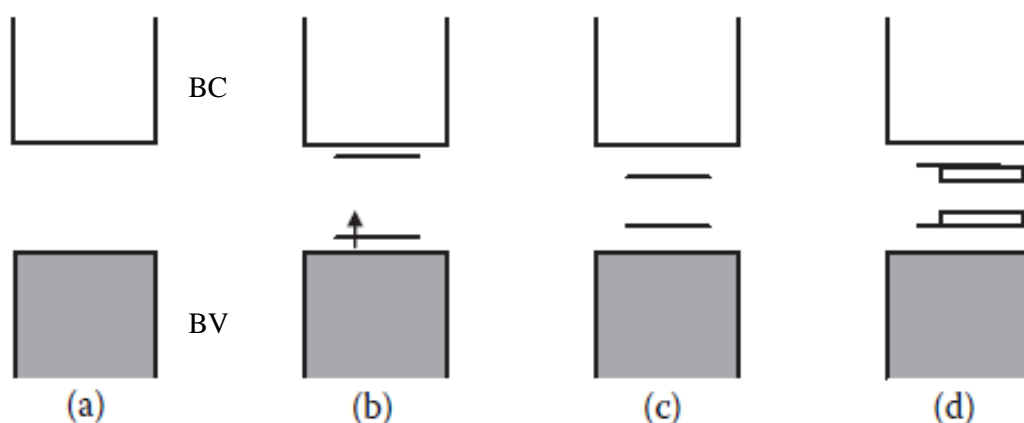
completamente distorcida. O poliacetileno é um dos inumeráveis exemplos, que sofre distorção de Peierls.

Os polímeros que contêm somente anéis aromáticos na cadeia principal ficam restritos a emissão de luz azul, pois a conjugação não se estende ao longo da cadeia polimérica por causa da distorção de Peierls [35].

Em polímeros como PPy, um *polaron* é unidimensional e envolve sistemas  $\pi$  conjugados diferente da física do estado sólido [15]. O conceito de *bipolaron* é mais aceito e, como mencionado anteriormente possui um ganho de energia de 0,4 eV em comparação com dois *polarons*. Múltiplos estados diiônicos, *bipolarons* são termodinamicamente estáveis. As cargas positivas se movem de modo unificado alcançado pelo rearranjo da ligação dupla e simples. Considera-se que o estado *polarônico* localmente distorcido compreende quatro unidades monoméricas de um seguimento da cadeia polimérica, assim no estudo da formação de cátions radicais (*polarons* e *bipolarons*) é necessário ter uma cadeia oligomérica com pelo menos seis anéis de pirrol [15, 32, 35].

Os contra-ânions incorporados na matriz polimérica têm a função de compensar as cargas removidas da cadeia polimérica. Resultados espectroscópicos e cálculos teóricos têm sugerido que esses defeitos provocam uma mudança na estrutura e geometria do polímero, o qual passa da forma aromática para a estrutura quinóide, que se mostra mais estável. A formação de estruturas semelhantes às quinóides inicia no estado monoiônico e aumentam no estado *bipolarônico*, que é favorecido energeticamente e propicia um aumento na condutividade [36]. A energia calculada para estrutura quinóide é maior do que na forma aromática em 0,4 eV por anel de pirrol, assim o PPy possui um estado fundamental não degenerado. As modificações dos comprimentos de ligação associado com os *bipolarons* são maiores que aqueles associados com os *polarons* [15, 32].

A Figura 4 [30] mostra o diagrama de energia para o PPy em vários estágios de oxidação. Este é o modelo teórico mais comumente utilizado para explicar a condução elétrica em polímeros condutores em analogia aos semicondutores inorgânicos.



**Figura 4** – Níveis eletrônicos calculados para o aumento de *dopagem* do PPy: a) polímero neutro, b) forma dos orbitais de *polarônicos*, c) forma dos orbitais *bipolarônicos* e d) forma das bandas bipolarônicas [30].

Num material sólido ou polimérico, com a combinação de  $10^{20}$  átomos ou mais, associado à periodicidade do arranjo cristalino, os níveis de energia são tantos e tão próximos que se tornam indistinguíveis. Resultando na formação de uma faixa contínua de energia chamada banda de energia [15].

A banda de valência (BV) constituída pelos níveis eletrônicos de menor energia pode ser entendida como resultado do agrupamento dos orbitais moleculares  $\pi$  ligantes, enquanto que a banda de condução (BC) constituída dos níveis eletrônicos de maior energia pode ser entendida como o agrupamento dos orbitais  $\pi$  antiligantes [15]. Nos semicondutores orgânicos (polímeros), utiliza-se o termo HOMO (orbital molecular ocupado mais alto) para representar o que a banda de valência representa nos semicondutores inorgânicos. A mesma analogia é feita entre o LUMO (orbital molecular desocupado mais baixo) e a banda de condução [19].

As propriedades elétricas, intrínsecas do material isolante, metálico ou semicondutor são determinadas pela *gap*, diferença de energia entre essas duas bandas, juntamente com o preenchimento eletrônico da banda de BV [19].

Estados eletrônicos se formam na zona proibida quando acontece a oxidação da cadeia polimérica com ligações duplas conjugadas, induzindo a formação de uma carga localizada por um processo energeticamente favorável. O estado ionizado se estabiliza com uma distorção geométrica local, o que causa um deslocamento energético para cima da BV e um deslocamento para baixo da BC devido à formação de estados eletrônicos no *gap*. O cátion radical, *polaron*, formado com a oxidação da cadeia polimérica faz com que as ligações C=C tornem-se mais localizadas com a perda da conjugação [32]. A presença de *polarens* e



*bipolarons* na cadeia induz a dois níveis eletrônicos localizados na região proibida, *gap*, acima da BV e abaixo da BC. O aumento da oxidação provoca a formação de *bipolarons* ou dicátions diamagnéticos, ao mesmo tempo em que a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução torna-se maior [19].

Estudos mencionados por Saunders [15], argumentam que a presença de *polarons* pode ser determinada pelo comprimento de conjugação das cadeias de polímero, que por sua vez dependem do nível de impureza presentes na matriz polimérica. Considera-se que encurtamentos nos comprimentos da conjugação favorecem a formação de *polarons*, e sugerindo que o nível de *polarons* presentes no PPy deve ser uma função da condição de preparação do polímero. *Polarons*, no entanto, não são considerados como características intrínsecas dos polímeros.

O transporte de cargas no polímero conjugado ocorre ao longo dos segmentos da cadeia (mecanismo inter-cadeia) e, por saltos de carga de cadeia para cadeia, chamado de *hopping* (mecanismo inter-cadeias), processo que requer consideravelmente mais energia. O transporte pelo *hopping* de *bipolaron* explica a observação da alta condutividade do polímero sem a susceptibilidade paramagnética do polipirrol oxidado [32, 37].

A condutividade depende do número de transportadores de carga, da mobilidade destes e da geometria do contra-ânion incorporado na matriz do polímero [14]. Quanto maior a quantidade de sistemas  $\pi$  conjugados, maior será o valor da condutividade. Polímeros condutores são condutores eletrônicos e não iônicos, pois o contra-ânion dopante que estabiliza a carga no polímero tem baixa mobilidade em relação à vacância gerada pela oxidação uma vez que o contra-ânion encontra-se imobilizado na matriz polimérica. A condutividade destes polímeros, quando oxidados é dita do *tipo p*, em analogia aos semicondutores inorgânicos, indicando que as espécies móveis, são carregadas positivamente [38].

## **2.5. Aplicações dos Polímeros Condutores**

Polímeros condutores (PCs) são adequados para uma variedade de aplicações tais como: condutores de eletricidade (fios de polímeros condutores), diodos emissores de luz, eletrodos em baterias recarregáveis, “displays” eletrocromáticos, sensores (de gás, pressão e pH), circuitos eletrônicos e músculos artificiais. Em 1995 produtos contendo PPy já eram comercializados [15, 27].

As aplicações dos PCs são baseadas:

- i) nas propriedades elétricas do estado dopado,
- ii) nas propriedades eletrônicas do estado neutro semicondutor, e
- iii) na reversibilidade eletroquímica da transição entre os estados, dopado e neutro, Tabela 3.

**Tabela 3** - Propriedades e aplicações de polímeros condutores [12, 27, 39].

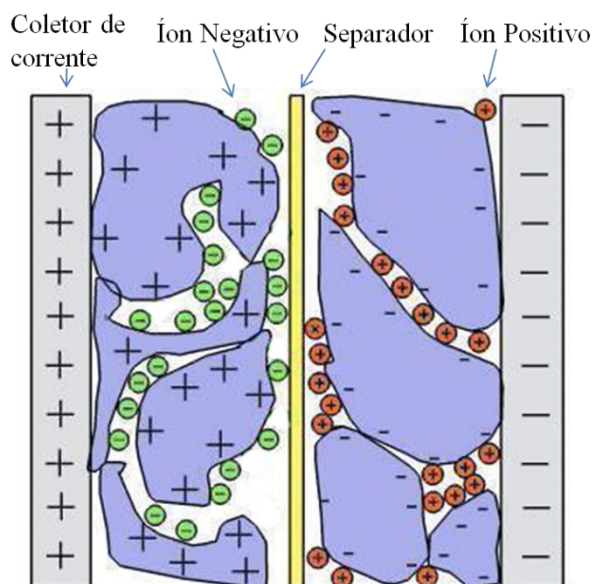
<b>Dispositivos</b>	<b>Fenômeno</b>	<b>Aplicações</b>
Eletrodo	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos eletrocromicos	Varição de cor com aplicação de potencial	“Janelas Inteligentes”, <i>displays</i>
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LED`s	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestático	Eliminação de carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação	Marinha, aeronáutica e telecomunicações
Sensores de gases	Mudança de condutividade	Segurança
Dispositivos de memória	Armazenamento de informações	Informática

### 2.5.1. Capacitores Eletroquímicos

Capacitores eletroquímicos [20, 40] são de grande interesse para a área de energia, principalmente no que se refere às células a combustível, em carros elétricos. Capacitores são utilizados em dispositivos de tecnologia pulsada, para armazenamento de energia elétrica e em tecnologias de corrente alternada representando uma resistência a uma corrente alternada praticamente sem perdas de energia. São amplamente usados em dispositivos portáteis de informática e energia e geralmente utilizados como elementos de segurança em circuitos

eletrônico-elétricos devido à rapidez de carregamento, absorvendo sobrecargas de potencial que danificariam dispositivos do circuito.

Capacitores que armazenam energia através de processos de dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito são conhecidos por vários nomes [41], como “capacitores de dupla-camada” e “supercapacitores” [12, 42]. “Capacitor de dupla camada eletroquímica” é o nome que descreve o princípio fundamental de armazenamento de carga de tais dispositivos. Efeitos outros que não são de dupla camada elétrica, tornam o nome “capacitor eletroquímico” (CE), mais adequado. Capacitores baseados em polímeros condutores têm a vantagem de armazenar carga por todo o material e não simplesmente na superfície. Um esquema de capacitor eletroquímico está representado na Figura 5.

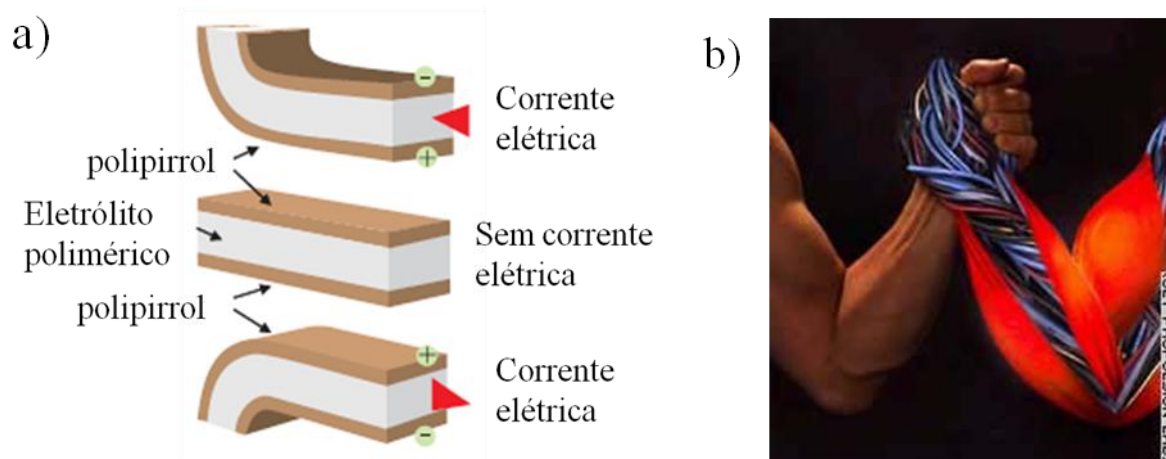


**Figura 5** – Esquema de um capacitor eletroquímico [43].

## 2.5.2. Músculos Artificiais

O estímulo de uma corrente elétrica pode ser correspondido com um movimento mecânico [44]. O processo de oxidação e redução de um polímero conjugado cria cargas positivas e/ou negativas no material. Essas cargas têm de ser compensadas com a inserção ou expulsão de íons (cátions ou ânions). O movimento de íons acontece com a expansão (inserção dos íons) e a contração (expulsão dos íons) do volume livre do polímero.

Na Figura 6, os filmes representados em marrom são filmes de PPy e o filme representado em branco é um filme de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) contendo um sal inorgânico (eletrólito sólido).



**Figura 6 – a)** Esquema de um músculo artificial com filme de polipirrol (em marrom) e filme (em branco) poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) contendo um sal inorgânico [45], **b)** Músculo artificial [46].

Quando um filme de polipirrol sofre oxidação, ocorre a inserção de ânions para compensar a carga positiva deslocalizada no polímero e o filme se expande. Na outra face do dispositivo o filme de PPy se reduz, havendo expulsão de ânions, pois não há mais cargas a compensar, e o filme se contrai. O eletrólito sólido funciona como doador e receptor de íons conforme o filme de PPy se oxida ou se reduz [45]. A montagem tipo sanduíche restringe a expansão e contração, e o sistema todo se movimenta de forma harmônica.

### 2.5.3. Dispositivos electrocrômicos “Janelas Inteligentes”.

A variação das propriedades ópticas de um material induzida por um processo de oxidação reversível tem o nome de electrocromismo [20]. Polipirrol geralmente mostra uma cor amarelo ou verde na sua forma reduzida e uma cor azul ou violeta no seu estado oxidado. Essa cor pode ser significativamente alterada em função do contra-ânion incorporado na matriz do polímero [47]. A propriedade electrocrômica do polipirrol propicia sua utilização como “janelas inteligentes” [28] (Figura 7) em lentes de óculos, por exemplo. À medida que o potencial é aplicado, o polímero é oxidado (*dopado*) ou reduzido (*não dopado*), causando a mudança de coloração.



**Figura 7** – Janela Eletrocromica (a) forma reduzida e (b) forma oxidada [48].

## 2.5.4. Sensores

Os sensores a base de polímeros condutores [20, 49, 50] exibem alta sensibilidade (entre 10 e 100 ppm) para uma grande gama de compostos orgânicos voláteis tendo um tempo de resposta inversamente proporcional a sua espessura. Eles apresentam menor dissipação de calor e consumo de energia, em relação aos sensores inorgânicos, pois funcionam a temperatura ambiente, sendo mais adequados, portanto, para o desenvolvimento de instrumentos portáteis.

Um sensor de gás que usa uma matriz de polímero condutor tem a capacidade de diferenciar odores a partir de uma variedade de fontes. Sensores de vapor contendo PPy já eram comercializados pela Neotronics em 1995. Uma potencial aplicação está no controle de qualidade de refrigerantes [25].

## 2.5.5. Bateria Solar de Polímero.

O tamanho dos dispositivos eletrônicos tem sido constantemente reduzido com o objetivo de diminuir o consumo de energia e melhorar sua mobilidade. A integração de baterias auto-recarregáveis em pequenos objetos planos e moveis como, laptops e câmeras digitais, podem revolucionar o uso dos polímeros condutores. As células solares de polímeros [51] são baseadas na mistura de polímeros conjugados com materiais de fulereno, Figura 8.



**Figura 8** – Célula solar de polímero processada em um substrato de ITO 175  $\mu\text{m}$  revestido de PET, combinado com uma bateria Poliflex [51].

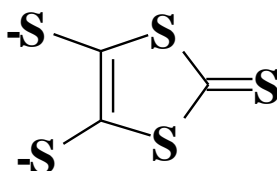
Polipirrol tem sido extensivamente estudado como material catódico para baterias recarregáveis [12] por ser eletroquimicamente ativo e permitir a penetração de eletrólitos na matriz do polímero [52]. Partículas inorgânicas têm sido incorporadas no polipirrol com a finalidade de melhorar o desempenho dos materiais para aplicações em baterias.

### **2.5.6. Outras Aplicações**

Os materiais orgânicos desenvolvem uma maior luminosidade, quando utilizados na confecção de telas, gastam menos energia e são mais fáceis de manipular do que os atualmente utilizados baseados em cristais líquidos, e são aplicados como LEDs, constituindo a classe dos polímeros emissores de luz (LEPs). Polímeros condutores [12] possuem propriedades que sem dúvida justificam sua utilização na busca de sistemas ou estruturas de materiais inteligentes. Por exemplo, além de serem sensíveis a numerosos estímulos aos quais podem apresentar resposta, eles armazenam informação e energia, e são capazes de realizar funções inteligentes. É possível se comunicar com estes sistemas usando ferramentas agora disponíveis em laboratórios de pesquisa [30, 53]. Os polímeros condutores apresentam propriedades promissoras para aplicação em muitos outros dispositivos, tais como: transistores de efeito de campo, circuitos eletrônicos e proteção de metais.

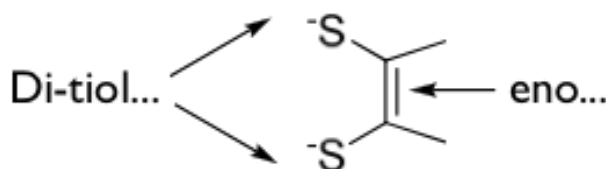
## 2.6. O Ligante 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT)

O ligante DMIT (1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato) [54], Figura 9, foi preparado pela primeira vez em 1927 por Fetkenheuer e col. [55] numa tentativa frustrada de se obter um tetratioxalato.



**Figura 9** – Representação esquemática da unidade 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT).

O DMIT [54] é derivado de compostos de ditioleno, os quais representam uma classe especial de compostos heterocíclicos em que os heteroátomos são átomos de enxofre. Eles podem ser reconhecidos por descrever a terminologia ditioleno (ditiol-eno) e representar centros estruturais nos quais dois átomos de enxofre (di-tiol) são ligados por uma ligação de etileno (ligação dupla), Figura 10 [16].



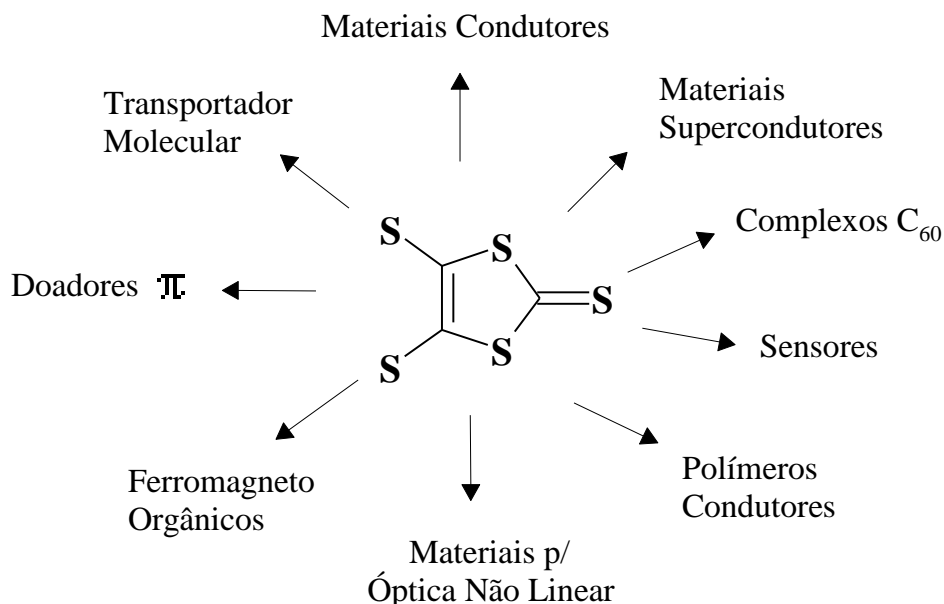
**Figura 10** – Unidade 1,2-ditioleno.

Compostos ditiolenos [16] possuem propriedades quelantes e tendem a se coordenar a centros metálicos por via iônica ou por ligação coordenada. Neste caso, podem ser classificados como um sistema de seis elétrons  $\pi$  tipo Hückel. Possuem também interessantes propriedades eletroquímicas resultantes da alta deslocalização eletrônica, uma vez coordenados a centros metálicos. Uma descrição qualitativa da ligação em complexos de ditioleno neutro envolve estruturas ressonantes no qual o metal possui um estado de oxidação formal de 0, +2 ou +4, ao passo que os ligantes podem ser visualizados ou na sua forma de ditiolato ou na forma neutra.

Nos complexos metal-ditioleno, os orbitais  $\pi$  ligantes interagem com os orbitais  $d\pi$  do metal resultando em orbitais de fronteira do ligante misto e de caráter metálico. Os elétrons

não estão localizados nos ligantes, mas parecem estar deslocalizados dentro dos cinco anéis ligados, os quais exibem certo grau de aromaticidade. A presença do enxofre em muitos sistemas biológicos permite suas aplicações em bioquímica e, química bioinorgânica [11, 16, 54, 56].

A Figura 11 mostra várias aplicações do DMIT em materiais [55, 56, 57].



**Figura 11** – Aplicações do DMIT em materiais.

O DMIT forma uma grande variedade de compostos com metais com estados de oxidação diferentes; possui sequências reversíveis de processos de oxidação-redução entre estruturas similares e, sua planaridade e deslocalização de elétrons  $\pi$  têm propiciado as mais diversas aplicações na área de materiais [54]. O DMIT apresenta propriedades de estado sólido não usuais devido à grande capacidade redox do enxofre e sua alta polarizabilidade. Estas características são responsáveis pelo papel fundamental que o DMIT exerce na química de coordenação, conferindo aos compostos o suporte necessário para a condução elétrica, a qual possui relação direta com as interações envolvendo os átomos de enxofre nesses complexos.

O DMIT apresenta dois sítios reativos distintos: o grupo tiona (C=S) e os dois grupos tiolatos (C-S-). O átomo de enxofre do grupo tiona possui caráter nucleofílico, enquanto que o átomo de carbono assume caráter eletrofílico. Assim a diferença de reatividade desses átomos confere ao grupo tiona um variado número de reações [54].

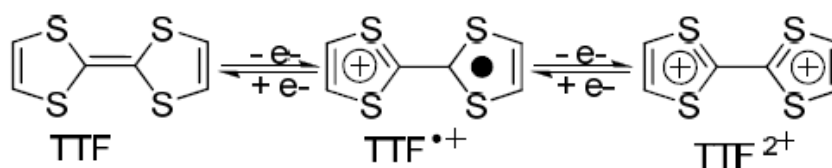
O primeiro quelato metálico do DMIT, [Bu<sub>4</sub>N][Ni(DMIT)<sub>2</sub>], foi relatado por Steimecke e col. [54] em 1979. Numerosos quelatos, que são normalmente aniônicos e



isolados sob a forma de um sal, já foram sintetizados, variando-se o estado de oxidação do íon metálico, como por exemplo, o bis(1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato) níquelato de tetrafenilfosfônio,  $[TPP]_{1/3}[Ni(DMIT)_2]$  [58]. Complexos neutros derivados do DMIT com outros ligantes têm sido estudados devido aos valores de condutividade apresentados no estado sólido e por suas propriedades espectrais em solução. As propriedades de transferência de carga do ligante DMIT em complexos onde existem outros ligantes coordenados ao íon metálico central são mantidas, como por exemplo, em complexos  $[M(DMIT)(DPPE)]$  difenilfosfoetila [59].

No fim dos anos 70, complexos derivados do DMIT [54, 56, 60] passaram a ser objeto de um renovado interesse devido à suas potenciais aplicações como blocos de construção em materiais condutores. Esta fase de descoberta foi impulsionada pelas características estrutural e redox distintas destes compostos de coordenação. Neste período a pesquisa foi enfatizada em complexos metal-ditioleno e muito esforço teórico e experimental foi feito para entender suas estruturas eletrônicas únicas relativas às suas propriedades condutoras.

Historicamente, o ponto de partida da química do ditioleno está na primeira síntese do tetratiofulvaleno por Wudl e col. [61] em 1970. A química do TTF (tetratiofulvaleno) [60], Figura 12, desempenhou um papel principal no desenvolvimento de metais sintéticos, um domínio que tinha emergido no início dos anos 70 com a descoberta das propriedades condutoras de sais TTF. Estas propriedades eletrônicas resultam principalmente a partir da combinação de duas características do núcleo TTF [60, 62].



**Figura 12** – Oxidação Reversível do TTF mostrando a formação de um cátion radical ( $TTF^{\bullet+}$ ) e de um dication ( $TTF^{2+}$ ).

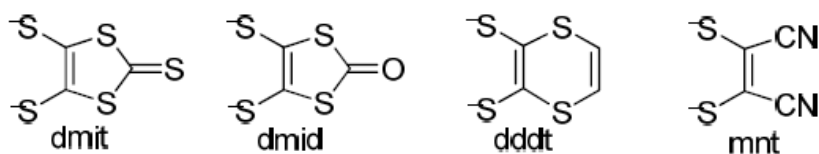
A presença de enxofre nestas moléculas concede a elas consideráveis propriedades de doação de elétrons [60]. TTF, que é um sistema não aromático de 14 elétrons  $\pi$ , pode ser reversivelmente convertido em um sistema aromático de 12 elétrons  $\pi$ , através de duas sucessivas etapas de oxidação. O potencial de oxidação relativamente baixo ( $E^1_{1/2}=+0,34$  V e  $E^2_{1/2}=+0,73$  V vs Ag/AgCl em MeCN) são ajustáveis pelo ataque de substituintes apropriados (grupo aceptor ou doador de elétrons) [62].

A planaridade e a presença de enxofre na periferia dão origem a uma organização do estado sólido onde interações intermoleculares  $\pi\cdots\pi$  e  $S\cdots S$  são significativamente predominantes [60]. Deve-se observar que os seguintes critérios são requeridos para a formação da condução em sistemas molecular de uma dimensão:

- (i) o empilhamento de moléculas deve ser paralelo na mesma direção;
- (ii) um conteúdo eletrônico, simetria de orbital, a proximidade do empacotamento permitindo boa sobreposição (*overlap*) dos orbitais  $\pi$  entre os anéis das moléculas empilhadas;
- (iii) um parcial preenchimento da banda de condução através da oxidação parcial ou transferência parcial de elétrons;
- (iv) o controle da estequiometria e do tamanho do cátion, no caso dos sais de DMIT, permite uma modulação da condutibilidade elétrica.
- (v) Condução uni-dimensional ou quasi-unidimensional implica que o sal comporta-se como um semicondutor a temperaturas próximas a 0K. Sendo que a supercondutividade parece estar vinculada a bi-dimensionalidade da condução eletrônica.

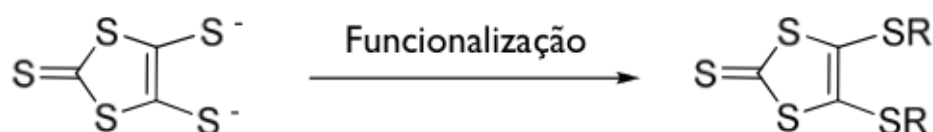
Derivados do ditioleno com geometria quadrática plana satisfazem todas as condições acima mencionadas, o que conseqüentemente implica na ciência de materiais, especialmente após a síntese do ligante DMIT em escala de multigrama reportado por Hoyer e col. [56, 63] em 1975. Devido à presença da fração de  $C_2S_4$ , este ligante possui uma estrutura principal muito semelhante a do TTF.

Complexos derivados do DMIT e seus isólogos têm sido usados numa variedade de aplicações, porém, mais notavelmente na montagem de sais de ânion e complexos de transferência de carga como radical de alta condução elétrica. A descoberta em 1986 por Cassoux e col. [60, 64] de um material molecular supercondutor, denominado  $[TTF][Ni(DMIT)_2]$ , combinando o TTF e complexo ditioleno, marcou um novo evento neste período. A partir desta data o número de publicações dedicadas ao  $[M(\text{ditioleno})_2]^{2-}$  (sendo M um metal de transição  $d^8$  e o ligante ditioleno um dos ligantes: dmit, dmid, mnt ou dddt) como representado na Figura 13, tem consideravelmente aumentado. A pesquisa neste campo é bem ilustrada pelo trabalho de Olk e col. [54, 63] inteiramente dedicado a sistemas de DMIT.



**Figura 13** – Alguns Ligantes ditiolenos usados na preparação de complexos  $[M(\text{ditioleno})_2]^{2-}$ .

Ligantes neutros derivados do DMIT podem ser obtidos pela funcionalização da unidade do anel do DMIT através do ataque conveniente de um grupo funcional [64], Figura 14. Tal funcionalização é de grande importância na química supramolecular. De fato, ligantes neutros de derivados do DMIT combinam, por um lado, com a habilidade de coordenação da unidade DMIT e por outro, com a química do grupo funcional anexado. O ataque de um grupo funcional OH, por exemplo, provavelmente irá aumentar a dimensionalidade do sistema por meio de ligação de hidrogênio.

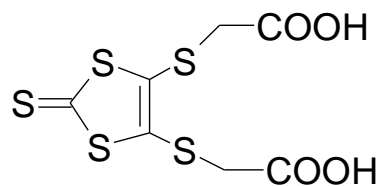


**Figura 14** – Ligante neutro de ditioleno obtido pela funcionalização da unidade DMIT.

Ligantes neutros derivados do DMIT formam ligação coordenada (dativa) em vez de ligação covalente. Ao contrário dos ligantes iônicos, ligantes neutros são muito recentes na química do ditioleno [64]. Eles têm sido introduzidos devidos aos seus diversos sítios de coordenação e seus sistemas  $\pi$  deslocalizados.

Estes sistemas são, além disso, capazes de gerar interações  $\pi - \pi$  e  $S \cdots S$  de Van der Waals, a montagem supramolecular pode ser gerada através do ataque de um grupo funcional nos átomos de enxofre. Eles podem ser coordenados a um metal de uma maneira quelante, de uma maneira monodentada ou por uma combinação das duas maneiras [16, 64]. A eletroquímica destes sistemas, contudo, ainda não está bem investigada.

A funcionalização da fração de DMIT constitui-se como a chave da química supramolecular. A pesquisa em componentes contendo DMIT não tem sido estudada apenas para melhorar suas propriedades eletrônicas (de condução). A funcionalização destes compostos de enxofre rico em elétrons tem desempenhando também um papel central em suas novas aplicações como blocos de construção na química supramolecular [17, 54]. Isto inclui a síntese e caracterização de derivados de DMIT usando grupos funcionais de ácido carboxílico (Figura 15), álcool, amido e piridina, etc.



**Figura 15** – Grupo funcional, 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>-DMIT, baseado no ligante DMIT.

Os grupos funcionais são de crucial importância, uma vez que eles podem introduzir interações adicionais não covalentes. A ligação hidrogênio, por exemplo, participa na organização supramolecular pelo aumento de dimensionalidade. Quando ligantes contendo grupos funcionais reagem com íons metálicos, um processo de automontagem ocorre automaticamente e estruturas supramoleculares são formadas [17]. Deve-se salientar que a reatividade de ligantes na direção dos íons de metal não deve envolver a clivagem (presença de bases fortes) de tais grupos funcionais uma vez que eles são a força motriz na montagem supramolecular.

## 2.7. Materiais Híbridos Orgânico/Inorgânicos baseados em polímeros condutores e compostos derivados do DMIT

Sistemas de PPy contendo complexos de metal de transição aniônicos são adequados investigar a relação entre a estrutura do contra-ânions e as propriedades físicas do PPy [15, 17]. O objetivo do estudo de complexos metálicos ligados a polímeros condutores está na preparação de um material que possui tanto as boas propriedades mecânicas e, de processamento de um polímero, bem como as propriedades eletrônicas de um metal ou semicondutor. Complexos tais como, os derivados do DMIT [56], são objeto de grande interesse devido à sua potencial aplicação como blocos de construção em materiais condutores e, considerável esforço teórico e experimental tem sido feito para entender sua estrutura eletrônica relativa às suas propriedades condutoras.

O estudo de sistemas híbridos baseados no PPy e derivados do DMIT se iniciou com a síntese do polipirrol dopado com  $[\text{Bi}(\text{DMIT})_2]^-$  realizado por Pereira e col. [65]. Neste trabalho estudou-se a polimerização eletroquímica e a espectroscopia do filme, assim como a sua caracterização térmica e eletroquímica. O material foi obtido na forma de um filme preto foi depositado na superfície do eletrodo de trabalho durante a eletrossíntese. O espectro FTIR

provou que o complexo foi inserido na cadeia do polímero. O polímero apresentou boa estabilidade térmica; sua decomposição começa a acontecer a partir dos 130 °C. Na voltametria cíclica mostrou-se que o processo redox é rápido suficiente para manter a forma reduzida e a forma oxidada em equilíbrio no eletrodo. A condutividade elétrica do PPy/[Bi(DMIT)<sub>2</sub>] apresentou um valor de  $1,71 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . O baixo valor da condutividade foi atribuído pelos autores à geometria complexa do contra-ânion [65]. Como consequência, as cadeias do PPy não se encontram ordenada resultando no baixo valor de condutividade observado.

Dando continuidade ao trabalho pioneiro de Pereira e col. [65], Da Cruz e col. [8, 11], estudaram a obtenção de filmes híbridos de PPy com outros contra-ânions derivados do DMIT com diferentes geometrias. O estudo compreendeu a síntese de filmes de PPy com diânions do tipo  $[\text{M}(\text{DMIT})_x]^{2-}$  (onde M= Ni, Pd, Pt e Sn; e x = 2 ou 3). Os Materiais híbridos orgânico-inorgânicos baseados em polipirrol e 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT) contendo diânions foram estudados por da Cruz e col. [8, 10, 13] e sintetizados a partir do monômero de pirrol e dos respectivos complexos em solução de acetonitrila. Os dados espectroscópicos mostraram que os diânions contendo DMIT,  $[\text{M}(\text{DMIT})_n]^{2-}$  (M = Ni, Pd, Pt, Sn e n= 2 ou 3), foram inseridos na estrutura do PPy sem modificações químicas durante o processo de eletropolimerização. Os filmes obtidos pelos autores apresentaram eletroatividade e exibiram boa estabilidade térmica, e com valor de condutividade esperado para semicondutores da ordem de  $10^{-3} \text{ S/cm}$ . Os autores puderam inferir que o mecanismo de crescimento bem como a influência da geometria e tamanho dos contra-ânions incorporados; parecem ser responsáveis pelas diferentes morfologias. A análise eletroquímica mostrou que os filmes são eletroativos sofrendo processo redox relatado para o PPy e para o contra-ânion. Os valores de condutividade dos filmes de PPy estudados por da Cruz e col. [8] foram da ordem de  $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ . Estes valores estão na faixa esperada para semicondutores; para os filmes estudados a inserção de contra-ânions aproximadamente planos, permite um arranjo conformacional otimizado que parece ser responsável pelos valores de condutividade na ordem de grandeza citada. A investigação da hipótese da relação entre a geometria do contra-ânion e a condutividade do filme de PPy também foi feita por da Cruz e col. [10, 11]. Eles estudaram PPy dopado com diânion octaédrico,  $[\text{Sn}(\text{DMIT})_3]^{2-}$ , e obtiveram resultados em que os filmes apresentam baixa condutividade, na faixa de  $10^{-5} \text{ S/cm}^{-1}$ , devido a geometria do contra-ânion. Este fato confirmou a hipótese dos autores de que a geometria do contra-ânion influencia nas propriedades elétricas dos filmes híbridos.

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. Purificação do Monômero

Pirrol foi obtido da Aldrich Chemical Company e destilado a vácuo e armazenado em freezer a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  antes de ser utilizado nas sínteses.

### 3.2. Solventes

Etanol, metanol, acetona, acetonitrila de grau espectroscópico, foram obtidos da Vetec®. Todos os solventes foram usados sem tratamento prévio. Toda a água utilizada foi purificada através do método MilliQ da Millipore (resistência = 18 M $\Omega$ ).

### 3.3. Eletrodos

Como eletrodos de trabalho foram usadas placas de vidro condutor cobertos com ITO (óxido de estanho dopado com índio) de 1,0 x 2,5 cm com resistividade entre 20 e 40  $\Omega\cdot\text{m}$ . Como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) foi usado um fio de platina em forma de espiral. Como eletrodo de referência, utilizou-se um eletrodo seletivo de Ag/AgCl obtido da Analion®. Antes de serem utilizados para a síntese os vidros foram imersos em solução de água deionizada, peróxido de hidrogênio e amônia numa proporção 3:1:1 e sonificados por 10 minutos, em seguida foram limpas com água, acetona e secas com papel absorvente.

### 3.4. Métodos

A caracterização voltamétrica do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>-DMIT foi realizada a partir de solução  $10^{-3}$  mol/L de ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>-DMIT usando  $\text{NaBF}_4$  0,1 mol/L como eletrólito de suporte variando o potencial de -2,5 a 2,5 V com velocidade de varredura de 25 mV/s.

Os voltamogramas cíclicos dos filmes foram obtidos usando soluções aquosas 0,1 mol/L de KCl como eletrólito de suporte variando o potencial dentro de uma janela de potencial aplicado de 2,0 V (-1,0 a 1,0 V) com velocidade de varredura de 100 mV/s.

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato Ominimetra PG – 3901.

Os espectros UV-Vis-NIR do composto 4,5-bis-(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona foram obtidos a partir de soluções  $10^{-5}$  mol/L em água e acetonitrila como solventes na região de 190 a 1100 nm. Os espectros Uv-Vis das soluções antes e após a eletropolimerização oxidativa foram realizadas diluindo a solução em 20 vezes e varrendo dentro da faixa de 210 a 600 nm. O objetivo da obtenção destes espectros foi monitorar o consumo do contra-ânion durante a síntese através das bandas características do composto. Os espectros Uv-Vis-NIR dos filmes PPy/ $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  foram obtidos na faixa de 190 a 1100 nm. Todos os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro UV-Vis-NIR Varian Cary 50.

O espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do composto 4,5-bis-(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona foi obtido na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  em pastilhas de KBr com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro FTIR em modo de transmitância do filme polimérico PPy/ $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  foi obtido na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Todos os espectros FTIR foram obtidos utilizando um espectrômetro Perkin Elmer 1720X instalado no Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano na UFRJ (IMA-UFRJ).

A estabilidade térmica do composto foi avaliada utilizando a técnica de análise termogravimétrica (TGA) realizada em uma termobalança Mettler modelo TA 4000. As amostras foram aquecidas em placas (cadinhos) de alumina sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  desde a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) até 900 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C/min.

Para os estudos cinéticos utilizou-se curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  desde a temperatura ambiente até 900,0 °C a taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min. Os parâmetros cinéticos, tais como energia de ativação ( $E_a$ ) e fator pré-exponencial ( $\ln A$ ) foram obtidos pelo método iso-conversional de Kissinger. O tratamento dos dados foi feito manualmente utilizando o software Origin® versão 8.0 da Originlabs no tratamento e obtenção das regressões lineares e o software Excel 2003 da Microsoft.

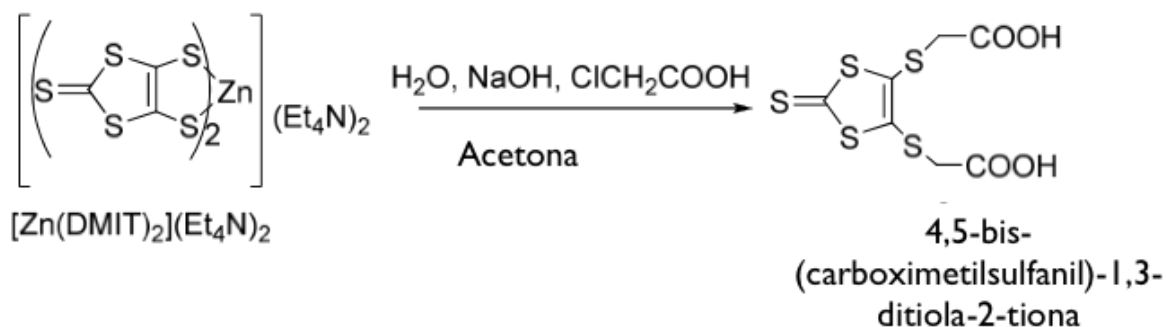
As medida de condutividade do filme PPy/ $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  foi realizada através do método de quatro pontas linear em um equipamento KEITHLEY 2400 SourceMeter.

### 3.5. Síntese do 4,5-bis-(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT

O 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT pode ser sintetizado a partir de uma solução do zincato de bis(tetraetil-amônio) bis(1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato) em refluxo com ácido halógeno-carboxílico XCH<sub>2</sub>COOH (X = Br, Cl). Esta rota de síntese foi inicialmente descrita pelo grupo de Hoyer [54, 66] usando ClCH<sub>2</sub>COOH, ácido 2-cloro etanóico.

A estrutura cristalina do composto na forma monohidratada ((CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT.H<sub>2</sub>O) foi resolvida por Zhao e col. [67] usando como ácido halógeno-carboxílico o BrCH<sub>2</sub>COOH.

Neste trabalho, utilizamos a rota de síntese modificada por Veitha e col. [68] a qual foi modificada pelos autores com a finalidade de obter o produto anidro e melhorar o rendimento da reação. Nesta rota de síntese, utiliza-se éter dietílico para recrystalizar o composto na forma anidra ao invés de amônia diluída, Figura 16.



**Figura 16** – Rota de síntese do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT).

A uma solução contendo 2,1 g (2,9 mmol) zincato de bis(tetraetilamônio) bis(1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato) dissolvido em 50 mL de acetona adicionou-se uma mistura contendo 2,08 g (22 mmol) de ClCH<sub>2</sub>COOH; 0,88 g (22 mmol) de NaOH e 20 ml H<sub>2</sub>O. A mistura foi aquecida sob refluxo por um dia resultando na mudança de cor de vermelho intenso para laranja. Os solventes foram removidos a vácuo e HCl (50%) foi adicionado sob resfriamento resultando em um precipitado amarelo. Após a filtragem o precipitado foi então dissolvido em éter dietílico resultando em duas fases, uma orgânica e outra inorgânica. A fase orgânica foi então filtrada após a decantação, e seca sob vácuo em dessecador. A evaporação lenta desta solução resultou em cristais amarelos adequados para a análise por raios-X.



### 3.6. Eletropolimerização do pirrol na presença do 4,5-bis-(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT

Antes de decidir quais condições de síntese deveriam ser usadas na obtenção do filme polimérico, decidiu-se qual solvente utilizar para síntese. Para isso foi necessário realizar testes de solubilidade do composto em alguns solventes a fim de avaliar a capacidade do solvente a ser usado na preparação das soluções na síntese do polímero.

O (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT apresentou excelente solubilidade em água, acetonitrila e acetona; baixa solubilidade em metanol e mostrou-se praticamente insolúvel em etanol. Decidiu-se então, optar por utilizar soluções de acetonitrila uma vez que estudos anteriores [8, 10] utilizando esta mesma classe de composto na obtenção de filmes de PPy foram realizados em acetonitrila.

No ensaio de síntese partiu-se de soluções 10<sup>-3</sup> mol/L de (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT e 10<sup>-1</sup> mol/L de pirrol recém destilado em acetonitrila, sob potencial de 1,0 V vs Ag/AgCl por 15 min em atmosfera de N<sub>2</sub>. Não se observou formação de filme na superfície do eletrodo após o tempo decorrido.

Em meio não aquoso a dissociação ou ionização de um grupamento ácido de uma molécula dissolvida ocorrerá se o solvente utilizado tiver as seguintes características [69]:

- For prótico, possui um hidrogênio ligado a um átomo de oxigênio ou a um átomo capaz de formar ligações de hidrogênio;
- Apresentar um alto número doador de elétrons, tornando-se uma forte base de Lewis;
- Apresenta uma alta constante dielétrica (permissividade relativa), tornando-se um bom solvente para espécies iônicas.

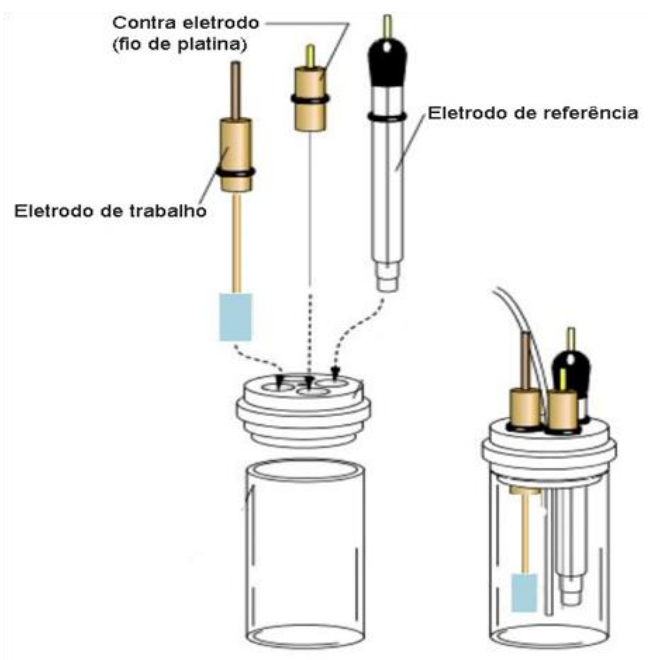
Com base nestas informações os solventes em que o composto apresentou-se mais solúvel foram comparados. A Tabela 4 ilustra os resultados para a água e acetonitrila.

**Tabela 4** – Análise dos solventes para a síntese do PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup>.

Solvente	Tipo	Número doador (kcal/mol)	Constante dielétrica (ε)
Água	Prótico	18	78
Acetonitrila	Aprótico	14	37

Com base nos resultados da Tabela 4, o meio aquoso foi então escolhido para a síntese dos filmes e repetiu-se o mesmo procedimento ao tentar sintetizar o polímero em acetonitrila.

A síntese eletroquímica dos filmes de polipirrol dopados com o ânion  $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  foi realizada pelo método potenciodinâmico e para filmes mais espessos, utilizou-se o método potencioestático ou galvanostático. A síntese eletroquímica foi realizada em um potencioestato/galvanostato Ominimetra PG-3901 controlado por software interfaceado a um computador do tipo PC-AT. A síntese foi realizada em uma célula de três eletrodos como a ilustrada na Figura 17.



**Figura 17** – Célula de compartimento único com entrada para três eletrodos utilizada durante todos os experimentos eletroquímicos.

As soluções contendo 0,1 mol/L de Py recém destilado e  $10^{-3}$  mol/L do composto 4,5-bis-(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ , em água desionizada, foram usadas para a síntese do polímero obtido neste trabalho. Antes da síntese as soluções foram degaseadas borbulhando-se nitrogênio por 10 minutos e durante a síntese a atmosfera inerte foi mantida no interior da célula. Depois de completada a polimerização, foram obtidos filmes de polipirrol com os contra-ânions  $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$ . Os filmes foram então lavados com água e estocados em dessecador à baixa pressão.

Filmes  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  foram eletrodepositados potenciostaticamente aplicando-se um potencial de 0,8 V por 900 segundos.

A polimerização galvanostática dos filmes  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  foi realizada aplicando-se uma densidade de corrente de  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  por 15 min equivalendo a uma carga de síntese de  $180 \text{ mC/cm}^2$ .

A polimerização potenciodinâmica dos filmes foi realizada aplicando uma varredura de potencial de -1 a 1 V iniciando em 0,0 mV com uma velocidade de varredura de 100 mV/s por 50 ciclos.

### 3.7. Modelagem Computacional

O objetivo central desta etapa foi estudar teoricamente o composto PPY/ $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{DMIT}]^{2-}$  em suas partes – polipirrol e  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{DMIT}$ , de modo a fazer uma análise inicial de suas propriedades estruturais e eletrônicas. A escolha do estudo desse composto em suas unidades se deve também à complexidade na obtenção da geometria do estado fundamental da molécula  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{DMIT}$  – como será exposto a seguir.

Foram utilizados neste trabalho vários métodos, semi-empírico PM3 e AM1 [70], *ab initio* Hartree Fock e DFT com o funcional de troca híbrido de três parâmetros de Becke e de correlação de Lee-Yang-Parr (B3LYP) e conjunto de base 6-31G(d,p) [70, 71, 72].

A base 6-31G(d,p), além de utilizar três gaussianas para descrever os elétrons externos e uma gaussianas para descrever os elétrons menos externos (indicado pelo 31 da representação 6-31 da base), utiliza uma combinação linear de seis Gaussianas primitivas em cada camada interna dos orbitais atômicos e adiciona um conjunto de seis funções Gaussianas Cartesianas de polarização do tipo d ( $3d_{xx}$ ,  $3d_{yy}$ ,  $3d_{zz}$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz}$  e  $3d_{zx}$ ) para cada átomo que não for hidrogênio (indicado pelo d da descrição da base) e acrescenta um conjunto de três funções Gaussianas de polarização do tipo p em cada átomo de hidrogênio (indicado pelo “p”). Em cálculos em que a molécula possui carga negativa ou positiva usa-se função difusa indicada pelo sinal + [70, 71, 72]. Todos esses cálculos foram realizados utilizando-se o programa Gaussian03 [73] rodando em um computador PC-AT com processador AMD X2 com dois núcleos de processamento e 2GB de memória RAM utilizando o sistema operacional Linux (CentOS) emulando o Windows XP.

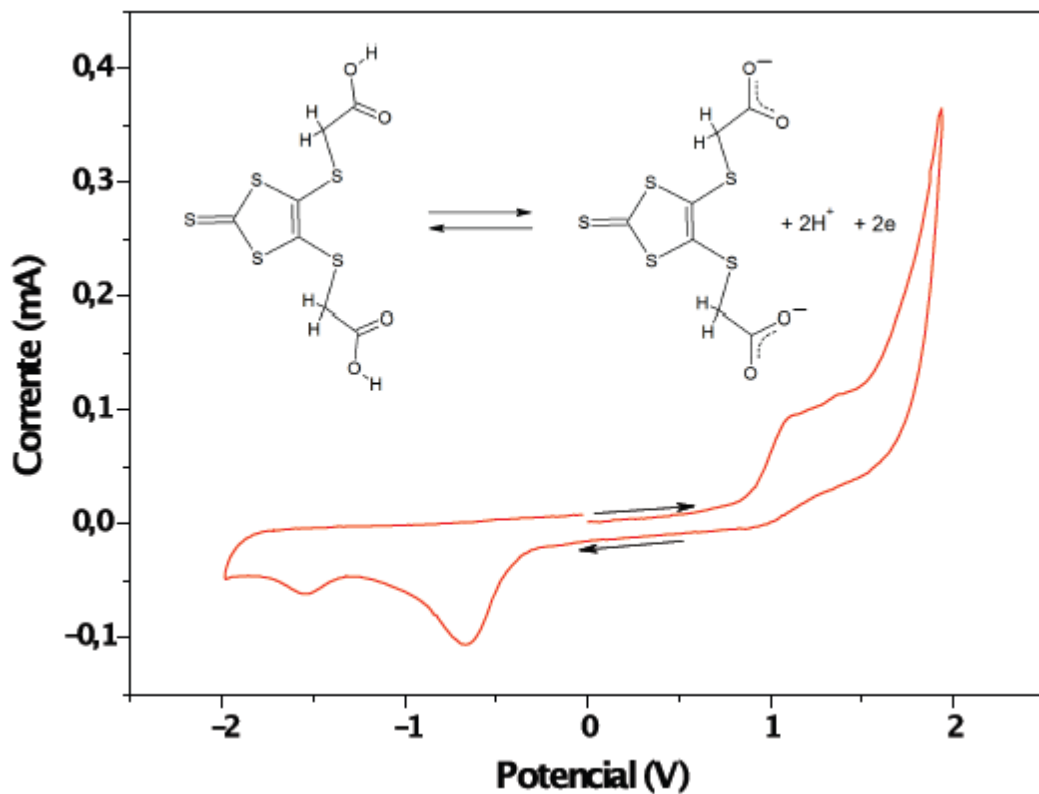
Os resultados dos espectros eletrônicos foram obtidos, pela simulação em meio aquoso utilizando a metodologia IEFPCM com o funcional híbrido B3LYP e conjunto de base 6-31G(d,p) [70, 73], a partir da otimização prévia das geometria (HF e DFT), da análise vibracional, e da definição das estruturas com o mínimo de energia global. Os HOMO-LUMO foram desenhados considerando-se o valor de corte de 0.02 u.a através do programa GaussView [73]. Os resultados dos espectros calculados computacionalmente para as três geometrias do composto em estudo foram obtidos utilizando o programa Swizard [74].

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>-DMIT

#### 4.1.1. Caracterização eletroquímica do composto ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>-DMIT

As propriedades eletroquímicas do composto foram estudadas utilizando a técnica de voltametria cíclica. A Figura 18, mostra o voltamograma cíclico do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>-DMIT).



**Figura 18** – Voltamograma cíclico do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>-DMIT em solução aquosa 0,1 mol/L de eletrólito suporte  $\text{NaBF}_4$ -  $\nu = 25$  mV/s (vs Ag/AgCl) em eletrodo de platina.

O voltamograma cíclico mostra dois picos em 1,14 e 1,35 V no sentido anódico relativo ao processo de oxidação do composto. Invertendo o sentido de varredura para catódico, observam-se dois picos em -1,54 e -0,66 V relativos ao processo de redução do composto.

Analisando a posição destes picos podemos inferir que o processo redox deste composto é irreversível, pois o distanciamento entre os picos de oxidação e redução é superior a 0,09 V. Esta irreversibilidade pode ser inicialmente atribuída à troca lenta de elétrons entre a espécie oxidada e o eletrodo de trabalho. Esta diferença na cinética de transferência de elétrons pode ser verificada também pelos potenciais de pico anódico e catódico.

Na Figura 18, podem ser observados dois picos anódicos muito próximos e dois picos catódicos bem definidos. O posicionamento destes picos sugere que o processo de remoção de elétrons do composto segue uma cinética distinta daquela observada para o processo de reinserção dos elétrons. A perda dos dois elétrons no composto parece ocorrer quase que simultaneamente explicando a largura do ramo anódico que pode ser o resultado da composição dos dois picos enquanto que os processos relativos ao ganho dos dois elétrons ocorrem em duas etapas distintas.

A eletrocristalização [75] é sempre citada como uma das maneiras mais adequadas para obtenção dos complexos de coordenação derivados do DMIT com estequiometria fracionária, os quais, resultam em propriedades condutoras otimizadas. Acredita-se que espécies com estequiometria fracionária apresentem maiores valores de condutividade do que as análogas com valência inteira. Espécies como o  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_x$  ( $x = 1, 2, 0$  e fracionário) podem existir como complexos monoaniônico, dianiônico, neutro ou com valência fracionária, os três primeiros deles são semicondutores devido aos seus orbitais HOMO preenchidos. Em contraste, espécies com estados de oxidação fracionários, mostram alta condutividade devido a fortes interações entre as moléculas [64,75]. Dentre os compostos obtidos por eletrocristalização podemos citar o complexo  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{V}(\text{DMIT})_3]$  que apresentou condutividade da ordem de  $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$  e de sua espécie oxidada por eletrocristalização  $[\text{Bu}_4\text{N}]_{0,17}[\text{V}(\text{DMIT})_3]$  que apresentou um aumento de condutividade de seis ordens de grandeza chegando a uma condutividade de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  [76].

Um bom indício que um composto pode ser eletrocristalizado é um rápido aumento da corrente de pico de oxidação na voltametria cíclica do composto indicando uma adsorção de espécies oxidadas condutoras na superfície do eletrodo. Esta foi uma característica comum aos complexos da série Ni(II), Pd(II) e Pt(II) estudados por da Cruz e col. [8, 10, 11].

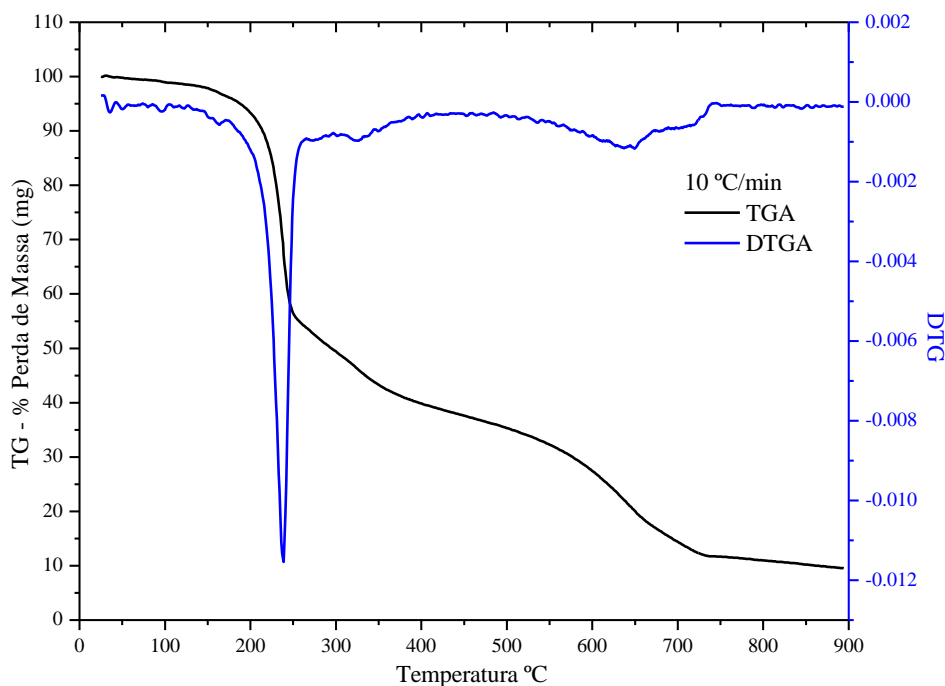
Observaram-se para estes complexos a deposição de filmes coloridos na superfície do eletrodo de trabalho após alguns ciclos de varredura de potencial. Pode-se dizer que os processos redox nestes complexos não são puramente difusional, tendo uma componente migratória que faz com que as espécies  $[Q]_z[M(dmit)_2]^y$  (Q = cátion, z = 1,2 e y = 1, 2, 0 ou fração) migrem em direção ao eletrodo de trabalho seguindo o gradiente de potencial formado entre os eletrodos. Esse comportamento eletroquímico é compatível com uma cinética limitada por transferência de carga e transporte de matéria, o que define justamente um processo quase-reversível. Para o composto  $(CH_2COOH)_2$ -DMIT não se observou crescimento brusco na corrente de pico de oxidação e nem deposição de material na superfície do eletrodo indicando que este composto não pode ser eletrocristalizado e que os processos redox seguem um mecanismo puramente difusional.

Do ponto de vista da utilização do composto  $(CH_2COOH)_2$ -DMIT como ânion dopante na eletropolimerização oxidativa do pirrol, deve-se observar que o potencial de oxidação do composto é bem superior ao potencial necessário para oxidar o pirrol (0,8 V). Isto garante que o monômero de pirrol seja oxidado antes da oxidação do ânion dopante.

#### **4.1.2. Caracterização Térmica do 4,5-bis (carboximetil-sulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona $(CH_2COOH)_2$ -DMIT**

Um estudo da perda de massa por termogravimetria foi feito para avaliar a estabilidade térmica do composto  $(CH_2COOH)_2$ -DMIT.

A Figura 19, mostra a curva termogravimétrica obtida a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min para o composto  $(CH_2COOH)_2$ -DMIT.



**Figura 19** – Curva Termogravimétrica e DTG (-) para o 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>-DMIT). Razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ .

A curva TG-DTG para o composto indica que este é estável até temperaturas próximas de 200 °C e que sua reação de decomposição ocorre em três etapas em temperaturas acima de 160 °C. Verifica-se que a primeira etapa de decomposição ocorre na faixa de temperatura de 100 - 250 °C com perda de massa de 40,0 % a reação possui velocidade máxima em torno de 236 °C, temperatura de pico na DTG. Nesta etapa ocorre a decomposição da água e provavelmente de parte do grupo carboxílico e quebra da estrutura cristalina tridimensional e liberação lenta de produtos voláteis e formação de polissulfetos, o que está de acordo com o trabalho de Wang e col. [77]. A segunda etapa de decomposição ocorre em 250 - 592 °C, a perda de massa é de 30,0 %, e a velocidade da reação nesta fase é máxima em 323 °C. Supõe-se que esta etapa esteja relacionada com a continuidade do processo de quebra e liberação de produtos de enxofre mais voláteis, provavelmente, mercaptanas. Na terceira etapa a perda de massa é de 15,0 %, e ocorre na faixa de temperatura de 592 - 680 °C, a velocidade da reação é máxima em 640 °C. Na quarta e última etapa que ocorre na faixa de 680 - 850 °C com perda de massa de 5,0 %, a velocidade máxima da reação acontece em 716 °C. Na terceira e quarta etapas provavelmente são consumidos os grupos dos anéis heterocíclicos de enxofre com formação de polissulfetos. Os 10,0 % de massa restante provavelmente não são consumidos devido à polimerização dos sulfetos, que devem ser consumidos a temperaturas acima de 900 °C.

Observando as curvas TG e DTG, pode-se inferir que a velocidade com que a reação ocorre diminui na seguinte ordem: etapas I, III, II e IV. Isto indica que a etapa II, por exemplo, leva mais tempo na degradação do que a etapa III. A largura da derivada da TG registra a velocidade da reação, maior largura da DTG indica que a reação é mais lenta [78]. Durante o processo de termodecomposição não se observou formação de intermediários estáveis evidenciado pela ausência de platôs nas curvas.

Na Tabela 5 estão os valores das faixas de temperatura em que ocorrem as etapas de decomposição para cada evento e a temperatura máxima de pico na DTG para o composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ .

**Tabela 5** – Etapas de decomposição, faixa de temperatura, temperatura de pico e dados da perda de massa para o composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ .

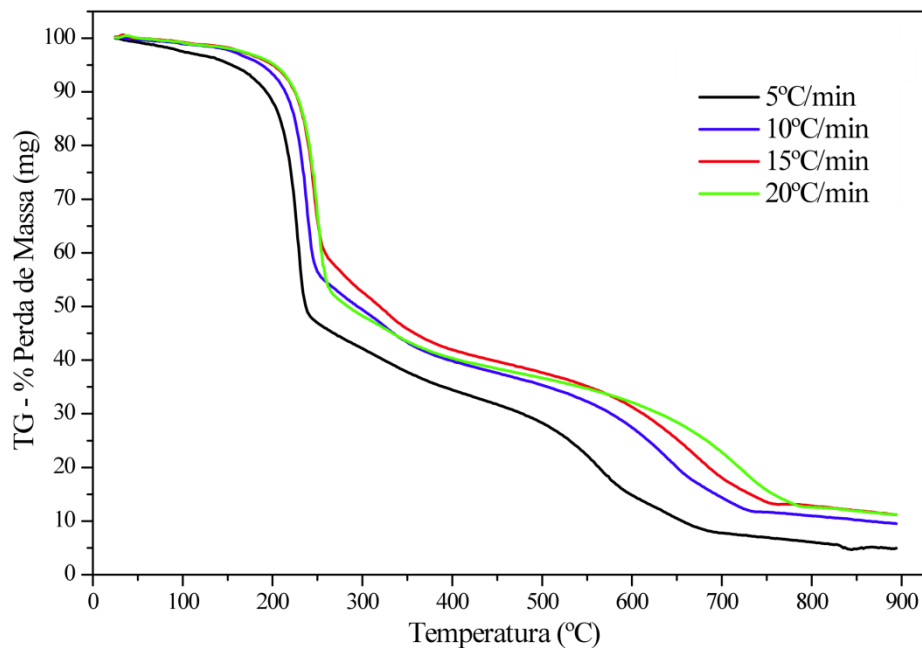
<b>Etapas</b>	<b>Faixa de temperatura</b>	<b>Temperatura de pico – Tp (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Perda de massa (mg)</b>
<b>I</b>	100 – 250	236	40,0	1,68
<b>II</b>	250 – 592	323	30,0	1,26
<b>III</b>	592 – 680	640	15,0	0,63
<b>IV</b>	680 – 850	716	5,0	0,21

O estudo da estabilidade térmica é importante para avaliar a estabilidade térmica do composto, pois a mesma pode limitar a aplicação dos filmes obtidos.

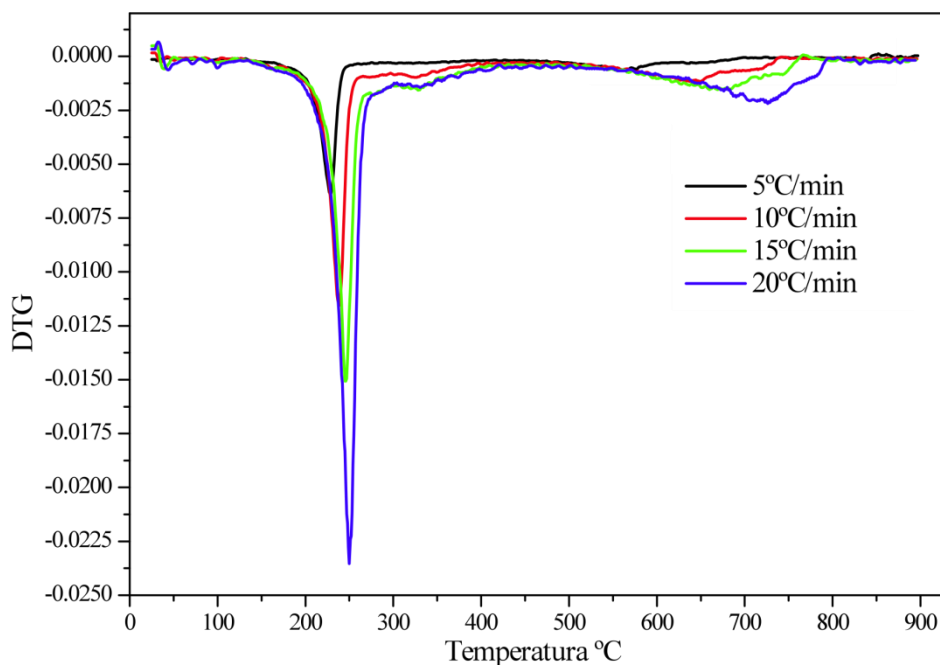
#### **4.1.2.1. Caracterização Térmica do $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ – Estudo da Cinética da Termodecomposição por TGA**

Concomitantemente ao estudo de estabilidade térmica tentou-se elucidar a cinética de termodecomposição do composto visando obtenção dos parâmetros de Arrhenius: energia de ativação “Ea” e fator pré-exponencial “A” (frequência de colisões). A Figura 20 mostra as curvas termogravimétricas e a Figura 21 as derivadas das curvas termogravimétricas para o composto de  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  avaliado nas velocidades de aquecimento 5, 10, 15 e 20 °C/min.





**Figura 20** – Curvas Termogravimétricas para o para o 4,5-bis(carboximethylsulfanyl)-1,3-ditiolar-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ) em atmosférica de nitrogênio, nas velocidades de aquecimento de 5, 10, 15 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , da temperatura ambiente até 900  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 21** – Derivadas das curvas Termogravimétricas para o para o 4,5-bis(carboximethylsulfanyl)-1,3-ditiolar-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ) obtidas em atmosférica de  $\text{N}_2$ , nas velocidades de aquecimento de 5, 10, 15 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , da temperatura ambiente até 900  $^{\circ}\text{C}$ .

Todo estudo cinético pode ser descrito pela equação básica que relaciona a taxa de reação  $da/dt$ , também chamada de taxa de conversão, em função da concentração de um dos reagentes  $g(\alpha)$  por meio da constante de velocidade  $k$ , à temperatura constante como descrito pela Equação (1) [79].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot g(\alpha) \quad (1)$$

O fator de conversão ( $\alpha$ ) (também chamado grau de conversão) do processo de decomposição ao longo do tempo é dado pela seguinte expressão [80]:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (2)$$

onde  $m_i$  e  $m_f$  correspondem à massa inicial e final da amostra, respectivamente, e  $m$  representa a massa em determinado instante.

A “força motriz” da reação de decomposição do composto é a temperatura, e seu efeito é introduzido por meio da equação de Arrhenius na determinação da constante de velocidade de perda de massa,  $k$ , Equação (3).

$$k = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (3)$$

onde  $A$  é o fator pré-exponencial de Arrhenius (também chamado de fator de frequência por representar a frequência de colisões inter-atômicas durante a reação de decomposição da amostra;  $Ea$  é a energia de ativação em J,  $R$  a constante dos gases ( $8,3145 \text{ J mol}^{-1}\text{k}^{-1}$ ), e  $T$  a temperatura absoluta em K.

Substituindo  $k$  na Equação (1), de acordo com a equação de Arrhenius obtém-se a Equação (4):

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \cdot g(\alpha) \quad (4)$$

Para sistemas termorrígidos, não fusíveis, que obedecem à cinética de reação de cura de ordem  $n$ , a taxa de conversão é função do consumo do reagente, decomposição do composto, assumindo-se que  $g(\alpha)=(1-\alpha)^n$ , onde o grau de conversão  $\alpha$  é a concentração fracionária dos reagentes consumidos no tempo  $t$ , tem-se [80]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Considerando-se o grau de conversão  $\alpha$ , proporcional ao calor envolvido, e assumindo a dependência da temperatura com a equação de Arrhenius, a Equação (4) torna-se a base para os métodos cinéticos dinâmicos que utilizam múltiplas varreduras como o método de

Kissinger [79] e Osawa [81], os quais relacionam a temperatura máxima do pico da reação de decomposição do composto,  $T_{\max}$  com a velocidade de aquecimento.

#### 4.1.2.2. Método de Kissinger

O método de Kissinger [79] é um método isoconversional diferencial, o qual utiliza dados termodinâmicos obtidos da análise termogravimétrica em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 °C/min), na determinação dos parâmetros cinéticos de Arrhenius: energia de ativação “Ea” e fator pré-exponencial “A” (frequência de colisões). Provavelmente o método de Kissinger é o mais popular dos métodos de cálculo dos parâmetros cinéticos de reações de decomposição térmica, o qual está representado na sua forma mais simples pela Equação (6):

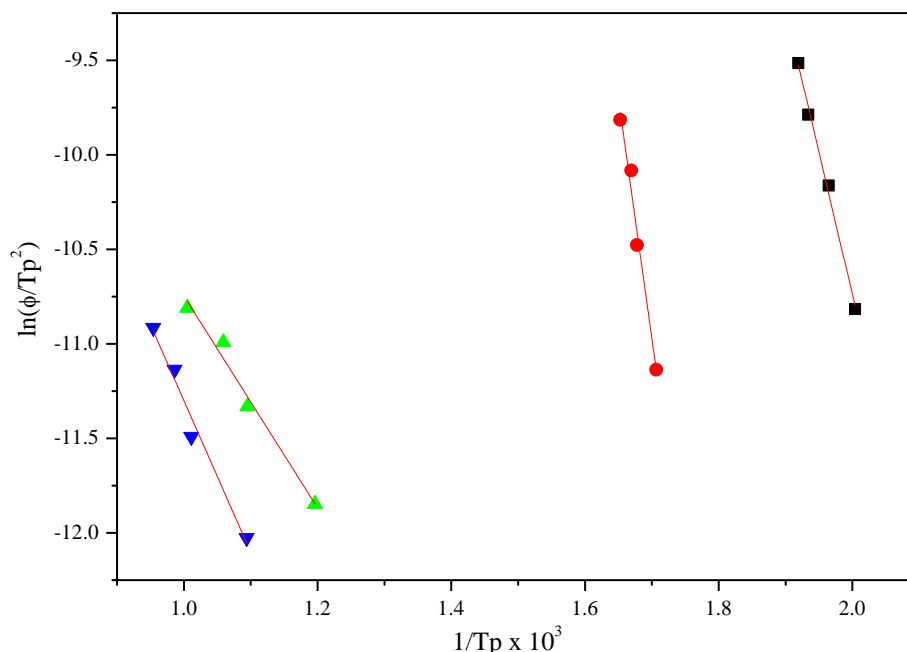
$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{T} - \frac{Ea}{RT_p} \quad (6)$$

A equação de Kissinger [79] pode ser associada com a equação da reta:  $y = bx + a$ . O procedimento consiste em obter os valores de  $\ln(\phi/T_p^2)$  e, representá-lo em função de  $(1/T_p \times 10^3)$ , onde  $T_p$  é a temperatura absoluta de pico da curva DTG e  $\phi$  é a razão de aquecimento da amostra. A temperatura de pico,  $T_p$ , de cada etapa de decomposição, representa o ponto onde a velocidade da reação de decomposição é máxima. Para cada razão de aquecimento um gráfico foi traçado. Nos quatro gráficos obtidos, agrupados na Figura 22, aplicou-se uma regressão linear nas retas a fim de obter os coeficientes referentes à inclinação das mesmas.

Com base na Equação (6), percebe-se que a conversão é utilizada de forma independente e não se torna necessário conhecer a ordem n de reação para a obtenção da energia de ativação. Se, no entanto a ordem de reação for conhecida, pode-se utilizar a Equação (5) para estimar a energia de ativação.

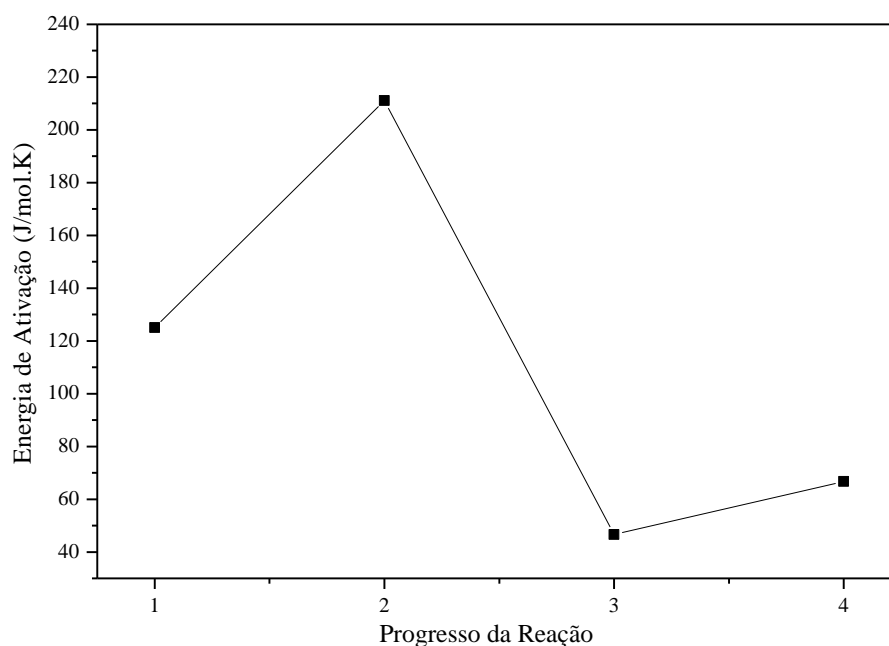
Na Figura 22 estão representadas as retas referentes a cada pico: I, II, III e IV, dispostos da direita para esquerda. Os quatro pontos das retas são as taxas de aquecimento ( $\phi$ ) de cada amostra, 5, 10, 15 e 20 °C/min, respectivamente, no gráfico estão dispostos de cima para baixo consecutivamente.

A partir das retas obtidas foi possível determinar os parâmetros de Arrhenius. A energia de ativação foi calculada a partir da relação:  $(-Ea/R) =$  coeficiente angular b e, o fator de frequência A é dado por  $\ln(AR/T) =$  coeficiente linear a.



**Figura 22** – Gráfico de Kissinger para a decomposição térmica do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ),  $\phi$  e  $T$  são a razão de aquecimento e temperatura absoluta, respectivamente. A legenda indica as velocidades de aquecimento da amostra 5, 10, 15 e 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$  representados pelos símbolos da legenda de cima para baixo respectivamente. ■ Primeiro Pico ● Segundo Pico ▲ Terceiro Pico e ▼ Quarto Pico.

A Figura 23 mostra o comportamento das energias de ativação referentes às etapas de decomposição do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  calculadas pelo método de Kissinger.



**Figura 23** – Energia de Ativação no progresso da reação calculada pelo Método de Kissinger para cada etapa de decomposição do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ).

A Tabela 6 mostra os valores encontrados pelo método de Kissinger para a energia de ativação “ $E_a$ ” e para o fator pré-exponencial “ $A$ ” (frequência de colisões).

**Tabela 6** – Valores de fator pré-exponencial aparente,  $\ln A_{app}$  e energia de ativação,  $E_a$ , calculados utilizando o método de Kissinger, para o composto  $(CH_2COOH)_2$ -DMIT.

Picos DTG	Coefficiente de correlação linear (R)	Fator de frequência A	Energia de ativação $E_a$ (kJ/mol)
I	0,99797	$7,4 \times 10^8$	125,0
II	0,99031	$2,9 \times 10^{14}$	211,0
III	0,99091	$1,8 \times 10^{-2}$	46,7
IV	0,98975	$1,1 \times 10^{-1}$	66,7

Com base nos resultados apresentados na Figura 23 e na Tabela 6, verifica-se que a segunda etapa, apresenta maior valor de  $E_a$  e, representa a etapa determinante da velocidade da reação de termodecomposição do  $(CH_2COOH)_2$ -DMIT.

O gráfico de dependência dos valores de energia de ativação ( $E_a$ ) com o progresso da reação (Figura 23) mostra que os valores de  $E_a$  variam com o progresso da reação. Segundo Vyazovkin [81], uma variação de  $E_a$  com  $\alpha$  sugere que a reação envolvida ajusta-se no modelo de reações de múltiplas etapas onde as etapas de decomposição observadas podem ou não corresponder às etapas reais de decomposição do sólido.

Há uma controvérsia no estudo da cinética de estado sólido com relação à variação de  $E_a$  com progresso da reação ( $\alpha$ ). Galwey [82] já questionou seu significado em cinéticas de decomposição de estado sólido e propôs várias explicações para este fato. Vyazovkin [81] também forneceu explicações para este comportamento. A maioria delas tem como foco os métodos matemáticos.

A cinética de estado sólido desenvolveu-se a partir da cinética de reações em sistemas homogêneos (ex. gases e líquidos). A equação de Arrhenius relaciona a constante de velocidade de uma reação de única etapa com a temperatura através da  $E_a$  e do fator pré-exponencial “ $A$ ”. Assume-se que a energia de ativação e o fator pré-exponencial permaneçam constantes, porém, observa-se que na cinética de reações de estado sólido, estes parâmetros variam com o progresso da reação. Esta variação pode ser detectada pelos métodos isoconversionais, tais como Friedman [83], Flynn-Wall-Ozawa [84, 85], Malek [86], Kissinger [79], etc. Enquanto que esta variação parece estar conflitando com os princípios da cinética química básica, na realidade, ela não está. Tal comportamento parece mostrar que a cinética

de estado sólido, quando comparada a reações em fase homogênea, é muito mais complexa, dividindo-se em várias etapas.

Quando duas ou mais etapas elementares, cada uma tendo um único valor de  $E_a$ , controlam a velocidade de formação dos produtos, a reação é chamada de reação complexa [82]. Em tais reações, pode se observar uma mudança na  $E_a$  com o progresso da reação. Esta mudança depende da contribuição de cada etapa elementar. A complexidade cinética não está limitada às múltiplas etapas das reações químicas, podendo incluir os processos físicos (ex. sublimação, fusão localizada, adsorção-desorção, difusão de produtos gasosos, efeitos de tamanho de partículas e de morfologia) que apresentam diferentes valores de  $E_a$  durante o curso da reação.

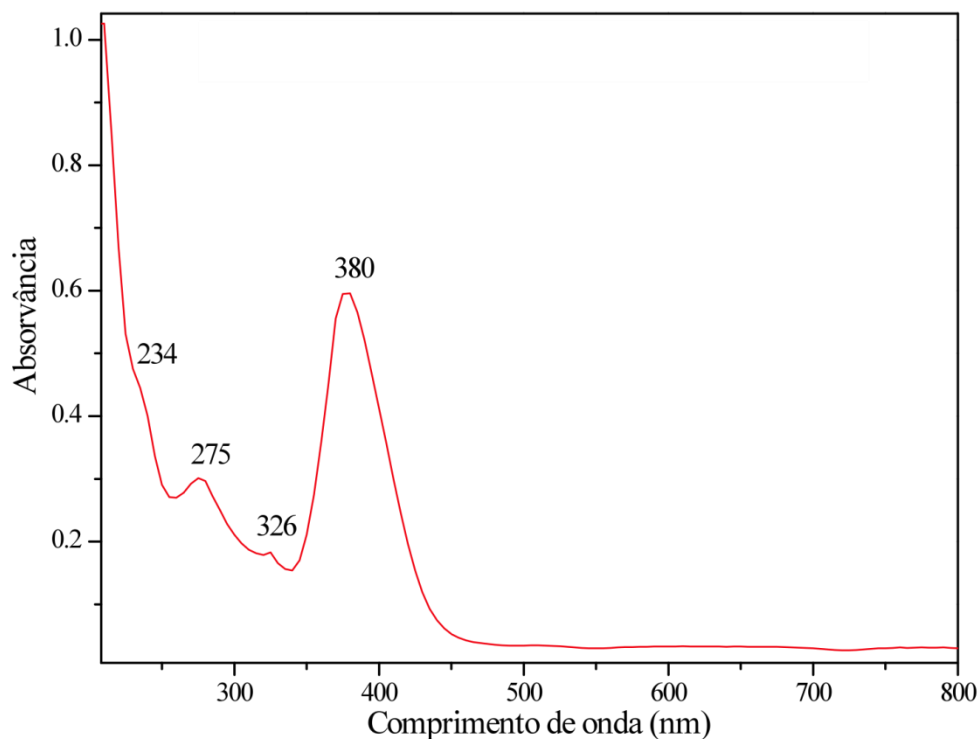
Segundo Vyazovkin e Lesnikovich [87], a variação de  $E_a$  não apenas serve para identificar a complexidade dos processos, mas também pode identificar o seu esquema cinético. Uma reação elementar (que acontece em uma só etapa) pode mostrar variação  $E_a$  durante seu progresso devido à natureza heterogênea da amostra sólida, a qual pode causar uma mudança sistemática na cinética da reação devido à formação de produtos, formação de defeitos na rede cristalina, tensão intra-cristalina ou outros efeitos semelhantes. A reatividade também pode ser afetada por variáveis experimentais que podem mudar a cinética da reação afetando o calor ou a transferência de massa na interface da reação [82].

### **4.1.3. Caracterização Espectroscópica do 4,5-bis (carboximetil-sulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ -DMIT**

#### **4.1.3.1. Caracterização espectroscópica ultravioleta – visível (UV-Vis)**

A estrutura eletrônica do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ -DMIT) foi investigada por espectroscopia eletrônica na região do UV–Visível (região de absorção da camada de valência). O espectro foi obtido a partir de soluções: acetonitrila e água com concentração  $10^{-5}$  mol/L na região de 200 a 800 nm. As bandas dos espectros UV-Vis foram determinadas através da decomposição em gaussianas.

A Figura 24 mostra o espectro de absorção na região do UV–vis para o ( $\text{CH}_2\text{COOH})_2$ -DMIT em acetonitrila.

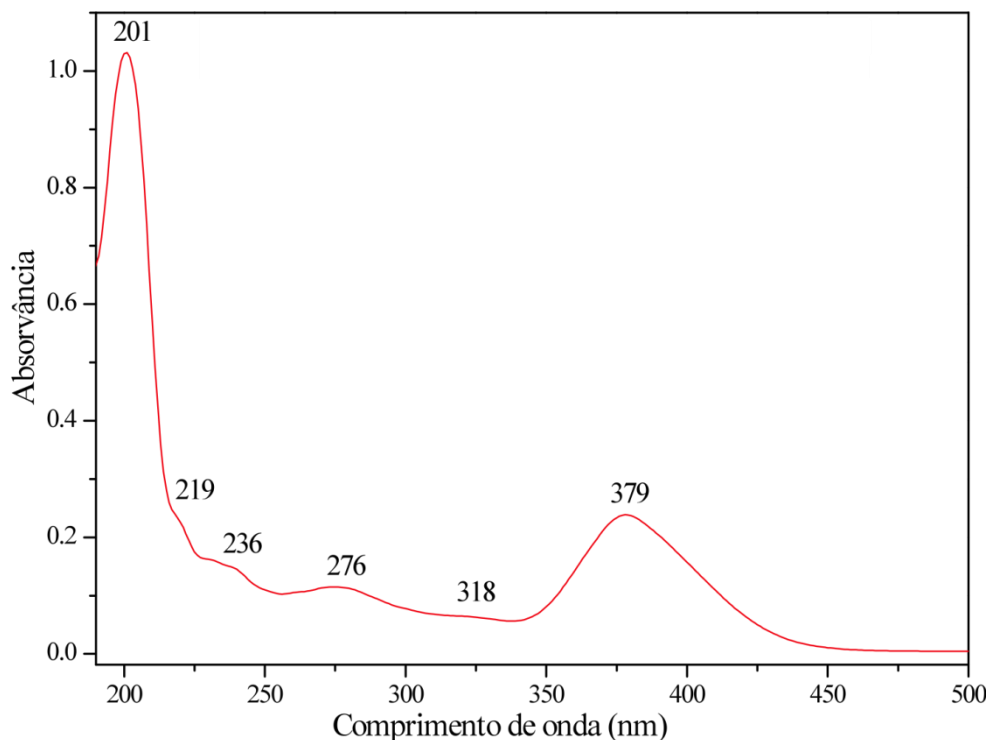


**Figura 24** – Espectro na região do ultravioleta-visível do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  em acetonitrila.

As bandas de absorção centradas em 234, 275, 326 e 380 nm foram identificadas para o composto em solução de acetonitrila. A banda na região de 220 - 235 nm podem ser atribuídas às transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  do heterociclo. A banda em 326 nm pode ser atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante DMIT [77]. A banda de alta intensidade em torno de 380 nm pode ser atribuída a transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  do grupamento carbonílico (C=O) [88]. Segundo Whittaker [89] em compostos de bicarbonílicos pode ocorrer à conjugação de dois picos carbonílicos, podendo ser atribuídos a duas transições  $n \rightarrow \pi^*$  na região de 270 nm e 300 - 440 nm, que é a razão para alguns destes compostos terem coloração amarela.

Vale ressaltar que o espectro do sal de sódio de DMIT ( $\text{Na}_2\text{DMIT}$ ) não exibe bandas na região de 350 – 370 nm. O complexo de Pt(II) estudado por da Cruz e col. [8] apresentou uma banda na região de 370 nm. Esta banda de baixa intensidade foi atribuída a transições de transferência de carga do tipo  $\text{Pt(II)} \leftarrow \text{S}$  (transferência de carga do ligante para o metal).

A Figura 25 mostra o espectro de absorção na região do UV-vis para o  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  em solução aquosa. Quando comparado com o obtido em acetonitrila o espectro apresenta um deslocamento de algumas bandas para menores comprimentos de onda indicando que o solvente promoveu um maior desdobramento dos orbitais do composto.



**Figura 25** – Espectro na região do ultravioleta-visível do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>-DMIT) em água.

O princípio de Franck-Condon [90] afirma que as transições eletrônicas envolvem movimento de elétrons, incluindo aqueles do solvente, mas não movimento de átomos. Quando os elétrons do solvente podem rearranjar para estabilizar o estado excitado de uma molécula, a diferença de energia entre os níveis eletrônicos da molécula é baixada e a absorção move-se para maiores comprimentos de onda.

Solventes polares como a acetonitrila ( $\mu = 3,92$  D) podem ajudar a estabilizar o estado excitado. Esta estabilização extra do estado excitado (LUMO) leva ao decréscimo na diferença de energia entre o HOMO e o LUMO e desloca as absorções para maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico). Em sistemas carbonílicos com transição  $n \rightarrow \pi^*$  a interação do par isolado da carbonila no estado fundamental com o solvente polar baixa a energia do orbital  $n$  com o par isolado e, portanto aumenta a energia requerida para promover o elétron para o nível energético  $\pi^*$ . Isto ocasiona um deslocamento hipsocrômico para menores comprimentos de onda [88].

Da Figura 25 observa-se que todas as bandas de absorção do composto tiveram deslocamentos para menores comprimentos de onda quando obtidas em meio aquoso. Esta observação está de acordo com o que foi discutido anteriormente uma vez que a acetonitrila apresenta polaridade maior do que a água ( $\mu = 1,85$  D). No entanto a banda relativa à



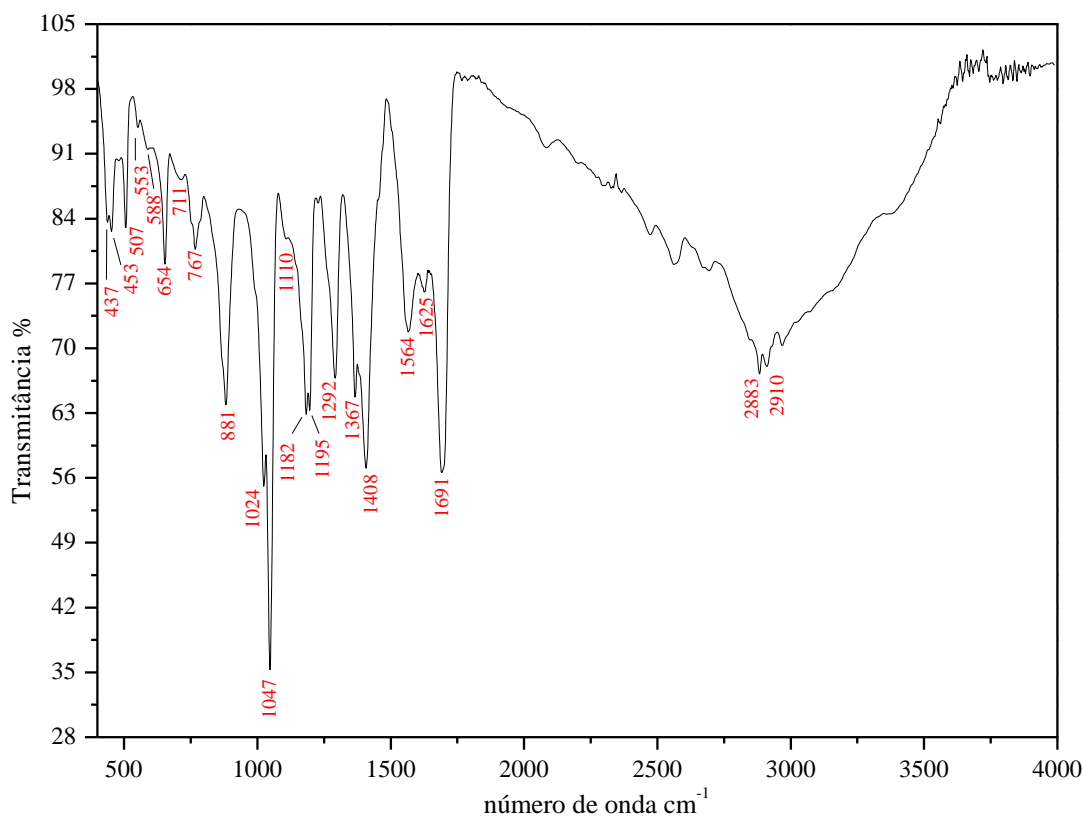
transição  $n \rightarrow \pi^*$  não se comportou como esperado. O deslocamento de comprimentos de onda induzido por solvente não podem ser explicado apenas em termos da variação do momento de dipolo sobre as transições eletrônicas. A variação no momento de dipolo do estado fundamental do soluto, induzida pelo grupo de moléculas de solventes que o circundam deve também ser levado em consideração. As moléculas dipolares de soluto provocam uma polarização eletrônica das moléculas de solvente que as circundam, criando uma reação de campo que se origina de uma interação entre um dipolo pontual ideal e não-polarizável e um dielétrico contínuo e polarizável no qual o dipolo está imerso. Esta reação afeta o momento de dipolo do estado fundamental do soluto. Isto é, a interação das moléculas dipolares do soluto com a reação de campo induzida, devido ao momento de dipolo total (permanente ou induzido) de moléculas de solvente pode causar uma alteração da estrutura eletrônica do composto [91].

Os solventes próticos como a água são capazes de formar ligações hidrogênio com os pares isolados do grupamento carbonil, baixando a energia do estado  $n$ , enquanto que a energia do estado  $\pi^*$  não é modificada pela a ligação intermolecular hidrogênio [91]. Assim, esta interação específica soluto/solvente poderia levar a um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção  $n \rightarrow \pi^*$  como é observado para o espectro do  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ -DMIT em água.

Globalmente, os deslocamentos observados experimentalmente para todas as bandas de absorção do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  são os resultados líquidos, em parte, das três contribuições: eletrostática (dipolo/dipolo, dipolo/dipolo induzido (deslocamento hipsocrômico), dispersão (deslocamento batocrômico), e ligações de hidrogênio específicas (deslocamento hipsocrômico) [91]. A dominância das interações soluto/solvente para o soluto em estudo mostrou-se depender dos solventes utilizados.

#### **4.1.3.2. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma ferramenta poderosa na confirmação da presença da unidade DMIT em compostos. A Figura 26 mostra o espectro FTIR obtido para o composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ -DMIT.



**Figura 26** – Espectro na região do Infravermelho do composto 4,5- bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ .

No espectro FTIR, o  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  apresenta uma banda larga na região de 2000 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , na região típica do grupamento OH. Para muitos dímeros de derivados de ácidos carboxílicos, esta banda é uma banda muito forte e larga que se estende de 2500-3300  $\text{cm}^{-1}$  e sobrepõe os picos finos do estiramento C-H, que devem ser vistos se estendendo além do envelope da banda O-H em 2990, 2950 e 2870  $\text{cm}^{-1}$ . Uma banda intensa, característica do grupamento (C=O) foi observada em 1691  $\text{cm}^{-1}$ , Esta banda que normalmente surge na região de 1706 a 1760  $\text{cm}^{-1}$  tem sua absorção reduzida provavelmente devido à formação de dímeros de ácido carboxílico [89]. Devido à formação de ligações de hidrogênio fortes, os derivados de ácidos carboxílicos existem na forma de dímeros no estado líquido ou sólido em soluções muito concentradas. A grande contribuição da estrutura de ressonância explica a força da ligação de hidrogênio, anormalmente alta. A formação da ligação hidrogênio interna e a ressonância enfraquece a ligação C=O reduzindo a frequência de absorção da deformação axial observada para os monômeros. Os dímeros de ácidos carboxílicos têm centro de simetria, isso faz com que apenas o modo de deformação axial assimétrico absorva no

infravermelho. A banda observada em  $1408\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo de vibração de estiramento da ligação (C=C) do anel. Na região de impressão digital dos derivados do DMIT observou-se um duplete em  $1047$  e  $1024\text{ cm}^{-1}$  atribuído a modos vibracionais fundamentais. A banda em  $1015\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao deslocamento fora do plano da ligação (C=C) e a banda em  $1038\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento simétrico do grupo tiona (C=S). As bandas em frequência de  $881$  e  $767\text{ cm}^{-1}$  também foram observadas e atribuídas ao modo vibracional de estiramento da ligação (C-S). Estas bandas geralmente confirmam a presença do ligante DMIT em complexos. Os modos vibracionais observados estão próximos daqueles observados por Wen e col. [92].

Modos vibracionais observados na região de  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos combinados, os quais são responsáveis pelas deformações internas do anel e as do tipo C=S fora do plano. Foram observadas também bandas atribuídas a modos vibracionais de estiramento simétrico do grupamento ( $-\text{CH}_2$ ) por volta de  $2910\text{ cm}^{-1}$  e modos vibracionais de deformação: simétrico e assimétrico do grupamento ( $-\text{CH}_2$ ) em  $1367$  e  $1408\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Matsubayashi e col. [93] a principal variação nas frequências das bandas desta classe de compostos ocorre nos estiramentos das ligações C=C, pois estas ligações estão mais sujeitas às alterações de densidade eletrônica.

O trabalho de Wang e col. [77] permite inferir que as bandas em  $1408$ ,  $1367$  e  $1292\text{ cm}^{-1}$  são características dos modos de flexão simétricos do H-C-H. Vale ressaltar que algumas bandas são características da combinação de dois modos vibracionais, caso da banda em  $1398\text{ cm}^{-1}$  que parece representar os modos vibracionais de flexão simétrico do grupo H-C-H e alongamento do C=C do anel do DMIT.

A banda em  $507\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de alongamento simétrico de fragmentos de  $\text{S}=\text{CS}_2$  e as bandas em  $453$  e  $437\text{ cm}^{-1}$  são características dos fragmentos de  $\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2$  do  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ .

Os dados obtidos da espectroscopia vibracional na região do infravermelho estão resumidos na Tabela 7. Os valores estão coerentes com os resultados encontrados na literatura por Wang e col. [77] e por Matsubayashi e col. [93] para quelatos do ligante DMIT e serviram para identificar e caracterizar o composto quanto aos modos vibracionais predominantes.

**Tabela 7** – Dados do espectros FTIR do composto 4,5- bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT).

Atribuição	cm <sup>-1</sup>
Modos combinados: $\delta$ do anel e $\delta_{f\text{ plano}}(\text{C}=\text{S})$	400 - 500
$\nu_{\text{sim}}(\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2)$	444, 498
$\nu_{\text{sim}}(\text{S}=\text{CS}_2)$	580
$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$	581
$\nu(\text{C}-\text{S})$	758, 881, 1000
$\delta_{f\text{ plano}}(\text{C}=\text{C})$	1024
$\nu_s(\text{C}=\text{S})$	1047
$\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{O})$	1173
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1283
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anel}}$	1408
$\delta_{\text{sim e assim}}(-\text{CH}_2)$	1367 e 1470
$\nu_{\text{ass}}(\text{C}=\text{O})$	1682
- C=O típica de dímeros de ácidos carboxílicos	1691
$\nu_{\text{sim}}(-\text{CH}_2)$	2900
- OH	2000 – 3200

## 4.2. Síntese e caracterização do PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$

### 4.2.1. Síntese do filme PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}]^{2-}$

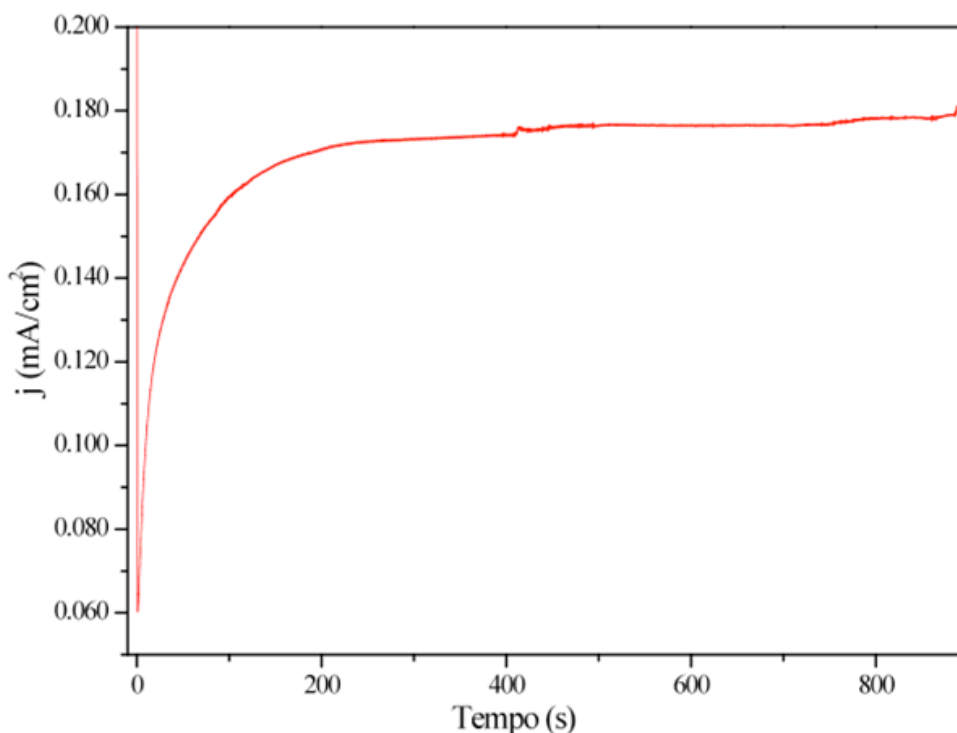
A síntese eletroquímica do polipirrol produz filmes condutores que são dopados simultaneamente à sua formação e são autossuportados. O nível de *dopagem* depende fortemente das condições experimentais utilizadas, como o modo de deposição, valor do potencial aplicado, solvente, composição do eletrólito de suporte, concentração do monômero, densidade de corrente entre outros.

A eletropolimerização oxidativa do pirrol ocorre em geral em um potencial moderadamente positivo ( $E = 0,8 \text{ V}$ ) utilizando como referência eletrodo Ag/AgCl<sup>-</sup> e contra-eletrodo de Pt [94].

No início, foram realizadas diversas tentativas de se obter o polipirrol utilizando o  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  como contra-ânions, para isso algumas condições experimentais foram utilizadas. Dentre as condições, variaram-se: as razões pirrol bem como os valores de densidade de corrente, carga de síntese e potencial aplicado. Diferentes técnicas de aplicação de corrente e potencial foram testadas sendo que as melhores condições de síntese e aparente uniformidade com relação à espessura e morfologia foram obtidas nas condições relatadas a seguir.

Filmes  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  foram eletrodepositados potenciostaticamente utilizando soluções contendo  $10^{-3}$  mol/L do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  e 0,1 mol/L de pirrol em água deionizada (mili-Q) aplicando-se um potencial de 0,8V por 900 segundos correspondendo a uma carga de síntese  $92 \text{ mC/cm}^2$  (dada pela integral da área sob a curva da Figura 27). A técnica potenciostática foi a que forneceu filmes com as melhores características.

A Figura 27 é a curva cronoamperométrica obtida durante a eletropolimerização potenciostática do pirrol na presença dos contra-ânions  $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$ .



**Figura 27** – Curva cronoamperométrica para o crescimento potenciostático do polipirrol na presença de solução aquosa  $10^{-3}$  mol/L composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  e Py 0,1 mol/L.  $E = 0,8$  Volt.

Observa-se que a eletropolimerização segue um mecanismo de nucleação instantânea onde os núcleos formados crescem até cobrir toda a superfície do eletrodo. Estudos anteriores realizados por Abrantes e col. [95] relativos ao crescimento de polímeros condutores mostram que é possível distinguir três regimes nas curvas cronoamperométricas:

(i) Inicialmente observa-se um decréscimo na corrente decorrente do processo de oxidação envolvendo o monômero e o contra-ânion. Esta etapa é controlada por difusão;

(ii) Em seguida ocorre a nucleação controlada por difusão dos oligômeros produzidos na solução;

(iii) A partir deste ponto ocorre a expansão seguida da coalescência dos núcleos formados (crescimento).

O movimento de espécies na solução que acompanha este processo se dá devido à difusão e migração, resultando em um deslocamento de espécies monoméricas em direção à superfície do eletrodo (i). Após (ii) deve ser levado em conta o movimento de prótons, formados durante a oxidação do pirrol, para longe da superfície do eletrodo à medida que o filme polimérico é depositado na superfície do eletrodo através do processo de oxidação (iii). Nestes sistemas, esperam-se fluxos de outras espécies ocorrendo próximo e distante da superfície do eletrodo, tais como:

(a) difusão e migração de ânions nas proximidades da superfície do eletrodo durante a compensação de cargas do polímero ou;

(b) difusão de oligômeros não consumidos para longe da superfície do eletrodo.

A velocidade de polimerização é limitada pela difusão do monômero em direção ao anodo durante a propagação da cadeia. Isto explica porque só foi observada a formação de filmes em razões de concentração onde havia excesso de monômero.

O filme PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  foi obtido sobre eletrodo de ITO, Figura 28.

Os filmes obtidos mostraram boa aderência na superfície do eletrodo, tanto em ITO (óxido de estanho dopado com Índio) quanto em FTO (óxido de estanho dopado com fluoreto), isto foi verificado aplicando um teste simples com fita adesiva.

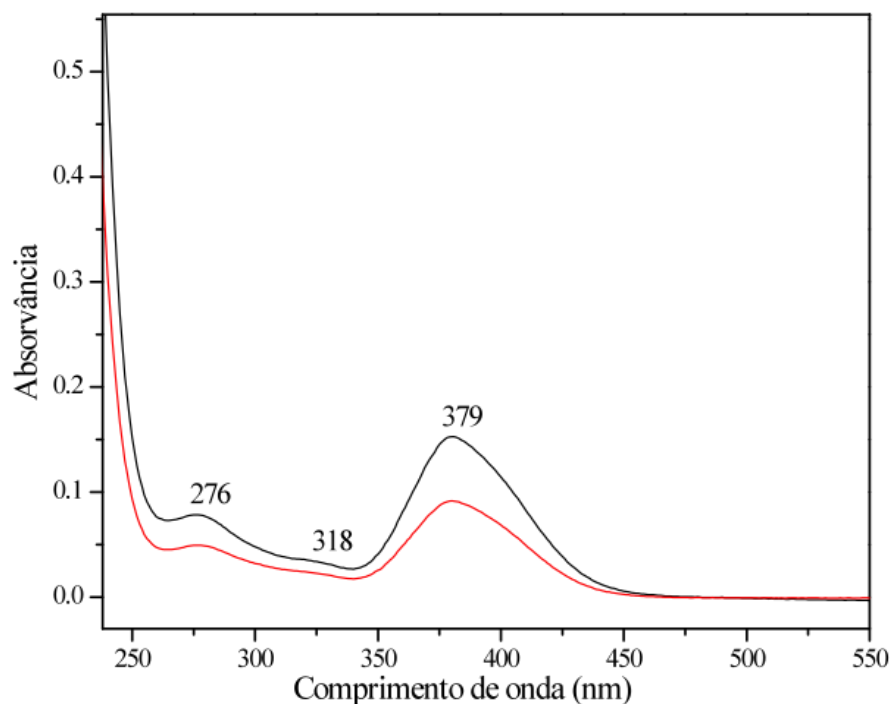


**Figura 28** – Filme PPy/ $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  obtidos pela eletropolimerização oxidativa do pirrol na presença do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  - sobre eletrodos de ITO.

A coloração dos filmes obtidos ao contrário do que foi observado para os filmes estudados por da Cruz e col. [13] não seguiram a coloração do composto uma vez que este sistema trata-se apenas do ligante orgânico e não apresenta centros metálicos. O filme apresentou-se na coloração característica dos filmes de PPy com contra-ânions comuns apenas um pouco mais avermelhado.

Assim como foi relatado por da Cruz e col. a espessura dos filmes cresce à medida que aumenta a profundidade de imersão na solução de síntese. Segundo Saunders e col. [96] e Takakubo e col. [97], este efeito é atribuído a variações de densidade de corrente na superfície do eletrodo que pode causar uma distribuição não uniforme de cargas resultando em filmes com diferentes graus de *dopagem* durante a síntese. Verifica-se, em geral, um aumento na condutividade com a imersão sendo necessário realizar medida em diferentes regiões do filme de modo a se obter um valor médio para a condutividade final.

Com a finalidade de monitorar o consumo do contra-ânion durante a eletropolimerização dos filmes PPy/ $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$ , foram obtidos espectros UV-Vis da solução, diluída 10 vezes, antes e depois da eletropolimerização potencioestática do pirrol na presença do composto contra-ânion. Os espectros de absorção na região do Uv-Vis para as soluções antes e após 15 min de síntese estão na Figura 29.



**Figura 29** – Espectro de absorção na região do UV-vis para a eletropolimerização do pirrol na presença do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT obtidos a partir de solução aquosa antes (-) e após 900 segundos de eletrossíntese (-).

A espectroscopia na região do UV-Vis permite avaliar o consumo do ânion durante a reação pelo monitoramento de qualquer uma das bandas presentes no espectro, considerando que a concentração da espécie está diretamente relacionada com a absorvância através da lei de Lambert Beer [98]:

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon cl \quad (7)$$

onde A é a absorvância, I<sub>0</sub> é a intensidade do feixe incidente, I é a intensidade do feixe transmitida, c é a concentração da solução, l é o caminho ótico percorrido na cela e ε é o coeficiente de absorvidade molar. O coeficiente de absorvidade molar é definido como sendo a absorvância de uma solução 1 mol/dm<sup>3</sup> em uma cela de 1 cm de caminho ótico.

No espectro bandas na região de 276 a 380 nm foram observadas e atribuídas às transições do tipo n → π\*. Estas bandas estão presentes no espectro do composto puro em decorrência das transições do anel e também estão presentes no espectro de absorção do pirrol devido a transições semelhantes [99]. Não se observou surgimento ou deslocamentos de bandas.

Appel e col. [99] observaram em seu trabalho bandas que foram atribuídas a oligômeros de pirrol (pouco solúveis) em 293 e 338 nm e uma banda em 211 nm relativa ao



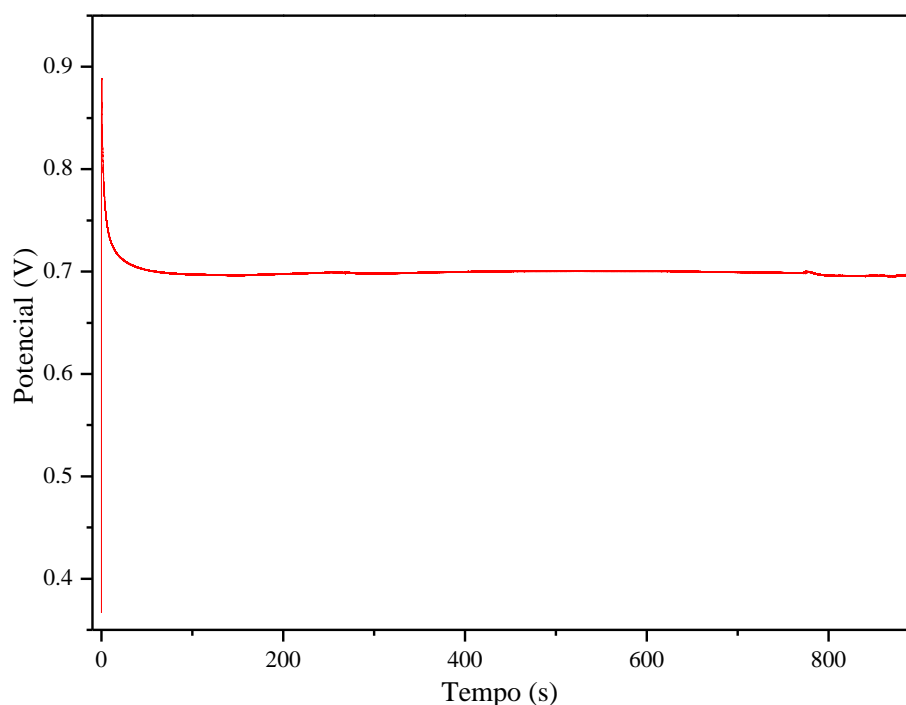
monômero. Estas bandas devem estar sobrepostas com as bandas do composto e não foram claramente identificadas nos espectros das soluções de síntese.

Após o tempo de síntese, todas as bandas observadas inicialmente, tiveram sua intensidade diminuída em aproximadamente metade do valor inicial de absorvância. Isto confirma que o contra-ânion é consumido durante a eletropolimerização do pirrol ocorrendo assim formação de um novo material polimérico depositado na superfície do eletrodo.

Com o objetivo de avaliar a influência das condições de síntese na obtenção do filme utilizou-se também a técnica galvanostática.

O que se observou no cronopotenciograma de crescimento dos filmes crescidos a 25 mA/cm<sup>2</sup> foi que este cresce a potenciais bem mais elevados do que quando se aplica uma menor densidade de corrente. Esta sobreoxidação causa modificações visíveis fazendo com que os filmes se apresentem menos uniformes e menos aderentes.

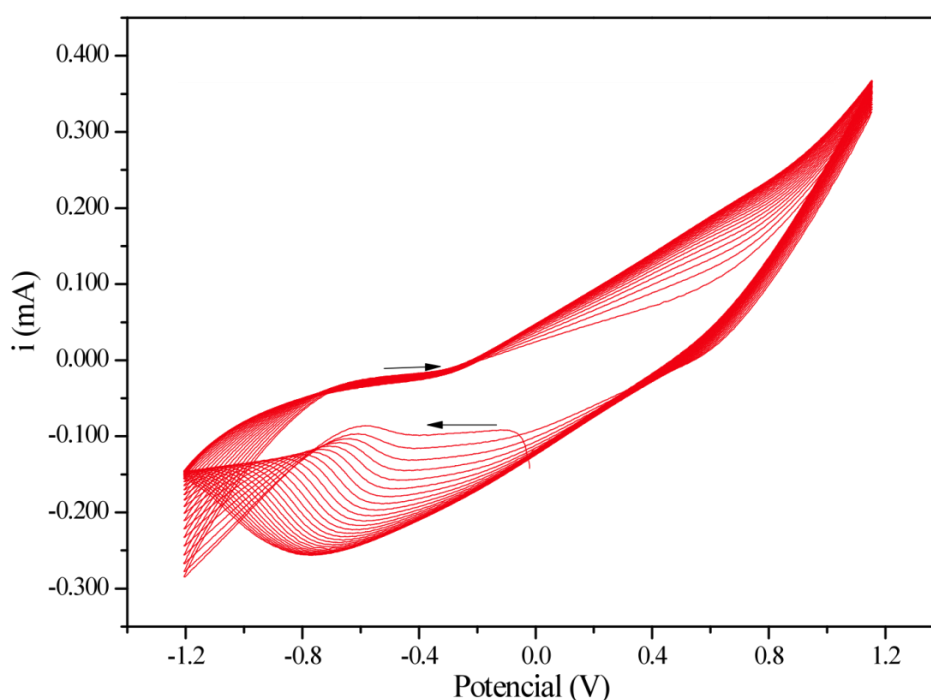
Com o intuito de obter filmes mais espessos e crescidos a potenciais mais baixos, reduziu-se a densidade de corrente para valores na faixa de 0,2 mA/cm<sup>2</sup> de acordo com a densidade corrente de crescimento observada no cronoamperograma da Figura 27, cerca de 0,18 mA/cm<sup>2</sup>. A Figura 30, mostra o cronopotenciograma para o crescimento do filme PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup> com 0,2 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente.



**Figura 30** – Curva cronopotenciométrica para o crescimento galvanostático do polipirrol na presença de solução aquosa 10<sup>-3</sup> mol/L composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT e Py 0,1 mol/L, j = 0,2 mA/cm<sup>2</sup> em eletrodo de ITO.

O filme obtido nestas condições apresentou uniformidade e aparência semelhante ao filme obtido pela técnica potenciostática sugerindo que através de um acerto nos valores de densidade de corrente e potencial pode-se obter os filmes através de ambas as técnicas sem aparente prejuízo às propriedades do material.

Filmes de  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  foram depositados eletroquimicamente sobre substrato de ITO utilizando a técnica de voltametria cíclica conforme a Figura 31 que apresenta os ciclos voltamétricos consecutivos obtidos durante o crescimento do filme polimérico. Os ciclos voltamétricos foram registrados em desenho livre pelo programa de computador em conexão com o potenciostato.



**Figura 31** – Voltamogramas cíclicos consecutivos durante a síntese do filme  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$ , Em solução aquosa 0,1 mol/L Py e  $10^{-3}$  mol/L 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ,  $v= 100$  mV/s vs Ag/AgCl – substrato de ITO.

Nota-se que o comportamento voltamétrico não se altera durante o crescimento observando-se apenas um deslocamento nos picos durante a formação do filme. Os picos redox sofrem um deslocamento para potenciais menos positivos à medida que aumenta o número de ciclos sugerindo uma aparente dependência linear com a velocidade de varredura. Este deslocamento é atribuído ao progressivo aumento da quantidade de polímero e a efeitos de queda ôhmica que se acentuam nos filmes mais espessos [100]. Verifica-se também um aumento de corrente com o aumento dos ciclos que é característico da deposição de material eletroativo na superfície do eletrodo de trabalho.

É importante observar que ao contrário do que foi observado para os filmes híbridos PPy/[M(DMIT)<sub>x</sub>]<sup>2-</sup> obtidos por da Cruz e col. [8] em que os processos eletroquímicos envolvidos no crescimento dos filmes aparentemente eram regidos pelas reações redox sofridos pelo contra-anion e não apenas pelo crescimento do PPy, neste sistema a forma do voltamograma durante o crescimento do filme é muito semelhante àqueles obtidos para o crescimento de filmes de PPy na presença de contra-ânions clássicos com o BF<sub>4</sub><sup>-</sup> e não parece sofrer influência das reações redox do composto uma vez que estas ocorrem em faixas de potenciais bem diferentes daqueles necessários para o processo de oxidação do monômero [101]. Como mencionado anteriormente, a fim de que o composto (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT possa ser utilizado como contra-ânion dopante na síntese de polímeros condutores, o potencial de oxidação dos ânions dopante contido no eletrólito deve ser maior do que o do monômero. Isto garante que o monômero seja oxidado antes da oxidação dos ânions dopantes.

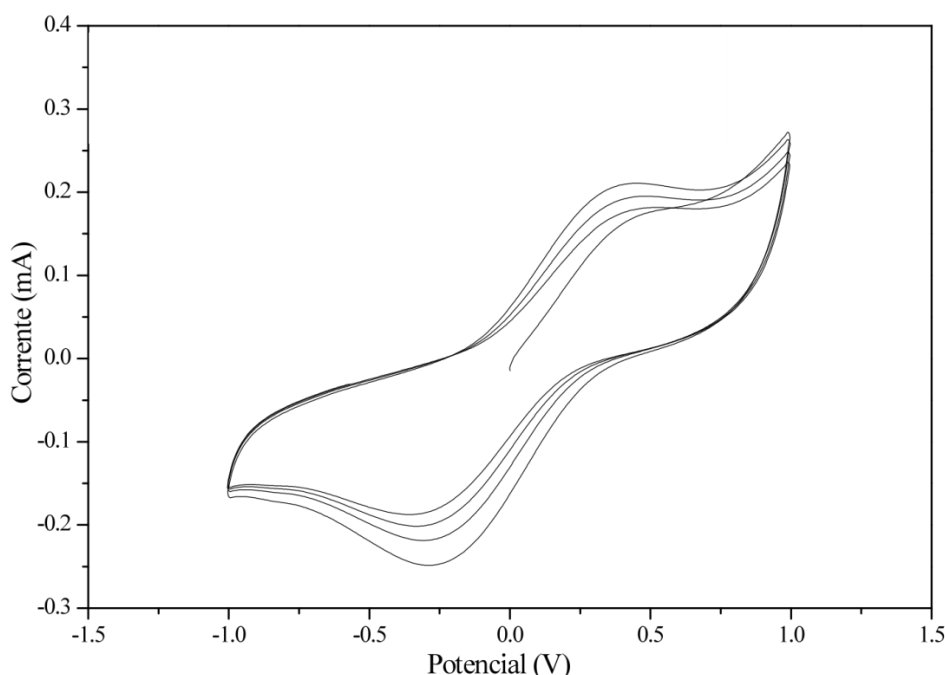
Além do mais, a natureza dos ânions dopantes influencia na qualidade do filme, bem como na microestrutura, porosidade etc. Durante o processo de oxidação, a difusão de ânions dentro do polímero para compensar as cargas positivas depende da mobilidade e do tamanho do ânion. Além disso, a interação entre ânions e cargas positivas no polímero afeta a condutividade do filme PPy. Quanto maior a basicidade dos ânions mais baixa a condutividade do filme PPy.

Observa-se também que os voltamogramas de filmes de PPy com os contra-ânions complexos não mostraram os picos relativos ao processo de oxidação/redução do monômero. Estes possivelmente foram mascarados pelos processos relativos ao centro metálico presentes nos contra-ânions os quais apresentam maiores valores de resposta de corrente. O mesmo comportamento observado por da Cruz e col. [8] também foi relatado por outros pesquisadores ao obter filmes dopados com outros contra-ânions contendo metais de transição.

#### **4.2.2. Caracterização eletroquímica dos filmes poliméricos – PPy/[((CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup>**

Os processos de oxidação e redução dos filmes obtidos foi estudado por voltametria cíclica em solução aquosa contendo 0,1 mol/L de KCl como eletrólito suporte. A Figura 32 mostra que os voltamogramas cíclicos consecutivos obtidos para o filme PPy/[((CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup> compõem-se de uma onda anódica e outra onda catódica correspondendo ao

processo de inserção/expulsão do cátion e ânion durante o ciclo redox. Os picos: catódico e anódico do filme sintetizado com potencial mais baixo são bem definidos. O distanciamento dos picos anódicos e catódicos com os ciclos voltamétricos é uma característica dos materiais que possuem propriedade faradáica, com boa resposta ao estímulo de corrente elétrica. Uma corrente faradaica tem origem em processos eletroquímicos, e envolve transferência direta de  $e^-$  através de uma reação de oxidação ou redução no eletrodo. Este processo obedece à lei da Faraday que determina que a quantidade de reagentes formados (ou consumidos) no eletrodo é proporcional à corrente [102].



**Figura 32** – Voltamogramas cíclicos consecutivos do filme  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  em solução aquosa 0,1 mol/L de KCl,  $v = 100 \text{ mV/s}$  vs Ag/AgCl, obtido potenciostaticamente a 0,8 V aproximadamente.

Na varredura em sentido anódico observa-se um pico a +0,32 V vs Ag/AgCl para o filme dopado. A resposta de corrente para estes picos decresce à medida que aumenta o número de ciclos e o potencial anódico desloca-se para valores mais positivos. Isto ocorre devido a distorções na cadeia do polímero causada pela variação do potencial interno. No entanto, o potencial tende a se estabilizar aproximadamente no 10º ciclo. Invertendo-se o sentido de varredura, um pico de redução foi observado em -0,30 V vs Ag/AgCl.

O potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para o filme foi calculado como sendo a média entre os potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ).

$$E_{1/2} = \frac{Ep_a + Ep_c}{2} \quad (8)$$

Obteve-se para o filme um valor  $E_{1/2}$  de +0,02 V. Encontram-se na literatura valores de  $E_{1/2}$  na faixa de +0,1 a -0,3 mV [103, 104], os quais dependem da escolha do solvente, ânion e concentração do ânion. Um baixo potencial de meia onda,  $E_{1/2}$ , normalmente está relacionado com filmes com alto grau de conjugação nas cadeias poliméricas [105].

O alargamento nos picos observados durante os ciclos de varredura de potencial do filme são ocasionados por distorções parciais da cadeia devido a reações de oxidação e redução. Tais distorções provavelmente ocorrem em dois estágios:

- (i) Cátions são incorporados no polímero e formam pares com os ânions móveis (redução);
- (ii) Os pares iônicos formados e excesso de ânions difundem para fora do filme, e estabelece um gradiente de concentração dentro do filme.

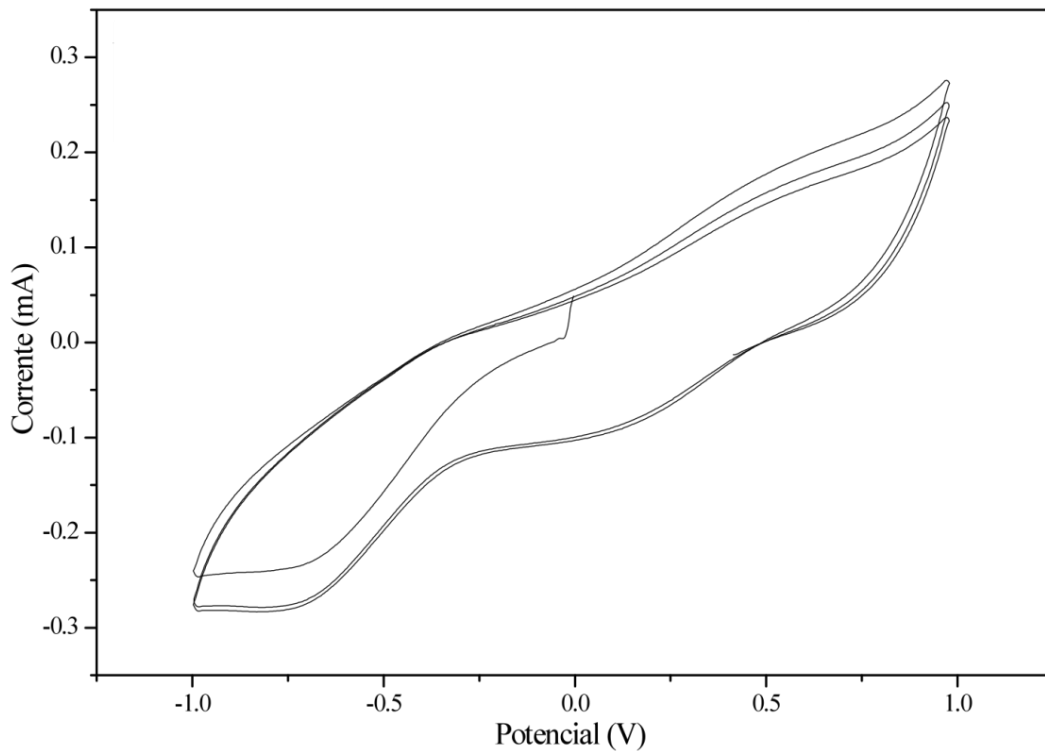
O filme obtido mostrou visível propriedade electrocrômica, apresentando coloração marrom escuro avermelhado na forma oxidada e coloração alaranjada transparente quase incolor na forma reduzida. O electrocromismo pode ser definido como uma variação nas propriedades ópticas induzidas por processos reversíveis que ocorrem em certos materiais. Materiais que exibem bom contraste óptico e bom tempo de resposta na mudança de coloração são bons candidatos para uso em dispositivos electrocrômicos [27].

O fenômeno de electrocromismo foi bem relatado para filmes de polipirrol com contra-ânions clássicos [27]. Filmes electrocrômicos também foram obtidos por da Cruz e col. [8] ao dopar o PPy com contra-ânions complexos derivados do DMIT com metais de transição como o Ni, Pd e Pt.

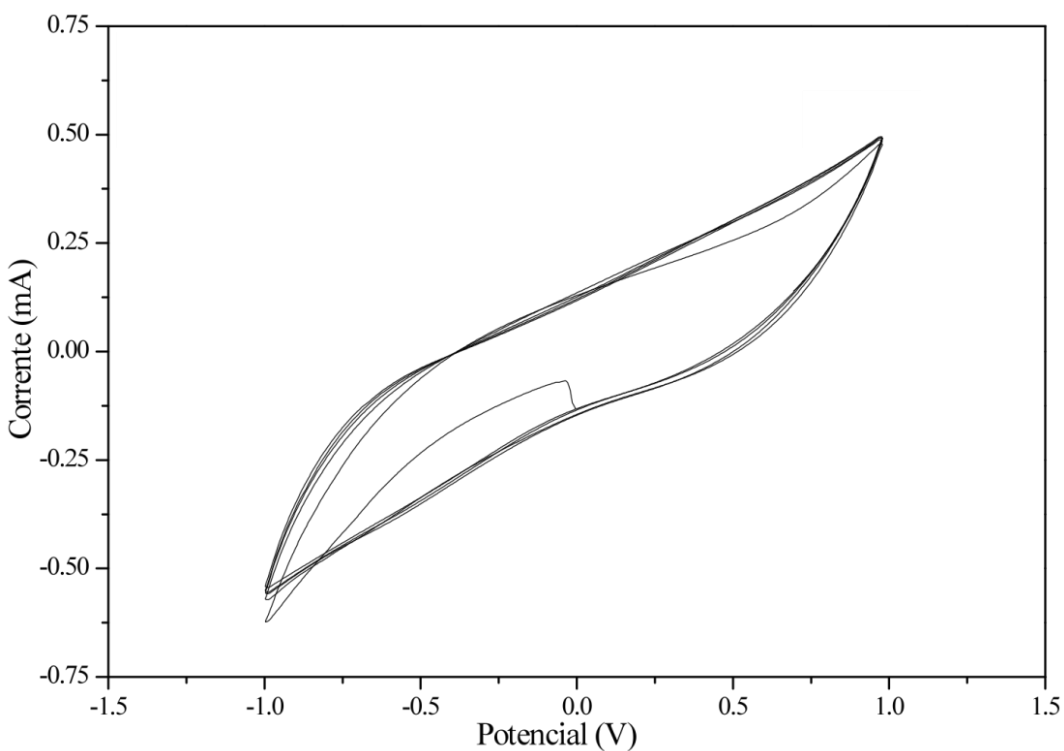
O filme polimérico PPy/ $[(CH_2COO)_2\text{-DMIT}]^{2-}$  apresentou boa aderência ao vidro condutor ITO, mais alta que a aderência de outros de filmes de polipirrol já relatados [8, 15].

A fim de avaliar a influência das condições de síntese sobre as propriedades electroativas dos filmes de realizou-se a análise voltamétrica de filmes obtidos em diferentes condições.

Os voltamogramas cíclicos dos filmes sintetizados a potenciais mais elevados pelas técnicas: potenciostática ( $E = 2$  V), Figura 33, e galvanostática ( $j = 25$  mA/cm<sup>2</sup>) Figura 34, foram obtidos. Observa-se que os filmes crescidos a potenciais mais elevados perdem perfil faradáico e ganham um perfil capacitivo, de acúmulo de cargas.



**Figura 33** – Voltamogramas cíclicos consecutivos do filme PPy/((CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT), obtido potenciostaticamente a potencial de 2V, em solução aquosa 0,1 mol/L de KCl,  $\nu=100$  mV/s vs Ag/AgCl.

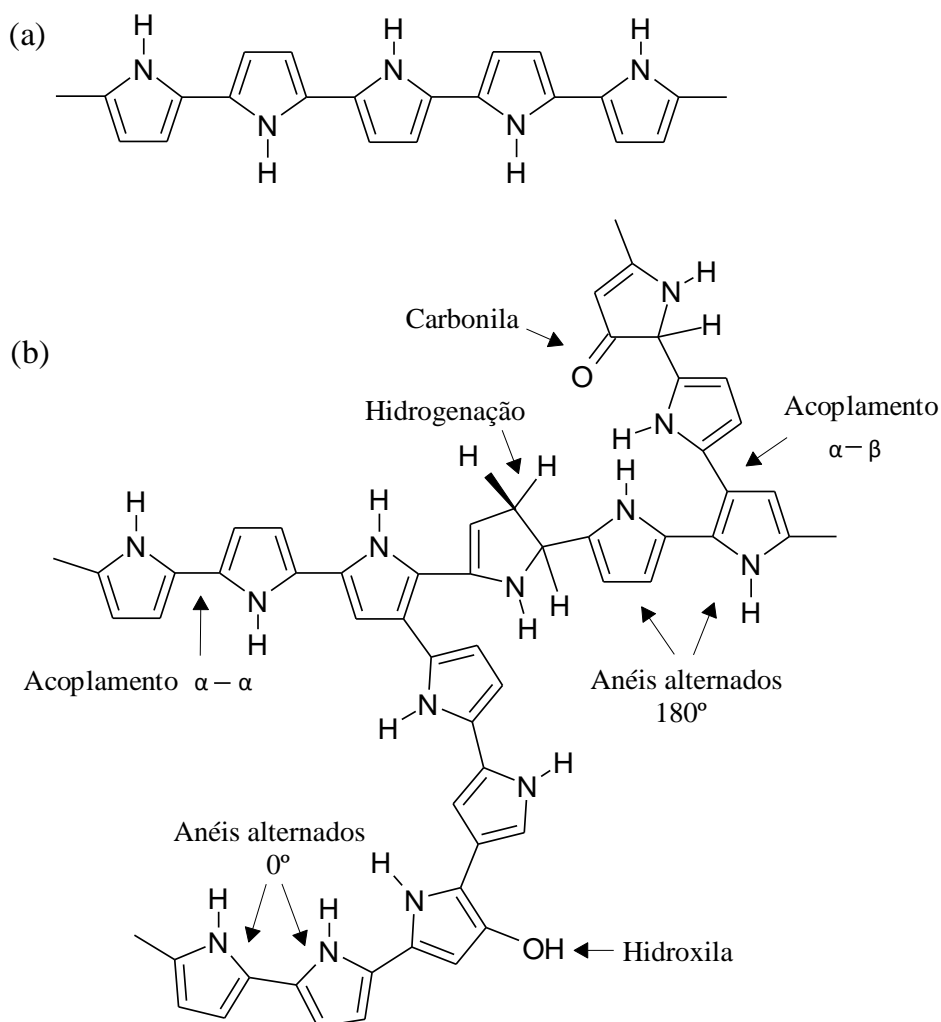


**Figura 34** - Voltamogramas cíclicos consecutivos do filme PPy/((CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT), obtido galvanostaticamente a densidade de corrente de 25 mA/cm<sup>2</sup>, em solução aquosa 0,1 mol/L de KCl,  $\nu=100$  mV/s vs Ag/AgCl.

O filme crescido galvanostaticamente a  $25 \text{ mA/cm}^2$  cresce a um potencial elevado da ordem de  $3,5 \text{ V}$  que é mais do que quatro vezes o potencial de crescimento do pirrol ( $0,8 \text{ V}$ ). A sobreoxidação [106], que acontece quando o potencial anódico é maior que o potencial de oxidação do polímero, é a principal causa da perda de eletroatividades nos filmes.

Na Figura 33, torna-se extremamente difícil avaliar processos de oxidação e redução nestes filmes podendo apenas identificar um pico com  $E_{pc} = +0,06 \text{ V}$  no filme obtido a  $2 \text{ V}$ .

Considera-se geralmente para filmes de PPy espessos (filmes com mais que  $1 \mu\text{m}$  de espessura) que o arranjo estrutural dominante consista de cadeias lineares de unidades de pirrol alternadas em  $180^\circ$ , Figura 35 (a), embora já se tenha constatado, por meio de técnicas, tais como FTIR e RMN que as cadeias do PPy contêm defeitos estruturais, Figura 35 (b).



**Figura 35** – Estruturas para o PPy neutro. (a) Estrutura ideal e (b) defeitos estruturais prováveis presentes em cadeias de PPy.

A sobreoxidação [106] surge como a principal fonte de defeitos químicos envolvendo oxigênio; enquanto acredita-se que grupos hidrogênio alifáticos originam-se de condições ácidas que ocorrem durante a eletropolimerização. A não alternância dos anéis de pirrol causa um desvio da linearidade da cadeia [8, 15].

A eletrossíntese de filmes de PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  em meio aquoso apresenta diversas vantagens dentre elas a possibilidade de se utilizar um solvente que não agride ao meio ambiente eliminando a preocupação do tratamento de rejeitos devido ao uso de solventes orgânicos. No entanto a síntese eletroquímica em meio aquoso apresenta algumas limitações.

Impondo sobre o polímero um potencial significativamente mais positivo do que o seu potencial redox, ocorre o processo de oxidação irreversível (sobreoxidação) no estado sólido. *Polarons* e *bipolarons* são efetivamente atacados por nucleófilos [107]. O resultado deste ataque são mudanças estruturais e perdas de condutividade tornando o polímero inativo [30]. A sobreoxidação em eletrólitos aquoso é causada pelo ataque da água ao cátion radical do pirrol. Esperam-se a presença de hidroxilas e grupamentos carbonílicos em polipirrol sintetizado em meio aquoso. Acredita-se que o ataque dos nucleófilos leve a uma estrutura na qual o sistema  $\pi$  é parcialmente rompido. Durante a síntese a única fonte de íons  $\text{OH}^-$  é a água, porém uma reação direta do oxigênio com a cadeia do polímero já mostrou ser possível [30]. O oxigênio pode ser proveniente da eletrólise da água a qual aconteceria a aproximadamente 0,9 V vs ECS. Com isso conclui-se que para evitar a degradação, a síntese do PPy em meio aquoso deve ser realizada a partir de soluções concentradas a potenciais levemente menores que aqueles do potencial limite (0,8 V).

### **4.2.3. Cinética de Transporte de Massa nos Filmes PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$**

Várias técnicas analíticas podem ser empregadas para obter informações qualitativas e quantitativas do movimento dos íons através dos filmes poliméricos [108] como, por exemplo, experimentos de espectroscopia de infravermelho e Raman [109] e eletrogravimetria usando técnica de microbalança de cristal de quartzo [110], além de técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica e a cronoamperometria. Neste trabalho, as discussões sobre a cinética do processo de inserção/expulsão de íons foram tecidas com base na determinação do coeficiente de difusão aparente  $D_{\text{app}}$  das espécies iônicas envolvidas no



processo de dopagem dos filmes através de aproximações matemáticas dos resultados obtidos usando voltametria cíclica.

Dois processos determinam a forma de um voltamograma cíclico (curva  $i$  vs  $E$ ), o transporte de cargas (transferência eletrônica) e o transporte de matéria. No caso de um polímero eletroativo aderido à superfície de um eletrodo, são consideradas duas interfaces:

- (i) A interface eletrodo/polímero, onde ocorre a transferência de cargas;
- (ii) A interface polímero/solução, onde contra-íons vem compensar as cargas e são transferidos do seio da solução para sítios ativos imobilizados dentro da matriz polimérica (difusão semi-infinita).

O transporte de cargas no eletrodo deve ser muito rápido e reversível, e a cinética da reação redox limitada pelo transporte de matéria [10].

Um terceiro processo, que depende da espessura e morfologia do material eletroativo, consiste na difusão dos contra-íons apenas na superfície do eletrodo (difusão de camada fina). Além disso, se o material eletroativo possuir uma alta resistência elétrica, o transporte de elétrons também será afetado.

Quando a distância a ser percorrida pelas espécies eletroativas é muito pequena, o transporte de massa passa a ser considerado desprezível sendo caracterizado como uma reação superficial com difusão apenas no filme depositado na superfície do eletrodo. No caso de polímeros condutores observa-se que o transporte de matéria é um processo intermediário entre difusão de camada fina e difusão semi-infinita.

A corrente de pico ( $I_p$ ) é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, de acordo com a equação (9) de Randles-Sevcik [10, 111]. No caso de polímeros condutores a concentração corresponde à concentração de sítios eletroativos no filme e  $D$  é o coeficiente de difusão dos íons do eletrólito.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (9)$$

onde  $n$  ( $\text{eq mol}^{-1}$ ) é o número de mols de elétrons transferidos na reação,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) é a área do eletrodo,  $C$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) é a concentração de sal no eletrólito,  $D$  ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) é o coeficiente de difusão aparente e  $v$  ( $\text{V s}^{-1}$ ), a velocidade de varredura do potencial aplicado.

No tratamento dos dados obtidos através dos voltamogramas cíclicos consideram-se as seguintes aproximações:

- (i) A etapa determinante da cinética da reação redox é a difusão dos íons para dentro da matriz polimérica;

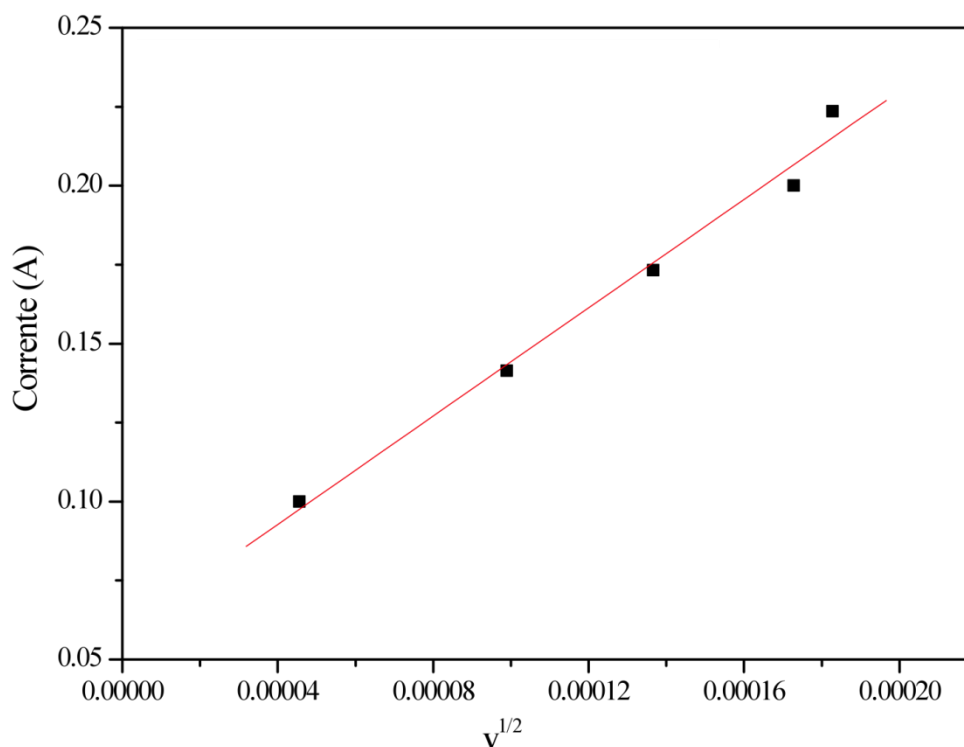
(ii) São empregadas equações desenvolvidas na eletroquímica clássica na estimativa do coeficiente de difusão. O material eletroativo estudado encontra-se aderido à superfície do eletrodo de trabalho, sendo que o coeficiente de difusão encontrado será consequência apenas do movimento de íons na matriz polimérica, considerando-se que a difusão dos íons no eletrólito não interfere no processo redox global;

(iii) Uma vez que polímeros condutores apresentam morfologia rugosa podendo elevar a área superficial em várias ordens de grandeza comparada à área geométrica, área do eletrodo utilizada nos cálculos será a área geométrica do mesmo.

O coeficiente de difusão aparente  $D_{app}$  [10, 111] permite avaliar a cinética do processo de inserção/expulsão de íons das espécies iônicas envolvidas no processo de dopagem dos filmes de polipirrol com contra-ânions de DMIT. O processo eletroquímico em solução envolve: o transporte de massa, transferência de espécies eletroativas da solução para a superfície do eletrodo e, o transporte de elétrons que acontece na interface entre o eletrodo e o eletrólito.

Voltamogramas cíclicos de filmes depositados potencioestaticamente sobre ITO/vidro nas velocidades de varredura 5, 20, 30, 40, 50 mV/s foram registrados para estudar o modo de transporte de massa nos filmes e para calcular o coeficiente de difusão aparente dos contra-ânions estudados no polímero. O valor de  $E_{pa}$ , potencial de pico anódico foi determinado a partir dos voltamogramas cíclicos obtidos nas diferentes velocidades de varredura.

A Figura 36,  $I_{pa} \times v^{1/2}$  fornece o valor pela inclinação da reta, 856,9; com o qual é possível estimar o valor do coeficiente de difusão de transferência de aparente,  $D_{app}$ , para o filme polimérico, O valor de  $D_{app}$  calculado foi de  $2,25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , valor que se encontra em concordância com os valores relatados por da Cruz e col. [8, 10, 11, 13] para os filmes híbridos com dianions complexos derivados do DMIT.



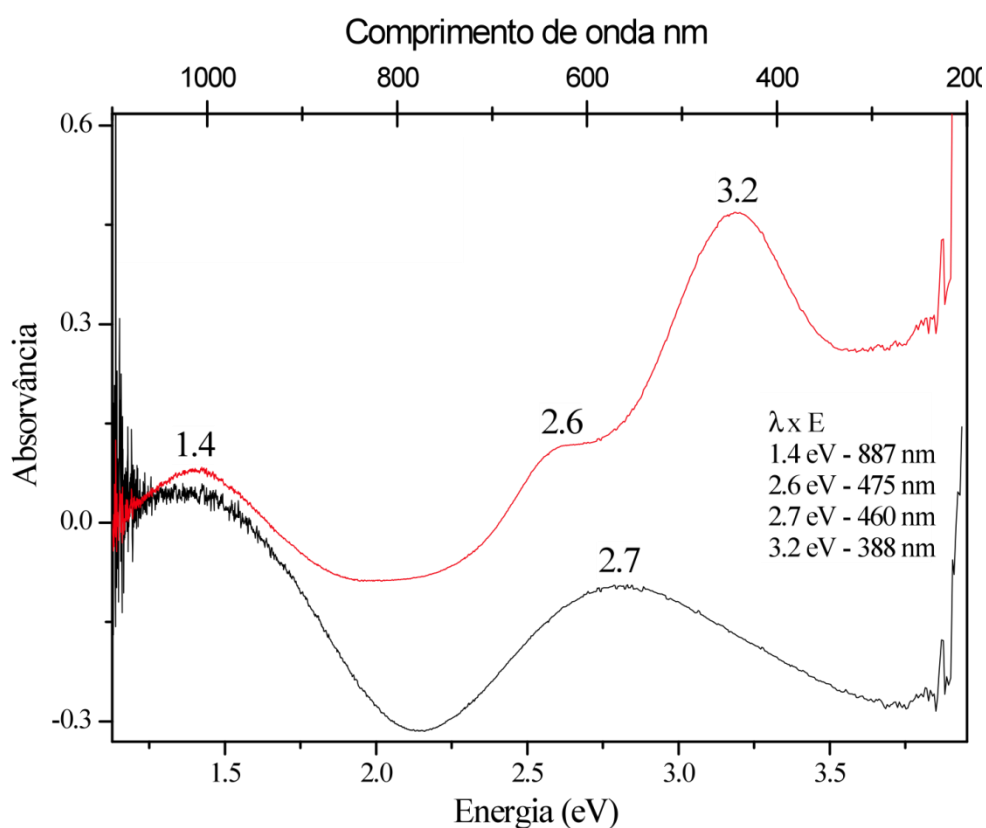
**Figura 36** – Corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura do filme PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$ .

Vale ressaltar que o valor de coeficiente de difusão obtido deve corresponder a uma média das velocidades de difusão dos íons que entram e saem do polímero durante a reação redox, isto envolve a entrada e saída tanto de cátions quanto ânions. O uso da VC para calcular o valor de D pode levar a erros. Um dos fatores que altera os resultados é a variação da resistência elétrica do filme em função do potencial. Além disso, a corrente obtida  $I_{pa}$  corresponde à soma de correntes de origem capacitiva e faradáica [102]. Como a corrente capacitiva pode variar com o aumento de velocidade de varredura (queda ôhmica), os resultados dos experimentos para altas velocidades de varredura podem ser distorcidos. Tentando amenizar esse erro limitamos nossa velocidade de varredura a uma máxima de 50 mV/s.

## 4.2.4. Caracterização espectroscópica do filme PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$

### 4.2.4.1. Caracterização por espectroscopia UV-Vis-NIR

O espectro de absorção na região do UV-Vis-NIR para os filmes dos polímeros: PPy/ $\text{BF}_4^-$  (tetrafluoroborato) e PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  foi obtido a fim de avaliar a interação entre o contra-ânion e a estrutura polimérica, Figura 37.



**Figura 37** – UV-Vis para os filmes: (-) PPy/ $\text{BF}_4^-$  (tetrafluoroborato) e (-) PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$ .

O espectro de absorção na região UV-Vis-NIR do filme PPy/[ $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  depositado em substrato de ITO apresentaram as bandas características do PPy em 3,2; 2,6 e 1,4 eV [30]. As bandas em 3,2 e 2,6 eV podem ser atribuídas às transições envolvendo bipolarons e transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  da banda de valência para a banda bipolarônica antiligante, respectivamente [30]. Um deslocamento da banda em 2,7 eV para 2,6 eV indica uma forte interação entre o contra-ânion e o polímero catiônico sugerindo que este está estabilizando a

cadeia polimérica diminuindo a energia entre a banda de valência e o estado bipolarônico antiligante [112].

A banda na região de 1,4 eV é característica dos transportadores de carga com uma cauda que se estende para a região do infra-vermelho. Esta banda está associada com a transição entre o nível *polarônico* ligante e antiligante, em baixo nível de dopagem, banda característica da formação de *bipolarons* [30]. Bandas de absorção relativas ao contra-ânion não foram observadas devido ao seu baixo valor de absortividade  $\epsilon$ .

Picos de absorção observados entre 350 e 390 nm, foram atribuídos à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre bandas associado com o anel benzênico (região de 3,2 eV). O pico de absorção em torno de 1,4 eV (887 nm) está associado com a transição entre o nível *polarônico* ligante e antiligante, em baixo nível de *dopagem*, relatado por Saunders e col. [15] como banda característica da formação de *bipolarons*.

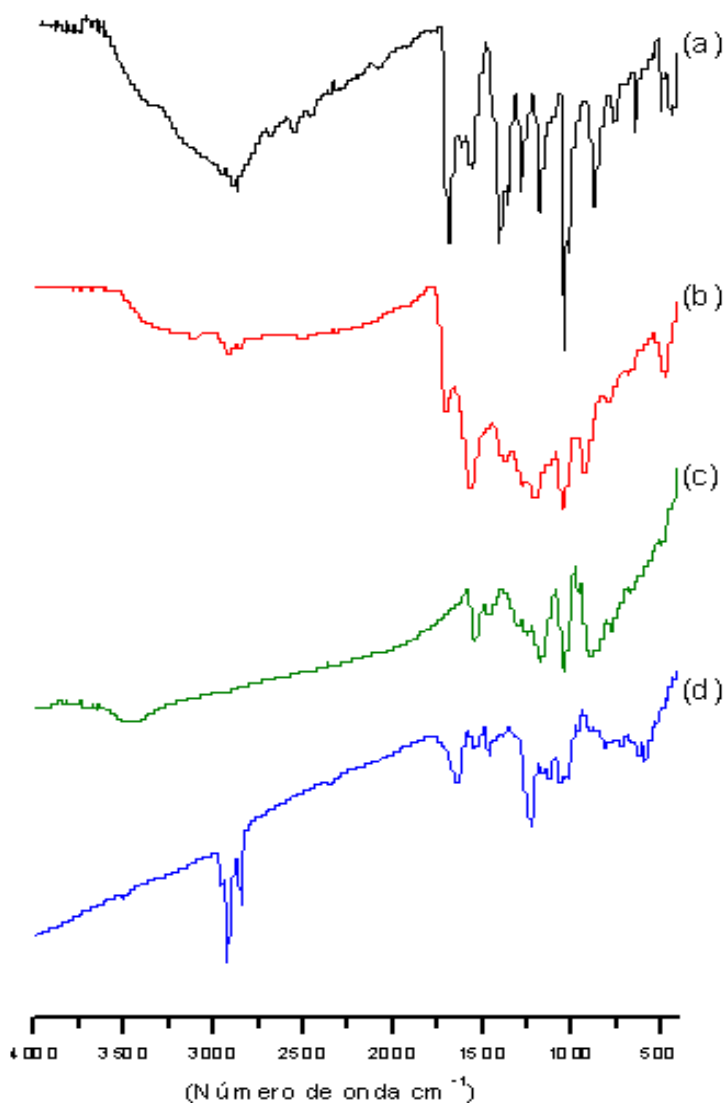
Geetha e col. [113] observaram em filmes de PPy crescidos a temperatura ambiente picos de absorção nas faixas observadas para o filme PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup>: 1) em 377 nm (3,3 eV) correspondente à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  [32], a qual Saunders e col. [15] atribuem ao polímero completamente reduzido; 2) a banda 475 nm (2,6 eV) representando transições envolvendo bipolarons, relatada também por Nalwa em 460 nm (2,7 eV) [80] e relatado por Geetha e col. em 2,71 eV (457 nm) como transição da banda de valência para o estado polarônico anti-ligante [86], o que está de acordo com Saunders e col. [15] o qual atribui a absorção em 2,7 eV (460 nm) [32] a bandas formadas por *bipolaron* para o polímero em elevado grau de oxidação; 3) a banda em 887 nm (1,4 eV) segundo Geetha e col., é característica dos transportadores de carga, atribuídas à transições envolvendo polarons ou *bipolarons* associado com a transição entre o nível *polarônico* ligante e antiligante [66, 112].

Uma correlação entre comprimento de onda e a condutividade tem sido relatada para diversos poli(alquiltiofenos) sugerindo uma relação exponencial entre a condutividade e o comprimento de onda. Considerando que a absorção na faixa de 300-500 nm origina-se a partir de transições envolvendo *bipolarons*, pode-se inferir que filmes com alta condutividade contem *bipolarons* com maior comprimento da conjugação. Um aumento da conjugação deve levar apenas a um aumento na mobilidade dos transportadores de carga, *bipolarons* [32, 112]. Para os polarons este argumento não foi considerado. Os dados confirmam que a mobilidade dos transportadores de carga é influenciada pela natureza do contra-ânion incorporado.

#### 4.2.4.2. Caracterização por Espectroscopia FTIR

Para verificar se o contra-ânion se preserva quimicamente utilizamos a espectroscopia na região do infravermelho de modo a identificar nos filmes as bandas relativas aos modos vibracionais pertencentes ao contra-ânion e ao polipirrol. A espectroscopia FTIR também foi útil para verificar a possível ocorrência de algum tipo de interação, outra além da eletrostática, entre a estrutura do dopante e o esqueleto do polímero.

Uma comparação entre espectros FTIR do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ , do filme  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  do filme híbrido  $\text{PPy}/[\text{Ni}(\text{DMIT})_2]^{2-}$  e do filme  $\text{PPy}/\text{BF}_4^-$  pode ser feita a partir da Figura 38.



**Figura 38** - Espectro FTIR em modo de transmissão para (a)  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  (b) filme  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$ , (c) filme  $\text{PPy}/[\text{Ni}(\text{DMIT})_2]^{2-}$  e (d) e filme  $\text{PPy}/\text{BF}_4^-$ .

Observa-se que o espectro do filme PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup> é muito semelhante ao do filme híbrido PPy/[Ni(DMIT)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> estudado anteriormente por da Cruz e col. [8, 10, 11, 13].

As bandas características do PPy são dominantes na região de 1600-600 cm<sup>-1</sup>, e estas podem mascarar as absorções relativas à unidade DMIT (Tabela 8). No entanto, algumas bandas características do contra-ânion [(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup> aparecem abaixo de 600 e acima de 1600 cm<sup>-1</sup>. Identificaram-se bandas relativas ao modo vibracional de estiramento simétrico do anel do DMIT (respiração do anel) em 498 e 444 cm<sup>-1</sup>. As bandas características da unidade DMIT relativas ao estiramento  $\nu(\text{C-S})$  na região de 760-1000 cm<sup>-1</sup>, ao modo de estiramento da ligação  $\nu(\text{C=S})$  em 1038 e 1015 cm<sup>-1</sup> e ao estiramento  $\nu(\text{C=C})$  em 1450 cm<sup>-1</sup> ocorrem na região de predominância dos modos vibracionais do PPy o que torna difícil a atribuição precisa devido à sobreposição de modos vibracionais.

Bandas de absorção relativas aos modos vibracionais da estrutura do PPy relativas à deformação angular  $\delta(\text{C-H})$  do anel pirrolítico foram identificadas em 681 cm<sup>-1</sup> para o filme PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup>. Bandas relativas a deformações fora do plano do anel pirrolítico,  $\delta(=\text{C-H})$ , foram observadas em 1269 cm<sup>-1</sup> e, bandas relativas ao modo de estiramento  $\nu(\text{C=C})$  do polipirrol em 1371 cm<sup>-1</sup>. A banda em 1460 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento da ligação (C-N) no anel. As bandas em 926 e 1049 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às deformações no plano  $\delta(\text{C-H})$  e  $\delta(\text{C-N})$ , respectivamente. Quando comparada às bandas de absorção do PPy/[Ni(DMIT)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> e do PPy/BF<sup>4-</sup>, este modo vibracional desloca-se para maiores valores de frequência, sugerindo um encurtamento da ligação C-N, isto pode ser um indicativo de forte interação entre o contra-ânion e o polímero catiônico.

Como observado no espectro UV-Vis-NIR do filme, a banda *bipolarônica* do filme PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup> desloca-se para menores valores de energia com relação à banda *bipolarônica* do filme PPy/BF<sup>4-</sup>. Este deslocamento na vibração de deformação (C-N) pode corroborar a hipótese de que além das interações eletrostáticas responsáveis pelo caráter neutro do polímero, o contra-ânion pode estar interagindo com a cadeia do PPy de alguma outra maneira, e provavelmente através do nitrogênio do heterociclo.

Cervine e col. [114] observaram um deslocamento da ordem de 70 cm<sup>-1</sup> na frequência da banda relativa ao  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  para o filme PPy/[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Este deslocamento foi atribuído ao encurtamento da ligação C≡N devido a uma contração do ânion entre as cadeias poliméricas. Os autores [114] sugeriram uma forte interação entre o grupamento C≡N do ânion e o esqueleto do PPy através dos átomos de nitrogênio. Além deste deslocamento, deve-se ressaltar que a banda de deformação (C-N) ocorre na mesma região da banda de  $\nu(\text{C=S})$  do

anel do DMIT que normalmente ocorre em torno de  $1050\text{ cm}^{-1}$  e que no composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  aparece em  $1038\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda aparece no  $\text{PPy}/\text{BF}_4^-$  como uma banda de média intensidade por volta de  $1039\text{ cm}^{-1}$  e não muito larga. Assim como no  $\text{PPy}/[\text{Ni}(\text{DMIT})_2]^{2-}$  esta banda apresenta alta intensidade e bastante larga sugerindo ser formada por outros modos vibracionais sobrepostos. Este fato também pode reforçar a hipótese de interação entre o contra-ânion e a matriz polimérica provavelmente entre o grupamento C-N e o grupamento C=S terminal do anel do DMIT.

A região do espectro do  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  de  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  também exhibe absorções devido ao modo vibracional assimétrico do grupamento carboxilato  $\text{COO}^-$  do contra-ânion. O ânion carboxilato não tem um grupo carbonílico distinto. A carga negativa se encontra deslocalizada sob ambos os átomos de oxigênio e as duas ligações C-O tornando-os equivalentes e gerando um forte acoplamento que faz com que a força da ligação seja intermediária entre C=O e C-O [89]. O ânion carboxilato origina duas bandas de absorção, uma das quais na região de  $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ , é intensa e é atribuída a deformação axial assimétrica. A outra, mais fraca, é observada em torno de  $1400\text{ cm}^{-1}$  e é atribuída a deformação axial simétrica. Outra evidência à conversão do derivado carboxílico em seu respectivo carboxilato é o desaparecimento da banda relativa ao O-H em torno de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se para o filme  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  bandas relativas estiramento simétrico do grupo C=O em  $1701\text{ cm}^{-1}$  este valor está bem acima do observado para  $\nu(\text{C=O})$  do composto isolado ( $1682\text{ cm}^{-1}$ ). Valores na faixa de  $1720\text{ cm}^{-1}$  foram observados para  $\text{PPy}/[\text{M}(\text{ox})_3]^{3-}$  (M = Cr e Al) estudados por Allen e col. [115] e na faixa de  $1640\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{PPy}/[\text{M}(\text{EDTA})]^-$  (M = Co, Cr e Fe) estudados por Saunders e col. [15, 29] O deslocamento observado para o filme  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  pode ser mais um indicativo da interação entre o contra-ânion e esqueleto do polímero que deve estabilizar a estrutura do contra-ânion encurtando a ligação C=O. A posição desta banda confirma a presença do contra-ânion  $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  dentro do polímero e também é um indicativo de que a natureza do composto se mantém inalterada após sua incorporação na matriz do polipirrol.

Assim como para os filmes  $\text{PPy}/\text{BF}_4^-$  e  $\text{PPy}/[\text{Ni}(\text{DMIT})_2]^{2-}$  os filmes  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  apresentaram uma banda larga que estende acima de  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Esta mesma banda foi observada por outros autores e segundo Allen e col. [115] e Saunders e col. [15] a presença desta absorção é um indicativo da presença de transportadores de cargas livres na estrutura do filme de PPy ou seja, excitações intra-cadeia [116, 117].



Na Tabela 8 estão os principais modos vibracionais do composto e do filme polimérico em estudo, em comparação com os outros dois filmes poliméricos já estudados.

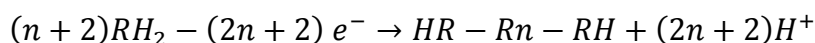
**Tabela 8** – Picos FTIR observadas para **(a)** (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT **(b)** filme PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup>, **(c)** PPy/[Ni(DMIT)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> e **(d)** PPy/BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Legenda:  $\nu$  – estiramento,  $\delta$  – deformação.

Atribuição	(a) cm <sup>-1</sup>	(b) cm <sup>-1</sup>	(c) cm <sup>-1</sup>	(d) cm <sup>-1</sup>
$\nu_{axial}(\text{N-H})$	-	3400	3462	3512
$\nu(\text{C-H})$	-	2920	2929	2920
$\nu_{ass}(\text{C=O})$	1682	1701	-	-
$\nu(\text{C=C})_{anel}$	-	1557	1553	1541
$\nu(\text{C-N})$	-	1460	1450	1468
$\nu(\text{C=C})$	1283	1371	1300	1400
$\delta_{no\ planeo}(\text{=C-H})$	-	1269	1248	1227
$\nu_{sim}(\text{C=O})$	1173	1132	-	-
$\nu(\text{N-C})$	-	1209	1173	1165
$\delta_{no\ planeo}(\text{N-H})$	-	1049	1039	1038
$\delta_{f\ planeo}(\text{N-H})$	-	926	962	966
$\delta_{angular\ f.\ p.}(\text{C-H})$	-	795	777	810
$\delta_{angular\ p.}(\text{C-H})$	-	681	671	621
$\delta(\text{O-C=O})$	581	590	-	-
$\nu(\text{C=S})$	1038, 1015	mascarado	mascarado	-
$\nu(\text{C-S})$	1000, 872, 758	mascarado	mascarado	-
$\nu_{sim}(\text{S=CS}_2)$	580	mascarada	mascarada	-
$\nu_{sim}(\text{S}_2\text{C=CS}_2)$	498, 444	476	498	-

O espectro FTIR foi importante para confirmar que o polímero foi sintetizado mantendo a integridade química do composto (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT.

#### 4.2.5. Estimativa do Nível de *Dopagem*

O nível de *dopagem* ( $\delta$ ) [10, 118] é definido com a medida de oxidação (ou redução) do polímero e é considerado como a razão entre o número de carga dentro do polímero e o número de unidades monoméricas na cadeia do polímero. O nível de *dopagem* caracteriza o polímero condutor, principalmente em termos de armazenamento de energia. A estequiometria de formação do filme de polipirrol pode ser expressa por:



onde  $n$  é grande, dois Faraday por mol são requeridos para formação da ligação (no caso de um polímero linear). A oxidação do polímero para a forma dopada requer uma quantidade extra de carga.

$HR - Rn - RH - (n + 2)\delta e^- + (n + 2)\delta A^- \rightarrow (HR - Rn - RH) + (n + 2)\delta A - (n + 2)\delta$   
 onde  $\delta$  tem valores entre 0,1 e 0,4. O nível de *dopagem* caracteriza o polímero, especialmente em relação ao armazenamento de carga [13].

A relação de Bobacka [8], Equação (10) foi usada para estimar o nível de *dopagem* do polímero. Dados obtidos do voltamograma cíclico do PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup>, foram aplicados na equação de Bobacka, para obter o nível de *dopagem* do sistema. Na reação de polimerização dois elétrons por monômero foram consumidos. Algumas suposições foram feitas: a eficiência de polimerização foi considerada 100, a medida de carga durante síntese (Qt) foi equivalente a carga de síntese  $Q_s = \psi Q_t$  ( $\psi$  = densidade do filme 1,1 g/cm<sup>3</sup>) e  $Q_s = n(2+\delta)$  com  $n$  igual à unidade monomérica polimerizada. A carga obtida pela integração da onda da voltametria cíclica anódica é dada por  $Q_a$ , a carga de síntese foi definida como  $Q_s$  e a resposta eletroquímica do filme polimérico e,  $Q_r$  foi definida como a metade da soma das cargas de oxidação e redução do polipirrol, onde  $Q_r = n\delta F$ , o qual foi obtido pela integração da área sob o pico voltamétrico. Estas considerações e o uso da equação abaixo permitem estimar o nível de *dopagem* para o sistema polimérico [13, 118].

$$\delta = \frac{2Q_a}{Q_s - Q_r} \quad (10)$$

Conforme relatou da Cruz [13], a taxa de contra-ânions incorporados a unidades de polipirrol diminui com o aumento do tamanho e da carga do contra-ânion. Todavia, estas duas tendências não parecem ser responsáveis pelo valor do nível de *dopagem* que é obtido. O valor do nível de *dopagem* pode ser atribuído a mobilidade do ânion dentro da cadeia polimérica, a qual pode facilitar sua incorporação bem como a capacidade do PPy de auto ajuste a um nível de *dopagem* otimizado. A condutividade elétrica se mostra fortemente dependente do nível de *dopagem* do polímero condutor.

O nível de dopagem ( $\delta$ ) para o filme PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup> foi calculado com base no voltamograma obtido para o mesmo, representado na Figura 32. A integração da melhor curva das regiões anódica e catódica fornece as respectivas cargas de oxidação e redução. Os valores da carga anódica,  $Q_a$  e, catódica,  $Q_c$ , encontrados foi respectivamente: 0,362 mC e 0,2 mC. A carga de síntese  $Q_s$ , dada pelo produto densidade de corrente e tempo, foi de 18 mC. A carga de dopagem do polímero  $Q_r$  (carga de resposta eletroquímica) é dada pela metade da soma da carga anódica e catódica, cujo valor encontrado foi 0,281 mC.

O nível de *dopagem* ( $\delta$ ) calculado para o polímero em estudo foi de 0,04, valor que é praticamente equivalente àquele encontrado por da Cruz [8] para o filme PPy/[Sn(dmit)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>.

#### 4.2.6. Estimativa da Espessura do Filme

A estimativa da espessura do filme ( $\omega$ ) foi feita através da equação de Wernet e Wegner [8]:

$$\omega = \frac{Q_s}{2FA\psi} \left( \frac{m_1 + m_2}{y} \right) \quad (11)$$

na qual  $Q_s$  é a carga de síntese,  $F$  a constante de Faraday ( $9,6485 \times 10^7$  mC/mol),  $\psi$  a densidade do filme considerada  $1,1$  g/cm<sup>3</sup>,  $m_1$  a massa molar da unidade pirrolítica,  $m_2$  a massa molar do contra-ânion incorporado no filme e  $y$  o número de unidades de pirrol por ânion, considerado como sendo 2 unidades por *polaron*, considerando o *bipolaron* o valor de  $y$  é 4.

A espessura estimada pela Equação (11) para o filme foi de  $1,66$   $\mu\text{m}$ . O filme de PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup> é translúcido e com aspecto lustroso ao contrário dos filmes de PPy dopados com complexos de DMIT estudados por da Cruz e col. [8] que mostraram-se opacos e com espessura da ordem de  $2,5$   $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.7. Medidas de Condutividade

A condutividade do filme foi medida no equipamento KEITHLEY, 2400 SourceMeter, pelo método de quatro pontas, o valor obtido foi de  $2,02 \times 10^{-3}$  S/cm.

A ordem de grandeza da condutividade do PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup> foi a mesma dos filmes: PPy/[Ni(DMIT)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, PPy/[Pd(DMIT)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, PPy/[Pt(DMIT)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> estudados por da Cruz e col. [8], e encontra-se na faixa de condutividade esperada para semicondutores.

De acordo com a literatura [10] o tamanho e geometria do contra-ânion incorporado afeta o mecanismo de condutividade dos filmes de PPy. A geometria destes compostos de DMIT baseado em contra-ânions pode não favorecer o alinhamento paralelo das cadeias de PPy, obstruindo os canais responsáveis pelo transporte entre cadeias e reduzindo a condutividade global. Pode-se inferir, por exemplo, que a condutividade do polímero diminui

com a seguinte seqüência de geometria dos contra-ânions: plano>tetraédrica>octaédrica, uma vez que nessa seqüência aumenta-se a distorção da estrutura polimérica.

A geometria do contra-ânion estudado neste trabalho é uma geometria semelhante à tetraédrica. O contra-ânion parece favorecer um arranjo das cadeias poliméricas que propicia a boa condutividade encontrada para o filme de polipirrol.

O trabalho de da Cruz e col. [8] indica que o nível de *dopagem* influencia na condutividade do polímero. O filme PPy/[M(DMIT)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> estudado pelos autores apresentou nível de dopagem de 0,04 e condutividade da ordem de 10<sup>-7</sup> S/cm, enquanto que os outros três filmes citados anteriormente que tiveram nível de dopagem de 0,20 ou mais, apresentaram condutividade da ordem de 10<sup>-3</sup> S/cm.

Saunders e col. [15] relatam que a condutividade elétrica de um material é proporcional ao produto da concentração dos transportadores de carga (elétrons, buracos e íons) e sua mobilidade. A mobilidade dos transportadores de carga pode ser considerada como a medida da facilidade com que os transportadores de carga se movem pelo material. Defeitos estruturais e químicos na cadeia dentro do PPy, diminuem a condutividade através de uma diminuição na mobilidade dos transportadores de carga uma vez que o nível de ordem estrutural é reduzido. Pesquisadores sugerem que contra ânions maiores aumentam a separação entre cadeias, desse modo apresentando um grande obstáculo ao transporte de carga entre cadeia. Os trabalhos publicados têm mostrado uma forte relação entre a geometria do contra-ânion e o nível de *dopagem* do polímero com a condutividade do material.

O transporte de cargas em polímeros condutores geralmente tem sido considerado de natureza anisotrópica. Medidas mostraram que a condutividade paralela ao plano do filme de PPy/PTS<sup>-</sup> (PTS<sup>-</sup> = paratolueno sulfonado) foi muito maior que a condutividade normal ao plano do filme, realizadas pelo método de duas sondas. Para estes filmes estudos tem mostrado que a condutividade é isotrópica ao passo que a estrutura é anisotrópica. A existência de uma condutividade isotrópica dentro de um material estruturalmente anisotrópico foi atribuída ao comprimento da cadeia efetivamente curto por causa dos defeitos e desordem estrutural dentro do plano do filme. Estes fatores diminuem consideravelmente o comprimento de conjugação e assim a contribuição do transporte de carga dentro da cadeia polimérica para a condutividade global paralela ao plano do filme, assim o transporte entre cadeias foi dominante em todas as direções, e a condutividade foi isotrópica [15].

## 5. Modelagem Computacional

### 5.1. Estudo das propriedades do composto $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ e do filme de polipirrol - PPy/ $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$

A simulação computacional foi realizada com a finalidade de conhecer melhor a nanoestrutura do contra-ânion utilizado na síntese do polímero bem como sua interação com a matriz polimérica. Outro objetivo com a modelagem molecular foi o de obter melhor compreensão a respeito do transporte de cargas em polímeros condutores.

Inicialmente acreditava-se que o composto tivesse apenas uma geometria. No entanto a modelagem computacional mostrou que o contra-ânion possui três isômeros. Assim a isomeria do composto aumentou o número de variáveis e consequentemente o número de cálculos para serem realizados. Dessa forma seria necessário um tempo maior para a realização de todos os cálculos que se pretendia fazer no início, e assim foi feito um estudo inicial neste trabalho a respeito dos isômeros do composto, e suas modificações quando em meio aquoso, meio em que a síntese do polímero é feita.

Na modelagem computacional foram utilizados os métodos HF e DFT com o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d,p). A base 6-31G indica que cada função associada a um orbital de caroço é expandida em 6 funções gaussianas primitivas, enquanto que as funções associadas aos orbitais de valência internos e externos apresentam 3 e 1 termos respectivamente [70, 122, 119, 120, 121].

#### 5.1.1. Cálculo da geometria de equilíbrio da molécula $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$

O ponto de partida para a modelagem computacional foi o cálculo da geometria do  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{DMIT}$ . O pequeno tamanho dessa molécula, composta de cinco átomos de enxofre, sete átomos de carbono, quatro átomos de oxigênio e completando as valências com átomos de hidrogênio, nos permitiu realizar cálculos de busca conformacional utilizando métodos baseados na teoria Hartree-Fock [70, 122]. Procurou-se com isso, verificar a existência ou não de diferenças entre os resultados das três geometrias do composto.

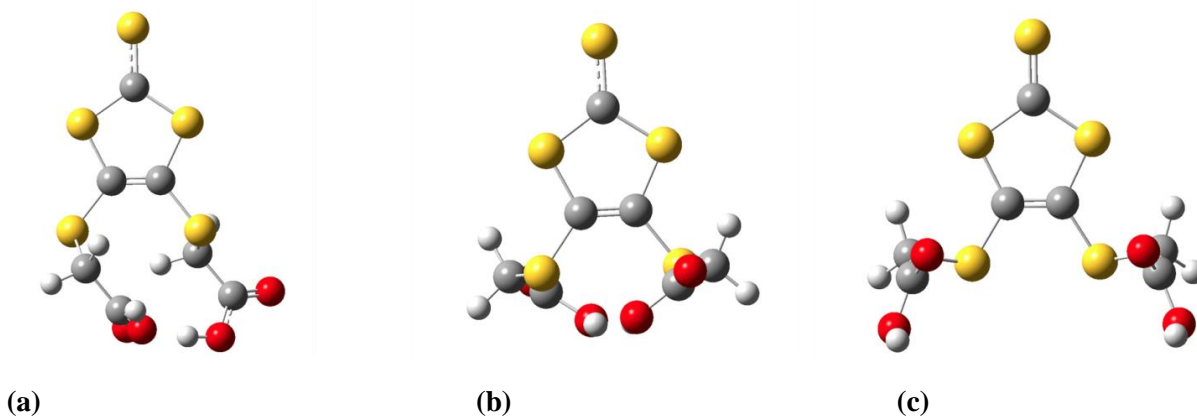
Na Tabela 9, mostramos o tempo de cálculo para a otimização de geometria de uma mesma molécula utilizando diferentes métodos baseados na teoria HF, semi-empíricos e DFT.

**Tabela 9** – Tempo de cálculo do  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  para diversas metodologias. Os melhores resultados foram obtidos pelos métodos PM3 e B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p).

Método	AMI	PM3	HF/6-31 G	HF/6-31 G(d,p)	HF/6-31 G(d,p)+	B3LYP/6-31 G	B3LYP/6-31 G(d,p)	B3LYP/6-31 G(d,p)+
Tempo de Cálculo	1 min e 24 seg	1 min e 32 seg	7 horas 27 min	18 horas 17 min	2 dias 16 horas 7 min	7 horas 41 min	18 hora,s 42 min	2 dias 16 horas 40 min

Com relação às bases, o conjunto 6-31 G(d,p) mostrou-se o mais adequado devido à sua boa concordância com dados experimentais. E como passo inicial é importante fazer uma otimização prévia utilizando o método PM3 porque ele gasta pouco tempo computacional e está em boa concordância com os dados experimentais (Tabela 9).

As geometrias de partida para cálculos conformacionais: Uma totalmente assimétrica (a), uma com simetria C2 (b) e uma terceira baseada nos dados cristalográficos obtidos através da difração (c) são apresentadas na Figura 39.



**Figura 39** – Composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  em seu estado neutro. Estruturas: (a) assimétrica, (b) simétrica (C2) e (c) cristalográfica otimizadas pelo funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p) no vácuo.

A partir das geometrias otimizadas, cálculos vibracionais FTIR foram realizados de modo a garantir que as geometrias encontravam-se no estado fundamental, comprovado pela ausência de frequências negativas no espectro FTIR calculado. Deve-se ressaltar que em todos os cálculos realizados foram considerados os sistemas de camada fechada (multiplicidade de spin = 1), ou seja, não ocorrendo sistemas com spins totais fracionários.

As geometrias iniciais para os cálculos de otimização DFT, foram obtidas a partir das geometrias calculadas através do método PM3. Os resultados dos parâmetros calculados pelos métodos DFT e HF em comparação com dados experimentais e com os dados calculados por Glaucio e col. [123] encontram-se na Tabela 10.

**Tabela 10** – Comprimentos de Ligação do  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{DMIT}$  calculados HF e DFT pelo funcional B3LYP.

Método	Comprimentos de ligação (em Angstroms)										
	1 S-C	2 S-C	3 S-C	4 S-C	S=C	C=C	C-C	C-O	C=O	O-H	C-H
AM1	1,6756	1,6798	1,6654	1,7645	1,5314	1,3740	1,4943	1,3645	1,2344	0,9676	1,1175
PM3	1,7602	1,7464	1,7475	1,8237	1,5577	1,3609	1,5152	1,3539	1,2105	0,9501	1,1104
*B3LYP/631G(d,p)	1,7662	1,7687	1,7770	1,8593	1,6420	1,3605	1,5347	1,3417	1,2064	0,9801	1,0925
*B3LYP/631G(d,p+)	1,7679	1,7710	1,7775	1,8342	1,6423	1,3639	1,5299	1,3582	1,2026	0,9694	1,0966
HF b3lyp 631G(d,p)	1,7662	1,7687	1,7770	1,8593	1,6420	1,3605	1,5347	1,3417	1,2064	0,9801	1,0925
HF b3lyp 631G(d,p+)	1,7679	1,7710	1,7775	1,8342	1,6423	1,3639	1,5299	1,3582	1,2026	0,9694	1,0966
Experimental NIST	1,7100	1,7430	1,7350		1,6520	1,3430					
	1,7320	1,7610	1,7480		1,6660	1,3650					
a)*B3LYP/631G(d)			1,7466		1,6748	1,3673					
a)HF b3lyp 631G(d)			1,7217		1,6632	1,3334					

\* método DFT. a) dados calculados por Glaucio e col.

Verificou-se que o método AM1 subestima muito alguns comprimentos de ligação, principalmente no que diz respeito às ligações S-C e superestima as ligações C-C. Por outro lado, cálculo com funcional B3LYP resultou em comprimento da ligação S-C maior os valores experimentais para moléculas com ligações similares encontradas no banco de dados NIST [124]. Entretanto, comparando os resultados obtidos com outros trabalhos realizados por Ferreira e col. [123, 125, 126] para complexos metálicos derivados do DMIT pelos métodos HF e DFT com o funcional B3LYP [122], verifica-se uma boa concordância entre os resultados obtidos e os relatados na literatura. Deve-se ressaltar que os compostos estudados por Ferreira e col. são complexos metálicos, o que deve alterar alguns comprimentos de ligação, principalmente no que se refere às ligações S-C.

O método B3LYP e base 6-31G(d,p) [122] foi o que apresentou melhor concordância com os dados experimentais, por isso as geometrias de equilíbrio determinadas pelo método B3LYP e base 6-31G(d,p) são o ponto de partida para o estudo das propriedades eletrônicas dos isômeros do composto, visando compará-las com os resultados experimentais relatados anteriormente para o  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  e  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$ .

## 5.1.2. Espectros IR obtidos para os monômeros do (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT

Os espectros IR foram obtidos utilizando a metodologia DFT. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma ferramenta poderosa na confirmação da presença da unidade DMIT em compostos. Na Tabela 11, é apresentado os dados espectro FTIR experimental obtido para o composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT em comparação com o valor médio dos principais dados das três geometrias calculadas.

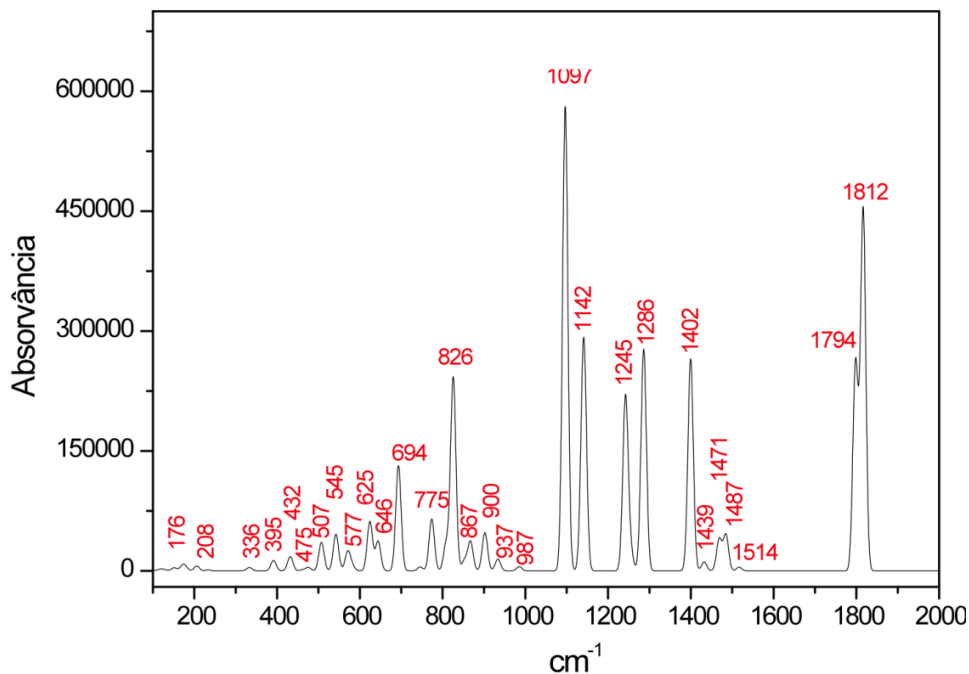
**Tabela 11** – Tabela do espectro IR do composto 4,5- bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT.

Atribuição	cm <sup>-1</sup> experimental	cm <sup>-1</sup> DFT
Modos combinados: $\delta$ do anel e $\delta_f$	400 - 500	
$\nu_{\text{sim}}(\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2)$	444, 498	
$\nu_{\text{sim}}(\text{S}=\text{CS}_2)$	580	
$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$	581	
$\nu(\text{C}-\text{S})$	758, 881, 1000	
$\delta_{f \text{ plano}}(\text{C}=\text{C})$	1024	
$\nu_s(\text{C}=\text{S})$	1047	1060
$\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{O})$	1173	
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1283	
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anel}}$	1408	1520
$\delta_{\text{sim e assim}}(-\text{CH}_2)$	1367 e 1470	
$\nu_{\text{ass}}(\text{C}=\text{O})$	1682	1870 e 1970
- C=O típica de dímeros de ácidos	1691	
$\nu_{\text{sim}}(-\text{CH}_2)$	2900	
- OH	2000 – 3200	

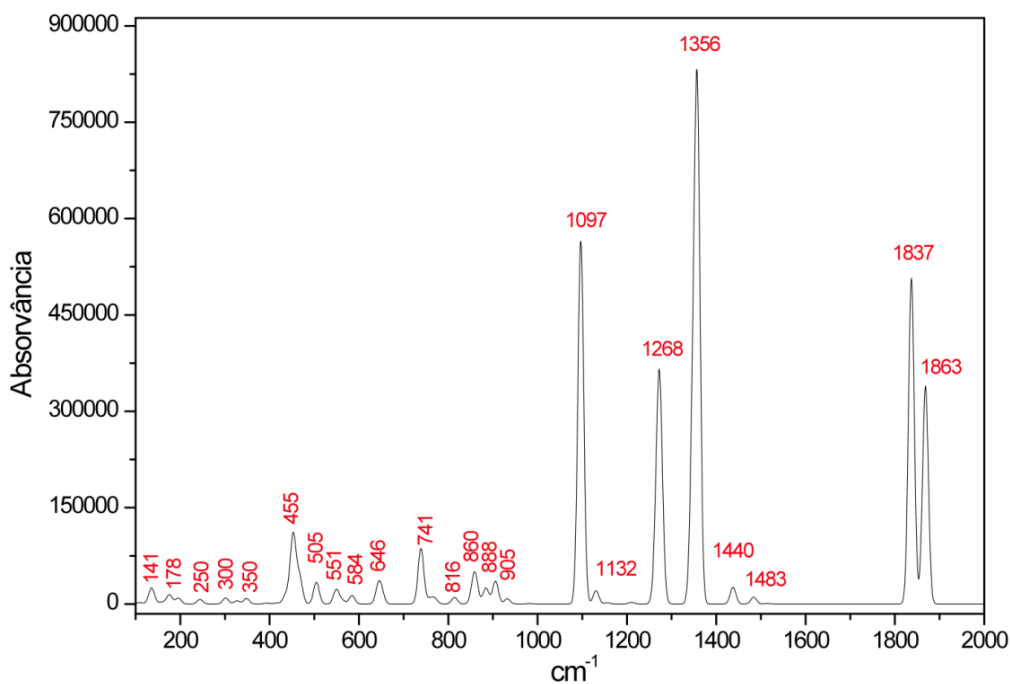
De acordo com os resultados experimentais obtidos, constituem-se picos característicos do (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT a banda em 1024 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao deslocamento fora do plano da ligação (C=C) e a banda em 1047 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento simétrico do grupo tiona (C=S). As bandas em frequência de 881 e 767 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao modo vibracional de estiramento da ligação (C-S). Uma banda intensa, característica do grupamento (C=O) foi observada em 1691 cm<sup>-1</sup>. A banda observada em 1408 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao modo de vibração de estiramento da ligação (C=C) do anel.



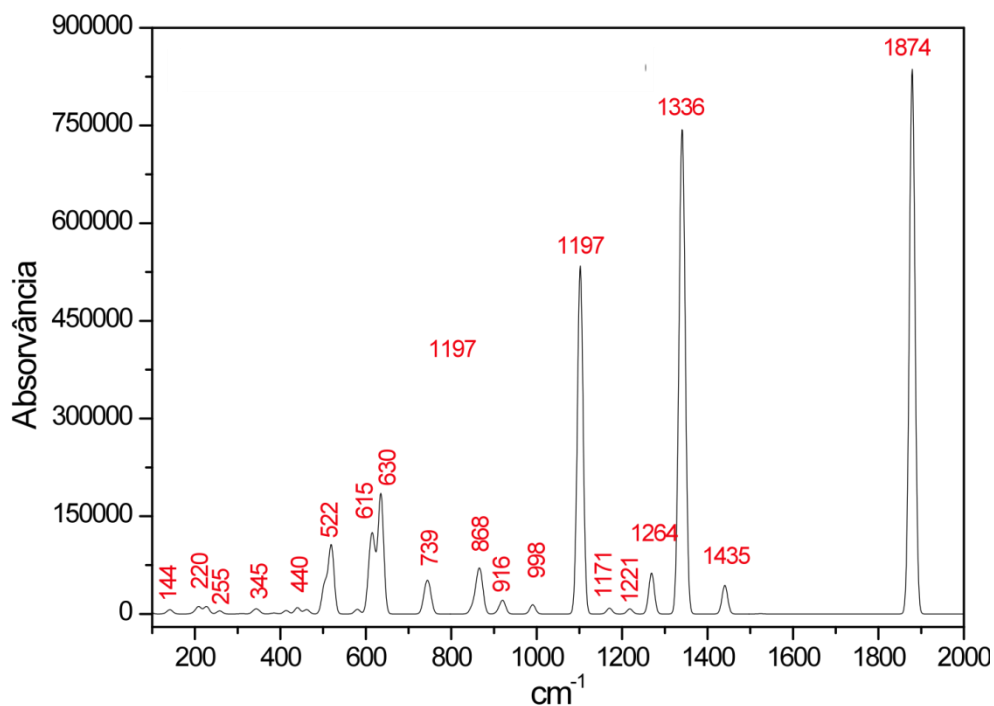
Os espectros FTIR para as três estruturas do  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  foram obtidos a partir de cálculos de otimização pela metodologia DFT: Figura 40, estrutura cristalográfica; Figura 41, estrutura assimétrica e Figura 42, estrutura com simetria C2.



**Figura 40** – Espectro IR obtido para do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  a partir da geometria cristalográfica otimizada pelo funcional B3LYP e com o conjunto de bases 6-31G(d,p).



**Figura 41** – Espectro IR calculado para do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  a partir da geometria assimétrica otimizada pelo funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p).



**Figura 42** – Espectro IR calculado para do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  a partir da geometria com simetria C2, otimizada pelo funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p).

Analisando os resultados para os espectros infravermelhos obtidos pela metodologia DFT – considerando-se a média para as três geometrias calculadas, verifica-se que o modo característico atribuído ao estiramento simétrico do grupo tiona ( $\text{C}=\text{S}$ ), encontram-se a aproximadamente a  $1060\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em frequência de  $767$  e  $881\text{ cm}^{-1}$  encontram-se entre  $600$  e  $860\text{ cm}^{-1}$ . A banda intensa ( $\text{C}=\text{O}$ ) foi calculada entre  $1870$  e  $1970\text{ cm}^{-1}$ . A banda observada em  $1408\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo de vibração de estiramento da ligação ( $\text{C}=\text{C}$ ), foi calculada em aproximadamente  $1520\text{ cm}^{-1}$ . Verificamos com esses resultados que os picos de baixa frequência apresentam deslocamentos para regiões de menor energia. Já os picos de alta frequência, apresentam um deslocamento para regiões de maior energia. Os espectros das moléculas também foram obtidos pelo método HF, para confirmar qual a melhor metodologia a ser utilizada nos cálculos de modelagem das moléculas. As principais frequências obtidas utilizando as duas metodologias HF e DFT estão apresentadas na Tabela 12 em comparação com os valores das frequências experimentais dos principais modos vibracionais.

**Tabela 12** – Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) medidas e calculadas para a molécula  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  no vácuo.

Simétrico				Assimétrico				Cristal				Exp.	Modo <sup>(b)</sup>
RHF		DFT		RHF		DFT		RHF		DFT			
$\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR}}$	$\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR}}$	$\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR}}$	$\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR}}$	$\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR}}$	$\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR}}$	$\text{cm}^{-1}$	
1972	261.3	1878	577.0	1980	480.5	1836	350.1	1973	24.0	1798	179.2	1691	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1975	276.3			1986	163.7	1868	234.8	1977	485.4	1816	312.1		
1662	46.2	1523	0.3	1676	62.8	1514	0.6	1667	17.3	1516	3.2	1408	$\nu(\text{C}=\text{C})$
979	508.5	1101	387.0	982	608.0	1097	390.4	979	646.7	1096	401.6	1047	$\nu(\text{C}=\text{S})$
611	51.0	580	4.9	656	7.1	584	9.2	611	58.4	581	3.9	1024	$\chi(\text{C}=\text{C})$
765 - 855	40.0 <sup>(a)</sup>	739 - 869	20.0 <sup>(a)</sup>	738 - 836	20.0 <sup>(a)</sup>	758 - 860	15.0	618 - 854	30.0 <sup>(a)</sup>	746 - 867	30.0 <sup>(a)</sup>	767 - 881	$\nu(\text{C}-\text{S})$

Modos vibracionais:  $\nu$  – estiramento, e  $\chi$  – deformação fora do plano.  $I_{\text{IR}}$  – Intensidades do Infravermelho calculadas em Debye ( $\text{\AA}^{-2} \text{U}$ ). (a) Valor médio para a intensidade, (b) Modo principal de vibração

As frequências obtidas utilizando a metodologia DFT estão em melhor concordância com os dados experimentais como era esperado, uma vez que nos cálculos de otimização a metodologia DFT foi a que forneceu os comprimentos de ligação em melhor concordância com o experimental. Pode-se até utilizar os métodos pós HF como MP2 para obter resultados quantitativos tão bons quanto os resultados obtidos pelo funcional B3LYP, acontece que pela experiência o tempo de cálculo seria bem maior que o tempo de cálculo utilizando a metodologia DFT e o funcional B3LTP com o conjunto de bases 6-31G(d,p).

O modo característico em  $1024 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao deslocamento fora do plano da ligação (C=C) encontra-se em aproximadamente  $591 \text{ cm}^{-1}$  o que indica uma discrepância com os dados experimentais. Não há uma explicação aparente para esta discrepância.

### 5.1.3. Cálculo do Espectro UV-vis para o $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$

A avaliação das energias de transição e forças do oscilador dessas estruturas foi realizada para estados simpletos, a partir de cálculos ZINDO, CIS e TDDFT, que consistem de metodologias de interação de configuração muito utilizadas atualmente [127].

Os espectros UV-vis calculados foram comparados com o espectro experimental do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  em meio aquoso conforme Tabela 13.

As bandas de absorção centradas em 236, 276, 318 e 379 nm foram identificadas para o composto em solução aquosa. A banda na região de 219 - 236 nm podem ser atribuídas às transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  do heterociclo. A banda em 318 nm pode ser atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante DMIT. A banda de alta intensidade em torno de 379 nm pode ser atribuída a transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  do grupamento carbonílico (C=O).

**Tabela 13** – Dados do espectro na região UV-vis do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>DMIT em meio aquoso.

Transição	Espectros		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$			$n \rightarrow \pi^*$
$\lambda$ (nm)	Experimental	201	219	236	276	318	379
$\lambda$ (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$	Assimétrico	317 e 337					
	Simétrico	278, 304 e 324					
	Cristalográfico	279 e 299					

Nos espectros UV-vis calculados observa-se que aparece apenas as bandas dominantes, cujos comprimentos de onda podem ser atribuídos à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante DMIT. Todas essas simulações (ZINDO, CIS, TDDFT) para os isômeros foram realizadas no vácuo. Simulações (CIS, TDDFT) também foram realizadas para a espécie em solução aquosa. No caso do método CIS, alguns cálculos não convergiram quando consideramos o meio aquoso.

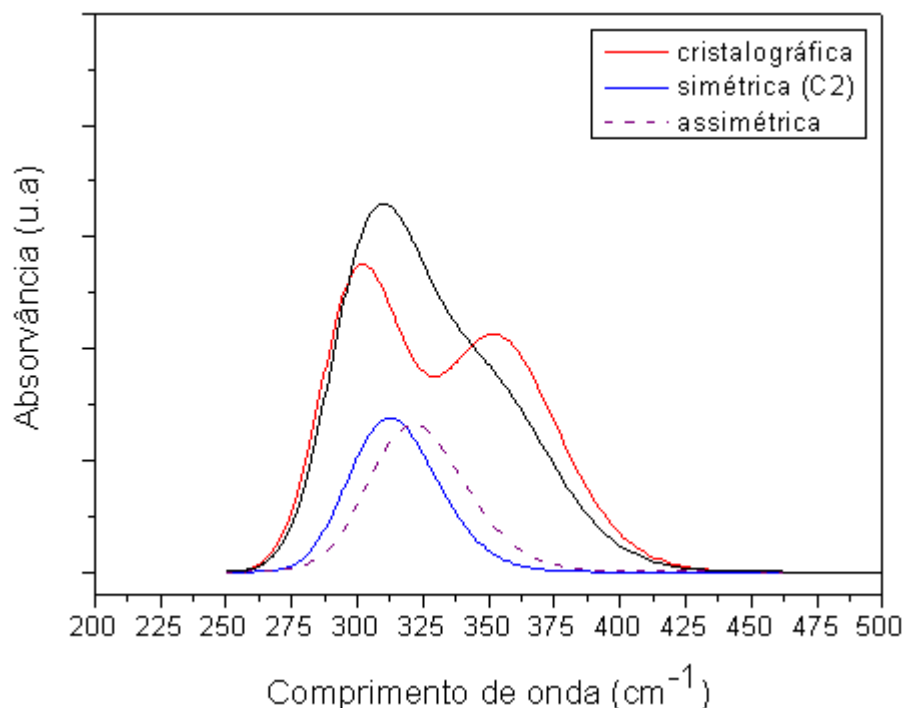
Após a análise dos resultados dos vários métodos, verificou-se que a TDDFT com o funcional B3LYP/6-31G(d,p), considerando o meio aquoso, foi a que mais se aproximou dos resultados experimentais, permitindo fazer uma análise dos orbitais moleculares.

Comparando os resultados calculados para os espectros teóricos em solução e no meio gasoso percebe-se que o espectro no meio gasoso apresenta resultados menos detalhados que o espectro em solução aquosa. Isso mostra que a polarização da molécula devido à existência do meio solvente provoca uma redistribuição significativa das cargas o que acaba levando a uma melhor caracterização do espectro.

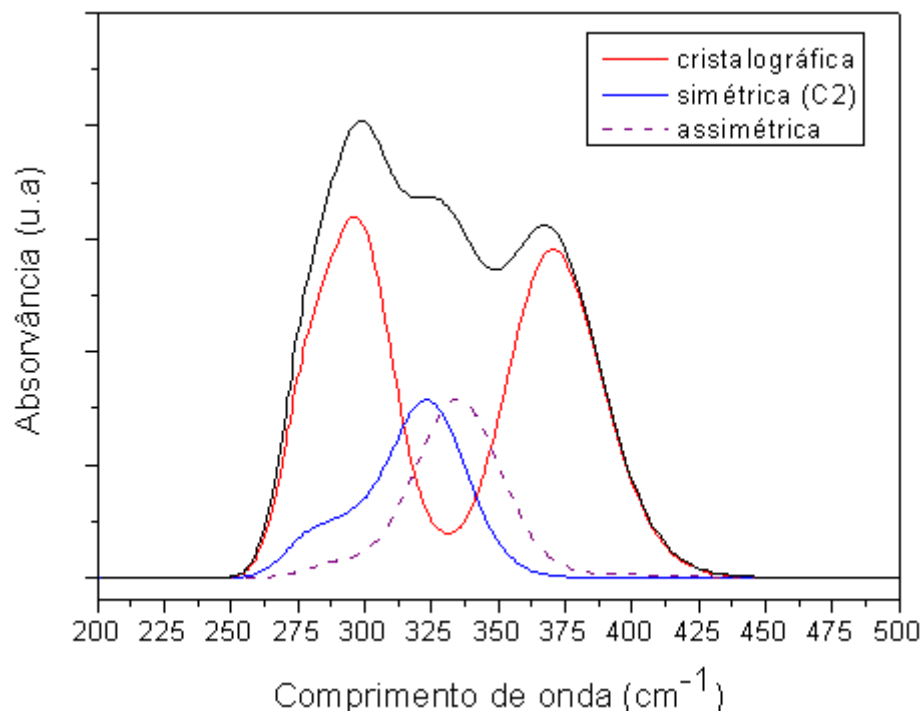
Em ambos os resultados teóricos – no gás e na água – consideramos as três geometrias de equilíbrio calculadas anteriormente. Para comparar, os espectros obtidos foram normalizados de modo que a área total abaixo das curvas seja igual à unidade. Após a normalização, procurou-se avaliar o peso da contribuição de cada espécie (ou seja, cada molécula que gerou cada curva) no espectro total. A partir da

Figura 43 e da Figura 44 foram calculadas às seguintes proporções: 60% do espectro simulado correspondem à estrutura cristalográfica e, as estruturas: simétrica e assimétrica correspondem a 20% cada uma. Com isso, comparando com o espectro eletrônico experimental podemos sugerir que, na amostra medida, temos 60% de moléculas com estruturas correspondentes à cristalográfica e 40% correspondendo às demais moléculas. Este resultado mostra que a estrutura cristalográfica é a mais indicada para a realização dos

cálculos do  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  entre cadeias de polipirrol, por ser o isômero de maior quantidade na amostra.



**Figura 43** – Espectro na região do ultravioleta-visível do composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  no vácuo, simulado utilizando-se a metodologia TDDFT pelo funcional B3LYP e com o conjunto de bases 6-31G(d,p).



**Figura 44** – Espectro na região do ultravioleta-visível do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  em meio aquoso, simulado utilizando-se a metodologia TDDFT pelo funcional B3LYP e com o conjunto de bases 6-31G(d,p).

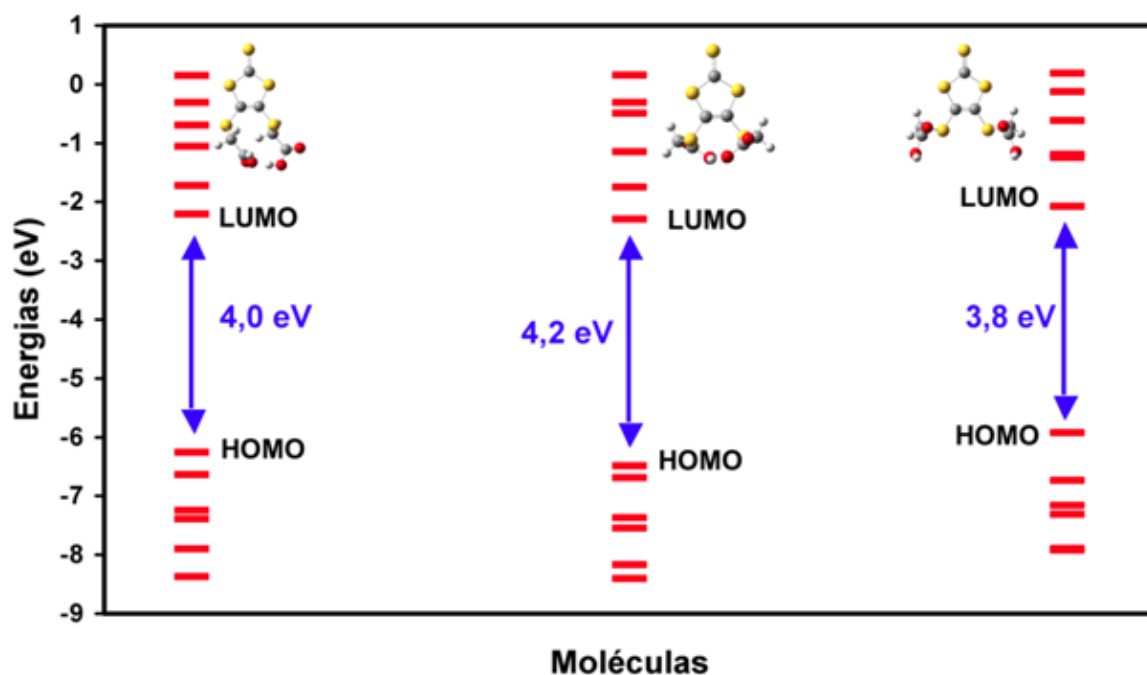
Verifica-se ao comparar a Figura 43 com a Figura 44, que houve um deslocamento espectral para maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico, para o vermelho) devido ao efeito do solvente. Os seis primeiros estados eletrônicos foram calculados utilizando os métodos citados anteriormente considerando a molécula em meio aquoso. As energias e força do oscilador, bem como as transições estão listadas na Tabela 14.

**Tabela 14** – Principais contribuições das transições (simpleto) do espectro UV-vis para o estado fundamental calculadas pelo método TDDFT para o  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  em água.

	<b>Configuração dominante</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Força do Oscilador</b>
$(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{DMIT}$ Assimétrico	<b>H → L</b>	<b>337</b>	<b>0.2</b>
	<b>H → L+1</b>	<b>317</b>	<b>0.05</b>
$(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{DMIT}$ Simétrico	<b>H → L</b>	<b>324</b>	<b>0.2</b>
	<b>H-2 → L+1</b>	<b>278</b>	<b>0.05</b>
	<b>H → L+1</b>	<b>304</b>	<b>0.04</b>
$(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{DMIT}$ Cristalográfico	<b>H → L+2</b>	<b>299</b>	<b>0.1</b>
	<b>H-2 → L</b>	<b>279</b>	<b>0.1</b>

Os seis primeiros estados eletrônicos não foram calculados para a molécula no vácuo; mesmo assim é possível inferir que o solvente modifica a força do oscilador, que deve diminuir devido ao efeito do solvente, uma vez que houve um deslocamento espectral para maiores comprimentos de onda.

Os resultados para as energias de transição pelo método TDDFT em solução aquosa são mostrados na Figura 45 e ilustra também as diferenças de energia para as três geometrias do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ . Observa-se que as diferenças HOMO – LUMO variam entre 3,8 eV a 4,2 eV.



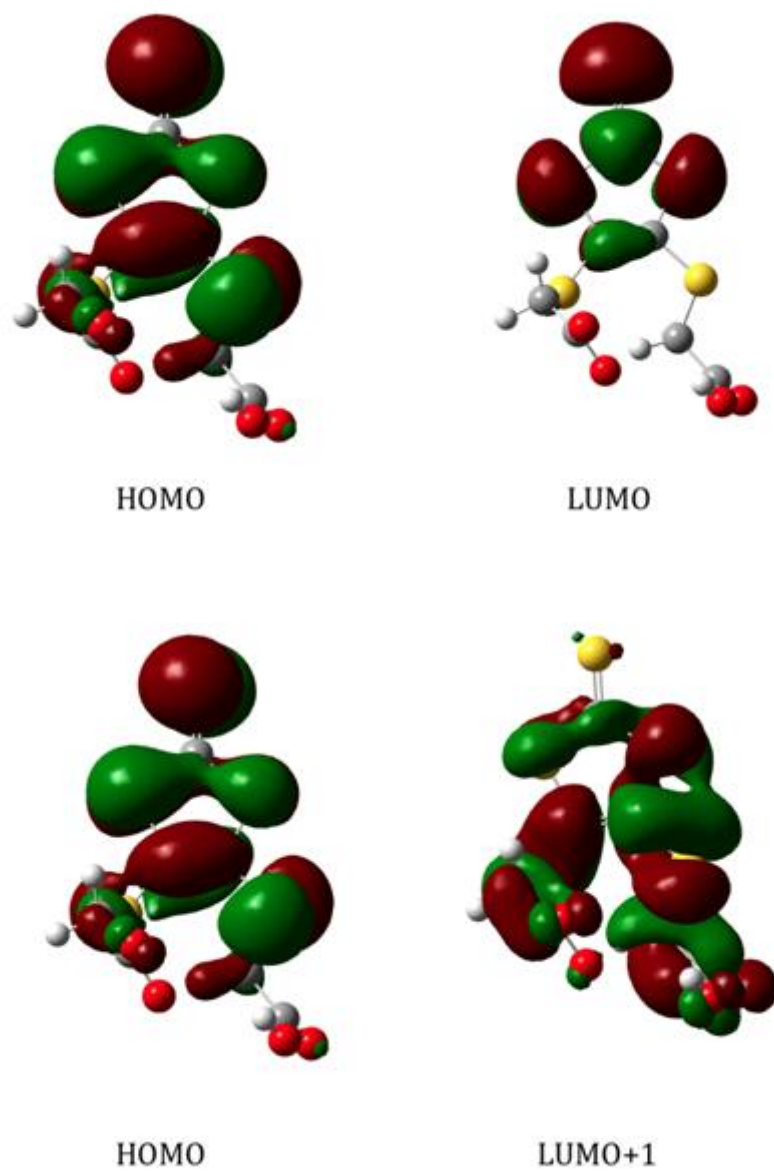
**Figura 45** – Diagrama de níveis de energia para a molécula  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  em meio aquoso, obtido pelo funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p).

Com base no diagrama dos níveis de energia da Figura 45, verifica-se que a estrutura mais indicada para a realização dos cálculos do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  entre cadeias de polipirrol é a estrutura cristalográfica, por ser a que apresenta uma banda de separação energética menor.

Todos os cálculos realizados mostraram que as transições eletrônicas apresentam um caráter multi-configuracional. Na Tabela 11 foram mostradas apenas as contribuições mais significativas. Observa-se que os estados que contribuem com as transições mais intensas são predominantemente os estados de fronteira HOMO e LUMO, com exceção para os comprimentos de onda em torno de 280 nm, que corresponde à estrutura cristalográfica. Nesse caso temos transições  $H \rightarrow L+2$  e  $H-2 \rightarrow L$ .

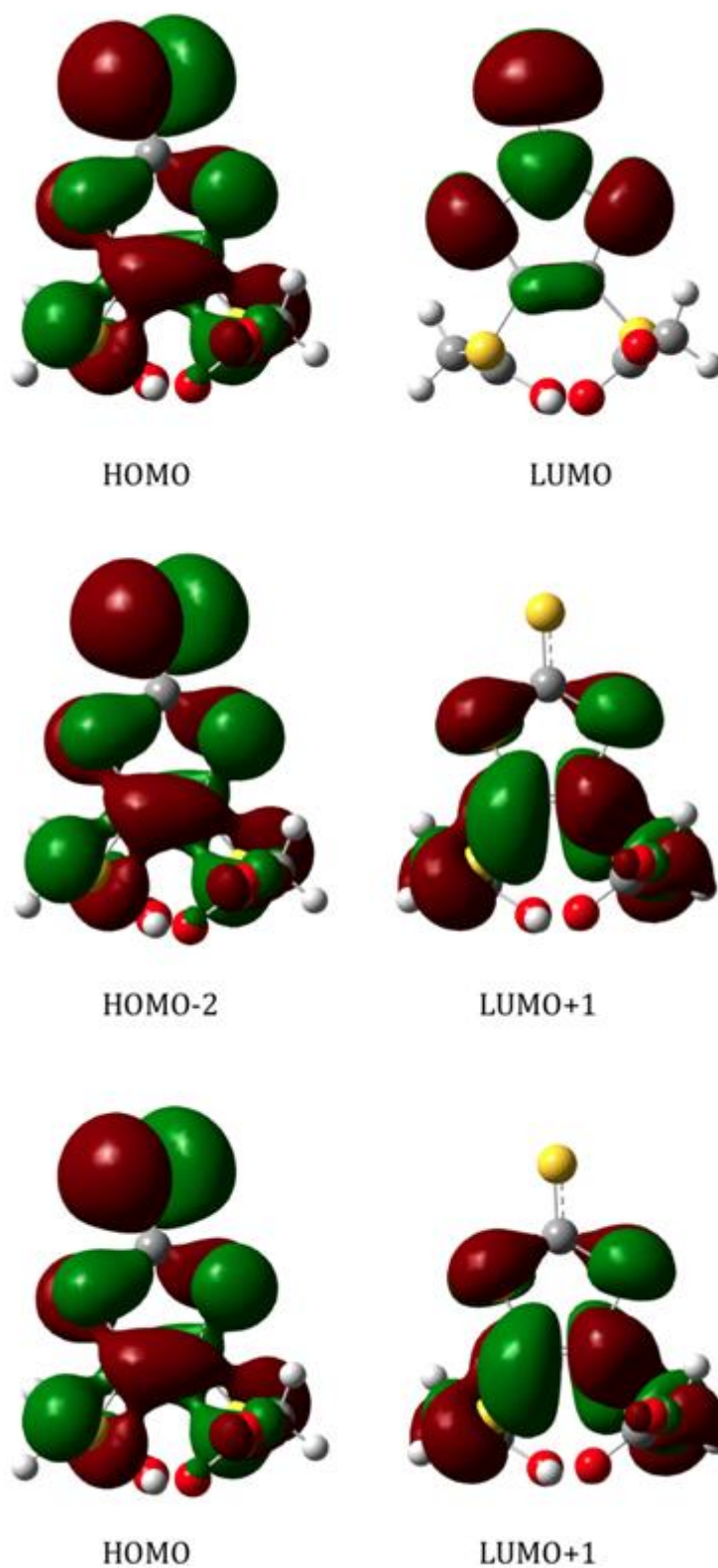
O aspecto gráfico correspondente às transições acima estão apresentados nas Figuras: Figura 46, Figura 47 e Figura 48.

Os resultados foram obtidos utilizando a metodologia IEFPCM, solvente do PCM, através do funcional B3LYP e com o conjunto de bases 6-31G(d,p) [73]. Todos os orbitais moleculares foram obtidos considerando-se o valor de corte de 0.02 u.a através do programa GaussView [73].

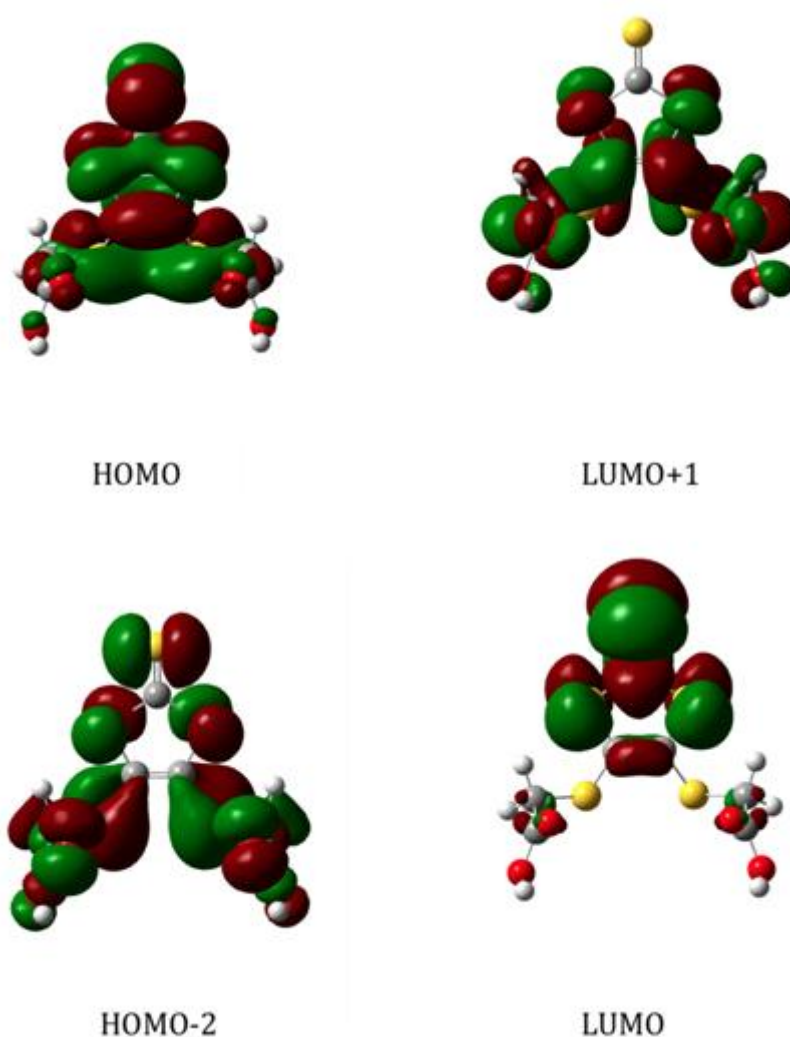


**Figura 46** – Representação gráfica do HOMO, LUMO e LUMO+1 para a molécula 4,5-bis(carboximetilsulfanyl)-1,3-ditiola-2-tiona ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>-DMIT) assimétrica em meio aquoso.





**Figura 47** – Representação gráfica do HOMO, HOMO-2, LUMO e LUMO+1 para a molécula 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-DMIT) simétrica em meio aquoso.



**Figura 48** – Representação gráfica do HOMO, HOMO-2, LUMO e LUMO+1 a molécula  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  em sua estrutura cristalográfica, em água.

Os resultados obtidos mostraram que os orbitais apresentam característica predominante  $\pi$ . Observa-se nas Figuras: 47 a 49, que as transições HOMO–LUMO são predominantemente de orbitais  $\pi$  deslocalizados para os orbitais  $\pi^*\text{C}=\text{S}$ ,  $\pi^*\text{C}=\text{C}$  e  $\pi^*\text{C}-\text{S}$ . No caso dos estados LUMO+2 observa-se que não há contribuição do orbital  $\pi^*\text{C}=\text{S}$ .

O HOMO (orbital molecular ocupado mais alto) e o LUMO (orbital molecular não ocupado mais baixo) representam em semicondutores orgânicos níveis de energia. O HOMO nos semicondutores orgânicos equivale à banda de valência nos semicondutores inorgânicos. A mesma relação existe entre o LUMO e a banda de condução. A diferença de energia entre HOMO e LUMO é considerada como a energia da banda proibida, *band gap* e é estimada em função do comprimento de onda do espectro de absorção UVs [126, 128].

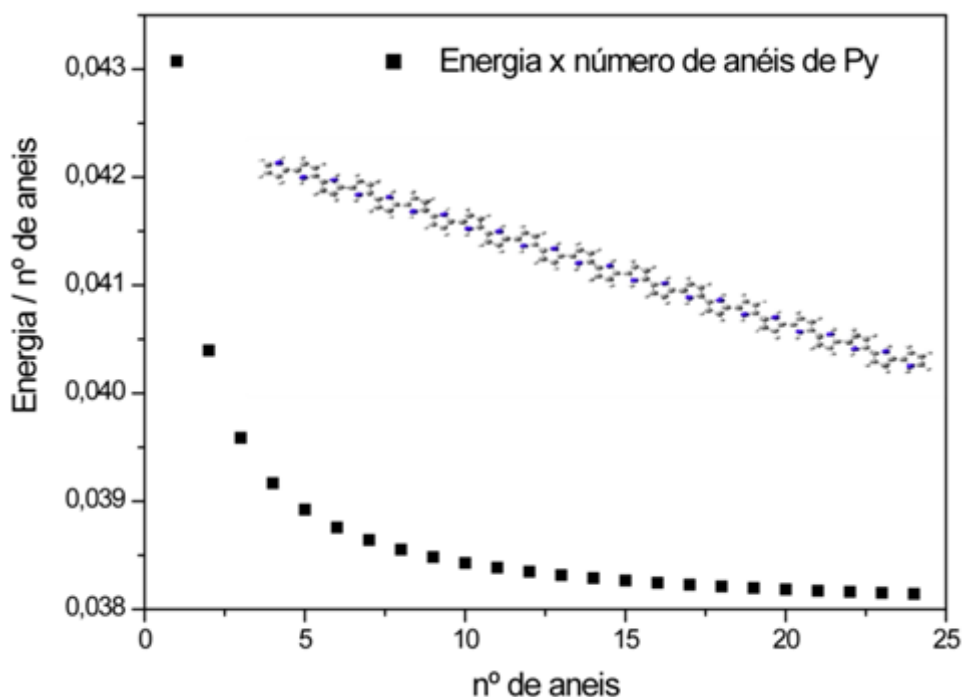
O HOMO e o LUMO podem ser usados apenas para descrever os espectros eletrônicos experimentais, apenas qualitativamente [128].

Nestes sistemas o HOMO, é característico dos orbitais  $\pi$  não ligantes do grupamento tiolato  $-S^-$ . O LUMO reflete as semelhanças químicas das três estruturas, ou seja, as três estruturas possuem a mesma região de afinidade eletrônica [126, 129].

O LUMO para as três estruturas neutras do  $(CH_2COOH)_2DMIT$  ficaram localizados no anel heterocíclico do DMIT, indicando que esta é a região do composto onde deve ocorrer a transferência de carga no caso dessas estruturas neutras.

Com base nesses resultados, verificou-se a importância dos orbitais  $\pi^*C=S$ ,  $\pi^*C=C$  e  $\pi^*C-S$  nas transições eletrônicas da molécula  $(CH_2COOH)_2-DMIT$ . Foram realizados então, cálculos preliminares, considerando o ânion  $[(CH_2COO)_2-DMIT]^{2-}$  introduzido entre duas cadeias de polipirrol foram então, realizados.

O gráfico de energia de formação ( $kcal.mol^{-1}$ ) por numero de unidades (anéis) de pirrol na cadeia em função do número de unidades de pirrol (anéis), Figura 49, foi realizado com a intenção de verificar o número mínimo de unidades fundamentais necessárias para simular a interação entre a molécula  $[(CH_2COO)_2-DMIT]^{2-}$  e a cadeia do PPy [128].



**Figura 49** – Resultados para o cálculo do número ótimo de unidades de pirrol utilizado na simulação do complexo  $PPy/[(CH_2COO)_2-DMIT]^{2-}$ .

A partir dos cálculos utilizando-se do funcional B3LYP na base 6-31G(d,p), verifica-se que a partir de um número mínimo de unidades fundamentais, a energia de incorporação de uma nova unidade torna-se muito pequena quando comparada à energia total do sistema. Considerando esse resultado e a limitação computacional, decidiu-se que um pentâmero (5 unidades fundamentais de pirrol) seria um número razoável para simular a estrutura eletrônica do polímero PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup>.

A distância entre as cadeias de polipirrol é de aproximadamente 8 Å. Essa distância foi determinada via cálculo de energia ponto a ponto desde 10 Å até a distância mínima de 3 Å, utilizando-se métodos baseados na teoria DFT.

Okur e Salzner [130] realizaram cálculos de localização dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO para uma cadeia de polipirrol com 13 monômeros, e mostraram que os elétrons se movem do nível de maior densidade eletrônica, nas extremidades da cadeia, para um nível com densidade eletrônica distribuída uniformemente sobre todos os anéis, com exceção dos anéis da extremidade.

Cálculos preliminares da localização dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) para o composto PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup> foram realizados e mostraram que o último orbital ocupado (HOMO) apresenta características  $\pi$  e encontra-se localizado ao longo da cadeia do PPy e em todo o íon [(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup>. Já o primeiro orbital desocupado (LUMO) encontra-se totalmente localizado na região das ligações C=O, constituindo o orbital  $\pi^*$ C=O.

Estes resultados mostram-se interessantes, visto que o mesmo pode nos indicar que durante processos de condução, podemos ter tanto elétrons deslocando-se ao longo das cadeias, como também processos de condução entre cadeias auxiliadas pela existência do íon [(CH<sub>2</sub>COO)-DMIT]<sup>2-</sup>. Este processo de condução se daria pela interação entre os elétrons localizados nos orbitais  $\pi$  das cadeias do PPy e do íon [(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup>.

A fim de e verificar se realmente pode-se ter um processo de condução via interação entre orbitais  $\pi$  entre as cadeias, realizamos cálculos de transições eletrônicas utilizando o método ZINDO. Analisando as direções do momento de transição do dipolo elétrico calculados via ZINDO para o polímero PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>-DMIT]<sup>2-</sup> a 8 Å - em seu estado neutro, não verificamos nenhuma direção preferencial do movimento das cargas elétricas na estrutura polimérica. Entretanto, ao se considerar a mesma estrutura polimérica com carga líquida +2, verificou-se que o momento de transição apresenta sua maior componente ao longo da direção entre cadeias. Esse resultado mostra um forte indicativo da condutividade

paralela ao plano do filme de  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  obtido experimentalmente neste trabalho.

Estes resultados são apenas preliminares e servem para se ter uma idéia do movimento das cargas na estrutura polimérica. Futuramente pretende-se realizar novos cálculos com outras variáveis, as quais necessitam de muito tempo, para que possam ser realizados. Deve-se ressaltar ainda que devido à ausência de referências para este tipo de cálculo, torna-se difícil fazer a interpretação dos resultados, necessitando-se de mais tempo para que se possa estudar melhor os resultados referentes à estrutura eletrônica do  $\text{PPy}/[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$ .

## Conclusões

1. O composto 4,5 - bis(2'-carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ) foi obtido a partir do  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]$  como confirmado através da análise espectroscópica e eletroquímica dos complexos obtidos.
2. A análise voltamétrica do composto mostrou que este é eletroativo e que o seu potencial de oxidação é bem superior ao potencial necessário para oxidar o pirrol tornando possível sua utilização com contra-ânion na polimerização oxidativa do polipirrol.
3. A análise termogravimétrica TGA mostrou que o composto apresenta boa estabilidade térmica até cerca de 150 °C.
4. Estudos de estabilidade térmica por TGA também revelaram que o composto se decompõe em múltiplas etapas sendo os principais produtos da decomposição polissulfetos e mercaptanas;
5. Os valores dos parâmetros cinéticos, energia de ativação ( $E_a$ ) e fator pré-exponencial ( $A$ ), obtidos através do estudo cinético utilizando o método de Kissinger variaram com o progresso da reação evidenciando um mecanismo complexo de decomposição em múltiplas etapas.
6. Foram obtidos filmes autossuportados em substrato de ITO por polimerização eletrooxidativa (galvanostática, potenciostática e potenciodinâmica) do pirrol (Py) na presença de solução do composto 4,5 - bis(2'-carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona ( $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$ ) em solução aquosa.
7. A inserção do contra-ânion foi confirmada pela redução de cerca de 50% na intensidade das bandas do espectro UV-vis revelando o consumo do diânion durante a síntese.
8. A espectroscopia FTIR mostrou a presença das vibrações características do anel heterocíclico do ligante DMIT mostrando que o dianion  $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-DMIT}]^{2-}$  encontra-se inserido na matriz do polipirrol e não foi destruído ou modificado pelo processo de inserção, mantendo assim, sua integridade química preservada.
9. O deslocamento para menor energia da banda atribuída a transições *bipolarônicas* no espectro UV-Vis-NIR do filme sugere que a inserção do contra-ânion estabiliza a cadeia polimérica. Sugerindo que interação entre o contra-ânion e a cadeia do polímero catiônico é algo além da simples interação entre cargas opostas.

10. A análise voltamétrica dos filmes revelou que o polímero é eletroativo e, sofre processos redox relativos apenas ao polímero e que a eletroatividade do filme é extremamente dependente das condições de síntese.
11. A análise voltamétrica também mostrou que o filme apresenta eletrocromismo, isto é um forte indicativo de que o contra-ânion não se encontra totalmente imobilizado como nos filmes estudados por da Cruz e col. e Pereira e col., utilizando os ânions  $\text{PPy}/[\text{Sn}(\text{DMIT})_3]^{2-}$  e  $\text{PPy}/[\text{Bi}(\text{DMIT})_2]^-$ , sendo que o contra-íon inserido participa do transporte de cátions e ânions para o interior do filme.
12. O valores de condutividade obtido através do método de quatro pontas linear se mostrou satisfatórios para esta classe de composto e esteve na faixa de  $10^{-3}$  S/cm em concordância com alguns valores relatados para outros filmes de PPy dopados com ânions complexos derivados do DMIT. Isto sugere que, apesar do volume do contra-ânion este parece favorecer o alinhamento das cadeias do polímero.
13. Os valores de condutividade observados parecem estar relacionados com o baixo nível de *dopagem* do polímero obtido.
14. Os cálculos de otimização de geometria do composto  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  mostraram que o mesmo possui três isômeros geométricos.
15. Com base nos espectros UV-Vis calculados, pode-se sugerir que na amostra medida, as moléculas com estrutura cristalográfica, correspondem a 60% e as estruturas: assimétrica e simétrica correspondem a 20% cada uma.
16. Os resultados dos espectros UV-Vis mostraram também que a polarização da molécula devido à existência do meio provoca uma redistribuição significativa das cargas o que acaba levando a uma melhor caracterização do espectro.
17. Através dos espectros UV-Vis calculados no meio aquoso foi possível fazer uma análise dos orbitais moleculares os quais mostraram que o gap HOMO – LUMO variara entre 3,8 eV a 4,2 eV. Os estados que contribuem com as transições mais intensas são predominantemente de orbitais  $\pi$  deslocalizados para os orbitais  $\pi^*\text{C}=\text{S}$ ,  $\pi^*\text{C}=\text{C}$  e  $\pi^*\text{C}-\text{S}$ .
18. As análises das energias de transições usando o método TD-B3LYP estão de acordo com os resultados experimentais e sugerem uma natureza multiconfiguracional dos diversos estados excitados dos orbitais de fronteira (HOMO – LUMO).
19. A transferência de carga nas estruturas neutras do  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-DMIT}$  parece acontecer na região do anel heterocíclico do DMIT, uma vez que o LUMO para as três estruturas neutras ficaram localizados nessa região.

## Perspectivas Futuras

Realizar a síntese de novos filmes utilizando outros derivados funcionalizados além do próprio TTF (tetratiofulvaleno);

Realizar um estudo baseado em FT-Raman para avaliar as possíveis mudanças conformacionais que devem ocorrer no contra-ânion durante a intercalação;

Realizar um estudo de superfície para avaliar a morfologia e obter uma medida mais precisa do nível de dopagem do polímero através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, AFM e XPS.

Futuramente pretende-se realizar novos cálculos com outras variáveis, as quais necessitam de muito tempo, para que possam ser realizados.



## Referências Bibliográficas.

---

1. ZHANG, Y., e col., Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Association for Hydrogen Energy* 34 (2009) 4889 – 4899.
2. WALCARIUS, Alain, Electrochemical Applications of Silica-Based Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Chem. Mater.* 2001, 13, 3351-3372.
3. ANTOLINI, E., GONZALEZ, E. R., Polymer supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis A: General* 365 (2009) 1–19.
4. DERONZIER, A., MOUTET, J. C., Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications. *Coordination Chemistry Reviews* 147 (1996) 339-371.
5. MALINAUSKAS, A., Electrocatalysis at conducting polymers. *Synthetic Metals* 107 (1999) 75–83.
6. MALINAUSKAS, A., Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review. *Talanta* 64 (2004) 121–129.
7. TAKAKUBO, M. Electrochemical Polymerization of Pyrrole in Aqueous-Solutions, *Synthetic Metals*, 16 (1986) 167.
8. da CRUZ, A. G. B.; WARDELL, J. L.; ROCCO, A. M., Hibrid organic-inorganic materials based on polypyrrole na 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (DMIT) containing dianions. *Journal Materials Science*, 43 (2008) 5823 – 5836.
9. PASSOS, M. S. e col., Solid-Phase chemistry of electropolymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 435 (1997) 189-203.
10. da CRUZ, A. G. B. et al., Preparatingtion and characterization of a polypyrrole hybrid film with  $[\text{Ni}(\text{DMIT})_2]^{2-}$ , bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) nickellate (II). *Synthetic Metals* 157 (2007) 80 – 90.
11. da CRUZ, A. G. B.; WARDELL, J. L.; ROCCO, A. M., A novel material obtained by electropolymerization of polypyrrole doped with  $[\text{Sn}(\text{DMIT})_3]^{2-}$ , [tris(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)-stannate] $^{2-}$ . *Synthetic Metals* 156 (2006) 396-404.
12. KAUR, A.; DHILLON, A.; AVASTHIZ, D. K. Effect of 100 MeV swift heavy ions [silver ( $\text{Ag}^{8+}$ )] on morphological and electrical properties of polypyrrole. *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 073715.

- 
13. da CRUZ, A. G. B. et al., Preparation, structure and electrochemistry of a polypyrrole hybrid film with  $[\text{Pd}(\text{DMIT})_2]^{2-}$ , bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)palladate(II). *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 1899 – 1909.
  14. POMERANTZ, Z.; e col. Capacitance, spectroelectrochemistry and conductivity of polarons and bipolarons in a polydicarbazole based conducting polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 614 (2008) 49–60.
  15. SAUNDERS, B. R.; FLEMING, R. J.; MURRAY, K. S., Recent Advances in the Physical and Spectroscopic Properties of Polypyrrole Films, Particularly Those Containing Transition-Metal Complexes as Counterions. *Chemistry of Materials* 7 (1995) 1082-1094.
  16. NDIAYE, Amadou Latyr, Synthesis and physico-chemical studies on dithiolene complexes of the closed-shell ( $d^{10}$ ) metals and trivalent lanthanide ions. Thesis of Doctor, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2009.
  17. RABACA, S.; ALMEIDA, M. Dithiolene complexes containing N coordinating groups and corresponding tetrathiafulvalene donors. *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 1493–1508
  18. BELO, D.; ALMEIDA, M. Transition metal complexes based on thiophene-dithiolene ligands. *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 1479–1492.
  19. BARAN, D. Processable Multipurpose Conjugated Polymer for Electrochromic and Photovoltaic Applications. *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 2978–2987.
  20. WANG, Lin-Xia; LI, Xin-Gui; YANG, Yu-Liang, Preparation, properties and applications of polypyrroles. *Reactive e Functional Polymers*, 47 (2001) 125-139.
  21. SVIRSKIS, Darren; e col., Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. *Journal of Controlled Release*, 2010.
  22. ARCA, M.; e col., “Thermal-Stability of Poly(pyrrole),” *Journal of Materials Science Letters*, 6(9) (1987) 1013-1015.
  23. DIAZ, A. F.; e col., “Electrooxidation of Aromatic Oligomers and Conducting Polymers,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 121 (1981) 355-361.
  24. BOLTO, B. A., MCNEILL, R., WEISS, D.E., Electronic conduction in polymers. III. Electronic properties of polypyrrole. *Aust. Journal Chemistry* 16(6): (1963) 1090–103.

- 
25. SAUNDERS, B. R. e col., Physical and Spectroscopic Studies of Polypyrrole Films Containing Tetrasulfonated Metallophthalocyanine Counterions Prepared from Nonaqueous Solution. *Chemistry of Materials* 5 (1993) 809-819
  26. DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. "Electrochemical Polymerization of Pyrrole," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 8 (1979) 635-636.
  27. WALLACE, G. G.; e col. "Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems", 3rd ed, ISBN 978 - 1 - 4200 - 6709 - 5, CRC Press - Taylor & Francis Group, 2009.
  28. MORTIMER, R. J.; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays* 27 (2006) 2–18
  29. SAUNDERS, B.R. e col., Handbook of Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties, H. S. Nalwa, ed., Vol. 3, p. 634.
  30. WALLACE, Gordon G. e col. Conductive Electroactive Polymers, Intelligent Polymer Systems. CRC Press, Australia, 2009.
  31. SANTOS, M. J. L.; BROLO, A. G.; GIROTTTO, E. M. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6141–6145
  32. BRÉDAS, J. L.; et al., Polarons e bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. *Physical Review B*, 30 (1984) 1023.
  33. NEZLIN, Mikchail V., e col. Self-organization of the large-scale planetary and plasma drift vortices. *AIP American Institute of Physics (Chaos)*. 6 (1996) 309 – 327.
  34. NALWA, H. S. Advanced Functional Molecules and Polymers: Volume 3: Electronic and Photonic Properties, 1st ed, ISBN-13: 9789056993108, Taylor & Francis, 2001.
  35. DUTTA, Sudipta e col., Understanding Peierls distortion in one- imensional infinite V-chain and V–Bz multi-decker complex. *Chemical Physics Letters* 479 (2009) 133 -136.
  36. SANTOS, M. J. L.; BROLO, A. G.; GIROTTTO, E. M. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6141–6145.
  37. SINGH, A.; e col. Charge transport in polypyrrole:ZnO-nanowires composite films. *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 202106.
  38. LI, C. M.; e col. Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates. *Surface & Coatings Technology* 198 (2005) 474– 477

- 
39. JAGER, E. W. H.; SMELA, E.; INGARÄS, O. Microfabricating Conjugated Polymer Actuators, *Microfabricating Conjugated Polymer Actuators*, 290 (2000) 1540.
  40. KIM, J.-H.; SHARMA, A. K.; LEE, Y. S. Synthesis of polypyrrole and carbon nano-fiber composite for the electrode of electrochemical capacitors. *Materials Letters* 60 (2006) 1697–1701.
  41. PENG, C., e col. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science* 18 (2008) 777–788
  42. HASHMI, S. A.; UPADHYAYA, H. M. Polypyrrole and poly(3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte. *Solid State Ionics* 152–153 (2002) 883–889.
  43. Dispenser Printed Electrochemical Capacitors.  
[http://uc-ciee.org/dretd/wrkshps/documents/Printed\\_Capacitor\\_19Feb08.pdf](http://uc-ciee.org/dretd/wrkshps/documents/Printed_Capacitor_19Feb08.pdf), acesso 11:39 h em 14/12/2009.
  44. SHAHINPOOR, M. Ionic polymer-conductor composites as biomimetic sensors, robotic actuators and artificial muscles-a review. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2343-2353.
  45. de PAOLI, Marco A. Plásticos Inteligentes (polímeros e dispositivos plásticos).  
<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/plastic.pdf>, acesso 17:57 h em 11/12/2009.
  46. WorldWide Electroactive Polymer Actuators\* (Músculos Artificiais),  
<http://eap.jpl.nasa.gov/> acesso 15/12/2009.
  47. WALLACE, Gordon G e col. Solvent dependence of electrochromic behaviour of polypyrrole: Rediscovering the effect of molecular oxygen. *Synthetic Metals*, 159 (2009) 1950 – 1955.
  48. Molecular Electronics March 2007, Dr. George Vamvounis.  
[http://www.ict.kth.se/courses/IM2653/Lectures\\_and\\_seminars/Lecture\\_3.pdf](http://www.ict.kth.se/courses/IM2653/Lectures_and_seminars/Lecture_3.pdf), acesso 27/01/2010 às 12:03 h.
  49. RAMANAVICIUS, A.; RAMANAVICIENE, A.; MALINAUSKAS, A. Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6025–6037.
  50. LANGE, U.; ROZNYATOVSKAYA, N. V.; MIRSKY, V. M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays, *Analytica Chimica Acta* 614 (2008) 1–26.

- 
51. DENNLER, G. e col. A self-rechargeable and flexible polymer solar battery. *Solar Energy* 81 (2007) 947-957.
  52. WANG, J. Z e col. Paper-like free-standing polypyrrole and polypyrrole–LiFePO<sub>4</sub> composite films for flexible and bendable rechargeable battery. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1781-1784.
  53. WALLACE, Gordon G. e col. Conductive Electroactive Polymers, *Intelligent Polymer Systems*. CRC Press, Australia, 2009.
  54. PULLEN, Anthony E.; OLK, Ruth-Maria, The coordination chemistry of 1,3-dithiolethione-4,5-dithiolate (dmit) and isologs. *Coordination Chemistry Reviews* 188 (1999) 211–262.
  55. COSTA, Luiz A. S., Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos do Ligante 1,3-DITIOLA-2-TIONA-4,5-DITIOLOTO (DMIT) com Bi (III): Novos Condutores Moleculares. Dissertação de Mestrado, 1998, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.
  56. BONNEVAL, B. G.; e col. Neutral d<sup>8</sup> metal bis-dithiolene complexes: Synthesis, electronic properties and applications. *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 1457–1467
  57. LLUSAR, R.; VICENT C. Trinuclear molybdenum cluster sulfides coordinated to dithiolene ligands and their use in the development of molecular conductors. *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 1534–1548.
  58. NAKAMURA, T.; e col. Structure and Physical Properties of the Tetraphenylphosphonium- [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (dmit =2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolate)Salt. *Inorganic Chemistry*, 34 (1995) 870-876.
  59. NOMURA, M.; FUJII, T.; KAJITANI, M. Platinum Dithiolene Complexes of  $\pi$ -Coordinating and  $\pi$ -Interacting  $\eta^4$ -Cyclobutadiene Ligands. *Organometallics* 28 (2009) 3776–3784.
  60. MERCURI, M. L.; e col. Interactions modes and physical properties in transition metal chalcogenolene-based molecular materials. *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 1419–1433.
  61. WUDL, F.; e col. Novel Reversible Ionic-to-Covalent Transition in a Highly Conducting TTF Derivative. *Journal American Chemical Society* 125 (2003) 16206-16207.

- 
62. LORCY, D.; e col. Tetrathiafulvalene-based group XV ligands: Synthesis, coordination chemistry and radical cation salts. *Coordination Chemistry Reviews* 253 (2009) 1398–1438.
63. PULLEN, A. E.; e col. Electrically Conducting Materials Based On  $\alpha$ -Tetrathiooxalato-Bridged Bimetallic Ni(II) Anionic, *Complexes. Inorganic Chemistry* 36 (1997) 4163–4171.
64. CASSOUX, P. Molecular (super)conductors derived from bis-dithiolate metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 185–186 (1999) 213–232.
65. PEREIRA, R. P., WARDELL, James L., ROCCO, Ana Maria, Electrosynthesis and characterisation of polypyrrole doped with  $[\text{Bi}(\text{dmit})_2]^-$ . *Synthetic Metal.*, 150 (2005) 21-26.
66. STEIMECKE, G.; SIELER, H.-J.; KIRMSE, R.; HOYER, E., 1,3-Dithiol-2-Thion-4,5-Dithiolat Aus Schwefelkohlenstoff Und Alkalimetall. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 7 (1978) 49 - 55.
67. HU, P. Z.; WANG, J. G.; WANG, L.; CHEN, J. Q.; ZHAO, B. T., 4,5-Bis(carboxymethylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione monohydrate. *Acta Crystallographica. E* 62 (2006) 2059 – 2061.
68. VEITHA, M., NDIAYE, A. L., HUCH, V., CUI, H. L, WICKLEDERD, C.. Luminescent Study on  $\text{Nd}^{3+}$  Complexes Containing Carboxylate-Dithiolene and Alkoxide-Dithiolene Ligands, *Anorganische und Allgemeine Chemie*. 634 (2008) 2551-2556.
69. LOUDON, G. MARC, “Organic Chemistry” (4th ed.), New York: Oxford University Press, ISBN 0-19-511999-1 p. 317–318, 2005.
70. LEVINE, Ira N., Quantum Chemistry, Prentice Hall, 4 edition, 1991.
71. FORESMAN, James B., FRISCH, Eleen. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, segunda edição, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996.
72. LEACH, A. R. Molecular Modelling: Principles and Applications, second edition, 2001, Pearson Education Limited.
73. Manual do Gaussian: <http://www.gaussian.com/>, acesso: 04\_08\_2010 às 16:23 h.
74. Programa Swizard: <http://www.sg-chem.net/swizard/>, acesso: 04\_08\_2010 às 16:30 h.

- 
75. PULLEN, A. E.; e col. Electrocrystallization and characterization of phosphonium-based radical anion salts [MePh<sub>3</sub>P] [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> and [Ph<sub>3</sub>P] [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (dmit - 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate). Comparison with related Pd and Ni isologues. *Inorganica Chimica Acta* 282 (1998) 90-95.
76. MATSUBAYASHI, G.; AKIBA, K; TANAKA, T. Spectroscopic and Electrical Properties of VO(DMIT)<sub>2</sub> and V(DMIT)<sub>3</sub> Anion Complexes and X-ray Crystal Structure of [NMP]<sub>2</sub>[V(DMIT)<sub>3</sub>] (DMIT=2-Thioxo-1,3-Dithiole-4,5-Dithiolate, NMP=N-Methylphenazinium). *Inorganic Chemistry*, 27 (1988) 4744-4749.
77. WANG, X. e col., Preparation, characterization, thermal and third-order nonlinear optical properties of bis (tetraethylammonium)bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolato)cuprate(II). *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 2342-2353.
78. da CRUZ, Antônio G. B., WARDELL, James L., ROCCO, Ana Maria, The decomposition kinetics of [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[M(dmit)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd) in a nitrogen atmosphere using thermogravimetry. *Thermochimica acta*. 443 (2006) 217-224.
79. KISSINGER, H.E.. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29 (1957) 1702.
80. LLÓPIZ, J. e col., Generalization of the Kissinger equation for several kinetics models. *Thermochimica Acta*, 256 (1995) 205-211.
81. VYAZOVKIN S., WIGHT C. A., Kinetics in solids. *Annual Review of Physical* 48 (1997) 125.
82. GALWEY, A. K., Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal. *Thermochimica Acta*. 413 (2004) 139.
83. FREIDMAN, H. L., Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. *Application to a phenolic plastic Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 6 (1964) 183.
84. FLYNN, J. H., WALL, L. A., POLYM, J., A Quick Direct Method For Determination of Activation Energy From Thermogravimetric Data. *Journal of Polymers, Sci. Part B*, 4 (1966) 323.
85. OZAWA, T., A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of Chemical Society Japan*, 38 (1965) 1881.
86. MALEK, Jiri, The kinetic analysis of non-isothermal data, *Thermochimica Acta*. 200 (1992) 257.

- 
87. VYAZOVKIN, S., LESNIKOVICH, A. I., An Approach to The Solution of the Inverse Kinetic Problem In The Case of Complex Processes .1. Methods Employing a Series of Thermoanalytical Curves. *Thermochimica Acta*. 165 (1990) 273.
88. ANDERSON, R. J., BENDELL, D. J., GROUNDWATER, P. W., “Organic Spectroscopic Analysis” *Royal Society of Chemistry*, ISBN 0-85404-476-0, p. 11, 2004.
89. WHITTAKER, D., “Interpreting Organic Spectra” *Royal Society of Chemistry*, ISBN 0-85404-601-1, p. 55–56, 2000.
90. ATKINS, P. W., Físico Química Fundamentos. LTC, 3ª edição, 2003.
91. REICHARDT, C. “Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry” Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., ISBN: 3-527-30618-8, p. 329 – 351, 2003.
92. WEN, Li-Li e col., Synthesis and characterisation of two dimeric mixed-ligand cadmium (II) complexes with 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate and diimines. *Journal of Molecular Structure* 694 (2004) 223-227.
93. MATSUBAYASHI, G., DOUKI, K., TAMURA, H., NAKANO, M., Syntheses and Spectroscopic and Electrical-Properties of  $[W(C_3S_5)_3]^{2-}$  and  $[Mo(C_3S_5)_3]^{2-}$  Anion Complexes and Their Oxidized Species and X-ray Crystal-Structures of  $[NBU^n_4]_2[W(C_3S_5)_3]$ ,  $[NBU^n_4]_2[Mo(C_3S_5)_3]$ , AND  $[Fe(C_5ME_5)_2][W(C_3S_5)_3]$ . *Inorganic Chemistry*, 32 (1993) 5990.
94. NALWA, H. S. (ed) (1997) Handbook of conductive polymers: spectroscopy and physical properties, Chapter 12, vol 3. Wiley, Chichester, UK
95. ABRANTES, L.M., CORREIA, J. P., On the initiation and growth of polymer films onto electrode surfaces. *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 1901-1910.
96. SAUNDERS B.R. e Col., Physical properties of polypyrrole films containing trisoxalatometallate anions and prepared from aqueous solution, *Chemistry of Materials*, 6 (1994) 697.
97. TAKAKUBO, M., Electrochemical polymerization of pyrrole in aqueous solutions, *Synthetic Metals*, 16 (1987) 167.
98. SKOOG, Douglas A., HOLLER, F. James, NIEMAN, Timothy A. Princípios de Análise Instrumental, 5ª Edição, Bookman, São Paulo – SP, 2008.
99. APPEL, G. e colaboradores, The formation of oligomers in the electrolyte upon polymerization of pyrrole, *Synthetic Metals*, 99 (1999) 69.



- 
100. SAUNDERS, B.R. e col., Handbook of Conductive Polymers: *Spectroscopy and Physical Properties*, H. S. Nalwa, ed., Vol. 3, p. 634.
  101. GIRAUT, J. T.; LEÓN, C. P.; WALSH, F. C. Electrochemically deposited polypyrrole films and their characterization. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6025–6034
  102. ULGUT, B.; e col. A new interpretation of electrochemical impedance spectroscopy to measure accurate doping levels for conducting polymers: Separating Faradaic and capacitive currents. *Applied Surface Science* 256 (2009) 1304–1308
  103. DUFFITT, G.L. PICKUP, P.G., Enhanced Ionic-conductivity of Polypyrrole Due to Incorporation of Excess Electrolyte During Potential Cycling, *Journal of Chemical Society-Faraday Transactions*, 88 (1992) 1412.
  104. CHEUNG, K. M; BLOOR, D.; STEVENS, G. C., The Influence of Unusual Counterions on the electrochemistry and Physical-Properties of Polypyrrole, *Journal of Materials Science*, 25 (1990) 3814.
  105. HEINZE, J., DIETRICH, M., Cyclic Voltammetry as a Tool for Characterizing Conducting Polymers. *Mater Science Forum*, 42 (1989) 63.
  106. FLAMINI, D. O.; SAIDMAN, S. B. Electrodeposition of polypyrrole onto NiTi and the corrosion behavior of the coated alloy. *Corrosion Science* 52 (2010) 229–234.
  107. NALWA, H. S., Handbook of Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties, V. 3, p. 183 (1997).
  108. CHRISTENSENAND, P. A., HAMNETT, A.. Techniques and Mechanisms in Electrochemistry. Blackie Academic&Professional, 1994, Oxford, Inglaterra.
  109. CHRISTENESEN, P.A., HAMMET, A., HILLMAN, A.R., An in-situ infra-red study of poly thiophene growth. *Journal of Electroanalytica Chemistry*, 242 (1988) 47.
  110. FELDMAN, B.J.; MELROY, O. R., Ion flux during electrochemical charging of Prussian Blue films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 234 (1987) 213.
  111. XIAO, L.; e col. Fabricating random arrays of boron doped diamond nano-disc electrodes: Towards achieving maximum Faradaic current with minimum capacitive charging. *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 118–127.
  112. SAUNDERS, B. R., MURRAY, K. S., FLEMING, R. J., KORBATIEHT, Y., Physical and Spectroscopic Studies of Polypyrrole Films Containing Tetrasulfonated Metallophthalocyanine Counterions Prepared from Nonaqueous Solution. *Chemistry Mater*, 5 (1993) 809-819.

- 
113. GEETHA, S.; TRIVEDI, D.C., Studies on polypyrrole film in room temperature melt. *Materials Chemistry and Physics* 88 (2004) 388 – 397.
  114. CERVINI, R. F., FLEMING, R. J., MURRAY, K. S., Physical-properties of polypyrrole films containing tetracyanonickelate(II) anions, PPY-Ni(CN)<sub>4</sub>. *Journal of Materials Chemistry* 2 (1992) 1115 – 1121.
  115. ALLEN, N. S., e col. Physical properties of polypyrrole films containing trisoxalatometallate anions and prepared from aqueous solution. *Synthetic Metals* 87 (1997) 237 – 247.
  116. PING, Zhao; In situ FTIR-attenuated total reflection spectroscopic investigations on the base-acid transitions of polyaniline. *Journal of Chemical Society-Faraday Transactions* 92 (1996), 3036 – 3067.
  117. CHRISTENSEN, P. A., HAMNET, A., In situ spectroscopic investigations of the growth, electrochemical cycling and overoxidation of polypyrrole in aqueous solution. *Electrochimica Acta* 36 (1991) 1263 – 1286.
  118. HAO, E. e col.; Syntheses and Electropolymerization of Carboranyl-Functionalized Pyrroles and Thiophenes. *Chemistry Materials* 19 (2007) 6195-6205.
  119. VIANA, José David M, FAZZIO, Adalberto, CANUTO, Sylvio. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, Livraria da Física, São Paulo – SP, 2004.
  120. FORESMAN, James B., FRISCH, Eelen. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, segunda edição, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996.
  121. BRAGA, João Pedro. Fundamentos de Química Quântica. Editora UFV, Viçosa – MG, 2007.
  122. SZABO, A., OSTLUND, N. S., Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York, Dover Publications, 1996.
  123. FERREIRA, G. B., An experimental and theoretical vibrational spectroscopic study of [AsPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Sn(dmit)<sub>3</sub>].Me<sub>2</sub>CO, *Spectrochimica Acta*, 62 (2005) 681-689.
  124. National Institute of Standards and Technology, NIST, <http://www.nist.gov/index.html>, acesso em 15-12-2009.
  125. FERREIRA, G. B. e col., Vibrational spectra of tris(dmit) complexes of main group metals: infrared, Raman and ab initio calculations, *Spectrochimica Acta*, 61 (2005) 2663-2676.

- 
126. FERREIRA, G. B., An experimental and theoretical study of the electronic spectra of tetraethylammonium [bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)M(III)] and tetraethylammonium [bis(1,3-dithiole-2-one-4,5-dithiolato)M(III)] (M = Sb or Bi), *Spectrochimica Acta*, 71 (2008) 215-229.
127. PULLEN, A. E., OLK, R. M., The coordination chemistry of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (dmit) and isologs, *Coordination Chemistry Reviews*, 188 (1999) 211-262.
128. ROCCO, Ana Maria, e col., A theoretical study of tetrabutylammonium [bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)bismuthate], (NBu<sub>4</sub>)[Bi(dmit)<sub>2</sub>]: infrared spectrum in the solid state and solvation effects on the molecular geometry. *Inorgânica Chimica Acta*, 357 (2004) 1047-1053.
129. FERREIRA, G. B. e col., An experimental and theoretical study of the electronic spectra of tetraethylammonium [bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)zincate(II)], [NEt<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Zn(dmit)<sub>2</sub>], and tetraethylammonium[bis(1,3-dithiole-2-one-4,5-dithiolato)zincate(II)], [NEt<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Zn(dmio)<sub>2</sub>]. *Inorgânica Chimica Acta*, 359 (2006) 1239-1247.
130. OKUR, Serife; SALZNER, Ulrike, Theoretical Modeling of the Doping Process in Polypyrrole by Calculating UV/Vis Absorption Spectra of Neutral and Charged Oligomers. *Journal of Physics Chemistry*, 112 (2008) 11842-11853.