

MARCOS ROBERTO DE ABREU ALVES

**ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO E ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS E
COPOLÍMEROS DERIVADOS DO TIOFENO BETA-SUBSTITUÍDO**

BELO HORIZONTE
MINAS GERAIS – BRASIL
2009

UFMG 758
D. 444

MARCOS ROBERTO DE ABREU ALVES

**ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO E ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS E
COPOLÍMEROS DERIVADOS DO TIOFENO BETA-SUBSTITUÍDO**

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 – Físico-Química.

BELO HORIZONTE
MINAS GERAIS – BRASIL
2009

Alves, Marcos Roberto de Abreu.
A474e Estudo físico-químico e eletroquímico de polímeros
2009 e copolímeros derivados do tiofeno beta-substituído /
D Marcos Roberto de Abreu Alves. 2009.

xxvi, 117 f. : il.

Orientador: Tulio Matencio.

Co-Orientadora: Hállen Daniel Rezende Calado.

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

Inclui bibliografia.

1.Físico-Química - Teses 2. Polímeros condutores -
Teses 3. Copolímeros - Teses 4. Fotoluminescência -
Teses I. Matencio, Tulio, Orientador II. Calado,
Hállen Daniel Rezende, Co-Orientadora III. Título.

CDU 043



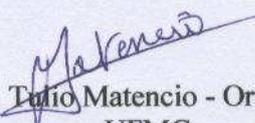
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

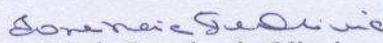


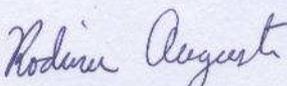
**"Estudo Físico-Químico e Eletroquímico de Polímeros e Copolímeros Derivados
do Tiofeno Beta-Substituído"**

Marcos Roberto de Abreu Alves

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Tullio Matencio - Orientador
UFMG


Profa. Ione Maria Ferreira de Oliveira
UFMG


Prof. Rodinei Augusti
UFMG

Belo Horizonte, 19 de fevereiro de 2009.

AGRADECIMENTOS

Agradeço com muito carinho aos meus pais (Carlos Roberto e Verônica Abreu) por terem estado do meu lado em todos os momentos de minha vida. Sem o apoio de vocês eu nunca teria chegado até aqui.

Agradeço aos meus prezados orientadores Tulio Matencio, Hállen Rezende e Claudio Luis Donnici pela dedicação ao me ensinar, pelo carinho, amizade e conselhos valiosos durante todo este tempo.

Aos estimados amigos do Laboratório 252:

- Sheila Rodrigues de Oliveira - pelos valiosos conselhos, pelo carinho, amizade, ...
- Luciano Nogueira, Henrique Oliveira e João Paulo – por estarem sempre presentes, pelas conversas, pela alegria, pelos conselhos, ...

- Marianne Sardenberg, Marcelle, Marina e Laures – por sempre terem me recebido no laboratório com um sorriso lindo no rosto, pela companhia, pelas vezes que me fizeram sorrir, pelo carinho, ...

o meu muito obrigado.

A todos do Laboratório 217:

- Raquel e Vinícius – pela prontidão em me ajudar sempre que precisei.
- À Mercês, Rodrigo Lavall e César – pela amizade e discussões valiosas.
- À Prof. Gláura por deixar o seu laboratório à minha disposição.

Ao prezado amigo Maicon Pierre pela companhia, pelas muitas discussões e amizade.

Ao grande amigo Prof. Luciano Sindra Virtuoso pelos muitos conselhos e apoio desde a graduação.

Ao Prof. Luiz Alberto Cury, do Departamento de Física da UFMG, pelas medidas de fotoluminescência.

À Dra Vany Ferraz pela gentileza de dedicar parte de seu tempo para realizar as análises de cromatografia de permeação em gel.

Ao prezado amigo Renato Andrade pela grande amizade, companhia e momentos de descontração.

Às funcionárias da secretaria de pós-graduação pela dedicação.

À Fapemig pela concessão da bolsa de estudos.

E à todos que por descuido de minha parte não foram citados, o meu muito obrigado.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de diversos homopolímeros e copolímeros derivados do tiofeno β -substituídos, assim como o efeito dos grupos substituintes nas propriedades finais dos materiais. Com este intuito, os estudos foram realizados em três etapas.

Na primeira etapa realizou-se a síntese dos monômeros 3-acetoximetiltiofeno e 3(2-acetoxietil)tiofeno a partir da acetilação dos alcoóis correspondentes, bem como a caracterização óptica e espectroscópica dos mesmos em conjunto com os monômeros obtidos comercialmente (3-metoxitiofeno, 3-tiofenometanol, 3-tiofenoetanol, ácido 3-tiofenocarboxílico e 3-tiofenoacetato de etila) utilizando-se das técnicas espectroscopia na região do infravermelho (IV) e do ultravioleta-visível (UV-vis) e Ressonância Magnética Nuclear em uma dimensão (RMN ^1H , ^{13}C e Dept135).

A segunda parte foi dedicada à síntese química dos homopolímeros: poli(3-metoxitiofeno) (**PMOT**), poli(3-tiofenometanol) (**PTM**), poli(3-tiofenoetanol) (**PTE**), poli(3-tiofenoacetato de etila) (**PTAE**), poli(3-acetoximetiltiofeno) (**PAMT**) e poli(3(2-

acetoxietil)tiofeno) (**PAET**); e dos copolímeros: poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoetanol) (**PMOT-co-TE**), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenometanol) (**PMOT-co-TM**), poli(3-metoxitiofeno-co-ácido 3-tiofenocarboxílico) (**PMOT-co-ATC**), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoacetato de etila) (**PMOT-co-TAE**), poli(3-metoxitiofeno-co-3-acetoximetiltiofeno) (**PMOT-co-AMT**), poli(3-metoxitiofeno-co-3(2-acetoxietil)tiofeno) (**PMOT-co-AET**). As sínteses foram feitas utilizando o método de acoplamento oxidativo com cloreto férrico (FeCl_3). Várias técnicas de caracterização foram empregadas, podendo-se destacar a Fotoluminescência cujos resultados mostraram-se promissores para o desenvolvimento de dispositivos ópticos.

A terceira parte foi constituída da síntese do homopolímero PMOT e dos copolímeros poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoetanol) (**PMOT-co-TE**), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenometanol) (**PMOT-co-TM**) e poli(3-metoxitiofeno-co-ácido 3-tiofenocarboxílico) (**PMOT-co-ATC**) por via eletroquímica empregando-se a cronoamperometria como técnica de eletropolimerização. Estudos de UV-vis, IV, Cromatografia de permeação em gel (GPC) e Voltametria Cíclica (VC), foram empregadas em suas caracterizações e possibilitou observar propriedades interessantes.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of several homopolymers and copolymers derived from β -substituted thiophene as well as the effect of substituent groups on the properties of materials. With this purpose, the studies were conducted in three stages.

In the first step of the work the synthesis of the monomers 3-acetoxymethylthiophene and 3-(2-acetoxyethyl)thiophene were done starting from the acetylation of the corresponding alcohols as well as the optical and the spectroscopic characterization of them. Besides the obtained commercially monomers (3-methoxythiophene, 3-thiophenemethanol, 3-thiopheneethanol, 3-thiophenecarboxylic acid and ethyl 3-thiopheneacetate were also studied using spectroscopy techniques such as infrared (IR) and ultraviolet-visible (UV-vis) and one dimensional Nuclear Magnetic Resonance (NMR ^1H , ^{13}C and Dept135).

The second part was devoted to chemical synthesis of the homopolymers: poly(3-methoxythiophene) (**PMOT**), poly(3-thiophenemethanol) (**PTM**), poly(3-thiopheneethanol) (**PTE**), poly(ethyl 3-thiopheneacetate) (**PTAE**), poly(3-acetoximethylthiophene) (**PAMT**) and poly(3(2-acetoxyethyl)thiophene) (**PAET**); and

of the copolymers: poly(3-methoxythiophene-co-3-thiopheneethanol) (**PMOT-co-TE**), poly(3-methoxythiophene-co-3-thiophenemethanol) (**PMOT-co-TM**), poly(3-methoxythiophene-co-3-thiophenecarboxylic acid) (**PMOT-co-ATC**), poly(3-methoxythiophene-co-ethyl 3-thiopheneacetate) (**PMOT-co-TAE**), poly(3-methoxythiophene-co-3-acetoxymethylthiophene) (**PMOT-co-AMT**), poly(3-methoxythiophene-co-3(2-acetoxyethyl)thiophene) (**PMOT - co-AET**). The chemical syntheses were done using the oxidative coupling method with ferric chloride (FeCl_3). Several techniques were employed for characterization, such as the photoluminescence which showed very proved promising results for the development of novel optical devices.

The third part was of the synthesis of PMOT homopolymer and copolymers of poly(3-methoxythiophene-co-3-thiopheneethanol) (**PMOT-co-TE**), poly(3-methoxythiophene-co-3-thiophenemethanol) (**PMOT-co-TM**) and poly(3-methoxythiophene-co-3-thiophenecarboxylic acid) (**PMOT-co-ATC**) by electrochemistry employing the chronoamperometry as electropolymerization technique. Spectrometric studies by UV-vis, IR, gel permeation chromatography (**GPC**) and cyclic voltammetry (**CV**) were employed in their characterizations and interesting and very promising properties were observed.

LISTA DE FIGURAS

		Páginas
Figura 1	Estrutura de alguns polímeros intrinsecamente condutores.	4
Figura 2	Estruturas degeneradas para o trans-PA (a), não-degeneradas para o PPP (b), sóliton na estrutura do trans-PA (c) e polaron positivo na estrutura do PPP (d).	8
Figura 3	Esquema dos níveis de energia para o (a) sóliton presente na estrutura da trans-PA e (b) para polarons e bipolarons em polímeros que não apresentam estruturas degeneradas.	8
Figura 4	Esquema de um dispositivo eletrocromico.	9
Figura 5	Transições eletrônicas possíveis pela interação entre um PCI e um fóton (luz visível ou ultravioleta), onde S representa os níveis eletrônicos e v os níveis vibracionais.	11
Figura 6	Esquema de um dispositivo emissor de luz baseado em PIC	12

eletroluminescente. A camada de ITO (óxido de índio dopado com estanho $\text{InO}_3/\text{SnO}_2$) tem dupla função, como eletrodo e como uma janela transparente para a passagem da luz emitida.

Figura 7	Estrutura química do tiofeno.	13
Figura 8	Mecanismo geral para a polimerização de monômeros heteroaromático.	14
Figura 9	Esquema da polimerização do tiofeno via acoplamento de Grignard.	15
Figura 10	Obtenção do polímero poli(3-tiofenoetanol) via síntese química: (a) polimerização do éster seguido de reação de saponificação e (b) polimerização direta do 3-tiofenoetanol.	16
Figura 11	Possíveis regioregularidades de acoplamento entre dois monômeros derivados do tiofeno β -substituído.	16
Figura 12	Representação esquemática dos sinais aplicados e medidos na Voltametria Cíclica: (a) Varredura do potencial em função do tempo e (b) Perfil de corrente em função do Potencial.	19
Figura 13	Imagem representativa de uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos.	19
Figura 14	Voltamograma Cíclico: E_λ é o potencial de inversão e I_λ é a corrente de inversão.	20
Figura 15	Voltamograma Cíclico: (a) sistema quase-reversível e (b) sistema irreversível.	23
Figura 16	Cronoamperometria: (a) Sinal aplicado e (b) Sinal de resposta (corrente em função do tempo).	25
Figura 17	Fórmula estrutural dos monômeros estudados neste trabalho.	27

Figura 18	Esquema da síntese envolvida na obtenção do monômero 3-acetoximetiltiofeno.	31
Figura 19	Esquema da síntese do monômero 3(2-acetoxietil)tiofeno.	32
Figura 20	Rota envolvida na síntese dos polímeros do tiofeno β -substituído.	33
Figura 21	Rota envolvida na síntese dos copolímeros do tiofeno β -substituído.	33
Figura 22	Espectro de IV e estrutura para os monômeros sintetizados (AET e AMT) e seus precursores (TE e TM).	36
Figura 23	Espectro de RMN ^1H do 3-acetoximetiltiofeno. δ_{ref} TMS, CDCl_3 .	38
Figura 24	Espectros de (a) Dept135 e (b) RMN ^{13}C do 3-acetoximetiltiofeno. δ_{ref} TMS, CDCl_3 .	39
Figura 25	Espectro de RMN ^1H do 3(2-acetoxietil)tiofeno. δ_{ref} TMS, CDCl_3 .	40
Figura 26	Espectros de (a) Dept135 e (b) RMN ^{13}C do 3(2-acetoxietil)tiofeno. δ_{ref} TMS, CDCl_3 .	41
Figura 27	Espectros de absorção para os monômeros em estudo.	43
Figura 28	Voltamogramas obtidos a 50 mVs^{-1} para os monômeros em estudo. Eletrólito: $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ monômero/ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 /acetonitrila. (a) Et= CV e (b) Et=Pt.	44
Figura 29	Estrutura dos polímeros obtidos por via química: poli(3-metoxitiofeno) (PMOT), poli(3-tiofenometanol) (PTM), Poli(3-tiofenoetanol) (PTE), poli(3-tiofenoacetato de etila) (PTAE), poli(3-acetoximetiltiofeno) (PAMT) e poli(3(2-	47

acetoxietil)tiofeno) (PAET).

Figura 30	Imagem das dispersões obtidas dos polímeros em DMF: (a) PMOT, (b) PTE, (c) PTM, (d) PAET, (e) PAMT e (f) PTAE.	49
Figura 31	Espectros de IV para os polímeros em ATR: (a) PTM, (b) PMOT, (c) PTE, (d) PAET, (e) PAMT e (f) PTAE.	52
Figura 32	Espectros de absorção dos polímeros obtidos por via química.	54
Figura 33	Espectros de emissão para os polímeros obtidos por via química.	56
Figura 34	Espectro de difração de raios-x para os polímeros: a) PMOT, (b) PTE, (c) PTM, (d) PAET, (e) PAMT e (f) PTAE.	60
Figura 35	Curvas de TG e DTG para os polímeros: (a) PMOT, (b) PTE, (c) PTM, (d) PAET, (e) PAMT e (f) PTAE.	63
Figura 36	Curvas DSC para os polímeros obtidos por via química. (a) Ampliação da faixa de temperatura onde se encontra a T_g dos polímeros.	65
Figura 37	Imagem das dispersões obtidas para os copolímeros em DMF: (a) PMOT-co-TE, (b) PMOT-co-TM, (c) PMOT-co-AET, (d) PMOT-co-AMT, (e) PMOT-co-TAE e (f) PMOT-co-ATC.	67
Figura 38	Espectros de IV para os copolímeros obtidos por via química: (a) PMOT-co-TE, (b) PMOT-co-TM, (c) PMOT-co-ATC, (d) PMOT-co-AET, (e) PMOT-co-TAE e (f) PMOT-co-AMT.	70
Figura 39	Espectros de absorção para os copolímeros obtidos por via química.	73
Figura 40	Espectro de Fotoluminescência para os copolímeros.	74
Figura 41	Espectros de Difração de Raios-X para os copolímeros obtidos por via química: (a) PMOT-co-TE, (b) PMOT-co-TM, (c) PMOT-co-ATC, (d) PMOT-co-AET, (e) PMOT-co-AMT e (f)	76

	PMOT-co-TAE.	
Figura 42	Curvas de TG/DTG para os copolímeros: (a) PMOT-co-TE, (b) PMOT-co-TM, (c) PMOT-co-ATC, (d) PMOT-co-AET, (e) PMOT-co-AMT e (f) PMOT-co-TAE.	78
Figura 43	Curvas de DSC para os copolímeros: (a) PMOT-co-TE, (b) PMOT-co-TM, (c) PMOT-co-ATC, (d) PMOT-co-AET, (e) PMOT-co-AMT e (f) PMOT-co-TAE.	81
Figura 44	Espectros de Infravermelho para: (a) PMOT-EQ, (b) PMOT-co-TE-EQ, (c) PMOT-co-TM-EQ e PMOT-co-ATC-EQ. Amostragem: KBr.	86
Figura 45	Carbonilas formadas pelo ataque do TM ao cátion radical nas posições (a) β' e (b) α' do anel tiofênico durante o processo de polimerização eletroquímica e rearranjo da conjugação com concentração da carga positiva no átomo de oxigênio (POHJAKALLIO et al., 1996).	86
Figura 46	Espectro de UV-vis em acetonitrila para o polímero PMOT-EQ e copolímeros PMOT-co-TE-EQ, PMOT-co-TM-EQ e PMOT-co-ATC-EQ.	88
Figura 47	Imagem de uma placa de ITO recoberta com PMOT-EQ: (a) oxidado e (b) reduzido.	89
Figura 48	Curva de GPC para o PMOT-co-TM-EQ interpolada sobre a curva padrão de poliestireno (linha em vermelho).	90
Figura 49	Cronoamperogramas da síntese para os polímeros PMOT-EQ, PMOT-co-TE-EQ, PMOT-co-TM-EQ e PMOT-co-ATC-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ /H ₂ O:ACN (3:1). t = 40 s, Temperatura ambiente.	92

Figura 50	Curva de Voltametria Cíclica para o PMOT-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ /H ₂ O:ACN (3:1). Temperatura ambiente.	95
Figura 51	Curva de Voltametria Cíclica para o PMOT-co-TE-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ /H ₂ O:ACN (3:1). Temperatura ambiente.	96
Figura 52	Curvas voltamétricas para os polímeros PMOT-EQ e PMOT-co-TE-EQ a 10 mV.s ⁻¹ . Círculos azuis – picos do PMOT-EQ; Círculos verdes – picos do PMOT-co-TE-EQ; Seta curva – Pico anódico irreversível presente no PMOT-co-TE-EQ até a velocidade de varredura de 10 mV.s ⁻¹ . Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ /H ₂ O:ACN (3:1). Temperatura ambiente.	96
Figura 53	Curva de Voltametria Cíclica para o PMOT-co-TM-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ /H ₂ O:ACN (3:1). Temperatura ambiente.	97
Figura 54	Curva de Voltametria Cíclica para o PMOT-co-ATC-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ /H ₂ O:ACN (3:1). Temperatura ambiente.	98
Figura 55	Curva de Epa em função da velocidade de varredura para os polímeros PMOT-EQ, PMOT-co-TE-EQ e PMOT-co-ATC-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ /H ₂ O:ACN (3:1). Temperatura ambiente.	99
Figura 56	Curva de corrente de pico anódico em função da velocidade de varredura.	99
Figura 57	Comparação entre as curvas de voltametria cíclica para o polímeros a uma velocidade de varredura igual a 50 mV.s ⁻¹ . Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹	101

¹/H₂O:ACN (3:1). Temperatura ambiente.

- Figura 58 Perda de carga total em função do número de ciclos para os 101
polímeros PMOT-EQ, PMOT-co-TE-EQ e PMOT-co-ATC-
EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO₄ 0,1 mol.L⁻¹
¹/H₂O:ACN (3:1). Temperatura ambiente.
- Figura 59 Espectro de IV para os monômeros obtidos comercialmente: 114
3-metoxitiofeno (MOT), 3-tiofenoetanol (TE), 3-
tiofenometanol (TM), ácido 3-tiofenocarboxílico (ATC) e 3-
tiofenoetanoato de etila (TAE).

LISTA DE TABELA

N°		Páginas
Tabela 1	Principais Bandas do Espectro de IV do 3(2-acetoxietil)tiofeno e 3-acetoximetiltiofeno	37
Tabela 2	Comprimento máximo de absorção dos monômeros	42
Tabela 3	Potencial de oxidação dos monômeros determinados a 50 mV.s ⁻¹	45
Tabela 4	Resultado do teste de solubilidade dos polímeros obtidos por via química	48
Tabela 5	Atribuições para as principais Bandas do Espectro de IV dos polímeros poli(3-metoxitiofeno) (PMOT), poli(3-tiofenoetanol) (PTE), poli(3-tiofenometanol) (PTM), poli(3(2-acetoxietil)tiofeno) (PAET), poli(3-acetoximetiltiofeno) (PAMT) e poli(3-tiofenoacetato de etila) (PTAE)	53

Tabela 6	Resumo dos dados obtidos para as curvas de UV-vis e Fotoluminescência para os polímeros	55
Tabela 7	Cristalinidade obtida para os polímeros através do método de Ruland	59
Tabela 8	Resultados de TGA e temperaturas de transição para os polímeros	65
Tabela 9	Resultado do teste de solubilidade dos copolímeros obtidos por via química	68
Tabela 10	Principais Bandas do Espectro de IV dos copolímeros	71
Tabela 11	Resumo dos dados obtidos das curvas de Ultravioleta-visível e Fotoluminescência para os copolímeros	72
Tabela 12	Cristalinidade obtida para os copolímeros através do método de Ruland	75
Tabela 13	Resultados de TGA e temperaturas de transição para os copolímeros	79
Tabela 14	Comprimentos de onda do máximo de absorção (λ_{\max}) e do onset da transição polaron/bipolaron (λ_{onset}) para os polímeros e copolímeros obtidos por via eletroquímica	89
Tabela 15	Massa molar media ponderal (\overline{M}_w), massa molar numérica média (\overline{M}_n) e índice de polidispersão ($I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$) para os materiais obtidos	91
Tabela 16	Potencial de oxidação dos monômeros, Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ /H ₂ O:ACN (3:1). Temperatura ambiente	93
Tabela 17	Resumo dos dados eletroquímicos obtidos a 50mV.s ⁻¹ para os polímeros obtidos por via eletroquímica	100

Tabela 18	Principais Bandas do Espectro de IV do 3-metoxitiofeno	115
Tabela 19	Principais Bandas do Espectro de IV do 3-tiofenoetanol	115
Tabela 20	Principais Bandas do Espectro de IV do 3-tiofenometanol	116
Tabela 21	Principais Bandas do Espectro de IV do ácido 3-tiofenocarboxílico	116
Tabela 22	Principais Bandas do Espectro de IV do 3-tiofenoacetato de etila	117

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Área
AC	Acetona
ACN	Acetonitrila
AET	3(2-acetoxietil)tiofeno
AMT	3-acetoximetiltiofeno
ATC	Ácido 3-tiofenocarboxílico
ATR	Refletância Total Atenuada (attenuated total reflectance)
BC	Banda de condução
BV	Banda de Valência
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CI	Conversão interna
CIS	Cruzamento Intersistema
CV	Carbono Vítreo
DCM	Diclorometano

Dept135	Distortionless Enhancement Polarization Transfer
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential scanning calorimetry)
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	N,N-dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios-x
DTG	Termogravimetria Diferencial (Diferencial thermogravimetric)
E	Potencial (V)
EC	Eficiência Coulômbica
Ec	Contra eletrodo
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
Et	Eletrodo de trabalho
Er	Eletrodo de referência
Eg	Energia do gap
$E_{p,a}$	Potencial de pico anódico
$E_{p,c}$	Potencial de pico catódico
E_{λ}	Potencial de inversão
$E_{p/2}$	Potencial de meio pico
E°	Potencial Formal
GPC	Cromatografia de permeação em gel (gel permeation chromatography)
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (Highest Occupied Molecular Orbital)
I	Corrente (A)
$I_{p,a}$	Corrente de pico anódico
$I_{p,c}$	Corrente de pico catódico
I_{λ}	Corrente de inversão
IV	Infravermelho
ITO	Oxido de índio dopado com estanho
LUMO	Orbital Molecular Ocupado de mais Baixa Energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar média ponderada

MOT	3-metoxitiofeno
OLED	Diodo emissor de luz orgânico (Organic Light Emitting Diodes)
PA	Poli(acetileno)
PAET	Poli(3(2-acetoxietil)tiofeno)
PAMT	Poli(3-acetoximetiltiofeno)
PCE	Polímeros Condutores Extrínsecos
PCI	Polímero Condutor Intrínseco
PL	Fotoluminescência (Photoluminescence)
PLED	Diodos emissores de luz poliméricos (Polymer Light-Emitting Diodes)
PMOT	Poli(3-metoxitiofeno)
PMOT-co-AET	Poli(3-metoxitiofeno-co-3(2-acetoxietil)tiofeno)
PMOT-co-AMT	Poli(3-metoxitiofeno-co-3-acetoximetiltiofeno)
PMOT-co-ATC	Poli(3-metoxitiofeno-co-ácido 3-tiofenocarboxílico)
PMOT-co-TAE	Poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoacetato de etila)
PMOT-co-TE	Poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoetanol)
PMOT-co-TM	Poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenometanol)
PPP	Poli(para-fenileno)
Pt	Platina
PTAE	Poli(3-tiofenoacetato de etila)
PTE	Poli(3-tiofenoetanol)
PTM	Poli(3-tiofenometanol)
Q	Carga
Q _a	Carga anódica
Q _c	Carga catódica
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
S0	Sóliton neutro
S+	Sóliton carregado positivamente
S-	Sóliton carregado negativamente
t	Tempo (s)
TAE	3-tiofenoacetato de etila

TE	3-tiofenoetanol
TG	Termogravimetria
T _g	Transição Vítrea
THF	Tetrahidrofurano
TM	3-tiofenometanol
TMS	Tetrametilsilano
VC	Voltametria Cíclica
v	Velocidade de Varredura
ΔE _p	Separação entre os potenciais de pico para um sistema reversível

CONTEÚDO

	Páginas
Introdução	1
Capítulo 1 – Considerações Iniciais	3
1.1. Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI) e suas propriedades	3
1.2. Estrutura eletrônica, eletrocromismo e luminescência em Polímeros Condutores Intrínsecos	6
1.3. Politiofenos e derivados: características e aplicações	12
1.4. Principais métodos de obtenção dos Politiofenos e derivados	14
1.4.1. Síntese Química	14
1.4.2. Síntese Eletroquímica	17
1.5. Técnicas Eletroquímicas – Conceitos Importantes	18
1.5.1. Voltametria Cíclica	18
1.5.1.1. Sistemas Reversíveis	21
1.5.1.2. Sistemas Quase-reversíveis e Irreversíveis	23
1.5.2. Cronoamperometria	24

Objetivos	26
Capítulo 2 – Materiais e Métodos	28
2.1. Materiais e Reagentes	28
2.1.1. Reagentes	28
2.1.2. Métodos	29
2.1.2.1. Técnicas utilizadas nas caracterizações dos Monômeros e Polímeros obtidos	29
2.1.2.2. Técnicas Eletroquímicas	30
2.1.2.3. Determinação do potencial de oxidação dos monômeros	31
2.1.2.4. Procedimento de síntese dos monômeros	31
2.1.2.4.1. Síntese do 3-acetoximetiltiofeno	31
2.1.2.4.2. Síntese do 3(2-acetoxietil)tiofeno	32
2.1.2.5. Procedimento geral da síntese química dos polímeros e copolímeros	32
2.1.2.5.1. Polímeros	32
2.1.2.5.2. Copolímeros	33
2.1.2.6. Procedimento geral da síntese eletroquímica dos polímeros e copolímeros	34
2.1.2.6.1. Síntese eletroquímica dos polímeros	34
2.1.2.6.2. Síntese eletroquímica dos copolímeros	34
Capítulo 3 - Caracterização Físico-Química dos Monômeros, Polímeros e Copolímeros obtidos via Química	35
3.1. Monômeros obtidos através de síntese química	35
3.1.1. Espectroscopia na região do Infravermelho	35
3.1.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H), carbono 13 (RMN ¹³ C) e Dept135	37
3.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-vis) para os monômeros em estudo	41
3.4. Medidas de Voltametria Cíclica (VC) para os monômeros em	43

estudo	
3.5. Caracterização dos polímeros poli(3-metoxitiofeno) (PMOT), poli(3-tiofenometanol) (PTM), poli(3-tiofenoetanol) (PTE), poli(3-tiofenoacetato de etila) (PTAE), poli(3-acetoximetiltiofeno) (PAMT) e poli(3(2-acetoxietil)tiofeno) (PAET)	46
3.5.1. Abordagem Geral	46
3.5.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	50
3.5.3. Caracterizações ópticas dos polímeros: Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis) e Fotoluminescência (PL)	54
3.5.4. Difração de Raios-X (DRX)	57
3.5.5. Análise Térmica: Termogravimetria (TG)/Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	61
3.6. Caracterização dos copolímeros poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoetanol) (PMOT-co-TE), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenometanol) (PMOT-co-TM), poli(3-metoxitiofeno-co-acido 3-tiofenocarboxílico) (PMOT-co-ATC), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoacetato de etila) (PMOT-co-TAE), poli(3-metoxitiofeno-co-3-acetoximetiltiofeno) (PMOT-co-AMT), poli(3-metoxitiofeno-co-3(2-acetoxietil)tiofeno) (PMOT-co-AET)	66
3.6.1. Abordagem Geral	66
3.6.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	69
3.6.3. Caracterizações ópticas dos copolímeros: espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Fotoluminescência (PL)	72
3.6.4. Difração de Raio-X	75
3.6.5 - Análise térmica: Termogravimetria (TG)/Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	77
Capítulo 4 - Caracterização dos Polímeros e Copolímeros obtidos por via eletroquímica	82
4.1. Abordagem Geral	82
4.2. Espectroscopia na região do Infravermelho	84
4.3. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)	87

4.4. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)	90
4.5. Voltametria Cíclica	93
Conclusão	102
Referências Bibliográficas	105
Anexo I	114

INTRODUÇÃO

O estudo e desenvolvimento de polímeros condutores é uma interessante área de pesquisa com grande potencial aplicativo, que tem crescido rapidamente em química de polímeros (VARIS et al., 2006). Existem dois tipos de polímeros condutores: os Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI's) e os Polímeros Condutores Extrínsecos (PCE's). A diferença entre eles é que no caso dos PCE's a condutividade se dá através da adição de materiais condutores na matriz polimérica. Já os PCI's, têm sua condutividade associada à presença de um sistema π -conjugado. Os polímeros são materiais extremamente interessantes que até a década de 70, apresentavam-se como sinônimo de materiais isolantes. Em 1977, Shirakawa e colaboradores reportaram que o tratamento do poli(acetileno) com ácido ou base de Lewis resultava em um polímero com condutividade de até onze ordens de magnitude de sua condutividade inicial (antes do tratamento) (CHIANG et al., 1977), podendo atingir condutividade comparáveis a de metais como o cobre (10^6 S.cm^{-1}) através de tratamentos (FAEZ et al., 2000a). Esta descoberta fez com que uma nova visão sobre a potencialidade dos polímeros fosse criada. Desde então diversos pesquisadores têm-se dedicado ao desenvolvimento de polímeros com propriedades eletrônicas e ópticas para fins de aplicação em diversos dispositivos.

A capacidade de variação reversível da oxidação (baixo potencial de ionização e alta afinidade eletrônica) dos PCI's, a boa estabilidade térmica e ambiental, a boa condutividade, as propriedades ópticas promissoras, entre outras propriedades, faz com que estes materiais apresentem inúmeras aplicações tais como: Anticorrosivos, Diodos Emissores de Luz Poliméricos (PLEDs, do inglês Polymer Light-Emitting Diodes), em baterias recarregáveis, etc.

Neste contexto, diversos poli(heterociclos) têm sido estudados. A busca pela melhora em suas propriedades ópticas e eletrônicas, além de uma melhor processabilidade tem motivado pesquisadores de todo o mundo à busca de novos precursores, métodos de síntese e substituintes que podem dar ao material final características desejáveis, como boa solubilidade.

Entre os PCI, pode-se destacar os politiofenos que são uma classe de polímeros que se enquadra perfeitamente no perfil de PCI's. Estes materiais têm sido intensamente estudados nas últimas décadas devido as suas promissoras aplicações, podendo ser obtidos a partir de síntese química ou eletroquímica. Neste contexto, esta dissertação de mestrado dedicou-se à síntese e ao estudo de diferentes polímeros e copolímeros derivados de tiofenos β -substituídos.

A dissertação apresentada a seguir foi estruturada da seguinte forma: no Capítulo 1 é apresentada uma revisão bibliográfica com as características principais dos polímeros condutores intrínsecos e alguns conceitos fundamentais de eletroquímica que facilitam o entendimento da síntese dos polímeros e dos estudos eletroquímicos realizados; no Capítulo 2 são descritos os materiais, métodos de síntese e as técnicas de caracterizações utilizadas. O Capítulo 3 foi dedicado à apresentação e discussão dos resultados da caracterização Físico-Química dos monômeros, homopolímeros e copolímeros obtidos por via química; o Capítulo 4 mostra a síntese e o estudo de polímeros por via eletroquímica, além de algumas caracterizações espectroscópicas destes materiais; por fim, são colocadas as conclusões obtidas durante este trabalho, bem como as perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1

1. Considerações Iniciais

1.1. Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI) e suas propriedades

Desde a década de 60, já é conhecido que determinados compostos orgânicos com duplas ligações conjugadas podem apresentar propriedades semicondutoras, porém o interesse por este tipo de material não foi de imediato devido ao fato de os primeiros PCI's se apresentarem insolúveis, infusíveis e, por conseqüência, com baixo potencial tecnológico (MAIA et al. 2000). Com a descoberta de que o tratamento do poliacetileno com ácidos ou bases de Lewis provocava um aumento da condutividade deste material em até onze ordens de grandeza (CHIANG et al., 1977), despertou o interesse da comunidade científica em relação ao desenvolvimento destes PCI que, por sua vez, combinam em um único material as propriedades elétricas de um metal ou semicondutor com as vantagens de um polímero, como processabilidade (MAIA et al., 2000).

Os PCI's são também conhecidos como “metais sintéticos” devido ao fato de possuírem propriedades elétricas, magnéticas, eletrônicas e ópticas semelhantes aos dos metais. Estes materiais têm sua condutividade associada à presença do sistema π conjugado em sua estrutura. Tais materiais passam de isolante a condutor através de adição de substâncias denominadas dopantes (dopagem química), sendo o termo dopante utilizado em analogia aos materiais semicondutores inorgânicos (FAEZ et al., 2000b). A dopagem em polímeros é o resultado de adição de contra-íons na estrutura do material quando ele se encontra sob diferentes estados de oxidação. Quando um polímero encontra-se no estado oxidado, significa que este material apresenta cargas positivas resultantes da saída de elétrons e criação de defeitos. Para que a eletroneutralidade do polímero seja mantida, espécies carregadas negativamente são atraídas para dentro da estrutura do polímero. Este processo é conhecido como dopagem p. O fenômeno contrário (polímero reduzido) provoca a entrada de cátions na estrutura do material (dopagem n) (CARPI & ROSSI, 2006). A condutividade destes polímeros pode ser modulada através do controle da quantidade e do tipo de dopante (MAIA et al., 2000; FAEZ et al., 2000b). O politiofeno e o polipirrol são exemplos de polímeros que podem sofrer estes tipos de dopagem. Esses polímeros possuem em sua estrutura elétrons π conjugados por toda sua extensão (Figura 1), e são, geralmente, isolantes ou semicondutores em sua forma não dopada, contudo, podem ser transformados em um material condutor, comparável a um metal, quando são submetidos ao processo de dopagem (KABASAKALOGLU et al., 1999).

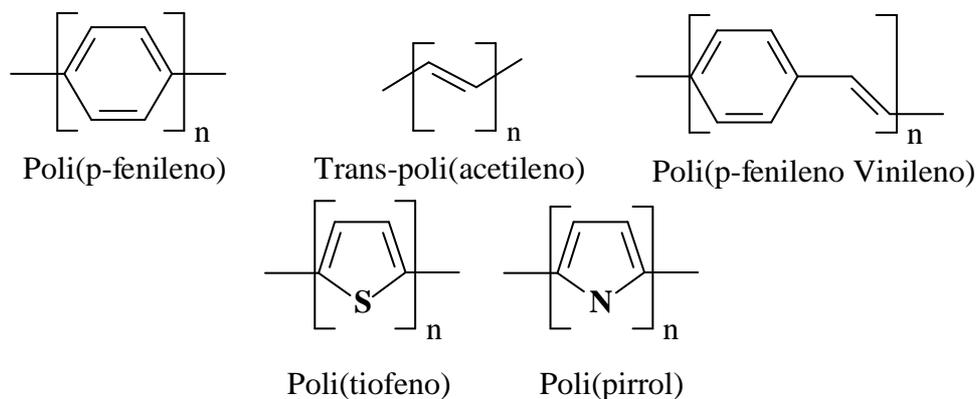


Figura 1: Estrutura de alguns polímeros intrinsecamente condutores.

A obtenção de polímeros condutores solúveis tem sido realizada através da síntese de oligômeros com substituintes que favoreçam a solubilização do material ou através de precursores solúveis. Patil et al. (1987) reportaram a obtenção do Poli(3-tiofeno- β -etanossulfonato) de sódio e do Poli(3-tiofeno- δ -butanossulfonato) de sódio que apresentavam-se solúveis em água. Varis et al. (2006) obtiveram o polímero poli(1-4-nitrofenil-2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol), P(SNSNO₂), tanto pelo método químico como pelo método eletroquímico que, por sua vez, apresentou-se solúvel em diversos solventes orgânicos comuns.

As propriedades dos polímeros orgânicos dependem de suas características estruturais, possuindo uma estrutura morfológica muitas vezes complicada dependendo do método e das condições de síntese (KABASAKALOGLU et al., 1999). As condições em que estes materiais são eletrossintetizados influenciam nas propriedades elétricas e físico-químicas do material final. Diante disto, a concentração do monômero, a temperatura e a natureza do meio eletrolítico são alguns dos parâmetros que devem ser controlados para a obtenção de polímeros com propriedades satisfatórias (MAIA et al., 2000). Kabasakaloglu et al. (1999) em seus estudos das propriedades eletroquímicas de politiofenos observaram que filmes obtidos eletroquimicamente apresentavam propriedades eletroquímicas e valores de condutância diferentes dependendo do tipo e da concentração do eletrólito suporte empregado.

As mudanças nas propriedades ópticas destes materiais são o resultado das modificações nos estados eletrônicos dos polímeros condutores. Assim, ao modular o estado eletrônico do polímero, podem-se obter materiais com aplicações específicas que estão relacionadas com suas propriedades eletrônicas/ópticas. Com base neste princípio, dispositivos optoeletrônicos são construídos com base nas propriedades eletrônicas/ópticas do material componente (LEE & PARK, 2004).

Outra interessante propriedade dos PCI's é o fato de sofrerem oxidação reversível (OFER et al., 1990), o que possibilita sua aplicação em baterias. Além disso, muitos deles apresentam mudança de cor associada ao potencial aplicado ou ao nível de oxidação, possibilitando aplicações em dispositivos eletrocromáticos (MERT et al., 2006).

1.2. Estrutura eletrônica, eletrocromismo e luminescência em Polímeros Condutores Intrínsecos

Os PCI's podem ser divididos em dois tipos: os polímeros com estado fundamental com configuração eletrônica degenerada (existente somente para o trans-poli(acetileno)) e os que apresentam uma não-degenerescência (FALEIRO, 2007). A Figura 2 mostra as duas possíveis estruturas com energia degenerada para o trans-poli(acetileno) (trans-PA) (representados pelos números 1 e 2, Figura 2a) e as duas estruturas com energia não degenerada para o poli(para-fenileno) (PPP) (representados pelos números 3 e 4, Figura 2b). Para o trans-PA, devido este ser o único polímero com presença de estruturas com energia degenerada, pode ocorrer o aparecimento de defeitos em seu esqueleto conhecidos como sóliton, cuja principal característica é a inversão do sentido da conjugação (sóliton – representado por um sinal em forma de círculo marcando o ponto da mudança entre os estados de energia degenerados da estrutura do trans-PA, Figura 2c), o que resulta no aparecimento de níveis de energia dentro da Lacuna Energética ou *Band gap* (E_g) (diferença de energia entre os orbitais HOMO¹ e o LUMO², tomada como sendo a energia de máxima absorção do material) destes materiais (Figura 3). Para os polímeros com estruturas não-degeneradas (demais PCI's existentes), o defeito representado por um pequeno círculo a esquerda da estrutura do PPP, Figura 2d, separa a região mais energética da que apresenta menor energia. Devido a diferença de energia entre estas regiões ocorre o aparecimento de um segundo defeito (sinal positivo a direita da Figura 2d) para que a cadeia polimérica apresente-se com configuração de menor energia nas suas extremidades. O resultado deste fenômeno é o aparecimento de níveis de energia simetricamente separados (ligante e ante-ligante), que podem ser do tipo polaron (Figura 2d) (se uma carga positiva ou negativa for injetada na estrutura do polímero através de dopagem) ou bipolaron para caso de uma segunda carga ser injetada e recombinada (combinação de dois polarons – energeticamente

¹ HOMO - Orbital Molecular Ocupado de Maior energia (do inglês "Highest Occupied Molecular Orbital") ou simplesmente banda de valência (BV).

² LUMO - Orbital Molecular Desocupado de mais baixa energia (do inglês "Lowest Unoccupied Molecular Orbital") ou banda de condução (BC).

favorável). A Figura 3 mostra os níveis de energia resultantes da formação do sóliton para o trans-PA (Figura 3a), polaron e bipolaron (Figura 3b).

Os sólitons presentes na estrutura do trans-PA apresentam-se com três possíveis estados de energia (Figura 3a). Para o sóliton neutro (S0) (cadeia eletricamente neutra) existe um elétron desemparelhado no nível de energia dentro do Eg, fazendo com que o mesmo apresente-se com carga nula e spin igual a $\frac{1}{2}$. No caso de ocorrer à remoção deste elétron, o nível de energia no interior do Eg torna-se carregado positivamente e sem spin. A injeção de um elétron faz com que o defeito apresente-se com carga negativa e spin total igual a zero.

A Figura 3b mostra um esquema para os níveis de energia criados dentro do Eg para os polímeros com estruturas não degeneradas. A formação de um polaron resulta no aparecimento de dois níveis de energia simetricamente separados dentro do Eg, como dito anteriormente. Desta forma, a presença de um elétron no nível de energia criado no interior de Eg resulta em uma carga positiva (+e) com spin $\frac{1}{2}$. A injeção de mais uma carga positiva (polaron positivo) e a recombinação com um polaron já existente resulta na formação do bipolaron com uma carga positiva +2e e sem spin.

O surgimento destes níveis de energia no interior do Eg pode conduzir a materiais coloridos com interessantes propriedades.

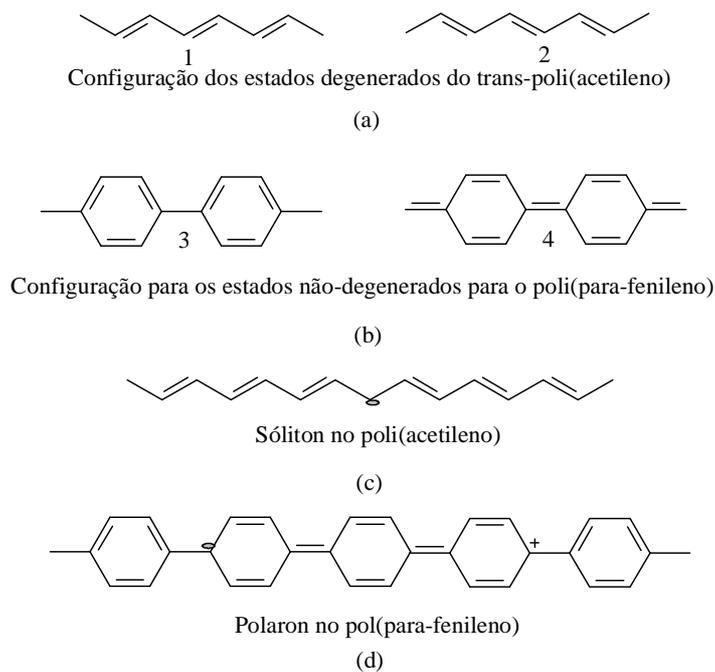


Figura 2: Estruturas degeneradas para o trans-PA (a), não-degeneradas para o PPP (b), sóliton na estrutura do trans-PA (c) e polaron positivo na estrutura do PPP (d).

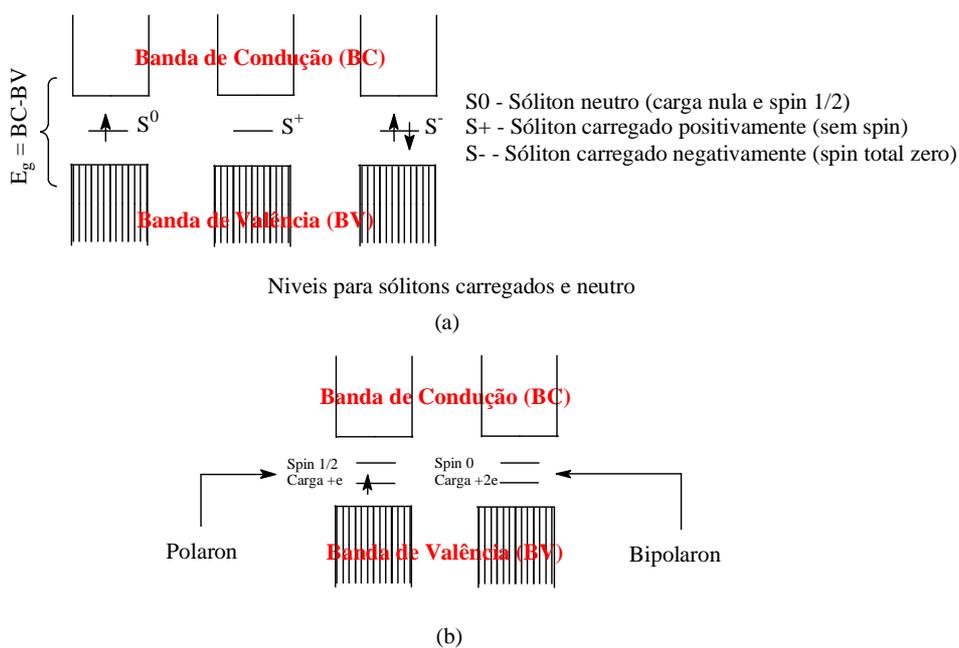


Figura 3: Esquema dos níveis de energia para o (a) sóliton presente na estrutura da trans-PA e (b) para polarons e bipolarons em polímeros que não apresentam estruturas degeneradas.

O eletrocromismo é o resultado da geração de diferentes bandas de absorção eletrônicas na região do visível devido às mudanças nos estados redox de um material, podendo ocorrer mudança entre um estado transparente e um colorido ou entre dois estados coloridos (MORTIMER, 1997), ou seja, mudam suas propriedades ópticas sob inserção/extração de carga (GRANQVIST, 2005).

De acordo com Mortimer (1997) e Granqvist (2005) um dispositivo eletrocromico pode ser construído através da união de 5 camadas entre dois substratos como, por exemplo, o vidro ou um poliesteres flexíveis (sendo o vidro um dos mais utilizados), devendo estas camadas serem transparentes a luz visível. Como substrato e camada condutora transparente pode-se utilizar o ITO obtido comercialmente (placa de vidro com $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ – condutor – depositado sobre sua superfície). Desta forma, colocam-se três camadas entre duas placas de ITO, sendo um filme de armazenamento de íons, um condutor iônico (eletrólito) e um filme eletrocromico, como mostrado na Figura 4.

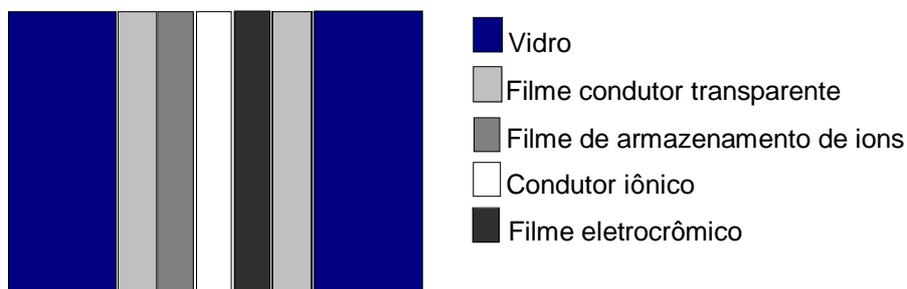


Figura 4: Esquema de um dispositivo eletrocromico.

Quando se aplica um potencial adequado entre os dois filmes condutores transparentes (placa de ITO), íons podem migrar da camada de armazenamento de íons para o filme eletrocromico (cátions – para o caso de aplicação de um potencial catódico e ânions – para o caso da aplicação de um potencial anódico) através do eletrólito, provocando uma dopagem do material eletrocromico, como forma de balancear as cargas geradas devido a injeção (carga negativa) ou retirada (carga positiva) de elétrons do material eletrocromico durante a aplicação do potencial (CARPI & ROSSI, 2006). Estes processos de dopagem são acompanhados por criação de níveis de energia dentro

da lacuna de energia dos filmes eletrocromicos, que por sua vez, resulta na variação de cor do filme eletrocromico devido a modificações nas propriedades eletrônicas (principalmente do E_g), acompanhadas de variação de suas propriedades ópticas. Se ao final do pulso de corrente ocorrer a permanência da cor devido ao novo estado de oxidação do material, este fenômeno passa a ser conhecido como “efeito memória” (MORTIMER, 1997).

Para que um PCI seja aplicável em um dispositivo eletrocromico ele deve apresentar certos pré-requisitos entre os quais podemos citar: boa processabilidade, alto contraste óptico, flexibilidade e tempo de resposta rápido, entre outros (PANG et al., 2006). Materiais como o Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) (SOTZING et al., 1996) e derivados (SANKARAN & REYNOLDS, 1997) e o Poli(3-clorotiofeno) (PANG et al., 2006) são exemplos de polímeros condutores com tais propriedades.

A luminescência dos materiais poliméricos ocorre, principalmente, através da formação de éxcitons singlete (BIANCHE, 2002). Quando os elétrons do PCI são excitados, seja por um estímulo elétrico ou pela incidência de uma luz com comprimento de onda adequado, estes podem ser promovidos do estado fundamental – orbital π , HOMO, ao estado excitado – orbital π^* , LUMO. Após o processo de excitação os elétrons podem sofrer relaxação e retornarem ao estado fundamental através de três diferentes processos: (a) perda de energia na forma de luz (Fluorescência), (b) relaxação não radiativa através da ativação de fônons (relaxação vibracional) (Conversão Interna, CI) ou (c) por um Cruzamento Intersistema (CIS) entre o estado singlete excitado e um estado tripleto excitado decaindo em seguida através de CI até o estado tripleto excitado de mais baixa energia com posterior transição radiativa para o estado fundamental (Fosforescência) ou por CI (FALEIROS, 2007). A Figura 5 ilustra os fenômenos de transições radiativas e não-radiativas descritos anteriormente.

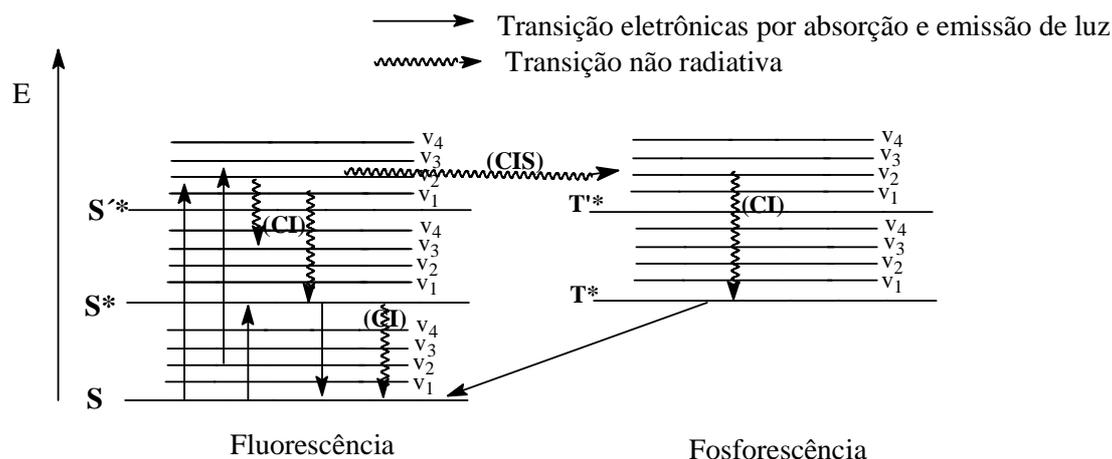


Figura 5: Transições eletrônicas possíveis pela interação entre um PCI e um fóton (luz visível ou ultravioleta), onde **S** representa os níveis eletrônicos e **v** os níveis vibracionais.

O processo de excitação por luz seguido de luminescência é conhecido como Fotoluminescência (PL, do inglês “Photoluminescence”). O processo de injeção de elétrons e buracos gerando emissão de luz pelo polímero devido à recombinação dentro da matriz polimérica é conhecido como eletroluminescência. Mesmo que elétrons após serem excitados com luz com energia adequada ou por injeção de elétrons e buracos estejam em níveis de energia maiores que o LUMO (E_{00}), os mesmos sofrem transições não radiativas até que atinjam o nível de energia E_{00} (Regra de Kasha) (FALEIROS, 2007). Em seguida, estes elétrons relaxam para os diferentes subníveis vibracionais de energia do estado fundamental, através da emissão de luz. Para os PCI’s o E_g varia entre 1 e 3 eV, o que atribui a estes materiais uma característica semicondutora.

Um dispositivo eletroluminescente pode ser construído colocando-se uma ou mais camadas de um PCI entre dois eletrodos, um metal de baixa função trabalho de extração (Al, Ca) que pode injetar elétrons na banda de condução do polímero (cátodo), e um eletrodo que deve apresentar função trabalho de extração maior (Au, ITO (vidro recoberto com material condutor, $In_2O_3:Sn$)) de forma que ele possa injetar buracos na banda de valência (ânodo), sob a ação de um campo elétrico (Figura 6). Elétrons e buracos injetados dentro do polímero recombina-se radioativamente gerando eletroluminescência.

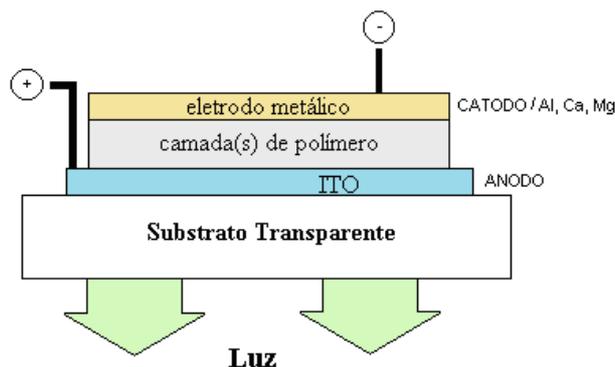


Figura 6: Esquema de um dispositivo emissor de luz baseado em PIC eletroluminescente. A camada de ITO (óxido de índio dopado com estanho $\text{InO}_3/\text{SnO}_2$) tem dupla função, como eletrodo e como uma janela transparente para a passagem da luz emitida.

Um fato interessante é que boa parte dos polímeros utilizados em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs, do inglês “Organic Light Emitting Diodes”) que apresentam propriedades eletroluminescentes, também apresentam a capacidade de fotoluminescer (CARPI & ROSSI, 2006), o que mostra a importância das medidas de PL em polímeros condutores.

1.3. Politiofenos e derivados: características e aplicações

O tiofeno é um composto heterocíclico aromático de cinco membros onde o heteroátomo é o enxofre (Figura 7) (CAMERON, 1949; HARTOUGH, 1950). Este composto foi descoberto em 1883 pelo alemão Victor Meyer, após a investigação da falha de um teste para identificação de benzeno (Teste indofenina de Von Baeyer’s), tendo sua fórmula molecular confirmada como $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. Em 1885, dois Professores, Carl Paal e Jacob Volhard, das Universidades de Erlangen e Halle, respectivamente, realizaram simultaneamente a síntese de derivados de tiofeno, o que contribuiu muito para o estudo desse novo composto (CAMERON, 1949).

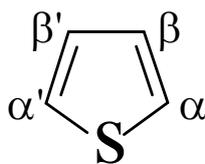


Figura 7: Estrutura química do tiofeno.

O nome tiofeno foi escolhido devido à presença de enxofre na estrutura molecular do composto e da observação de propriedades semelhantes entre o tiofeno e o benzeno (HARTOUGH, 1950). Vários estudos com os tiofenos têm sido realizados desde a sua descoberta não só no que diz respeito à obtenção de diferentes compostos, mas também em aplicações biológicas (CLAPP et al., 1947; BENY et al., 1982; KAGAN & ARORA, 1983) e tecnológicas.

Politiofenos e seus derivados, obtidos através de polimerização química ou eletroquímica a partir de seus respectivos monômeros, têm sido alvos de um amplo número de estudos devido às promissoras aplicações ópticas, eletrônicas e eletroquímicas (FALL et al., 2005; HOU et al., 2006; LIESA et al., 2006). Estudos realizados por Ofer et al (1990) mostram que os politiofenos possuem uma janela de potencial finito de alta condutividade quando são eletroquimicamente oxidados, a baixa temperatura, em SO_2 /eletrólito.

Estes materiais possuem boa estabilidade térmica e ambiental e podem ser utilizados como condutores elétricos, diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs), células fotovoltaicas poliméricas, baterias recarregáveis (LI & ALBERY, 1991), transistores orgânicos (HOU et al., 2006; PANG et al., 2007) e anticorrosivos (LIESA et al., 2006; OCAMPO et al., 2005). Diante disto, diferentes modificações químicas têm sido realizadas em politiofenos nos últimos anos com o intuito de melhorar as propriedades destes polímeros para satisfazer estas diversas aplicações (TAN et al., 2007).

1.4. Principais métodos de obtenção dos Politiofenos e derivados

1.4.1. Síntese Química

A síntese química dos politiofenos é comumente realizada através do método de poliadição. Este método baseia-se na oxidação do monômero através de um agente iniciador (agente oxidante) o que leva à formação de íons-radicais e posterior acoplamento dos monômeros íons-radicais, passando pelas etapas de iniciação, propagação e finalização (Figura 8) (RONCALI, 1992). A polimerização química mais utilizada emprega haletos metálicos como agente iniciador sendo o cloreto férrico o mais utilizado com razão molar 4:1 (FeCl_3 :monômero) sob atmosfera inerte (CHEN & TSAI, 1993; ANDERSSON et al., 1994; BIZZARRI et al., 1995). Para melhorar a regiorregularidade deste método é usual proteger a posição 3 do anel tiofênico.

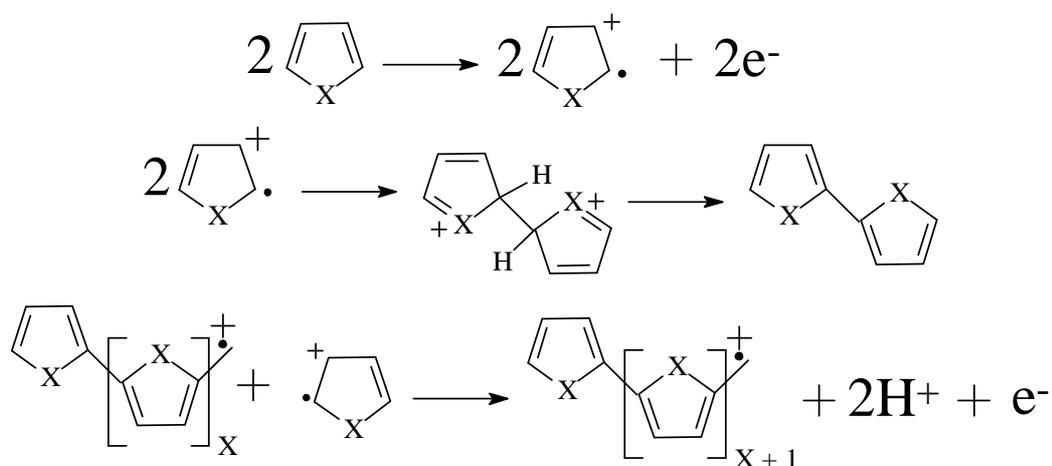


Figura 8: Mecanismo geral para a polimerização de monômeros heteroaromático.

Pode-se também obter politiofenos e seus derivados através do acoplamento de Grignard que é realizado a partir de monômeros 2,5-dihalogeniotiofeno e derivados, Figura 9 (HOU et al., 2006). McCullough e Lowe (1992) reportaram a obtenção de poli(3-alkiltiofeno) com alta regioregularidade através da formação intermediária de

organo-lítio na posição 5 de um 3-alkiltiofeno, seguido de transmetalização com um composto organomagnésio de Grignard, catalisados por Ni(dppp)Cl₂. Pomerantz et al. (1999) reportaram a obtenção de polímeros derivados de tiofenos (dibromo ésteres) através da reação de acoplamento de Ullmann utilizando-se 3 equivalentes de cobre metálico em dimetilformamida (DMF), porém, esta reação apresenta um tempo reacional alto (7 dias), enquanto que o método oxidativo com FeCl₃ gasta cerca de algumas horas, tendo um máximo reportado na literatura de 24 horas.

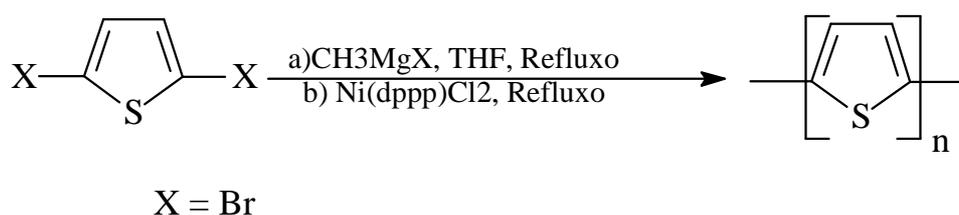


Figura 9: Esquema da polimerização do tiofeno via acoplamento de Grignard.

O poli(3-metoxitiofeno) (PMOT) pode ser obtido a partir da polimerização química através da oxidação do monômero 3-metoxitiofeno na presença de FeCl₃, sob atmosfera inerte (N₂). Hu e Xu (2000) realizaram a síntese química à baixa temperatura (0 °C) de vários poli(3-alcóxi-tiofeno) incluindo o PMOT e obtiveram compostos com considerável massa molecular (Mn variando de 1875 a 2780, com índices de polidispersão em torno de 1,2) em um tempo significativamente curto de reação (2h) o que é muito atrativo já que outros pesquisadores relatam reações que demoram até 24h a temperatura ambiente (DAOUST & LECLERC, 1991). A obtenção de copolímeros pode também ser realizada através da formação de íons radicais empregando-se o cloreto férrico como agente iniciador (CASA et al., 2005).

O poli(3-tiofenoetanol) tem sido obtido através de duas rotas: na primeira (a) realiza-se uma acetilação do monômero 3-tiofenoetanol (a'), seguida de polimerização utilizando o FeCl₃ como agente oxidante (a''), acompanhada de uma reação de saponificação (a''') (LOWE & HOLDCROFT, 1995); já a segunda rota (b) envolve a polimerização química direta do 3-tiofenoetanol com FeCl₃ como reportada por Philip et al. (2004). A primeira rota é mais aconselhada, pois assim impede-se que o grupo

hidroxila atue como um nucleófilo no decorrer da polimerização. A Figura 10 mostra as duas rotas sintéticas para a obtenção do polímero Poli(3-tiofenoetanol).

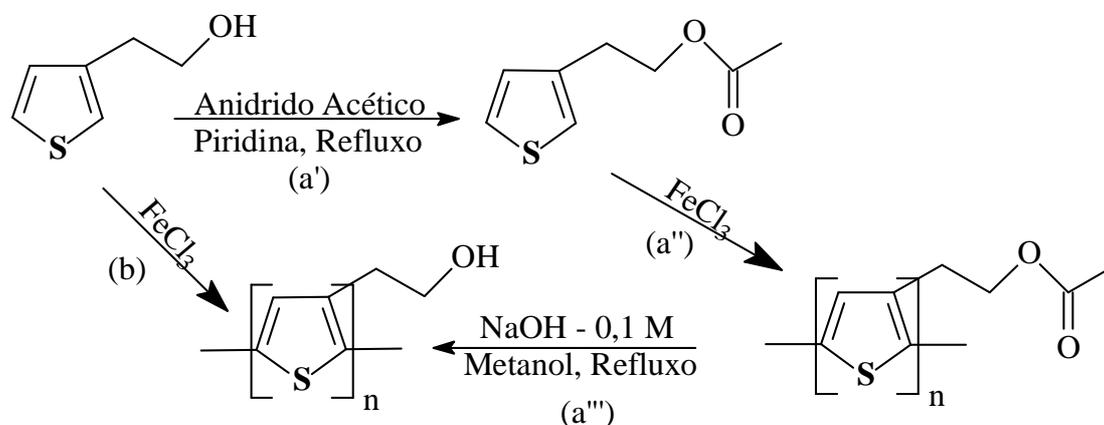


Figura 10: Obtenção do polímero poli(3-tiofenoetanol) via síntese química: (a) polimerização do éster seguido de reação de saponificação e (b) polimerização direta do 3-tiofenoetanol.

O método de polimerização utilizando FeCl₃ como agente oxidante é um método simples, porém o produto final pode apresentar significantes defeitos regioquímicos, contudo, pode-se obter através desta metodologia materiais regioregulares (ANDERSSON et al., 1994; CALADO et al., 2008). De acordo com Andersson et al. (1999), os tiofenos β -substituídos podem acoplar de três formas diferentes: cabeça-cabeça (head-head, HH), cauda-cauda (tail-tail, TT) e cabeça-cauda (head-tail, HT). A Figura 11 mostra as possíveis regioregularidades para o acoplamento de dois monômeros derivado do tiofeno β -substituído.

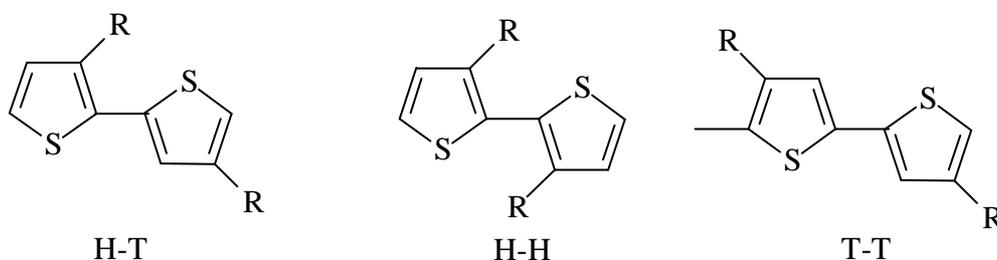


Figura 11: Possíveis regioregularidades de acoplamento entre dois monômeros derivados do tiofeno β -substituído.

Chen e Rieke (1992) descreveram a obtenção de poli(3-hexiltiofenos) regioregulares através da reação entre o 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno e Zn altamente reativo, gerando 2-bromo-5-bromozinco-3-hexiltiofeno que, em seguida, foi polimerizado utilizando-se Ni(dppe)Cl₂ como catalisador. Outro método que possibilita obter polímeros de oligômeros contendo tiofenos foi apresentado no trabalho de Egbe et al. (2005) sendo o polímero obtido pela reação do monômero com ter-butóxido de potássio em solução de tolueno sob refluxo.

1.4.2. Síntese Eletroquímica

Politiofenos podem ser também obtidos por síntese eletroquímica sendo que este método oferece vantagens em relação à síntese química como maior velocidade de síntese e a produção direta dos polímeros sobre o eletrodo tanto no estado dopado ou não-dopado (LATONEN et al., 2006; PANG et al., 2007). Desta forma, é de grande interesse que as condições em que estes materiais são eletrossintetizados sejam controladas, pois a concentração do monômero, juntamente com a temperatura e natureza do meio eletrolítico são alguns dos parâmetros que devem ser controlados para que se possa obter polímeros conjugados com propriedades tecnologicamente atrativas (MAIA et al., 2000).

Alguns monômeros, por apresentarem dificuldades de síntese eletroquímica, necessitam de primeiro passar por transformações químicas, para se obter compostos mais reativos. O 3-tiofenoetanol é um exemplo de monômero que apresenta uma baixa probabilidade de eletropolimerização direta na superfície do eletrodo, pois o mesmo apresenta a forma oxidada propensa a ataques nucleofílicos nas posições 3 e 4, sendo que o papel de nucleófilo pode ser assumido por outro monômero, levando a obtenção de compostos acoplados não eletroativos (DASS et al., 2006). Uma alternativa para se obter o polímero deste monômero é através da proteção prévia do grupo hidroxila por acetilação. Assim, polimeriza-se o éster obtido e em seguida realiza-se uma reação de saponificação para a desproteção do grupo hidroxila.

Usualmente, a eletropolimerização dos monômeros é realizada em célula eletroquímica convencional com uma configuração de três eletrodos. Os monômeros são dissolvidos em um solvente adequado e em baixa concentração que varia de acordo com a facilidade do monômero em sofrer polimerização, contendo um eletrólito suporte numa concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As técnicas eletroquímicas utilizadas para a realização das polimerizações são: Voltametria Cíclica (SOTZING et al., 1996; SANKARAN & REYNOLDS, 1997; FOUAD et al., 2004), Cronopotenciometria (TANG et al., 2006) e Cronoamperometria (BLANKESPOOR & MILLER, 1985; POHJAKALLIO & SUNDHOLM, 1993; MERT et al., 2006).

A polimerização através da técnica de Voltametria Cíclica consiste em varrer, a uma velocidade constante, uma faixa de potencial na qual o potencial máximo de oxidação do monômero esteja incluído. A aplicação de um potencial constante igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero por um determinado tempo é denominada cronoamperometria. Polímeros obtidos por aplicação de uma corrente constante é o resultado da técnica Cronopotenciometria. Como resultado para as três técnicas obtém-se a formação de um filme fino do polímero, na forma oxidada, diretamente sobre o eletrodo de trabalho.

1.5. Técnicas Eletroquímicas – Conceitos Importantes

1.5.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica que apresenta grande importância no estudo de reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho onde sua principal aplicação ocorre como uma análise qualitativa. Seu uso está relacionado principalmente com o estudo da transferência de elétrons entre o eletrodo de trabalho e a espécie eletroativa, e o estudo e elucidação de mecanismos de reações eletroquímicas heterogêneas (reações que ocorrem na interface eletrodo/solução) (BRETT & BRETT, 1993).

Esta técnica se baseia na aplicação de uma variação de potencial linear na forma de uma onda triangular (Figura 12a), tendo como resultado uma corrente em função do potencial (Figura 12b). Deve-se tomar o cuidado de trabalhar numa faixa onde o eletrodo de trabalho e o eletrólito não sejam eletroativos, e onde o solvente seja estável. Além disso, o início da varredura ocorre onde não existe nenhum fenômeno de reação eletroquímica da espécie eletroativa. Assim, o potencial é variado no sentido anódico ou catódico até que não se observe eletroatividade da espécie em estudo. Neste ponto o sentido da varredura do potencial é invertido até o valor inicial (WANG, 2000). A Figura 13 ilustra uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos utilizada durante este trabalho.

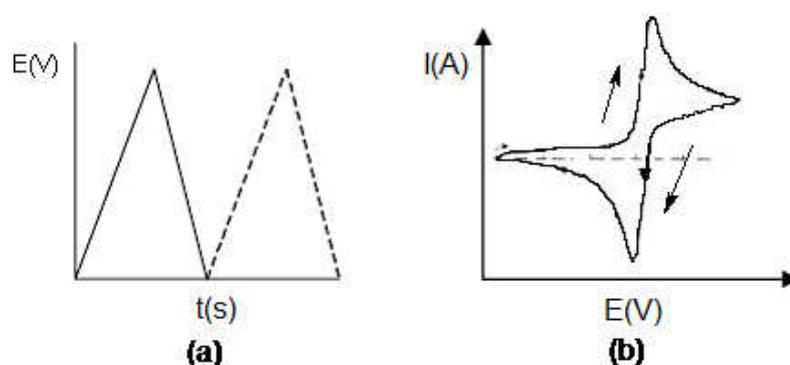


Figura 12: Representação esquemática dos sinais aplicados e medidos na Voltametria Cíclica: (a) Varredura do potencial em função do tempo e (b) Perfil de corrente em função do Potencial.

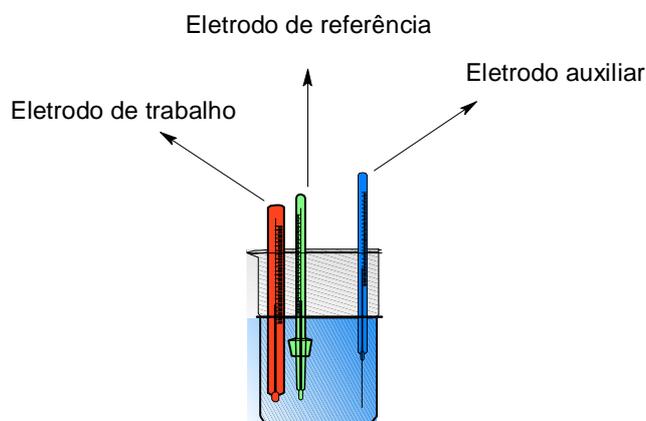


Figura 13: Imagem representativa de uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos.

Os principais parâmetros obtidos das curvas de voltametria cíclica são: Potencial de pico anódico, $E_{p,a}$, Potencial de pico catódico, $E_{p,c}$, Corrente de pico Anódica, $I_{p,a}$, Corrente de pico Catódica, $I_{p,c}$, Figura 14, (KISSINGER & HEINEMAN, 1983).

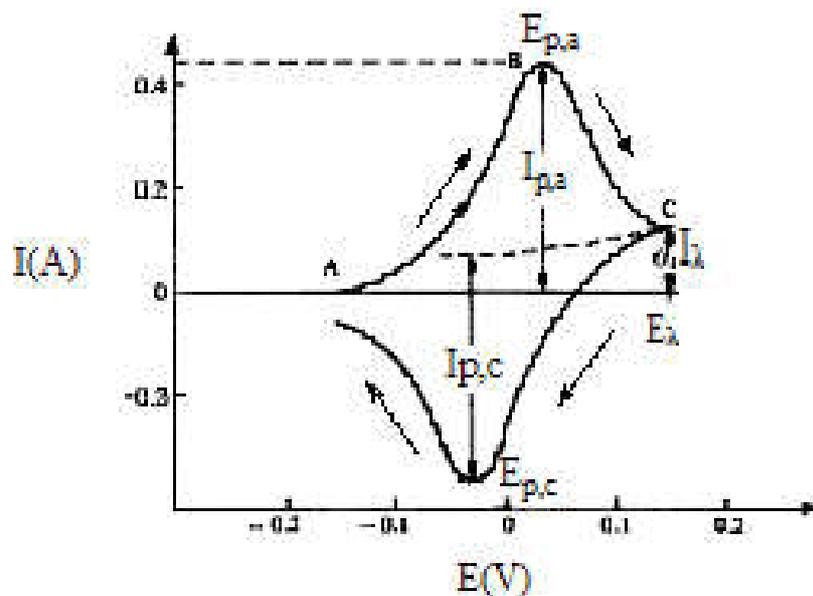


Figura 14: Voltamograma Cíclico: E_{λ} é o potencial de inversão e I_{λ} é a Corrente de inversão.

Quanto à reversibilidade os sistemas eletroquímicos podem apresentar três diferentes comportamentos: reversível, quase-reversível e irreversível. Estes diferentes sistemas serão brevemente discutidos a seguir.

1.5.1.1. Sistemas Reversíveis

A corrente de pico, i_p , pode ser obtida através da equação de Randles-Sevcik (Equação 1):

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

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, A é a área do eletrodo (cm^2), C é a concentração ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) e v é a velocidade de varredura ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) (BRETT & BRETT, 1993).

Para se identificar os sistemas que envolvem reações reversíveis pode se utilizar os seguintes parâmetros:

$$\checkmark I_p \propto v^{1/2} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\checkmark E_p \text{ independe da velocidade de varredura}$$

$$\checkmark |E_p - E_{p/2}| = \frac{58,6}{n} \text{ mV} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\checkmark \left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,c}} \right| = 1 \quad (\text{Equação 4})$$

$$\checkmark \Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0,059}{n} \text{ V} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: E_p é o potencial de pico, $E_{p,a}$ é o potencial de pico anódico, $E_{p,c}$ é o potencial de pico catódico, $E_{p/2}$ é o potencial de meio pico, ΔE_p é a separação entre o potencial de pico para um sistema reversível, n é o número de elétrons envolvidos na reação, $I_{p,a}$ é a corrente de pico anódico e $I_{p,c}$ é a corrente de pico catódico, v é a velocidade de varredura.

O potencial formal, $E^{0'}$, para as reações redox reversíveis podem ser determinado com boa aproximação através da media dos potenciais de pico anódico e catódico (Equação 6).

$$E^{0'} = \frac{1}{2}(E_{p,a} + E_{p,c}) \quad \text{(Equação 6)}$$

Outros parâmetros podem ser utilizados como critério de reversibilidade tais como: a Eficiência Coulômbica, EC (Equação 7) (RIOS, 2007) e a Largura do pico a meia altura, $\Delta E_{p/2}$ (Equação 8) (CALADO, 1999).

$$EC = \frac{Q_a}{Q_c} \times 100 \quad \text{(Equação 7)}$$

$$\Delta E_{p/2} = \frac{0,059}{n} V \quad \text{(Equação 8)}$$

onde Q_a é a carga anódica e Q_c é a carga catódica.

A carga anódica e catódica podem ser obtidas através do cálculo da área sob as curvas dos respectivos picos anódicos e catódicos, como mostra a Equação 9 (CALADO, 1999).

$$Q_c = Q_a = \int \frac{i dE}{v} \quad \text{(Equação 9)}$$

Em um processo ideal reversível espera-se que a carga envolvida no processo de oxidação seja igual a carga utilizada no processo de redução, logo a Eficiência Coulômbica deve ser igual a 100% (RIOS, 2007).

1.5.1.2. Sistemas Quase-reversíveis e Irreversíveis

Em sistemas quase-reversíveis a corrente é controlada pelo transporte de massa e pela transferência de carga. Os voltamogramas deste tipo de sistema apresentam os potenciais de picos mais afastados quando comparados aos voltamogramas de sistemas reversíveis, como pode ser visto nas Figuras 14 e 15a.

No caso de processos irreversíveis a corrente é controlada somente pela transferência de carga. Observa-se nos voltamogramas uma ampla separação entre potenciais de pico, ocorrendo também uma diminuição na altura dos picos individuais. Estes sistemas são também caracterizados pela mudança no potencial de pico com a velocidade de varredura. A Figura 15b ilustra o voltamograma típico para um sistema irreversível.

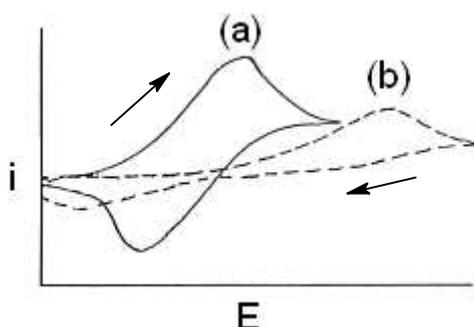


Figura 15: Voltamograma Cíclico: (a) sistema quase-reversível e (b) sistema irreversível.

Informações complementares:

Os picos observados nas curvas voltamétricas correspondem à corrente e potencial máximo envolvido nas reações eletroquímicas que ocorrem no interior das células eletrolíticas. Este fenômeno é interpretado da seguinte forma: no início da aplicação do potencial, por exemplo, anódico não existe troca de elétrons entre o eletrodo e a espécie eletroativa, logo nenhuma corrente é observada; com o aumento do

potencial nota-se que começa ser registrado corrente, o que indica que a espécie eletroativa está sendo oxidada na superfície do eletrodo e que a concentração da espécie eletroativa na dupla camada elétrica é mantida constante através do deslocamento da mesma por difusão do seio da solução; em um determinado momento a troca de elétrons entre o eletrodo e a espécie eletroativa é tão rápida (devido ao aumento do potencial) que a velocidade de deslocamento por difusão das espécies do seio da solução para a dupla camada elétrica já não é suficiente para que a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo seja mantida constante, acarretando assim, uma diminuição da concentração da espécie eletroativa nesta região e por conseqüência, uma diminuição da corrente, resultando no aparecimento do pico anódico. A interpretação para a formação do pico catódico (varredura inversa) é a mesma (KISSINGER & HEINEMAN,1983).

1.5.2. Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica eletroanalítica que consiste em aplicar um potencial externo constante sobre o eletrodo de trabalho registrando-se a corrente, **I**, gerada no processo de redução ou oxidação da espécie eletroativa presente no sistema em função do tempo, **t** (cronoamperograma). A carga envolvida neste processo pode ser determinada através da integração da curva de corrente em função do tempo obtida no estudo (GIROTTI & DE PAOLI, 1999), logo:

$$Q = \int_0^t i dt \quad \text{(Equação 10)}$$

A Figura 16a mostra o sinal aplicado e a Figura 16b mostra a corrente de resposta obtida em função do tempo para um estudo utilizando a cronoamperometria. Nesta técnica, a curva corrente em função do tempo reflete as mudanças ocorridas na superfície do eletrodo em relação aos gradientes de concentração.

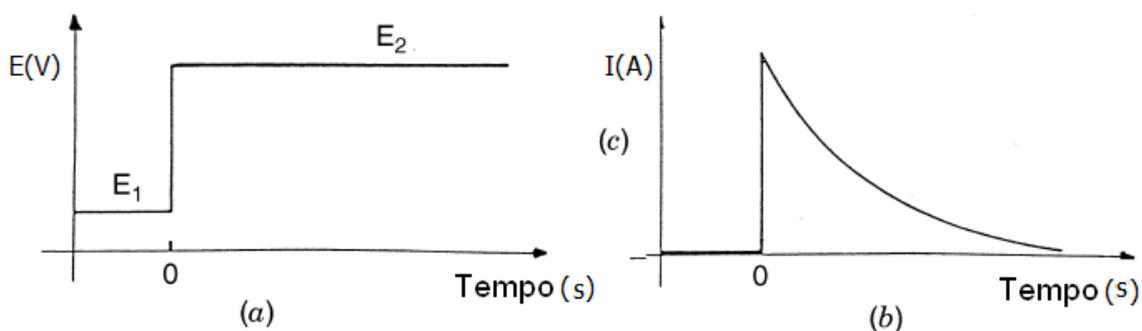


Figura 16: Cronoamperometria: (a) sinal aplicado e (b) sinal de resposta (corrente em função do tempo).

A cronoamperometria é muito aplicada no estudo de mecanismo de processos de eletrodo, bem como no estudo da difusão da espécie eletroativa. Além disso, esta técnica pode ser empregada para a realização da síntese de polímeros eletroativos através da aplicação de um potencial constante equivalente ao potencial de oxidação do monômero. Assim, aplica-se um potencial anódico no eletrodo de trabalho, podendo-se controlar a espessura do filme mediante ao controle do tempo de deposição do polímero.

OBJETIVOS

Os objetivos gerais:

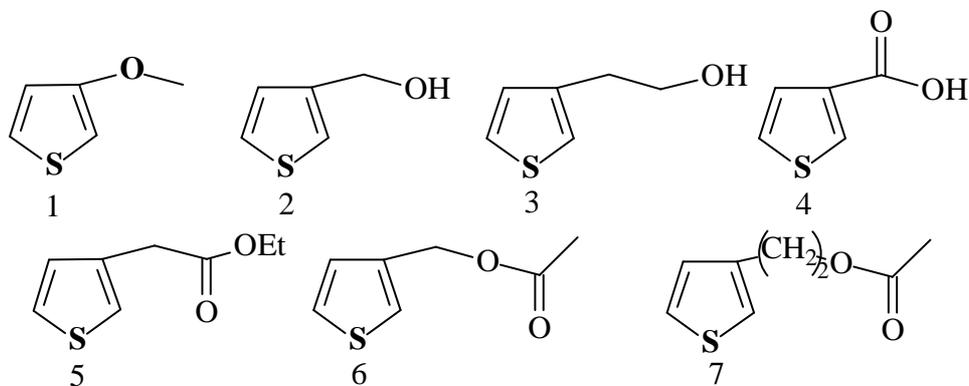
Obtenção e caracterização de uma série de polímeros e co-polímeros derivados do tiofeno β -substituídos, verificando-se o efeito do substituinte sobre o sistema π -eletrônico.

Os objetivos específicos:

1) Caracterização físico-química, eletroquímica e óptica dos monômeros 3-metoxitiofeno (**MOT**), 3-tiofenometanol (**TM**), 3-tiofenoetanol (**TE**), 3-tiofenoacetato de etila (**TAE**), ácido 3-tiofenocarboxílico (**ATC**), obtidos comercialmente e dos monômeros 3-acetoximetiltiofeno (**AMT**) e 3(2-acetoxietil)tiofeno (**AET**) obtidos por síntese química em nosso laboratório (Figura 17).

2) Síntese por via eletroquímica e química de uma série de polímeros e copolímeros utilizando os monômeros mencionados anteriormente e realizar sua

caracterização físico-química, eletroquímica e óptica, observando o efeito dos grupos substituintes nas propriedades ópticas destes polímeros conjugados e a possibilidade de aplicação destes materiais em dispositivos optoeletrônicos.



- 1 = 3-metoxitiofeno (MOT) 5 = 3-tiofenoacetato de etila (TAE)
2 = 3-tiofenometanol (TM) 6 = 3-acetoximetiltiofeno (AMT)
3 = 3-tiofenoetanol (TE) 7 = 3(2-acetoxietil)tiofeno (AET)
4 = ácido 3-tiofenocarboxílico (ATC)

Figura 17: Fórmula estrutural dos monômeros estudados neste trabalho.

CAPÍTULO 2

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais e reagentes

A seguir são descritos brevemente os materiais e reagentes utilizados no desenvolvimento do presente trabalho.

2.1.1. Reagentes

Na síntese dos monômeros 3(2-acetoxietil)tiofeno (**AET**) e 3-acetoximetiltiofeno (**AMT**) utilizaram-se piridina e anidrido acético obtidos comercialmente da Synth, ácido sulfúrico concentrado, éter dietílico da Vetec e Sulfato de Magnésio da Riedel-de-Haen Ag.

Para a obtenção dos polímeros e copolímeros derivados do tiofeno β -substituído por via química foram utilizados os seguintes monômeros: 3-metoxitiofeno (**MOT**) (98%), 3-tiofenometanol (**TM**) (98%), 3-tiofenoetanol (**TE**) (99%), 3-tiofenoacetato de etila (**TAE**) (98%), ácido 3-tiofenocarboxílico (**ATC**) (99%) (Figura 17, página 27) todos obtidos da Aldrich e os monômeros 3-acetoximetiltiofeno (**AMT**) e 3(2-acetoxietil)tiofeno (**AET**), preparados conforme o procedimento descrito nos itens 2.1.2.4.1 e 2.1.2.4.2 deste capítulo.

Todos os monômeros de origem comercial foram utilizados sem purificação prévia. Como agente oxidante e iniciador da polimerização utilizou-se o cloreto férrico (FeCl_3) (97%, Aldrich). Para a solubilização dos monômeros e posterior oxidação com FeCl_3 empregou-se clorofórmio (99,8%, Synth) previamente purificado e seco (VOGEL, 1989).

Nos estudos eletroquímicos utilizou-se acetonitrila (CH_3CN , Vetec, 99,5%) e/ou água destilada como solventes e perclorato de Sódio (NaClO_4 , Aldrich, 99%) como eletrólito suporte.

2.1.2. Métodos

2.1.2.1. Técnicas utilizadas nas caracterizações dos Monômeros e Polímeros obtidos

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro na região do infravermelho Nicolet 380 por Refletância Total Atenuada (ATR) do grupo de pesquisa Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais Avançados (NIEAMBAV), disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (DQ/UFMG). Esta técnica foi utilizada para verificar a presença das bandas características de todos os compostos preparados.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H , ^{13}C e Dept135) foram utilizadas para caracterizar os monômeros sintetizados e foram coletadas em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear da Bruker DPX 200 Avance, do DQ/UFMG.

Nas caracterizações das propriedades ópticas utilizou-se um espectrofotômetro UVSOLUTION 2010 HITACHI para obtenção dos espectros na região do Ultravioleta-visível (UV-vis) (DQ/UFMG) e um espectrômetro iHR550 da HORIBA JOBIN YVON, empregando-se um laser CW e luz de excitação em 488 nm e potência em torno de 10 mW, detector CCD de Si, Symphony CCD da HORIBA JOBIN YVON e filtro de corte em 500 nm, disponível no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (DF/UFMG).

Para obter informações sobre a estrutura cristalina dos polímeros foi utilizada a análise espectroscópica na região do raios-x através de um difratômetro Rigaku Geigerflex 3034, tubo de cobalto (Co), 32,5 KV de tensão e corrente de 25 mA. O equipamento encontra-se disponível no DQ/UFMG.

As medidas de Termogravimetria (TG)/Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas respectivamente em um aparelho SDT 2960 simultaneous DTA-TGA e um DSC 2920 Modulated DSC da TA Instruments (DQ/UFMG). Estas análises foram empregadas na caracterização do comportamento térmico dos polímeros obtidos.

Para a determinação da Massa Molar Ponderal Média, da Massa Molar numérica média e do índice de polidispersão dos polímeros utilizou-se a técnica cromatografia por permeação em gel (GPC). Utilizou-se um Cromatógrafo Líquido Shimadzu empregando-se uma coluna GPC 803-D (Shimadzu) 300 x 7.8 mm e dimetilformamida como fase móvel (DQ/UFMG).

2.1.2.2. Técnicas Eletroquímicas

Na síntese dos polímeros por via eletroquímica utilizou-se a cronoamperometria e a voltametria cíclica (VC). Para a caracterização eletroquímica dos monômeros, polímeros e copolímeros obtidos por via eletroquímica utilizou-se a VC. Todas as análises foram realizadas em potenciostato/galvanostato da ECO Chemie, modelo PGSTAT 302, Autolab (DQ/UFMG).

2.1.2.3. Determinação do potencial de oxidação dos monômeros

Nos estudos eletroquímicos dos monômeros empregou-se: 0,002 mol.L⁻¹ dos correspondentes monômeros e 0,1 mol.L⁻¹ de NaClO₄ em acetonitrila (ACN). Utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos: disco de carbono vítreo (A ~ 0,28 cm²) e/ou de Platina (A ~ 0,007 cm²) como eletrodo de trabalho e um fio de platina como eletrodo auxiliar. Como eletrodo de referência, empregou-se Ag/AgNO₃. As varreduras foram realizadas entre 0,0 e 2,2 V.

2.1.2.4. Procedimento de síntese dos Monômeros

2.1.2.4.1. Síntese do 3-acetoximetiltiofeno

O procedimento seguido foi adaptado de Lowe & Holdcroft (1995). Em um balão de 50 mL adicionou-se 2,5248 g de 3-tiofenometanol, 2,8408 g de anidrido acético e 10 g de piridina anidra previamente preparada (VOGEL, 1989). A reação foi mantida sob refluxo por 2 horas. Em seguida, adicionou-se lentamente ao sistema reacional uma solução 1 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico até que o pH atingisse o valor de aproximadamente 3,5. Logo após, fez-se a extração do produto com 150 mL de éter dietílico, lavando-se em seguida com água destilada (6 x 50mL). Transferiu-se a solução para um recipiente contendo sulfato de magnésio anidro ao fundo. Fez-se a filtração e evaporou-se o éter dietílico. O produto resultante foi então seco sob vácuo obtendo-se 2,7524 g (rendimento de 79,6 %), Figura 18.

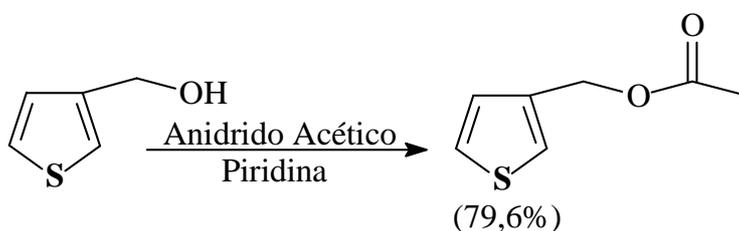


Figura 18: Esquema da síntese envolvida na obtenção do monômero 3-acetoximetiltiofeno.

2.1.2.4.2. Síntese do 3(2-acetoxietil)tiofeno

Nesta síntese foi seguido o procedimento descrito por Lowe & Holdcroft (1995), Figura 19. Em um balão de 50 mL adicionou-se 2,5109 g do 3-tiofenoetanol, 2,4087 g de anidrido acético e 9,5697 g de piridina anidra previamente preparada. A reação foi mantida sob refluxo por 2 horas. Em seguida, adicionou-se lentamente ao sistema reacional uma solução 1 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico até pH 3,5. O produto foi extraído com 150 mL de éter dietílico e a fase orgânica lavada com 6 x 50 mL de água destilada e seca com sulfato de magnésio. Fez-se a filtração e evaporou-se o éter. O produto foi então seco sob vácuo obtendo-se 2,9350 g (rendimento de 88 %)



Figura 19: Esquema da síntese do monômero 3(2-acetoxietil)tiofeno.

2.1.2.5. Procedimento geral da síntese química dos polímeros e copolímeros

2.1.2.5.1. Polímeros

Uma suspensão de cloreto férrico anidro foi preparada em clorofórmio anidro (0,2 mol.L⁻¹) e adicionada ao balão mantendo sob agitação magnética. Uma solução 0,05 mol.L⁻¹ do respectivo monômero de igual volume (**MOT**, **TE**, **TM**, **ATC**, **TAE**, **AMT** ou **AET**) foi gotejada sobre a suspensão de FeCl₃ por 30 min. Após a adição total da solução do monômero, a reação foi acompanhada através de Cromatografia por Camada Delgada (CCD). O final da reação foi definido como sendo o momento em que não era possível observar a presença do monômero em questão na solução através de CCD. Todas as reações foram realizadas a temperatura ambiente sob atmosfera inerte (Figura 20).

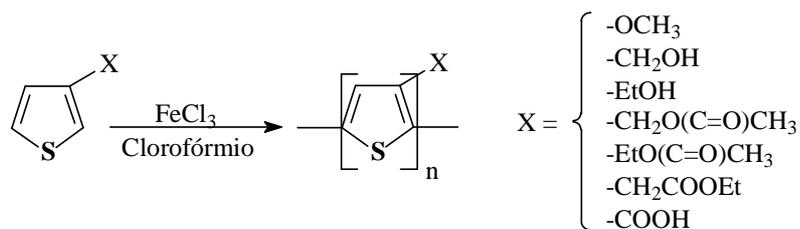


Figura 20: Rota envolvida na síntese dos polímeros do tiofeno β -substituído.

2.1.2.5.2. Copolímeros

Os copolímeros foram obtidos através da copolimerização dos monômeros TE, TM, ATC, TAE, AMT ou AET com o monômero MOT numa razão molar 2:1. Em uma suspensão de FeCl_3 ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) foi gotejado uma solução dos correspondentes monômeros ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) de igual volume por 30 min sob agitação magnética. Em seguida a reação foi acompanhada por CCD e o final da reação foi definido como sendo o momento em que não era possível observar a presença dos monômeros em questão na solução através de CCD. As reações foram realizadas a temperatura ambiente sob atmosfera inerte (Figura 21).

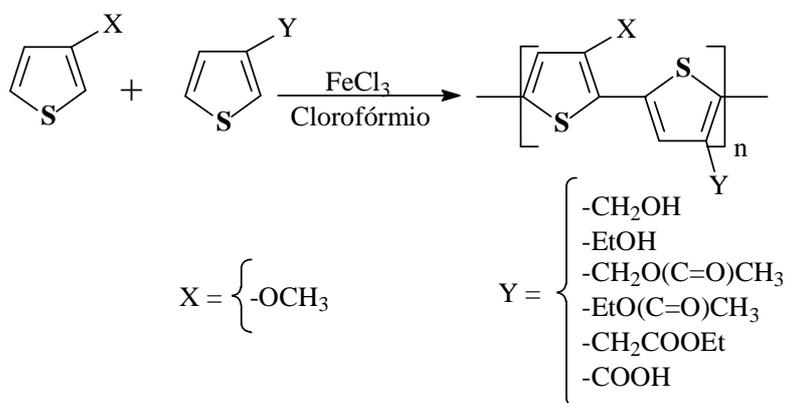


Figura 21: Rota envolvida na síntese dos copolímeros do tiofeno β -substituído.

2.1.2.6. Procedimento geral da síntese eletroquímica dos polímeros e copolímeros

2.1.2.6.1. Síntese eletroquímica dos polímeros

Preparou-se 25mL de uma solução 0,035 mol.L⁻¹ do monômero em água:acetonitrila (3:1) contendo 0,1 mol.L⁻¹ de NaClO₄ como eletrólito suporte. A polimerização foi realizada através da aplicação de um potencial adequado ($E_{p,a}$ do monômero), por 40 segundos, através da técnica de Cronoamperometria. A célula eletroquímica apresentou uma configuração de três eletrodos: um de carbono vítreo ($A \sim 0,28 \text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência.

2.1.2.6.2. Síntese eletroquímica dos copolímeros

Preparou-se três solução de 5mL contendo 0,035 mol.L⁻¹ do monômero 3-metoxitiofeno e 0,07 mol.L⁻¹ dos monômeros correspondentes em água:acetonitrila (3:1) (para os monômeros TM, TE ou ACT) contendo 0,1 mol.L⁻¹ de NaClO₄ como eletrólito suporte. A polimerização foi realizada através da aplicação de um potencial adequado (maior $E_{p,a}$ entre os monômeros) constante por 40 segundos para cada tipo de material através da técnica de Cronoamperometria. A célula eletroquímica utilizada apresentou mesma configuração mencionada anteriormente.

CAPÍTULO 3

3. Caracterização Físico-Química dos Monômeros, Polímeros e Copolímeros obtidos via Química

3.1. Monômeros obtidos através de síntese química

3.1.1. Espectroscopia na região do Infravermelho

As análises dos espectros obtidos na região do infravermelho foram realizadas com o intuito de se obter um referencial comparativo da formação dos polímeros e copolímeros além de verificar a obtenção dos monômeros sintetizados.

Os espectros de IV foram obtidos aplicando-se a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR, Attenuated Total Reflectance) para todos os monômeros utilizados neste trabalho (o espectro dos monômeros obtidos comercialmente e a tabela contendo a atribuição dos picos podem ser encontradas no Anexo I). O espectro de IV dos monômeros AMT e AET e seus correspondentes materiais de partida são mostrados na

Figura 22. Na Tabela 1 podem-se encontrar as atribuições para as principais bandas observadas.

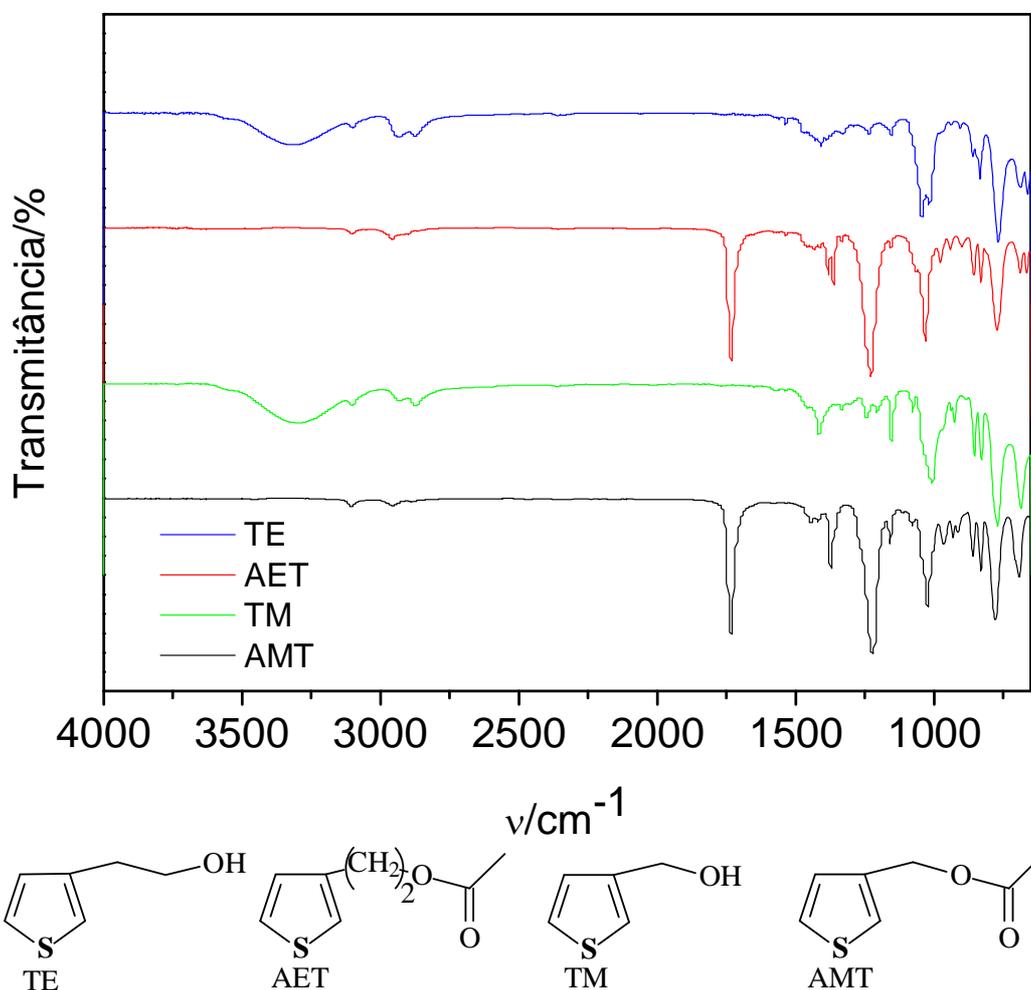


Figura 22: Espectro de IV para os monômeros sintetizados (AET e AMT) e seus precursores (TE e TM).

Na Figura 22 é possível observar que a não existência da banda em 3315 cm⁻¹ para o AET e 3299 cm⁻¹ para o AMT (bandas referentes à deformação axial de -OH para os monômeros TE e TM, respectivamente), bem como o aparecimento de uma banda em 1732 cm⁻¹ e 1733 cm⁻¹ (referentes a deformação do grupo carbonila) no espectro dos monômeros AET e AMT, respectivamente, são as principais bandas que caracterizam a formação dos monômeros.

Tabela 1 - Principais bandas do espectro de IV do 3(2-acetoxietil)tiofeno (AET) e 3-acetoximetiltiofeno (AMT)

Atribuições	Frequência (cm ⁻¹)	
	3(2-acetoxietil)tiofeno	3-acetoximetiltiofeno
ν (=C-H)	3102	3104
ν_s (-C-H)	2892	2886
ν_{as} (-C-H)	2957	2957
ν (-C=O)	1732	1733
ν (-C=C, aromático)	1538-1412	1446, 1418
δ (-C-H)	1381-1334	1372
ν (C-C-O)	1031	1023
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (-C-H, aromático)	899-772	860-779
$\nu_{\text{assim.}}$ (C-C(C=O)-O)	1228	1221

ν - estiramento; ν_s - estiramento simétrico; ν_{as} - estiramento assimétrica; $\delta_{\text{fora do plano}}$ - deformação angular fora do plano;

3.1.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H), carbono 13 (RMN ¹³C) e Dept135

Os espectros de RMN ¹H, RMN ¹³C e Dept135 para os monômeros preparados são mostrados nas Figuras 23 a 26.

A) 3-acetoximetiltiofeno

No espectro de RMN de ¹H (Figura 23) o simpleto com δ 2,08 ppm foi atribuído a metila do grupamento acetato (H8). O simpleto com δ 5,10 ppm corresponde ao metileno da cadeia lateral (H6). Na região dos aromáticos pode-se observar a presença de 3 sinais correspondentes aos hidrogênios aromáticos do anel tiofênico, o que mostra que o anel heteroaromático manteve-se intacto após o processo de acetilação. Os

dupletos em 7,09 ppm e 7,07 ppm são atribuídos aos hidrogênios H2 e H4. O sinal com δ igual a 7,30 ppm corresponde ao hidrogênio H5.

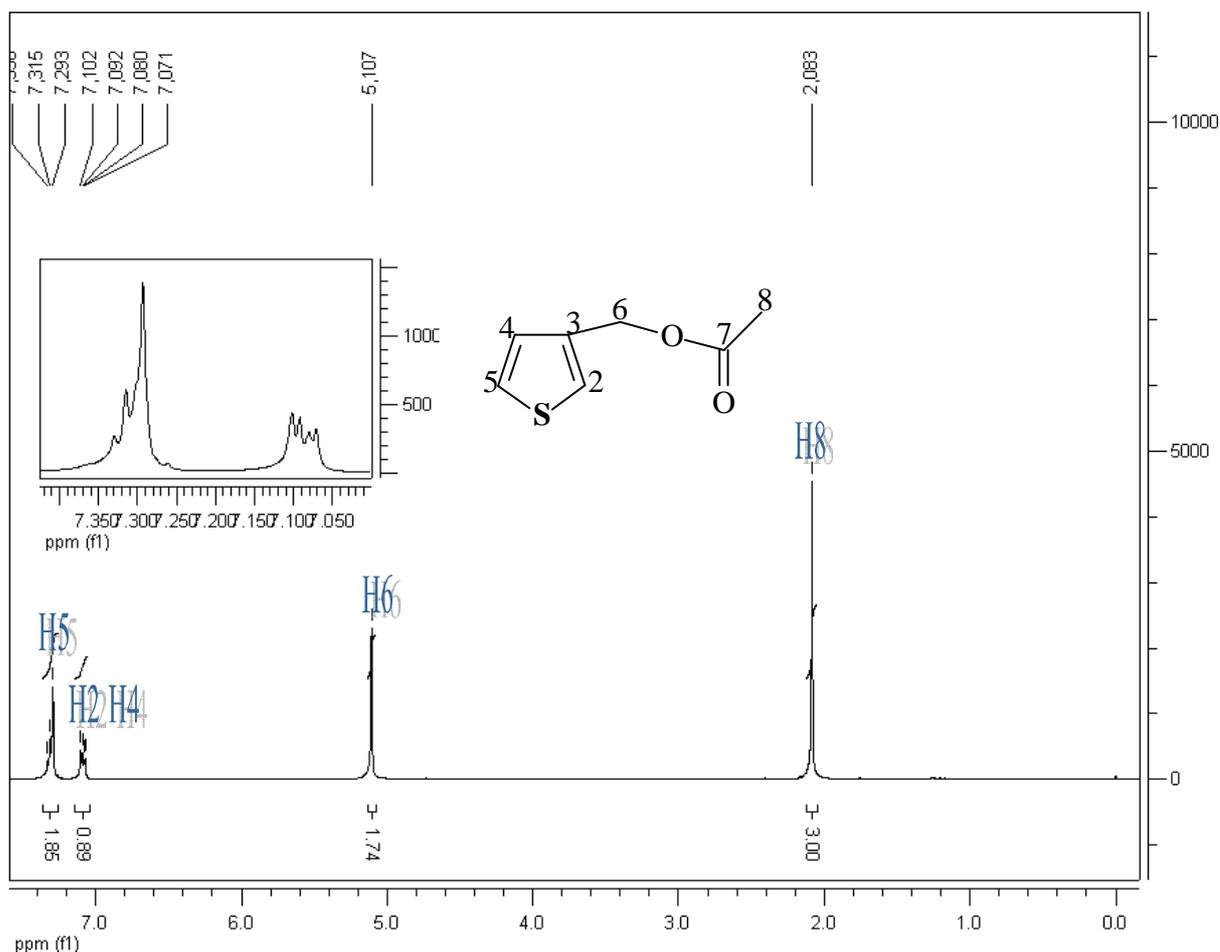


Figura 23: Espectro de RMN ^1H do 3-acetoximetiltiofeno. δ_{ref} TMS, CDCl_3 .

Nos espectros de RMN ^{13}C e Dept135, Figura 24, o sinal com δ em 20,91 ppm é atribuído ao metil do grupo acetato (C8). O sinal com δ em 61,22 ppm corresponde ao metileno da cadeia lateral do monômero (C6). Os sinais em 136,67 ppm e 170,82 ppm correspondem aos átomos de carbono C3 e C7, respectivamente. Os sinais com δ 127,52 ppm, 126,17 ppm e 124,30 ppm podem ser atribuídos aos carbonos C5, C2 e C4, respectivamente.

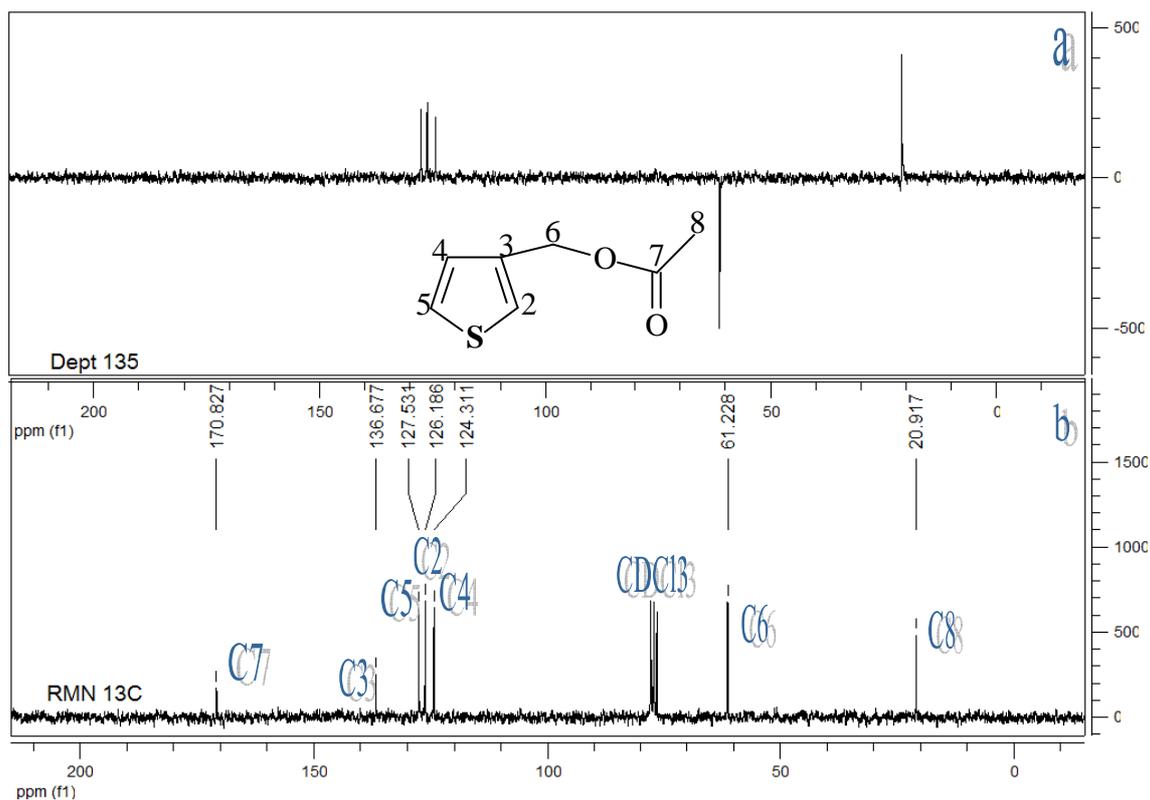


Figura 24: Espectros de (a) Dept135 e (b) RMN ^{13}C do 3-acetoximetiltiofeno. δ_{ref} TMS, CDCl_3 .

B) 3(2-acetoxietil)tiofeno

Na Figura 25, o simpleto com δ igual a 2,04 ppm corresponde a metila do grupamento acetato (H9). Os tripletos com δ 2,96 ppm e 4,27 ppm correspondem aos grupos metileno H6 e H7, respectivamente, da cadeia lateral. Na região dos aromáticos também pode-se observar a presença de 3 sinais, indicando que o anel manteve-se intacto após a reação de acetilação. O duplete duplo com δ em 7,25 ppm corresponde ao H5. Os sinais em 7,02 ppm e 6,96 ppm são atribuídos aos hidrogênios H2 e H4, respectivamente.

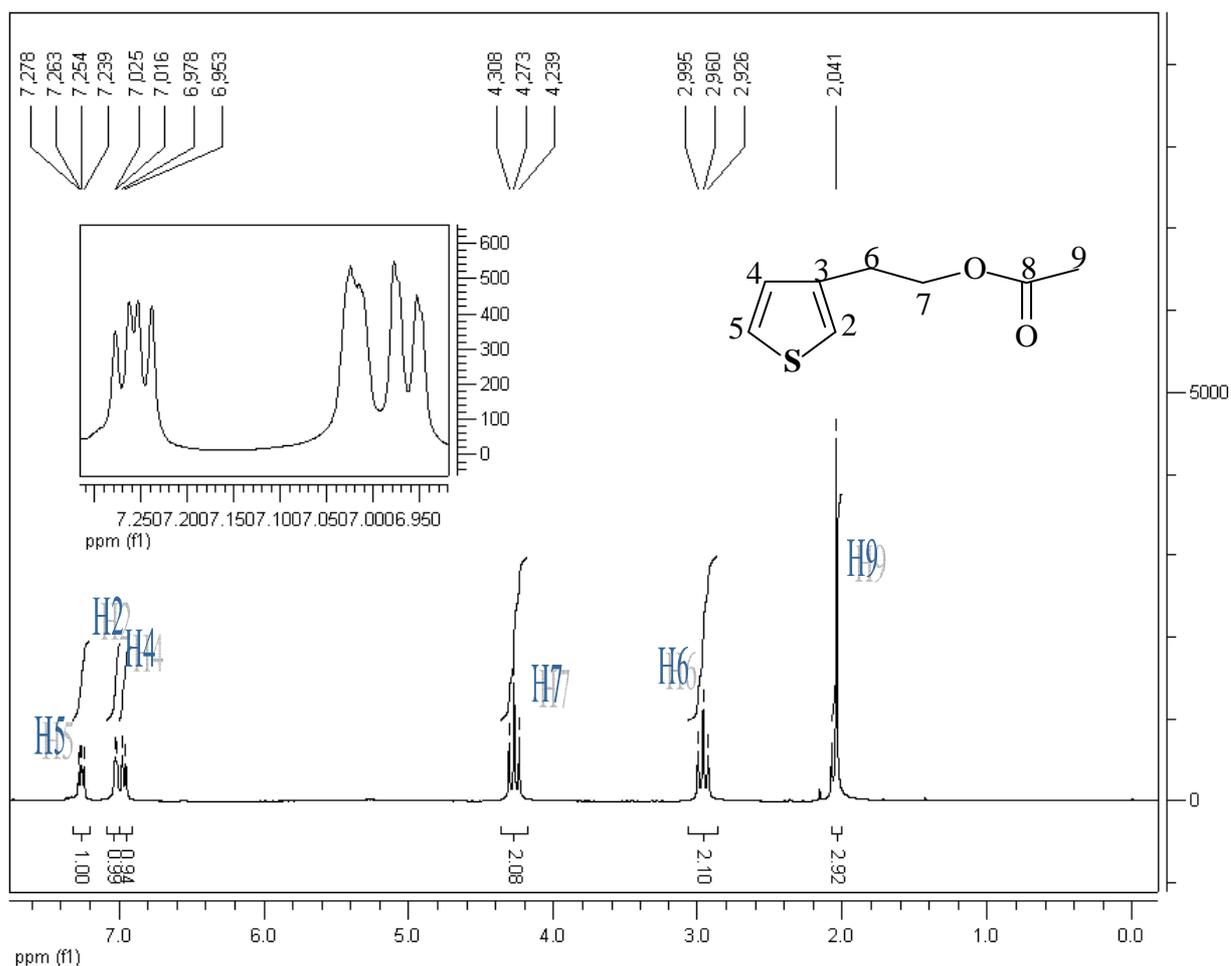


Figura 25: Espectro de RMN ^1H do 3(2-acetoxietil)tiofeno. δ_{ref} TMS, CDCl_3 .

Nos espectros de RMN ^{13}C e Dept135 para o AET, Figura 26, o sinal com δ 20,84 ppm é atribuído ao metil do grupo acetato (C9). Os sinais com δ 29,43 ppm e 64,19 ppm correspondem aos grupos metilênicos C6 e C7, respectivamente, da cadeia lateral do monômero. Os sinais em 137,88 ppm e 170,95 ppm correspondem aos átomos de carbono C3 e C8, respectivamente. Os sinais com δ 128,11 ppm, 125,49 ppm e 121,41 ppm são atribuídos aos carbonos C5, C2 e C4, respectivamente.

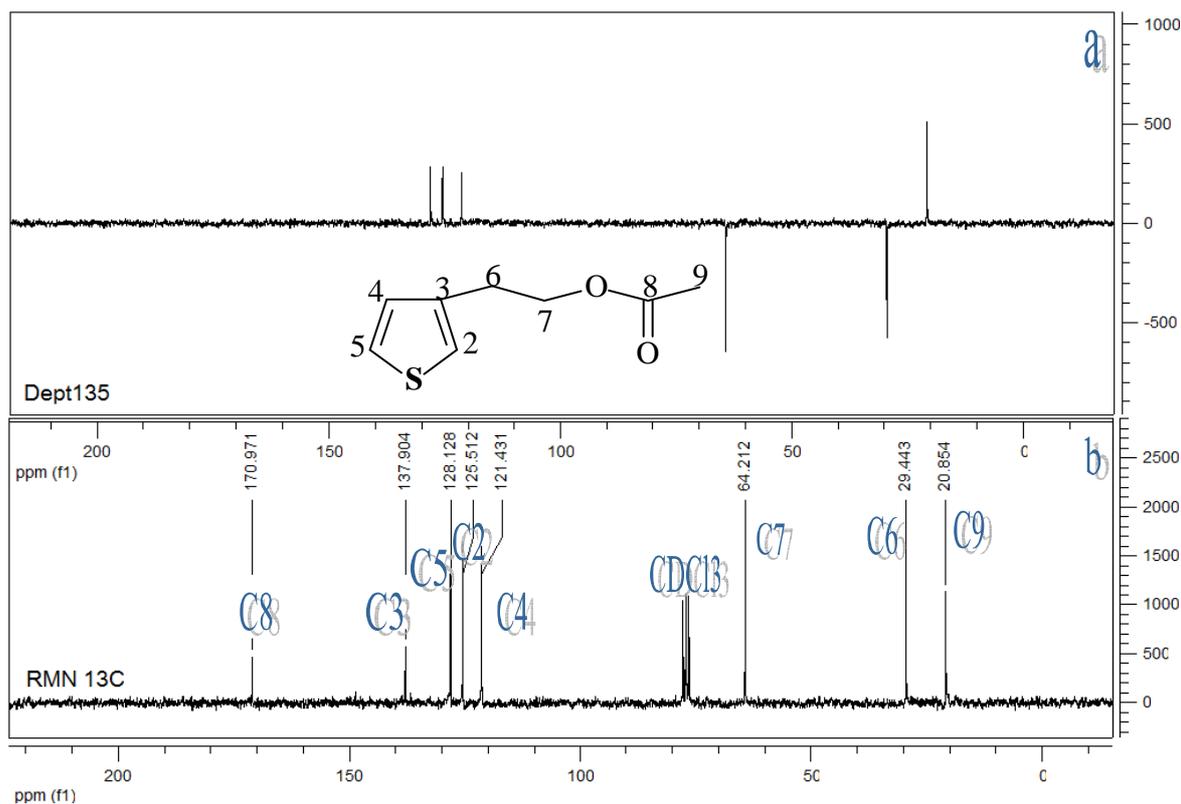


Figura 26: Espectros de (a) Dept135 e (b) RMN ^{13}C do 3(2-acetoxietil)tiofeno. δ_{ref} TMS, CDCl_3 .

3.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-vis) para os monômeros em estudo

A Tabela 2 apresenta o comprimento de máxima absorção no espectro de UV-vis para os monômeros em acetonitrila e os valores calculados da energia de transição (Eg). A Figura 27 mostra os espectros de absorção dos monômeros normalizados devido ao não conhecimento da concentração dos monômeros nas soluções utilizadas nas medidas.

Tabela 2: Comprimento máximo de absorção dos monômeros e valores calculados da energia de transição (E_g)

Monômeros	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	E_g / eV
3-metoxitiofeno (MOT)	252	4,92
3-tiofenometanol (TM)	232	5,35
3-tiofenoetanol (TE)	233	5,32
3-tiofenoacetato de etila (TAE)	233	5,32
Ácido 3-tiofenocarboxílico (ATC)	237	5,23
3(2-acetoximetil)tiofeno (AMT)	232	5,34
3(2-acetoxietil)tiofeno (AET)	233	5,32

Os resultados mostram que o efeito indutivo eletrodoador do grupamento metoxila é bem intenso quando comparado aos outros monômeros (deslocamento batocrômico provocado pela diminuição da energia de transição $\pi-\pi^*$ do anel tiofênico resultante do efeito eletrodoador do grupo metoxila).

Quando se observa os demais monômeros, pode-se notar que os grupos substituintes não apresentam significativo efeito sobre as propriedades ópticas dos monômeros. No caso do monômero ATC pode-se observar um pequeno deslocamento batocrômico quando comparado aos monômeros TM, TE, TAE, AET e AMT. Para estes cinco monômeros observa-se um $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção semelhante, isto pode estar relacionado com o fato de que o grupo cromóforo ligado diretamente ao sistema π -conjugado do anel tiofênico é o mesmo ($-\text{CH}_2-$), logo o efeito na energia de transição $\pi-\pi^*$ é o mesmo para os grupos substituintes destes monômeros.

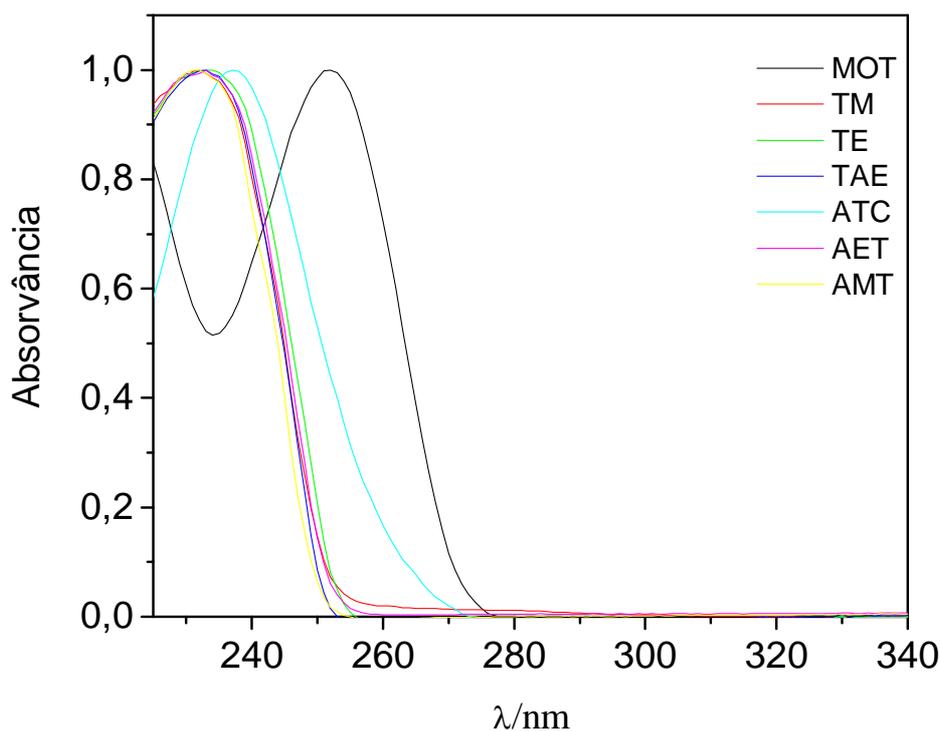


Figura 27: Espectros de absorção para os monômeros em estudo.

3.4. Medidas de Voltametria Cíclica (VC) para os monômeros em estudo

Foi realizada a determinação do potencial de oxidação dos monômeros utilizados no desenvolvimento deste trabalho através da técnica de Voltametria Cíclica (VC). Os voltamogramas foram obtidos utilizando-se dois tipos de eletrodo de trabalho: eletrodos de carbono (CV) vítreo e de platina (Pt). As curvas obtidas para os diferentes eletrodos de trabalho encontram-se na Figura 28 e os valores dos potenciais de pico anódico ($E_{p,a}$), bem como a perda de carga dos monômeros entre o primeiro e o segundo ciclo estão listados na Tabela 3.

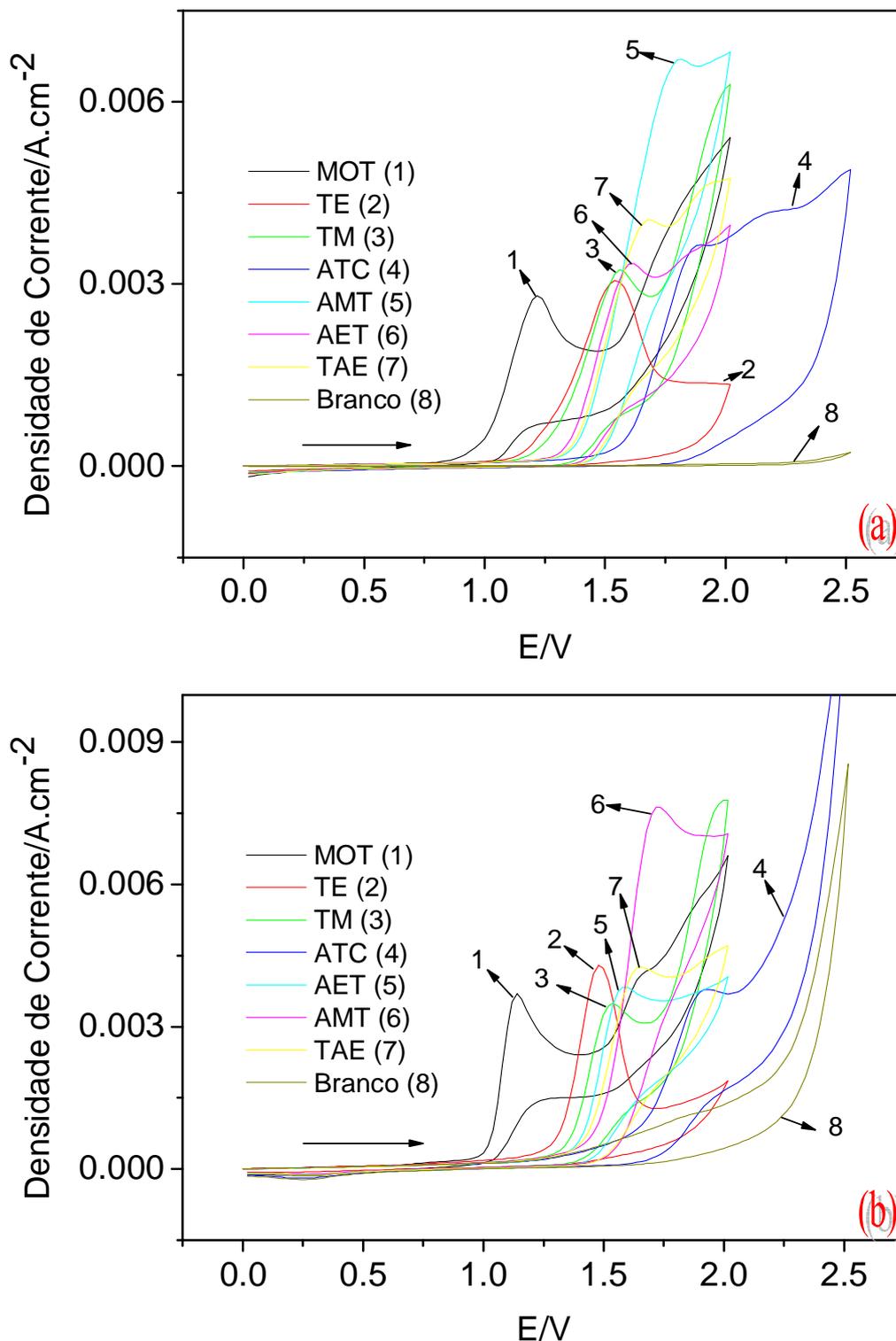


Figura 28: Voltamogramas obtidos a 50 mVs⁻¹ para os monômeros em estudo. Eletrólito: 0,002 mol.L⁻¹ monômero/0,1 mol.L⁻¹ de NaClO₄/acetonitrila. (a) Et=CV e (b) Et=Pt.

Tabela 3: Potencial de oxidação dos monômeros determinados a 50 mV.s^{-1}

Monômeros	$E_{p,a}/V$	PC/%	$E_{p,a}/V$	PC/%
	Carbono Vítreo		Platina	
3-metoxitiofeno	1,22	28,5	1,14	9,9
3-tiofenometanol	1,56	26,8	1,54	3,7
3-tiofenoetanol	1,54	82,8	1,48	75,8
3-tiofenoacetato de etila	1,68	27,3	1,66	6,3
Ácido 3-tiofenocarboxílico	1,90	58,3	1,94	2,9
3-acetoximetiltiofeno	1,82	18,5	1,72	5,2
3(2-acetoxietil)tiofeno	1,62	24,9	1,58	11,5

PC = perda de carga entre o primeiro e o segundo ciclo.

Nota-se que existe um crescimento do potencial de oxidação dos monômeros de acordo com o tipo de substituinte presente no anel tiofênico. Este comportamento pode ser explicado de acordo com a capacidade de o substituinte estabilizar o íon radical no processo de oxidação. Grupos ativadores (grupos doadores de elétrons) doam elétrons para o íon radical, o que lhe proporciona estabilidade, fazendo com que o mesmo se torne mais estável, diminuindo assim o $E_{p,a}$ do monômero. Desta forma, o grupo metóxi ($-O-CH_3$) apresenta o efeito eletrodoador maior entre os monômeros analisados, proporcionando ao 3-metoxitiofeno o menor $E_{p,a}$. Os monômeros que possuem grupo álcool como substituinte (TE e TM) apresentaram um aumento do $E_{p,a}$ quando comparado ao MOT, provavelmente devido ao efeito eletroretirador do seu grupo. A diferença de um grupo metileno entre eles, não provocou grande diferença no $E_{p,a}$ entre o TM e o TE, porém tanto para o eletrodo de carbono vítreo quanto para o eletrodo de platina o monômero TM apresentou maior $E_{p,a}$. Esta observação pode ser explicada baseando-se no efeito indutivo retirador de elétrons do grupo hidroxila. Assim, devido a maior proximidade do grupo hidroxila do anel tiofênico para o TM, o efeito eletroretirador é maior que no TE, resultando num $E_{p,a}$ maior para o TM quando comparado ao TE. O 3-tiofenoacetato de etila possui um grupo retirador de elétrons próximo ao anel tiofênico, o que provoca uma desestabilização do íon radical aumentando o $E_{p,a}$ do monômero. Este efeito retirador de elétrons também pode ser

visto nos monômeros ácido 3-tiofenocarboxílico, 3(2-acetoximetil)tiofeno, 3(2-acetoxietil)tiofeno. Como no ácido 3-tiofenocarboxílico (ATC) o grupo retirador (CO_2H) está ligado diretamente ao anel tiofênico, seu efeito sobre o mesmo é maior, o que justifica o $E_{p,a}$ elevado deste monômero quando comparado aos outros monômeros. A explicação para a diferença de potencial entre os monômeros AMT e AET é semelhante ao utilizado para os monômeros TM e TE.

Todos os monômeros apresentaram perda de carga do primeiro para o segundo ciclo. Este fenômeno pode estar ligado a passivação do eletrodo de trabalho. Além disso, pode-se observar pelos dados da Tabela 3 que a passivação é mais intensa no eletrodo de CV, quando comparado com o eletrodo de Pt. O processo de passivação pode-se dar pela formação de produtos não eletroativos gerados durante a varredura do potencial e posterior adsorção dos mesmos sobre a superfície dos eletrodos (KONTTURI et al., 1995). O fato de o CV apresentar maior passivação pode estar relacionado à formação de grupos de superfície no CV durante às varreduras anódicas e catódicas de potencial, que modificam o eletrodo provocando um aumento na adsorção destes produtos passivadores devido a uma maior afinidade destes produtos com a superfície do CV.

3.5. Caracterização dos polímeros poli(3-metoxitiofeno) (PMOT), poli(3-tiofenometanol) (PTM), poli(3-tiofenoetanol) (PTE), poli(3-tiofenoacetato de etila) (PTAE), poli(3-acetoximetiltiofeno) (PAMT) e poli(3(2-acetoxietil)tiofeno) (PAET)

3.5.1. Abordagem Geral

Os polímeros obtidos por via química (Figura 29) apresentaram massa total superior ao esperado ao final da reação (rendimento maior que 100%), sendo isso o resultado de defeito na estrutura dos polímeros que resultam numa retenção do agente oxidante no seu esqueleto (KATZ et al., 1995).

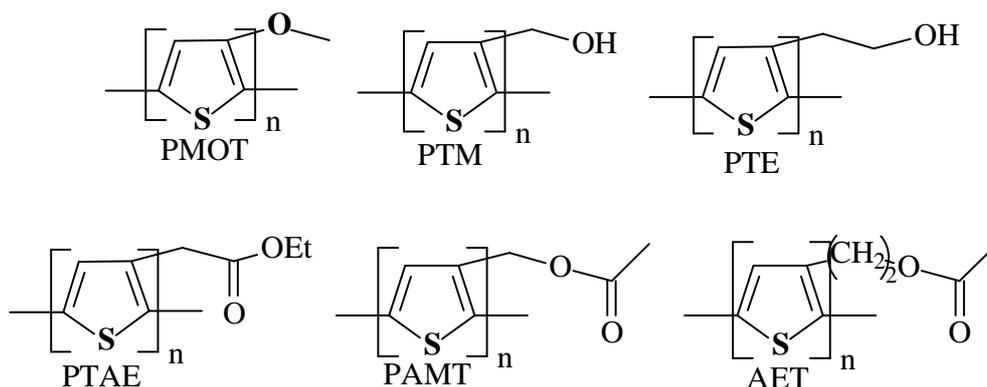


Figura 29: Estrutura dos polímeros obtidos por via química: poli(3-metoxitiofeno) (PMOT), poli(3-tiofenometanol) (PTM), poli(3-tiofenoetanol) (PTE), poli(3-tiofenoacetato de etila) (PTAE), poli(3-acetoximetiltiopheno) (PAMT) e poli(3(2-acetoxietil)tiopheno) (PAET).

Apesar de o cloreto férrico ser uma impureza após sua purificação, não significa que seja algo ruim, já que o mesmo atua como dopante do polímero, o que por sua vez melhora a condutividade do polímero final, além de estabilizar as cargas do polímero (polarons e bipolarons), devido o mesmo ser obtido na forma oxidada. Para retirar o excesso de cloreto férrico é costumeiramente usual realizar a extração do mesmo utilizando um extrator Soxhlet e um **solvente apropriado**³. No caso dos polímeros preparados neste trabalho, realizou-se a purificação do PTE, PTM e PAMT utilizando-se metanol. Para os polímeros PMOT e PTAE foi realizado agitações com 4 x 40 mL e 1 x 60 mL de éter dietílico, respectivamente. O PAET foi purificado utilizando diclorometano e agitação com 3 x 40 mL de éter dietílico, para um melhor resultado. A opção de realizar a extração do excesso de cloreto férrico através de agitação com o éter dietílico ao invés de se utilizar o sistema de extração de Soxhlet está relacionado ao fato de este solvente ser um bom solvente extrator e possuir baixo ponto de ebulição, sendo o último responsável por acarretar grande perda de solvente no sistema de extração de Soxhlet.

³ Solvente capaz de solubilizar o cloreto férrico e oligômeros solúveis.

Os polímeros apresentaram-se insolúveis em diversos solventes comuns, porém estes materiais formaram suspensões que possibilitou a realização de algumas análises em meio líquido, como medidas de Ultravioleta-visível e Fotoluminescência. Medidas de RMN não foram possíveis devido à baixa solubilidade dos materiais (formação de suspensão) e o equipamento disponível para análises não trabalhar com amostras no estado sólido. A Tabela 4 mostra o resultado do teste de solubilidade dos polímeros obtidos. A Figura 30 mostra uma imagem das dispersões dos polímeros em DMF.

O PMOT é um polímero com propriedades interessantes que tem sido obtido através da oxidação química do monômero MOT utilizando cloreto férrico como agente oxidante em clorofórmio na proporção molar 1:4 (MOT:FeCl₃) por outros grupos de pesquisa (HU & XU, 2000; DAOUST & LECLERC, 1991). Daoust & Leclerc (1991) relataram a obtenção deste polímero a temperatura ambiente após 24h de reação, sendo necessária a adição de metanol ao final da reação para precipitação do PMOT. Hu & Xu (2000) realizaram a mesma síntese, porém a temperatura de 0°C constatando uma diminuição do tempo de polimerização para 2h. Um fato interessante ocorrido na síntese deste polímero durante o presente trabalho foi a não necessidade de adicionar metanol para realizar sua precipitação, além de obter o polímero em um tempo relativamente curto (2h de reação) a temperatura ambiente.

Tabela 4: Resultado do teste de solubilidade dos polímeros obtidos por via química

Polímeros	Solventes								
	AC	(Et) ₂ O	MeOH	ACN	THF	DMF	DMSO	DCM	AcEt
PMOT	D	I	D	D	I	D	D	D	I
PTM	I	I	I	I	I	D	D	I	I
PTE	I	I	I	I	I	D	D	I	I
PAMT	I	I	I	I	I	D	D	I	I
PAET	I	I	I	I	S	D	D	I	I
PTAE	D	I	D	D	D	D	D	D	D

AC – Acetona; (Et)₂O – Éter dietílico; MeOH – Metanol; ACN – Acetonitrila; THF – Tetrahydrofurano; DMF – N,N-Dimetilformamida; DMSO – N,N-dimetilsulfoxido; DCM – Diclorometano; AcEt – Acetato de etila; I – Insolúvel; D – Dispersão; S – Solúvel.

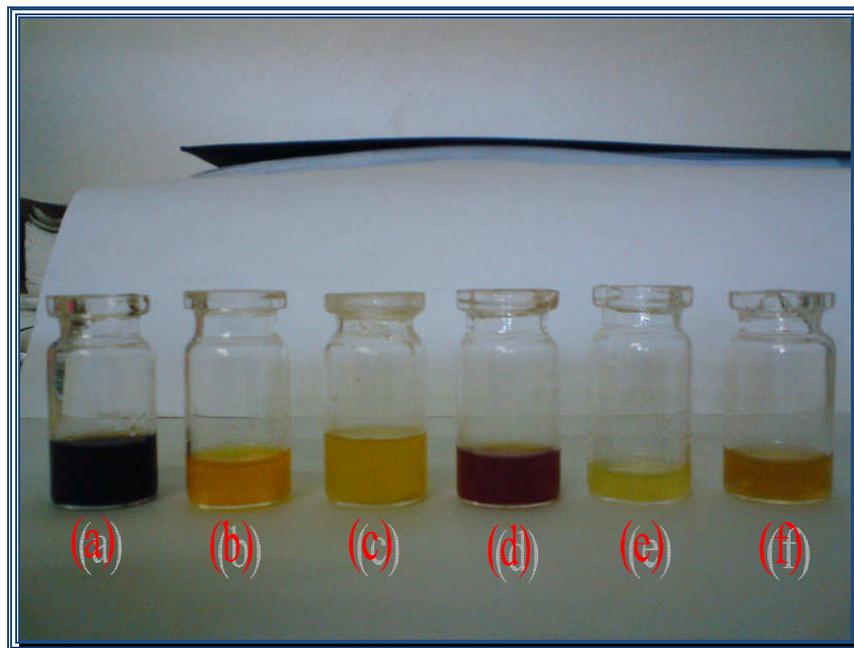


Figura 30: Imagem das dispersões obtidas dos polímeros em DMF: (a) PMOT, (b) PTE, (c) PTM, (d) PAET, (e) PAMT e (f) PTAE.

O PTM teve sua síntese eletroquímica descrita por Pohjakallio e Sundholm (1993), demonstrando que este polímero é o resultado de vários acoplamentos provocados pelo ataque do grupo hidroxila, gerando um material não conjugado, e por consequência, um polímero não condutor. Nenhuma síntese química para o polímero PTM foi reportada na literatura. O PTE teve sua síntese química apresentada por Philip et al. (2004), porém seu estudo foi voltado para a obtenção e caracterização de composto formado entre este polímero (matriz) e nanotubos de carbono (carga). Lowe & Holdcroft (1995) obtiveram o polímero PAET por via química e posteriormente realizaram sua desacetilação, resultando no polímero PTE (Figura 10a, página 16), porém a caracterização do PTE não foi realizada devido o mesmo não ter sido solúvel. Em relação ao polímero PAMT, apesar de o monômero AMT já ser conhecido na literatura, o seu polímero nunca teve sua obtenção reportada, sendo este um polímero inédito obtido neste trabalho. O PTAE é um polímero que tem demonstrado interessantes propriedades no que diz respeito a aplicações como catodo para baterias recarregáveis (LI & ALBERY, 1991) e sensores eletroquímicos (BALLARIN et al., 1997).

Apesar de alguns dos polímeros obtidos neste trabalho já serem conhecidos, os estudos das propriedades fotoluminescentes deles não foram realizados. Além disso, a obtenção destes polímeros possibilitou o entendimento do comportamento dos monômeros durante sua síntese e observação de correlações entre suas propriedades e o tipo de substituinte.

O tempo de reação para a obtenção dos materiais poliméricos foi definido como sendo o tempo necessário para que a concentração do monômero no sistema reacional ficasse tão baixa a ponto de não permitir a visualização da presença do monômero por CCD. Esta escolha foi fundamentada no fato de nas primeiras horas de reação ser possível observar a formação de precipitado. Além disso, os primeiros exemplares destes materiais (reação com tempo variando de 16h a 24h) demonstraram um grau de impureza elevado (excessiva quantidade de cloreto férrico) e altamente insolúveis que, por conseqüência, impossibilitou sua caracterização óptica em solução, seu processamento e proposição de possíveis aplicações. Este fato foi importante, pois mostrou que os monômeros utilizados no presente trabalho, tendem a formar ligações cruzadas (cross-linking) que podem gerar materiais insolúveis e não processáveis. Desta forma, fez-se o acompanhamento das reações obtendo um tempo de reação de duas horas para os polímeros PMOT, PTM e PAMT e de 3h, 17h e 23h para os polímeros PTE, PAET e PTAE, respectivamente, sendo a reação do PTAE abortada devido a não evolução da reação.

3.5.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A Figura 31 mostra o espectro de IV para os polímeros obtidos. A atribuição para as principais bandas dos espectros de IV dos polímeros encontram-se na Tabela 5. Para o PMOT as bandas de absorção em 2930 e 2873 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo $-\text{CH}_3$, caracterizando a presença do grupamento metoxila. Bandas associadas aos modos vibracionais do anel tiofênico são encontradas em 1490, 1469 e 1434 cm^{-1} . O estiramento do grupo $\text{C}(\text{anel})-\text{O}-\text{C}$ foi assinalado como sendo a banda em 1057 cm^{-1} . Bandas de deformação angular fora do plano para o H do anel tiofênico podem ser encontradas na região de 856-701 cm^{-1} . O PTE apresenta banda de absorção em 3259

cm^{-1} correspondente ao estiramento do grupo hidroxila. Pode-se observar a presença de um ombro em 3058 cm^{-1} correspondente a estiramento de $=\text{C-H}$ do anel tiofênico. Bandas em 2925 e 2872 cm^{-1} correspondem a estiramento do grupo $-\text{CH}_2-$. Banda associada à deformação angular de C-H é encontrada em 1315 cm^{-1} . Estiramento do grupo C-O foi caracterizado como sendo a banda em 1032 cm^{-1} . A banda de deformação angular fora do plano para o H do anel tiofênico pode ser encontrada em 826 cm^{-1} .

No espectro do PTM a banda de absorção em 3417 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo hidroxila. A banda em 3099 cm^{-1} corresponde ao estiramento de $=\text{C-H}$ do anel tiofênico. Bandas em 2965 e 2895 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo $-\text{CH}_2-$. Bandas associadas aos modos vibracionais do anel tiofênico são encontradas em 1507 e 1430 cm^{-1} . O estiramento do grupo C-O foi caracterizado como sendo a banda em 1083 cm^{-1} . Bandas de deformação angular fora do plano para o H do anel tiofênico podem ser encontradas entre $836-736 \text{ cm}^{-1}$.

Os espectros de IV para os poli(3-éster-tiofeno) PAET, PAMT e PTAE mostram uma hidrólise ácida do grupo éster devido a presença da banda relacionado ao estiramento de grupo OH, o que pode estar diretamente ligado a formação de ácido clorídrico (HCl) durante a reação (BIZZARRI et al., 1995). Bizzarri et al. (1995) em seus estudos de poli(3-estertiofenos) mostraram que a presença de HCl provoca, além da hidrólise ácida do grupo éster, acoplamentos irregulares e produtos com baixa solubilidade em solventes comuns. Para os polímeros PAMT e PTAE, pode-se observar a presença de uma banda em 835 cm^{-1} e 837 cm^{-1} , respectivamente, que corresponde a deformação angular fora do plano de H_β do anel tiofênico (BALLARIN et al., 1997). A banda em 3097 cm^{-1} observado no espectro do PAMT corresponde ao estiramento de H aromático. Picos encontrados em 1596 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} para os polímeros PAET, PTAE e PAMT correspondem ao estiramento de $-\text{C}=\text{C}-$ do anel aromático. No espectro do PTAE pode ser observado um pico de baixa intensidade em 1692 cm^{-1} correspondente a presença de grupamento carbonila. No caso do polímero PAMT observa-se uma banda em 1659 cm^{-1} que pode estar relacionado à presença de carbonila. O espectro do PAET não apresenta sinal correspondente ao estiramento de grupo carbonila, o que pode estar relacionado a perda total ou parcial do grupo acetato.

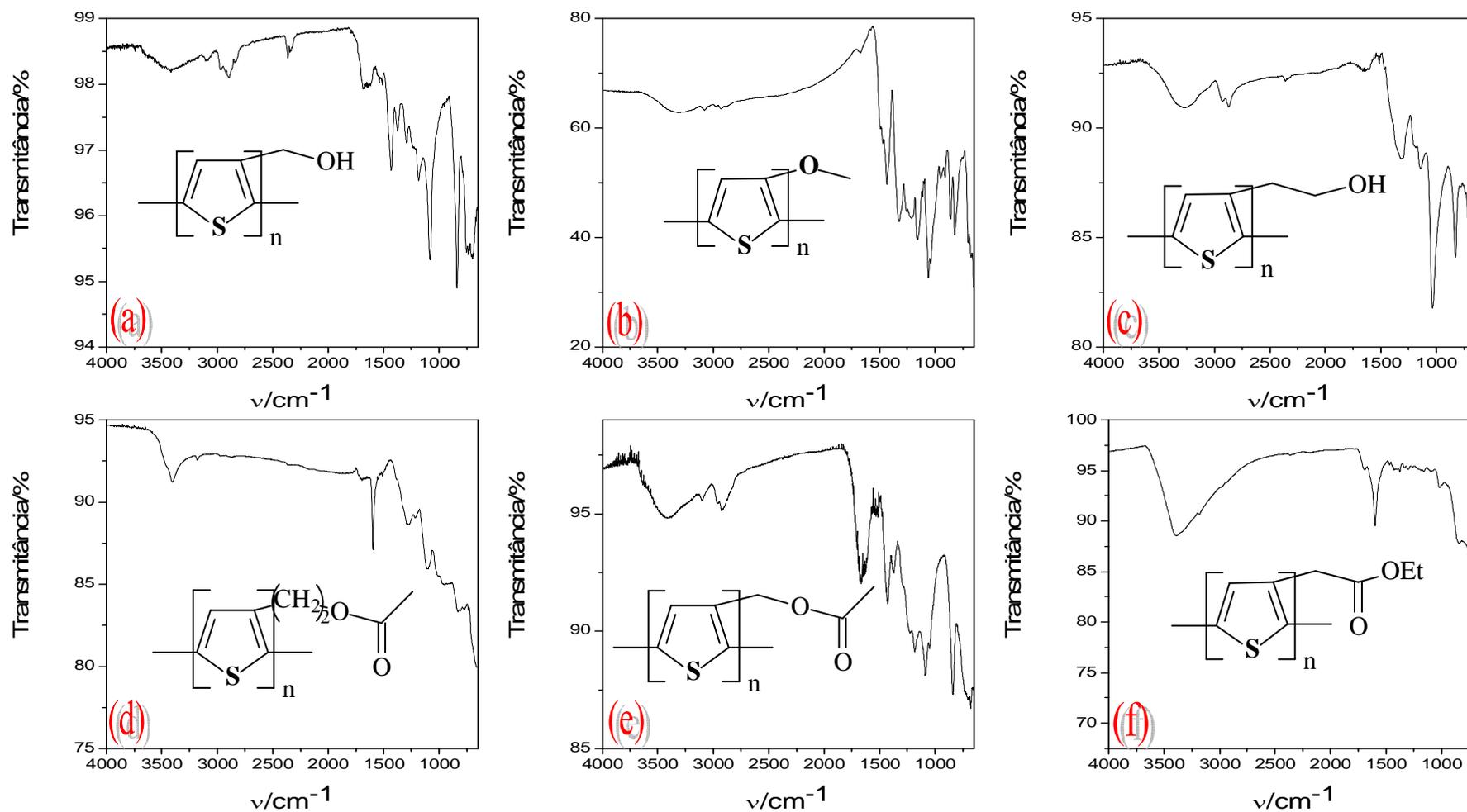


Figura 31: Espectros de IV para os polímeros em ATR: (a) PTM, (b) PMOT, (c) PTE, (d) PAET, (e) PAMT e (f) PTAE.

Tabela 5 - Atribuições para as principais Bandas do Espectro de IV dos polímeros Poli(3-metoxitiofeno) (PMOT), Poli(3-tiofenoetanol) (PTE), Poli(3-tiofenometanol) (PTM), Poli(3(2-acetoxietil)tiofeno) (PAET), Poli(3-acetoximetiltiofeno) (PAMT) e Poli(3-tiofenoacetato de etila) (PTAE)

Atribuições	Frequência (cm ⁻¹)					
	PMOT	PTE	PTM	PAET	PAMT	PTAE
ν (-O-H)	-	3259	3417	3406	3400	3385
ν (=C-H)	3075	3058	3099	-	3097	-
ν_s e ν_{as} (-C-H)	2930, 2873	2925, 2872	2965, 2895	2970, 2876	2962, 2923	2987, 2935
ν (-C=O)	-	-	-	-	1659	1692
ν (-C=C, aromático)	1490, 1469, 1434	1511, 1467	1507, 1430	1596	1530, 1427	1595, 1469
δ (-C-H)	1325	1315	1374	1382	1376	1372
ν (-O-C)	1057	1032	1083	1106	1086	-
ν_{as} (C-O-C)	-	-	-	-	-	-
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (-C-H, aromático)	856-701	826	836-736	829	835	837

ν - estiramento; ν_s - estiramento simétrico; ν_{as} - estiramento assimétrico; δ - deformação angular; $\delta_{\text{fora do plano}}$ - deformação angular fora do plano

3.5.3. Caracterizações ópticas dos polímeros: Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis) e Fotoluminescência (PL)

A Figura 32 mostra os espectros de absorção na região do UV-vis para os materiais obtidos. Um resumo dos dados obtidos das medidas de absorção e de fotoluminescência pode ser encontrado na Tabela 6. As bandas de absorção para os polímeros foram identificadas na região de 400-500 nm, correspondentes as cores violeta e azul. O PMOT apresentou banda de absorção com λ_{max} em 452 nm (2.75 eV), este resultado está de acordo com a literatura (Hu & Xu, 2000) para este material (475 a 430 nm). O PTE e o PTM apresentaram comprimento de onda máximo de absorção (λ_{max}) em 419 nm (2.96 eV) e 405 nm (3.06 eV), respectivamente. Estes resultados demonstram que o efeito eletrodoador do grupo metoxi provoca um deslocamento batocrômico no λ_{max} do PMOT quando comparado ao PTE e PTM. A diferença de absorção entre o PTE e o PTM pode estar relacionado a dois fatores: (a) o PTE possui uma maior extensão de conjugação que o PTM, o que implica em uma menor energia necessária para as transições $\pi-\pi^*$ e/ou (b) o grupamento etanol do PTE favorece uma conformação mais planar, o que resulta numa diminuição da energia de transição $\pi-\pi^*$, quando comparado ao PTM.

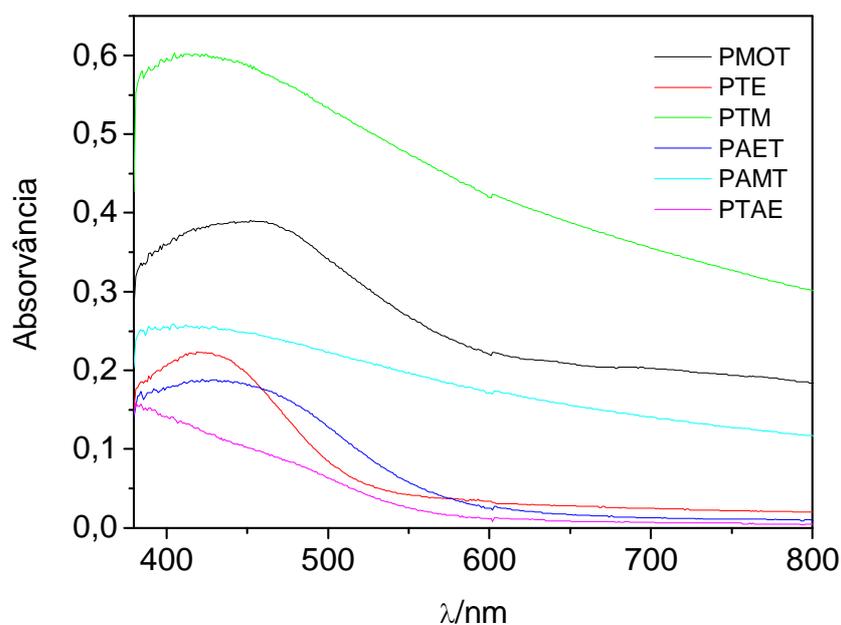


Figura 32: Espectros de absorção dos polímeros obtidos por via química.

O espectro de absorção dos poli(3-éster-tiofenos) PAMT e PAET quando comparados aos espectros dos polímeros PTM e PTE não sofrem deslocamentos significativos. Para o PAMT e o PAET o λ_{\max} correspondente a transição $\pi-\pi^*$ ocorre em 404 nm e 424 nm, respectivamente. As semelhanças entre o PTM e o PAMT e PTE e o PAET podem estar relacionadas com o processo de desacetilação provocados pela formação de HCl durante a síntese, já comentada anteriormente. Esta desacetilação faz com que os polímeros obtidos dos ésteres tornem-se semelhantes aos polímeros PTE e PTM. Pode-se observar um deslocamento batocrômico do λ_{\max} do PAET quando comparado ao PTE. Este ocorrido pode estar ligado a um maior sistema π -conjugado no PAET devido a uma diminuição dos acoplamentos irregulares causados pelo grupo hidroxila. Para a amostra PTAE não foi possível identificar o λ_{\max} .

Tabela 6: Resumo dos dados obtidos para as curvas de UV-vis e Fotoluminescência para os polímeros

Polímeros	Bandas				
	Absorção (UV-vis)	Emissão (PL)			
	λ_{\max}/nm	E_{00}/nm	E_{01}/nm	E_{02}/nm	E_{03}/nm
PMOT	452	561	613	673	748
PTE	419	562	611	-	-
PTM	405	566	614	673	753
PAET	424	569	613	674	748
PAMT	404	569	614	675	747
PTAE	-	563	611	677	755

Todos os polímeros e copolímeros obtidos mostraram fotoluminescência intensa, de luz laranja, visível a olho nu. O espectro de emissão para estes materiais é mostrado na Figura 33, e os dados correspondentes podem ser vistos na tabela 6. A variação do grupo substituinte nos homopolímeros não resultou em alteração significativa no λ_{\max} de

emissão. A banda de emissão mais intensa para todos os materiais foi a primeira banda vibrônica (E_{01}), com comprimento de onda em torno de 613 nm (laranja). Apesar de os substituintes não favorecerem deslocamentos significativos no comprimento de onda de emissão dos materiais, pode-se observar alterações na intensidade de emissão da banda de transição puramente eletrônica (E_{00}) e da segunda banda vibrônica (E_{02}) quando comparadas entre si. No caso do polímero PMOT, as bandas relacionadas a E_{00} e E_{02} apresentaram-se com probabilidade de ocorrência de transição semelhantes (intensidades de emissão próximas). Quando comparado com o resultado obtido para o PTE, nota-se um aumento na probabilidade de transição por parte da banda E_{00} e uma diminuição considerável na banda E_{02} . Este comportamento indica que o grupamento – Et-OH favorece a banda E_{00} . Para o PTM, observa-se um comportamento semelhante ao seu análogo PTE, a intensidade de emissão da banda E_{00} é mais intensa que a banda E_{02} . Em termos de probabilidade de transições, o PTE favorece muito a transição E_{00} e desfavorece a transição E_{02} , apesar do PTM favorecer mais a transição E_{00} , a transição E_{02} também possui uma intensidade de emissão bem próxima a da E_{00} . Logo, esta observação sugere que o aumento do tamanho da cadeia lateral pode fazer com que a transição E_{00} seja favorecida. Este comportamento pode estar associado a diferentes conformações assumidas pelos dois polímeros em solução.

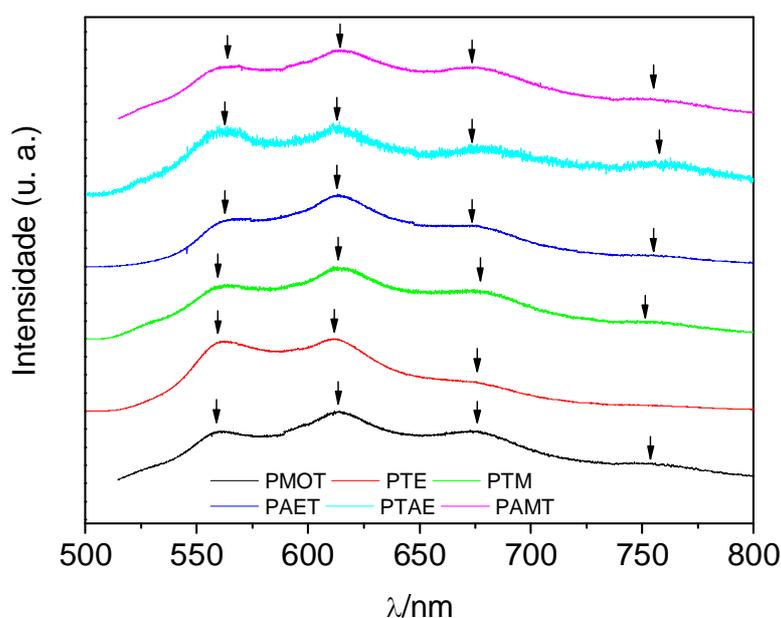


Figura 33: Espectros de emissão para os polímeros obtidos por via química.

No caso das emissões dos polímeros PAMT, PAET e PTAE, nota-se um favorecimento das duas bandas de emissão (E_{00} e E_{02}), porém quando se compara a intensidade destas bandas pode-se observar um comportamento parecido com PTE e PTM, ou seja, a banda E_{00} é mais intensa que a banda E_{02} . Apesar do espectro de IV mostrar uma significativa desacetilação do PAET, quando se compara o espectro de emissão deste polímero com o PTE, observa-se um comportamento diferente no espectro de emissão (E_{02} é mais intensa para o PAET do que para o PTE), como pode ser visto na Figura 33. O polímero PTAE mostrou um comportamento interessante, quando comparado aos outros polímeros. As bandas de emissão E_{02} e E_{03} apresentaram-se bem intensas. Ao se comparar o PTAE e o PAET, observa-se que a diferença entre eles é uma inversão da posição da carbonila, além disso, o produto de desacetilação do PTAE fornece um grupo carboxila e o PAET fornece um grupamento hidroxila. Assim, a presença do grupo éster com a carbonila em sequência com o anel tiofênico (Anel- $\text{CH}_2\text{-C=O}$, PTAE) e a formação do grupo carboxila devido a hidrólise ácida, pode estar favorecendo um aumento de intensidade da emissão das bandas E_{00} e E_{03} para o PTAE.

3.5.4. Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas com o intuito de verificar a presença de sistemas cristalinos nos materiais obtidos. Para que um polímero possa ter estrutura cristalina é necessário que este tenha uma boa organização das unidades monoméricas, assim materiais com diversas ramificações e estereoquímica irregular apresentam-se com baixa cristalinidade. Desta forma, utilizando-se da difração de raios-X, pode se estimar a cristalinidade de materiais poliméricos através da aplicação da equação 11 utilizada por Focher et al. (2001) para o cálculo da cristalinidade da celulose. Este método é amplamente aplicado para polímeros por ser simples e mostrar bons resultados. O método relaciona de forma simples a área das regiões halo amorfas e cristalinas, sendo que os resultados devem ser vistos somente como uma estimativa devido a erros que podem estar relacionados às escolhas das regiões cristalinas e amorfas. Este método recebe o nome de seu propositos Ruland, Método de Ruland (JUNIOR, 2003).

$$\%C = \frac{I_c}{(I_c + I_a)} \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

onde %C é a fração cristalina, I_c corresponde à integral dos picos de difração e I_a a integral da região correspondente ao halo amorfo.

Os polítofenos substituídos exibem um grau de cristalinidade por DRX da ordem de 5% (MARK, 1999), porém pode-se obter materiais com grau de cristalinidade razoavelmente alto, como relatado por Bolognesi et al. (1996) para o poli(3-octiltiofeno) (cristalinidade de cerca de 50% utilizando o método de Ruland). O espectro de difração de raios-x para os materiais obtidos encontra-se na Figura 34.

A Tabela 7 mostra que o grau de cristalinidade para os polímeros está de acordo com a literatura (MARK, 1999). Os polímeros PMOT, PTE, PTM, PAMT e PTAE apresentaram-se com um pico amplo e difuso (máximos de intensidade que varia de $2\theta = 26^\circ$ a 31°), indicando baixa cristalinidade (CHEN & TSAI, 1993). Apesar de para o PAET ser possível observar picos relacionados a presença de cristais numa faixa que varia de $2\theta = 19^\circ$ a 59° , a região relacionada à amorficidade do material é maior que a relacionada à cristalinidade, o que resultou em baixa cristalinidade também para este material.

A presença de estrutura amorfa pode ser atribuída à formação de ligações cruzadas (α,β' -acoplamento) entre os anéis tiofênicos, mas também pode estar ligada aos seguintes fatores: para as medidas de DRX fez-se a redução do tamanho dos grãos dos polímeros através de moagem das amostras, este procedimento juntamente com o fato de a T_g dos materiais serem próximas a temperatura ambiente faz com que os polímeros percam sua cristalinidade parcial ou até mesmo total (JUNIOR, 2003).

Na Tabela 7 também se pode observar que os polímeros PTE, PTM e PAMT são os materiais com menor índice de cristalinidade, comportamento que pode estar ligado aos acoplamentos irregulares que provocam, além de perda de conjugação (como observado nas medidas de UV-vis para o PTM e PAMT), diminuição da cristalinidade. O fato de o PAMT possuir menor cristalinidade que o PTM pode estar relacionado ao

fato de este polímero ter sofrido desacetilação, o que resulta em um material com variada cadeia lateral (grupos substituintes álcool e éster), acompanhada de acoplamentos irregulares, dificultando o arranjo espacial das cadeias para formar regiões cristalinas (JUNIOR, 2003).

Tabela 7: Cristalinidade obtida para os polímeros através do método de Ruland

Polímeros	Cristalinidade (%C)
PMOT	2,9
PTE	2,3
PTM	2,3
PAET	3,4
PAMT	2,1
PTAE	2,8

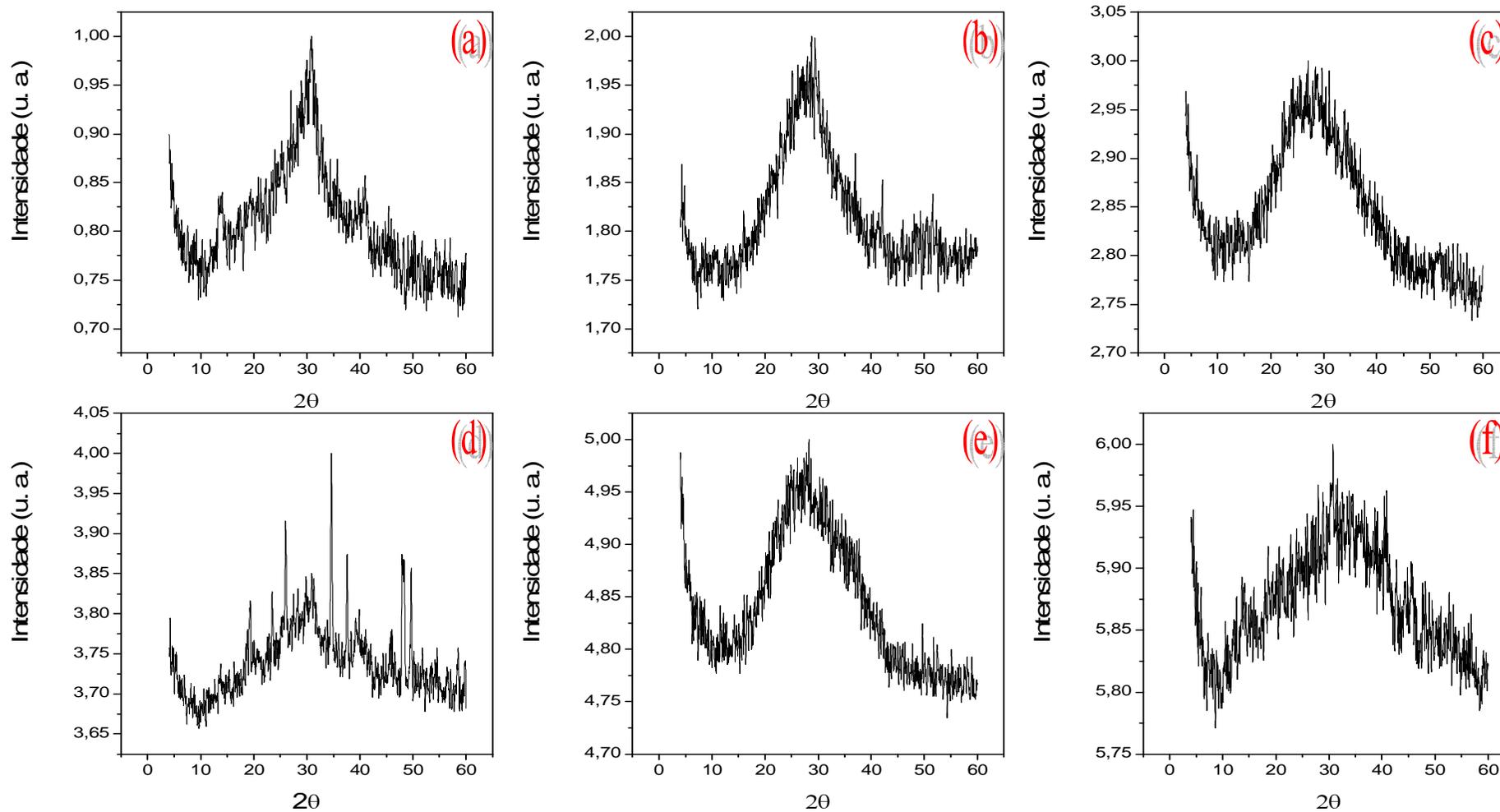


Figura 34: Espectro de difração de raios-x para os polímeros: a) PMOT, (b) PTE, (c) PTM, (d) PAET, (e) PAMT e (f) PTAE.

3.5.5. Análise Térmica: Termogravimetria (TG)/Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A caracterização térmica dos materiais é de grande importância para se avaliar, as possíveis aplicações dos mesmos. Como exemplo disso, materiais com boa estabilidade térmica apresentam-se favoráveis para aplicação em dispositivos ópticos e eletrônicos (YASUDA et al., 2007). As curvas de TG e DTG para os polímeros obtidos encontram-se na Figura 35. Todos os materiais apresentam comportamentos térmicos distintos na faixa de 33-990 °C, como é evidenciado pelas curvas de DTG.

O PMOT apresenta estabilidade térmica até 145°C e perda de 78% de sua massa inicial em quatro etapas. A primeira etapa (145-270°C) pode ser associada à saída do grupo alcóxi (HU & XU, 2000) e as etapas de perda de massa posteriores (270-726°C) podem ser associadas à degradação do polímero. O PTE apresentou-se estável até 200°C apresentando diversas etapas de perda de massa posteriores a esta temperatura, tendo a primeira de 200-312°C, com mais quatro etapas de perda de massa entre 312 e 547 °C. A primeira etapa de perda de massa pode ser associada à saída da cadeia lateral. As etapas de perda de massa posteriores podem ser associadas à quebra de ligações de diferentes regiões da estrutura do polímero devido aos acoplamentos irregulares gerados pelo grupo –OH. O PTM apresentou estabilidade até 230°C, com perda de massa em uma etapa (230-507°C). A diferença de estabilidade térmica observada entre os polímeros PTE e PTM pode estar relacionada com o aumento do tamanho da cadeia lateral, como reportado para poli(3-alkiltiofenos) e poli(3-alcóxitiofenos) (HU & XU, 2000, WANG et al., 1991).

O PAMT demonstrou-se com boa estabilidade térmica (240 °C), tendo perda de massa em duas etapas, porém não foi possível visualizar as duas perdas separadamente. O PAET apresentou estabilidade térmica até 135,5 °C e quatro perdas de massa. A primeira na faixa de 90 a 135 °C (7,88%) correspondente a presença de água adsorvida em sua estrutura. Uma segunda perda de 135,5 a 186 °C pode estar relacionada a saída da cadeia lateral e outras duas que podem estar relacionadas à degradação do polímero. No caso do polímero PTAE, pôde-se observar um perfil de perda de massa semelhante

ao seu análogo PAET: duas perdas de massa iniciais possivelmente relacionadas à perda de água (12,58%) e perdas de massas posteriores a 123 °C, relacionadas à perda da cadeia lateral e esqueleto do polímero.

Na Tabela 8 são mostrados os valores das transições vítreas (T_g) obtidas a partir das curvas de DSC para os materiais obtidos neste trabalho. Estes dados correspondem à segunda curva de aquecimento para as amostras (Figura 36).

Como foi visto nas curvas de TGA, as amostras apresentam-se com umidade de cerca de 5% de sua massa, sendo assim, o fenômeno observado em torno de 0 °C para o PTAE (que apresenta perda de massa de cerca de 13% correspondente a saída de água) pode ser considerado um **artefato**⁴ como resultado da presença de água no material.

O PMOT apresentou-se com valor de T_g semelhante ao encontrado na literatura (HU & XU, 2000). O PTE apresenta-se com T_g maior (7°C) quando comparado ao PTM, este resultado não era esperado já que um aumento da cadeia lateral deve resultar em uma diminuição da T_g (HU & XU, 2000). Uma possível explicação para este aumento da T_g seria a pequena variação do tamanho da cadeia lateral entre os dois polímeros, e o fato de o PTM, de acordo com os resultados obtidos no UV, apresentar uma menor extensão de conjugação o que é atribuído a um maior número de acoplamentos provocados por ataques do grupo hidroxila ao cátion-radical no processo de polimerização (perda de conjugação), quando comparado ao PTE. O resultado da T_g para estes dois homopolímeros sugere que o PTE pode apresentar uma conformação e um número maior de hidroxilas que favorecem a formação de uma quantidade maior de ligações de hidrogênio quando comparado ao PTM, fazendo com que o PTE necessite de mais energia para enfraquecer estas interações intermoleculares, levando a uma maior T_g .

⁴ Transições que não apresentam nenhuma relação com a amostra analisada são consideradas artefatos

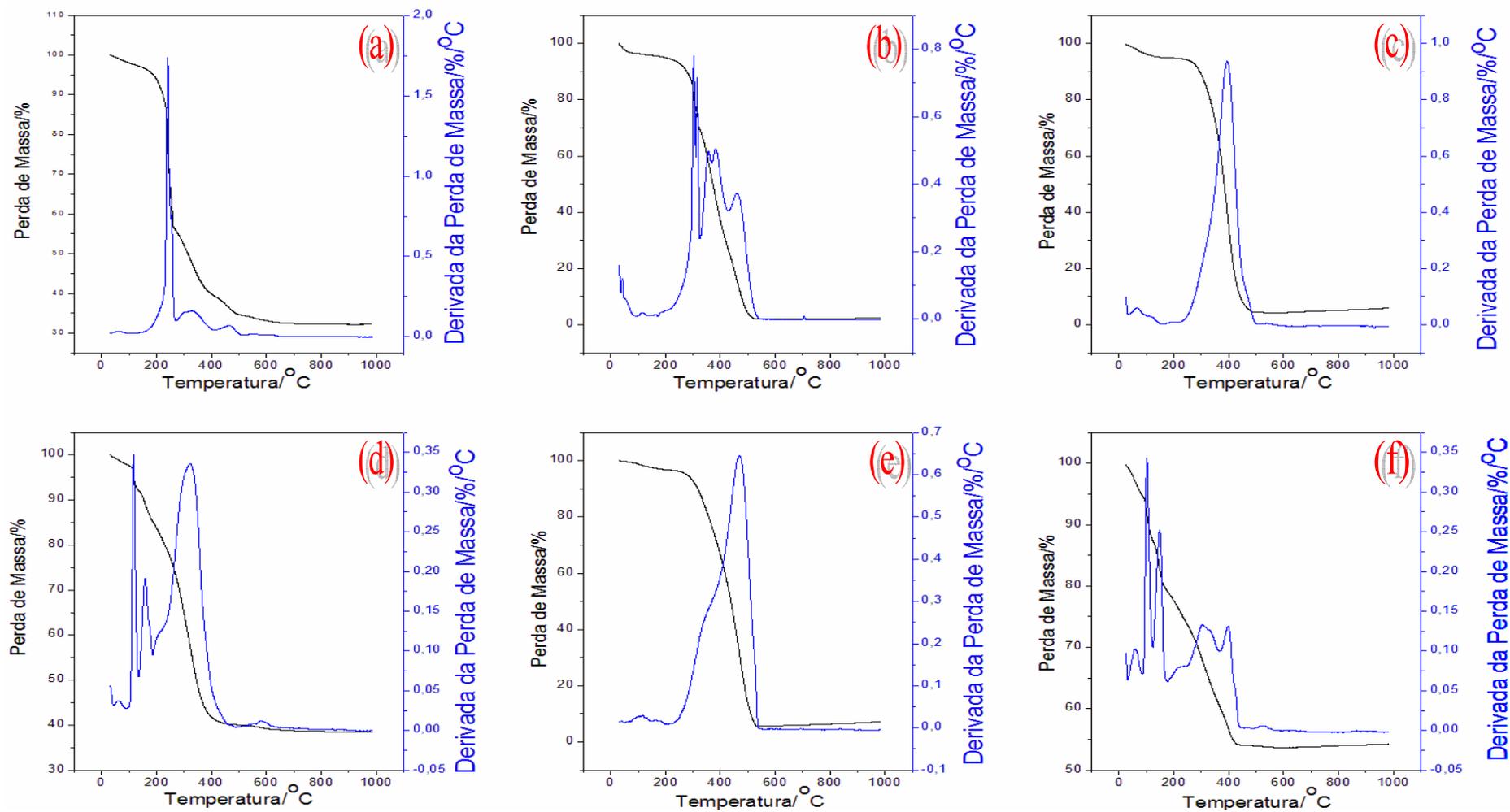


Figura 35: Curvas de TG e DTG para os polímeros: (a) PMOT, (b) PTE, (c) PTM, (d) PAET, (e) PAMT e (f) PTAE.

Os valores de T_g para os PAMT e PAET mostraram-se semelhantes e com valores menores do que os obtidos para o PTE e o PTM. Considerando-se que o PAMT e o PAET tivessem sofrido total acidrólise do grupo éster, esperar-se-ia que os mesmos tivessem T_g semelhantes aos polímeros PTM e PTE, porém, isso não foi observado, os valores das T_{gs} para o PAET e o PAMT foram menores que os valores observados para o PTE e o PTM, o que indica que a hidrólise ácida do grupo éster presente no PAET e PAMT não foi completa, resultando em polímeros com distância maior entre uma cadeia e a outra, devido a cadeia lateral ser mais extensa quando comparada as cadeias laterais dos polímeros PTE e PTM, resultando em uma diminuição da T_g .

Para o PTAE, apesar de este material ter um cadeia lateral grande, comparável aos outros poli(3-éster-tiofenos), o produto de hidrólise ácida deste material gera grupos carboxílicos, que podem realizar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares mais fortes que o grupo resultante da hidrólise ácida da cadeia lateral do PAMT e PAET (grupo hidroxila), o que resulta em uma maior T_g para o PTAE, sendo esta acompanhada de uma relaxação entálpica na análise de DSC realizada. Além disso, é possível observar um evento exotérmico antecedendo a T_g tanto para o PAET como para o PTAE, o que pode está relacionado a certo grau de liberdade resultante da aproximação da T_g , que por sua vez, pode ser suficiente para promover um melhor empacotamento das estruturas poliméricas, provocando a formação de cristais (cristalização).

Tabela 8: Resultados de TGA e temperaturas de transição para os polímeros

Polímeros	T _D (°C)	Resíduo Final (%)	T _g (°C)
PMOT	145	32,2	62 (66,2) ^a
PTE	200	2,4	48
PTM	230	5,9	41
PAET	135	38,5	36
PAMT	240	7,2	35
PTAE	123	54,2	53

T_D: Temperatura inicial de degradação, T_g: Temperatura de transição Vítrea; ^aT_g para o PMOT obtido através de DSC por Hu e Xu (2000).

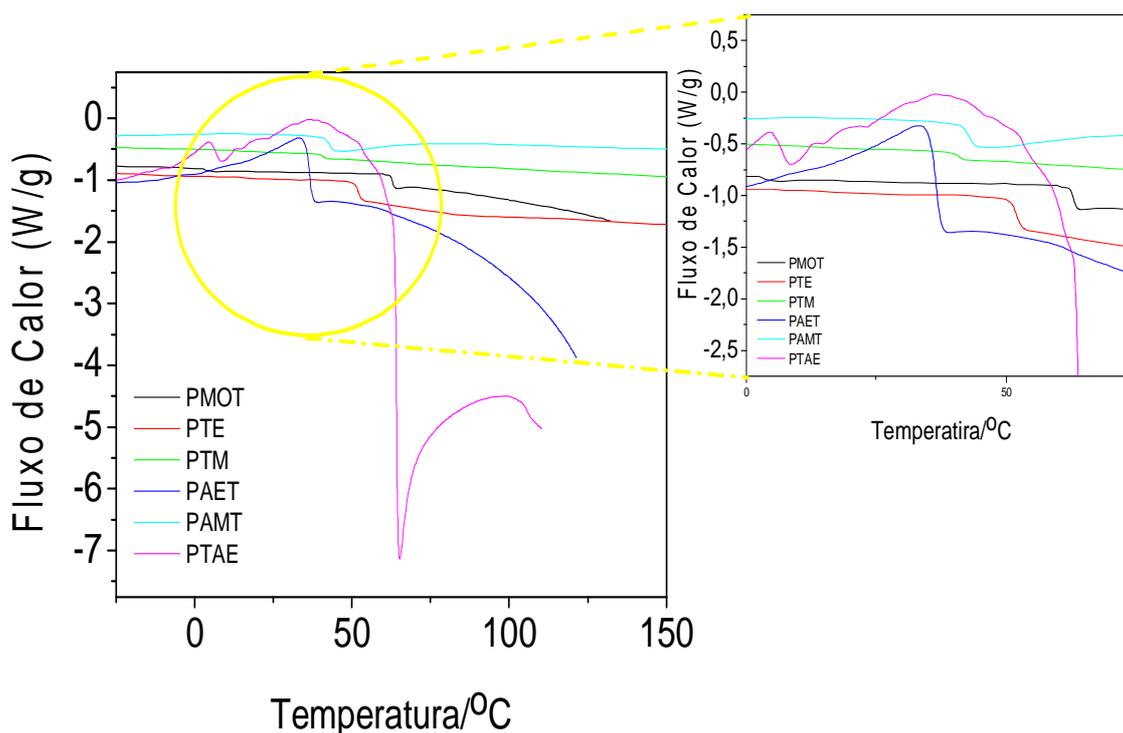


Figure 36: Curvas DSC para os polímeros obtidos por via química. (a) Ampliação da faixa de temperatura onde se encontra a T_g dos polímeros.

3.6. Caracterização dos copolímeros poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoetanol) (PMOT-co-TE), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenometanol) (PMOT-co-TM), poli(3-metoxitiofeno-co-acido 3-tiofenocarboxílico) (PMOT-co-ATC), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoacetato de etila) (PMOT-co-TAE), poli(3-metoxitiofeno-co-3-acetoximetiltiofeno) (PMOT-co-AMT), poli(3-metoxitiofeno-co-3(2-acetoxietil)tiofeno) (PMOT-co-AET)

3.6.1. Abordagem Geral

Os copolímeros são materiais interessantes devido ao fato dos mesmos apresentarem propriedades intermediárias entre os polímeros obtidos de seus materiais precursores. A escolha de se utilizar o monômero 3-metoxitiofeno (**MOT**) como um elemento comum em todos os copolímeros foi baseada no fato deste monômero apresentar o menor $E_{p,a}$ entre os estudados (ver item 3.4 deste capítulo) e um grupo substituinte que apresenta efeitos significativos nas propriedades eletrônicas e ópticas tanto do monômero quanto de seus polímeros.

A proporção entre os monômeros no preparo dos materiais foi escolhida ser 1:2 (MOT:demais monômeros em mols). Esta razão molar tem como principal motivo uma tentativa de impedir a oxidação preferencial do MOT devido ao seu menor potencial de oxidação quando comparado aos demais monômeros, e assim evitar a formação de blendas. Os copolímeros foram elaborados através do mesmo método utilizado para a obtenção dos homopolímeros, já apresentados anteriormente.

Cabe ressaltar que todos os copolímeros obtidos neste trabalho são inéditos. O PMOT-co-TM, PMOT-co-ATC e PMOT-co-AMT foram obtidos após 2h de reação. No caso dos copolímeros PMOT-co-TE, PMOT-co-AET e PMOT-co-TAE tiveram sua reação terminada após 4h, 3h e 30 min e 17h, respectivamente, de duração. Todos os copolímeros foram obtidos na forma de um precipitado que foi filtrado e lavado com clorofórmio e éter dietílico. A extração em Soxhlet foi utilizada para retirada do cloreto férrico residual dos copolímeros PMOT-co-TE e PMOT-co-ATC com metanol como solvente e acetonitrila para o PMOT-co-TM. Para os copolímeros PMOT-co-AMT,

PMOT-co-AET e PMOT-co-TAE, fez-se a extração empregando a agitação do material com 4 x 40 mL de éter dietílico.

Os copolímeros mostraram-se insolúveis em diversos solventes comuns, formando suspensões como os polímeros (Figura 37), o que inviabilizou as medidas de RMN no equipamento disponível na infra-estrutura do Departamento de Química da UFMG. A Tabela 9 mostra o resultado do teste de solubilidade dos copolímeros obtidos.

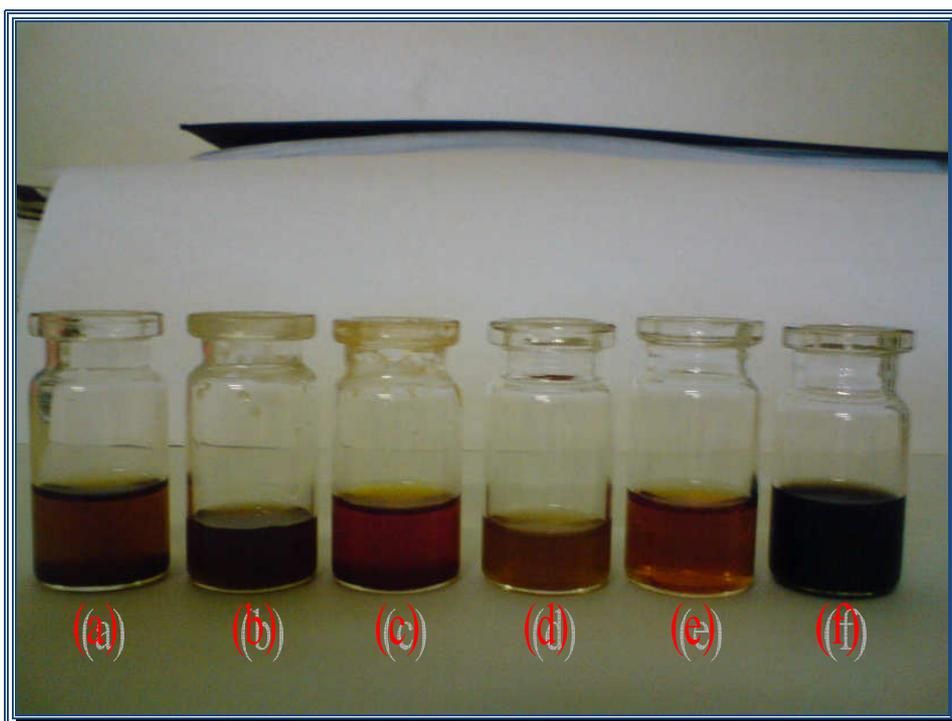


Figura 37: Imagem das dispersões obtidas para os copolímeros em DMF: (a) PMOT-co-TE, (b) PMOT-co-TM, (c) PMOT-co-AET, (d) PMOT-co-AMT, (e) PMOT-co-TAE e (f) PMOT-co-ATC.

Tabela 9: Resultado do teste de solubilidade dos copolímeros obtidos por via química

Copolímeros	Solventes								
	AC	(Et) ₂ O	MeOH	ACN	THF	DMF	DMSO	DCM	AcEt
PMOT-co-TE	I	I	I	I	I	D	D	I	I
PMOT-co-TM	I	I	D	I	I	D	D	I	I
PMOT-co-ATC	I	I	D	I	D	D	D	I	I
PMOT-co-AMT	I	I	I	I	I	D	D	I	I
PMOT-co-AET	I	I	I	I	D	D	D	I	I
PMOT-co-TAE	D	I	D	I	D	D	D	D	I

AC – Acetona; (Et)₂O – Éter dietílico; MeOH – Metanol; ACN – Acetonitrila; THF – Tetrahydrofurano; DMF – N,N-Dimetilformamida; DMSO – N,N-dimetilsulfoxido; DCM – Diclorometano; AcEt – Acetato de etila; I – Insolúvel; D – Dispersão; S – Solúvel.

O método de polimerização com FeCl₃ não apresentou alta eficiência para os polímeros e copolímeros que apresentam grupos ésteres em sua estrutura, devido a formação de HCl e posterior hidrólise ácida do grupo éster. A presença do grupo OH também se mostrou um fator limitante na obtenção de materiais com alta conjugação, já que sua presença provoca acoplamentos que favorecem a formação de materiais com ligações cruzadas (reticulações), como pode ser visto na difração de raios-X (item 3.5.4. e 3.6.4.). Tanto os polímeros quanto os copolímeros apresentaram ligações cruzadas e perda de conjugação devido aos ataques dos grupos hidroxilas ao cátion radical formado durante o processo de síntese dos polímeros. Uma forma de resolver este problema é realizar a síntese com fluxo contínuo de nitrogênio gasoso para que o mesmo arraste o HCl formado durante a síntese, porém isto não elimina o problema como um todo (BIZZARRI et al., 1995).

3.6.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A Figura 38 mostra o espectro de IV dos copolímeros obtidos e as atribuições das principais bandas dos espectros de IV obtidos para os copolímeros encontram-se resumidas na Tabela 8. O PMOT-co-TE apresenta uma banda de absorção em 3271 cm^{-1} que corresponde ao estiramento do grupo hidroxila. Pode-se observar a presença de um ombro em 3080 cm^{-1} correspondente ao estiramento de $=\text{C-H}$ do anel tiofênico. Bandas em 2927 e 2869 cm^{-1} correspondem aos estiramentos dos grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$. Bandas associadas aos modos vibracionais do anel tiofênico foram encontradas em 1504 e 1420 cm^{-1} . Estiramento do grupo C-O foi caracterizado como sendo a banda em 1032 cm^{-1} . Bandas de deformação angular fora do plano para o anel tiofênico podem ser encontradas entre $825-707\text{ cm}^{-1}$.

O PMOT-co-TM possui uma banda de absorção em 3413 cm^{-1} correspondente ao estiramento do grupo hidroxila. A banda em 3104 cm^{-1} corresponde ao estiramento $=\text{C-H}$ do anel tiofênico. Bandas em 2965 , 2934 e 2907 cm^{-1} correspondem aos estiramentos dos grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$. Bandas associadas aos modos vibracionais do anel tiofênico são encontradas em 1507 e 1430 cm^{-1} . O estiramento do grupo C-O foi caracterizado como sendo a banda em 1069 cm^{-1} . As bandas em 827 e 715 cm^{-1} foram atribuídas á deformação angular fora do plano para os hidrogênios do anel tiofênico.

Os copolímeros PMOT-co-ATC, PMOT-co-AET, PMOT-co-AMT e PMOT-co-TAE apresentam as bandas características de estiramento C-H e de hidrogênios aromáticos. Todos estes materiais apresentam carbonila (C=O) em sua estrutura, porém somente os copolímeros PMOT-co-TAE e PMOT-co-AET apresentam a banda característica do estiramento de carbonila relativamente intensa. No caso do PMOT-co-ATC, pode-se observar um sinal fraco em 1678 cm^{-1} correspondente ao estiramento de carboxila.

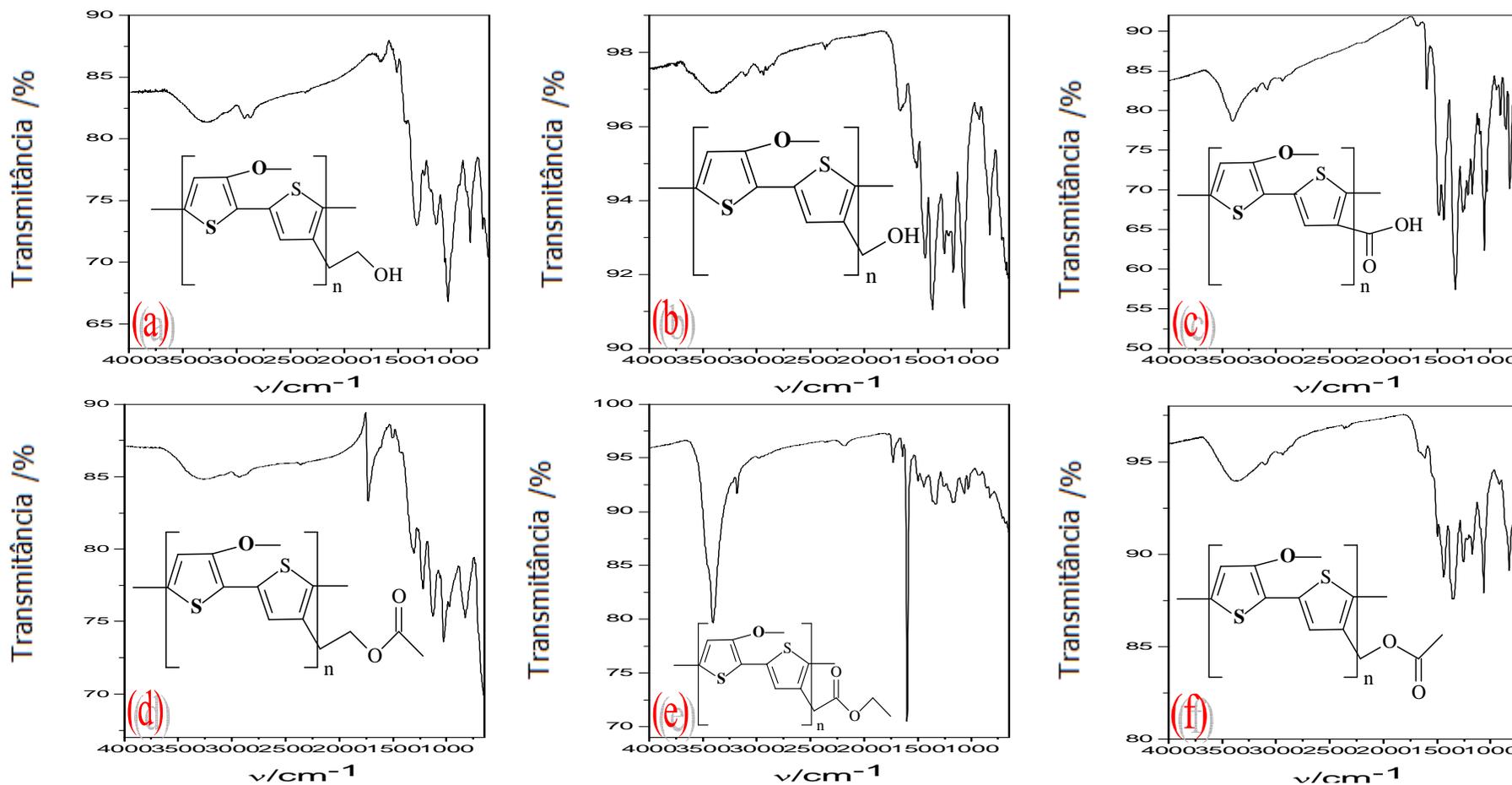


Figura 38: Espectros de IV para os copolímeros obtidos por via química: (a) PMOT-co-TE, (b) PMOT-co-TM, (c) PMOT-co-ATC, (d) PMOT-co-AET, (e) PMOT-co-TAE e (f) PMOT-co-AMT.

Tabela 10 - Principais Bandas do Espectro de IV dos copolímeros.

Atribuições	Frequência (cm ⁻¹)					
	PMOT-co-TE	PMOT-co-TM	PMOT-co-ATC	PMOT-co-AET	PMOT-co-AMT	PMOT-co-TAE
ν (- O-H)	3271	3413	3401	3253	3359	3404
ν (=C-H)	3080	3104	3078	-	3106	-
ν_s e ν_{as} (- C-H)	2927, 2869	2965, 2934, 2907	2940	2927	2933	-
ν (- C=O)	-	-	-	1729	-	1730
ν (- C=C , aromático)	1504, 1420	1507, 1430	1595, 1482, 1436	1505	1613, 1496, 1438	1596, 1497, 1440
δ (- C-H)	1324	1362	1327	1302	1356	1332
ν (- O-C)	1032	1069	1059	1029	1065	1066
ν_{as} (C-O-C)	-	-	-	-	-	-
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (- C-H , aromático)	825-707	827, 715	823, 759, 708	826	827	826

ν - estiramento; ν_s - estiramento simétrico; ν_{as} - deformação axial assimétrica; $\delta_{\text{fora do plano}}$ - deformação angular fora do plano

3.6.3. Caracterizações ópticas dos copolímeros: espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e fotoluminescência (PL)

Na Figura 39 podem ser visualizados os espectros de UV-vis dos copolímeros obtidos e a Tabela 11 mostra um resumo dos dados obtidos nas caracterizações ópticas dos copolímeros. A obtenção de copolímeros entre o monômero MOT, TE e TM, resultou em materiais com valores de λ_{\max} intermediários entre os seus homopolímeros (429 nm e 424 nm, ou 2,89 eV e 2,93 eV, para os copolímeros PMOT-co-TE e PMOT-co-TM, respectivamente). Observou-se que os λ_{\max} observados destes copolímeros apresentam um comportamento semelhante aos encontrados para os homopolímeros PTE e PTM. Este comportamento mostra que os grupos substituintes dos monômeros TE e TM mantém o mesmo efeito sobre o λ_{\max} de seus copolímeros com o MOT, como observado em seus homopolímeros de origem.

Tabela 11: Resumo dos dados obtidos das curvas de Ultravioleta-visível e Fotoluminescência para os copolímeros

Polímeros	Bandas				
	Absorção (UV-vis)	Emissão (PL)			
	λ_{\max}/nm	E_{00}/nm	E_{01}/nm	E_{02}/nm	E_{03}/nm
PMOT-co-TE	429	562	613	672	743
PMOT-co-TM	424	561	614	675	742
PMOT-co-ATC	419	561	611	674	750
PMOT-co-AET	426	561	612	668	749
PMOT-co-AMT	397	561	614	675	754
PMOT-co-TAE	432	572	613	673	750

O PMOT-co-AMT apresenta o menor λ_{\max} de absorção para os copolímeros obtidos, mostrando que este material apresenta um sistema π -conjugado menor que os demais copolímeros. O espectro de IV para este material não apresenta o pico relacionado ao estiramento do grupo carbonila, o que indica um alto grau de hidrólise ácida do grupo éster durante a síntese. Sabendo-se que a presença de HCl no meio reacional favorece a perda de conjugação, os dados de IV juntamente com o resultado de UV indicam que tal material apresenta menor conjugação, quando comparado aos outros materiais. O copolímero PMOT-co-AET, que no IV mostrou a presença de picos relacionados ao estiramento do grupo carbonila, apresentou um λ_{\max} de absorção intermediário entre seus homopolímeros individuais (PMOT e PAET). Os copolímeros PMOT-co-ATC e PMOT-co-TAE, mostram-se com λ_{\max} de absorção comparável aos polímeros e copolímeros obtidos neste trabalho. Sendo o PMOT-co-TAE o que apresentou menor E_g entre todos os copolímeros e homopolímeros, com exceção do PMOT. Observando a largura das curvas a meia altura, nota-se um comportamento típico de compostos com grande distribuição de conjugação, mostrando que diferentes acoplamentos (**regulares e irregulares**)⁵ ocorreram durante a síntese.

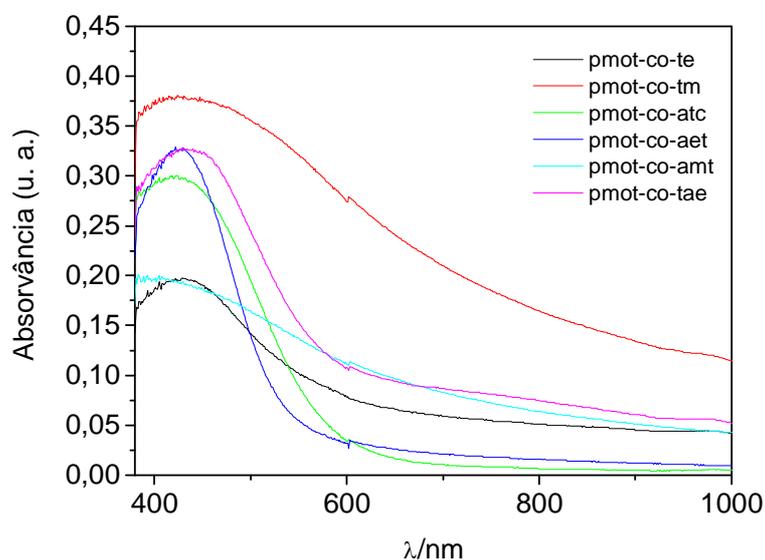


Figura 39: Espectros de absorção para os copolímeros obtidos por via química.

⁵ Acoplamentos que resultam em manutenção da conjugação (regulares) e perda de conjugação (irregulares).

Todos os materiais preparados apresentaram emissão na região do laranja, visíveis a olho nu. As curvas de emissão (fotoluminescência, PL) para os copolímeros, mostram semelhança com os polímeros, apresentando bandas de transição puramente eletrônica (E_{00}) e vibrônicas (E_{01} , E_{02} e E_{03}) bem definidas. Em todos os casos estas transições podem ser identificadas, sendo a primeira banda vibrônica (E_{01}) a mais intensa por apresentar maior eficiência quando comparada às outras transições. Como era de se esperar, a variação dos grupos substituintes nos copolímeros levou a um comportamento parecido com seus homopolímeros de origem. Variações na intensidade de emissão (transição mais eficiente) podem ser observadas nas bandas E_{00} e E_{02} . Estas variações podem ser o resultado das diferentes conformações assumidas pelos materiais em solução dependendo do grupo substituinte que por sua vez resulta numa maior ou menor eficiência das transições eletrônicas/vibrônicas dos materiais em questão. A Figura 40 mostra as curvas de emissão normalizadas para os copolímeros.

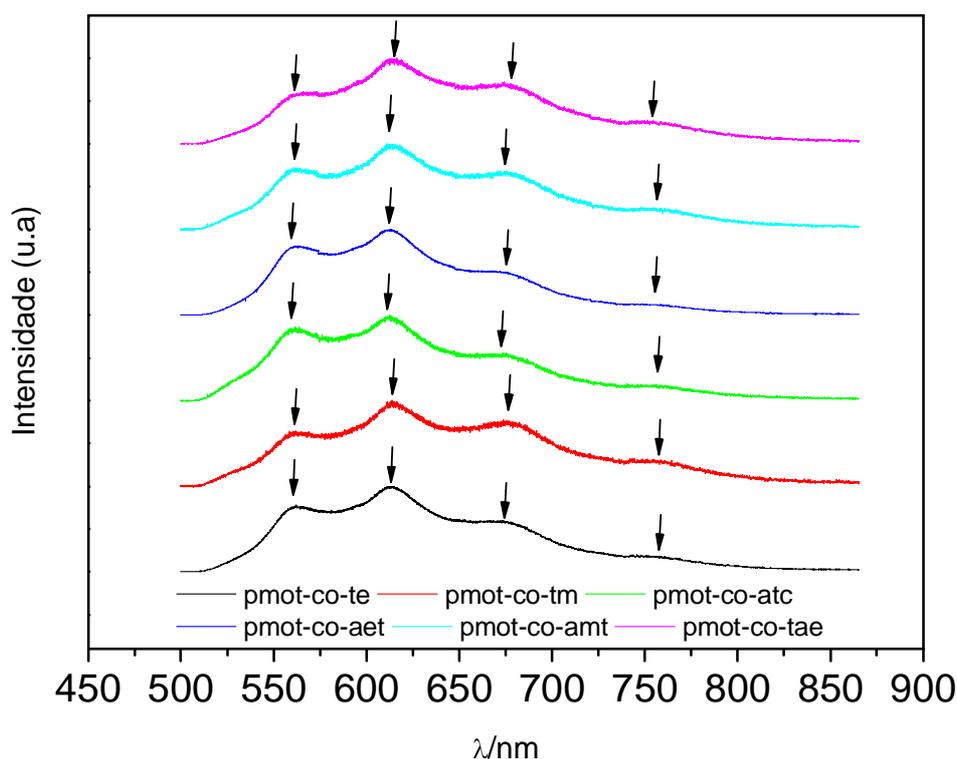


Figura 40: Espectro de Fotoluminescência para os copolímeros.

3.6.4. Difração de Raio-X

Os espectros de difração de raios-x para os materiais obtidos encontra-se na Figura 41. A Tabela 12 mostra que o grau de cristalinidade para os copolímeros calculado conforme a equação 11, página 58, observa-se que os valores obtidos estão de acordo com a literatura (MARK, 1999).

Os copolímeros PMOT-co-TE e PMOT-co-TM e PMOT-co-AMT apresentam um pico amplo e difuso (máximos de intensidade que varia de 2θ em torno de 30°), indicando baixa cristalinidade (CHEN & TSAI, 1993).

Os copolímeros PMOT-co-ATC e PMOT-co-AET e PMOT-co-TAE apresentam visíveis picos relacionados à cristalinidade, porém, como para os polímeros, a região relacionada a amorficidade do material é maior que a relacionada a cristalinidade, mostrando baixa cristalinidade para estes materiais. Pode-se observar pelos resultados de %C que os copolímeros PMOT-co-AET e PMOT-co-TAE são os mais cristalinos. De acordo com os dados obtidos de IV e UV-vis já discutidos para estas amostras, estes materiais são os únicos copolímeros com tiofeno 3-éster substituídos que apresentaram, respectivamente, pico relacionado à carbonila e maiores λ_{\max} de absorção indicando que estes copolímeros entre os estudados são os que tiveram melhor regularidade nos acoplamentos durante sua síntese, refletindo por consequência em uma melhor ordenação das cadeias poliméricas.

Tabela 12: Cristalinidade obtida para os copolímeros através do método de Ruland

Copolímeros	Cristalinidade (%C)
PMOT-co-TE	2,6
PMOT-co-TM	3,0
PMOT-co-ATC	2,6
PMOT-co-AET	3,6
PMOT-co-AMT	2,8
PMOT-co-TAE	4,2

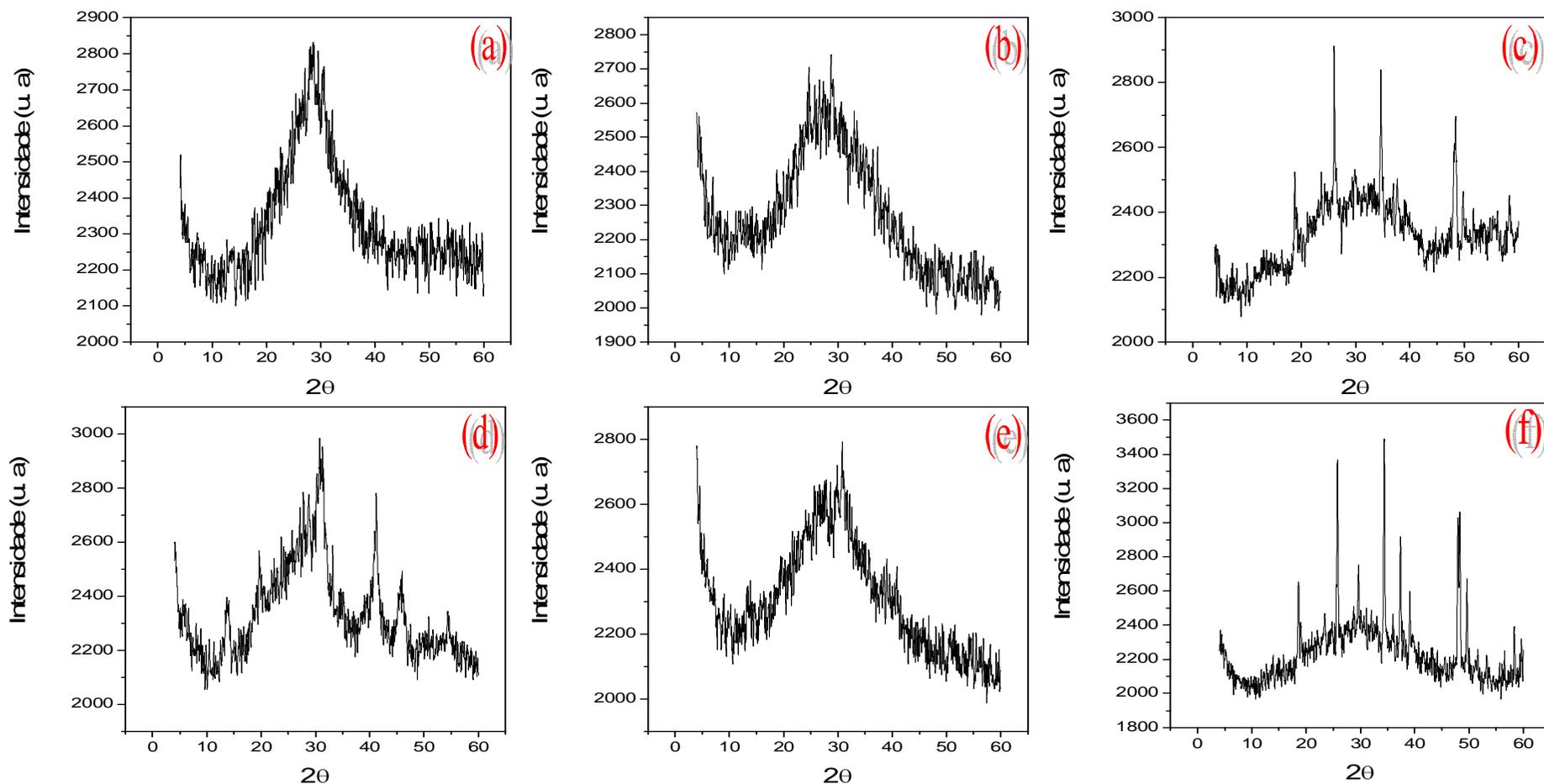


Figura 41: Espectros de Difração de Raios-X para os copolímeros obtidos por via química: (a) PMOT-co-TE, (b) PMOT-co-TM, (c) PMOT-co-ATC, (d) PMOT-co-AET, (e) PMOT-co-AMT e (f) PMOT-co-TAE.

3.6.5 - Análise térmica: Termogravimetria (TG)/Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 42 mostra as curvas de TG/DTG para os copolímeros obtidos. Na Tabela 13 encontram-se os dados obtidos das curvas de TG e DSC.

O copolímero PMOT-co-TE apresentou estabilidade térmica até 175 °C e perda de massa em 3 etapas. A primeira etapa (175-321°C) corresponde a uma perda de massa cerca de 30%, que pode estar relacionada à perda das cadeias laterais -O-CH₃ e -CH₂-CH₂-OH. As etapas posteriores de perda de massa podem estar associadas à degradação do copolímero.

O copolímero P(MOT-co-TM) apresentou estabilidade térmica até 200°C, com perda de massa em duas etapas. Comparando os dois copolímeros, observa-se que os dois mantêm um comportamento semelhante ao observado para os seus homopolímeros individuais (PTE e PTM), com uma melhora em relação à estabilidade térmica quando comparado ao PMOT.

O PMOT-co-TAE e o PMOT-co-ATC possuem estabilidade térmica de até cerca de 135 °C, com uma perda de massa anterior a esta temperatura (~ 10%), correspondente a saída de água (100 a 135 °C) da estrutura do material. Múltiplas etapas de perda de massa sucedem a temperatura de 135 °C e estão relacionadas provavelmente à degradação da cadeia lateral dos copolímeros, bem como de seus esqueletos. Quando se compara a temperatura inicial de degradação do PTAE e do copolímero PMOT-co-TAE, observa-se uma pequena melhora na estabilidade térmica de 123 °C para 135 °C por parte do copolímero devido a presença das unidades de MOT.

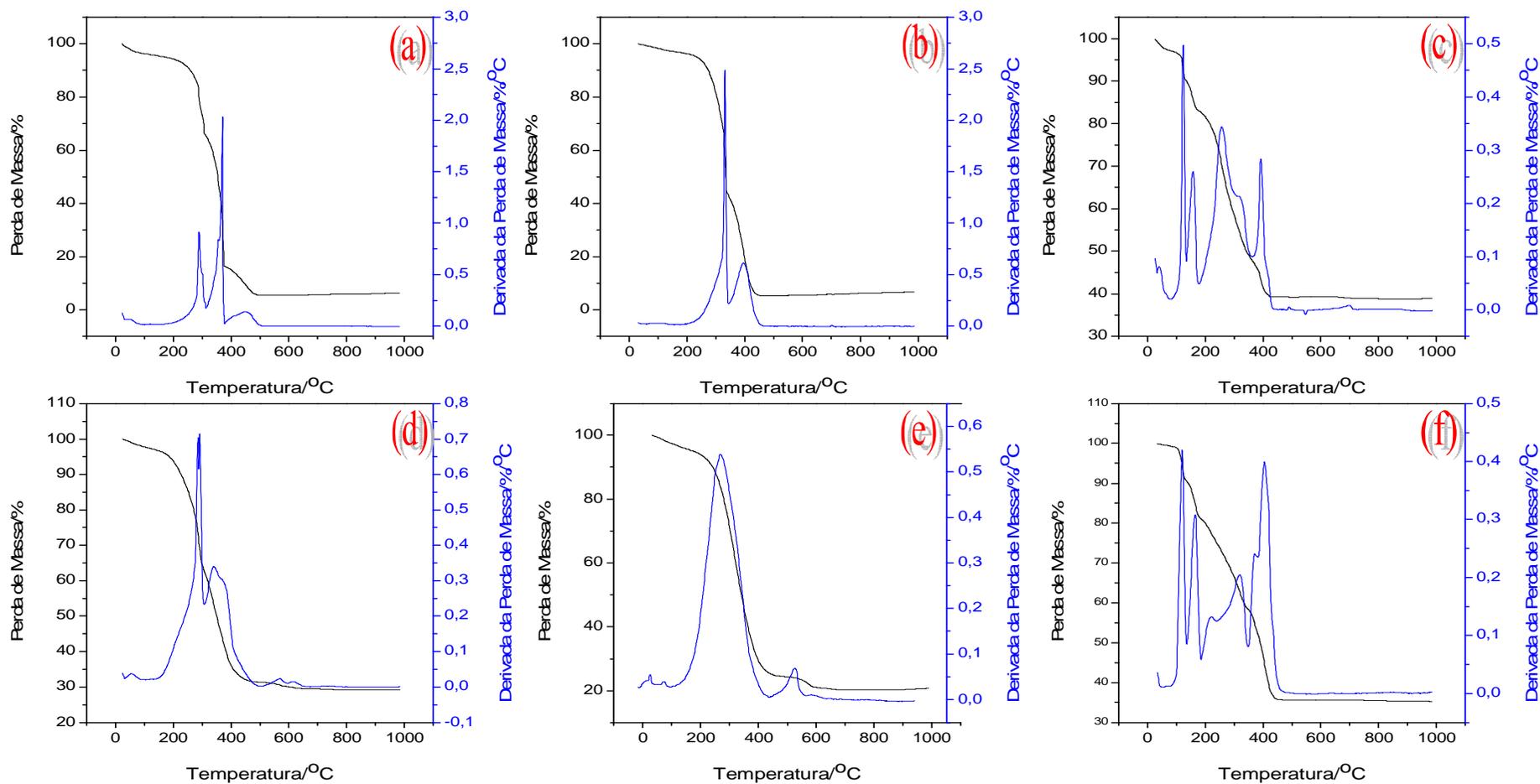


Figura 42: Curvas de TG/DTG para os copolímeros: (a) PMOT-co-TE, (b) PMOT-co-TM, (c) PMOT-co-ATC, (d) PMOT-co-AET, (e) PMOT-co-AMT e (f) PMOT-co-TAE.

Tabela 13: Resultados de TGA e temperaturas de transição para os copolímeros

Polímeros	T _D (°C)	Resíduo (%)	T _g (°C)	T _f (°C)
PMOT-co-TE	190	6	28,5	-
PMOT-co-TM	200	7	33,0	-
PMOT-co-ATC	134	39	31,0	-
PMOT-co-AET	141	29	30,5	-
PMOT-co-AMT	144	20	38,5	-
PMOT-co-TAE	135	35	36,0	97

T_D: Temperatura inicial de degradação, T_g: Temperatura de transição Vítrea, T_f: Temperatura de Fusão

No caso dos copolímeros PMOT-co-AET e PMOT-co-AMT, pode-se observar que estes materiais mantiveram seu comportamento térmico semelhante aos de seus homopolímeros de origem. O MOT provocou uma redução da estabilidade térmica destes copolímeros quando compara-se com os polímeros PAET e PAMT, e a diferença de estabilidade térmica destes materiais se mantém como no caso dos polímeros, sendo que o AMT favorece a formação de materiais mais estáveis termicamente quando comparado ao AET.

Na Figura 43 podem ser vistas as curvas de DSC correspondentes ao segundo aquecimento para estes materiais. Quando se observa os dados de T_g para os copolímeros PMOT-co-TE e PMOT-co-TM, pode-se observar um comportamento de acordo com o esperado (valores de T_g intermediários entre os seus homopolímeros individuais); observa-se também que na síntese do PMOT-co-TM o monômero MOT influenciou positivamente na forma de acoplamento do TM. Assim, devido a T_g deste material ser maior que a T_g do PMOT-co-TE e observando o deslocamento batocrômico do λ_{\max} do PMOT-co-TM nas medidas de UV-vis (item 3.6.3) em comparação ao PTM, pode-se dizer que a copolimerização entre os monômeros MOT e TM teve um menor número de acoplamentos com contribuição do ataque do grupo hidroxila aos cátions radicais formados durante a síntese. Para o caso dos copolímeros PMOT-co-AET e PMOT-co-AMT observa-se uma diminuição maior da T_g quando comparado aos polímeros PAET e PAMT, o que pode estar relacionado com um menor número de

hidrólise ácida do grupo éster dos copolímeros, resultando em cadeias poliméricas mais afastadas, quando comparados aos seus polímeros individuais. No caso do PMOT-co-TAE, a copolimerização não resultou numa variação da T_g .

Na Figura 43 podem-se observar círculos de diferentes cores. Os círculos de coloração azul na curva de DSC para os copolímeros PMOT-co-TE , PMOT-co-TM, PMOT-co-AET e PMOT-co-AMT destacam as transições vítreas destes materiais, sendo que no caso do PMOT-co-TM, a T_g apresenta-se acompanhada de uma relaxação entálpica. Os círculos de coloração preta presentes nas curvas de DSC para os copolímeros PMOT-co-ATC e PMOT-co-TAE, mostram um processo exotérmico seguido de um processo endotérmico (considerada neste trabalho como uma T_g). O processo exotérmico aqui observado pode ser explicado da seguinte forma: a temperatura do sistema ao aproximar-se da T_g , faz com que estes copolímeros adquiram certa liberdade para se movimentarem. Este fato, possivelmente, faz com que as cadeias poliméricas se ordenem de forma a favorecer a formação de cristais, o que por sua vez ocorre com liberação de energia (processo exotérmico). Ao mesmo tempo, o aumento do grau de liberdade das cadeias é acompanhado de absorção de energia (processo endotérmico). Diante disso, entende-se que a transição vítrea para estes dois copolímeros (PMOT-co-ATC e PMOT-co-TAE) ocorre antecedida da formação de cristalitos.

Os círculos vermelhos presentes nas curvas dos copolímeros PMOT-co-AET e PMOT-co-AMT destacam o aparecimento de fenômenos exotérmicos após a T_g , o que pode estar associado à cristalização dos copolímeros durante o aquecimento. Para o PMOT-co-TAE, o círculo verde mostra o pico referente à fusão deste copolímero. O fato de no PMOT-co-TAE ser possível observar um pico referente à fusão está condizente com a observação no raio-x de este material ser o mais cristalino.

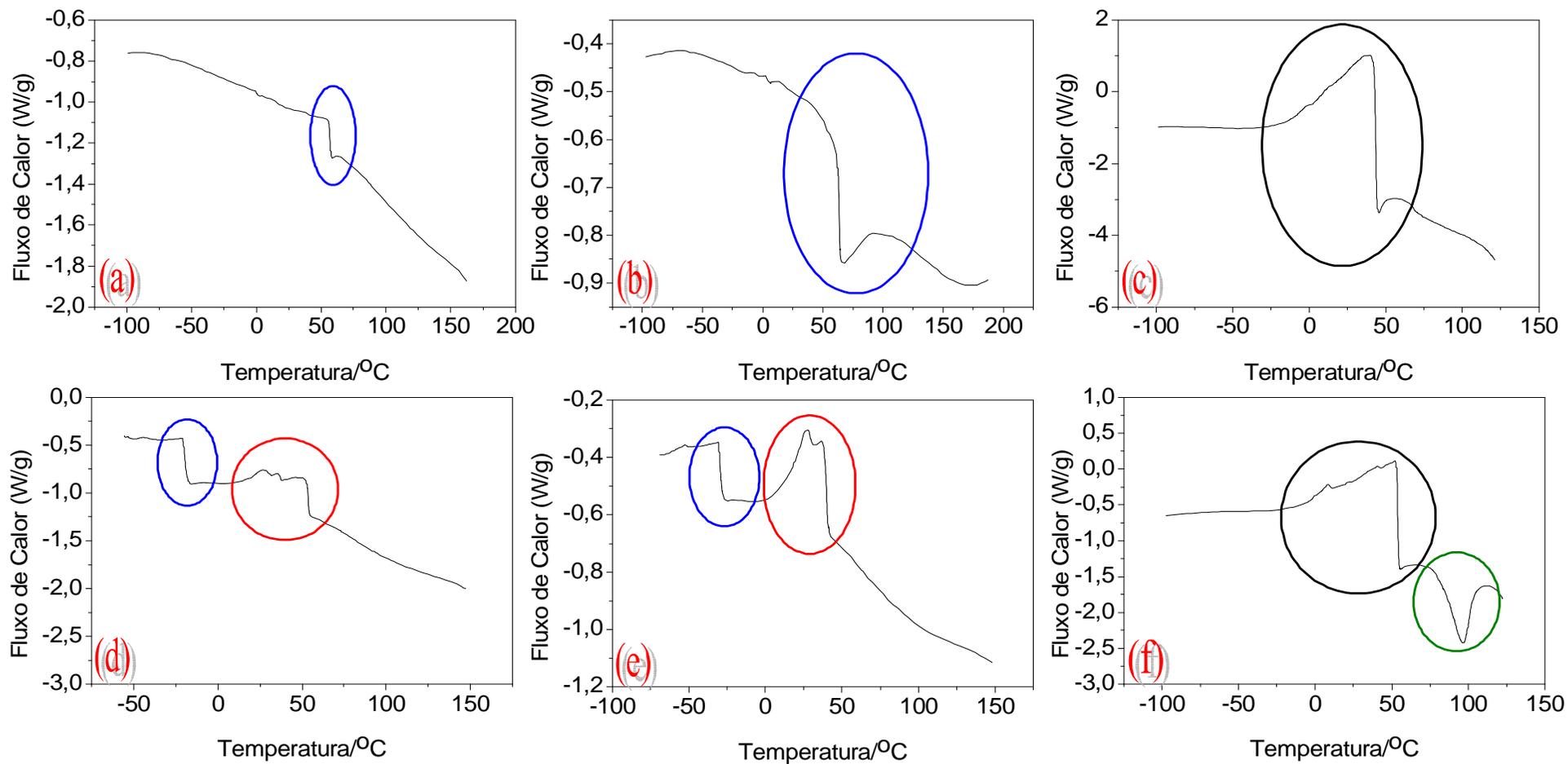


Figura 43: Curvas de DSC para os copolímeros: (a) PMOT-co-TE, (b) PMOT-co-TM, (c) PMOT-co-ATC, (d) PMOT-co-AET, (e) PMOT-co-AMT e (f) PMOT-co-TAE.

CAPÍTULO 4

4. Caracterização dos Polímeros e Copolímeros obtidos por via eletroquímica

4.1. Abordagem Geral

Além dos homopolímeros e os copolímeros obtidos por via química, neste trabalho também foram preparados um homopolímero e alguns copolímeros por via eletroquímica, empregando a técnica de cronoamperometria. A abreviatura dos nomes dos materiais será incremento das letras EQ para indicar a obtenção por via eletroquímica.

Inicialmente testou-se a síntese do poli(3-metoxitiofeno) (PMOT-EQ) em acetonitrila, contudo devido à problemas de solubilidade não houve adesão do filme sobre o eletrodo. Uma proposta alternativa que viabilizou a obtenção do PMOT-EQ foi a utilização de uma mistura água:acetonitrila (3:1).

O emprego desta mistura água/acetonitrila (3:1) como solvente é utilizada essencialmente para melhorar a solubilidade do monômero (BLANKESPOOR & MILLER, 1985) e pode ser empregada tanto para a síntese de homopolímeros quanto de copolímeros. Pesquisadores como Fall et al. (1998) tem demonstrado que é possível preparar o PMOT-EQ através da síntese em micelas de dodecilsulfato de sódio (DSS) dispersas em água com cerca de 4% do volume total da solução de 1-butanol, sendo este um método bem interessante do ponto de vista econômico e segurança (menor uso de solventes orgânicos).

Os monômeros TM, TE e ATC foram testados como materiais precursores para polímeros por síntese eletroquímica, porém para nenhum destes monômeros observou-se a formação de filmes na superfície dos eletrodos utilizados (platina (PT) ou carbono vítreo (CV)). Testou-se também, na eletrodeposição dos polímeros, a técnica de voltametria cíclica e a variação da concentração dos monômeros (TM, TE, e ATC) de $0,035 \text{ mol.L}^{-1}$ a $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ bem como a utilização da mistura água:acetonitrila (3:1). Nenhuma destas modificações resultou na formação de filmes poliméricos, por via eletroquímica, a partir destes monômeros.

Os copolímeros foram sintetizados utilizando-se o monômero MOT como componente comum a todos eles. Esta escolha deveu-se (como discutido no Capítulo 3) ao fato do mesmo ter apresentado melhores propriedades eletrônicas e ópticas quando comparado aos demais monômeros devido ao seu grupo substituinte. A razão molar entre o monômero MOT e os demais monômeros (TE, TM e ATC) foi mantida em 1:2 assim como para os copolímeros obtidos por via química. O eletrodo de CV foi escolhido como eletrodo de trabalho devido ao mesmo apresentar uma maior interação com os produtos formados durante a síntese, o que favorece a adesão dos filmes poliméricos sobre o eletrodo.

Tanto o polímero PMOT-EQ como os copolímeros poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoetanol) (PMOT-co-TE-EQ), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenometanol) (PMOT-co-TM-EQ) e poli(3-metoxitiofeno-co-ácido 3-tiofenocarboxílico) (PMOT-co-ATC-EQ) apresentaram-se com coloração azul (estado oxidado), tendo sua cor variada de azul a laranja (estado reduzido) dependendo do estado de oxidação. Esta variação de

cor resultante da variação do estado de oxidação destes polímeros e copolímeros sugere que estes materiais possuem propriedades eletrocromáticas.

4.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros de IV para o polímero e os copolímeros obtidos por via eletroquímica são mostrados na Figura 44. Estiramentos de -C-H podem ser observados em 2926 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} para o PMOT-EQ e para o PMOT-co-TE-EQ, em 2934 cm^{-1} e 2858 cm^{-1} para o PMOT-co-TCA-EQ e em 2928 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} para PMOT-co-TM-EQ. Bandas em 1592 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} (PMOT-co-TM-EQ); 1592 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} (PMOT-co-TE-EQ); 1590 cm^{-1} , 1496 cm^{-1} e 1438 cm^{-1} (PMOT-co-TCA-EQ); 1594 cm^{-1} , 1498 cm^{-1} e 1444 cm^{-1} (PMOT-EQ) podem ser atribuídas aos modos vibracionais do anel tiofênico. As bandas correspondentes à deformação angular de C-H foram observadas em: 1358 cm^{-1} (PMOT-EQ), 1362 cm^{-1} (PMOT-co-TE-EQ), 1354 cm^{-1} (PMOT-co-TM-EQ) e 1354 cm^{-1} (PMOT-co-TCA-EQ). Já a banda atribuída ao estiramento de C-O-C foi observada em: 1090 cm^{-1} (PMOT-EQ), 1088 cm^{-1} (PMOT-co-TM-EQ), 1080 cm^{-1} (PMOT-co-TE-EQ) e 1068 cm^{-1} (PMOT-co-TCA-EQ). A banda em 3434 cm^{-1} correspondente ao estiramento de -O-H foi bem evidenciada para o PMOT-co-TE-EQ.

Devido às sínteses terem sido realizadas em meio contendo água, a banda de estiramento de hidroxila aparece sobreposta à banda de água, o que não nos permite afirmar sobre a banda de O-H dos demais materiais. Porém, esta banda está bem definida e intensa no espectro do PMOT-co-TE-EQ e com baixa intensidade da banda C-O-C quando se observa os demais copolímeros em relação a sua banda de -OH, o que pode ser um indício de um maior número de acoplamentos provocados pelo grupo hidroxila. Para este material supõe-se que o número de acoplamentos realizados através do ataque do grupo OH ao cátion radical seja menor.

A baixa intensidade da banda de OH e maior intensidade da banda de C-O-C para os copolímeros PMOT-co-TM-EQ e PMOT-co-ATC-EQ sugere acoplamentos devido ao ataque do grupo hidroxila da cadeia lateral dos monômeros ao cátion radical

no momento das copolimerizações. Além disso, pôde-se observar bandas em torno de 1670 cm^{-1} para todos os materiais preparados, e um ombro em torno de 1720 cm^{-1} para o PMOT-EQ, PMOT-co-TE-EQ e PMOT-co-TM-EQ que provavelmente está relacionada à formação de carbonila com carga positiva concentrada no átomo de oxigênio, Figura 40 (POHJAKALLIO et al., 1996). De acordo com Pohjakallio et al. (1996) a existência destas bandas está relacionada com o fato de que o material oxidado (com carga positiva inserida na estrutura do polímero ao se aplicar um potencial anódico) pode ter sua carga localizada no átomo de oxigênio acoplado ao anel, Figura 45. O pico em torno de 1720 cm^{-1} está relacionado à carbonila formada pelo ataque do grupo OH ao carbono β' (Figura 45a) e o pico em torno de 1670 cm^{-1} está relacionado ao ataque do grupo OH ao carbono α' (Figura 45b). Já a intensidade da banda em 1670 cm^{-1} depende do estado de oxidação do polímero, ou seja, quanto mais oxidado maior é esta banda. Como as medidas de IV foram realizadas com os polímeros oxidados, o fato de esta banda ser mais intensa está de acordo com a literatura (POHJAKALLIO et al., 1996).

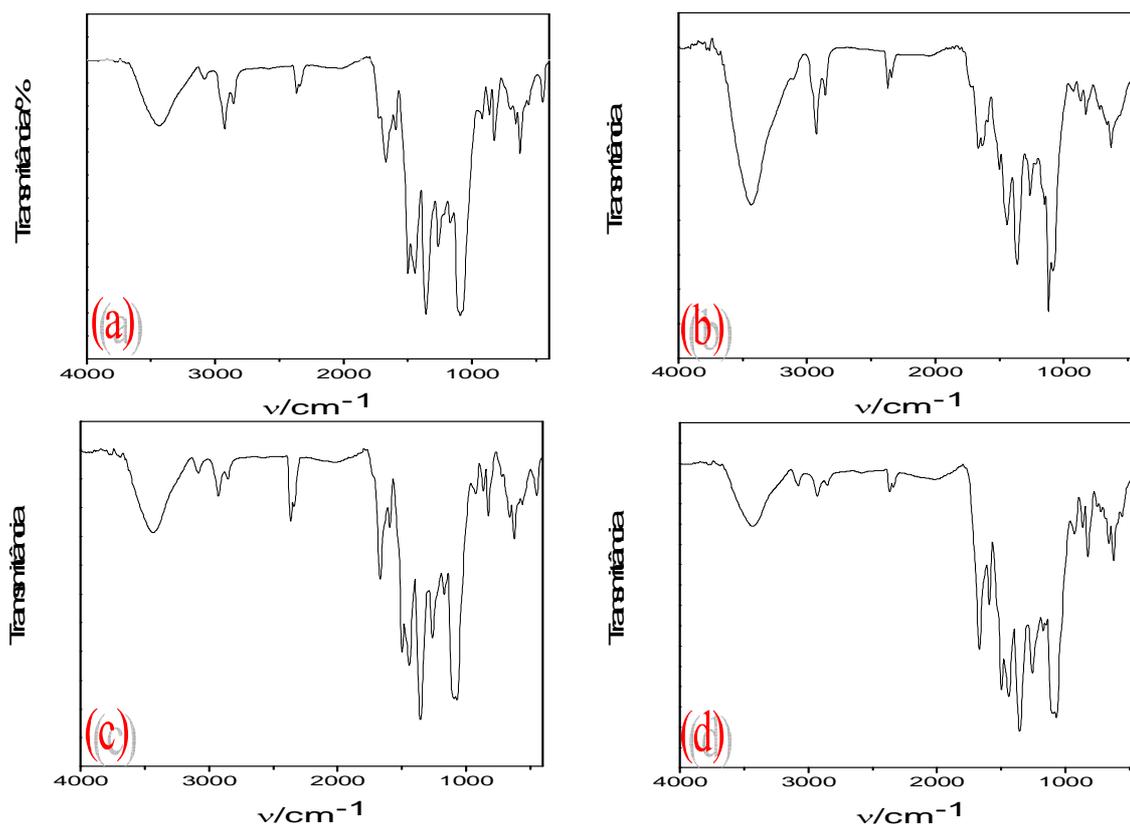


Figura 44: Espectros de Infravermelho para: (a) PMOT-EQ, (b) PMOT-co-TE-EQ, (c) PMOT-co-TM-EQ e PMOT-co-ATC-EQ. Amostragem: KBr.

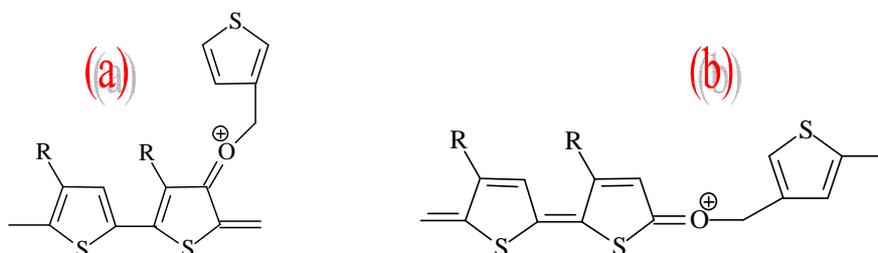


Figura 45: Carbonilas formadas pelo ataque do TM ao cátion radical nas posições (a) β' e (b) α' do anel tiofênico durante o processo de polimerização eletroquímica e rearranjo da conjugação com concentração da carga positiva no átomo de oxigênio (POHJAKALLIO et al., 1996).

4.3. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

Medidas de UV-vis, para os polímeros na forma oxidada e reduzida, foram realizadas em acetonitrila, para avaliar o deslocamento das bandas de acordo com o nível de oxidação. A Figura 46 apresenta as curvas de UV-vis para os materiais preparados e a Tabela 14 mostra os dados de interesse extraídos destas curvas.

Para todas as amostras, observou-se um comportamento parecido tanto no estado oxidado como no estado reduzido. Como os espectros dos copolímeros se assemelham muito ao espectro do PMOT-EQ, pode-se dizer que estes copolímeros apresentam uma grande contribuição das unidades de MOT na sua estrutura final, o que já era esperado devido ao MOT possuir o menor potencial de oxidação, sendo mais facilmente polimerizado do que os demais monômeros.

Nas curvas mostradas na Figura 46 pode-se observar que todos os materiais apresentam no estado reduzido uma banda de absorção correspondente à transição entre a Banda de Valência e a Banda de Condução (BV→BC) em torno de 400 nm (3,1 eV) (maior energia). No espectro do PMOT-EQ, PMOT-co-TE-EQ e PMOT-co-TM-EQ reduzido pode-se observar um ombro que provavelmente está associado à presença de estruturas com diferentes regioregularidades. Já no espectro do material oxidado, observa-se uma banda que varia de 400 nm a 510 nm dependendo do polímero (polímero neutro) e o aparecimento de várias bandas na região de 700 nm, podendo estas bandas serem atribuídas à formação de novos níveis de energia no interior da lacuna de energia (E_g) durante o processo de formação de polarons e bipolarons (AARON & FALL, 2000).

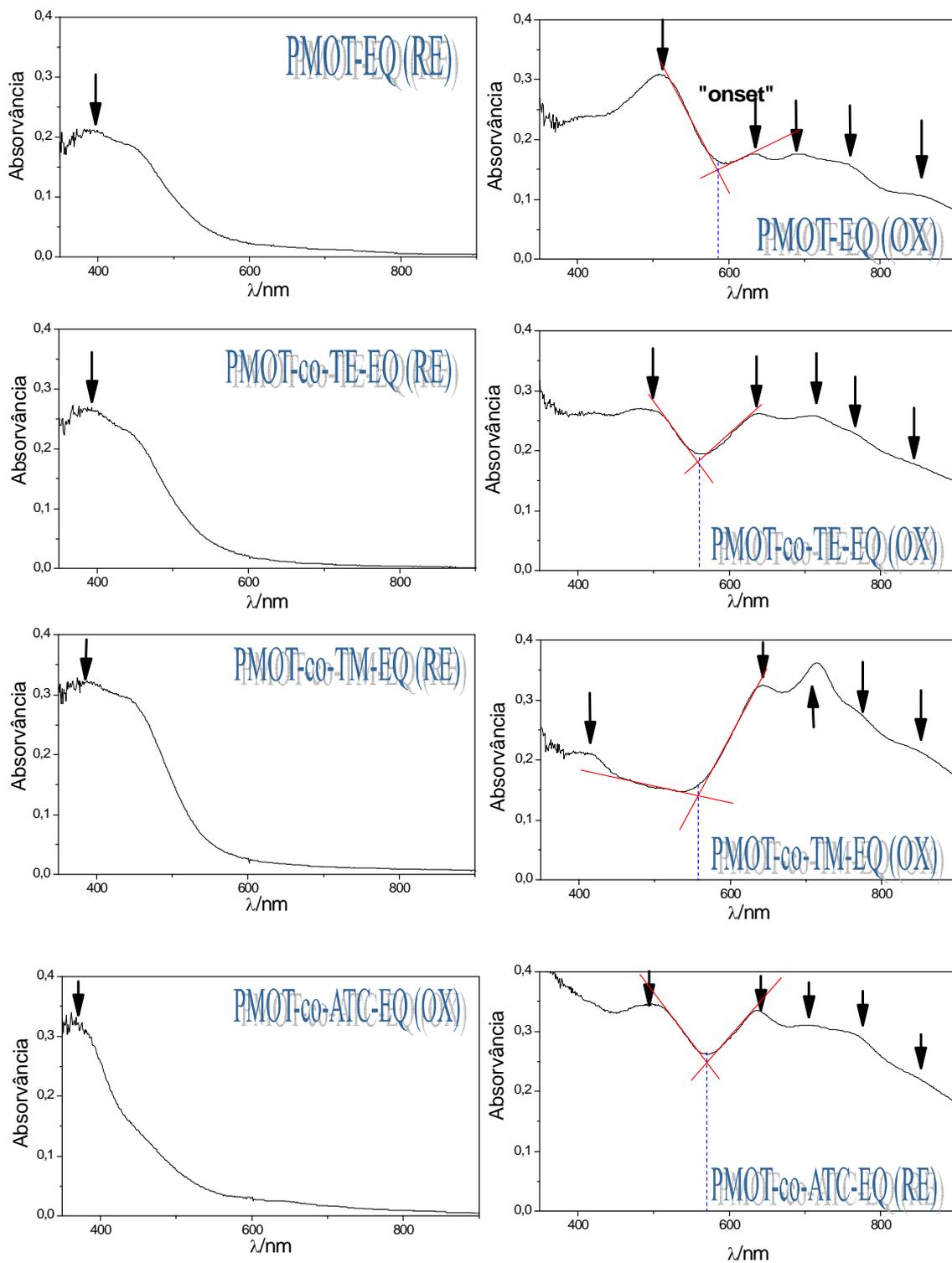


Figura 46: Espectro de UV-vis em acetonitrila para o polímero PMOT-EQ e copolímeros PMOT-co-TE-EQ, PMOT-co-TM-EQ e PMOT-co-ATC-EQ.

Utilizando-se das curvas dos materiais no estado oxidado, traçaram-se duas retas tangentes (Figura 46, retas em vermelho) para verificar o “onset” da transição entre o estado neutro (~ 400 nm) e o estado polarônico dos materiais (~ 700 nm). Desta forma, obteve-se um valor de 585 nm para o PMOT-EQ e 559 nm, 558 nm e 570 nm para os copolímeros PMOT-co-TE-EQ, PMOT-co-TM-EQ e PMOT-co-ATC-EQ, respectivamente.

Estes mesmos materiais foram depositados em uma placa de ITO, onde se pôde observar a variação de cor dos materiais de laranja (reduzido) para azul claro (oxidado) para o PMOT-EQ (Figura 47) e azul escuro para os copolímeros.

Tabela 14: Comprimentos de onda do máximo de absorção (λ_{max}) e do onset da transição polaron/bipolaron (λ_{onset}) para os polímeros e copolímeros obtidos por via eletroquímica

Polímeros	λ_{max} de absorção		λ_{onset} de transição
	Reduzido	Oxidado	
PMOT-EQ	393	509, 632, 689, 752, 850	585
PMOT-co-TE-EQ	384	481, 639, 715, 764, 843	559
PMOT-co-TM	388	405, 642, 714, 770, 845	558
PMOT-co-ATC-EQ	363	499, 638, 713, 760, 894	570

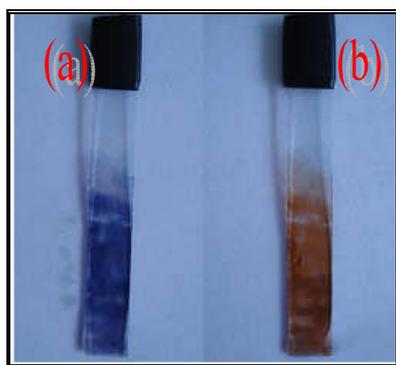


Figura 47: Imagem de uma placa de ITO recoberta com PMOT-EQ: (a) oxidado e (b) reduzido.

4.4. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

As amostras após terem sido sintetizadas, foram solubilizadas em acetonitrila, secadas sob vácuo por 24h e solubilizadas em DMF que se mostrou o melhor solvente para os materiais obtidos e ainda compatível com a coluna utilizada nas medidas. As medidas de GPC mostraram a presença de dois máximos na curva de distribuição de massa molar (Curva Bimodal). Na Figura 48 é mostrada a curva de GPC para o PMOT-co-TM-EQ interpolada sobre a curva padrão de poliestireno. Os resultados encontram-se na Tabela 15. Todos os materiais obtidos apresentaram no primeiro máximo uma massa molar ponderal média (\overline{M}_w) elevada variando de 217.000 a 269.000 g.mol⁻¹ e na segunda curva uma \overline{M}_w variando de 3.200 a 4.480 g.mol⁻¹, exceto para o PMOT-co-TE-EQ que no segundo máximo mostrou uma \overline{M}_w igual a 53.348 g.mol⁻¹. Os dados obtidos sugerem que o primeiro máximo observado se refere ao polímero e copolímeros obtidos, para o PMOT-EQ, PMOT-co-TM-EQ e o PMOT-co-ATC-EQ o segundo máximo referente à formação de oligômeros e para o PMOT-co-TE-EQ este está relacionado à formação de um copolímero de menor massa molar.

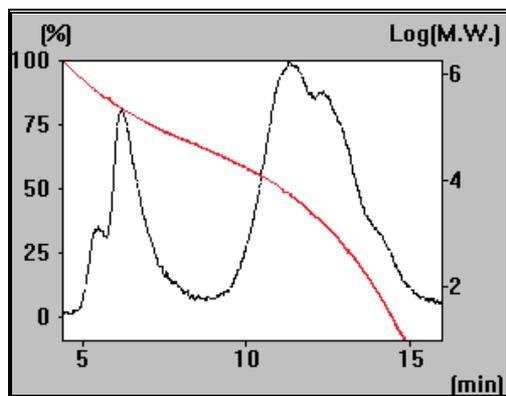


Figura 48: Curva de GPC para o PMOT-co-TM-EQ interpolada sobre a curva padrão de poliestireno (linha em vermelho).

Tabela 15: Massa molar média ponderal (\overline{Mw}), massa molar numérica média (\overline{Mn}) e índice de polidispersão ($I = \overline{Mw}/\overline{Mn}$) para os materiais obtidos

Polímeros	\overline{Mw}_1	\overline{Mn}_1	\overline{Mw}_2	\overline{Mn}_2	I_1	I_2
PMOT-EQ	184.674	113	231.586	3202	1,2	28,4
PMOT-co-TE-EQ	174.032	53.348	217.982	53348	1,2	1,0
PMOT-co-TM-EQ	184.461	154	253.669	4480	1,3	29,1
PMOT-co-ATC-EQ	196.185	182	269.995	4313	1,3	23,6

Esta não homogeneidade das massas (curva bimodal) dos materiais produzidos pode ser explicada através de dois importantes fatores: a alta polaridade do meio de síntese e o tempo de polimerização. A alta polaridade do meio resulta no favorecimento da precipitação tanto de polímeros quanto de oligômeros na superfície do eletrodo. Isso pôde ser observado no momento de retirada dos materiais depositados no eletrodo através de solubilização em acetonitrila. Assim, no momento em que o solvente entra em contato com o filme, pode-se observar que uma fração do material superficial solubiliza-se somente com o contato com o solvente e parte necessita de aplicação de força mecânica para remover o material da superfície do eletrodo. Este comportamento não foi observado quando se empregava dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF) para a solubilização dos materiais. Esta diferença de solubilidade dos filmes em acetonitrila sugere que no caso do polímero PMOT-EQ e dos copolímeros PMOT-co-TM-EQ e PMOT-co-ATC-EQ a fração solúvel seja composta por oligômeros, e no caso do PMOT-co-TE-EQ seja um copolímero de menor massa molar. Já a segunda fração que necessitava de remoção mecânica antes da solubilização em acetonitrila deve corresponder ao polímero e copolímeros de maiores massas molares formados.

O entendimento do aparecimento destas duas frações pode se dar da seguinte forma: num primeiro momento o eletrodo encontra-se livre de filme polimérico, quando o potencial constante é aplicado no eletrodo este está no seu estado de maior capacidade de oxidar os monômeros, ou seja, no início o eletrodo é capaz de oxidar muitos

monômeros ao mesmo tempo gerando materiais com um número de acoplamentos muito grande tornando-os tão insolúveis no meio que os leva a precipitar na superfície do eletrodo. Com o passar do tempo a concentração de monômeros próximos a superfície do eletrodo diminui o que resulta no decaimento exponencial da corrente, como se pode observar nos cronoamperogramas das sínteses (Figura 49), além do recobrimento da superfície do eletrodo pelo material polimérico diminuir a sua capacidade de oxidação dos monômeros. Desta forma, o aumento da espessura do filme pode diminuir a eficiência do eletrodo de oxidar os monômeros, assim, menos monômeros são oxidados, ocorrendo formação de oligômeros com massa suficiente para deixarem a solução na forma de precipitado na superfície do eletrodo.

Uma alternativa para se separar as frações identificadas nas curvas GPC é realizar a purificação das amostras antes de submetê-las à análise, contudo nesta parte de nosso trabalho, optamos por não proceder tal tratamento que despende muito tempo.

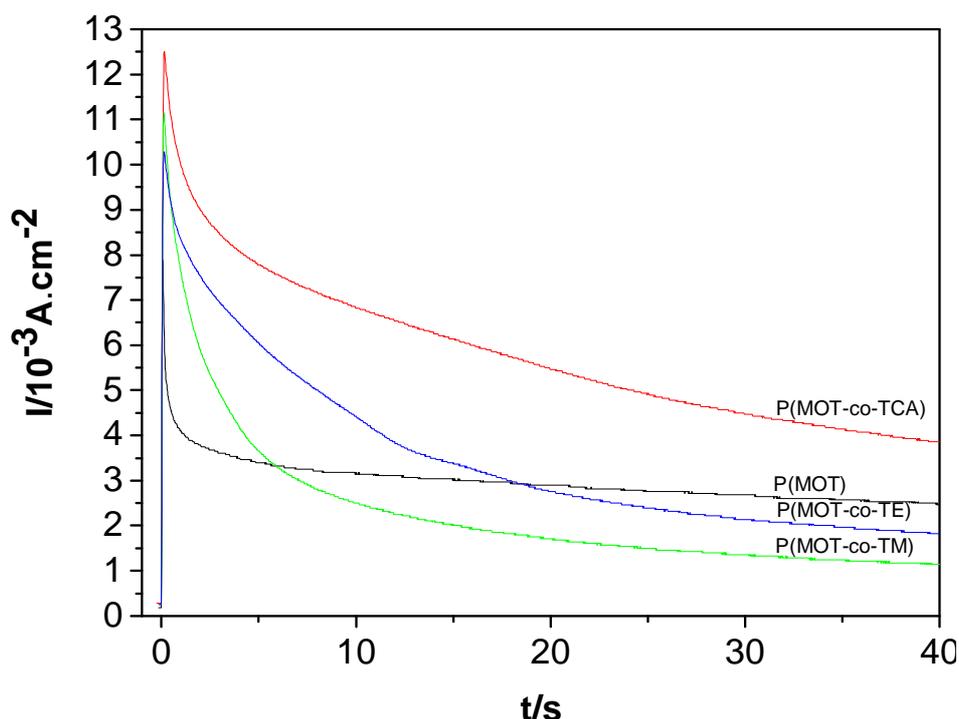


Figura 49: Cronoamperogramas da síntese para os polímeros PMOT-EQ, PMOT-co-TE-EQ, PMOT-co-TM-EQ e PMOT-co-ATC-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO₄ 0,1 mol.L⁻¹/H₂O:ACN (3:1). t = 40 s, Temperatura ambiente.

4.5. Voltametria Cíclica

O potencial de oxidação dos monômeros no solvente água:acetonitrila (3:1) foi determinado através da voltametria cíclica utilizando um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) como referência. Os valores de $E_{p,a}$ dos monômeros são mostrados na Tabela 16. O perfil eletroquímico do polímero PMOT-EQ e dos copolímeros PMOT-co-TE-EQ, PMOT-co-TM-EQ e PMOT-co-ATC-EQ foram registrados através de medidas de Voltametria Cíclica (VC) em diferentes velocidades de varredura, e os dados obtidos das curvas voltamétricas são mostrados na Tabela 17.

Tabela 16: Potencial de oxidação dos monômeros, Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO₄ 0,1 mol.L⁻¹/H₂O:ACN (3:1). Temperatura ambiente

Monômeros	$E_{p,a}/V$
3-metoxitiofeno (MOT)	1,4
3-tiofenoetanol (TE)	1,8
3-tiofenometanol (TM)	1,8
Ácido 3-tiofenocarboxílico (ATC)	2,1

O PMOT-EQ (Figura 50) apresenta um pico e um ombro de oxidação e dois picos de redução. De acordo com Fall et al. (1998) o PMOT-EQ apresenta somente um pico correspondente a oxidação do polímero e dois picos de redução sendo que o pico com maior valor de potencial corresponde à saída de ânions da estrutura do material e o pico de menor valor de potencial está associando a entrada de cátions. A observação de dois picos anódicos em nosso trabalho pode ser explicada como um processo redox envolvendo a troca de dois elétrons.

A Eficiência Coulômbica (EC) a 50 mV.s⁻¹ para este polímero é igual a 103,3%. Este resultado mostra que existe uma resistência da saída do ânion da estrutura do polímero no processo de redução quando comparado ao cátion no processo de oxidação,

podendo esta observação estar relacionada com o fato de o ânion (ClO_4^-) ser maior que o cátion (Na^+). Esta informação justifica a diferença observada entre as intensidades da corrente dos dois picos catódicos. Na Figura 50 pode-se observar que a corrente do primeiro pico catódico é menor que a do segundo pico. Quando o polímero é reduzido (injeção de elétrons) os ânions que antes estabilizavam as cargas positivas do polímero são expulsos devido à repulsão eletrostática com as cargas negativas que se formam no polímero durante a sua redução, gerando um fluxo em sentido oposto ao dos cátions que, por sua vez, estabilizaram as cargas negativas no polímero. Devido à resistência encontrada pelo ânion durante sua saída, devido ao seu tamanho, o fluxo de íons positivos para dentro da estrutura do polímero é menor, fazendo com que a eletroneutralidade do sistema polimérico seja um fator limitante, o que resulta em uma menor corrente catódica para a primeira reação de transferência de elétrons no sentido catódico. Quando o sistema se aproxima do potencial suficientemente catódico para que outro evento de transferência de elétrons ocorra a concentração de ânions dentro do polímero já se encontra menor, facilitando um fluxo mais veloz de saída dos ânions (devido ao aumento da ocorrência de cargas negativas no polímero) e a entrada mais eficiente de cátions, o que resulta em uma maior corrente de pico catódico para o segundo evento.

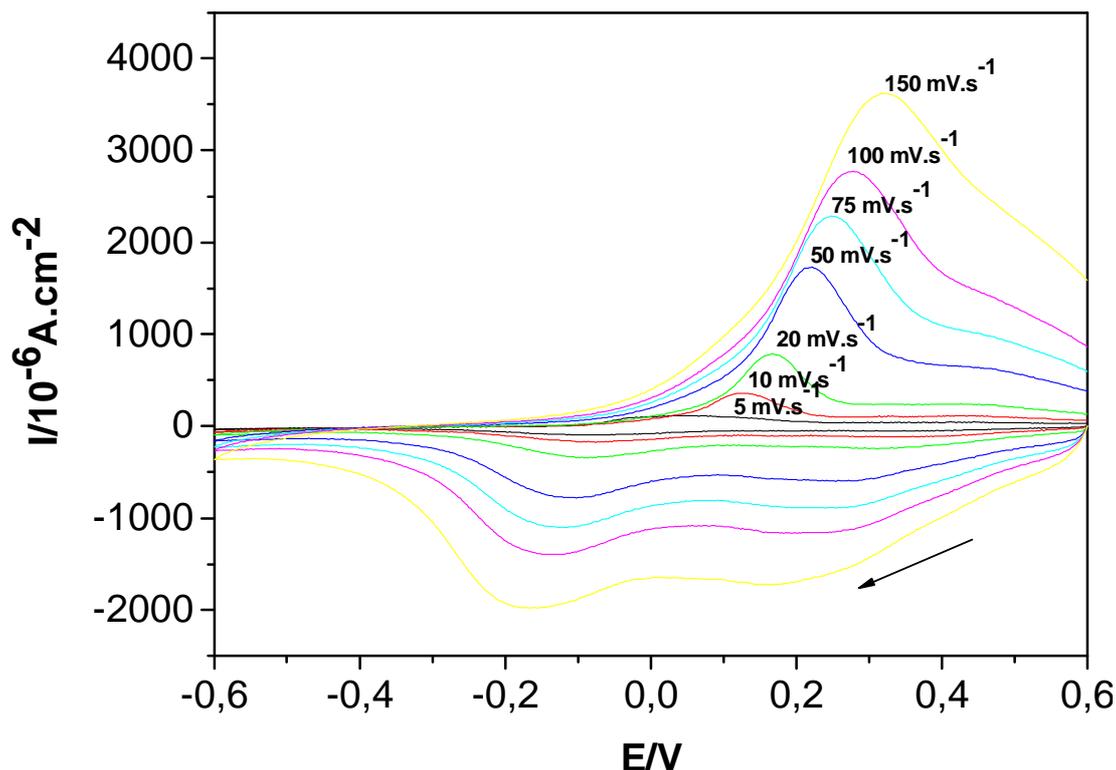


Figura 50: Curva de Voltametria Cíclica para o PMOT-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO₄ 0,1 mol.L⁻¹/H₂O:ACN (3:1). Temperatura ambiente.

O PMOT-co-TE-EQ (Figura 51) apresenta um comportamento parecido com o PMOT-EQ. A baixas velocidades pode-se observar o aparecimento de dois picos anódicos e dois picos catódicos. A Figura 52 mostra as curvas destes dois polímeros a 10 mV.s⁻¹, onde podem ser vistos os picos anódicos e catódicos destes materiais indicados pelos círculos. O PMOT-co-TE apresentou uma EC igual a 174,4% o que pode ser explicado pelos mesmos argumentos apresentados para o PMOT-EQ.

Na Figura 52 também pode ser observado um ombro (seta curva), que a partir desta velocidade, funde-se ao segundo pico anódico (pico em torno de 0,2 V), sendo este um pico irreversível presente neste material.

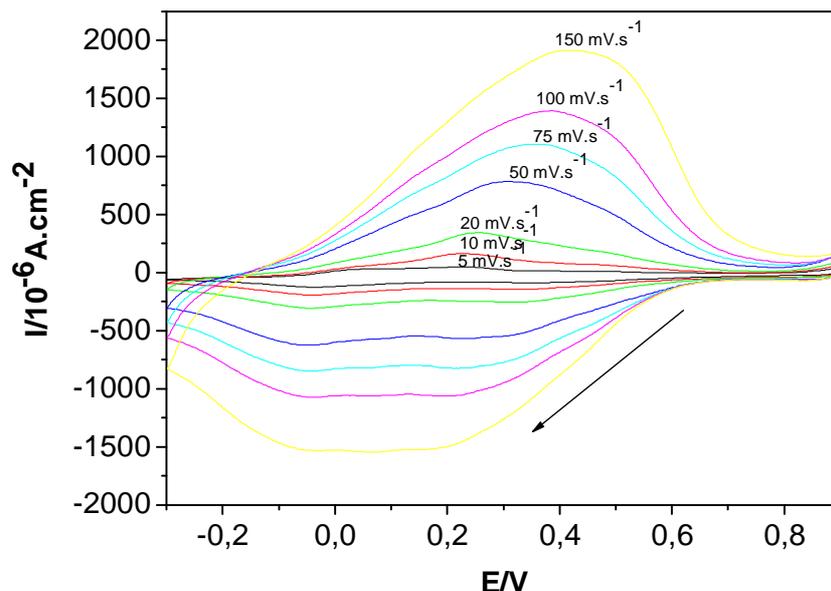


Figura 51: Curva de Voltametria Cíclica para o PMOT-co-TE-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO_4 0,1 $\text{mol.L}^{-1}/\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (3:1). Temperatura ambiente.

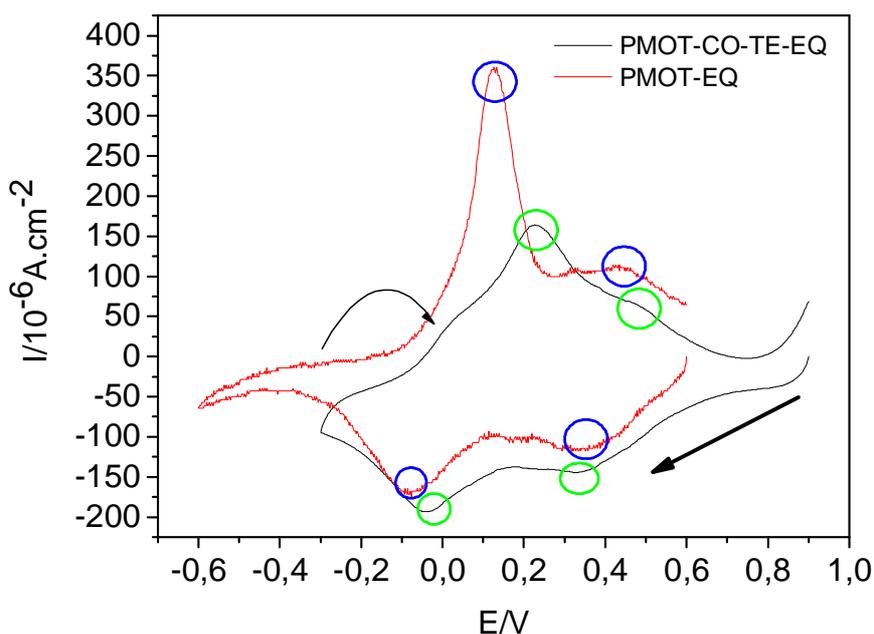


Figura 52: Curvas voltamétricas para os polímeros PMOT-EQ e PMOT-co-TE-EQ a 10 mV.s^{-1} . Círculos azuis – picos do PMOT-EQ; Círculos verdes – picos do PMOT-co-TE-EQ; Seta curva – Pico anódico irreversível presente no PMOT-co-TE-EQ até a velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO_4 0,1 $\text{mol.L}^{-1}/\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (3:1). Temperatura ambiente.

No caso dos polímeros PMOT-co-TM-EQ e PMOT-co-ATC-EQ (Figuras 53 e 54), observou-se somente o aparecimento de um pico anódico e um pico catódico. Esta diferença de comportamento comparado aos demais polímeros pode estar ligada a baixa eletroatividade destes materiais devido a possíveis acoplamentos resultantes do ataque de grupos -OH presentes em sua cadeia lateral ao cátion radical. Sendo que este tipo de acoplamento ocorre, provavelmente, com uma menor frequência para o PMOT-co-TE-EQ, como pode ser evidenciado pela boa eletroatividade deste material e a possibilidade de acoplamentos com menor participação do -OH observado nas medidas de IV.

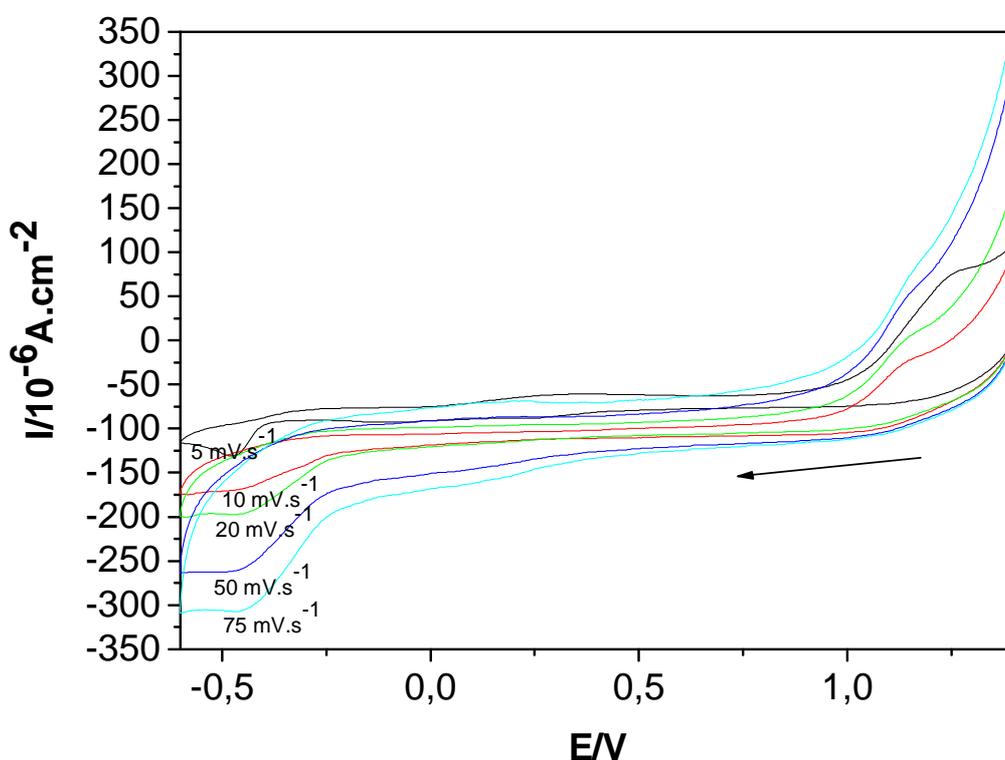


Figura 53: Curva de Voltametria Cíclica para o PMOT-co-TM-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO_4 0,1 $\text{mol.L}^{-1}/\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (3:1). Temperatura ambiente.

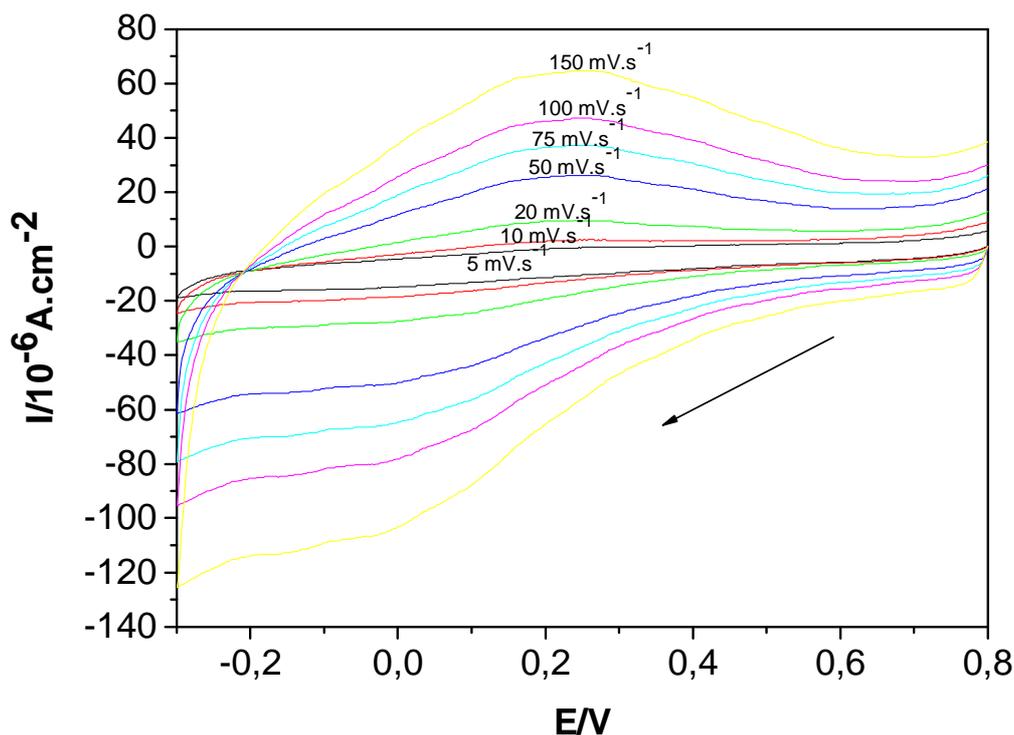


Figura 54: Curva de Voltametria Cíclica para o PMOT-co-ATC-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO₄ 0,1 mol.L⁻¹/H₂O:ACN (3:1). Temperatura ambiente.

Os polímeros PMOT-EQ, PMOT-co-TE-EQ e PMOT-co-ATC mostraram uma dependência do potencial de pico anódico ($E_{p,a}$) com a velocidade de varredura indicando um comportamento quase-reversível (Figura 55) que está relacionado a um certo grau de irreversibilidade dos materiais como mostrado pelos valores de $|I_{p,a}/I_{p,c}| \neq 1$, $EC > 100\%$ e $\Delta E_{p/2} > 90$ mV (Tabela 16), bem como a queda ôhmica devido a condutividade do solvente diminuir com o aumento da velocidade de varredura. No caso do PMOT-co-TE, devido ao grande afastamento entre o $E_{p,a}$ e $E_{p,c}$ pode-se dizer que este copolímero apresenta um comportamento totalmente irreversível. Na Figura 56 pode ser observado que a corrente de pico anódica apresenta tendência à linearidade com a velocidade de varredura, indicando reações redox com negligenciável transporte de massa.

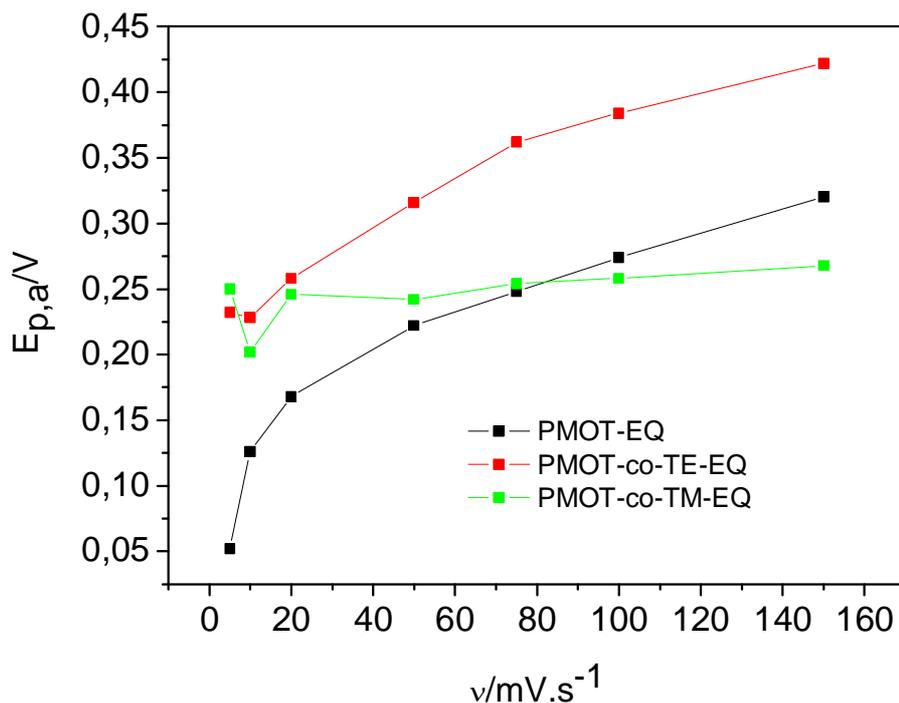


Figura 55: Curva de $E_{p,a}$ em função da velocidade de varredura para os polímeros PMOT-EQ, PMOT-co-TE-EQ e PMOT-co-ATC-EQ. $E_t = CV$, $E_a = Pt$, $E_r = ECS$. Eletrólito: $NaClO_4$ 0,1 mol.L⁻¹/H₂O:ACN (3:1). Temperatura ambiente.

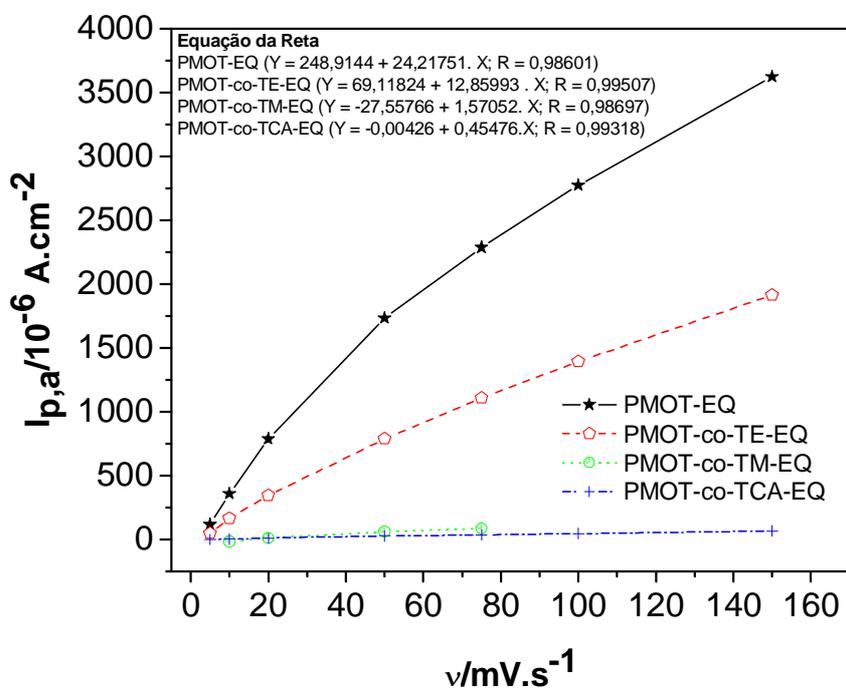


Figura 56: Curva de corrente de pico anódico em função da velocidade de varredura.

Tabela 17: Resumo dos dados eletroquímicos obtidos a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para os polímeros obtidos por via eletroquímica

Polímeros	$E_{p_{a1}}/\text{V}$	$E_{p_{a2}}/\text{V}$	$E_{p_{c1}}/\text{V}$	$E_{p_{c2}}/\text{V}$	$ I_{p,a}/I_{p,c} $	EC/ %	$E^{0'}/\text{V}$	$\Delta E_{p/2}/\text{V}$
PMOT	0,45	0,22	0,25	-0,11	2,4	103,3	0,35	0,17
PMOT-co-TE	–	0,30	0,22	-0,04	1,7	174,4	0,13	0,56
PMOT-co-TM	1,16	–	-0,48	--	1,2	–	0,34	0,22
PMOT-co-ATC	0,20	–	-0,03	--	1,7	–	0,08	0,51

E_{p_a} – Potencial de pico anódico; $E_{p_{c1}}$ – Primeiro potencial de pico catódico; $E_{p_{c2}}$ – segundo potencial de pico catódico; $I_{p,a}$ – corrente de pico anódico, $I_{p,c}$ – corrente de pico catódico.

O PMOT-EQ e o PMOT-co-TE-EQ são os polímeros mais eletroativos quando se compara o valor da corrente de pico e a carga total entre todos os materiais em uma mesma velocidade de varredura (Figura 57).

Os materiais obtidos foram submetidos a consecutivas varreduras em sua faixa de eletroatividade numa velocidade de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O PMOT-co-TM-EQ demonstrou baixa aderência na superfície do eletrodo, o que inviabilizou a avaliação da perda de carga deste material. Desta forma, fez-se 30 ciclos observando que ao final PMOT-EQ, PMOT-co-TE-EQ e o PMOT-co-ATC-EQ apresentaram perda de carga igual a 14,7%, 26,6% e 30,2%, respectivamente, de sua carga inicial. A Figura 58 mostra o perfil da perda de carga destes materiais com o número de varredura, indicando que o PMOT-EQ foi o polímero mais estável dentro de sua faixa de eletroatividade.

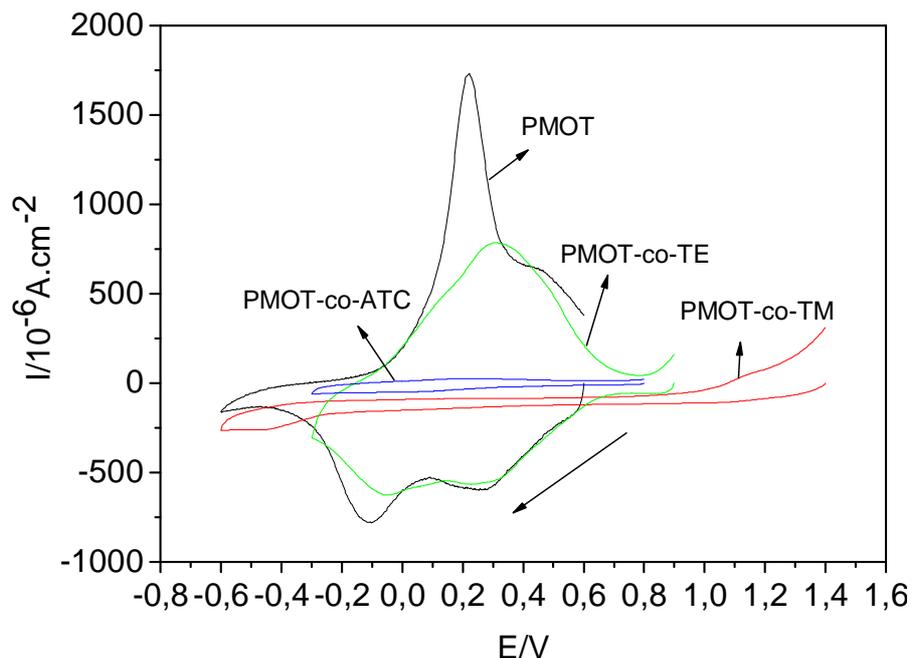


Figura 57: Comparação entre as curvas de voltametria cíclica para os polímeros a uma velocidade de varredura igual a 50 mV.s^{-1} . Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}/\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (3:1). Temperatura ambiente.

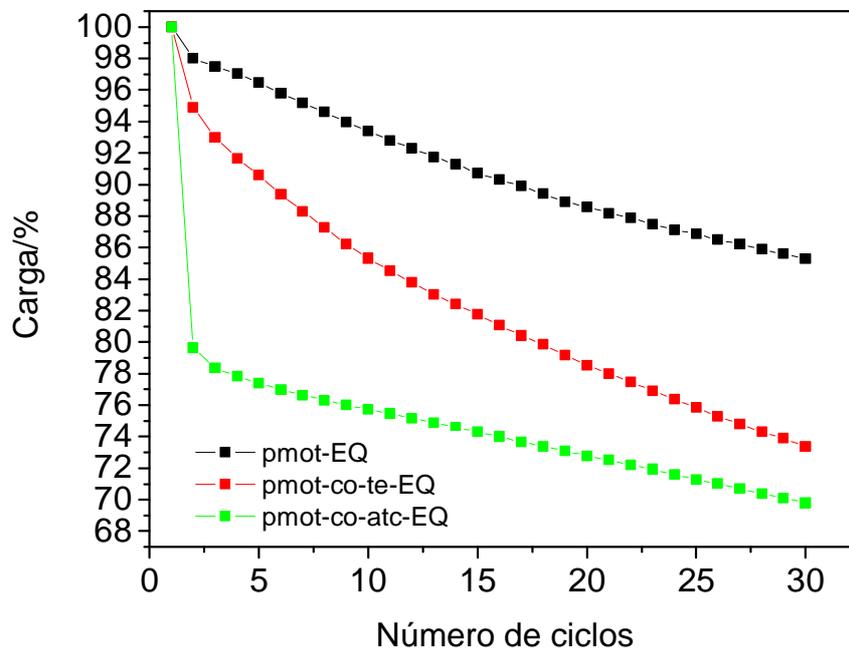


Figura 58: Perda de carga total em função do número de ciclos para os polímeros PMOT-EQ, PMOT-co-TE-EQ e PMOT-co-ATC-EQ. Et = CV, Ea = Pt, Er = ECS. Eletrólito: NaClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}/\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (3:1). Temperatura ambiente.

CONCLUSÕES

O presente trabalho dedicou-se a síntese e caracterização de uma série de polímeros e copolímeros derivados do tiofeno β -substituídos por grupos metóxi, hidróximetil, hidróxietil, carbóxi e carbalcóxi.

Os monômeros 3-acetoximetiltiofeno (AMT) e 3(2-acetoxietil)tiofeno) (AET) foram sintetizados e caracterizados físico-quimicamente empregando-se as técnicas espectroscópicas usuais e eletroquimicamente empregando a técnica de voltametria cíclica (VC). A eles foi acrescida uma série de monômeros comerciais derivados do tiofeno β -substituído.

Dois diferentes métodos de polimerização e copolimerização foram empregados na obtenção dos materiais estudados: (a) via química – empregando cloreto férrico em meio anidro – e (b) via eletroquímica – utilizando duas diferentes técnicas a cronoamperometria e a VC.

Por via química foram obtidos os homopolímeros poli(3-metoxitiofeno) (PMOT), poli(3-tiofenoetanol) (PTE), poli(3-tiofenometanol) (PTM), poli(3-acetoximetiltiofeno) (PAMT), poli(3(2-acetoxietil)tiofeno) (PAET) e poli(3-tiofenoacetato de etila) (PTAE) e os copolímeros poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoetanol) (PMOT-co-TE), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenometanol) (PMOT-co-

TM), poli(3-metoxitiofeno-co-3-acetoximetiltiofeno) (PMOT-co-AMT), poli(3-metoxitiofeno-co-3(2-acetoxietil)tiofeno) (PMOT-co-AET), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoacetato de etila) (PMOT-co-TAE) e poli(3-metoxitiofeno-co-ácido 3-tiofenocarboxílico) (PMOT-co-ATC). Este método foi eficaz na obtenção dos homopolímeros e copolímeros, porém para o caso dos monômeros com grupo éster faz-se necessária uma otimização das condições experimentais de forma a eliminar eficientemente o ácido formado durante o acoplamento dos monômeros, cuja presença no meio reacional resulta em uma acidrólise de grupos ésteres.

Cabe ressaltar que entre os materiais obtidos o homopolímero poli(3-acetoximetiltiofeno) e todos os copolímeros obtidos são inéditos.

Todos os materiais obtidos por via química foram caracterizados com sucesso, empregando-se as técnicas espectroscópicas usuais. Devido à formação de suspensão resultante da baixa solubilidade dos materiais houve a impossibilidade de realizar análises por RMN ^1H e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para os materiais obtidos por via química.

Medidas de absorção na região do UV-vis e de fotoluminescência para os polímeros mostraram que estes são capazes de fotoluminescer emitindo luz de cor laranja a olho nu, o que indicando que os materiais estudados são possíveis candidatos para aplicação em PLEDs (Dispositivos eletroluminescentes poliméricos).

Pode-se observar também, pelos dados de UV-vis, dos monômeros e fotoluminescência (PL) dos homopolímeros e copolímeros obtidos que os grupos substituintes apresentam pouco efeito sobre o deslocamento do máximo de absorção e emissão dos materiais, sendo a cadeia tiofênica a principal responsável pela cor de emissão. Contudo, observou-se que os diferentes grupos substituintes resultaram em uma variação na intensidade de emissão da banda eletrônica (E_{00}) e vibrônicas (E_{01} , E_{02} e E_{03}) observadas nas medidas de PL.

Os polímeros e copolímeros estudados apresentaram diferentes comportamentos térmicos dependendo do grupo substituinte. A presença do grupo hidroxila favorece uma maior estabilidade térmica dos materiais, possivelmente devido a ligações de hidrogênio intra e intermolecular das cadeias poliméricas.

A síntese por via eletroquímica, empregando-se a cronoamperometria, possibilitou obter o homopolímero poli(3-metoxitiofeno) (PMOT-EQ) e os copolímeros poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoetanol) (PMOT-co-TE-EQ), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenometanol) (PMOT-co-TM-EQ) e o poli(3-metoxitiofeno-co-ácido 3-tiofenocarboxílico) (PMOT-co-ATC-EQ), lembrando-se como já citado que todos os copolímeros são inéditos.

Todos os materiais obtidos por via eletroquímica foram caracterizados com sucesso, empregando-se as técnicas de espectroscopia no infravermelho e no ultravioleta visível e eletroquimicamente por voltametria cíclica, sendo que os polímeros PMOT-EQ, PMOT-co-TE-EQ e PMOT-co-ATC-EQ apresentaram comportamento quase reversível e o copolímero PMOT-co-TM-Eq comportamento irreversível.

As medidas de UV-vis dos materiais no estado oxidado e reduzido, e a variação de cor dos polímeros depositados sobre uma placa de ITO (azul – oxidado- para laranja – reduzido), permitiram observar propriedades electrocrômicas, o que indica a possibilidade de aplicações como dispositivos electrocrômicos.

Com os conhecimentos adquiridos durante o desenvolvimento deste trabalho, pretende-se dar continuidade aos estudos de PCIs para aplicações em dispositivos ópticos (PLEDs) e sensores eletroquímicos, sendo o último o principal foco de trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AARON, J. J. & FALL, M. Photophysical properties of sexi(3-methoxythiophene). Evidence for energy migration in a conducting oligomer, based on fluorescence quenching. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 56, p. 1391-1397, 2000.

ANDERSSON, M. R.; SELSE, D.; BERGGREN, M.; JARVINEN, H.; HJERTBERG, T.; INGANAS, O.; WENNERSTROM, O. & OSTERHOLM, J. E. Regioselective Polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with FeCl₃. **Macromolecules**, v. 27, p. 6503-6506, 1994.

ANDERSSON, M. R.; THOMAS, O.; MAMMO, W.; SVENSSON, M.; THEANDER, M. & INGANA, O. Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and Conductors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, 1933-1940, 1999.

BALLARIN, B.; SEEBER, R.; TONELLI, D.; BIZZARRI, P.C.; CASA, C. D. & SALATELLI, E. Electrosynthesis and characterization of alkylester-substituted polythiophenes. **Synthetic Metals**, v. 88, p. 7-13, 1997.

- BENY, J. P.; DHAWAN, S. N.; KAGAN, J. & SUNDLASS, S. Synthesis of 3,2':5',3"-terthiophene and other terthiophenes by the thiophenecarboxaldehyde .fwdarw. ethynylthiophene .fwdarw. dithienylbutadiyne route. **Journal of Organic Chemistry**, v. 47, p. 2201-2204, 1982.
- BIANCHI, R. F. *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*. Tese de Doutorado. Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 141 p., 2002.
- BIZZARRI, P. C.; ANDREANI, F.; CASA, C. D.; LANZI, M. & SALATELLI, E. Ester-functionalized poly(3-alkylthienylene)s: substituent effects on the polymerization with FeCl₃. **Synthetic Metals**, v. 75, p. 141-147, 1995.
- BLANKESPOOR, R. L. & MILLER, L. L. Polymerized 3-methoxythiophene. A processable material for the controlled release of anions. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 90, 1985.
- BRETT, C. M. A. & BRETT, A. M. O. *Electrochemistry: principles, methods and applications*. New York: Oxford University Press, 1993.
- CALADO, H. D. R. *Síntese e Caracterização de Poli(3-alkiltiofenos)*. *Dissertação de Mestrado*. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 102 p., 1999.
- CALADO, H. D. R., MATENCIO, T., DONNICI, C. L., CURY, L. A., RIEUMONT, J., PERNAUT, J. M. Synthesis and electrochemical and optical characterization of poly(3-octadecylthiophene). **Synthetic Metals**, 2008.
- CAMERON, M. D. Victor Meyer and the thiophene compounds. **Journal of Chemical Education**, p. 521-524, 1949.
- CARPI, F. & ROSSI, D. Colours from electroactive polymers: Electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials. **Optics & Laser Technology**, v. 38, p. 292-305, 2006.

CASA, D. C.; FRALEONI-MORGERA, A.; LANZI, M.; COSTA-BIZZARRI, P.; PAGANIN, L.; BERTINELLI, F.; SCHENETTI, L.; MUCCI, A.; CASALBONI, M.; SARCINELLI, F. & QUATELA, A. Preparation and characterization of thiophene copolymers with second order non-linear optical properties. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 2360-2369, 2005.

CHEN, S. A. & TSAI, C. C. Structure/Properties of Conjugated Conductive Polymers. 2. 3-Ether-Substituted Polythiophenes and Poly(4-methylthiophene)s. **Macromolecules**, v. 26, p. 2234-2239, 1993.

CHEN, T. A. & RIEKE, R. D. The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10087-10088, 1992.

CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C. & MACDIARMID, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098-1101, 1977.

CIHANER, A. & ONAL, A. M. Electrochemical synthesis of poly(3-bromo-4-methoxythiophene) and its device application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, p. 68-76, 2007.

CLAPP, R. C.; CLARK, J. H. & VAUGHAN, J. R.; Halogenated thiophene derivatives as antihistamine agents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p. 1549, 1947.

DAOUST, G. & LECLERC, M. Structure-Property Relationships in Alkoxy-substituted Polythiophenes. **Macromolecules**, v. 24, p. 455-459, 1991.

DASS, A.; MULIK, S.; SOTIRIOU-LEVENTIS, C. & LEVENTIS, N. Protection of 2-(3-thienyl)ethanol with 3-thienylacetic acid and hard cross-linked conducting films by electropolymerization of the Ester. **Synthetic Metals**, v. 156, p. 966-972, 2006.

EGBE, D. A. M.; NGUYEN, L. H.; CARBONNIER, B.; MUHLBACHER, D. & SARICIFTCI, N. S. Thiophene-containing poly(arylene-ethynylene)-*alt*-poly(arylene-vinylene)s: Synthesis, characterisation and optical properties. **Polymer**, v. 46, p. 9585-9595, 2005.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G. & DE PAOLI, M. A. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, nº 11, 2000a.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M. & DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, nº 3, p. 130-137, 2000b.

FALEIRO, M. M. *Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 62 p., 2007.

FALL, M.; AARON, J. J.; SAKMECHE, N.; DIENG, M. M.; JOUINI, M.; AEIYACH, S.; LACROIX, J. C. & LACAZE, P. C. Electrochemical and spectroscopic properties of poly(3-methoxythiophene) electrosynthesized in an aqueous micellar medium. **Synthetic Metals**, v. 93, p. 175-179, 1998.

FALL, M.; DIAGNE, A. A.; DIENG, M. M.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; BONORA, P. L.; VOLPE, C. D. & AARON, J. J. Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methoxythiophene) thin films in aqueous LiClO₄ solutions. **Synthetic Metals**, v. 155, p. 569-575, 2005.

FOCHER, B.; PALMA, M.T.; CANETTI, M.; TORRI, G.; COSENTINO, C. & GASTALDI, G. Structural differences between non-wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 193-208, 2001.

FOUAD, I.; MECHBAL, Z.; CHANE-CHING, K. I.; ADENIER, A.; MAUREL, F.; AARON, J. J.; VODICKA, P.; CERNOVSKA, K.; KOZMIK, V. & SVOBODA, J. Polythienobenzothiophenes, a new family of electroactive polymers: electrosynthesis,

spectral characterization and modeling. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 1711, 2004.

GIROTTI, E. M. & DE PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v. 22, p. 358-368, 1999.

GRANQVIST, C. G. Electrochromic devices. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 2907-2912, 2005.

HARTOUGH, H. D. The chemical nature of thiophene and its derivatives. **Journal of Chemical Education**, p. 500-503, 1950.

HOU, J.; HUO, L.; HE, C.; YANG, C. & LI, Y. Synthesis and absorption spectra of Poly(3-(phenylenevinyl)thiophene)s with conjugated side chains. **Macromolecules**, v. 39, p. 594-603, 2006.

HU, X. & XU, L. Structure and properties of 3-alkoxy substituted polythiophene synthesized at low temperature. **Polymer**, v. 41, p. 9147-9154, 2000.

JUNIOR, S. V. C. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

KABASAKALOGLU, M.; KIYAK, T.; TOPRAK, H. & AKSU, M. L. Electrochemical properties of polythiophene depending on preparation conditions. **Applied Surface Science**, V. 152, p. 115-125, 1999.

KAGAN, J. & ARORA, S. K. Synthesis of .alpha.-thiophene oligomers via 1,3-butadiynes. **Journal of Organic Chemistry**, v. 48, p. 4317-4320, 1983.

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

KISSINGER, P. T. & HEINEMAN, W. R. Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 702-706, 1983.

KONTTURI, K.; POHJAKALLIO, M.; SUNDHOLM, G.; VIEIL, E. Potencial controlled electrosynthesis of poly(thiophene-3-methanol): application of the two-dimensional layer-by-layer nucleation and growth model. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 384, p. 67-75, 1995.

LATONEN, R. M.; LONNQVIST, J. E.; JALANDER, L. & IVASKA, A. In situ spectroelectrochemical study on a copolymer made from the 2-biphenyl-3-octylthiophene monomer. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1244-1254, 2006.

LEE, H. J. & PARK, S. Electrochemistry of Conductive Polymers. 33. Electrical and Optical Properties of Electrochemically Deposited Poly(3-methylthiophene) Films Employing Current-Sensing Atomic Force Microscopy and Reflectance Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 16365-16371, 2004.

LI, F. & ALBERY, W. J. Electrochemical polymerization of poly(thiophene-3-ethyl acetate) — a new candidate for a rechargeable battery cathode **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 302, p. 279-284, 1991.

LIESA, F.; OCAMPO, C.; ALEMÁN, C.; ARMELIN, E. & OLIVER, R. Application of electrochemically produced and oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as anticorrosive additive for paints: influence of doping level. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 1592-1599, 2006.

LOWE, J. & HOLDCROFT, S. Synthesis and Photolithography of Polymers and Copolymers Based on Poly(3-(2-(methacryloyloxy)ethyl)thiophene). **Macromolecules**, v. 28, p. 4608-4616, 1995.

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. & NEVES, S. Síntese de Polímeros Condutores em matriz sólida hospedeira. **Química Nova**, v. 23, n° 2, p. 204-215, 2000.

MARK, J. E. *Polymer Data Handbook*. New York: Oxford University Press, 1999.

MCCULLOUGH, R. D.; LOWE, R. D. Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 70-72, 1992.

MERT, O.; SAHIN, E.; ERTAS, E.; OZTURK, T.; AYDIN, E. A. & TOPPARE, L. Electrochromic properties of poly(diphenyldithieno[3,2-b; 2', 3'-d]thiophene). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 591, p. 53-58, 2006.

MORTIMER, R. J. Electrochromic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 26, p. 147-156, 1997.

OCAMPO, C.; ARMELIN, E.; LIESA, F.; ALEMÁN, C.; RAMIS, X. & IRIBARREN, J. I. Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, p. 217-224, 2005.

OFER, D.; CROOKS, R. M. & WRIGHTON, M. S. Potential dependence of the conductivity of highly oxidized polythiophenes, polypyrroles, and polyaniline: finite windows of high conductivity. **Journal of American Chemical Society**, v. 112, p. 7869-7879, 1990.

PANG, Y., LI, X., DING, H., SHI, G. & JIN, L. Electropolymerization of high quality electrochromic poly(3-alkyl-thiophene)s via a room temperature ionic liquid. **Electrochimica acta**, V. 52, p. 6172–6177, 2007.

PANG, Y.; XU, H.; LI, X.; DING, H.; CHENG, Y.; SHI, G. & JIN, L. Electrochemical synthesis, characterization, and electrochromic properties of poly(3-chlorothiophene) and its copolymer with 3-methylthiophene in a room temperature ionic liquid. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 1757–1763, 2006.

PATIL, A. O.; IKENOUE, Y.; WUDL, F. & HEEGER, A. J. Water-Soluble Conducting Polymers. **Journal of American Chemical Society**, v. 109, p. 1858-1859, 1987.

PHILIP, B.; XIE, J.; CHANDRASEKHAR, A.; ABRAHAM, J. & VARADAN, V. K. A novel nanocomposite from multiwalled carbon nanotubes functionalized with a conducting polymer. **Smart Materials and Structures**, v. 13, p. 295–298, 2004.

POHJAKALLIO, M. & SUNDHOLM, G. A comparative study of the electrochemistry of 3-thiophenemethanol and 3-methylthiophene. **Synthetic Metals**, v. 55, p. 1590-1595, 1993.

POHJAKALLIO, M.; SUNDHOLM, G.; TALON, P. Adsorption and oxidation of thiophene-3-methanol on platinum electrodes studied by electrochemical and IR spectroscopic methods. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 401, p. 191-200, 1996.

POMERANTZ, M.; CHENG, Y.; KASIM, R. K. & ELSENBBAUMER, R. L. Poly(alkyl thiophene-3-carboxylates). Synthesis, properties and electroluminescence studies of polythiophenes containing a carbonyl group directly attached to the ring. **Journal Materials Chemistry**, v. 9, p. 2155-2163, 1999.

RIOS, E. C. *Dispositivo Eletrocrômico Baseado no Poli(3-Metiltiofeno)*. Dissertação de Mestrado em Química – Físico-Química. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2007, 82 p.

RONCALI, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 92, p. 711-738, 1992.

SANKARAN, B. & REYNOLDS J. R.; High-Contrast Electrochromic Polymers from Alkyl-Derivatized Poly(3,4-ethylenedioxythiophenes). **Macromolecules**, v. 30, p. 2582-2588, 1997.

SOTZING, G. A.; REYNOLDS, J. R. & STEEL, P. J. Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of Bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl) Monomers. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 882-889, 1996.

TAN, Z.; ZHOU, E.; YANG, Y.; HE, Y.; YANG, C. & LI, Y. Synthesis, characterization and photovoltaic properties of thiophene copolymers containing conjugated side-chain. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 855-861, 2007.

TANG, H.; ZHOU, Z.; ZHONG, Y.; LIAO, H. & ZHU, L. Electropolymerization of 3-methylthiophene in the presence of a small amount of bithiophene and its usage as hole

transport layer in organic light emitting diodes. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 2447-2451, 2006.

VARIS, S.; AK, M.; TANYELI, C.; AKHMEDOV, I. M. & TOPPARE, L. A soluble and multichromic conducting polythiophene derivative. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 2352-2360, 2006.

VOGEL, A. I. **Practical Organic Chemistry**. 5^a ed. New York: Longman Scientific & Technical, 1989.

YASUDA, T., NAMEKAWA, K., IJIMA, T. & YAMAMOTO, T. New luminescent 1,2,3-triazole/thiophene alternating copolymers: Synthesis, characterization, and optical properties. **Polymer**, v. 48, p. 4375-4384, 2007.

WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. 2^a Ed. New York: Wiley-VCH, 2000.

WANG, Y.; RUBNER, M. F. & BUCKLEY, L. J. Stability studies of electrically conducting polyheterocycles. **Synthetic Metals**, v. 41, p. 1103-1108, 1991.

ANEXO I - Espectros de Infravermelho e tabelas contendo as atribuições dos picos para os monômeros obtidos comercialmente

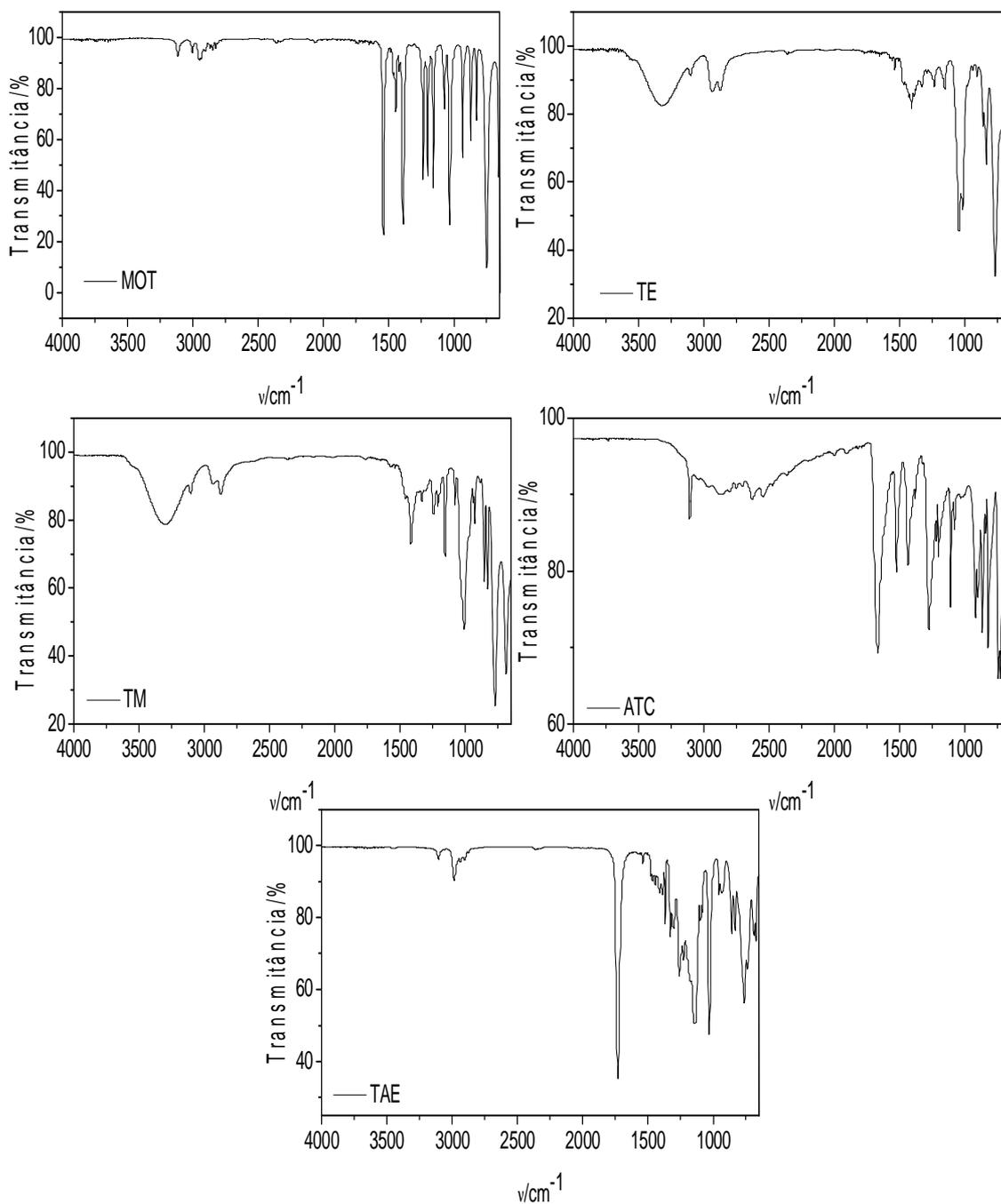


Figura 59: Espectro de IV para os monômeros obtidos comercialmente: 3-metoxitiofeno (MOT), 3-tiofenoetanol (TE), 3-tiofenometanol (TM), ácido 3-tiofenocarboxílico (ATC) e 3-tiofenoetanoato de etila (TAE).

Tabela 18- Principais Bandas do Espectro de IV do 3-metoxitiofeno

Atribuições	Frequência (cm⁻¹)
ν (=C-H)	3117
ν_s (-C-H)	2904
ν_{as} (-C-H)	2951 e 2935
ν (-C=C, aromático)	1544-1392
ν_{as} (-C-O-C)	1237
ν_s (-C-O-C)	1031
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (-C-H, aromático)	871-749

ν - estiramento; ν_s - estiramento simétrico; ν_{as} - estiramento assimétrica; $\delta_{\text{fora do plano}}$ - deformação angular fora do plano

Tabela 19- Principais Bandas do Espectro de IV do 3-tiofenoetanol

Atribuições	Frequência (cm⁻¹)
ν (-O-H)	3315
ν (=C-H)	3100
ν_s (-C-H)	2875
ν_{as} (-C-H)	2930
ν (-C=C, aromático)	1538-1390
δ (C-H)	1330
ν (-C-O)	1043
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (-C-H, aromático)	860-768

ν - estiramento; ν_s - estiramento simétrico; ν_{as} - estiramento assimétrica; $\delta_{\text{fora do plano}}$ - deformação angular fora do plano

Tabela 20 - Principais Bandas do Espectro de IV do 3-tiofenometanol

Atribuições	Frequência (cm⁻¹)
ν (- O-H)	3299
ν (=C- H)	3102
ν_s (-C- H)	2871
ν_{as} (-C- H)	2929
ν (-C=C, aromático)	1456
δ (-C- H)	1334
ν (-C- O)	1078
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (-C- H , aromático)	854-770

ν -estiramento ; ν_s - estiramento simétrico; ν_{as} -estiramento assimétrica; $\delta_{\text{fora do plano}}$ - deformação angular fora do plano

Tabela 21 - Principais Bandas do Espectro de IV do ácido 3-tiofenocarboxílico

Atribuições	Frequência (cm⁻¹)
ν (- O-H)	3000-2500
ν (-C=O)	1668
ν (-C=C, aromático)	1521-1377
ν (-C- O)	1274 e 1216
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (-C- H , aromático)	867-700
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (- O-H)	918

ν - estiramento l ; ν_s - estiramento simétrico; ν_{as} - estiramento assimétrica; $\delta_{\text{fora do plano}}$ - deformação angular fora do plano

Tabela 22- Principais Bandas do Espectro de IV do 3-tiofenoacetato de etila

Atribuições	Frequência (cm⁻¹)
ν (=C-H)	3103
ν_s (-C-H)	2905 e 2871
ν_{as} (-C-H)	2980 e 2936
ν (-C=O)	1729
ν (-C=C , aromático)	1537-1390
(-C-H)	1329
ν (C-C-O)	1029
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (-C-H , aromático)	858-737
ν_{as} (C-C(C=O)-O)	1143

ν - estiramento ; ν_s - estiramento simétrico; ν_{as} - estiramento assimétrica; $\delta_{\text{fora do plano}}$ - deformação angular fora do plano;