

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Matheus Henrique Ignácio Souto

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO ELETROQUÍMICO DE RADICAIS
ORGÂNICOS DO TIPO NITRONIL NITRÓXIDO SUBSTITUÍDO COM TIOFENOS
COM POTENCIAIS APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES**

Belo Horizonte

2024

UFMG/ICEX/DQ. 1.611
D. 874

Matheus Henrique Ignácio Souto

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO ELETROQUÍMICO DE RADICAIS
ORGÂNICOS DO TIPO NITRONIL NITRÓXIDO SUBSTITUÍDO COM TIOFENOS
COM POTENCIAIS APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof^o Dr. Willian Xerxes Coelho
Oliveira

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

S728s Souto, Matheus Henrique Ignácio.
2024 Síntese, caracterização e estudo eletroquímico de radicais orgânicos do tipo nitronil
D nitróxido substituído com tiofenos com potenciais aplicações em células solares
[manuscrito] / Matheus Henrique Ignácio Souto. 2024.
101 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Willian Xerxes Coelho Oliveira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 92-98.

Anexos: f. 99-101.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Eletroquímica – Teses. 3. Síntese – Teses. 4. Radicais (Química) – Teses. 5. Tiofenos – Teses. 6. Células solares – Teses. 7. Semicondutores orgânicos – Teses. 8. Compostos aromáticos – Síntese – Teses. 9. Polímeros condutores – Teses. 10. Polimerização – Teses. 11. Voltametria – Teses. I. Oliveira, Willian Xerxes Coelho, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Síntese, Caracterização e Estudo Eletroquímico de Radicais Orgânicos do Tipo Nitronil Nitróxido Substituído com Tiofenos com Potenciais Aplicações em Células Solares"

Matheus Henrique Ignácio Souto

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Willian Xerxes Coelho Oliveira - Orientador
UFMG

Profa. Tamyris Teixeira da Cunha
IFMG

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado

27/06/24, 16:15

SEI/UFMG - 3298129 - Folha



Documento assinado eletronicamente por **Tamyris Teixeira da Cunha, Usuária Externa**, em 13/06/2024, às 21:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hallen Daniel Rezende Calado, Professora do Magistério Superior**, em 17/06/2024, às 15:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3298129** e o código CRC **8442562C**.

Referência: Processo nº 23072.231352/2024-42

SEI nº 3298129

Criado por **acbeltrao**, versão 4 por **wxcoliveira** em 13/06/2024 13:56:30.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3298129** e o código CRC **8442562C**.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Vera, pelas lições de vida que me marcaram desde a infância, e que ainda hoje são meu referencial perante as questões que a vida não dá respostas.

À minha Tia Maria e Tia Denise, pelo incentivo aos estudos, e pelos investimentos em minha educação.

À minha família, pelos conselhos excepcionais e compartilhamento de experiências que me ajudaram a traçar meu caminho.

À minha companheira de vida Maria Vitória, que me fortalece, me compreende e me apoia em todas as minhas empreitadas.

Aos meus colegas de mestrado e do laboratório 102, pela amizade, desafios compartilhados e momentos de descontração.

A todos os professores com que tive oportunidade de conviver, pelos ensinamentos que contribuíram com o meu desenvolvimento profissional e pessoal. Em especial, ao corpo docente do Departamento de Química da UFMG;

Agradecimentos especiais ao meu orientador professor Dr. Willian Xerxes, pela paciência e pela humanidade com que se doa ao trabalho, que guia seus alunos e orientandos, ajudando-os a superarem suas próprias limitações.

Por fim, agradeço a UFMG e aos órgãos de fomento Fapemig, CNPq e Capes pelo apoio financeiro e estrutural para realização desta pesquisa.

RESUMO

Este trabalho aborda a síntese e caracterização de radicais nitronil nítróximo (NTIR) substituído com diferentes tiofenos. Os NTIR já são aplicados na construção de magnetos moleculares e como agentes eliminadores de radicais livres, enquanto os tiofenos são compostos aromáticos com propriedades interessantes, sendo utilizados na obtenção de materiais semicondutores. Sendo assim, estudos da associação destes dois materiais podem permitir a obtenção de materiais semicondutores orgânicos com boas eficiências para aplicações em células solares. A síntese foi realizada a partir da reação da 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutano com aldeídos de tiofeno, sendo obtidos rendimentos entre 30,0 – 50,0%, a depender do tiofeno utilizado. Os produtos foram caracterizados e suas propriedades físicas, eletrônicas e ópticas foram obtidas. A caracterização optoeletrônica se deu por meio da obtenção dos *band gap* ópticos e eletrônicos a partir dos resultados obtidos via espectroscopia no ultravioleta e visível e voltametria cíclica, respectivamente. Além disso, a fim de melhorar as características eletrônicas, realizou-se um estudo eletroquímico da polimerização dos radicais formados e seus precursores avaliando diferentes parâmetros e determinando as condições em que o processo ocorre com mais facilidade. O estudo permitiu observar quais parâmetros podem ser modulados de forma a reduzir os potenciais requeridos para a eletropolimerização dos NTIR substituídos com tiofenos.

Palavras-chave: Radicais nitronil nítróximo; tiofenos; células solares; polímeros orgânicos condutores; voltametria cíclica.

ABSTRACT

This work addresses the synthesis and characterization of nitronyl nitroxide radicals (NTIR) substituted with different thiophenes. NTIR are already applied in the construction of molecular magnets and as free radical scavenging agents, while thiophenes are aromatic compounds with interesting properties, being used to obtain semiconductor materials. Therefore, studies on the association of these two materials may allow obtaining organic semiconductor materials with good efficiencies for applications in solar cells. The synthesis was carried out from the reaction of 2,3-bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutane with thiophene aldehydes, obtaining yields between 30,0 - 50,0%, depending on the thiophene used. The products were characterized and their physical, electronic and optical properties were obtained. The optoelectronic characterization was carried out by obtaining the optical and electronic *band gaps* from the results obtained via ultraviolet and visible spectroscopy and cyclic voltammetry, respectively. Furthermore, in order to improve the electronic characteristics, an electrochemical study of the polymerization of the formed radicals and their precursors was carried out, evaluating different parameters and determining the conditions under which the process occurs more easily. The study made it possible to observe which parameters can be modulated in order to reduce the potentials required for the electropolymerization of NTIR substituted with thiophenes.

Keywords: Nitronyl nitroxide radicals; thiophenes; solar cells; conducting organic polymers; cyclic voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de uma célula fotovoltaica, mostrando as camadas tipo N e tipo P. Fonte: Autoria própria.....	18
Figura 2 - (a) Radical PTM, (b) NTIR e (c) Estruturas de ressonância para o NTIR. Fonte: Autoria própria.	22
Figura 3 - Síntese do radical TFM proposta por Gomberg e formação do peróxido na presença de oxigênio. Fonte: Autoria própria.	22
Figura 4 - (a) Radical TEMPO e (b) radical PROXYL. Fonte: Autoria própria.....	24
Figura 5 - Desproporção de um nitróxido contendo átomos de hidrogênio em um carbono das ligações C – N(O) e fragmentação de nitróxidos volumosos. Fonte: Adaptado de [26a].	26
Figura 6 - Síntese dos NTIR a partir de aldeído genérico e do DNB. Fonte: Autoria própria.	27
Figura 7 – Exemplo do Efeito do Radical Persistente usando o TEMPO como referência. Fonte: Adaptado de [26a].	29
Figura 8 - Processos redox do NTIR, onde R = metil e os seus potenciais. Fonte: Adaptado de [26b, 26c]	30
Figura 9 - (a) Estrutura química do IIn e (b) birradicais do NTIR com IIn. Fonte: Adaptado de [34c]	31
Figura 10 - Síntese do tiofeno a partir do succinato de sódio. Fonte: Adaptado de 35b	32
Figura 11 - Numeração dos átomos no tiofeno e o momento de dipolo da molécula. Fonte: Autoria própria	33
Figura 12 - Reações eletrofílicas para o tiofeno (a) nitração, (b) halogenação, (c) sulfonação (d) acilação de Friedel-Crafts. Fonte: Adaptado de [37]	34
Figura 13 - Reações de oxidação para o tiofeno e seus potenciais, (a) sulfona, (b) sulfóxido e (c) dímero de tiofeno. Fonte: Autoria própria.	35
Figura 14 - Síntese de oligômeros de tiofeno proposta por Kagan. Fonte: Adaptado de [43]	38
Figura 15 - Obtenção de oligômeros de tiofeno a partir de acoplamento do tipo Kumada. Fonte: Adaptado de [45].....	38

Figura 16 - Síntese de hexâmeros através de acoplamentos utilizando (a) FeCl ₃ e (b) cloreto de cobre (II). Fonte: Autoria própria.	39
Figura 17 - Interações de empilhamento π que ocorrem em PCs de tiofenos. Fonte: Autoria própria.	39
Figura 18 - Representação esquemática do tiofeno e as estruturas aromáticas e quinoidais de bitiofenos formados via polimerização. Fonte: Adaptado de [40].	40
Figura 19 - Estruturas do P3HT (esquerda) e PEDOT:PSS (direita). Fonte: Autoria própria.	41
Figura 20 - Mecanismo proposto para a polimerização de tiofenos. Fonte: Adaptado de [52].	42
Figura 21 - Polimerização promovida por acoplamento de Grignard. Fonte: Autoria própria.	43
Figura 22 - Polimerização por acoplamento de Ullman descrita por Pomerantz e colaboradores. Fonte: Adaptado de [54].	44
Figura 23 - Diferentes regiorregularidades para o acoplamento de dois tiofenos substituídos. Fonte: Adaptado de [40].	44
Figura 24 - Obtenção de polímeros com regiorregularidade H-T de alquiltiofenos bromados. Fonte: Adaptado de [55].	45
Figura 25 - Síntese de politiofeno via polimerização por oxidação química. Fonte: Autoria própria.	46
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos da solução eletrolítica contendo tiofeno (acetonitrila + perclorato de tetrabutylamônio). (a) tiofeno 0,01 M, (b) tiofeno 0,1 M. Fonte: Adaptado de [60].	49
Figura 27 - Síntese do BHA a partir da redução do DNB. Fonte: Autoria própria.	54
Figura 28 - Sequência reacional para a obtenção do NTIR a partir do T2CA. Fonte: Autoria própria.	56
Figura 29 - Sequência reacional para a obtenção do NTIR a partir do T3CA. Fonte: Autoria própria.	58
Figura 30 - Fotografia do sistema potenciostático de três eletrodos. Fonte: Autoria própria.	61
Figura 31 - Fotografia dos eletrodos utilizados na montagem da voltametria cíclica, onde ET representa o eletrodo de placa de platina, ER é o fio de platina e CE é constituído por uma placa de vidro condutor de TiO ₂ . Fonte: Autoria própria.	62
Figura 32 - Espectro de ¹ H-RMN para o BHA em D ₂ O. Fonte: Autoria própria.	64

Figura 33 – Fotografias de Th ₂ NN em estado sólido (esquerda) e dissolvido em acetato de etila (direita). Fonte: Autoria própria.....	66
Figura 34 -Espectro de absorção na região do infravermelho para o Th ₂ NN (em pastilha de KBr). Fonte: Autoria própria.....	66
Figura 35 - Estrutura para o DTh ₂ TIm (esquerda) e Th ₂ NN (direita). Fonte: Autoria própria	68
Figura 36 – (a) Espectro IT-TOF para o Th ₂ NN e (b) Espectro previsto para o Th ₂ NN e suas decomposições. Fonte: Autoria própria.....	69
Figura 37 - Estruturas do iminonitróxido (esquerda) e imidamida (direita). Fonte: Autoria própria.....	70
Figura 38 - Espectro UV-Vis para o Th ₂ NN em metanol. Fonte: Autoria própria	70
Figura 39 - Estrutura do corante N3. Fonte: Adaptado de [71]	72
Figura 40 - Estrutura para o DTh ₃ TIm (esquerda) e Th ₃ NN (direita). Fonte: Autoria própria	73
Figura 41 - Espectro IV para o DTh ₃ TIm. Fonte: Autoria própria	73
Figura 42 - Th ₃ NN em estado sólido (esquerda) e dissolvido em acetato de etila (direita). Fonte: Autoria própria	75
Figura 43 - Espectro IV para o Th ₃ NN. Fonte: Autoria própria	75
Figura 44 – (a) Espectro IT-TOF para o Th ₃ NN em metanol e (b) Espectro de massas previsto para o Th ₃ NN e suas decomposições. Fonte: Autoria própria.....	77
Figura 45 - Espectro UV-Vis para o Th ₃ NN em metanol. Fonte: Autoria própria.....	78
Figura 46 -Band gap óptico para o Th ₂ NN (a) e para o Th ₃ NN (b). Fonte: Autoria própria.....	80
Figura 47 - Voltametria cíclica para o Th ₂ NN 5,00 mmol L ⁻¹ e velocidade de varredura de 100 mV/s em acetonitrila, região em destaque se refere aos processos redox do NTIR. Fonte: Autoria própria.....	81
Figura 48 - Voltametria cíclica para o Th ₃ NN 5,00 mmol L ⁻¹ e velocidade de varredura de 100 mV/s em acetonitrila, região em destaque se refere aos processos redox do NTIR. Fonte: Autoria própria.....	81
Figura 49 - Estruturas referentes ao T3CA, DTh ₃ TIm e Th ₃ NN destacando os grupos ancorados ao tiofeno. Fonte: Autoria própria.....	84
Figura 50 -Voltamogramas cíclicos para o (a) T2CA, (b) DTh ₂ TIm e (c) Th ₂ NN em concentração 1,00 mmol e velocidade de varredura de 50 mV/s. Fonte: Autoria própria	85

Figura 51 - Voltamogramas cíclicos para o (a) T3CA, (b) DTh3TIm e (c) Th3NN em concentração 1,00 mmol e velocidade de varredura de 50 mV/s. Fonte: Autoria própria.	86
Figura 52 - Voltametrias cíclicas em velocidade de varredura de 50 mV/s indicando o efeito da concentração para os aldeídos e pré-radicaís, em que (a) T2CA 10 ⁻³ M, (b) T2CA 10 ⁻² M, (c) DTh2TIm 10 ⁻³ M, (d) DTh2TIm 10 ⁻² M, (e) T3CA 10 ⁻³ M, (f) T3CA 10 ⁻² M, (g) DTh3TIm 10 ⁻³ M e (h) DTh3TIm 10 ⁻² M. Fonte: autoria própria.	88
Figura 53 - Espectro completo (faixa de m/z de 100 a 350) de IT-TOF para o Th2NN em metanol. Fonte: Autoria própria.	99
Figura 54 - Espectro completo (faixa de m/z de 100 a 350) de IT-TOF para o Th3NN em metanol. Fonte: Autoria própria.	99
Figura 55 - Antes e depois da solução de Th2NN submetida ao estudo eletroquímico (variação de potencial de 0 a 2,0 V, 14 ciclos). Fonte: Autoria própria.	99
Figura 56 - Cromatografia em camada delgada para o Th2NN após estudo eletroquímico. Fonte: Autoria própria.	100
Figura 57 - Antes e depois da solução de Th3NN submetida ao estudo eletroquímico (variação de potencial de 0 a 2,0 V, 14 ciclos). Fonte: Autoria própria.	100
Figura 58 - Cromatografia em camada delgada para o Th3NN após estudo eletroquímico. Fonte: Autoria própria.	100
Figura 59 - Formação de filme fino de T2CA a 1 mmol L ⁻¹ (esquerda) e 10 mmol L ⁻¹ (direita) após estudo eletroquímico. Fonte: Autoria própria.	101
Figura 60 - Formação de filme fino de DTh2TIm a 1 mmol L ⁻¹ (esquerda) e 10 mmol L ⁻¹ (direita) após estudo eletroquímico. Fonte: Autoria própria.	101
Figura 61 - Formação de filme fino de T3CA a 1 mmol L ⁻¹ (esquerda) e 10 mmol L ⁻¹ (direita) após estudo eletroquímico. Fonte: Autoria própria.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeito do grupo ancorado ao tiofeno na energia do band gap.....	48
Tabela 2 - Concentração mínima de tiofeno para uma polimerização prática em diferentes solventes	50
Tabela 3 - Estudo eletroquímico da polimerização do NTIR e seus precursores	63
Tabela 4 - Atribuição dos sinais para o espectro de ^1H (400 MHz, D_2O) para o BHA.	64
Tabela 5 - Atribuição de bandas (IV) para o espectro do Th2NN.....	67
Tabela 6 - Valores de absorvidade molar (α) para os sinais obtidos do Th2NN.....	71
Tabela 7 - Atribuição de bandas (IV) para o espectro do DTh3TIm	74
Tabela 8 - Atribuição de bandas (IV) para o espectro do Th2NN.....	76
Tabela 9 - Valores de absorvidade molar (α) para os sinais obtidos do Th3NN.....	78
Tabela 10 - Energia dos orbitais HOMO e LUMO para os radicais estudados e band gap eletrônico.	82
Tabela 11 - Potenciais de oxidação variando os grupos ancorados ao tiofeno.	86
Tabela 12 - Estudo da variação do potencial de oxidação do tiofeno e o pré-radical	89

LISTA DE ABREVIATURAS

AsF ₃	Trifluoreto de arsênio
a-Si	Silício amorfo
BHA	2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutano
CCD	Cromatografia em camada delgada
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CdTe	Telureto de cádmio
CF ₃	Trifluorocarbono
CIGS	Seleneto de cobre, índio e gálio
c-Si	Silício cristalino
CV	Voltametria cíclica
DMF	Dimetilformamida
DNB	2,3-dimetil-2,3-bis(hidroxilamilmetil)-butano
DSSC	Células solares sensibilizadas por corantes
DTh2TIm	1,3-di-hidroxi-2-(2-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolidina
DTh3TIm	1,3-di-hidroxi-2-(3-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolidina
Eg	Energia do <i>band gap</i>
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
FeCl ₃	Cloreto de ferro (III)
GaAs	Arsenieto de gálio
GaInP	Fosfeto de índio e gálio
Hfac	Hexafluoroacetilacetona
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
lin	Isoindigo
IT-TOF	Espectrometria de massas com tempo de voo de armadilha de íons
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
LDA	Di-isopropilamida de lítio
LUMO	Orbital molecular desocupado de energia mais baixa
mono-Si	Silício monocristalino
Ni(dppp)Cl ₂	[1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloroníquel(II)
NTIR	Radicais nitróxido nitróxido
OPV	Filmes fotovoltaicos orgânicos
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)
PANI	Polianilina
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato)

poli-Si	Silício policristalino
PPV	Poli(p-fenilenovinileno)
PROXYL	2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxi
PT	Politiofeno
PTM	Policlorotrifenilmetil
RF	Fator de retenção
RMN	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear
SOMO	Orbital molecular ocupado por um elétron
T2CA	Tiofeno-2-carbaldeído
T3CA	Tiofeno-3-carbaldeído
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi
TFM	Trifenilmetil
Th2NN	2-(2-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido 1-oxil
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	16
1.1.	Impacto ambiental e o histórico das células solares..... 16
1.2.	Os radicais orgânicos estáveis..... 20
1.3.	Radicais nitronil nitróxido (NTIR)..... 25
1.4.	Os tiofenos 31
1.5.	Politiofenos 36
1.6.	Processos de polimerização dos tiofenos 41
1.6.1.	Eletropolimerização de tiofenos 42
1.6.2.	Reações de acoplamento catalisadas por metais 43
1.6.3.	Polimerização química oxidativa empregando cloreto de ferro (III) 45
1.7.	Fatores que afetam a polimerização dos tiofenos 46
1.8.	Radicais nitronil nitróxido ancorados ao tiofeno 50
2.OBJETIVOS	52
3.METODOLOGIA	53
3.1.	Equipamentos..... 53
3.2.	Síntese do 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutano (BHA)..... 53
3.2.1.	Reagentes e quantidades 53
3.2.2.	Procedimento 54
3.3.	Síntese do radical 2-(2-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido 1-oxil (Th2NN) 55
3.3.1.	Reagentes e quantidades 55
3.3.2.	Procedimento 56
3.4.	Síntese do 2-(3-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido 1-oxil (Th3NN) 57
3.4.1.	Reagentes e quantidades 57
3.4.2.	Procedimento 58
3.5.	Determinação das características optoeletrônicas dos radicais 59
3.5.1.	Gráficos tauc plot para os radicais sintetizados 59
3.5.1.1.	Reagentes, materiais e equipamentos..... 59
3.5.1.2.	Procedimento 59
3.5.2.	Voltametria cíclica para os radicais sintetizados 61
3.5.2.1.	Reagentes, materiais e equipamentos..... 61
3.5.2.2.	Procedimento 61

3.6.	Estudo eletroquímico da polimerização dos radicais e seus precursores	62
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1.	Síntese e caracterização dos radicais nitronil nítróxido	63
4.1.1.	Caracterização da 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutano (BHA) sintetizada	63
4.1.2.	Caracterização do 2-(2-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido 1-oxil (Th2NN) e seu pré-radical (DTh2TIm)	65
4.1.3.	Caracterização do 2-(3-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido 1-oxil (Th3NN) e seu pré-radical (DTh3TIm)	72
4.2.	Obtenção das características optoeletrônicas para o Th2NN e o Th3NN	79
4.2.1.	Estudo óptico a partir dos gráficos tauc para os radicais sintetizados	79
4.2.2.	Estudo eletrônico a partir da voltametria cíclica dos radicais	80
4.3.	Estudo eletroquímico da polimerização do Th2NN e Th3NN	83
5.	CONCLUSÕES	90
	PERSPECTIVAS	91
	REFERÊNCIAS	92
	ANEXO A – ESPECTROS DE MASSA DOS RADICAIS	99
	ANEXO B – EVIDÊNCIAS VISUAIS DA POLIMERIZAÇÃO	99

1. INTRODUÇÃO

1.1. Impacto ambiental e o histórico das células solares

A descoberta de fontes de energia renováveis tem sido amplamente requerida de forma que possam substituir as fontes não renováveis, como os combustíveis fósseis. Tais estudos tem se tornado ainda mais importantes considerando que atualmente o impacto ambiental das atividades antropogênicas vem se intensificando. As emissões globais de CO₂ provenientes de processos de geração de energia aumentaram 1,1% em 2023, sendo observado um aumento de 410 milhões de toneladas (Mt), assim atingindo um novo recorde de 37,4 bilhões de toneladas (Gt) [1].

Atualmente, 65% do aumento nas emissões globais de CO₂ tem como fonte o carvão mineral [1]. Neste sentido, o uso de energias renováveis e limpas surgem como perspectiva necessária para o futuro da raça humana, e o Brasil surge como exemplo de país com matriz energética predominantemente renovável. Dentre as fontes de energia renováveis utilizadas no Brasil, a energia hidrelétrica se destaca em função das vastas reservas hídricas presentes no território. No entanto, tal dependência do país na energia hidrelétrica agrava a situação da crise hídrica existente, uma vez que as hidrelétricas alteram a vazão dos rios, a oxigenação e a acidez das águas e comprometem o ciclo da água. Isto posto, há a necessidade de se promover a diversificação da produção energética, utilizando fontes renováveis complementares à hídrica, como a energia eólica e a solar [2].

Visando reduzir o uso de fontes não renováveis e a crise hídrica do Brasil, a energia solar surge como grande candidata à fonte de energia renovável visto que é amplamente disponível (cerca de 885 milhões de TWh de radiação solar atingem a superfície da Terra por ano, distribuídos em 500 kWh m²/ano), possui elevada eficiência de conversão (as células solares comerciais a base de silício alcançaram valores de 23%) e apresenta valores competitivos (os módulos convencionais apresentam custo de produção de US\$ 0,32/watt) [3]. Além disso, o sol tem capacidade de fornecer, em um período de uma hora, energia suficiente para alimentar

as necessidades humanas por um ano [4]. Especialmente no caso do Brasil, o desenvolvimento da energia solar é de extrema importância e encontra como principal vantagem o fato do país apresentar grande parte do território localizado próximo à linha do Equador, de modo que são observadas elevadas emissões luminosas e baixas variações da luz solar durante o dia [2]. Tais características tornam a exploração da energia solar no Brasil altamente atrativa.

O uso da energia solar só é possível hoje devido aos dispositivos fotovoltaicos, portanto, podemos rastrear o histórico desta tecnologia ao século XIX., quando em 1839 o efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez. No ano de 1839, Alexandre Edmond Becquerel observou pela primeira vez o efeito fotovoltaico ao conduzir experiências eletroquímicas e perceber a ocorrência deste fenômeno em eletrodos de prata e platina expostos a luz solar [5]. Com base nesse experimento foi possível conceber a geração de corrente elétrica a partir da exposição à radiação luminosa, e conseqüentemente imaginada com a luz solar. Foi a partir dos estudos de Becquerel que, em 1883, o inventor americano Charles Fritts desenvolveu a primeira célula fotovoltaica funcional ao introduzir um wafer de selênio entre duas camadas finas de metal (uma placa de ferro e uma camada de ouro semitransparente). O dispositivo de Fritts apresentou uma eficiência de aproximadamente 1% [6]. Nos anos seguintes, diversas pesquisas envolvendo o aumento da eficiência e novas construções de dispositivos fotovoltaicos levaram ao desenvolvimento de uma célula solar capaz converter energia solar suficiente em eletricidade para operar qualquer equipamento elétrico normal. No ano de 1954, os cientistas Calvin Fuller e Gerald Pearson, dos Laboratórios Bell (Holmdel, Nova Jersey), produziram o primeiro diodo contendo uma junção P-N para aplicação em células solares, com uma eficiência de conversão de 6% (figura 1). Tratava-se de um dispositivo construído ao ligar um semicondutor de silício contendo uma pequena concentração de gálio (semicondutor extrínseco do tipo P) com um semicondutor de silício imerso em banho de lítio (semicondutor extrínseco do tipo N) [7].

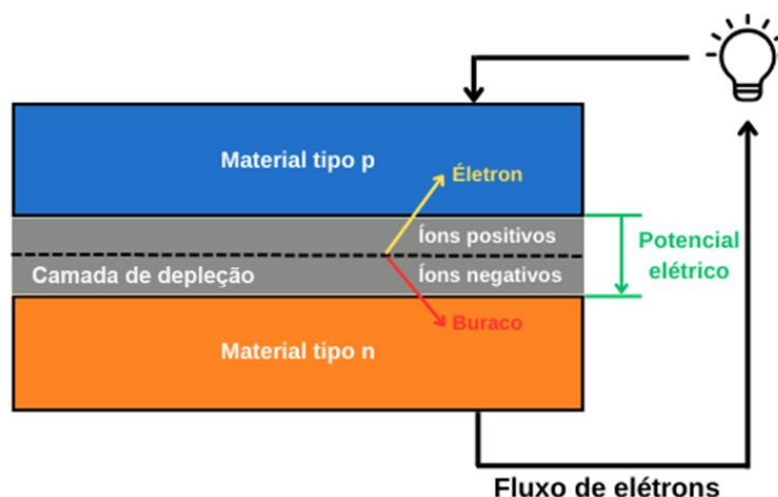


Figura 1 - Representação esquemática de uma célula fotovoltaica, mostrando as camadas tipo N e tipo P. **Fonte:** Autoria própria.

As décadas de 1950 e 1960 trouxeram resultados significativos para a popularização das células solares. A eficiência de conversão das células solares passou a valores de 11% em 1958 para 14% em 1960 (Si-monocristalino), no entanto o preço ainda era elevado (cerca de US\$ 1000,00 por watt gerado) [8]. E, visando diminuir o custo da energia solar, novos materiais passaram a ser estudados, como o arsenieto de gálio (GaAs). Este semiconductor podia operar em temperaturas mais elevadas que o silício, no entanto seu uso era limitado em função de seu custo de produção [6,8].

Em 1973, devido à crise do petróleo, houve maior interesse da comunidade científica pela tecnologia fotovoltaica. Até 1973 utilizava-se principalmente o silício monocristalino (mono-Si), no entanto, após este período, surgiram novas tecnologias, utilizando materiais diferentes, visando a redução de custos de produção. O silício policristalino (poli-Si) e o silício amorfo (a-Si) impulsionaram o mercado, uma vez que apresentavam processos de produção mais baratos e menos exigentes, material e energeticamente [5]. Com isso, a tecnologia fotovoltaica desenvolveu técnicas aprimoradas de produção de silício e contava com uma ampla gama de materiais com características competitivas ao silício. A diversificação na construção e materiais das células solares promoveu a necessidade de categorizá-las em duas, e posteriormente, três gerações diferentes, de acordo com o material absorvedor de luz utilizado [5,9].

A primeira geração engloba tecnologias baseadas em filmes cristalinos espessos (200-300 μm) baseadas em silício cristalino (c-Si), poli-Si e mono-Si. Fazem parte deste grupo também, as células baseadas em junções p-n feitas de diferentes materiais semicondutores, como a multijunção de c-Si e GaAs [9]. Aliás, os semicondutores de primeira geração são amplamente utilizados comercialmente (~90% do mercado atual de células fotovoltaicas), visto que são os materiais mais antigos e apresentam eficiências razoavelmente altas dentre as células disponíveis. No entanto, seus maiores custos de produção demandavam o desenvolvimento de novos materiais [10].

Visando a redução dos custos de produção das células solares baseadas em silício, a segunda geração de dispositivos fotovoltaicos surge como uma alternativa viável. Estas células solares utilizam a tecnologia de filmes finos (alguns nanômetros até 10 μm) afim de reduzir o consumo de energia a quantidade de material semicondutor utilizado durante a construção do dispositivo, tornando-a uma tecnologia de mais barata. Dentre os materiais utilizados compreendem as células solares de filme fino de silício amorfo (a-Si), silício microcristalino, telureto de cádmio (CdTe) e células solares de seleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) [5,11]. Apesar das vantagens dos materiais da segunda geração, algumas desvantagens são observadas. A primeira trata-se da menor eficiência, sendo a melhor eficiência alcançada em laboratório de 20,3% para CIGS, contra 25% das células de silício. Em segundo lugar, temos a degradação induzida pela luz logo nas primeiras etapas de utilização em ambientes externos. E por fim, em algumas tecnologias os materiais necessários para a manufatura dos dispositivos pode não ser tão abundante - como telúrio, índio e gálio - dificultando sua aplicabilidade em larga escala [11].

Buscando alcançar as eficiências dos dispositivos de primeira geração, utilizando semicondutores com maior resistência a fatores ambientais e menores custos, se comparados aos da segunda geração, surgem as células solares baseadas em novos materiais e/ou novas arquiteturas [5]. Tais construções são classificadas como dispositivos fotovoltaicos de terceira geração e fazem uso de materiais como, filmes nanocristalinos, pontos quânticos, multicamadas em tandem, camadas de compostos inorgânicos empilhadas (como GaAs/GaInP), células solares orgânicas

(polímeros), células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) e a base de perovskitas [12]. As novas arquiteturas propostas para dispositivos de terceira geração geralmente elevam os custos de produção em função das maiores áreas requeridas, no entanto o custo do watt-pico (potência máxima que um painel solar pode fornecer ao meio-dia, com irradiação solar plena) é reduzido. No entanto, é possível encontrar construções compatíveis com a implementação em grande escala, aplicando o uso de filmes finos de Si, que são materiais não tóxicos e abundantes, como ocorre nas células tandem, [12,13]. O desenvolvimento de novas arquiteturas de construção de células solares agora permite um foco maior nos processos de carga e transferência de energia, e as rotas para otimizar a coleta de carga e aumentar a área de absorção de energia dentro do espectro solar [13].

Dentre as vantagens de dispositivos de terceira geração temos dispositivos processáveis em solução, a adequação para produção em larga escala em função dos materiais utilizados, robustez mecânica, a elevada eficiência em aplicações que exigem altas temperaturas e, por fim, dispositivos que alcançam eficiências de 25,3% (comparáveis aos dispositivos de primeira geração) como ocorre para células solares de perovskitas [14,15]. Entretanto, apesar das vantagens das gerações de dispositivos supracitados, ainda existem desvantagens e desafios a serem superados, de modo que novos materiais têm sido ostensivamente pesquisados, sendo um destes grupos de materiais os radicais orgânicos estáveis.

1.2. Os radicais orgânicos estáveis

A busca por novos sensibilizadores capazes de contribuir no desenvolvimento de novos dispositivos e superar as deficiências presentes nas tecnologias já estudadas, revelaram que radicais orgânicos são capazes de captar fótons e gerar fotocorrente. A geração de eletricidade ocorre em função da presença de elétrons desemparelhados que são prontamente enviados ao circuito elétrico [16]. Os radicais orgânicos estáveis são formados quando o elétron desemparelhado é estabilizado por grupos ancorados contendo efeito de ressonância ancorados e/ou impedimento estérico [17]. A captação de fótons pode ser sinergicamente modulada a partir de

grupos ancorados aos radicais, que alteram os níveis de energia dos orbitais de fronteira.

Os radicais orgânicos estáveis são materiais interessantes que têm encontrado aplicações em diversas áreas, desde a medicina até a eletrônica e, conseqüentemente, a orgânica eletrônica [18]. Estas moléculas apresentam magnetismo induzido pelas interações dos elétrons desemparelhados, sendo chamados geralmente de magnetos moleculares [17].

Os magnetos moleculares são ímãs formados a partir de sistemas moleculares contendo radicais ou complexos metálicos. Sua composição sempre apresenta pelo menos um elétron desemparelhado ocupando o orbital molecular de maior energia (SOMO) que pode prontamente participar de reações como abstração de hidrogênio, dimerizações e polimerizações, processos de recombinação, etc. [19]. Deste modo, a adição de substituintes volumosos ou altamente conjugados para proteger o centro paramagnético de reações indesejadas é essencial [17]. Um exemplo é o radical policlorotrifenilmetil (PTM) (figura 2a) cujo grupo metil central contendo carbono sp^2 é o átomo com spin e este é protegido tanto estericamente, quanto via conjugação com grupos fenil. Além disso, o PTM apresenta maior estabilidade térmica e química devido ao efeito estérico adicional decorrente dos volumosos átomos de cloro. Outra forma de produzir radicais orgânicos estáveis consiste em promover a deslocalização do elétron desemparelhado sobre grande parte da estrutura molecular. Temos como exemplos os grupos nitróxidos e, em especial, o radical nitronil nitróxido (NTIR) (figura 2b), onde os elétrons desemparelhados são deslocalizados entre o nitrogênio e os átomos de oxigênio (figura 2c) [17,18].

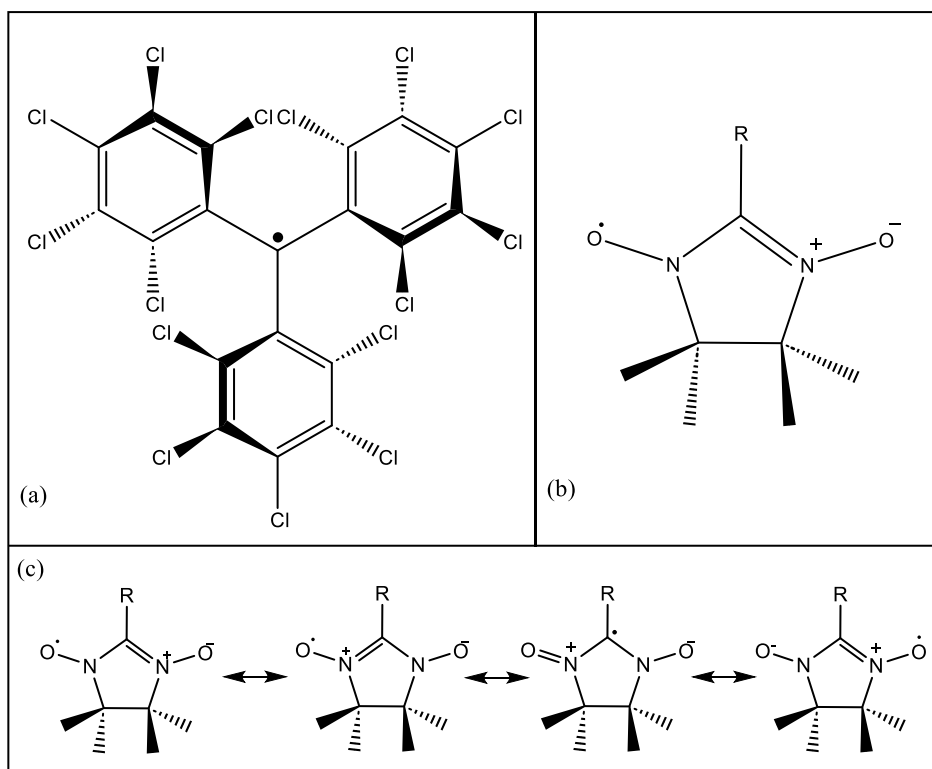


Figura 2 - (a) Radical PTM, (b) NTIR e (c) Estruturas de ressonância para o NTIR. **Fonte:** Autoria própria.

Os radicais orgânicos estáveis têm sua descoberta datada em 1900 com a descoberta de Moses Gomberg por meio da síntese do radical trifenilmetil (TFM), cujo caráter radicalar é demonstrado ao reagir com oxigênio, levando a formação de peróxidos. A figura 3 demonstra a síntese de Gomberg para o TFM [18].

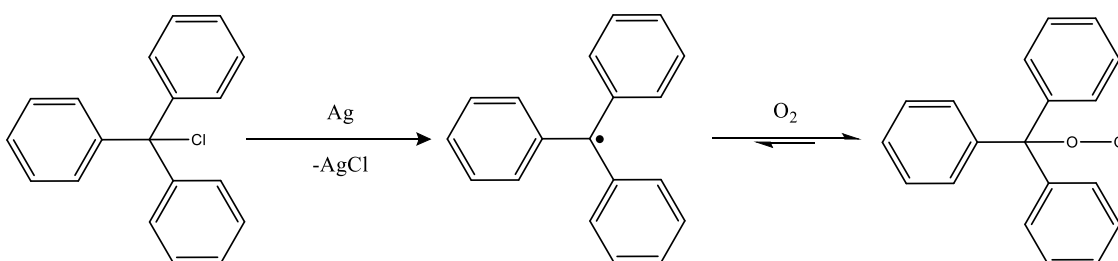


Figura 3 - Síntese do radical TFM proposta por Gomberg e formação do peróxido na presença de oxigênio. **Fonte:** Autoria própria.

A síntese do TFM abriu portas para o progresso nos estudos dos radicais orgânicos estáveis, e o design de novas moléculas e estruturas eletrônicas passou a

ser pesquisado, para isso a diversidade estrutural dos compostos orgânicos foi amplamente aproveitada [18].

Os estudos das características deste grupo de radicais permitiram a descoberta da capacidade de se controlar a estrutura eletrônica dos radicais, como o NTIR, por meio da inserção de grupos em ressonância, e promover a introdução de propriedades físico-químicas, modulando as interações intermoleculares spin-spin [19]. Temos como exemplo a adição de: (I) grupos altamente conjugados, como os quelantes (por exemplo a 2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilato, presente no corante a base de rutênio N3), (II) ou que possuam baixo potencial redox, (III) que apresentam elevado efeito de deslocalização eletrônica, e (IV) alta absorvidade molar, de modo a garantir características de elevada seção de choque (medida da probabilidade de que um processo específico ocorra quando uma radiação intersecta uma partícula) e produzir novos cromóforos com maior eficiência de absorção de luz a partir do NTIR [20].

Outra ferramenta capaz de controlar as interações intermoleculares dos radicais é a inserção de heteroátomos que possuam pares de elétrons não ligantes na molécula. A adição possibilita interações direcionais, como dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio e pode afetar a energia do SOMO, alterando a densidade de spin na estrutura molecular por meio de mudanças nas simetrias π e modificando os níveis de energia dos orbitais moleculares [17]. É o caso do íon de cobre (II), que é capaz de reduzir a energia entre os orbitais HOMO e LUMO e de promover aumento da mobilidade dos portadores de carga e a coleta de fótons. Outro exemplo é o íon de zinco (II), que promove melhoria no transporte de cargas e na absorção de fótons, além de aumentar a densidade de corrente dos compostos orgânicos ao qual se coordena [21].

A possibilidade diversa de modificação estrutural permitiu a síntese de uma série de radicais com aplicação nos setores optoeletrônicos, dentre outros setores da química. Temos como exemplo, o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) e 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxi (PROXYL), que são utilizados como agentes oxidantes e catalizadores em reações de oxidação seletivas, principalmente de álcoois

e como armadilhas de radicais utilizados em reações de polimerização como agentes para a finalização do crescimento das cadeias [19] (Figura 4).

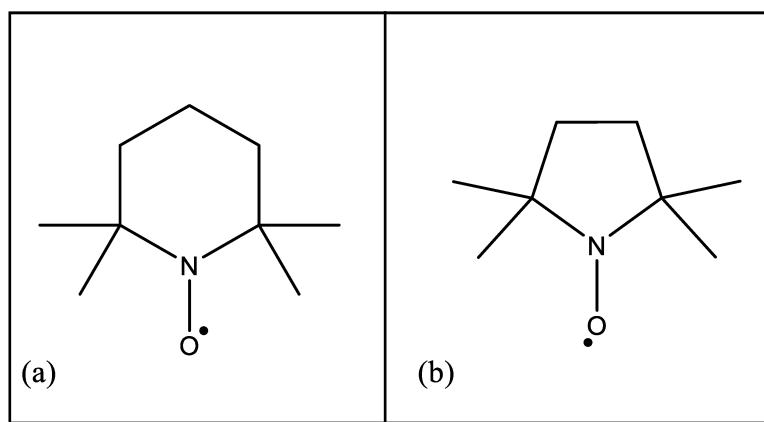


Figura 4 - (a) Radical TEMPO e (b) radical PROXYL. **Fonte:** Autoria própria.

Os radicais orgânicos podem ser encontrados em diferentes formas, a depender da sua carga ou do tempo de vida. Em relação ao estado eletrônico dos radicais, podemos classificá-los em função de sua valência em radicais neutros ou radicais iônicos (ou íons radicais). Os íons radicais são formados por radicais eletricamente carregados via processos redox que promovem o ganho ou perda de um ou mais elétrons. Os exemplos típicos de íons radicais são os materiais dopados incluindo o famoso e comercial poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) e a polianilina (PANI), cujo comportamento condutor permite o uso em diversos dispositivos optoeletrônicos orgânicos e de armazenamento de energia [19,22]. Os radicais orgânicos neutros, por sua vez, são os compostos com valências parcialmente preenchidas, porém eletricamente neutros [23], como os radicais representados na figura 4.

Quanto ao seu tempo de vida, os radicais orgânicos são divididos em radicais persistentes e estáveis. Os radicais persistentes referem-se às espécies que podem existir por um período relativamente curto, como algumas horas ou dias, sob condições controladas (como em atmosfera inerte). Seu tempo de vida é suficiente para que sejam detectados e identificados por técnicas, como espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e medidas de suscetibilidade magnética [19,23]. Já os radicais estáveis são definidos como aqueles que podem ser facilmente

purificados e obtidos na forma de compostos isolados, que são inertes ao oxigênio e a água. Apresentam um caráter radicalar de vida longa e podem ser detectados por técnicas como espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia RAMAN, fluorescência de raios-X, e em atmosferas contendo oxigênio. Estas espécies podem também ter elevada estabilidade térmica e eletroquímica, o que garante o escalonamento de sua síntese, armazenamento ao ar por um longo período e aplicações em dispositivos eletrônicos produzidos a partir de moléculas orgânicas, como os OLEDs e células solares [23].

As espécies radicalares, sejam elas neutras ou iônicas, persistentes ou estáveis podem ser geradas a partir de métodos variados. Normalmente a obtenção destas espécies se dá a partir de reações redox ou processos térmicos aplicadas aos precursores, cuja valência encontra-se saturada, levando a perda de um único elétron [19]. O design racional da estrutura molecular pela inclusão de grupos protetores ou a melhoria da deslocalização do spin, tem como função evitar contato intra e intermolecular indesejado, mas o empilhamento das nuvens π podem em alguns casos levar à estabilização de radicais, bem como aumentar a capacidade condutora deles [22,24].

Dentre os radicais orgânicos estáveis temos um grupo que é empregado nas áreas de estudo das propriedades magnéticas, química de coordenação e na química medicinal [23,25,26]. Trata-se dos radicais NTIR, que tem se destacado por suas capacidades magnéticas e potencial de gerar fotocorrente a partir de seu elétron desemparelhado [16].

1.3. Radicais nitronil nítróxido (NTIR)

Os radicais NTIR são identificados pela presença de grupos $N-O\cdot/N^+-O^-$ em estado de ressonância [25]. A densidade de spin está distribuída principalmente nos átomos de nitrogênio e oxigênio, sendo maior nos átomos de oxigênio em função da maior eletronegatividade deste. A distribuição de spin vai depender do grau de piramidalização do átomo de nitrogênio e da polaridade do meio de incorporação [26]

e a estabilização deste radical ocorre a partir da deslocalização do elétron solitário através dos dois centros N–O. Trata-se de um radical com uso diversificado, como na química de coordenação, no estudo de propriedades magnéticas, estruturais e na química medicinal, mas com potencial para uso na energia solar [25].

Apesar da estabilização do elétron desemparelhado por ressonância, os NTIR podem ser degradados na presença de um átomo de hidrogênio na posição α em relação ao átomo de nitrogênio sofrendo processo de desproporção para formar a hidroxilamina e nitrona correspondentes (figura 5). Assim, a maioria dos nitróxidos estáveis tem seus hidrogênios α substituídos por grupos alquil ou aril [26].

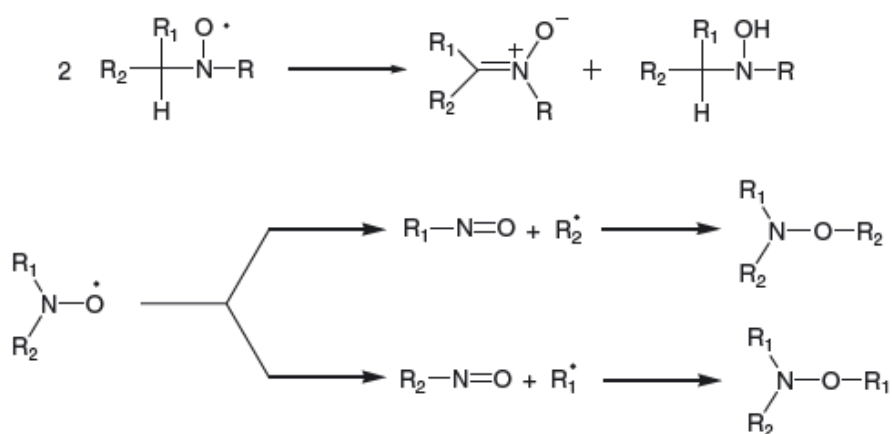


Figura 5 - Desproporção de um nitróxido contendo átomos de hidrogênio em um carbono das ligações C – N(O) e fragmentação de nitróxidos volumosos. **Fonte:** Adaptado de [26a].

A obtenção destes radicais ocorre pelo acoplamento entre um aldeído substituído e uma bis(hidroxilamina) orgânica, cujos carbonos vizinhos não possuem hidrogênios ligados. Os NTIR mais estudados e que serão alvos deste trabalho utilizam do 2,3-dimetil-2,3-bis(hidroxilamilmetil)-butano (DNB) como reagente, a figura 6 demonstra a reação de obtenção dos radicais. Os aldeídos são a principal fonte de inserção de grupos que atuam sinergicamente no NTIR, sendo os substituintes diversos dependendo das propriedades desejadas. Deste modo é possível ancorar diferentes grupos substituintes na posição 1 do anel [27].

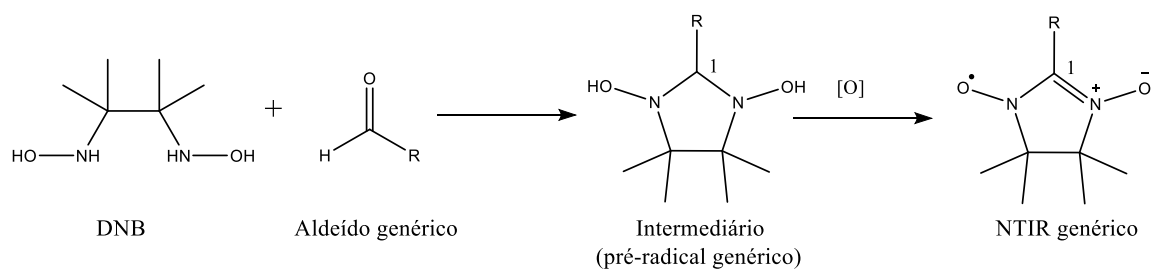


Figura 6 - Síntese dos NTIR a partir de aldeído genérico e do DNB. **Fonte:** Autoria própria.

A síntese é facilitada ao reagir o DNB com aldeídos alifáticos, que formam prontamente o intermediário da reação, enquanto a formação do produto ocorre mais lentamente quando aldeídos aromáticos são utilizados. O intermediário, ou pré-radical, pode ser isolado na forma de um sólido branco (quando o grupo R ligado ao aldeído é pequeno) e diamagnético. Tal sólido pode ser oxidado na presença de periodato de sódio em sistema bifásico e o radical é obtido. Os NTIR são sólidos formados intensamente coloridos, sendo azuis quando o substituinte é aromático e vermelhos quando o grupo ancorado é alifático [25,27]. Logo, alterando o substituinte do aldeído é possível manipular a faixa do espectro eletromagnético que o material absorve, inclusive alargando a região absorvida para melhor aproveitamento da radiação solar incidente. Observa-se experimentalmente que rendimento sintético é dependente do substituinte ancorado ao aldeído e a quantidade de NTIR produzido é usualmente limitado pela quantidade de DNB [27].

Os NTIR sintetizados devem ser armazenados ao abrigo da luz e em baixas temperaturas, deste modo são capazes de permanecer estáveis por meses permitindo seu manuseio e uso em diversas reações [28]. Os dois grupos N-O equivalentes, além de permitirem a deslocalização do elétron desemparelhado, participam de processos como a coordenação com centros metálicos e podem transmitir interações magnéticas entre eles no complexo formado. No entanto, a fraca capacidade de coordenação do grupo nitroxila (N-O radicalar) exige a presença de grupos retiradores de elétrons ancorados atuando como ligantes auxiliares no processo de ligação dos radicais e o centro metálico, como por exemplo a hexafluoroacetilacetona (hfac) [25]. Desta forma é comum que o uso de NTIR na coordenação gere sistemas polimetálicos na forma de polímeros de coordenação, em que os ligantes auxiliares bloqueiam parcialmente o crescimento da cadeia nas demais dimensões. Os grupos CF_3 do hfac são

volumosos e promovem a separação das cadeias formadas, a transmissão de interações magnéticas intermoleculares torna-se ineficiente, dando assim origem à materiais magnéticos unidimensionais ideais. O exemplo supracitado demonstra a capacidade de modificação do grupo dos NTIR, cuja modificação do grupo R ancorado pode estender a família destes radicais em composições, estruturas e habilidades de coordenação [25,29].

Dependendo da natureza do íon metálico a que estão coordenados os NTIR podem gerar compostos de características magnéticas mais interessantes que as unidades que o compõem separadamente. De maneira geral, as interações com íons metálicos paramagnéticos se dão de modo ferromagnético com aumento no spin total do sistema. Isto ocorre pela ortogonalidade entre os orbitais SOMO do NTIR (orbital $2p$ do oxigênio) e dos íons paramagnéticos, que seriam orbitais d dos metais de transição e orbitais f dos lantanídeos e actinídeos. No entanto, foram reportados estudos envolvendo coordenação de radicais NTIR à íons metálicos diamagnéticos, com foco em outras propriedades como obtenção de estruturas tridimensionais (polímeros que crescem ao longo de três direções distintas) e química supramolecular [29]. Portanto, os NTIR podem se coordenar com íons metálicos tanto diamagnéticos quanto paramagnéticos que sejam redox-ativos presentes nas camadas retiradoras de elétrons ou buracos das células solares, o que melhora o transporte de carga entre camadas, como os íons Cu(I/II) e Fe (II/III).

A natureza ferro ou antiferromagnética do acoplamento nos NTIR não coordenados depende da densidade de spin e as interações entre os átomos envolvidos. No caso do nitronil nítróximo a dependência parece estar relacionada à proximidade entre os átomos envolvidos, sendo o contato mais próximo desejável. As ligações de hidrogênio desempenham papel crucial no controle da dimensionalidade das estruturas formadas e, por consequência, é um elemento no design do cristal formado. Além disso, as ligações de hidrogênio demonstraram-se capazes de transmitir o acoplamento ferromagnético entre spins nos diferentes radicais nítróximo ordenados ferromagneticamente [30].

Além de sua capacidade de coordenar a centros metálicos, os NTIR apresentam também uma reatividade química interessante. São compostos relativamente estáveis na ausência de hidrogênios α , característica que, em certa extensão, é proveniente de propriedades dos radicais livres, e a estabilização destes radicais permite realizar reações seletivas em grupos não envolvidos com o elétron desemparelhado [31]. Uma característica notável destes radicais é a sua relação em situações cuja cinética é controlada pelo Efeito do Radical Persistente [26]. Este efeito leva a formação seletiva de produtos em certas reações cruzadas de radicais livres em que, diferentes radicais, um persistente e outro não, competem em reações secundárias [26]. O Efeito do Radical Persistente ocorre quando, um radical transitório, centrado no carbono gerado pela decomposição térmica em um ambiente estericamente lotado de um determinado reagente, decai rapidamente para produzir vários produtos via reações próprias. No entanto, caso o radical formado seja estável (como ocorre com os NTIR) ocorre um acúmulo deste no meio e, após determinado período sua concentração torna-se muito superior à do radical transitório. Neste momento, as auto-reações do radical transitório são interrompidas e ocorre o acoplamento cruzado do radical persistente para regenerar o reagente (figura 7) [31,32].

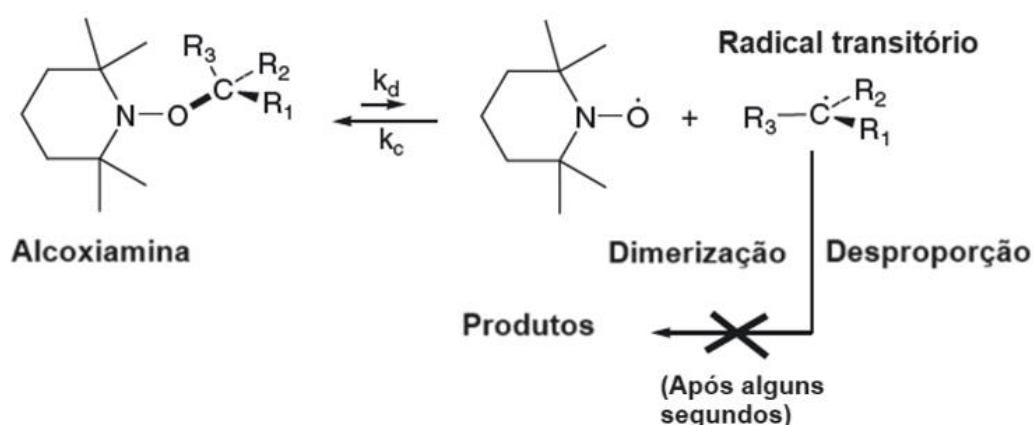


Figura 7 – Exemplo do Efeito do Radical Persistente usando o TEMPO como referência.

Fonte: Adaptado de [26a].

Os NTIR são espécies redox ativas e podem sofrer redução ou oxidação envolvendo um elétron (figura 8). Estes radicais podem ser reduzidos às

hidroxilaminas correspondentes e, em alguns casos, a reação é irreversível. Já as reações de oxidação ocorrem de maneira reversível formando o cátion oxo-amônio correspondente. Supõe-se que a capacidade oxidativa ou de redução dos NTIR se relaciona à flexibilidade da molécula, seja pela facilidade de piramidilizar a hidroxilamina formada, no caso da redução, ou a capacidade de planarizar o cátion oxo-amônio obtido [29, 26b, 26c].

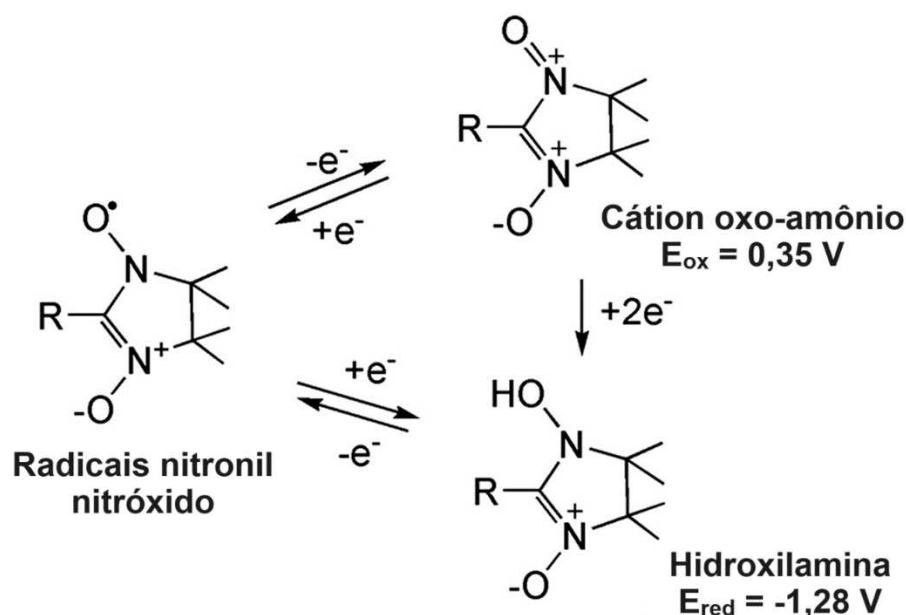


Figura 8 - Processos redox do NTIR, onde R = metil e os seus potenciais. **Fonte:** Adaptado de [26b, 26c]

Os NTIR têm sido constantemente utilizados como agentes eliminadores de radicais livres, isto ocorre em função da rápida interação com outras espécies radicalares, como radicais centrados em carbonos e nitrogênio, bem como radicais proteicos. Sua capacidade em atuar como aniquilador de radicais permite seu uso como estabilizador e inibidor em indústrias plásticas e de borracha, além de atuar como agente antioxidante no campo biomédico [32,33].

Portanto, os NTIR podem ser amplamente modificados a fim de alcançar compostos com características de interesse. Resumidamente, os NTIR podem se coordenar com centros metálicos melhorando o transporte de cargas. Os NTIR são radicais coloridos e, portanto, absorvem fótons em comprimentos de onda limitados do espectro solar. Ao ancorar grupos altamente absorptivos a este radical é possível

promover o alargamento da faixa do espectro solar que o radical consegue acessar e absorver fótons, bem como reduzir a energia dos orbitais HOMO e manter a energia do LUMO em um nível que permita uma boa separação de cargas, sendo este fator importante para a manutenção das características semicondutoras do radical formado [34]. Aos NTIR também são ancorados diferentes grupos orgânicos com características específicas. Os grupos ancorados atuam sinergicamente com as demais propriedades do radical, obtendo possíveis corantes e materiais sensibilizadores para aplicações em células solares orgânicas. Por exemplo, grupos altamente conjugados e quelantes, que apresentem efeito de deslocalização eletrônica em área elevada, podem garantir alta seção de choque e alta absorvidade molar, produzindo novos cromóforos com maior eficiência de absorção de luz a partir do NTIR [34]. É o caso do isoindigo (IIn) (figura 9), que apresenta eficiência de 7,3% em células solares de heterojunção em massa de polímero [34c]. Dentre os diversos grupos ancoradores disponíveis, destacamos os tiofenos que apresentam várias destas características e a capacidade de polimerização para aumento da condução elétrica.

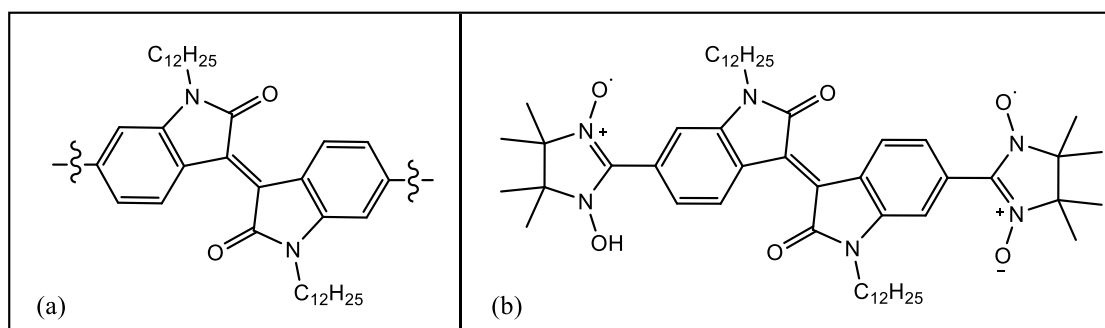


Figura 9 - (a) Estrutura química do IIn e (b) birradicais do NTIR com IIn. **Fonte:** Adaptado de [34c]

1.4. Os tiofenos

O grupo dos tiofenos é constituído por compostos contendo um anel de cinco membros, cujo heteroátomo é o enxofre. O heterociclo foi descoberto pela primeira vez pelo pesquisador Victor Meyer, em 1882. Tem como características o aspecto de um líquido incolor com ponto de ebulição de 84,4 °C (em pressão atmosférica) e ponto

de fusão de $-38,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Seu odor se assemelha ao do benzeno e é altamente inflamável. Trata-se de um composto moderadamente tóxico, que é imiscível em água e solúvel em solventes orgânicos [35a].

O tiofeno foi inicialmente sintetizado por meio da reação de fechamento do anel de moléculas de succinato de sódio com trissulfeto de fósforo (Figura 10) [35b].

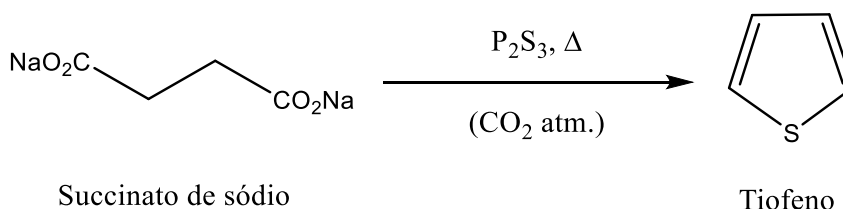


Figura 10 - Síntese do tiofeno a partir do succinato de sódio. **Fonte:** Adaptado de 35b

Os tiofenos também podem ser extraídos de fontes naturais, como em petróleo, xisto betuminoso e carvão e a viabilidade do uso destas matrizes foram investigadas. No entanto, a obtenção destas moléculas a partir de depósitos de linhita, carvão e petróleo bruto, não foi exitosa [36].

Como indicada na figura 10 o tiofeno tem sua estrutura é derivada do benzeno pela substituição de dois grupos C-H anulares por um átomo de enxofre e, portanto, é um composto aromático. O enxofre apresenta orbitais difusos facilmente polarizáveis. Seus estados de oxidação são o 2, 4 e 6 e para os estados 4 e 6 o enxofre é hipervalente, de modo que se encontra rodeado por mais de 8 elétrons e encontra-se em um estado rico em densidade eletrônica [37,38]. Tal heteroátomo atua como doador de elétrons para o sistema, contribuindo com dois elétrons para o sexteto aromático, caracterizando os tiofenos como espécies heterocíclicas ricas em elétrons. Além disso, o enxofre participa ativamente da ressonância do anel, uma vez que o dipolo do anel é direcionado ao enxofre (Figura 11) [35,36]. Apesar de ser uma molécula aromática não é possível observar a equivalência no comprimento de ligação para C – C e C – H. Para o tiofeno os comprimentos de ligação são diferentes para C – S, C₂ – C₃, C₄ – C₅ e C₃ – C₄. O mesmo efeito se observa para as ligações C – H [34].

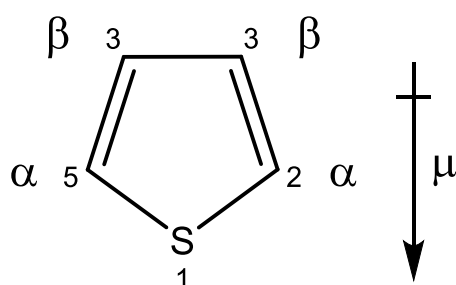


Figura 11 - Numeração dos átomos no tiofeno e o momento de dipolo da molécula. **Fonte:** Autoria própria

A identificação de compostos de tiofeno pode ser realizada empregando técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN). O espectro UV-Vis em solução consiste em uma banda larga, 220–250 nm, causado por uma sobreposição de estados de transição e duas bandas de baixa intensidade em 313 e 318 nm. A adição de substituintes promove a variação do espectro de forma que grupos alquila na posição 2 promovem a formação de uma única banda na faixa de 220-250 nm, enquanto adições na posição 3 promovem o aparecimento de duas bandas na região entre 300-320 nm. Substituintes retiradores de elétrons, geralmente halogênios fornecem duas absorções (300-320 nm), quando ocorrem na posição 2, enquanto uma banda (220-250 nm) aparece quando a substituição ocorre na posição 3 [36]. Já o RMN apresenta maior confiabilidade na identificação dos tiofenos, uma vez que os deslocamentos químicos para o composto são bem definidos para ^1H e são fornecidos a seguir: tiofeno (CDCl_3), $\delta = \text{H}_2$ 7,12; H_3 7,34; H_4 7,34 e H_5 7,12 ppm [36].

O tiofeno é considerado um composto quimicamente estável, de obtenção relativamente fácil, e a química do tiofeno e seus derivados têm sido um assunto constantemente investigado. Sabe-se que seu grau de aromaticidade é inferior ao do benzeno, portanto, são capazes de sofrer reações de substituição. É possível realizar substituições eletrofílicas como: nitração, sulfonação, halogenação, acilação de Friedel-Crafts, etc (figura 12). Ademais, os pares de elétrons no enxofre são significativamente deslocalizados no sistema de elétrons π e apresentam um grau de estabilização superior ao furano equivalente, de tal modo que os tiofenos não sofrem

processos de oxidação típicas que estão relacionadas aos sulfetos. Isto ocorre, pois, o enxofre tem um raio maior e é capaz de tolerar com maior facilidade tanto as cargas positivas próximas como resultado da atração indutiva do heteroátomo, quanto torções nas ligações com os carbonos vizinhos [37,38]. As reações de oxidação nos tiofenos promovem a perda da aromaticidade e, portanto, ocorrem em condições mais violentas, além disso os produtos são difíceis de controlar. Os sulfóxidos são rapidamente oxidados a sulfonas e, por fim, ocorrem processos de dimerização a partir do intermediário reativo formado (figura 13) [38].

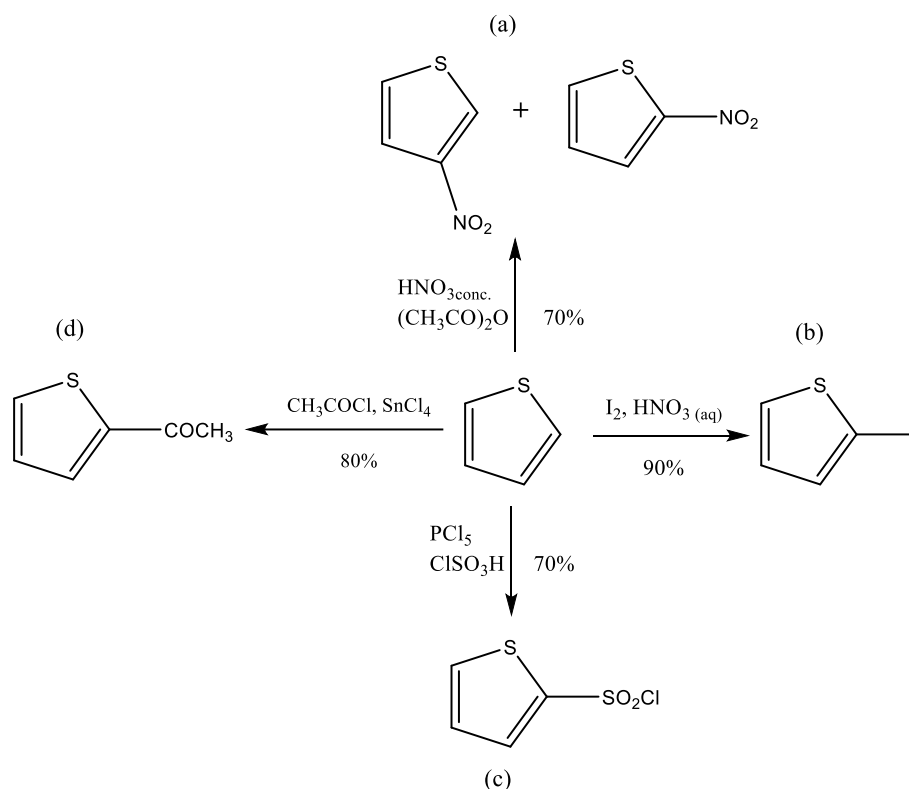


Figura 12 - Reações eletrofílicas para o tiofeno (a) nitração, (b) halogenação, (c) sulfonação (d) acilação de Friedel-Crafts. **Fonte:** Adaptado de [37]

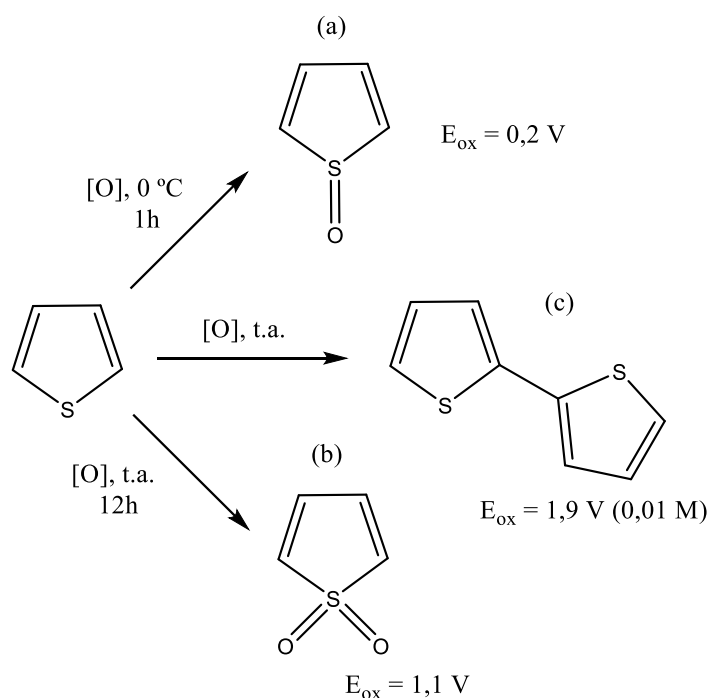


Figura 13 - Reações de oxidação para o tiofeno e seus potenciais, (a) sulfona, (b) sulfóxido e (c) dímero de tiofeno. **Fonte:** Autoria própria.

Apesar da elevada estabilidade do anel tiofeno ao ataque por agentes oxidantes, suas cadeias laterais podem ser oxidadas a grupos ácido carboxílico. O processo oxidativo pode também levar à formação de oligômeros e polímeros, cujas estruturas formadas têm sido ostensivamente estudadas para aplicações no setor optoeletrônico. É possível também realizar reações com agentes nucleofílicos, onde os deslocamentos nucleofílicos ocorrem pelo menos cem vezes mais rápido do que para os equivalentes benzenoides. Isto se deve à participação do enxofre na deslocalização de carga no intermediário formado [37]. Por fim, temos as reações com agentes eletrofílicos, onde ocorre a substituição de hidrogênio por grupos de interesse geralmente na posição 2, sendo possível obter rendimentos elevados no processo [38,39].

A impressionante versatilidade dos materiais à base de tiofeno depende das inúmeras possibilidades para funcionalização do anel e alongamento da cadeia levando desde a formação de anéis de oligômeros monodispersos até a junção de muitos anéis formando polímeros polidispersos [39].

Moléculas conjugadas pequenas, ou seja, aquelas contendo insaturações e ligações simples alternadas, e oligômeros com estruturas moleculares bem definidas e pureza controlável, tem atraído grande interesse no setor de semicondutores orgânicos. A introdução de blocos de construção contendo grupos eletrodoadores ou retiradores de elétrons em tiofenos ou oligotiofenos é uma maneira simples e direta de construir novos oligômeros com estruturas bem definidas e orbitais de fronteira sintonizáveis. Deste modo, os oligômeros à base de tiofeno têm sido considerados para o uso como materiais semicondutores orgânicos devido à sua síntese facilitada, excelentes propriedades de transporte, altas polarizabilidades, bem como sua óptica sintonizável e propriedades eletroquímicas desejáveis [40].

As propriedades eletrônicas dos tiofenos são intimamente ligadas ao grau de conjugação π da estrutura, que afeta as energias dos orbitais moleculares de fronteira, o *band gap*, as propriedades optoeletrônicas e eletroquímicas. A possibilidade de realizar o ajuste entre os níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO e os *band gaps* tem atraído a atenção de pesquisadores que buscam otimizar as características dos tiofenos. Em função de suas condutividades adequadas e propriedades ópticas, os compostos derivados do tiofeno apresentam-se como condutores orgânicos promissores utilizados em aplicações eletrônicas. Em geral, uma das estratégias para ajustar tanto o *band gap*, quanto a energia absoluta dos orbitais HOMO-LUMO de materiais de interesse no setor de eletrônicos orgânicos envolve a modificação dos substituintes ou ainda a adição de subunidades de tiofeno, muitas vezes recorrendo ao processo de polimerização dos tiofenos afim de obter os compostos com características desejáveis [40].

1.5. Politiofenos

Os politiofenos (PTs) e seus derivados têm atraído grande atenção para aplicações em dispositivos fotovoltaicos devido sua elevada estabilidade mesmo em estados não dopados, a facilidade com a qual sua estrutura pode ser modificada e processabilidade em solução. Estudos sobre o papel dos grupos laterais ancorados e o efeito da dopagem ocorrem em grande extensão e nota-se que modificações

significativas ocorrem, como a alteração do *band gap* de 3 eV para aproximadamente 1 eV, permitindo sua aplicação como um material isolante ou condutor [41]. Tais polímeros são estáveis ao ar e, a substituição de hidrogênios por grupos alquil ou aril, permitem sua solubilidade em uma variedade de solventes orgânicos [35].

Os polímeros conjugados (PCs) a base de tiofenos exibe uma condutividade com caráter entre o de semicondutores e isolantes em seu estado original, mas podem ser trabalhados de modo a se tornar materiais condutores por processos de dopagem. O processo de dopagem em polímeros não se refere à substituição de átomo na estrutura do material, mas sim à oxidação ou redução parcial do sistema eletrônico π - consideradas dopagens P e dopagem N, respectivamente - e podem ser efetuados química ou eletroquimicamente. Uma vez dopados, a manutenção da eletroneutralidade do material ocorre por meio da incorporação de um contra-íon [42].

O histórico do processo de polimerização dos tiofenos data da década de 1950. Meisel e colaboradores reportaram pela primeira vez a síntese de PTs contendo certo grau de controle no crescimento da cadeia. A reação química utilizava ácido fosfórico como agente iniciador da oxidação de tiofenos e levou à obtenção de uma mistura líquida contendo, em sua maioria, trímeros de tiofeno, uma menor quantidade de pentâmeros e traços de materiais dimerizados. Tal observação teve grande impacto no meio acadêmico, pois até então os polímeros obtidos a partir de tiofenos e derivados eram materiais amorfos e altamente insolúveis [43].

Foi em 1983, buscando a obtenção de oligômeros com crescimento a tamanhos específicos e grau de pureza satisfatório, que Kagan e colaboradores reportaram a obtenção de trímeros de tiofeno através da ciclização do 1,4-ditienil-1,3-butadiino com sulfeto de hidrogênio (figura 14), além de apresentarem a obtenção dos oligômeros α -tetra-tiofeno e α -hepta-tiofeno através da ciclização de derivados de 1,3-butadiino com sulfeto de sódio. A metodologia mostrou-se eficiente na obtenção de produtos com números pares ou ímpares de unidades repetitivas, porém o aumento do tamanho da cadeia era limitado devido ao rápido decréscimo da solubilidade com o aumento do peso molecular dos oligômeros [44].

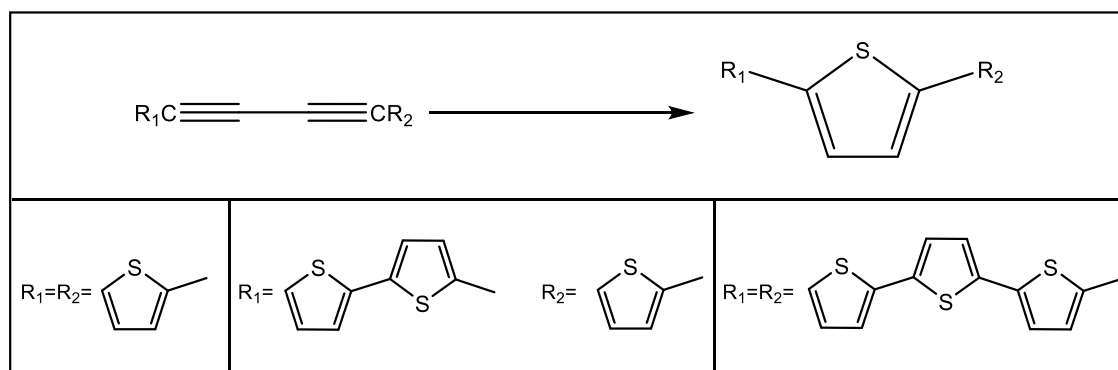


Figura 14 - Síntese de oligômeros de tiofeno proposta por Kagan. **Fonte:** Adaptado de [43]

Ainda na década de 80 diversos pesquisadores demonstraram a obtenção de oligômeros regiorregulares (ou seja, PCs que seguem uma orientação estrita de unidades repetitivas assimétricas alternadas ao longo da estrutura) contendo de 3 a 6 unidades repetitivas a partir do acoplamento do tipo Kumada de organomagnésios de tiofeno com 2,5-dibromotiofeno catalisado por complexos de níquel (figura 15) [45].

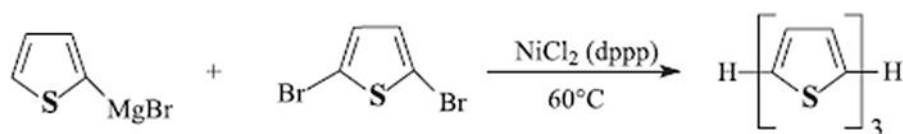


Figura 15 - Obtenção de oligômeros de tiofeno a partir de acoplamento do tipo Kumada. **Fonte:** Adaptado de [45]

Já em 1995, Katz e colaboradores reportaram a obtenção de hexatiosfenos através da dimerização de trímeros de tiofeno através de duas metodologias: A primeira técnica se baseia na dimerização oxidativa com cloreto de ferro (III) em benzeno (Figura 16a), já a segunda reação se dá pela dimerização por acoplamento de trímeros de 2-lítio-tiofeno catalisados por cloreto de cobre (II) (Figura 16b). As desvantagens destes processos foram levantadas, onde se observou que o processo de acoplamento oxidativo com FeCl_3 resultava na contaminação do produto por íons de ferro (II), requerendo purificação após a polimerização, enquanto o acoplamento de derivados de lítio levava a uma pequena contaminação do produto com íons de cobre (I). No entanto houve formação em quantidade significativa (cerca de 25%) de oligômeros contendo 2 e 3 unidades de tiofeno, de modo que estas sínteses são utilizadas até os dias de hoje [46].

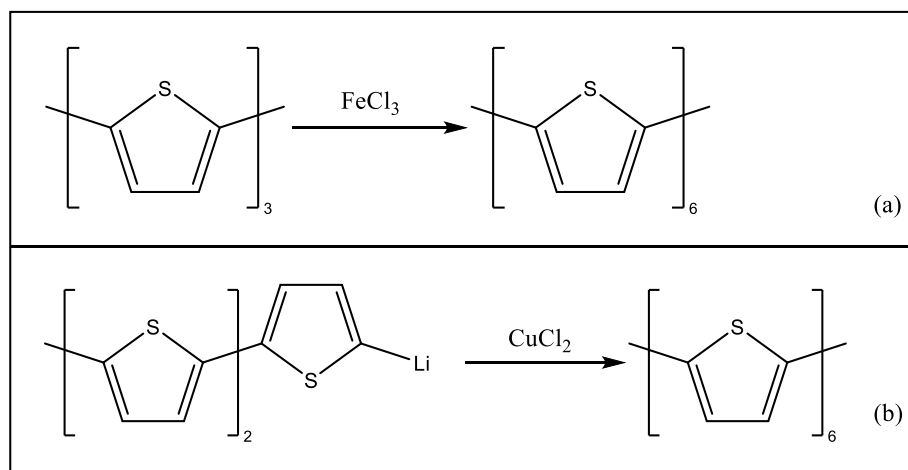


Figura 16 - Síntese de hexâmeros através de acoplamentos utilizando (a) FeCl_3 e (b) cloreto de cobre (II). **Fonte:** Autoria própria.

Uma vez sintetizados, os oligômeros e polímeros de tiofeno podem ser descritos a partir da possibilidade de rotação em torno da ligação entre dois anéis tienil adjacentes, sendo denominados aromáticos quando a rotação é permitida e quinoides quando é restrita. Além disso, múltiplas interações intermoleculares curtas não ligantes de $\text{S} \cdots \text{S}$ podem produzir esqueletos altamente alinhados no estado sólido, permitindo uma elevada mobilidade das cargas ao longo do empilhamento das cadeias poliméricas por meio de interações do tipo empilhamento π (figura 17) [40].

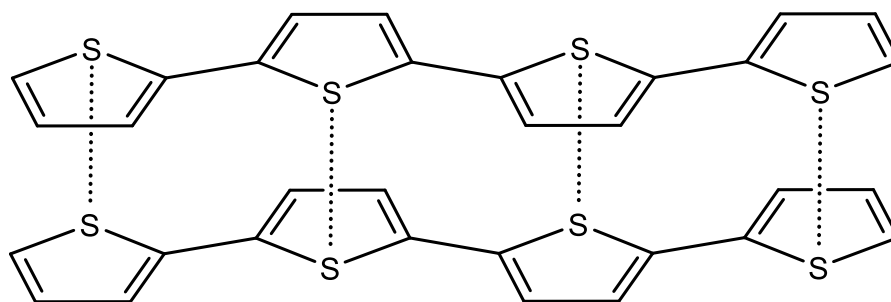


Figura 17 - Interações de empilhamento π que ocorrem em PCs de tiofenos. **Fonte:** Autoria própria.

O crescimento da cadeia a partir da ligação de unidades monoméricas de tiofenos nas posições C_2 e C_5 promove o prolongamento da deslocalização, que ocorre pela formação de conformação coplanar do PCs formados. Quando a polimerização leva a formação de estruturas quinoides, ocorre um aumento na rigidez e planarização da cadeia principal pela restrição na rotação permitida entre os anéis

e as estruturas apresentam energias mais altas, bem como um *band gap* menor, se comparado com a forma aromática correspondente (Figura 18) [40,47].

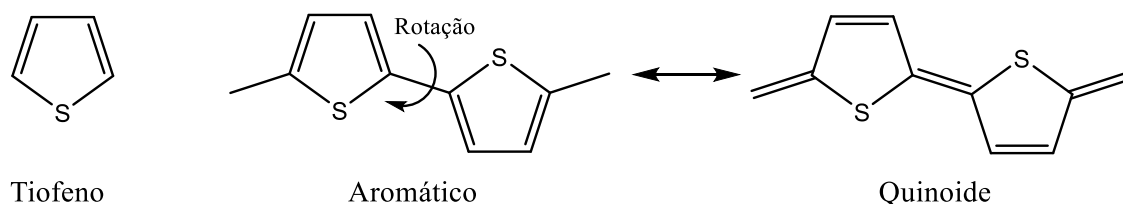


Figura 18 - Representação esquemática do tiofeno e as estruturas aromáticas e quinoidais de bitiofenos formados via polimerização. **Fonte:** Adaptado de [40]

Durante a formação de oligômeros e polímeros o ajuste do *band gap* dos orbitais HOMO-LUMO é permitido. Dentre os métodos empregados temos a adição de subunidades de tiofeno contendo grupos ancorados contendo estruturas rígidas que apresentem um grau estendido de conjugação π em seu estado fundamental [48].

Sumarizando, os PCs à base de tiofenos têm características importantes como: (i) propriedades ópticas e eletrônicas facilmente sintonizáveis via pré-funcionalização dos monômeros; (ii) possibilidade de obter derivados de PTs que podem ser processados a partir de solução, fornecendo a construção econômica de filmes finos; (iii) aumento da estabilidade e o maior tempo de vida, garantindo propriedades fotovoltaicas interessantes para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. No entanto, a absorção mais estreita no espectro luminoso e o alto *band gap* observado nos espectros de absorção de PTs são os principais obstáculos para a produção de células solares poliméricas de alta eficiência [49].

Para a melhoria do desempenho dos tiofenos em aplicações em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), são necessários PCs apresentando *band gaps* reduzidos, níveis de energia dos orbitais HOMO-LUMO adequados e ampla absorção no espectro luminoso. Tais propriedades podem ser alcançadas a partir da introdução de blocos eletroeficientes (aceitador de elétrons, A) ou rico em elétrons (doadores de elétrons, D), que levam a formação de estruturas poliméricas bem definidas e com orbitais moleculares de fronteira ajustáveis. As cadeias com estrutura D-A (polímero formado por duas subunidades diferentes de tiofeno, um contendo um grupo ancorado doador de elétrons e outro um grupo retirador/aceitador de elétrons) são interessantes

em aplicações que requerem componentes atuando como doadores de elétrons em OPVs. Isto se deve a uma eficiente reprodutibilidade sintética, fortes interações intermoleculares, larga banda de absorção de luz, boa processabilidade e deposição química na fase vapor [50].

Alguns PTs se destacaram na fase inicial da pesquisa de OPVs, incluindo poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e o PEDOT:PSS (figura 19), que são utilizados comercialmente [40,50].

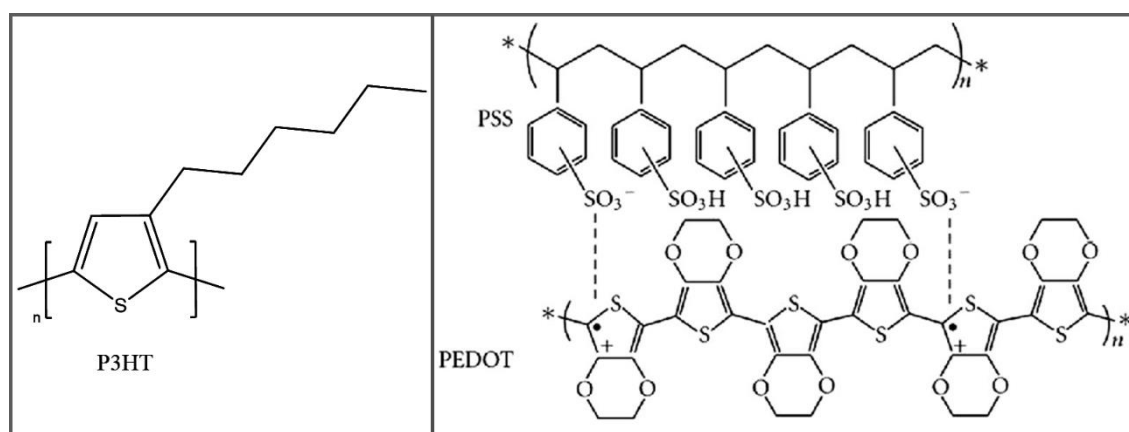


Figura 19 - Estruturas do P3HT (esquerda) e PEDOT:PSS (direita). **Fonte:** Autoria própria

1.6. Processos de polimerização dos tiofenos

A polimerização de tiofenos pode ser realizada de diversas maneiras e os métodos utilizados podem ser generalizados em três categorias: eletropolimerização, reações de acoplamento catalisada por metais e polimerização química oxidativa [51].

As metodologias para a obtenção de politiofenos apresentam uma característica comum: trata-se de um processo de polimerização radicalar (figura 20), em que oxidação do monômero (formando íons radicais) ocorre através de um agente iniciador (agente oxidante) e posterior acoplamento dos monômeros. Neste caso, a oxidação e a redução desempenham um papel importante nas reações de compostos orgânicos de enxofre e, uma vez que os estados de oxidação do enxofre anelar podem variar de -2 a +6, originando uma gama de compostos baseados neste heteroátomo, como mostrado na Figura 13 [52].

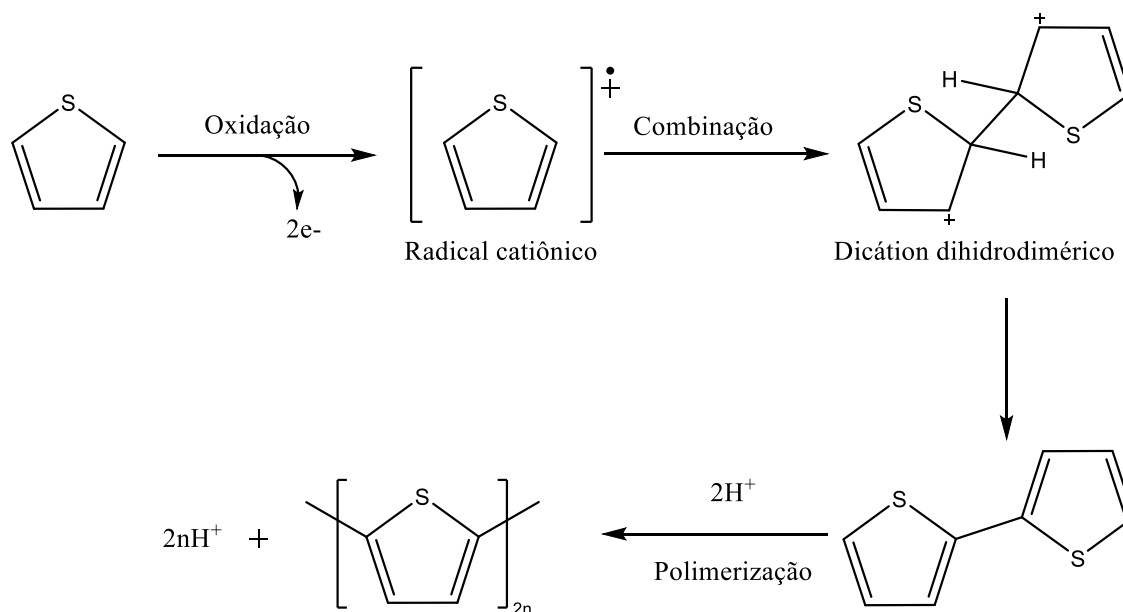


Figura 20 - Mecanismo proposto para a polimerização de tiofenos. **Fonte:** Adaptado de [52]

1.6.1. Eletropolimerização de tiofenos

A obtenção dos polímeros via processos eletroquímicos tem se destacado pelas aplicações sintéticas, bem como por permitir a avaliação de informações cinéticas e termodinâmicas no estudo dos mecanismos envolvidos nas transformações dos tiofenos em PTs [52].

Na Eletrólise de Potencial Controlado e Corrente Controlada, a síntese de compostos poliméricos ocorre por meio de reações eletrolíticas onde o potencial do eletrodo ou a corrente são controlados para garantir que a seletividade máxima seja alcançada. Para os métodos em que o potencial é controlado, é necessário primeiro realizar estudos analíticos para determinar os potenciais adequados para o eletrodo pertinente. Geralmente utiliza-se Voltametria Cíclica (CV) e Polarografia para a determinação das condições reacionais [51,52].

Outra técnica empregada é a polimerização por Voltametria Cíclica, em que o potencial do eletrodo onde ocorrem os processos de interesse, geralmente chamado de eletrodo de trabalho, varia linearmente com o tempo em um ciclo pré-determinado. A síntese do PT pode ser acompanhada a partir da resposta do substrato com o

potencial aplicado e algumas características são fornecidas durante o processo, como: (I) o potencial de eletrodo para o processo de oxidação ou redução, (II) a indicação da estabilidade do intermediário formado e (III) a reversibilidade do processo estudado partir do voltamograma gerado. Esta última propriedade é desejável em processos de polimerização, visto que é desejável que a reação seja irreversível [52].

1.6.2. Reações de acoplamento catalisadas por metais

Os PTs também podem ser obtidos a partir de procedimentos envolvendo reações utilizando iniciadores químicos. Um procedimento amplamente estudado na polimerização de tiofenos é o acoplamento de Grignard (tipo Kumada). A reação ocorre a partir do uso de 2,5-di-halogeniotiofeno como unidades monoméricas e derivados (Figura 21) [53].

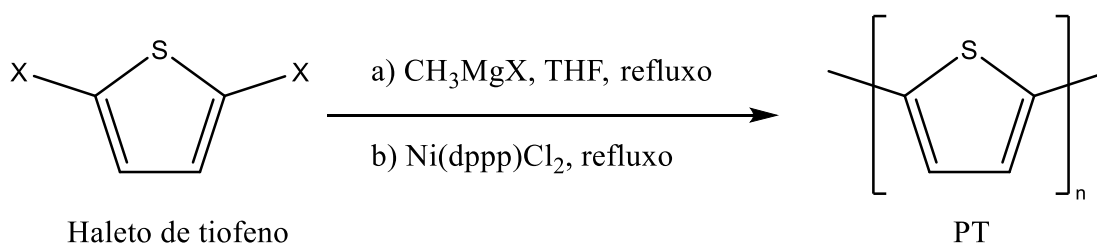


Figura 21 - Polimerização promovida por acoplamento de Grignard. **Fonte:** Autoria própria.

O acoplamento de Ullmann também é utilizado para a produção de PTs. Pomerantz e colaboradores obtiveram polímeros derivados de tiofenos (dibromo-ésteres) utilizando três equivalentes de cobre metálico em DMF (figura 22), porém esta reação teve um tempo relativamente alto (7 dias) tornando-a não tão viável em aplicações de grande escala [53,54].

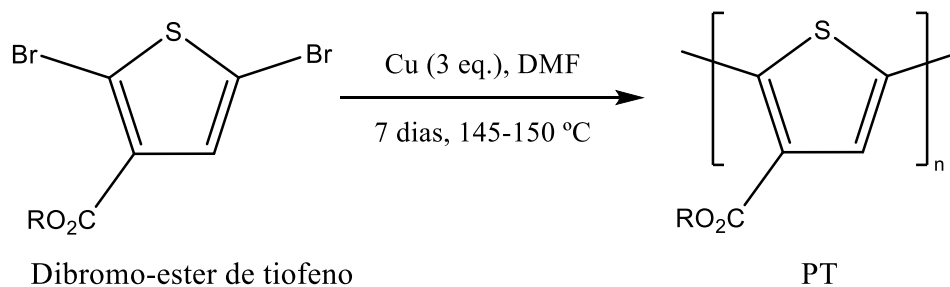


Figura 22 - Polimerização por acoplamento de Ullman descrita por Pomerantz e colaboradores.
Fonte: Adaptado de [54]

A reação de Grignard é utilizada também para a funcionalização da unidade monomérica, uma vez que o PT não substituído é um material insolúvel na maioria dos solventes encontrados geralmente disponíveis em laboratórios (requerendo o uso de solventes agressivos como AsF_3 ou misturas de AsF_3 /tiofurano) e infusível, portanto, a processabilidade é dificultada para polímeros preparados sem uma adição de grupos ancorados. A solubilidade pode ser alterada pela introdução de cadeias laterais na posição 3, geralmente grupos n-alquil, via Grignard. O aumento da processabilidade promovido na reação de Grignard resulta em um crescimento da cadeia polimérica com diferentes regiorregulares a partir do acoplamento dos anéis de tiofenos: cabeça com cauda (H-T), cabeça com cabeça (H-H) e cauda com cauda (T-T) (figura 23) [40,45]. Dentre as regiorregularidades possíveis, o acoplamento cabeça com cabeça em PTs irregulares causa um aumento da torção das unidades monoméricas (devido à repulsão estérica) com perda de conjugação, aumento do *band gap* (deslocamento para o azul na absorção e luminescência) e redução da condutividade [40].

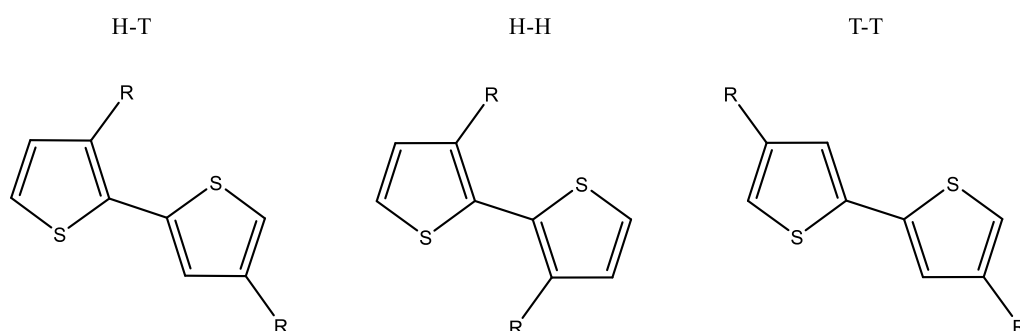


Figura 23 - Diferentes regiorregularidades para o acoplamento de dois tiofenos substituídos. **Fonte:**
 Adaptado de [40]

A necessidade de direcionamento do crescimento em uma das três possíveis regiorregularidades durante o acoplamento demandou pesquisas que investigavam reações regioseletivas, que demonstraram que o controle eletrônico e estérico da unidade monomérica favorecia o crescimento seletivo da cadeia polimérica. Um processo para a orientação da polimerização é alcançado pela metalação regioespecífica de 2-bromo-3-R-tiofeno (onde R = alquil) com diisopropilamida de lítio (LDA) na posição 5 e sua posterior transformação no derivado de Grignard. Este último é polimerizado com quantidades catalíticas de Ni(dppp)Cl₂ (figura 24) usando o método de acoplamento do tipo Kumada (acoplamento cruzado entre halogenetos de alquila, arila ou vinila e reagentes de Grignard catalisado por complexos de níquel com fosfinas). O produto formado tem o acoplamento cabeça com cauda favorecido, que leva a formação de polímeros altamente coplanares [55].

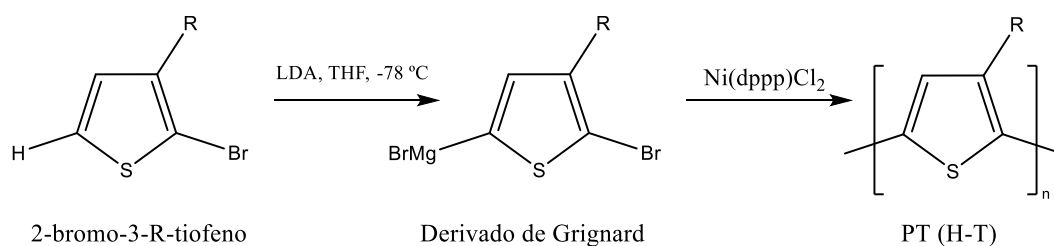


Figura 24 - Obtenção de polímeros com regiorregularidade H-T de alquiltiofenos bromados. **Fonte:** Adaptado de [55]

1.6.3. Polimerização química oxidativa empregando cloreto de ferro (III)

A polimerização química pode ser iniciada também ao introduzir agentes oxidantes que atuam como iniciadores do crescimento da cadeia. O processo oxidativo mais utilizado emprega haletos metálicos como agentes iniciadores da reação radicalar, sendo o FeCl₃ o reagente de uso mais frequente. A metodologia requer excesso do oxidante, geralmente adicionado em razão molar 4:1 (FeCl₃:monômero) e a síntese ocorre sob atmosfera inerte (Figura 25) [43].

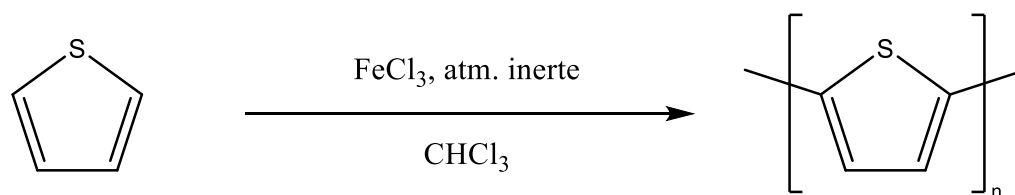


Figura 25 - Síntese de politiofeno via polimerização por oxidação química. **Fonte:** Autoria própria

As principais vantagens do método de polimerização utilizando FeCl_3 como agente oxidante é sua simplicidade e o uso de reagentes amplamente disponíveis. Todavia, o produto apresenta defeitos regioquímicos significativos, demandando diversos estudos dedicados ao desenvolvimento de metodologias para a produção de materiais com acoplamentos controlados. No entanto, é possível controlar o crescimento da cadeia para obter materiais regiorregulares fazendo uso de tiofenos substituídos nas posições 3 e 4 [43]. Dentre as reações regiosseletivas, temos o procedimento proposto por Amou e colaboradores [56], que mostra a síntese do P3HT utilizando FeCl_3 e sua correlação com o controle da temperatura e concentração do monômero. Em soluções diluídas e temperaturas de $-45\text{ }^\circ\text{C}$ a regiorregularidade do P3HT se aproxima de 90%. Deste modo, é possível observar que a polimerização oxidativa pode ser regulada tanto pelo controle das condições experimentais, quanto pelo uso de monômeros que apresentem grupos ancorados específicos.

No entanto, as reações de polimerização via processo oxidativo ainda apresentam regiosseletividades inferiores aos processos que empregam o reagente de Grignard. Sua maior vantagem ainda consiste na velocidade com a qual o processo ocorre e o reduzido custo dos reagentes [57].

1.7. Fatores que afetam a polimerização dos tiofenos

O processo de polimerização dos tiofenos pode ser facilitado ou dificultado por uma série de fatores, que dependem tanto do sistema quanto da estrutura do monômero. Dentre as características que afetam este fenômeno temos: os grupos

ancorados, o efeito da concentração do monômero e a condutividade dos solventes, dada pela constante dielétrica destes.

Os politiofenos não substituídos são termicamente estáveis, com elevada condução de cargas pela cadeia, porém insolúveis em solventes convencionais. A adição de substituintes ao tiofeno promove alteração nestas características a partir dos efeitos eletrônicos e estéricos introduzidos pelos grupos ancorados, e é considerada a abordagem mais direta para a alteração do *band gap* [58].

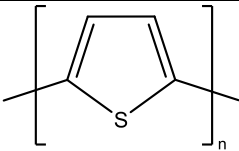
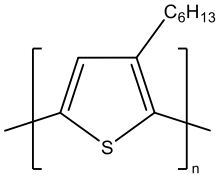
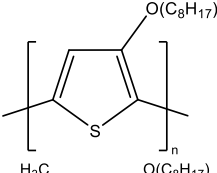
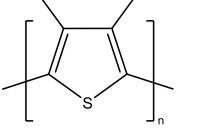
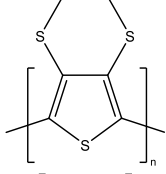
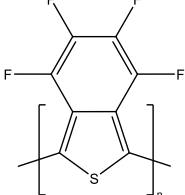
Com base apenas nos efeitos eletrônicos, a energia de absorção diminui com a substituição por grupos alquil e a redução é intensificada com a funcionalização a partir de radicais alcóxi. Tal efeito é observado na tabela 1. A presença de substituintes doadores de elétrons aumenta a energia dos orbitais HOMO e leva ao estreitamento do *band gap*. Este efeito é exacerbado pela inclusão de grupos ancorados em que ocorrem efeitos mesoméricos (efeitos de atração ou liberação de elétrons dos substituintes presentes por efeitos de ressonância), como presente nos substituintes alcóxi [59].

Já a introdução de grupos retiradores de elétrons leva a um aumento no *band gap* do polímero, indicado na tabela 1. É observado um deslocamento do comprimento de onda máximo para o azul e a formação de polímeros com maior resistência oxidativa, estabilidade química melhorada e aumento da hidrofobicidade. Outro efeito promovido pela funcionalização com espécies retiradoras de elétrons é a ampliação do grau de ordenamento da estrutura no estado sólido e, em alguns casos, comportamento cristalino [58].

Os efeitos eletrônicos são contrapostos pelo aumento dos efeitos estéricos provenientes da funcionalização do tiofeno, que podem aumentar o *band gap* e reduzir a coplanaridade do PT formado. As torções introduzidas no sistema π do esqueleto polimérico em que grupos ancorados volumosos ou pela adição de substituintes nas posições 3 e 4 do anel de tiofeno (como indicado na quarta estrutura presente na tabela 1) resultam no deslocamento do máximo de absorção de energia para energias mais altas e diminuição da extensão da conjugação na estrutura do polímero. De forma a favorecer os efeitos eletrônicos que promovem a redução do *band gap* e

limitar os efeitos do impedimento estérico, os PTs são funcionalizados na posição 3 do anel, favorecendo a regioseletividade do tipo cabeça-cauda onde efeitos estéricos são mínimos. [58,59].

Tabela 1 - Efeito do grupo ancorado ao tiofeno na energia do *band gap*.

Estrutura	<i>Band gap</i> / eV
	2,0
	1,7
	1,6
	1,94
	2,19
	2,1

*Fonte: Adaptado de [58]

Além das modificações estruturais no monômero de tiofeno, estudos demonstraram que a concentração deste em solução influencia o perfil da curva obtida pela Voltametria Cíclica seja pela redução do potencial requerido para o processo de eletropolimerização com o aumento da concentração, bem como na formação do filme polimérico [60]. A figura 26 demonstra a redução no potencial requerido para a polimerização pelo aumento da concentração em 10x, que é observada claramente

no segundo ciclo (linha tracejada) da varredura. Com a existência de uma grande quantidade de espécies monoméricas, a taxa de difusão do monômero é maior que a taxa de transferência de elétrons do monômero para o eletrodo facilitando assim a reação. Isto ocorre pela maior quantidade de monômeros que estão presentes em solução ao redor do eletrodo de trabalho.

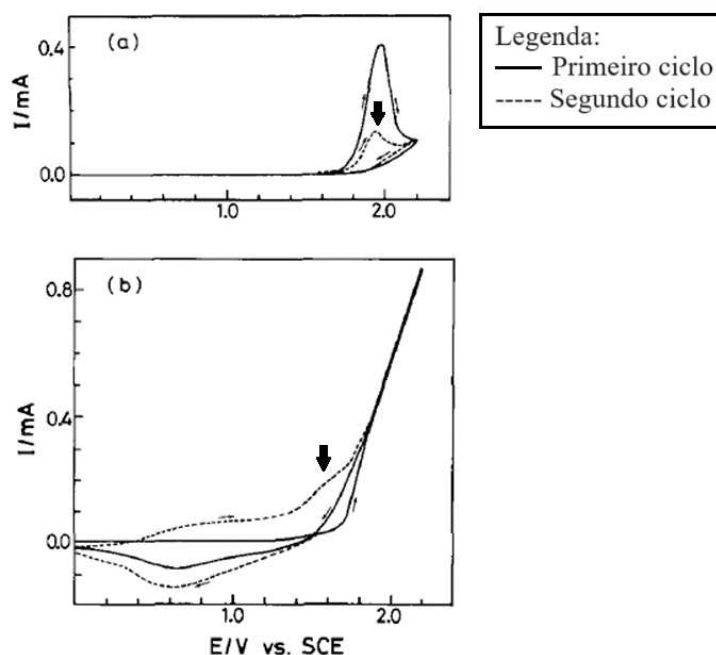


Figura 26 - Voltamogramas cíclicos da solução eletrolítica contendo tiofeno (acetonitrila + perclorato de tetrabutilamônio). (a) tiofeno 0,01 M, (b) tiofeno 0,1 M. **Fonte:** Adaptado de [60]

O processo de polimerização dos tiofenos também está intimamente ligado ao uso de um solvente adequado para a solução eletrolítica. A concentração mínima de monômero necessária para o início da reação é dependente do solvente utilizado. Observa-se que são requeridas menores quantidades de tiofeno para solventes com grandes constantes dielétricas, como indica a tabela 2, pois deve-se considerar que a interação entre o intermediário radicalar catiônico e as moléculas do solvente são muito importantes. A formação do radical catiônico pelo agente iniciador (conforme demonstra a figura 20) e sua estabilização no meio reacional a partir de interações íon-solvente são determinantes para a reatividade do tiofeno, de tal modo que, a presença de solventes com elevada constante dielétrica contendo substituintes retiradores de elétrons contribui na formação do radical catiônico. A importância destes solventes é pronunciada em casos em que o monômero apresenta grupos ancorados

com forte efeito retirador de elétrons, como o NO₂ ou C-N. Tais grupos promovem o aumento no potencial de ionização do tiofeno e a supressão da formação do intermediário catiônico [61,62]. Sendo assim, solventes com elevada constante dielétrica e, portanto, apresentando uma alta capacidade de retirada de elétrons do anel tiofeno, tem uma relação estreita com a reatividade do radical catiônico formado e desempenha um papel importante na facilitação do processo de polimerização [60].

Tabela 2 - Concentração mínima de tiofeno para uma polimerização prática em diferentes solventes

Solvente	Concentração mínima de monômero	Constante dielétrica do solvente
Nitrobenzeno	0,1	35,70
Acetonitrila	0,1	37,50
Benzonitrila	0,4	25,20

*Fonte: adaptado de [60]

1.8. Radicais nitronil nítróxido ancorados ao tiofeno

As características vantajosas do tiofeno e seus polímeros, fomentaram estudos que buscavam a síntese e avaliação de propriedades dos radicais formados pela associação entre o tiofeno e os NTIR, se destacando o estudo das propriedades magnéticas dos produtos formados.

A síntese de NTIR contendo tiofenos ancorados foi reportada em 2003 por Coronado e colaboradores ao adaptar a metodologia proposta por Ullmann [27,63a]. O radical formado pela reação com o tiofeno-3- carboxaldeído foi obtido em rendimento superior a 40% e demonstrou perfil eletrônico que indicava processos de oxidação reversíveis e que o NTIR atuava como um grupo com fraco efeito retirador de elétrons. Já Kolanji e colaboradores [63b] obtiveram birradicais nitronil nítróxido em ponte ligadas por ter-tiofenos com rendimentos superiores a 52%. O grupo de pesquisa também determinou o *band gap* óptico do produto obtido que apresentava um possível perfil semicondutor.

Os estudos das características de radicais NTIR ancorados ao tiofeno se concentraram em determinações de propriedades magnéticas. Sugano e colaboradores [63c] observaram um comportamento antiferromagnético para NTIR ancorados a dímeros de tiofeno enquanto Guo e colaboradores [63d] observaram que complexos de manganês (II) e NTIR tem seu perfil magnético alterado de fortemente antiferromagnético a fracamente ferromagnético ao ancorar um grupo tiofeno ao radical.

Quando avaliamos as propriedades necessárias para produção de células solares eficientes percebemos que os NTIR e os tiofenos apresentam características que possibilitam sua aplicação. Os radicais são compostos altamente coloridos e a presença de um elétron desemparelhado disponível para ser transportado a um circuito elétrico indica propriedades favoráveis para boa condução elétrica. No entanto, a absorção luminosa na região visível ocorre em uma faixa estreita do espectro eletromagnético [34]. Já os tiofenos são compostos aromáticos capazes de distribuir a densidade eletrônica de compostos que estejam ancorados contribuindo com a conjugação do sistema formado. Além disso, sua capacidade de formar polímeros condutores tornam este material desejável em células solares, já encontrando aplicações práticas em OPVs

Isto posto, a união dos NTIR com grupos tiofenos contribuem de maneira sinérgica para a redução do *band gap* dos radicais, aumento da condutividade a partir do aumento da deslocalização eletrônica do sistema e por meio da polimerização dos anéis de tiofeno. Por fim, a elevada conjugação eletrônica pode promover uma melhoria das características ópticas dos NTIR pelo aumento da absorvidade dos compostos e uma maior distribuição da absorção na região visível do espectro luminoso.

Tais características dos NTIR funcionalizados com tiofenos diversos são interessantes na construção de OPVs, no entanto ainda há uma demanda de pesquisas envolvendo a aplicação deste grupo de radicais em dispositivos como as células solares.

2. OBJETIVOS

Este trabalho objetiva a síntese e caracterização de novos radicais do tipo nitronilnitróxido contendo substituintes altamente conjugados derivados do tiofeno, bem como de polímeros formados a partir destes. Além disso, o potencial dos compostos sintetizados será avaliado para aplicações em células solares e um estudo eletroquímico para o processo de eletropolimerização dos radicais será apresentado.

Objetivos específicos:

- Síntese e caracterização de tiofenos substituídos nas posições 2 ou 3 pelo NTIR;
- Avaliação da energia dos orbitais HOMO e LUMO, bem como *band gap* dos radicais sintetizados;
- Avaliação do potencial de aplicação dos NTIR em tiofenos como sensibilizadores de células solares a base de corantes;
- Estudo eletroquímico dos NTIR em tiofenos para produção de polímeros do tipo PT.

3. METODOLOGIA

As sínteses e análises realizadas durante o decorrer do trabalho serão descritas nesta seção do trabalho, bem como a caracterização dos produtos obtidos.

3.1. Equipamentos

- Balança semi-analítica modelo AL500C (marca Marte);
- Balança analítica modelo BP 210 D (marca Sartorius);
- Aparelho digital de ponto de fusão modelo MQ APF-302 (marca Microquímica Equipamentos Ltda.);
- Espectrômetro de RMN modelo Avance III 400 MHz nanobay (marca Bruker); Nanobay
- Espectrômetro de IV modelo FTIR BX (marca Perkim Elmer);
- Cromatógrafo a Líquido de Alta Eficiência com detector de absorvância UV modelo LC-20^a (marca Shimadzu);
- Espectrômetro UV-Vis modelo 8453 (marca Agilent), software G1369C;
- Potenciostato modelo PG-29 (marca Omnimetra Instrumentos).

3.2. Síntese do 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutano (BHA)

3.2.1. Reagentes e quantidades

- 3,00 g de 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano (DNB);
- 145 mL de tetrahidrofurano P.A ACS (99,0%), marca CHEMIFLEX;
- 2,30 g de papel alumínio picado (dimensão: 1 cm x 1 cm);
- 80 mL de água destilada;
- 1,68 g de sulfato de mercúrio (II) P.A (99%), marca Vetec;
- 1,32 g de cloreto de sódio P.A ACS (99%), marca Êxodo científica;

- Solvente para RMN: óxido de deutério (99,9% de átomos de deutério, marca Sigma Aldrich);
- Metanol e éter etílico para lavagem.

3.2.2. Procedimento

Para a síntese dos radicais faz-se necessário a obtenção do 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutano (BHA) (figura 27), que atua como precursor das demais espécies. A metodologia descrita foi adaptada a partir de procedimentos de redução de nitroalcanos com auxílio de uma amálgama de alumínio-mercúrio relatados na literatura [64,65].

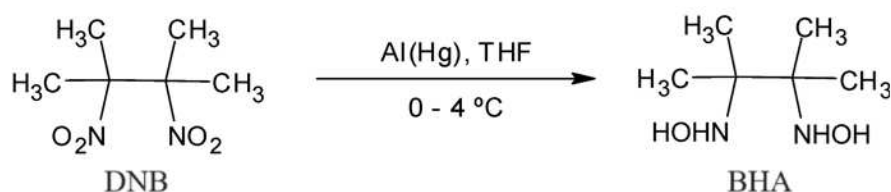


Figura 27 - Síntese do BHA a partir da redução do DNB. **Fonte:** Autoria própria

Inicialmente 50 mL de tetrahidrofurano (THF) e 10 mL de água destilada são adicionados a um balão de fundo redondo de 500 mL, O balão é levado ao freezer até o sistema alcançar a temperatura de 0 °C, concomitantemente, em um béquer de 100 mL, dissolve-se 3,00 g (17,02 mmol) de DNB em 75 mL de THF e a solução é levada ao freezer.

Para o preparo da amálgama de Al/Hg, 2,30 g (85,02 mmol) do alumínio cortado é adicionado a uma solução de cloreto de mercúrio, preparada a partir da adição lenta de 1,68 g (5,65 mmol) de sulfato de mercúrio (II), 1,32 g (45,00 mmol) de cloreto de sódio, em 50 mL de água destilada. O alumínio é deixado para reagir até que o sobrenadante esteja levemente acinzentado e em seguida se procede com a lavagem da amálgama com água e THF (duas vezes para cada solvente).

A amálgama é transferida para o balão contendo THF e água, em banho de gelo e sob agitação, em seguida, a solução de DNB é adicionada gota a gota ao

conteúdo do balão de reação. O sistema deve ter a temperatura monitorada de forma a mantê-lo abaixo de 4 °C.

A reação se procede por 30 min, sendo retiradas alíquotas para realizar uma placa de cromatografia em camada delgada contra DNB em THF (eluente: acetato de etila/hexano 1:1) a cada 10 minutos. Uma vez que não se observe o DNB na eluição do produto, a reação é finalizada. A mistura é filtrada em funil de Büchner com auxílio de um chumaço de algodão e dois papéis de filtro. O filtrado é evaporado em rotavapor até a obtenção de um sólido amarelo-claro no fundo do balão. O sólido obtido é lavado com metanol e éter etílico em funil de placa porosa até a obtenção de um material de coloração branca. Este sólido é então levado ao dessecador por 24 horas.

O sólido obtido após a purificação foi caracterizado por RMN (utilizando D₂O como solvente de análise) e ponto de fulgor (menor temperatura na qual um combustível libera vapor suficiente para formar uma mistura inflamável, ou seja, gases inflamáveis e ar atmosférico, que rapidamente se inflama por meio de uma fonte externa de calor).

Rendimento: 38,0% (1,00 g; 6,75 mmol). Ponto de fulgor: 117-121 °C. RMN de ¹H (ppm): 1,169 (s, 12H); 1,900 (s, 1H); 2,227 (s, 2H).

3.3. Síntese do radical 2-(2-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido 1-oxil (Th2NN)

3.3.1. Reagentes e quantidades

- 1,07 g (7,23 mmol) de BHA;
- 60 mL de metanol P.A. ACS (99,8%), marca Synth;
- 562 µL (6,02 mmol) de tiofeno-2-carboxaldeído (T2CA) (98%), marca Sigma Aldrich;
- 50 mL de diclorometano P.A. ACS (99,5%), marca Êxodo Científica;
- 1,28 g (6,00 mmol) de periodato de sódio (99%), marca Acros Organics;
- 50 mL de água destilada;
- Secagem: Sulfato de magnésio;

- Lavagem: diclorometano.

3.3.2. Procedimento

Inicialmente faz-se necessária condensação do BHA com um aldeído, gerando o intermediário genericamente denominado de pré-radical. A síntese foi adaptada a partir da reação de condensação descrita por Coronado [63] e a reação entre o BHA com o T2CA produz o 1,3-di-hidroxi-2-(2-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolidina (DTh2TIm). Em seguida, oxida-se o DTh2TIm para obter-se o NTIR, neste caso o radical Th2NN (figura 28).

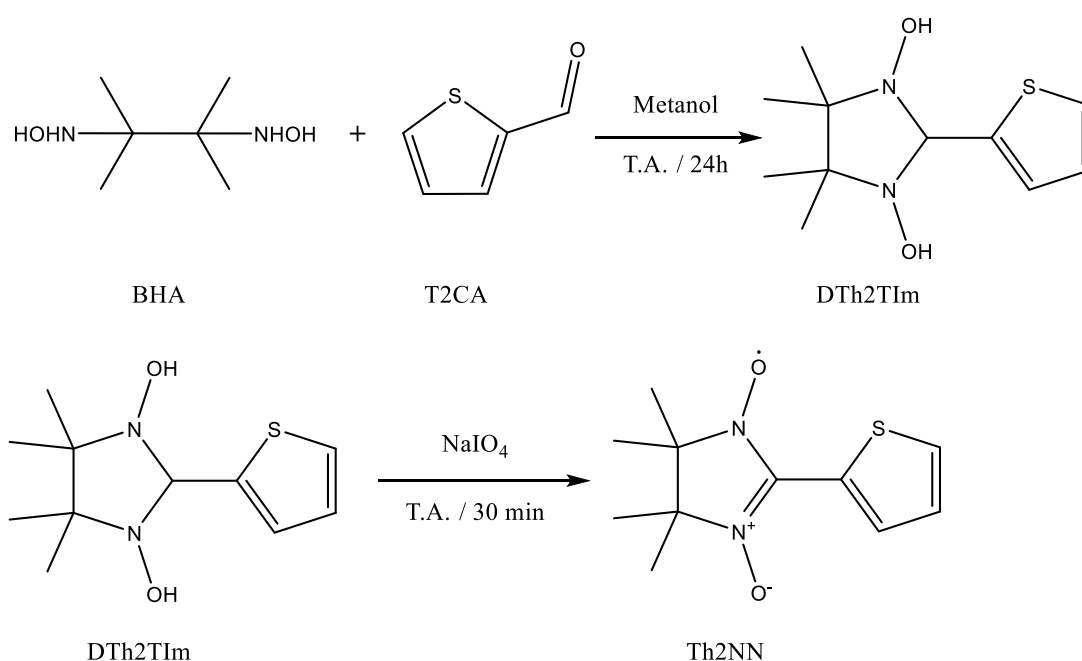


Figura 28 - Sequência reacional para a obtenção do NTIR a partir do T2CA. **Fonte:** Autoria própria

Em 60 mL de metanol, são dispersados 1,07 g (7,23 mmol) de BHA e, a esta mistura, acrescentam-se 562 μ L (6,02 mmol) de T2CA, à temperatura ambiente. A mistura reacional é protegida da luz e agitada por um período de 24 horas. Após este período, é obtido um sólido branco (DTh2TIm) que é recolhido por filtração a vácuo, lavado com metanol e levado ao dessecador por 12 horas. Rendimento: 38,4% (0,67 g; 2,78 mmol).

Em seguida, procede-se com a oxidação do pré-radical. É preparada uma suspensão de 1,21 g (4,99 mmol) de DTh2Tim em 50 mL de diclorometano. À suspensão adiciona-se gota a gota uma solução de periodato de sódio (1,28 g, 6,00 mmol) em 50 mL de água. Observa-se a formação de uma mistura bifásica de coloração azul intenso, que é agitada por 30 minutos, à temperatura ambiente. A fase orgânica é recuperada via funil de separação e seca com sulfato de magnésio. Após a filtração, o solvente foi evaporado em rotavapor. O sólido azul obtido tem sua pureza avaliada por cromatografia em camada delgada (eluente: acetato de etila/hexano 1:1) e foi purificado via coluna cromatográfica (eluente: acetato de etila/hexano 1:1). E o produto foi caracterizado via UV-Vis, IV e espectrometria de massas com tempo de voo de armadilha de íons (IT-TOF). Rendimento: 71,0% (0,847 g; 3,54 mmol). Ponto de fusão: 105-106 °C. IV (KBr, cm^{-1}): 1368 ($\nu_{\text{N-O}}$). (UV-vis (nm, $\epsilon/\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 289 (15158), 370 (8447), 584 (513), 638 (750), 702 (630). EM (m/z): 240,093 [M+H⁺].

3.4. Síntese do 2-(3-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido 1-oxil (Th3NN)

3.4.1. Reagentes e quantidades

- 0,268 g (2,01 mmol) de BHA;
- 15 mL de metanol P.A. ACS (99,8%), marca Synth;
- 140 μL (1,25 mmol) de tiofeno-3-carboxaldeído (T3CA) (98%), marca Sigma ALdrich;
- 18 mL de diclorometano P.A. ACS (99,5%), marca Êxodo Científica;
- 0,369 g (1,73 mmol) de periodato de sódio (99%), marca Acros Organics;
- 18 mL de água destilada;
- Secagem: Sulfato de magnésio;
- Lavagem: diclorometano.

3.4.2. Procedimento

Conforme indicado na figura 29, a obtenção do radical Th3NN ocorre mediante etapas de síntese semelhantes ao Th2NN.

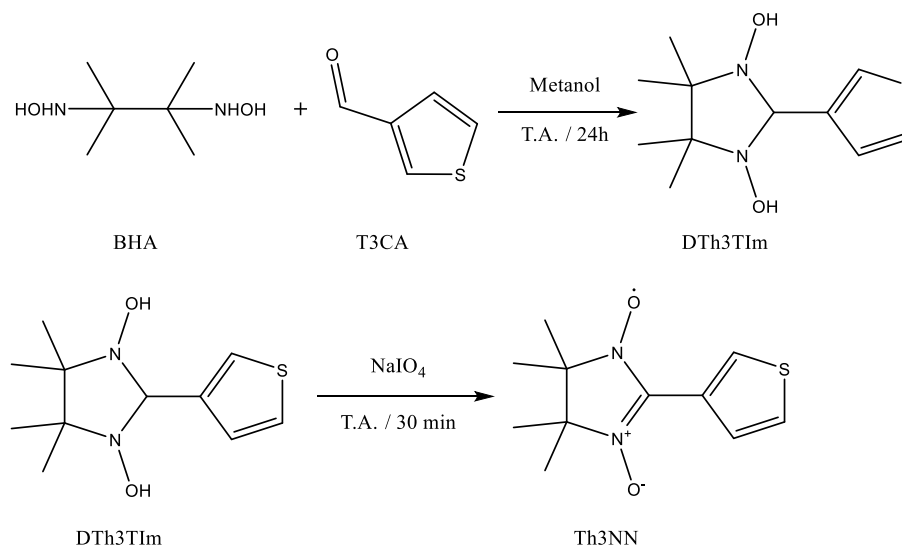


Figura 29 - Sequência reacional para a obtenção do NTIR a partir do T3CA. **Fonte:** Autoria própria

O procedimento se dá pela adição de 15 mL de metanol em um balão volumétrico de 50 mL e, em seguida, são dispersados 0,268 g (2,01 mmol) de BHA e, a esta mistura, acrescentam-se 140 μ L (1,25 mmol) de T3CA, à temperatura ambiente. A mistura reacional é protegida da luz e agitada por um período de 24 horas. Ao final da reação, é obtido um sólido branco (DTh3TIm) que é recolhido por filtração a vácuo, lavado com metanol e levado ao dessecador por 12 horas. Rendimento: 53,9% (0,237 g; 0,98 mmol). IV (KBr, cm^{-1}): 3256 ($\nu_{\text{O-H}}$), 1366 ($\nu_{\text{N-O}}$).

O Th3NN foi obtido após oxidação do DTh3TIm com periodato de sódio, similar para o Th2NN. É preparada uma suspensão de 0,346 g (1,43 mmol) de DTh3TIm em 18 mL de diclorometano. À suspensão adiciona-se gota a gota uma solução de periodato de sódio (0,369 g, 1,73 mmol) em 18 mL de água. A mistura bifásica de coloração azul intensa é agitada por 30 minutos, à temperatura ambiente. A fase orgânica é recuperada via funil de separação e secada com sulfato de magnésio. Após a filtração, o solvente foi evaporado em rotavapor e obtêm-se um sólido azul-escuro. A purificação ocorreu via coluna cromatográfica (eluente: acetato de etila/hexano 1:1)

e o produto puro foi obtido. Rendimento: 80,0% (0,27 g; 1,14 mmol). Ponto de fusão: 141-143 °C. IV (KBr, cm^{-1}): 1366 ($\nu_{\text{N-O}}$). (UV-vis (nm, $\epsilon/\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 270 (14830), 357 (12454), 563 (607), 608 (889), 664 (667). EM (m/z): 240,0822 [M+H⁺].

3.5. Determinação das características optoeletrônicas dos radicais

As características optoeletrônicas para os radicais produzidos foram determinadas a partir da obtenção dos valores dos orbitais HOMO e LUMO das moléculas e do *band gap* óptico e eletrônico, sendo o primeiro determinado via tauc plot do espectro de absorção UV-Vis das soluções 0,10 mmol e o segundo a partir da voltametria cíclica dos analitos em questão.

3.5.1. Gráficos tauc plot para os radicais sintetizados

3.5.1.1. Reagentes, materiais e equipamentos

- Solução 0,10 mmol L⁻¹ do radical (Th2NN e Th3NN);
- Solução 1,00 mmol L⁻¹ do radical (Th2NN e Th3NN);
- Balão volumétrico de 25 mL;
- Balão volumétrico de 10 mL;
- Cubeta de quartzo de duas faces polidas de 10 mm.

3.5.1.2. Procedimento

Inicialmente preparou-se uma solução dos radicais na concentração 0,10 mmol L⁻¹. Com auxílio de uma balança analítica foi pesado 0,670 mg ($2,79 \times 10^{-3}$ mmol) do radical a ser analisado. A massa pesada foi transferida para um béquer e sólido foi dissolvido em um pequeno volume de água. O conteúdo foi transferido quantitativamente a um balão volumétrico de 25 mL onde volume do balão foi completado com água destilada.

Em seguida procedeu-se com o preparo uma solução dos radicais na concentração $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$. Foi pesado $2,39 \text{ mg}$ ($9,95 \times 10^{-3} \text{ mmol}$) do radical com auxílio de uma balança analítica. O sólido foi transferido para um béquer e dissolvido em pequeno volume de água destilada. O radical dissolvido foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 10 mL e o volume deste foi completado com água destilada.

As soluções foram analisadas por UV-Vis e os espectros de absorção foram coletados.

A absorvidade molar de um composto foi obtida através da lei de Lambert-Beer [70].

$$A = \alpha lc \quad (1)$$

Onde, A é a absorvância, α é a absorvidade molar do analito, l é o comprimento do caminho óptico, c é a concentração das espécies analisada.

Os gráficos tauc para o Th2NN e Th3NN foram determinados a partir do tratamento dos dados obtidos nos espectros de UV-Vis.

Para obter o *band gap* óptico, utilizou-se como base a equação 2:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (2)$$

onde, α é a absorvidade molar do composto, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, B é uma constante de proporcionalidade e E_g representa a energia do *band gap*. O fator n (expoente de tauc) depende da natureza da transição do elétron e foi utilizado o valor $\frac{1}{2}$ para transições diretas permitidas por se tratar de compostos em solução [66].

3.5.2. Voltametria cíclica para os radicais sintetizados

3.5.2.1. Reagentes, materiais e equipamentos

- 17,94 mg ($5,00 \text{ mmol L}^{-1}$) do radical (Th2NN e Th3NN);
- 0,159 g ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) de LiClO_4 ACS (95,0%), marca Sigma Aldrich;
- 15 mL de acetonitrila P.A. ACS (99,8%), marca Vetec;
- Célula eletroquímica de três eletrodos;
- Eletrodo de Ag/AgCl;
- Eletrodo de placa de platina;
- Eletrodo de fio de platina;
- Sistema potenciostático.

3.5.2.2. Procedimento

Em uma célula de três eletrodos (figura 30) foram adicionados 15 mL de acetonitrila, 17,94 mg do radical a ser estudado e 0,159 g de LiClO_4 . O sistema foi fechado e degasado por 5 minutos em argônio. Foram introduzidos à célula os seguintes eletrodos: Ag/AgCl (eletrodo de referência), placa de platina dentro de suporte polimérico (eletrodo de trabalho) e fio de platina (contra-eletrodo).



Figura 30 -Fotografia do sistema potenciostático de três eletrodos. **Fonte:** Autoria própria

Foi realizada uma varredura linear de 10 ciclos, variando o potencial em uma faixa de -2,0 a +2,0 V e a uma velocidade de varredura de 100 mV/s. Os resultados para o Th2NN e Th3NN foram coletados e tratados.

3.6. Estudo eletroquímico da polimerização dos radicais e seus precursores

Foi realizado um estudo da eletropolimerização do Th2NN, Th3NN e seus precursores (os pré-radicaís e os reagentes de partida, T2CA e T3CA). Os experimentos foram conduzidos via voltametria cíclica, cujo procedimento está descrito na seção 3.4.2.2 e os parâmetros dos experimentos foram: faixa de varredura de 0,0 a +2,0 V, taxa de varredura de 50 mV/s e 14 ciclos (limite de ciclos do software utilizado). Foi utilizado um eletrodo de fio de platina como eletrodo de pseudo-referência (ER), o eletrodo de placa de platina como eletrodo de trabalho (ET) (e ânion no processo oxidativo) e um contra-eletrodo constituído de uma placa de vidro condutor com TiO₂ depositado (CE) conforme a figura 31.

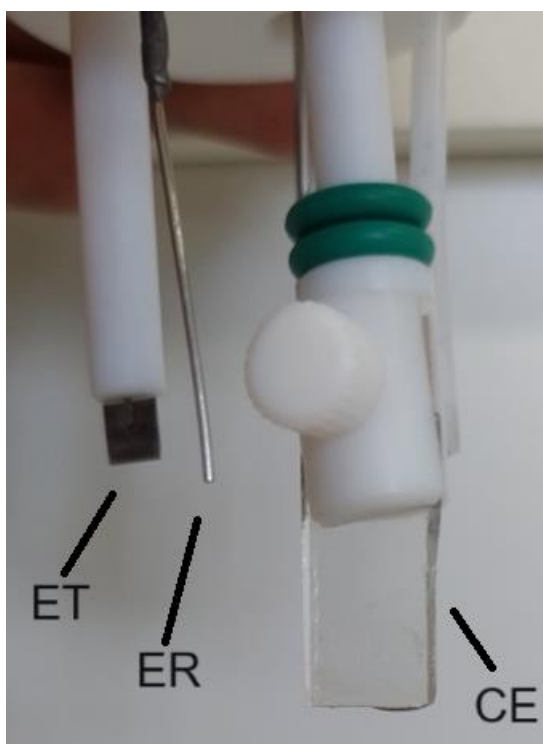


Figura 31 – Fotografia dos eletrodos utilizados na montagem da voltametria cíclica, onde ET representa o eletrodo de placa de platina, ER é o fio de platina e CE é constituído por uma placa de vidro condutor de TiO₂. Fonte: Autoria própria.

Foram considerados parâmetros de estudo da polimerização: variação da concentração do monômero e o grupo ancorado ao tiofeno. As condições experimentais estão descritas na tabela 3.

Tabela 3 - Estudo eletroquímico da polimerização do NTIR e seus precursores

Estudo	Concentração do analito	
	~1,00x10 ⁻³ mol L ⁻¹	~1,00x10 ⁻² mol L ⁻¹
Parâmetros	Massa pesada (mg)	
Analito		
T2CA	1,50	11,70
T3CA	1,12	11,21
DTh2Tim	2,43	24,23
DTh3Tim	2,50	24,34
Th2NN	2,39	23,92
Th3NN	2,41	24,12

*Fonte: autoria própria

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização dos radicais nitronil nítróxido

4.1.1. Caracterização da 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutano (BHA) sintetizada

O BHA obtido a partir da redução do DNB apresentou um rendimento médio de 38,0%, valor abaixo do reportado na literatura [64]. Pode-se inferir que a dificuldade no controle da temperatura da reação ocorrida em banho de gelo, que deve ser mantida constantemente abaixo de 0 °C, e a formação de uma pasta acinzentada a partir da decomposição da amálgama de Al/Hg podem ter influenciado no resultado abaixo do esperado. A pasta em questão dificulta a agitação do sistema não permitindo uma boa distribuição do reagente e a homogeneização da temperatura no meio reacional, sendo possível notar algumas regiões do balão aquecidas em função da liberação de calor pela reação de redução.

O produto foi caracterizado a partir de seu ponto de fulgor e via RMN. Quanto ao ponto de fusão, sabe-se que o BHA funde a 275 °C em condições controladas, no entanto, geralmente o sólido é degradado e alcança seu ponto de fulgor a 123 °C [66].

O sólido obtido durante a síntese teve seu ponto de fulgor observado na faixa de 117-121 °C indicando que a reação ocorreu corretamente, com traços de contaminantes que não foram eliminados na lavagem.

A figura 32 representa o espectro de RMN para o BHA enquanto a tabela 4 expressa as atribuições referentes aos sinais observados.

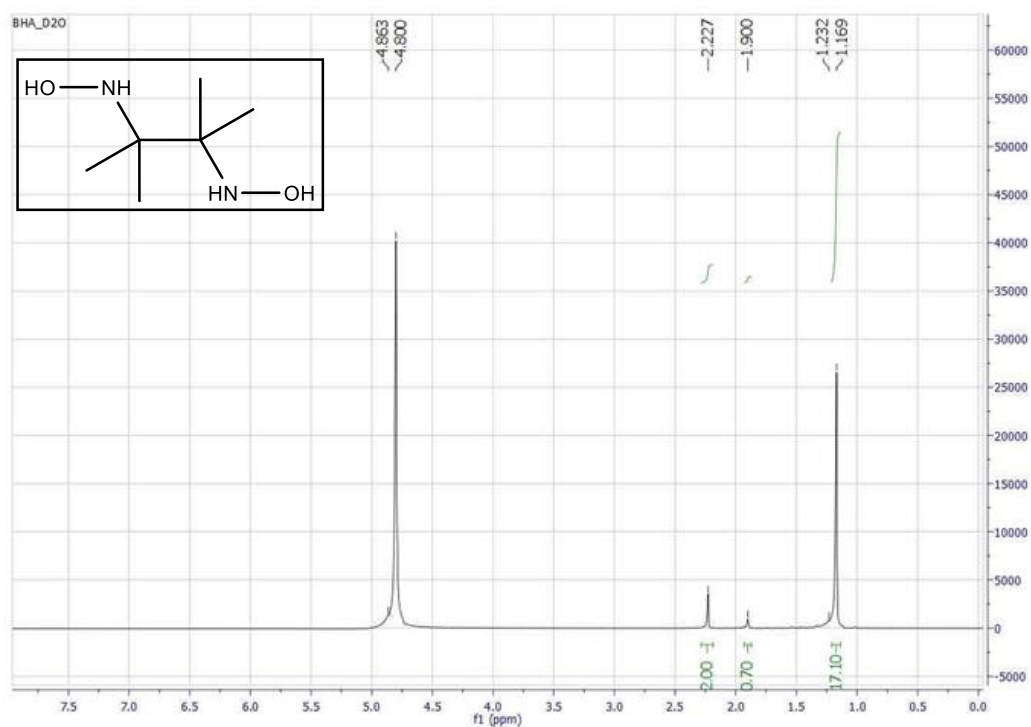


Figura 32 - Espectro de ¹H-RMN para o BHA em D₂O. **Fonte:** Autoria própria

Tabela 4 - Atribuição dos sinais para o espectro de ¹H (400 MHz, D₂O) para o BHA.

Sinal	Atribuição
1,169 (s)	-CH ₃
1,900 (s)	-OH
2,227 (s)	-NH

*Fonte: Autoria própria

Considerando o solvente utilizado na análise de RMN, cujo deslocamento químico é 4,800 ppm, os deslocamentos químicos permitem inferir a formação do produto de interesse. É possível observar um sinal de simpleto em 1,169 ppm referente a 12 átomos de hidrogênio, indicando a presença de grupos CH₃ (12 átomos

de hidrogênio). Os sinais para OH e NH, indicados pelos simpletos em 1,900 e 2,227 ppm respectivamente, encontram-se presentes no espectro. A ausência destes sinais no espectro indicaria a presença de grande quantidade de DNB, cujos grupos NH e OH são substituídos por unidades NO [67].

A partir da caracterização do produto e associando ambos os resultados (ponto de fulgor e RMN) é possível dizer que a síntese de BHA foi bem-sucedida.

4.1.2. Caracterização do 2-(2-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido 1-oxil (Th2NN) e seu pré-radical (DTh2TIm)

A síntese do radical ocorre em duas etapas: a formação de um pré-radical (DTh2TIm) que rapidamente oxida na presença de oxigênio e luz e, por fim, o radical Th2NN.

A primeira etapa da reação, a obtenção do DTh2TIm, ocorreu conforme descrito em [65]. Um sólido branco foi obtido após a purificação com um rendimento de 38,4%. Observou-se que o produto formado não apresentava boa estabilidade, oxidando parcialmente ao Th2NN quando em contato com oxigênio e luz. O comportamento foi observado para o DTh2TIm no estado sólido e em solução, impossibilitando sua caracterização.

Após a oxidação e purificação via coluna cromatográfica um sólido azul escuro foi obtido (figura 33) com um rendimento da oxidação de 70,0%. O sólido obtido foi avaliado por ponto de fusão: 105 - 107 °C (P.F._{teoria}: 107 °C) [69] e posteriormente foi caracterizado por IV, UV-Vis e IT-TOF.

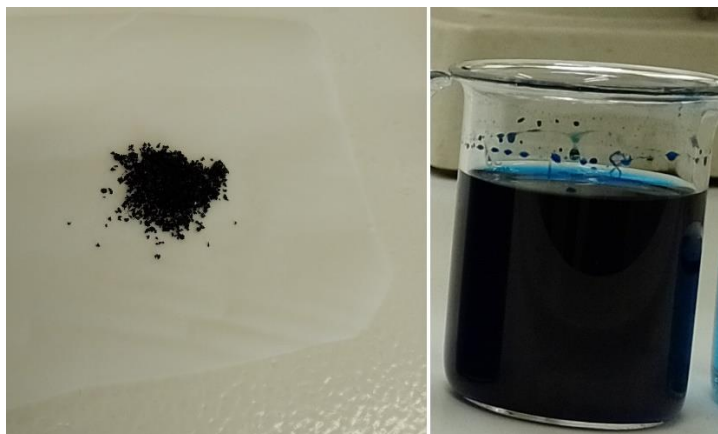


Figura 33 – Fotografias de Th2NN em estado sólido (esquerda) e dissolvido em acetato de etila (direita). **Fonte:** Autoria própria

O espectro de IV para o Th2NN (em pastilha de KBr) é apresentado na figura 34 e a tabela 5 demonstra as bandas de IV atribuídas ao radical.

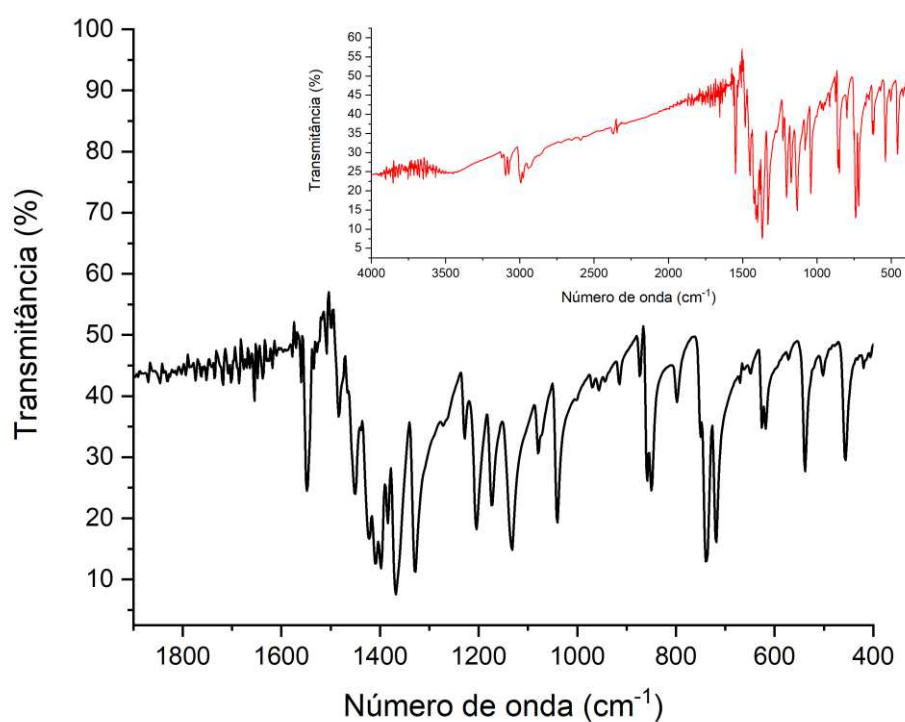


Figura 34 -Espectro de absorção na região do infravermelho para o Th2NN (em pastilha de KBr). **Fonte:** Autoria própria.

Tabela 5 - Atribuição de bandas (IV) para o espectro do Th2NN

Banda / cm^{-1}	Atribuição
1548	Estiramento simétrico N-O
1368	Estiramento assimétrico N-O
848	Estiramento C-S
798	Flexão C=C trissubstituído

*Fonte: Autoria própria

As bandas foram atribuídas a partir de informações retiradas da literatura [70a] e considerando a estrutura do radical Th2NN e seu precursor apresentada na figura 35. A presença de bandas de estiramento NO em ambos os modos, simétrico e assimétrico indicam a formação do produto, visto que se espera um comportamento entre N-O e N=O, em função da ressonância do elétron do radical no sistema O-N-C-N-O, o estiramento em 1368 cm^{-1} indica a presença de um grupo aminoxila (radical N-O), enquanto a banda em 1548 cm^{-1} indica a contribuição do modo de estiramento simétrico presente nos nitrocompostos em função da planaridade do sistema promovida pela ressonância dos grupos nitro [70b]. A ausência de bandas largas e intensas na região de $3200\text{-}3550 \text{ cm}^{-1}$ (álcoois) é um forte indicativo de que o produto foi purificado com êxito e a oxidação ocorreu com sucesso visto que o pré-radical apresenta tal grupo. A banda referente ao estiramento C-S demonstra que o processo de oxidação não foi intenso o suficiente para promover a oxidação do enxofre, a sulfonas ou sulfóxidos. Além disso, a presença de flexão em 798 cm^{-1} indica a presença de alquenos trissubstituídos evidenciando a ligação entre o anel de tiofeno e o NTIR.

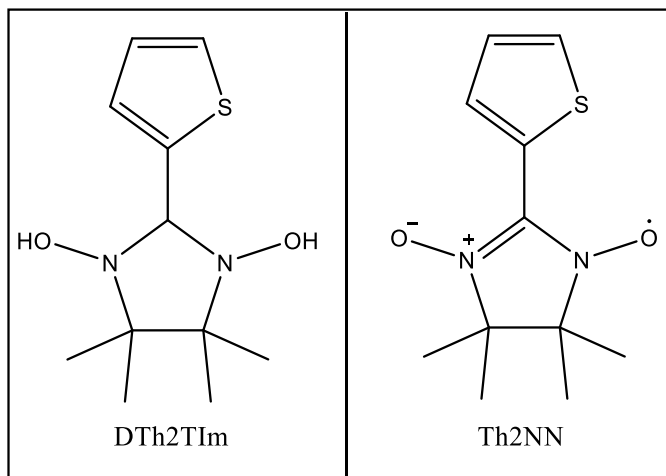


Figura 35 - Estrutura para o DTh2TIm (esquerda) e Th2NN (direita). **Fonte:** Autoria própria

O radical foi avaliado via IT-TOF e a massa teórica do íon molecular é 239,31 g mol⁻¹ (calculado para C₁₁H₁₅N₂O₂S). O espectro de massas está indicado na figura 36 e seu espectro completo (m/z de 100 a 350) é indicado na figura 53, nos anexos.

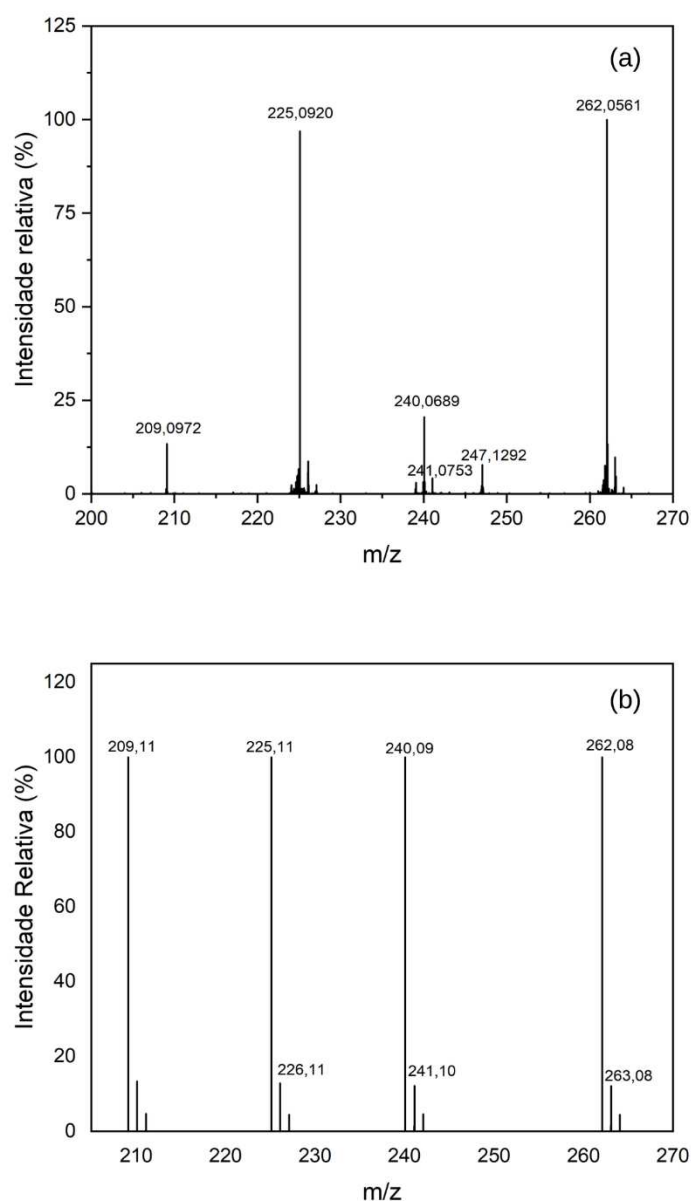


Figura 36 – (a) Espectro IT-TOF para o Th2NN e (b) Espectro previsto para o Th2NN e suas decomposições. **Fonte:** Autoria própria

Obtiveram-se picos para os íons moleculares do Th2NN em razões m/z de: 240,0932 $[M+H^+]$ e 262,0561 para $[M+Na^+]$. Os picos de íons de razão m/z de 225,0920 e 209,0972 referem-se a estruturas do radical com perda de um oxigênio, formando o grupo iminonitróxido, e dois oxigênios, que leva a formação do grupo imidamida (figura 37), respectivamente. Os grupos A formação dos grupos iminonitróxido e imidamida não aparecem após a purificação via coluna cromatográfica e infere-se que são formados durante a análise, possivelmente pelo

ataque ácido do íon reagente. A razão m/z obtida para o íon molecular do produto é condizente com o expresso na literatura e com o espectro previsto [68].

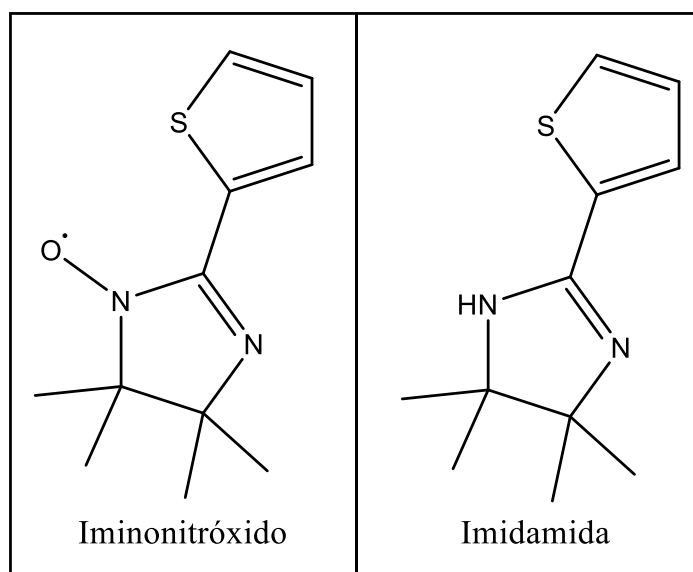


Figura 37 - Estruturas do iminonitróxido (esquerda) e imidamida (direita). **Fonte:** Autoria própria.

A figura 38 apresenta o espectro de absorção na região do ultravioleta-visível para solução 0,10 e 1,00 mmol L⁻¹ do Th2NN em metanol. Os dados de absorvidade molar dos sinais de máximo do composto estão indicados na tabela 6.

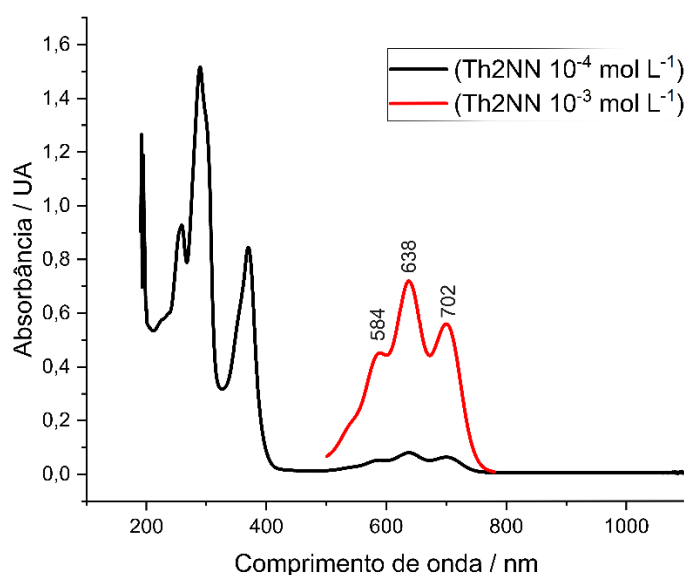


Figura 38 - Espectro UV-Vis para o Th2NN em metanol. **Fonte:** Autoria própria

Tabela 6 - Valores de absorvidade molar (α) para os sinais obtidos do Th2NN

Comprimento de onda / nm	Absorvidade molar / mol L ⁻¹ cm ⁻¹
289	15158
370	8447
584	513
638	750
702	630

*Fonte: Autoria própria

O composto sintetizado (Th2NN) apresenta elevada absorção na região do ultravioleta chegando a absorvidades de 15158 mol L⁻¹ cm⁻¹ em 289 nm, porém vale salientar que absorvidades intensas no UV não são fator determinante para um bom corante. Tal valor é comparável ao de corantes comerciais utilizados na construção de células solares como o corante *cis*-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutênio (II) (N3) (figura 39) cujas absorvidades molares em 305, 395 e 530 nm são 58700, 13400, 13400 M⁻¹ cm⁻¹ respectivamente [71]. No entanto, o mesmo comportamento não se repete na região do visível. Nota-se absorção na região do laranja e vermelho (585-780 nm), que é esperada para soluções de forte coloração azul. No entanto, a absorvidade molar obtida foi abaixo de 1000 mol L⁻¹ cm⁻¹ e ocorreu em uma região restrita do espectro visível.

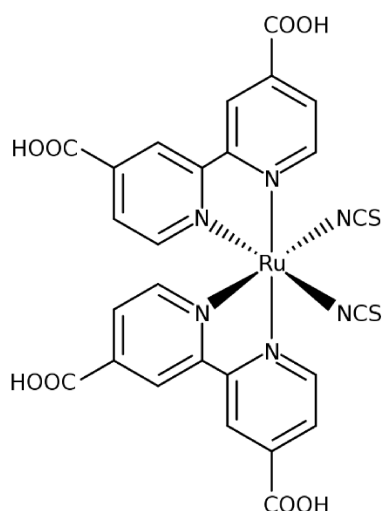


Figura 39 - Estrutura do corante N3. **Fonte:** Adaptado de [71]

Destaca-se que se deseja que corantes para aplicações em células solares possuam de absorções com bandas largas na região do visível e, uma vez que o radical Th2NN apresenta restrições nestas características estima-se que atuando como corante ele produzirá células solares a base de corantes com eficiência baixa.

4.1.3. Caracterização do 2-(3-tienil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido 1-oxil (Th3NN) e seu pré-radical (DTh3TIm)

A síntese do radical se deu conforme descrito em [63] e o pré-radical (DTh3TIm) obtido se apresentava como um sólido branco, cuja reação teve rendimento de 53,9%. O rendimento foi superior ao obtido na literatura e o sólido apresentava estabilidade superior ao isômero com o tiofeno na posição 2, quando protegido da luz e foi possível a sua caracterização. A figura 40 demonstra as estruturas previstas para o DTh3TIm e o Th3NN.

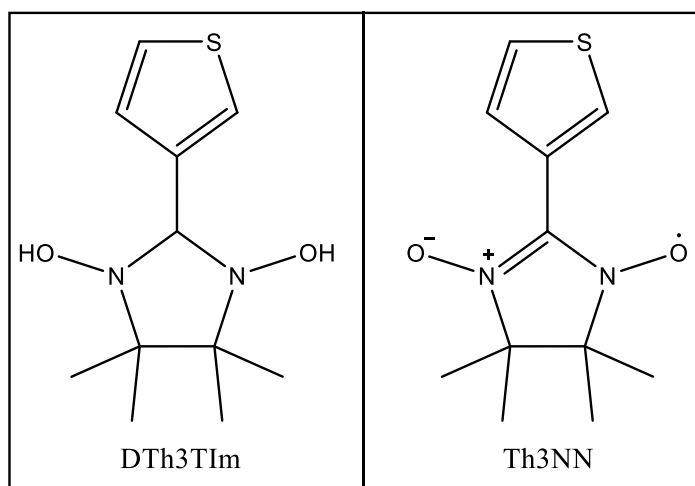


Figura 40 - Estrutura para o DTh3TIm (esquerda) e Th3NN (direita). **Fonte:** Autoria própria

O espectro IV para o DTh3TIm está indicado na figura 41 e a tabela de atribuições para os sinais observados encontram-se dispostos na tabela 7.

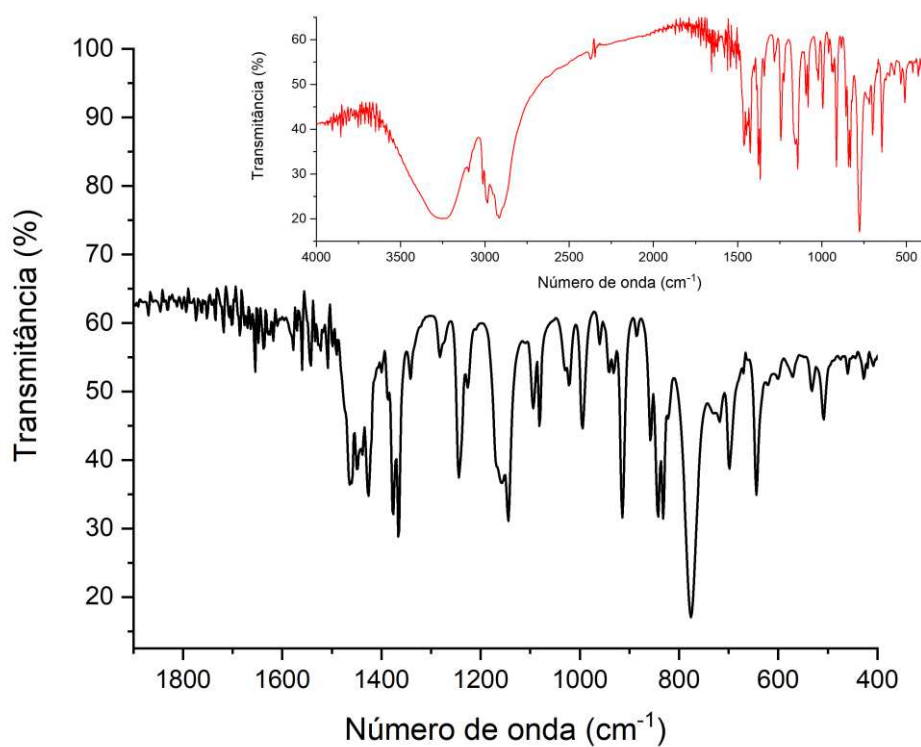


Figura 41 - Espectro IV para o DTh3TIm. **Fonte:** Autoria própria

Tabela 7 - Atribuição de bandas (IV) para o espectro do DTh3TIm

Banda / cm^{-1}	Atribuição
3496-3210	Estiramento O-H (ligação intermolecular)
2916	Estiramento C-H (alcano)
1366	Estiramento assimétrico N-O
844	Estiramento C-S
778	Flexão C=C trissubstituído

*Fonte: Autoria própria

O pré-radical pode ser caracterizado a partir da presença de uma intensa banda ampla entre $3496\text{-}3210\text{ cm}^{-1}$ [63]. Tal estiramento é característico de grupos O-H, como ocorre na estrutura do DTh3TIm no fragmento N-OH e não se encontra presente no NTIR obtido após a oxidação. Outro estiramento importante para a caracterização refere-se a banda em 2916 cm^{-1} , proveniente do estiramento C-H em alcanos que indica a presença do carbono sp^3 que liga a porção NTIR ao grupo tiofeno. A banda referente ao estiramento assimétrico do N-O em 1366 cm^{-1} explicita a formação do anel de cinco membros e conseqüentemente consumo da amina secundária presente no reagente de partida. Como relatado anteriormente, as bandas de estiramento e flexão atribuídas demonstram a formação da ligação entre a fração NTIR e o tiofeno [70].

O Th3NN obtido após oxidação com periodato de sódio apresentou um rendimento de 80,0% de conversão. O sólido apresentava aspecto cristalino e coloração azul-escura (figura 42). Então, determinou-se o ponto de fusão do composto, obtendo-se um P.F. = $141\text{-}143\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 42 - Th3NN em estado sólido (esquerda) e dissolvido em acetato de etila (direita). **Fonte:** Autoria própria

O espectro IV para o Th3NN está indicado na figura 43 e a tabela de atribuições para os sinais IV encontram-se dispostos na tabela 8.

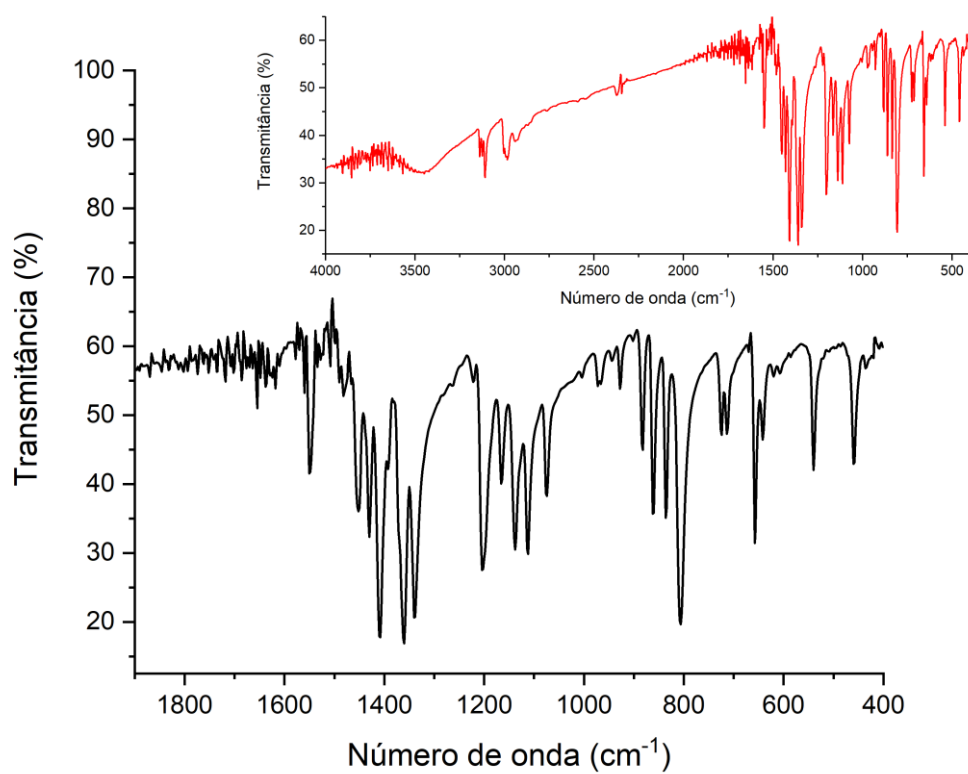


Figura 43 - Espectro IV para o Th3NN. **Fonte:** Autoria própria

Tabela 8 - Atribuição de bandas (IV) para o espectro do Th2NN

Banda / cm^{-1}	Atribuição
1550	Estiramento simétrico N-O
1362	Estiramento assimétrico N-O
834	Estiramento C-S
798	Flexão C=C trissubstituído

*Fonte: Autoria própria.

A similaridade estrutural entre o Th3NN com seu isômero estrutural Th2NN é observado por meio do espectro IV cujas bandas características são correlatas. Encontramos os estiramentos simétrico e assimétrico referentes ao sistema N-O em ressonância. De maneira similar ao Th2NN, as bandas referentes à ligação entre os anéis, como o estiramento C-S e a flexão C=C trissubstituído estão presentes [70].

O radical Th3NN foi avaliado via IT-TOF e a massa teórica do íon molecular é dada por $239,31 \text{ g mol}^{-1}$ (calculada para $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$). O espectro forneceu os seguintes dados representados na figura 44 e o espectro completo (m/z de 100 a 350) para o radical encontra-se representado na figura 54, nos anexos.

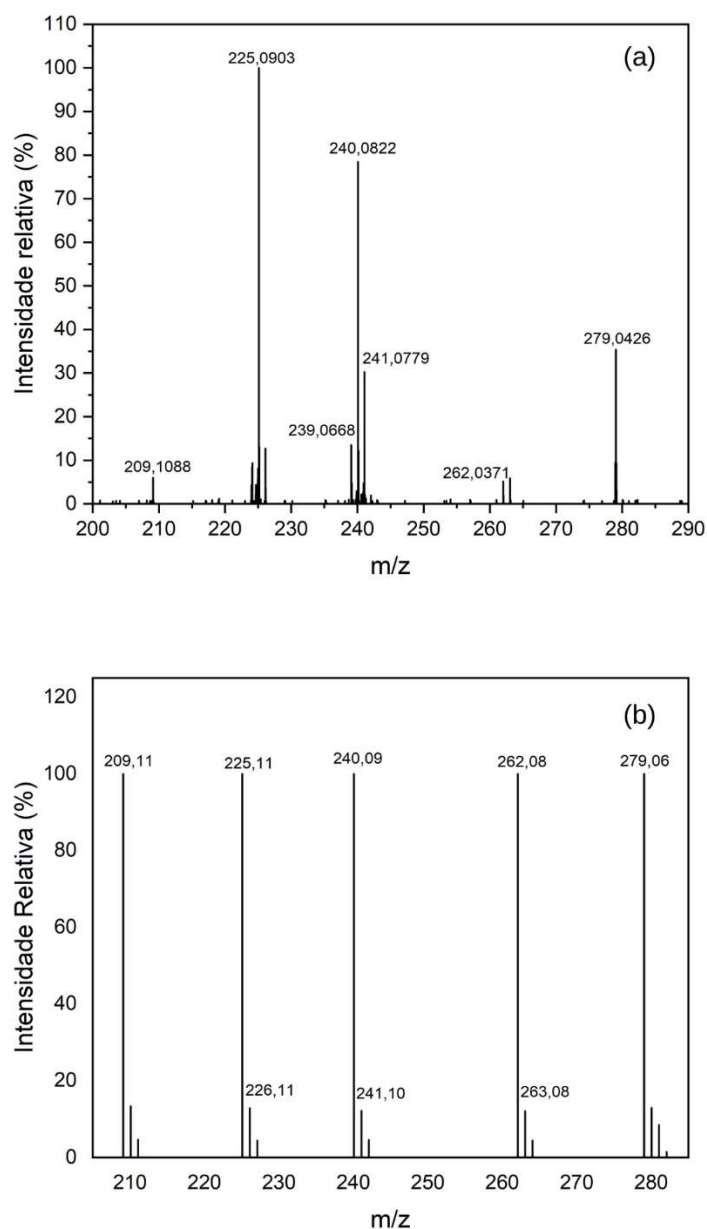


Figura 44 – (a) Espectro IT-TOF para o Th3NN em metanol e (b) Espectro de massas previsto para o Th3NN e suas decomposições. **Fonte:** Autoria própria.

Obteve-se para o Th3NN picos para íons moleculares de razão m/z 240,0822 e 279,0426 referentes a $[M+H^+]$ e $[M+K^+]$, respectivamente. Os picos obtidos para os íons moleculares do radical decomposto são observados em m/z 225,0903 para o iminonitróxido e em 209,1088 para a iminamida. Por fim, encontramos um pico para o íon molecular $[M+Na^+]$ em 262,0371, porém em baixa intensidade.

Por fim, obteve-se o espectro UV-Vis. A figura 45 exibe o espectro de absorção no ultravioleta-visível para solução 0,10 e 1,00 mmol L⁻¹ do Th3NN em metanol.

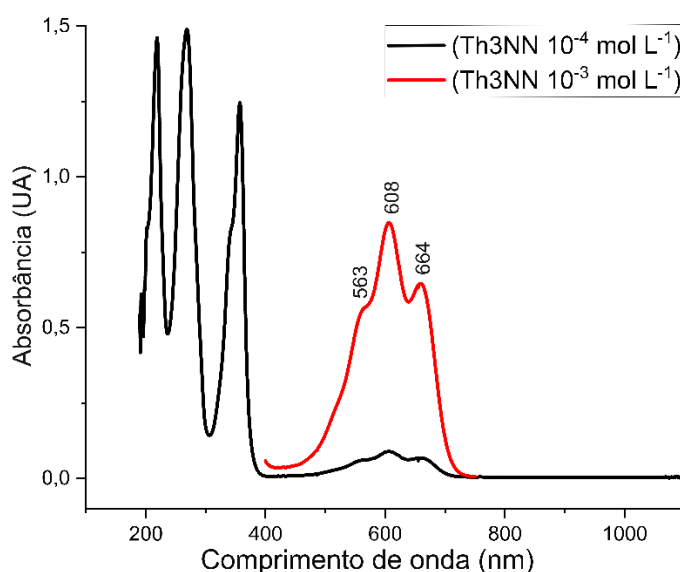


Figura 45 - Espectro UV-Vis para o Th3NN em metanol. **Fonte:** Autoria própria.

O espectro na região do ultravioleta-visível para o Th3NN apresenta perfil similar ao do Th2NN sendo possível notar intensidades elevadas de absorção na região do ultravioleta e uma baixa absorção, com valores inferiores a 1000 mol L⁻¹ cm⁻¹ na região do espectro referente ao laranja e vermelho (585-780 nm). A absorção em uma faixa restrita na região visível do espectro é esperada, uma vez que o sólido obtido tem coloração azul intensa. Por fim, os dados de absorvidade molar foram obtidos e expostos na tabela 9.

Tabela 9 - Valores de absorvidade molar (α) para os sinais obtidos do Th3NN

Comprimento de onda / nm	Absorvidade molar / mol L ⁻¹ cm ⁻¹ *
270	14830
357	12454
563	607
608	889
664	667

*Fonte: Autoria própria

Os valores de absorvidade molar foram maiores que os obtidos para o seu isômero (Th2NN), em que ambas as bandas de absorção no ultravioleta apresentam também absorvidades molares acima de $10000 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Além disso, na região do visível, houve um aumento na absorção, resultando em maiores valores para todas as três bandas. A conclusão é de que o isômero Th3NN é mais eficiente na absorção que o Th2NN em ambas as regiões do espectro solar e apresenta, no ultravioleta, absorvidades comparáveis aos de corantes comerciais (figura 39). No entanto, vale pontuar que, apesar das maiores absorvidades, a extensão da região no espectro visível onde ocorre a absorção não alterou significativamente, o que novamente leva a extrapolar que não produzirá uma célula solar a base de corantes com alta eficiência.

4.2. Obtenção das características optoeletrônicas para o Th2NN e o Th3NN

As características optoeletrônicas de interesse deste trabalho são os *band gaps* ópticos e eletrônicos, a determinação dos valores absolutos das energias dos orbitais HOMO e LUMO dos radicais sintetizados, além de observar o comportamento redox das moléculas a partir dos seus potenciais de oxidação e redução.

4.2.1. Estudo óptico a partir dos gráficos tauc para os radicais sintetizados

Os valores de *band gap* óptico para ambos os radicais foi obtido a partir do tratamento gráfico dos espectros de UV-Vis obtidos para os radicais em solução $1,00 \text{ mmol}$ conforme demonstra as figuras 37 e 44 e tomando como base a equação 2 para traçar tais gráficos extrapolando as faixas lineares até o eixo das abscissas. O valor de n é determinado a partir do melhor ajuste dos valores da curva [71]. Utilizou-se $n = \frac{1}{2}$ que além de promover melhor ajuste dos valores da curva é utilizado para moléculas isoladas em solução que possuem transição eletrônica permitida.

A figura 46 apresenta os gráficos tauc para o Th2NN e Th3NN e tem inscrito os valores obtidos para o *band gap* óptico.

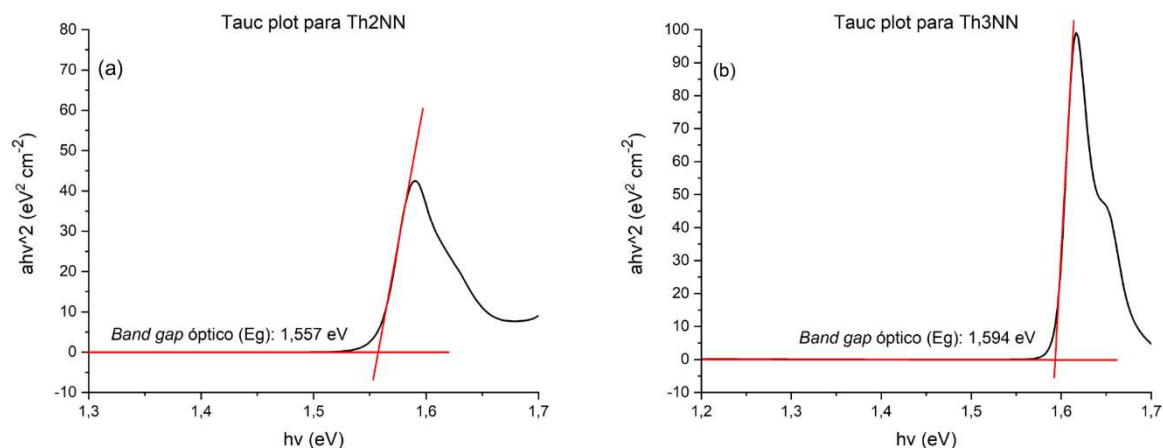


Figura 46 -*Band gap* óptico para o Th2NN (a) e para o Th3NN (b). **Fonte:** Autoria própria.

O *band gap* óptico pode ser tratado como a energia do éxciton (é um estado ligado de um elétron e um buraco que são mantidos juntos pela força eletrostática de Coulomb) formado durante uma transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução ao receber energia de um fóton [72]. Sabe-se que um material é isolante quanto temos $E_g > 4,00$ eV, semicondutor com $E_g < 3,00$ eV e condutores apresentam E_g próximo a zero (as bandas de valência e condução estão sobrepostas). Além disso, observa-se que a faixa ideal para materiais fotovoltaicos é entre 1,00 – 1,80 eV, sendo observada nessa faixa os materiais de maior eficiência (> 25,0%) como o silício cristalino ($E_g = 1,10$ eV) as perovskitas e as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) (~ 1,50 eV) [73a]. Levando em consideração apenas tal parâmetro, ambos os radicais obtidos seriam considerados semicondutores eficientes, alcançando o patamar encontrado nos materiais fotovoltaicos de alta eficiência e tem indicado o comportamento de um semicondutor, o que é desejável quando trabalhamos com células solares.

4.2.2. Estudo eletrônico a partir da voltametria cíclica dos radicais

Os voltamogramas para o Th2NN e Th3NN estão expressos respectivamente nas figuras 47 e 48.

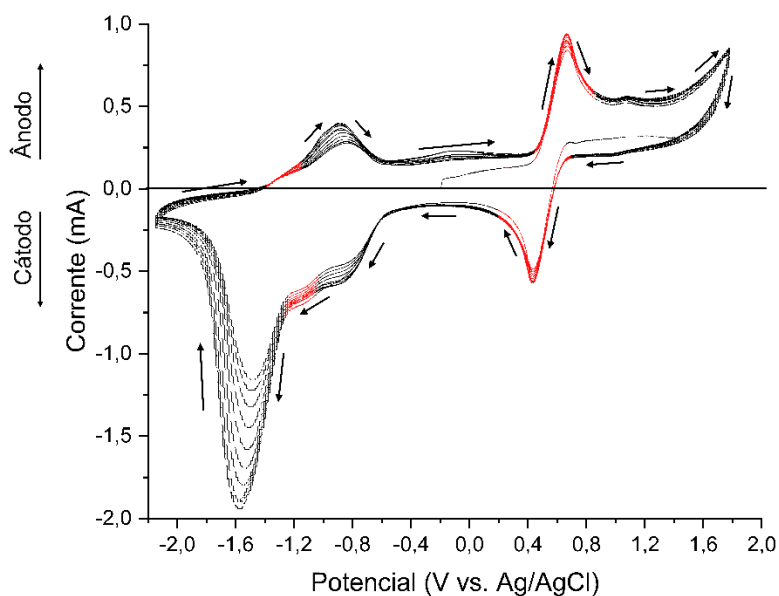


Figura 47 - Voltametria cíclica para o Th2NN 5,00 mmol L⁻¹ e velocidade de varredura de 100 mV/s em acetonitrila, região em destaque se refere aos processos redox do NTIR. **Fonte:** Autoria própria.

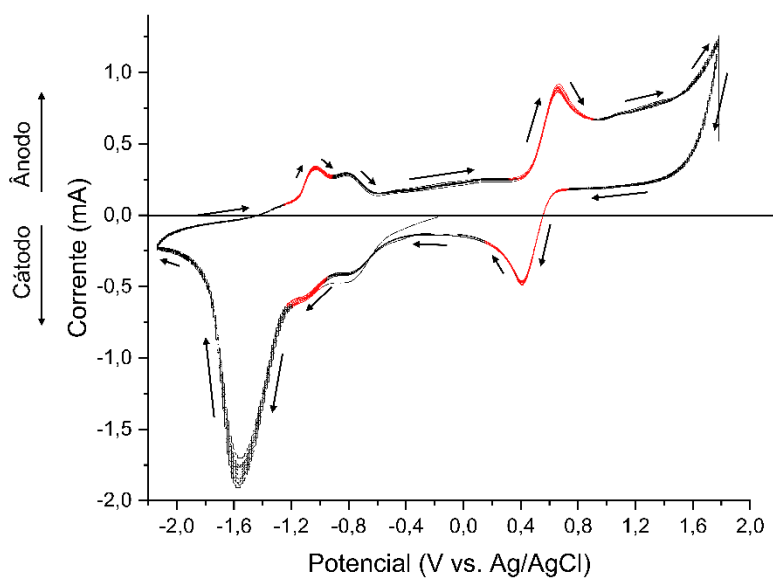


Figura 48 - Voltametria cíclica para o Th3NN 5,00 mmol L⁻¹ e velocidade de varredura de 100 mV/s em acetonitrila, região em destaque se refere aos processos redox do NTIR. **Fonte:** Autoria própria.

Inicialmente foram determinados os sinais referentes ao processo redox para o NTIR e os sinais que seriam ignorados no processo. Os sinais em -1,60 V presentes

em ambos os voltamogramas indica o processo de decomposição da acetonitrila, quando o solvente se encontra úmido [73b], enquanto o sinal em -1,00 V surge da redução de nitrilas residuais que se formam quando o radical entra em contato com oxigênio atmosférico (é possível que após degasar o sistema ainda houvesse oxigênio) [73c]. Os valores para os orbitais HOMO e LUMO foram determinados a partir das equações 3 e 4 [74] e levando em conta que a relação entre os potenciais de Ag/AgCl e o ferroceno (Fc/Fc⁺) é dada por $E = 0,20$ V. Considerando que as equações abaixo são válidas apenas quando se considera o Fc como referência, os valores de potencial extraídos dos voltamogramas foram inicialmente padronizados considerando o potencial. A energia dos orbitais e o *band gap* para os radicais Th2NN e Th3NN encontram-se expressos na tabela 10.

$$E_{HOMO} = -(E_{ox} + 4,40) \quad (3)$$

$$E_{LUMO} = -(E_{red} + 4,40) \quad (4)$$

Tabela 10 - Energia dos orbitais HOMO e LUMO para os radicais estudados e *band gap* eletrônico.

Radical	E_{red} / V^{**}	E_{ox} / V^{**}	E_{LUMO} / eV	E_{HOMO} / eV	<i>Band gap</i> / E_g
Th2NN	-1,46	0,34	-2,94	-4,74	1,80
Th3NN	-1,52	0,32	-2,88	-4,72	1,84

*Fonte: Autoria própria.

** Potenciais padronizados em relação ao ferroceno

É possível inferir pelos valores de oxidação e redução encontrados em potenciais de aproximadamente 0,30 V e -1,30 V se referem ao NTIR, sendo os pares NTIR/cation oxo-amônio e NTIR/hidroxilamina (figura 8) respectivamente. O desvio dos valores padrões para estes pares se dá provavelmente devido a presença do substituinte tiofeno. Além disso, tem-se conhecimento de que o potencial de oxidação do tiofeno para polimerização ocorre por volta de 2,00 V. A partir dos valores obtidos por meio da análise dos voltamogramas e aplicando as equações 3 e 4, obteve-se *band gaps* de 1,80 e 1,84 eV para, respectivamente, Th2NN e Th3NN.

Se tomarmos os valores dos *band gaps* ópticos (1,557 eV e 1,594 eV) nota-se que a relação entre *band gap* óptico e elétrico foi respeitada para os radicais. O *band gap* elétrico se refere ao *band gap* óptico (formação de um éxciton) acrescido pela

energia necessária para separar o par elétron-buraco formado e terminar com um par elétron-buraco não ligado. A variação desta energia encontra-se na faixa de centenas de milivolts e é observada para o Th2NN e Th3NN, visto que a diferença observada entre os *band gap* se encontra na faixa de 0,20 eV. Infere-se, então, que as transições para o NTIR ocorrem em energias correspondentes à faixa ótima de semicondutores ideais (1,00 a 1,80 eV).

Por fim, os valores obtidos para o *band gap* elétrico indicam um comportamento entre o de um semicondutor a isolante, com valores próximos à faixa ideal (1,00– 1,80 V), do ponto de vista eletrônico.

A partir do voltamograma é possível notar a reversibilidade dos processos redox para o NTIR. O processo de oxidação tem perfil reversível enquanto a região referente à redução do radical indica comportamento semi-reversível, fato que é desejado em semicondutores aplicados a materiais fotovoltaicos. Espera-se que o material ao absorver fótons provenientes do sol, se regenere ao final do processo de geração de energia.

A porção do voltamograma dos processos redox do tiofeno de ambas as moléculas aparenta oxidar de maneira irreversível a partir de 1,70 V. A oxidação do tiofeno não é desejável durante a operação de uma futura célula solar utilizando esta molécula, portanto a diferença significativa entre o potencial de oxidação deste grupo com os processos redox do NTIR é uma característica importante. Por sua vez, este perfil redox irreversível é interessante quando se planeja promover a eletropolimerização da porção tiofeno do radical, garantindo a formação do polímero ocorra e não seja possível sua regeneração ao monômero de partida.

4.3. Estudo eletroquímico da polimerização do Th2NN e Th3NN

Foram avaliados os efeitos da estrutura do grupo ancorado ao NTIR e a variação da concentração do monômero durante o processo de polimerização.

Considerando inicialmente o efeito do grupo ancorado, sabe-se que a introdução de grupos doadores de elétrons promove o aumento da energia do orbital

HOMO e estreitamento do *band gap*. Deste modo, espera-se que o processo de oxidação ocorra em menores potenciais e a polimerização seja facilitada. Além disso, ao doarem densidade eletrônica o intermediário formado pela retirada do elétron durante a oxidação é estabilizado. O oposto se espera ao ancorar grupos retiradores de elétrons, observando o aumento do *band gap* e aumento do potencial requerido para a polimerização. Considerando as estruturas dos tiofeno-carboxaldeídos, os pré-radicalis e os NTIRs formados (figura 49) espera-se variações nos potenciais de oxidação (polimerização).

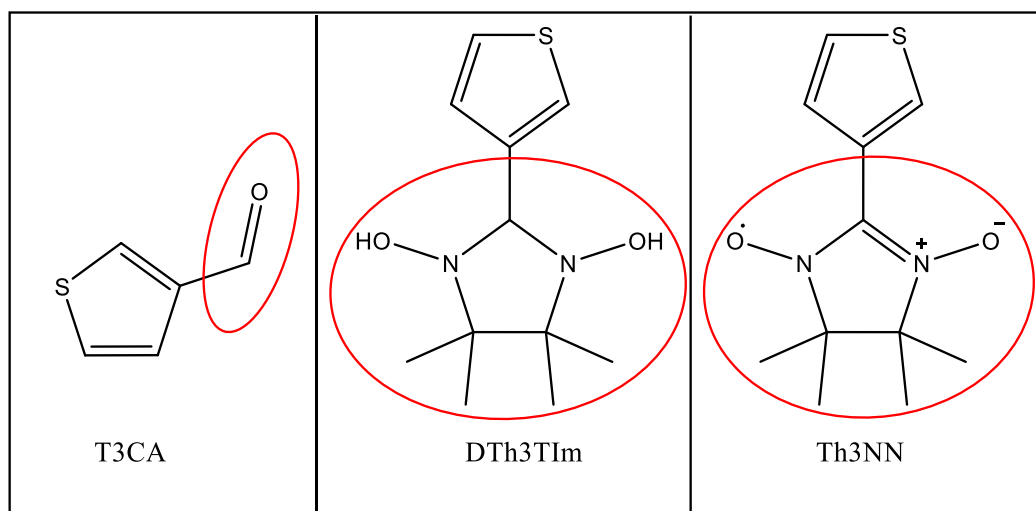


Figura 49 - Estruturas referentes ao T3CA, DTh3TIm e Th3NN destacando os grupos ancorados ao tiofeno. **Fonte:** Autoria própria.

Em termos gerais, espera-se que o T3CA apresente os maiores potenciais de oxidação, em função de uma carbonila ancorada. Tal grupo é um retirador de elétrons por ressonância, um efeito de maior intensidade, se comparado a efeitos indutivos. Conseqüentemente, espera-se um maior potencial de oxidação para o reagente de partida.

Já para o DTh3TIm temos um efeito indutivo doador de elétrons por parte do carbono sp^3 da porção NTIR cuja densidade eletrônica é transmitida para o anel tiofeno (carbonos sp^2 e conseqüentemente mais eletronegativos) promovendo redução no *band gap* e a necessidade de potenciais menores de oxidação. Além disso, os grupos que são fortes retiradores de elétrons (como as hidroxilas) encontram-se distantes do tiofeno, de modo que o efeito destas espécies é reduzido.

Por fim, temos o NTIR formado e a análise de sua estrutura indica processos de ressonância ocorrendo no anel tiofeno e no grupo NTIR separadamente. Devido à competição pela ressonância, não há retirada de densidade eletrônica do tiofeno com tanta intensidade quanto o T3CA. Espera-se para o NTIR um comportamento intermediário entre o aldeído e o pré-radical.

É possível notar a variação entre os potenciais de oxidação para o tiofeno, tanto para o radical Th2NN quanto para o Th3NN e seus respectivos precursores (figuras 50 e 51). Visualmente, podemos observar para os radicais, uma mudança na coloração da solução (figuras 55 e 57, nos anexos), para o Th2NN a coloração azul torna-se mais escura e com um tom próximo ao roxo, enquanto para o Th3NN a solução, também azul, muda para uma coloração avermelhada bem escura, tais mudanças são mais bem percebidas pela cromatografia em camada delgada (CCD) realizada na solução após aplicação do potencial (figuras 56 e 58, nos anexos).

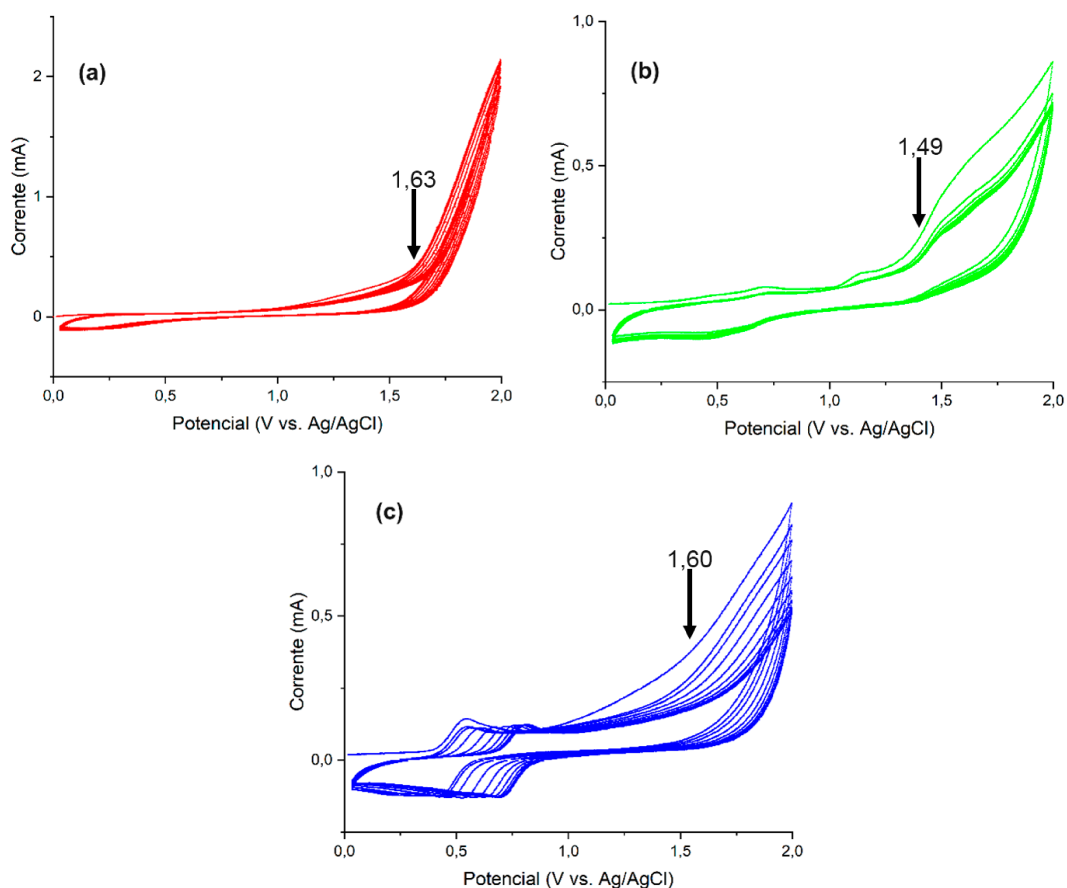


Figura 50 -Voltamogramas cíclicos para o (a) T2CA, (b) DTh2TIm e (c) Th2NN em concentração 1,00 mmol e velocidade de varredura de 50 mV/s. **Fonte:** Autoria própria

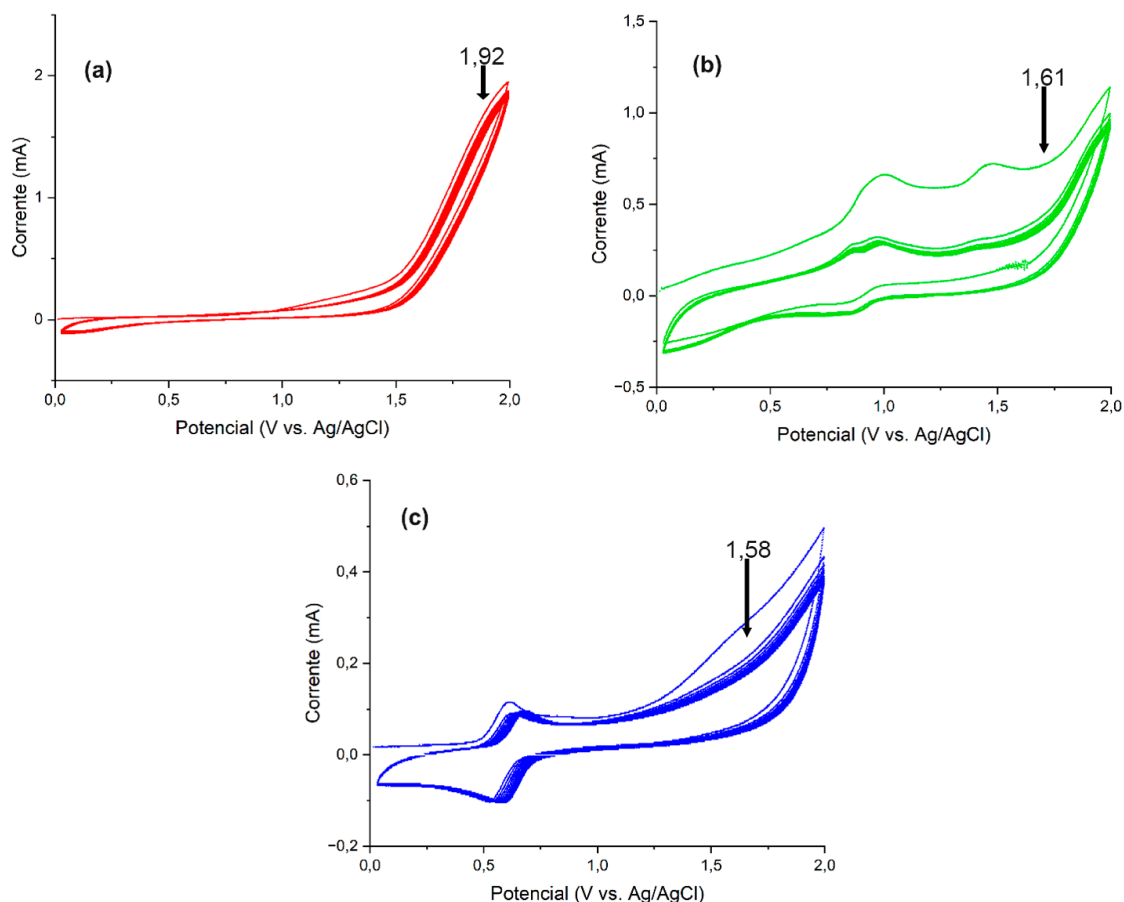


Figura 51 - Voltamogramas cíclicos para o (a) T3CA, (b) DTh3Tim e (c) Th3NN em concentração 1,00 mmol e velocidade de varredura de 50 mV/s. **Fonte:** Autoria própria.

A tabela 11 compila os resultados obtidos para os isômeros Th2NN e Th3NN (1 mmol) e seus precursores.

Tabela 11 - Potenciais de oxidação variando os grupos ancorados ao tiofeno.

Analito	Potencial de oxidação / V
T2CA	1,63
DTh2Tim	1,49
Th2NN	1,60
T3CA	1,92
DTh3Tim	1,61
Th3NN	1,58

*Fonte: Autoria própria

É possível notar um comportamento esperado em relação ao pré-radical e os radical em relação ao aldeído, sendo ambos com potencial de oxidação menor que o último em função de interações eletrônicas mais favoráveis. O DTh2Tim apresenta

potencial menor que Th2NN, como esperado, mas o mesmo fenômeno não é observado para os derivados do 3-tiofeno. No par DTh3Tim e Th3NN o radical apresenta um menor potencial, possivelmente devido ao fato de que grupos ancorados na posição 3 permitem a redução da influência dos efeitos estéricos, facilitando a oxidação do Th3NN ao seu polímero. Deste modo, tanto o pré-radical quanto o radical são facilmente oxidados e os potenciais se aproximam, dentro de uma margem de erro que podem até estarem com potenciais invertidos.

Outro fator avaliado durante o estudo eletroquímico foi a variação da concentração dos monômeros. Um aumento na concentração dos monômeros deveria resultar em redução nos valores dos potenciais requeridos para a polimerização. Isto se deve à maior disponibilidade de moléculas do monômero e o aumento da quantidade de analito presente no ambiente reacional próximo aos eletrodos (onde ocorrem as reações eletroquímicas). Além disso, o aumento no número de moléculas permite que haja um maior número de colisões favoráveis entre as espécies em solução. A figura 52 demonstra o efeito da concentração para os aldeídos de partida (T2CA e T3CA) e nos pré-radicais (DTh2Tim e DTh3Tim).

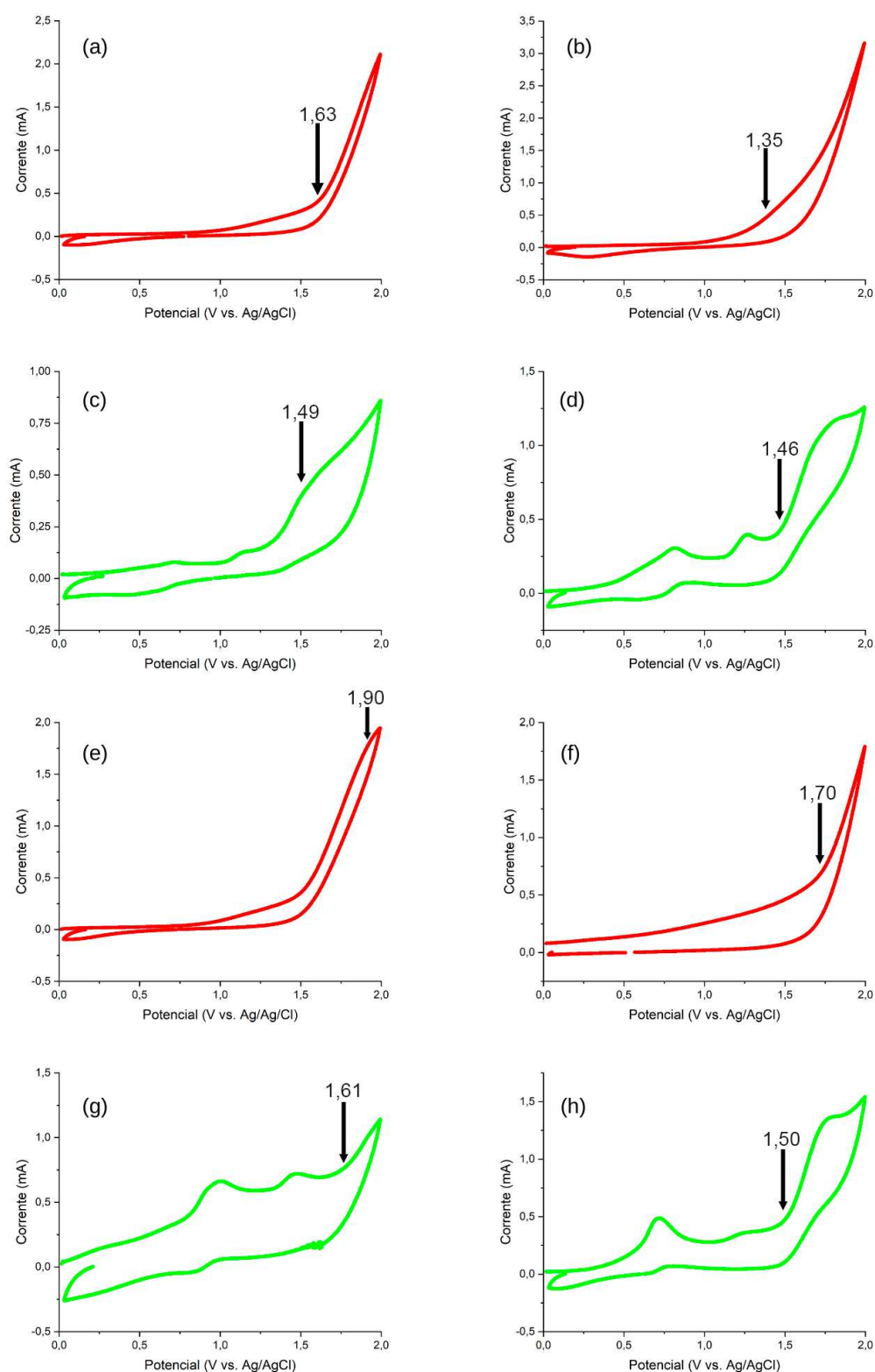


Figura 52 -Voltamtrias cíclicas em velocidade de varredura de 50 mV/s indicando o efeito da concentração para os aldeídos e pré-radicais, em que (a) T2CA 10^{-3} M, (b) T2CA 10^{-2} M, (c) DTh2TIm 10^{-3} M, (d) DTh2TIm 10^{-2} M, (e) T3CA 10^{-3} M, (f) T3CA 10^{-2} M, (g) DTh3TIm 10^{-3} M e (h) DTh3TIm 10^{-2} M. **Fonte:** autoria própria.

A tabela 12 resume os resultados obtidos durante o estudo eletroquímico. Foi possível observar a deposição de sólido levando à formação de filmes finos para o T2CA, DTh2Tim e T3CA, e o fenômeno ocorreu em ambas as concentrações (Figuras 59, 60 e 61, nos anexos).

Tabela 12 - Estudo da variação do potencial de oxidação do tiofeno e o pré-radical

Analito	Potenciais	
	$10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
T2CA	1,63	1,35
DTh2Tim	1,49	1,46
T3CA	1,90	1,70
DTh3Tim	1,61	1,50

*Fonte: Autoria própria

O resultado do estudo variando a concentração ocorreu de maneira mais previsível, confirmando a relação entre o aumento da disponibilidade do monômero e a observação de menores potenciais requeridos para o processo de polimerização do tiofeno e seus derivados. Deste modo, a variação deste parâmetro se mostrou mais consistente do que a modificação estrutural do tiofeno podendo ser um fator de importância para a otimização do processo de polimerização dos analitos em questão.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou a síntese, caracterização e o estudo eletroquímico do Th2NN e Th3NN, isômeros obtidos pela reação entre BHA e aldeídos de tiofenos. A caracterização se deu via ponto de fusão e análises como UV-Vis, IV, IT-TOF, RMN e foi possível confirmar a formação de ambos os radicais. As sínteses apresentaram rendimentos entre 30,0-50,0% onde os maiores valores são observados para o radical formado a partir do tiofeno-3-carboxaldeído.

Realizou-se também um estudo optoeletrônico, determinando-se os *band gaps* ópticos e eletrônicos e permitiu constatar o perfil semicondutor dos radicais formados. Seus *band gaps* encontram-se na faixa referente aos semicondutores (1,00 – 1,80 eV) e modificações estruturais dos NTIR podem levar a reduções do *band gap*, tornando-os semicondutores mais eficientes, com *band gaps* similares aos materiais fotovoltaicos baseados em sílica. Uma das modificações propostas seria a polimerização dos radicais formados.

O estudo eletroquímico do processo de polimerização indicou que a adição de grupos ancorados com estruturas que promovam efeitos retiradores de elétrons reduziu a energia necessária para a polimerização dos radicais. Para o T2CA, a substituição da carbonila pelo alterou o valor de 1,63 eV para 1,49 eV (DTh2TIm) e 1,60 (Th2NN). Da mesma forma, o T3CA ao ter sua carbonila substituída tem seu potencial de polimerização alterado de 1,92 eV para 1,61 eV (DTh3TIm) e 1,58 eV (Th3NN). Por fim, o aumento da concentração do monômero também tem efeito na redução do potencial de oxidação requerido.

Conclui-se que os radicais sintetizados podem ser usados como corantes nas células solares que usam essa tecnologia, mas a eficiência de conversão de luz em energia elétrica tende a ser baixa. Para o aumentar esta eficiência há a necessidade de modificações estruturais para incrementar sua absorção na região do visível e promover uma diminuição no *band gap*. A polimerização é uma das possíveis modificações adequadas e para tal, os outros parâmetros que afetam a eletropolimerização devem ser estudados, seja modificando os solventes da reação, o eletrólito de suporte, dentre outros fatores.

PERSPECTIVAS

O presente trabalho tem como perspectivas o estudo eletroquímico de outras propriedades que afetam a eletropolimerização dos radicais nitronil nítróido com grupos tiofenos ancorados, como variação no solvente, eletrólito, etc. Além disso, é de grande interesse avaliar a eficiência dos radicais sintetizados, bem como seus polímeros, como corantes em células solares.

Além do estudo das propriedades dos radicais e seus polímeros em solução, deseja-se produzir filmes finos dos mesmos e avaliar suas propriedades em estado sólido.

Uma vez determinada as condições otimizadas para o processo de polimerização dos radicais, espera-se realizar a produção de células solares a partir dos filmes finos poliméricos obtidos, avaliar a eficiência dos dispositivos e determinar a montagem da célula solar mais adequada.

REFERÊNCIAS

- 1 COZZI, L.; GOULD, T. **World Energy Outlook 2023**. Paris. 355 p.
- 2 LIMA, C. C.; CARVALHO, L. M. D. O. A produção de energia elétrica, a exaustão ambiental da fonte hídrica e a opção proveniente da base eólica renovável. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 1, 30 mar. 2016.
- 3 TAYLOR, M.; RALON, P.; AL-ZOGHOUL, S. **Renewable Power Generation Costs in 2021**. Abu Dhabi. 204 p.
- 4 MORTON, O. A new day dawning? Silicon Valley sunrise. **Nature**, v. 443, n. 7107, p. 19–22, 6 set. 2006.
- 5 MARQUES LAMEIRINHAS, R. A.; TORRES, J. P. N.; DE MELO CUNHA, J. P. A. Photovoltaic Technology Review: History, Fundamentals and Applications. **Energies**, v. 15, n. 5, p. 1823, 1 mar. 2022.
- 6 SZABO, L. **The history of using solar energy**. 2017 International Conference on Modern Power Systems (MPS). **Anais...IEEE**, jun. 2017.
- 7 PERLIN, J. **Let It Shine: The 6,000-Year Story of Solar Energy**. Novato: New World Library, 2013.
- 8 SØRENSEN, B. et al. **Renewable Energy Focus Handbook**. 1st. ed. Oxford: Elsevier Science, 2009.
- 9 C. B., I. et al. Comparative study of the copper indium gallium selenide (CIGS) solar cell with other solar technologies. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, n. 8, p. 2273–2283, 2021.
- 10 SAMPAIO, P. G. V.; GONZÁLEZ, M. O. A. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 590–601, jul. 2017.
- 11 LUCEÑO-SÁNCHEZ, J.; DÍEZ-PASCUAL, A.; PEÑA CAPILLA, R. Materials for Photovoltaics: State of Art and Recent Developments. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 4, p. 976, 23 fev. 2019.
- 12 CONIBEER, G. Third-generation photovoltaics. **Materials Today**, v. 10, n. 11, p. 42–50, nov. 2007.
- 13 GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 9, n. 2, p. 123–135, 5 mar. 2001.

14 NOZIK, A. Next Generation Photovoltaics: High Efficiency Through Full Spectrum Utilization. mar. 2004.

15 MCGEHEE, M. D. **Perovskite tandem solar cells with greater than 25% efficiency and enhanced stability (Conference Presentation)**. (Z. H. Kafafi, P. A. Lane, K. Lee, Eds.) Organic, Hybrid, and Perovskite Photovoltaics XVIII. **Anais...SPIE**, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1117/12.2273043>>

16 KAKAVANDI, R. et al. Core-Hole Screening, Electronic Structure, and Paramagnetic Character in Thin Films of Organic Radicals Deposited on SiO₂/Si(111). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 15, p. 8044–8049, 17 abr. 2014.

17 RATERA, I.; VECIANA, J. Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 1, p. 303–349, 2012.

18 HICKS, R. G. **Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds**. 558p.

19 CHEN, Z. X.; LI, Y.; HUANG, F. Persistent and Stable Organic Radicals: Design, Synthesis, and Applications. **Chem**, v. 7, n. 2, p. 288–332, 11 fev. 2021.

20 LIU, Y.; LAHTI, P. The Effects of Conjugation Path Variation on Electron Delocalization in Phenoxy-Based Systems. **Molecules**, v. 9, n. 9, p. 725–745, 31 ago. 2004.

21 (a) XU, H. et al. Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 10, p. 3259–3302, 2014. (b) JIN, A.-P et al. Photochromism and Photomagnetism Induced by Structural Disorder of a Crystalline Spin-Crossover Fe II Complex. **Cryst. Growth & Des.**, 19(7), 3688–3693, 2019. (c) XU, Z.-X. et al. Bulk heterojunction photovoltaic cells based on tetramethyl substituted copper(ii) phthalocyanine: P3HT : PCBM composite. **Chem. Comms.**, 47(34), 9654, 2011. (d) MEISS, J., et al. Fluorinated Zinc Phthalocyanine as Donor for Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells. **Adv. Funct. Mater.**, 22(2), 405–414, 2012.

22 GUEYE, M. N. et al. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. **Progress in Materials Science**, v. 108, p. 100616, 2020.

23 HICKS, R. G. What's new in stable radical chemistry? **Org. Biomol. Chem.**, v. 5, n. 9, p. 1321–1338, 2007.

24 HATANO, S.; ABE, J. A peroxide-bridged imidazole dimer formed from a photochromic naphthalene-bridged imidazole dimer. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, n. 16, p. 5855–5860, 2012.

25 MENG, X.; SHI, W.; CHENG, P. Magnetism in one-dimensional metal–nitronyl nitroxide radical system. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 378, p. 134–150, 2019.

26 (a) KAROUI, H. et al. **Nitroxide Radicals: Properties, Synthesis and Applications. Stable Radicals**. Wiley, 2010. (b) BUDNIKOVA, et al. Electrochemistry of nitronyl and imino nitroxides. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 83, n. 11, p. 1976–1980, 29 jan. 2009. (c) WANG, H. et al. The heart-protective mechanism of nitronyl nitroxide radicals on murine viral myocarditis induced by CVB3. **Biochimie**, v. 94, n. 9, p. 1951–1959, set. 2012.

27 ULLMAN, E. F. et al. Stable free radicals. X. Nitronyl nitroxide monoradicals and biradicals as possible small molecule spin labels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, n. 20, p. 7049–7059, 1972.

28 FORRESTER, A. R.; THOMSON, R. H. Stable Nitroxide Radicals. **Nature**, v. 203, n. 4940, p. 74–75, 1964.

29 CANESCHI, A.; GATTESCHI, D.; REY, P. **The Chemistry and Magnetic Properties of Metal Nitronyl Nitroxide Complexes**. 1991.

30 ZAKRASSOV, A. et al. Crystal Structures and Magnetic Properties of Nitronyl Nitroxide Radicals. **Helvetica Chimica Acta**, v. 86, n. 4, p. 1234–1245, 2003.

31 NAIK, N.; BRASLAU, R. Synthesis and applications of optically active nitroxides. **Tetrahedron**, v. 54, n. 5–6, p. 667–696, jan. 1998.

32 FISCHER, HANNS. Unusual selectivities of radical reactions by internal suppression of fast modes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 14, p. 3925–3927, 1986.

33 BECKWITH, A. L. J.; BOWRY, V. W.; INGOLD, K. U. Kinetics of nitroxide radical trapping. 1. Solvent effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 13, p. 4983–4992, 1992.

34 (a) YAMAGUCHI, Y. et al. How the π Conjugation Length Affects the Fluorescence Emission Efficiency. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13867–13869, 22 out. 2008. (b) SHALINI, S. et al. Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review. **International Journal of Energy Research**, v. 40, n. 10, p. 1303–1320, ago. 2016. (c) RAUSCH, R. et al. Nitronyl Nitroxide Bifunctionalized Electron-Poor Chromophores: Synthesis of Stable Dye Biradicals by Lewis Acid Promoted Desilylation. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 86, n. 3, p. 2447–2457, 5 fev. 2021.

35 (a) MOLINA, P. et al. **Thiophenes and their Benzo Derivatives: Structure. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III**. Elsevier, 2008. (b) WOLF, D. E.;

FOLKERS, K. The Preparation of Thiophenes and Tetrahydrothiophenes. In **Organic Reactions**, p. 410–468. Wiley, 2011.

36 FULLER, L. S. **Thiophene and Thiophene Derivatives**. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Wiley, 2000.

37 (a) MISHRA, R. et al. Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review. **Der Pharma Chemica**, v. 3, p. 38–54, 2011. (b) LU, Y. et al. Thiophene Oxidation and Reduction Chemistry. Em: **Topics in Heterocyclic Chemistry**. p. 227–293.

38 BARBARELLA, G.; MELUCCI, M.; SOTGIU, G. The Versatile Thiophene: An Overview of Recent Research on Thiophene-Based Materials. **Advanced Materials**, v. 17, n. 13, p. 1581–1593, 2005.

39 BARBARELLA, G.; ZANGOLI, M.; MARIA, F. **Synthesis and Applications of Thiophene Derivatives as Organic Materials**. **Advances in Heterocyclic Chemistry**, 2017.

40 TURKOGLU, G.; CINAR, M. E.; OZTURK, T. Thiophene-Based Organic Semiconductors. **Topics in Current Chemistry**, v. 375, n. 6, p. 84, 2017.

41 KALONI, T. P. et al. Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 24, p. 10248–10283, 2017.

42 SOOS, Z. et al. **Handbook of Conducting Polymers**, Second Edition, Revised and Expanded. p. 165–208.

43 ALVES, M. R. DE A. et al. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2165–2175, 2010.

44 KAGAN, J.; ARORA, S. K. Synthesis of .alpha.-thiophene oligomers via 1,3-butadiynes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 48, n. 23, p. 4317–4320, 1983.

45 TAMAO, K. et al. Nickel-phosphine complex-catalyzed Grignard coupling—II. **Tetrahedron**, v. 38, n. 22, p. 3347–3354, 1982.

46 KATZ, H. E.; TORSI, L.; DODABALAPUR, A. Synthesis, Material Properties, and Transistor Performance of Highly Pure Thiophene Oligomers. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 12, p. 2235–2237, 1995.

47 KITAMURA, C.; TANAKA, S.; YAMASHITA, Y. Design of Narrow-Bandgap Polymers. Syntheses and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic-Donor and *o*-Quinoid-Acceptor Units. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 2, p. 570–578, 1996.

- 48 MISHRA, A.; MA, C.-Q.; BÄUERLE, P. Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 3, p. 1141–1276, 2009.
- 49 GUO, X.; BAUMGARTEN, M.; MÜLLEN, K. Designing π -conjugated polymers for organic electronics. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 1832–1908, 2013.
- 50 SAKAI, J.; TAIMA, T.; SAITO, K. Efficient oligothiophene:fullerene bulk heterojunction organic photovoltaic cells. **Organic Electronics**, v. 9, n. 5, p. 582–590, 2008.
- 51 HAMMERICH, O.; PARKER, V. D. Reactions of Organic Sulfur Compounds at Electrodes. **Sulfur Reports**, 1(6), 317–390, 1981.
- 52 PEREPICHKA, I. F.; PEREPICHKA, D. F.; MENG, H. **Thiophene-Based Materials for Electroluminescent Applications. Handbook of Thiophene-Based Materials**. Wiley, 2009.
- 53 HOU, J. et al. Synthesis and Absorption Spectra of Poly(3-(phenylenevinyl)thiophene)s with Conjugated Side Chains. **Macromolecules**, v. 39, n. 2, p. 594–603, 2006.
- 54 POMERANTZ, M. et al. Poly(alkyl thiophene-3-carboxylates). Synthesis, properties and electroluminescence studies of polythiophenes containing a carbonyl group directly attached to the ring. **Journal of Materials Chemistry**, 9(9), 2155–2163, 1999.
- 55 LOEWE, R. S. et al. Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity. **Macromolecules**, v. 34, n. 13, p. 4324–4333, 2001.
- 56 AMOU, S. et al. Head-to-tail regioregularity of poly(3-hexylthiophene) in oxidative coupling polymerization with FeCl₃. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, n. 13, p. 1943–1948, 1999.
- 57 MCCULLOUGH, R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. **Advanced Materials**, v. 10, n. 2, p. 93–116, 1998.
- 58 AMNA, B. et al. Recent developments in the synthesis of regioregular thiophene-based conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications using nickel and palladium-based catalytic systems. **RSC Advances**, v. 10, n. 8, p. 4322–4396, 2020.
- 59 CHAN, H. S. O.; NG, S. C. **Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers**, 1998.

- 60 TANAKA, K. et al. A study of the electropolymerization of thiophene. **Synthetic Metals**, v. 24, n. 3, p. 203–215, 1988.
- 61 D'ERAMO, F. et al. Preparation and electrochemical behavior of conducting films obtained by electropolymerization of benzidine in aqueous media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 382, n. 1–2, p. 85–95, fev. 1995.
- 62 TANAKA, K.; SHICHIRI, T.; YAMABE, T. Electronic properties of mislinked polypyrrole and polythiophene. **Synthetic Metals**, v. 14, n. 4, p. 271–277, 1986.
- 63 (a) CORONADO, E. et al. Synthesis, crystal structures and electronic properties of imidazoline nitroxide radicals bearing active groups in electropolymerisation. **New Journal of Chemistry**, v. 27, n. 3, p. 490–497, 27 fev. 2003. (b) KOLANJI, K. et al. Mixed Phenyl and Thiophene Oligomers for Bridging Nitronyl Nitroxides. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 82, n. 15, p. 7764–7773, 4 ago. 2017. (c) SUGANO, T. et al. Magnetic and Structural Properties of Organic Radicals Based on Thienyl- and Furyl-Substituted Nitronyl Nitroxide. **Magnetochemistry**, v. 7, n. 5, p. 62, 2021. (d) GUO, J.-N. et al. A novel nitronyl nitroxide radical containing thiophene and pyridine rings and its manganese(II) complex: synthesis, structure, and magnetic properties. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 70, n. 11, p. 1926–1935, 3 jun. 2017.
- 64 SHIMONO, S. et al. Preparation and Characterization of New Chiral Nitronyl Nitroxides Bearing a Stereogenic Center in the Imidazolyl Framework. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 475–481, 1 jan. 2004.
- 65 WEIS, C. D.; NEWKOME, G. R. Reduction of Nitro-Substituted Tertiary Alkanes. **Synthesis**, v. 1995, n. 09, p. 1053–1065, set. 1995.
- 66 MAYERHÖFER, T. G.; PAHLOW, S.; POPP, J. The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure. **ChemPhysChem**, v. 21, n. 18, p. 2029–2046, 15 set. 2020.
- 67 TRETAKOV, E. V. et al. Synthesis, structure, and properties of the condensation product of hexaoxocyclohexane with 2,3-bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutane. **Russian Chemical Bulletin**, v. 63, n. 1, p. 291–294, 2 jan. 2014.
- 68 **NMR Chemical Shift Values Table**. Disponível em <<https://www.Chemistrysteps.Com/Nmr-Chemical-Shift-Values-Table/>> Acesso em 10/04/2024.
- 69 YAMADA, K. et al. Radical Metalloids with *N*-Heterocyclic Carbene and Phenanthroline Ligands: Synthesis, Properties, and Cross-Coupling Reaction of [(Nitronyl Nitroxide)-2-ido]metal Complexes with Aryl Halides. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 91, n. 7, p. 1150–1157, 15 jul. 2018.
- 70 (a) **Infrared Spectroscopy Absorption Table**. Disponível em <https://Chem.Libretexts.Org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables>

/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table.> Acesso em 11/04/2024. (b) Organic Nitrogen Compounds X: Nitro Groups, An Explosive Proposition. Disponível em: <<https://www.spectroscopyonline.com/view/organic-nitrogen-compounds-x-nitro-groups-an-explosive-proposition>> Acesso em: 11/04/2024.

71 MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 6 dez. 2018.

72 ZANATTA, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 11225, 2 ago. 2019.

73 (a) SUTHERLAND, B. R. Solar Materials Find Their Band Gap. **Joule**, v. 4, n. 5, p. 984–985, maio 2020. (b) FOLEY, J. K. et al. Anodic and cathodic reactions in acetonitrile/tetra- n -butylammonium tetrafluoroborate: an electrochemical and infrared spectroelectrochemical study. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 201–206, 1988. (c) AMOOSHAHI, P. et al. Green electrochemical method for the synthesis of nitro and azo derivatives based on mefenamic acid. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1106, 2022.

74 ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 13 fev. 2018.

ANEXO A – ESPECTROS DE MASSA DOS RADICAIS

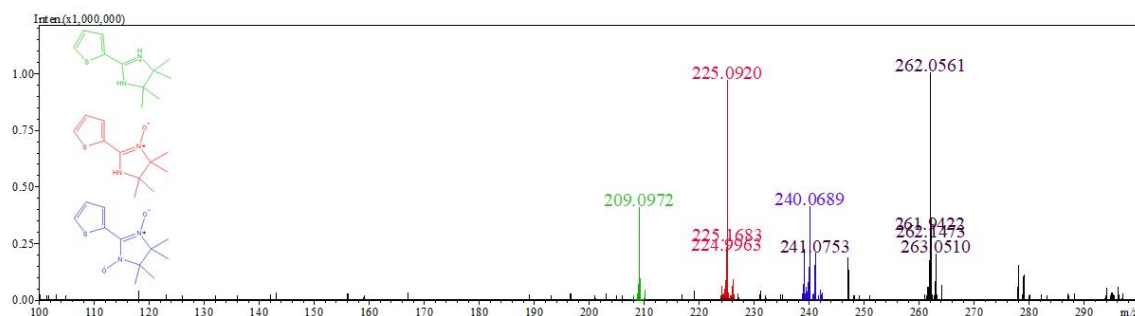


Figura 53 - Espectro completo (faixa de m/z de 100 a 350) de IT-TOF para o Th2NN em metanol. **Fonte:** Autoria própria.

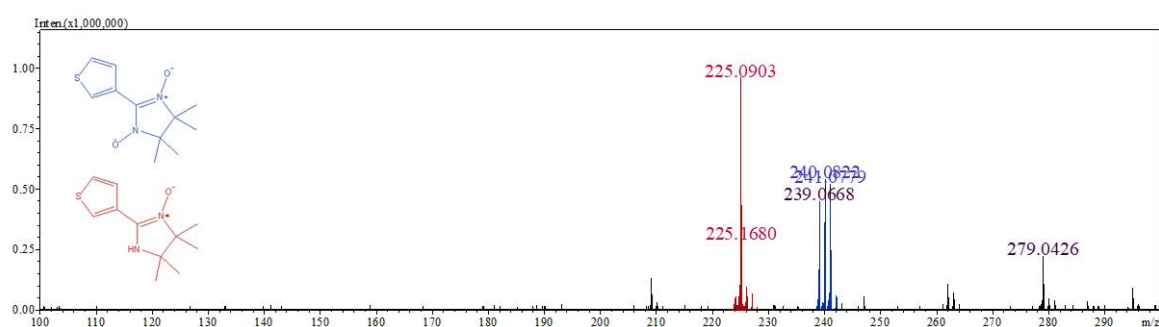


Figura 54 - Espectro completo (faixa de m/z de 100 a 350) de IT-TOF para o Th3NN em metanol. **Fonte:** Autoria própria.

ANEXO B – EVIDÊNCIAS VISUAIS DA POLIMERIZAÇÃO

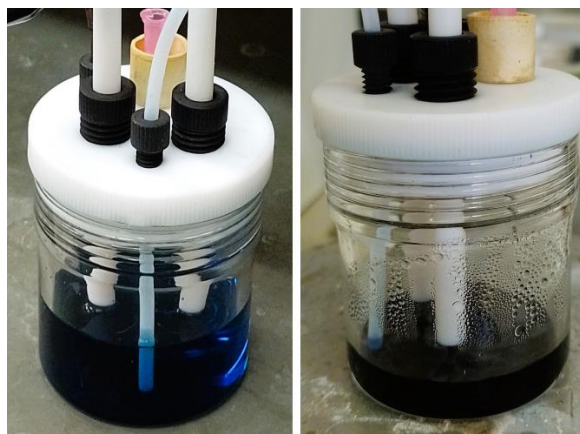


Figura 55 - Antes e depois da solução de Th2NN submetida ao estudo eletroquímico (variação de potencial de 0 a 2,0 V, 14 ciclos). **Fonte:** Autoria própria.



Figura 56 - Cromatografia em camada delgada para o Th2NN após estudo eletroquímico.
Fonte: Autoria própria.

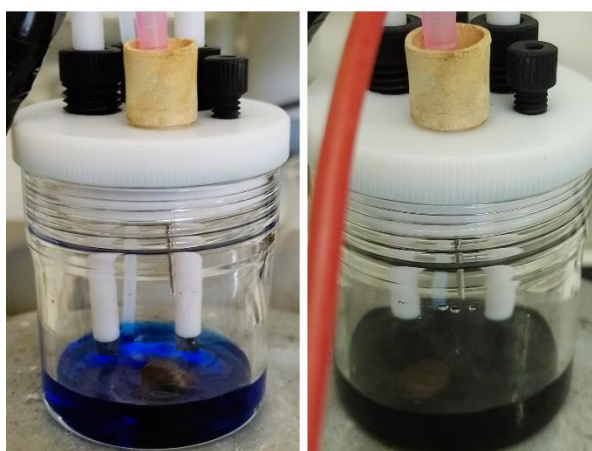


Figura 57 - Antes e depois da solução de Th3NN submetida ao estudo eletroquímico (variação de potencial de 0 a 2,0 V, 14 ciclos). **Fonte:** Autoria própria.

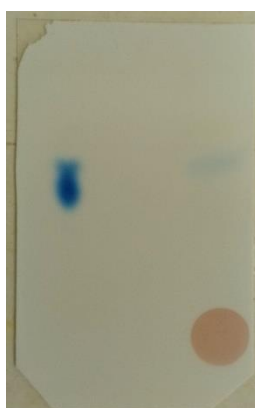


Figura 58 - Cromatografia em camada delgada para o Th3NN após estudo eletroquímico.
Fonte: Autoria própria.

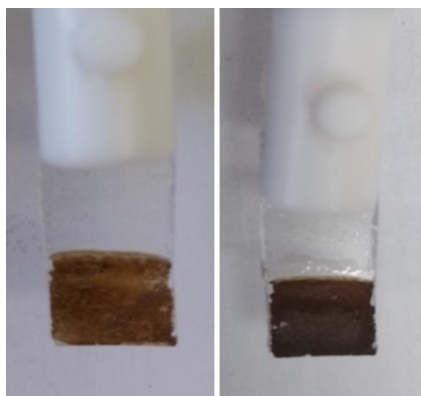


Figura 59 - Formação de filme fino de T2CA a 1 mmol L^{-1} (esquerda) e 10 mmol L^{-1} (direita) após estudo eletroquímico. **Fonte:** Autoria própria.

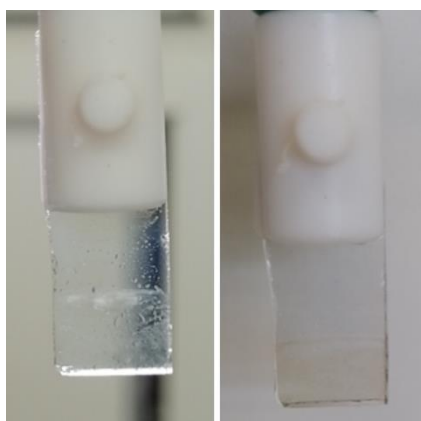


Figura 60 - Formação de filme fino de DTh2TIm a 1 mmol L^{-1} (esquerda) e 10 mmol L^{-1} (direita) após estudo eletroquímico. **Fonte:** Autoria própria.

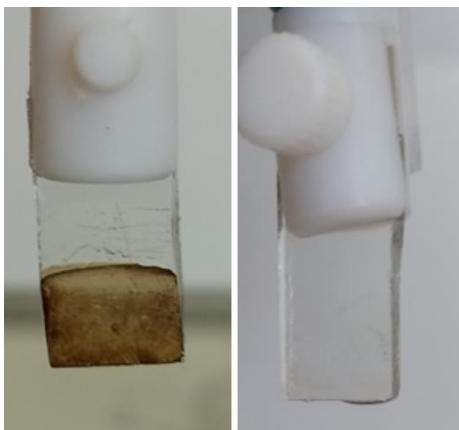


Figura 61 - Formação de filme fino de T3CA a 1 mmol L^{-1} (esquerda) e 10 mmol L^{-1} (direita) após estudo eletroquímico. **Fonte:** Autoria própria.