

**ESTUDOS ELECTROQUÍMICOS E
ESPECTROSCÓPICOS DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM
ÓPTICA NÃO-LINEAR**

Dissertação apresentada para obtenção

do grau de Mestre em Química

(Especialização em Ensino)

Universidade do Minho

Departamento de Química

À memória dos meus pais

Resumo

A investigação no domínio dos materiais moleculares, que apresentam propriedades de óptica não linear, tem-se mostrado de elevado interesse, devido às suas potenciais aplicações tecnológicas, tais como na indústria de telecomunicações, na tecnologia laser e no desenvolvimento de fibras ópticas.

O objectivo deste trabalho consistiu no estudo das propriedades electrónicas de derivados de heterocíclicos, que devido às suas propriedades têm suscitado elevado interesse no campo da óptica não linear. Neste âmbito, estudaram-se derivados de piridazinas, derivados de ftalazinas e derivados de tiofenos, substituídos com diferentes grupos dador/aceitador.

Esta tese foi dividida em três capítulos. No primeiro é apresentado o objectivo e pertinência do trabalho, os compostos estudados, a metodologia usada e a fundamentação das técnicas usadas. No capítulo dois é feita a apresentação dos resultados obtidos, da sua discussão e das conclusões. Finalmente, no terceiro capítulo é descrita a execução experimental.

Numa primeira fase deste trabalho pretendeu-se avaliar a influência, dos diferentes grupos dador/aceitador, nas propriedades electroquímicas e espectroscópicas. No grupo dos derivados de tiofeno foi também estudada a influência do sistema conjugado π . Estes estudos foram realizados utilizando a técnica electroquímica de voltametria cíclica e a técnica de espectroscopia de UV-Vis. Estes estudos revelaram uma clara e directa influência, dos grupos substituintes, no potencial de redução e no valor de energia da banda

de absorção máxima. Os potenciais de oxidação não são significativamente influenciados pelos grupos substituintes.

Numa segunda fase do trabalho, usando a técnica de espectroscopia de UV-Vis com diferentes solventes, estudou-se o comportamento solvatocrômico dos derivados de heterocíclicos, dando ênfase ao estudo dos derivados de tiofeno. Os resultados mostraram que o valor de energia de absorção máxima destes compostos é influenciada pelo tipo de solvente usado.

Abstract

The inquiry in the domain of the molecular materials, that present linear non optical properties, has revealed of raised interest, due to its potential technological applications, such as in the industry of telecommunications, laser technology and fibre-optic development.

The objective of this work was to study compounds, substituted heterocycles, which present properties with potential application in non linear optics. Three types of compounds were studied, the derivatives of pyridazines, the derivatives of phthalazines and the derivatives of thiophenes. These compounds were substituted with different electron donor/acceptor groups.

This dissertation was divided in three chapters. In the first one the objective and relevancy of the work were presented, the studied compounds, the used methodology and the used techniques. In chapter two results, their discussion and conclusions were presented. Finally, the experimental execution was described in chapter three.

In the first part of this work it was intended to evaluate the influence, of the different electron donor/acceptor groups, in the electrochemical and spectroscopic properties. For thiophenes derivatives also the influence of the conjugated π system was studied. For these studies the electrochemical technique of cyclic voltammetry and the spectroscopic technique of UV-Vis were used. These studies had revealed a clear and direct influence, of the substitutes groups, in the potential of reduction and the value of the maximum absorption energy band. The oxidation potentials are not significantly influenced by the substitutes groups.

In the second part of this work, using the spectroscopic UV-Vis with different pure solvent, the solvatochromic behaviour of the heterocycles derivatives was studied, specially the thiophenes derivatives, where the study was more exhausting. The results showed that the value of the maximum absorption energy band of these compounds depends on the solvent.

Índice

Agradecimentos

i

Resumo

iii

Abstract

v

Índice

vii

Símbolos e Abreviaturas

x

Capítulo 1 Fundamento Teórico

1

1.1 Objectivo do Trabalho

2

1.2 Metodologia

3

1.3 Óptica Não Linear

3

1.3.1 Origem do efeito não-linear

4

1.3.2 Ocorrência do efeito não-linear

7

1.3.3.	Solvatocromismo	
		8
1.4	Compostos Estudados	
		11
1.4.1	Piridazinas	
		11
1.4.2	Ftalazinas	
		13
1.4.3	Tiofenos	
		15
1.5	Técnicas analíticas usadas	
		16
1.5.1	Electroquímica	
		16
1.5.1.1	Sistemas reversíveis	
		18
1.5.1.2	Sistemas irreversíveis	
		20
1.5.2	Espectrometria no UV-Visível	
		22

Capítulo 2 Discussão dos Resultados

24

2.1 Piridazinas

25

2.1.1 Electroquímica

26

2.1.2	Espectroscopia electrónica	
		30
2.2	Ftalazinas	
		35
2.2.1	Electroquímica	
		37
2.2.2	Espectroscopia electrónica	
		43
2.3	Tiofenos	45
2.3.1	Electroquímica	
		47
2.3.2	Espectroscopia electrónica	
		51
2.4	Comportamento Solvatocrómico	
		54
2.4.1	Piridazinas	
		55
2.4.2	Ftalazinas	
		57
2.4.3	Tiofenos	
		60
2.4.3.1	Espectroscopia electrónica	
		61
2.4.3.2	Electroquímica	
		66
2.5	Conclusões	
		69

Capítulo 3 Procedimento Experimental

71

3.1 Procedimentos Gerais

72

3.1.1. Preparação dos Solventes

72

3.1.2 Materiais de Partida

73

3.1.3 Instrumentação

74

3.1.4 Limpeza do Material

77

3.1.5 Preparação das Soluções

77

3.2 Condições Experimentais

78

3.2.1 Voltametria Cíclica

78

3.2.2 Espectroscopia electrónica

79

Bibliografia

80

Símbolos e abreviaturas

DMF	N,N'-dimetilformamida
EtOH	etanol
fc ⁺ /fc	sistema ferrocíneo/ferroceno
FeCp ₂	ferroceno
MeCN	acetonitrilo
[NBu ₄][BF ₄]	tetrafluoroborato de tetrabutílamónio

Abs	absorvância
A	grupo electroaceitador
A	área do eléctrodo
c	concentração
D	grupo electrodador
DNA	ácido desoxirribonucleico
E	potencial
E	energia da radiação
E	campo eléctrico
E_p	potencial de pico
E_p^a	potencial de pico anódico
E_p^c	potencial de pico catódico
$E_{p/2}$	potencial de meia-onda
E_{ICT}	energia de transferência de carga
i	intensidade de corrente eléctrica
i_p	intensidade de corrente de pico
i_p^a	intensidade de corrente de pico anódica
i_p^c	intensidade de corrente de pico catódica
min	mínimo
ne	número de electrões
O	espécie oxidada
ONL	óptica não-linear
P	polarização
p. e.	ponto de ebulição
R	espécie reduzida
t	tempo

UV-Vis	ultra-violeta/visível
v	velocidade de varrimento do potencial
vol.	Volume
vs	versus
ΔE	diferença de potencial entre o pico anódico e catódico
ε	absortividade molar
$\lambda_{\text{máx}}$	comprimento de onda máximo
$\Delta\lambda$	variação do comprimento de onda
β	hiperpolarizabilidade de primeira ordem

1.

Fundamento Teórico

Neste capítulo pretende-se fazer uma referência ao objectivo deste trabalho e explicar a sua pertinência no actual contexto da investigação e desenvolvimento científico. Também será feita uma descrição sucinta da metodologia usada, dos compostos estudados e, posteriormente, das técnicas experimentais usadas neste trabalho, a voltametria cíclica e a espectroscopia de UV-vis.

1.1 Objectivo do Trabalho

Materiais moleculares com propriedades de óptica não linear têm suscitado elevado interesse, devido às suas potenciais aplicações tecnológicas, tais como na indústria de telecomunicações, na tecnologia laser e no desenvolvimento de fibras ópticas [1-7].

Para que os compostos possam apresentar propriedades de óptica não linear é necessário existir uma polarização através de um sistema π -conjugado que estabeleça uma forte comunicação electrónica entre um grupo dador e um grupo aceitador. Com base nesta condição, a investigação no domínio de novos compostos heterocíclicos substituídos tem despertado elevado interesse [2-4, 6, 7, 8].

Neste trabalho pretende-se estudar e avaliar as interações electrónicas em moléculas dipolares do tipo [dador]-sistema conjugado π -[aceitador], fazendo variar o grupo retirador, o grupo aceitador e o sistema conjugado π [9-11].

Os estudos foram realizados utilizando as técnicas de voltametria cíclica e de espectroscopia de UV-Vis.

1.2 Metodologia

Foram estudados três grupos de derivados de compostos heterocíclicos: piridazinas, ftalazinas e tiofenos, substituídos com diferentes grupos dador e aceitador. Neste trabalho, as propriedades electrónicas foram avaliadas através das propriedades electroquímicas e das propriedades da espectroscopia de UV-Vis, energia da transferência de carga e solvatocromismo.

Numa primeira fase deste trabalho, com os derivados de piridazinas e ftalazinas, pretendeu-se avaliar a influência de diferentes grupos dador/aceitador nas propriedades electroquímicas e espectroscópicas. Numa segunda fase, o estudo das propriedades electrónicas dos derivados de tiofeno permitiu avaliar a influência do sistema conjugado π . Posteriormente, usando a técnica de espectroscopia de UV-Vis, com solventes puros de diferentes polaridades, estudou-se o comportamento solvatocrómico dos três grupos de compostos heterocíclicos.

1.3 Óptica Não-Linear

Nas últimas duas décadas ocorreu um forte crescimento e desenvolvimento de materiais com potencial aplicação em óptica não linear, materiais que interactuam com as propriedades básicas da radiação, tais como: fase, frequência ou amplitude. A modulação e

memória ópticas e a duplicação ou até triplicação da frequência são algumas das propriedades, que fazem com que estes materiais tenham potenciais aplicações, nas áreas da electrónica óptica e das telecomunicações [1-3, 5-7, 10, 12-14].

As primeiras correntes de investigação, neste domínio, foram na direcção dos componentes, baseados em materiais ópticos não lineares, inorgânicos. Durante muito tempo pensou-se que, para estas aplicações, estes materiais eram mais apropriados do que os materiais orgânicos, devido, fundamentalmente, à sua grande estabilidade física, química e fotoquímica. No entanto, mais recentemente, a maior potencialidade dos materiais orgânicos começou a ser relevante. A maior diversidade de compostos orgânicos e o maior número de possibilidades de *design* e síntese sistemática de novos compostos, coloca-os numa boa posição relativamente aos inorgânicos. Estes compostos revelaram possuir algumas características, tais com processamento, estabilidade e transparência, comparáveis ou superiores aos inorgânicos [3, 4, 10, 15, 16].

1.3.1 Origem do efeito não-linear

Quando a radiação electromagnética se propaga através de um material transparente, o campo electromagnético oscilante, E , exerce uma força sobre os electrões do meio. A resposta mais significativa a este estímulo vem dos electrões de valência (mais fracamente ligados ao núcleo). As cargas do meio comportam-se como osciladores harmónicos e a polarização induzida, P , tem um comportamento linear, como função da amplitude do campo eléctrico, E , equação 1.

$$P = \epsilon_0 \alpha E \quad \text{equação 1}$$

Onde P pode ser definido como dipolo induzido por unidade de volume, ϵ_0 a permissividade do meio e α a polarizabilidade linear da molécula, a qual é característica da substância.

A relação entre o campo eléctrico, E , e a polarização de um material sem propriedades ONL, é linear e em fase, como se pode ver na figura 1.

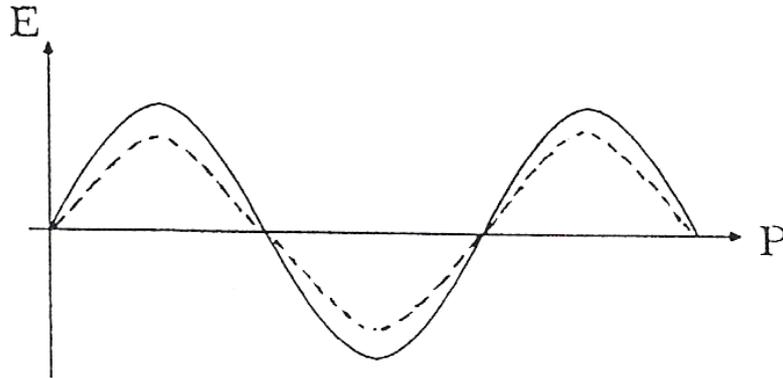


Figura 1 Polarização, P , de um material não-ONL num campo eléctrico, E .

Com substâncias que têm um comportamento ONL, a polarização induzida é não-linear, em função da amplitude do campo eléctrico e a equação 1 é modificada, de modo a expressar P como sendo:

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad \text{equação 2}$$

onde β e γ são as hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem, respectivamente (ou polarizabilidades de segunda e terceira ordem, respectivamente) [2, 10, 17].

Na equação 2, os coeficientes associados às potências ímpares de E contribuem para a polarização de todos os materiais, enquanto que os coeficientes associados às potências pares desaparecem quando a molécula possui um centro de simetria.

Num material ONL a polarização é uma função não-linear do campo eléctrico, como mostra a figura 2.

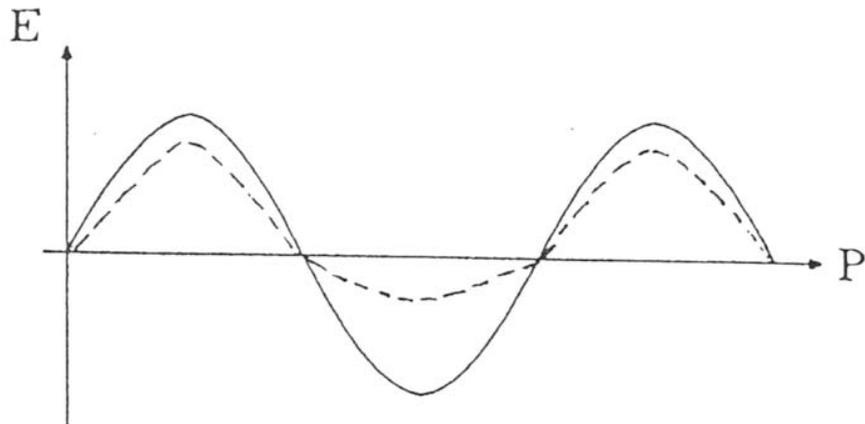


Figura 2 Polarização, P , de um material ONL num campo eléctrico, E .

β e γ são as medidas da capacidade molecular, para duplicar a frequência ou triplicar, respectivamente. Quanto maiores forem os coeficientes associados às potências pares de E , maior será a não-linearidade da resposta. O coeficiente par mais baixo, β , é considerado o mais relevante, uma vez que é a grandeza que caracteriza a eficiência molecular ONL, o que tem despertado um interesse crescente no desenvolvimento de compostos, que apresentem um elevado valor deste coeficiente. Compostos capazes de duplicar a frequência da radiação são formados por um dador e um aceitador de densidade electrónica, ligados por um sistema π conjugado. Estes compostos D- π -A são altamente polarizáveis e revelam elevados valores de β [1-4, 6, 8, 10, 14, 18, 19].

1.3.2 Ocorrência do efeito não-linear

A molécula necessita de obedecer a duas condições estruturais, essenciais, para apresentar uma significativa hiperpolarizabilidade [1-4, 8, 10, 12, 14, 20]:

↳ *Sistema π conjugado*

Enquanto os electrões de ligações σ são fracamente influenciados pelos campos eléctricos, a conjugação de ligações π permite uma deslocalização de densidade electrónica por toda a molécula. São estes electrões π , os responsáveis pela polarização de moléculas orgânicas.

↳ *Assimetria electrónica*

A existência de um momento dipolar na molécula permite maior polarizabilidade numa direcção (a do dipolo), do que na oposta. Esta condição é conseguida pela introdução, na molécula, de um grupo electrodador (D) e outro electroaceitador (A) apropriados.

Sendo assim, a estrutura base para uma molécula apresentar hiperpolarizabilidade é:



1.3.3 Solvatocromismo

Já há muito tempo que é conhecido [21-25] o papel desempenhado pelos solventes, numa reacção química. Estes influenciam não só o equilíbrio químico, como também a cinética da reacção. Isto deve-se, geralmente, a diferenças na solvatação dos reagentes e produtos da reacção ou dos reagentes e complexos activados. As propriedades físicas, como a energia e a intensidade das transições espectroscópicas, podem ser afectadas devido a diferenças na energia de solvatação do estado fundamental e do estado excitado [23, 26].

São dois os tipos de forças responsáveis pelas interações soluto-solvente: forças não específicas, de origem electrostática e forças específicas, como por exemplo interações ácido-base e ligações de hidrogénio.

Verifica-se que, com determinadas espécies químicas, não só a posição, mas também a intensidade e a forma das bandas de absorção, dos seus espectros de absorção electrónica, podem variar com o solvente utilizado. A este fenómeno dá-se o nome de *solvatocromismo*. É causado pela diferente estabilização do estado fundamental e do estado excitado de um soluto, devido à diferença na distribuição electrónica entre os dois estados, podendo traduzir-se numa variação apreciável do momento dipolar. O solvatocromismo é descrito em termos dos desvios do máximo da banda de menor energia do espectro de absorção [27]. Estes desvios dependem da estrutura química e das propriedades físicas dos solutos e dos solventes, uma vez que estas determinam a força das interações intermoleculares soluto-solvente.

Em geral, uma espécie química que, após excitação, altere significativamente o seu momento dipolar permanente, exhibe um forte solvatocromismo. Este será positivo (batocromismo) se o momento dipolar da espécie for maior no estado excitado, ocorrendo um desvio para menores valores de energia, com o aumento da polaridade do solvente. Caso contrário, se aumentando a polaridade do solvente o desvio acontecer para valores maiores de energia, o solvatocromismo designa-se de negativo ou hipsocromismo e o momento dipolar do estado excitado é menor do que o do estado fundamental [23, 28]. A extensão e o tipo de solvatocromismo podem não ser determinados apenas pela alteração do momento dipolar, mas também pela ocorrência de interações específicas entre o soluto e o solvente.

No caso de solutos apolares, em qualquer tipo de solvente, as forças predominantes são forças de London, pelo que o efeito provocado pelo solvente resulta num solvatocromismo muito pequeno e negativo, que será tanto maior quanto maior for a polarizabilidade do solvente.

Para solutos polares, podem ocorrer duas situações, dependendo da polaridade do solvente. Com solventes não polares o sinal do solvatocromismo dependerá do momento dipolar dos estados fundamental e excitado, aumentando com a polarizabilidade do solvente. Em solventes polares, quer a polaridade quer a polarizabilidade e a polarização induzida pelo solvente, no soluto, são factores importantes para o solvatocromismo, uma vez que as moléculas do solvente se encontram orientadas em torno das moléculas de soluto, nos dois estados. Neste caso, as interações soluto-solvente são demasiado fortes

para que as moléculas do soluto sejam consideradas isoladas, pelo que, o momento dipolar efectivo do soluto deve compreender também, além da polaridade relativa dos estados fundamental e excitado, os efeitos de polarização induzida pelo solvente.

O sentido do efeito solvatocrómico pode também ser alterado pela existência de interacções específicas, como ácido-base. Nesse caso, se dessas interacções resultar uma maior estabilização do estado excitado relativamente ao fundamental, o solvatocromismo será positivo.

Muitos parâmetros de polaridade foram já propostos, mas apenas alguns são actualmente considerados para descrever a polaridade do solvente. As duas escalas mais usadas, recentemente, são a escala de E_T de Dimroth e Reichardt e a escala π^* de Kamlet e Taft [22, 23, 27, 29]. Ambas se baseiam nos desvios, induzidos pelo solvente, na banda de absorção de menor energia de determinadas espécies, na região do UV-Vis. Neste trabalho foi usada a escala π^* de Kamlet e Taft [22]. Esta escala, também designada por escala de dipolaridade/polarizabilidade, tem por objectivo medir quantitativamente as interacções soluto-solvente, na ausência de interacções específicas. É baseada nos desvios solvatocrómicos de uma banda de absorção correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, seleccionada de um conjunto de sondas moleculares. Essas sondas são moléculas aromáticas do tipo A- C_6H_4 -D, em que A são grupos aceitadores de electrões e D grupos dadores de electrões. Uma vez que, a transição electrónica corresponde à transferência de carga intramolecular, de uma orbital predominantemente do grupo dador para uma orbital do grupo aceitador, o estado excitado é mais polar do que o correspondente estado fundamental. Por essa razão observa-se um solvatocromismo positivo, com o aumento da polaridade do solvente [3, 27, 28, 30-33].

1.4 Compostos Estudados

1.4.1 Piridazinas

Devido às suas variadas propriedades, os derivados de piridazina têm aplicação em muitas outras áreas, sendo usados como marcadores biológicos, como complexos metálicos com propriedades catalizadoras, como ligandos em química supramolecular e como materiais semi-condutores e com propriedades em ONL [20, 34-39], motivo pelo qual estes derivados foram alvo deste estudo.

Os antibióticos *Cirratimicina* e *Monamicina*, bem como a *Luzopeptina A*, sendo essa um depsipéptido cíclico dimérico que intercala com o DNA e que tem actividade antibiótica e antitumoral, são alguns dos raros derivados de piridazina encontrados na natureza. Outros exemplos têm sido comunicados, tais como: a *Verucopeptina* que contém um resíduo do ácido piperázico e que *in vivo* tem actividade antimelanoma; a *Piridazomicina* [20], figura 3, que exibe actividade antibiótica e antifúngica.

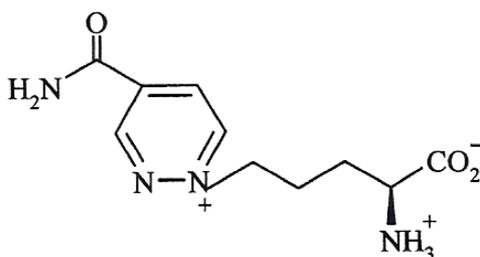


Figura 3 Estrutura da *Piridazomicina*.

Também no campo da agroquímica se encontra derivados de piridazina. Um dos mais simples, a *Hidrazida maleica*, é um herbicida usado para retardar o crescimento de plantas usadas em sebes, ou as margens da relva. Muitos outros derivados apresentam actividade herbicida.

Existe, ainda, um grande número de derivados destes compostos com actividade biológica e farmacológica, como broncodilatadores, agentes com actividade hipotensiva, antibacteriana, antifúngica, anti-inflamatória, analgésica, anti-viral, anti-malária, anti-tumoral, anti-cancerígena, anti-diabetes. Outros estão sob investigação relativamente à sua actividade, como é o caso do *Endixaprine* [20], figura 4, devido à sua actuação sob o sistema nervoso central.

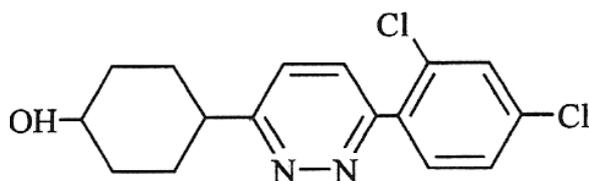
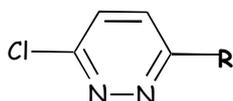


Figura 4 Estrutura da *Endixaprine*.

Neste trabalho estudaram-se derivados de piridazina 3,6-dissubstituídas. Manteve-se fixo um cloro como substituinte e fez-se variar o outro substituinte - cloro, metoxi, etoxi, amina, dietilamina, piperidino, 4-cianoanilino e 4-nitroanilino, esquema 1.



R= Cl (1); OMe (2); OEt (3); NH₂ (4); NEt₂ (5); piperidino (6); 4-cianoanilino (7); 4-nitroanilino (8).

1 - 8

Esquema 1 Estrutura dos derivados de piridazina, 3,6-dissubstituídas.

1.4.2 Ftalazinas

À semelhança das piridazinas, as ftalazinas têm sido alvo de uma intensa investigação dadas as suas aplicações biológicas e aplicação em materiais com propriedades em ONL [20, 36, 40]. A *Hidralazina* e a *Dihidralazina* (1-hidrazino-ftalazina e 1,4-dihidrazino-ftalazina, respectivamente) são compostos usados como agentes anti-hipertensivos. O derivado da ftalazinona, *Zopolrestat* [20], figura 5, poderá vir a ser usado na prevenção de retiopia, neuropatia e formação de cataratas nos diabéticos.

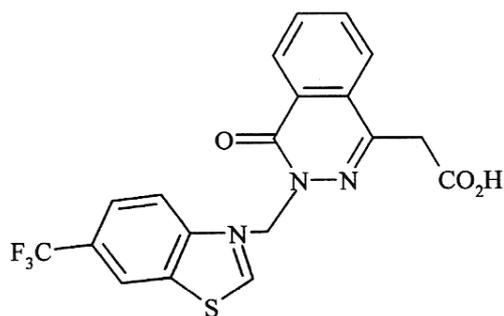
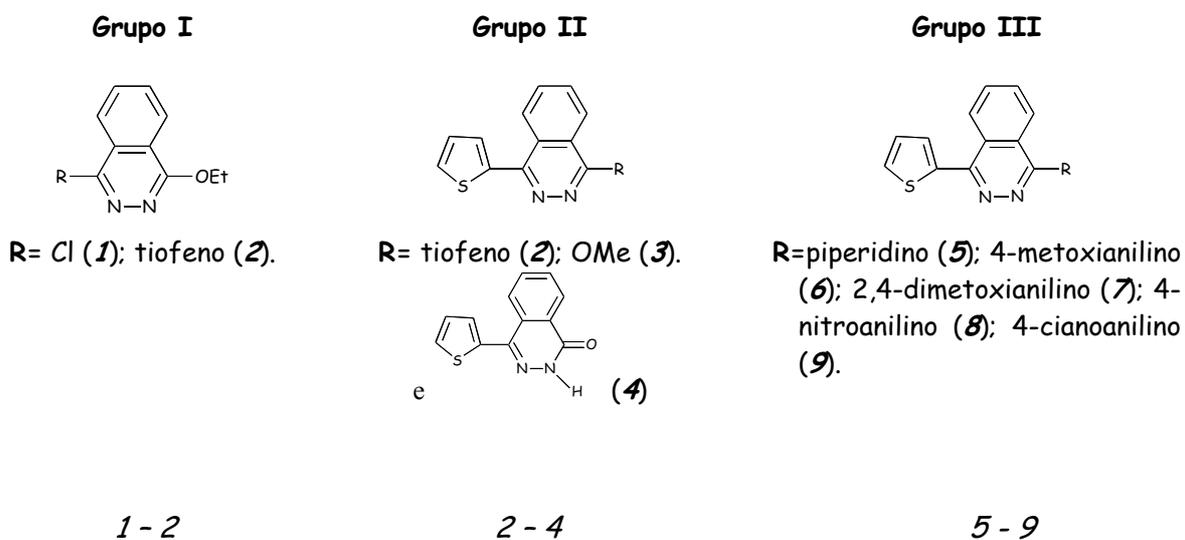


Figura 5 Estrutura do *Zopolrestat*.

Os derivados de ftalazina, 1,4-dissubstituídas, com grupos electrodadores ou electroaceitadores, foram objecto de estudo neste trabalho.

Os derivados estudados foram divididos em três grupos, conforme o esquema 2, com o objectivo de manter um dos substituintes e estudar o efeito do segundo substituinte nas propriedades electrónicas dos compostos.



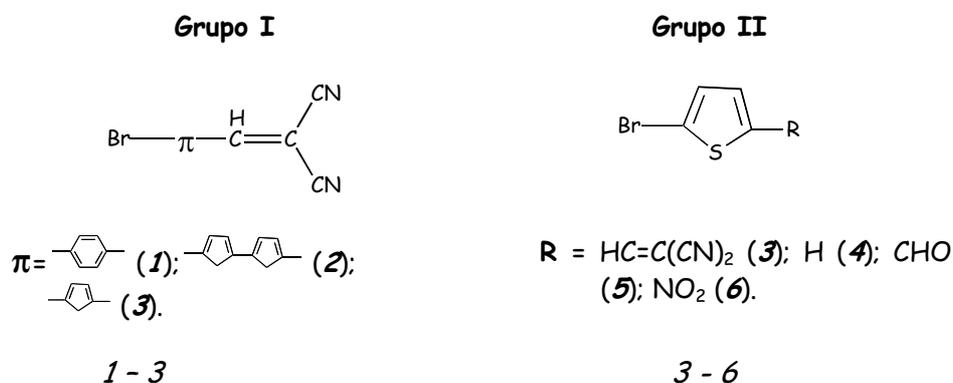
Esquema 2 Estrutura dos derivados de ftalazina, 1,4-dissubstituídas.

1.4.3 Tiofenos

Os tiofenos são compostos cujo interesse tem vindo a aumentar, devido à sua aplicação na área biológica e na ciência dos materiais. Os bitiofenos e politiofenos têm variadas aplicações biológicas, como antibiótica, antifúngica, antilavras, antiparasitas, insecticida e anti-HIV [20, 41, 42].

Neste trabalho estudaram-se derivados de tiofeno, 2,5-dissubstituídos, pela sua potencial aplicação em ONL.

Os derivados estudados foram divididos em dois grupos, de acordo com o esquema 3, com o objectivo de estudar a influência, nas propriedades electroquímicas e espectroscópicas, do sistema conjugado π (Grupo I) e dos grupos substituintes dador/aceitador (Grupo II).



Esquema 3 Estrutura dos derivados de tiofenos 1-6.

1.5 Técnicas analíticas usadas

Neste item, pretende-se apresentar os métodos electroquímicos e espectroscópicos de UV-Vis usados no desenvolvimento do trabalho.

1.5.1 Electroquímica

Os métodos de varrimento de potencial são, de entre os vários métodos disponíveis, os mais usados para se estudarem os processos de eléctrodo. Neste trabalho, utilizou-se a voltametria cíclica, no estudo das propriedades electroquímicas dos compostos.

Esta técnica consiste na aplicação de um varrimento linear do potencial (entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência) entre um valor de potencial E_1 (potencial inicial) e um valor E (potencial final). Ao ser atingido o valor E , a direcção de varrimento é invertida e o potencial regressa ao valor inicial, figura 6. Este sinal pode ser repetido, quantas vezes se quiser e em diferentes tempos, obtendo-se diferentes velocidades de varrimento, v . Estes valores de velocidade podem variar desde alguns mV até algumas centenas de V por segundo, dependendo do sistema em estudo [43-49].

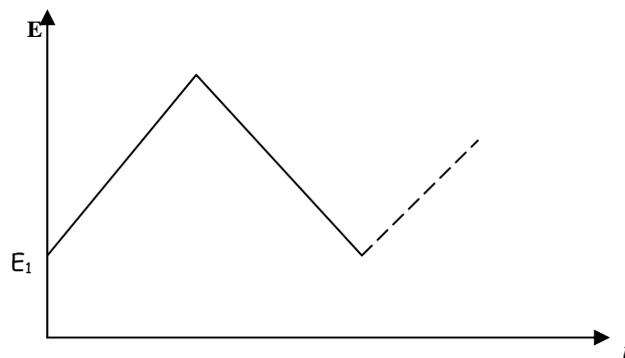


Figura 6 Variação, com o tempo, do potencial aplicado em voltametria cíclica.

O potencial varrido catódica ou anodicamente é expresso por:

$$E = E_1 \pm vt \quad \text{equação 3}$$

onde

E - potencial no tempo t

E_1 - potencial inicial

v - velocidade de varrimento

Do registo da corrente eléctrica, associada à perturbação de potencial, obtém-se um perfil de corrente eléctrica em função do potencial, que se denomina voltamograma cíclico. A forma deste, ou seja, a variação da intensidade de corrente como função do potencial aplicado depende, essencialmente, de três factores: velocidade da reacção de transferência electrónica; transporte de massa da espécie electroactiva do interior da solução para a superfície do eléctrodo; existência de reacções químicas acopladas ao processo de transferência electrónica.

Num sistema electroquímico, a velocidade de transferência de carga pode ser controlada pela velocidade de transporte de massa (difusão da espécie electroactiva para a superfície do eléctrodo), pela velocidade de transferência electrónica, ou por ambas. Quando o passo limitante é o transporte de massa, isto é, o sistema é controlado por difusão, a transferência electrónica é considerada *reversível*, sendo *irreversível* se for a velocidade de transferência electrónica, a controlar o sistema. Um sistema é considerado *quase-reversível*, nos casos intermédios, em que as duas velocidades são da mesma ordem de grandeza.

1.5.1.1 Sistemas reversíveis

Consideremos a reacção reversível descrita pela equação 4



equação 4

onde O é a espécie presente inicialmente (espécie oxidada), nE é o número de electrões transferido e R é a espécie obtida (espécie reduzida). Na figura 7 mostra-se o voltamograma cíclico obtido numa reacção deste tipo.

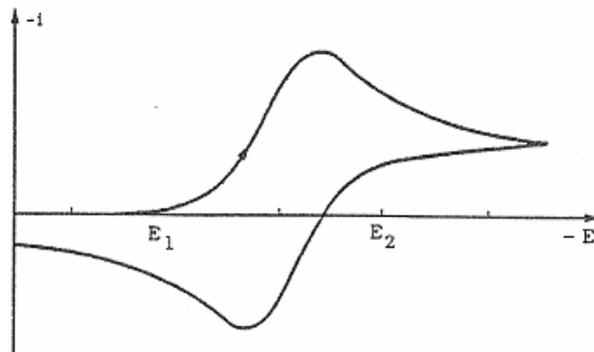


Figura 7 Voltamograma cíclico para um sistema reversível.

No início da reacção, apenas a espécie *O* está presente, em solução. Se o potencial for varrido no sentido catódico, a espécie *O* é reduzida, originando o aparecimento de uma corrente catódica, com a forma de um pico. Invertendo o varrimento do potencial verifica-se o processo inverso, a espécie reduzida é reoxidada produzindo uma corrente anódica. Também este varrimento origina um pico, mas no sentido contrário.

A intensidade da corrente de pico, i_p^c , para o varrimento de potencial catódico é dada pela equação de Randles-Sevcik,

$$i_p^c = -2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad \text{equação 5}$$

sendo válida à temperatura de 298 K, em que:

i_p^c - intensidade da corrente de pico para o varrimento de potencial catódico

A - área do eléctrodo

D_o - coeficiente de difusão da espécie *O*

c_o - concentração da espécie *O* em solução

v - velocidade de varrimento do potencial

n - número de electrões, por molécula, envolvidos no processo

A reversibilidade de uma reacção de eléctrodo pode ser testada registando voltamogramas cíclicos, para várias velocidades de varrimento, e verificando se os seguintes critérios se observam:

- ✓ E_p ser independente de v ;
- ✓ $|E_p^a - E_p^c| = 0,059/n$ V;
- ✓ $|E_p - E_{p/2}| = 0,0566/n$ V;
- ✓ $i_p^a / i_p^c = 1$;
- ✓ i_p ser directamente proporcional a $v^{1/2}$;
- ✓ i ser directamente proporcional a $t^{-1/2}$, para potenciais menores do que E_p .

1.5.1.2 Sistemas

irreversíveis

Neste caso, o sistema é controlado cineticamente, uma vez que é a velocidade de transferência electrónica, o passo limitante da velocidade de transferência de carga. A intensidade de corrente catódica é dada pela expressão:

$$i_p^c = -2,99 \times 10^5 n(\alpha_c n_\alpha)^{1/2} A c_o D_o^{1/2} v^{1/2} \quad \text{equação 6}$$

onde α_c é o coeficiente de transferência catódica e n_α é o número de electrões transferidos até ao passo determinante da velocidade. Na figura 8 encontra-se representado um voltamograma cíclico de um processo irreversível.

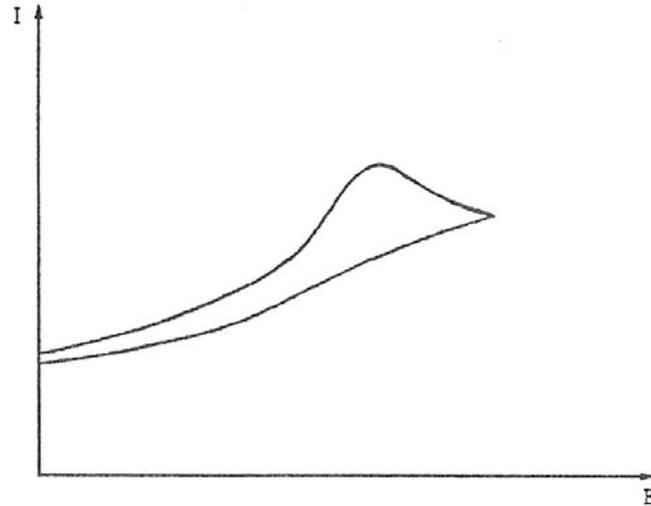


Figura 8 Voltamograma cíclico para um sistema irreversível.

As condições a que um sistema irreversível, como o descrito pela equação 7,



equação 7

deve obedecer são:

- ↪ Não existir corrente no varrimento inverso;
- ↪ i_p ser proporcional a $v^{1/2}$;
- ↪ Por um aumento de 10 vezes na velocidade de varrimento, E_p deslocar-se $0,030/\alpha n_\alpha$ V, na direcção catódica;
- ↪ $|E_p - E_{p/2}| = 0,048/\alpha n_\alpha$ V.

Por vezes um processo pode ser reversível a baixas velocidades de varrimento e tornar-se irreversível a velocidades mais elevadas. No entanto, existe uma zona de valores de velocidade intermédios para os quais o processo é *quase-reversível*. Essa situação ocorre quando a corrente é controlada simultaneamente por difusão e pela cinética de transferência de carga. Nesse caso, a velocidade relativa de transferência electrónica é insuficiente para manter o equilíbrio de Nernst à superfície do eléctrodo, quando comparada com a velocidade de transporte de massa [23, 45, 47-49].

1.5.2 Espectrometria no UV-Visível

Os métodos ópticos de análise dependem, ou da medição da quantidade de energia radiante de um certo comprimento de onda que é absorvida pela amostra, ou da emissão de energia radiante e da medição da quantidade de energia emitida com um certo comprimento de onda. Os métodos de absorção são usualmente classificados como espectrometria no visível, espectrometria no ultra-violeta e espectrometria no infravermelho [44].

No espectro electromagnético, a absorção e emissão de energia ocorre por quantidades de energia bem determinadas, os fotões. A expressão que permite calcular a energia da radiação é:

$$E = h\nu \quad \text{equação 8}$$

em que E representa a energia da radiação, h , a constante de Planck e ν , a frequência da radiação.

A absorção de radiação provoca transições electrónicas na molécula. O tipo de transições provocadas depende da região do espectro electromagnético a que corresponde a radiação absorvida.

O tratamento quantitativo da absorção da energia radiante é feito usando a lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon bc \quad \text{equação 9}$$

onde A representa a absorvância, b , a espessura da solução, c , a concentração da solução analisada e ϵ , a absortividade molar [44, 46].

Uma limitação desta lei é ser aplicável apenas para soluções muito diluídas, da ordem dos 10^{-2} , 10^{-3} mol dm⁻³.

2.

Discussão dos Resultados

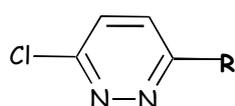
Este trabalho teve como objectivo o estudo das propriedades electroquímicas e espectroscópicas de derivados de piridazinas, ftalazinas e tiofenos. Também foi estudado o comportamento solvatocrómico destes compostos. Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais e a sua discussão. A interpretação dos resultados será dividida em três itens, atendendo à estrutura dos compostos estudados. Os estudos solvatocrómicos destes compostos foram efectuados por relação do $\lambda_{\text{máx}}$ com os parâmetros π^* definidos por Taft e serão apresentados e discutidos no final deste capítulo.

O estudo das propriedades electroquímicas foi efectuado por voltametria cíclica, à temperatura ambiente. Os voltamogramas foram registados fazendo variar a velocidade de varrimento de potencial no intervalo de 20 a 300 mV s⁻¹. Para a realização dos estudos de voltametria cíclica prepararam-se soluções das espécies electroactivas, 10⁻³ mol dm⁻³, em dimetilformamida e na presença de electrólito de suporte, [NBu₄][BF₄], numa concentração de 0,1 mol dm⁻³. Como eléctrodo de trabalho foi usado um disco de carbono vítreo (A=0,049 cm²). Todos os potenciais foram medidos relativamente ao sistema ferrocíneo-ferroceno, (fc⁺/fc), o qual foi adicionado como referência interna, no final de cada ensaio experimental.

Para os estudos espectroscópicos de UV-Vis foram registados os espectros, na região do UV-Vis, estando os compostos numa concentração de 10⁻⁴ mol dm⁻³, em etanol e acetonitrilo. Foram ainda utilizados outros solventes, no estudo das propriedades solvatocrómicas.

2.1 Piridazinas

Nesta secção serão apresentados os efeitos nas propriedades redox e espectroscópicas de diferentes grupos R, dadores ou retiradores, em piridazinas 3,6-dissubstituídas. Nestes compostos, manteve-se sempre o cloro como um dos substituintes e fez-se variar o outro substituinte (cloro, metoxi, etoxi, amina, dietilamina, piperidino, 4-cianoanilino e 4-nitroanilino), de forma a alterar a polarização na molécula, esquema 4.



R= Cl (1); OMe (2); OEt (3); NH₂ (4); NEt₂ (5);
piperidino (6); 4-cianoanilino (7); 4-nitroanilino (8).

Esquema 4 Estrutura das piridazinas 3,6-dissubstituídas

2.1.1 Electroquímica

↳ Zona de potenciais de redução

Os resultados obtidos por voltametria cíclica para os derivados da piridazina, 1 a 8, são sistematizados na tabela 1.

Tabela 1 Valores do potencial de redução e oxidação dos compostos 1-8, (1×10^{-3} mol dm^{-3}) em DMF na presença de $0,1$ mol dm^{-3} de $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$, com velocidade de varrimento de 100 mV s^{-1} , num eléctrodo de carbono vítreo.

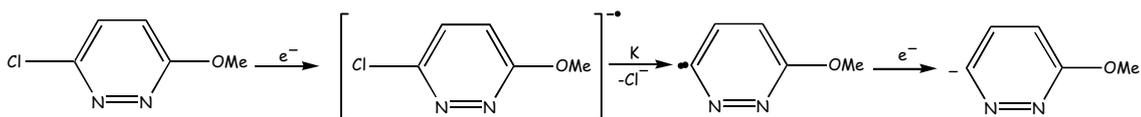
Composto	$c \times 10^6$ (mol/ cm^3)	Redução ^a			Oxidação ^a
		$-^1E_p$	$-^2E_p$	$-^3E_p$	E_p
		(V)	(V)	(V)	(V)
1	1,01	1,99	2,24	2,58	-
2	1,31	2,28	2,64	-	-
3	1,01	2,28	2,64	-	-
4	1,08	2,47	2,80	-	-
5	1,08	2,46	2,80	-	-
6	1,01	2,45	2,79	-	0,90
7	1,04	2,15	2,26	-	0,93
8	0,997	1,64	2,03 ^b	-	0,93

a - Potencial em relação ao Fc^+/Fc

b - Processo reversível com $E^c_{1/2} - E^a_{1/2} = 60$ mV

Na figura 9 encontram-se representados os voltamogramas cíclicos, obtidos no varrimento catódico de potencial a uma velocidade de 100 mV s^{-1} , para os compostos 1, 3 e 4. O composto 1 apresenta três processos catódicos bem definidos, sendo atribuídos os

dois primeiros à clivagem sequencial das duas ligações carbono-cloro e o terceiro à redução da piridazina [11, 38, 50-57]. Para os compostos 3 e 4 observam-se dois processos catódicos, o primeiro atribuído à redução da ligação carbono-cloro e o segundo processo à redução da 3-etoxipiridazina e 3-aminapiridazina, respectivamente. Os restantes compostos, 2, 5-8 também apresentam dois processos de redução no varrimento catódico, esquema 5.



Esquema 5 Mecanismo da redução do 3-cloro-6-metoxipiridazina num eléctrodo de carbono vítreo em DMF.

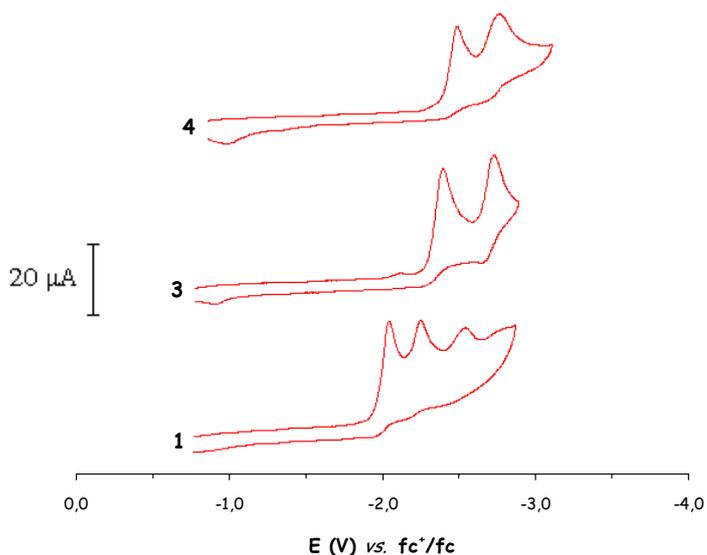


Figura 9 Voltamogramas cíclicos do 3,6-dicloropiridazina (1), 3-cloro-6-etoxipiridazina (3) e 3-amino-6-cloropiridazina (4), 1×10^{-3} mol dm^{-3} obtidos a 100 mV s^{-1} , com um eléctrodo de carbono vítreo, em DMF contendo $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

A variação de $-i_p^c$ com $v^{1/2}$ para a redução do composto 6, figura 10, é linear (com um coeficiente de correlação de 0,9993) o que indica tratar-se de um processo controlado por difusão.

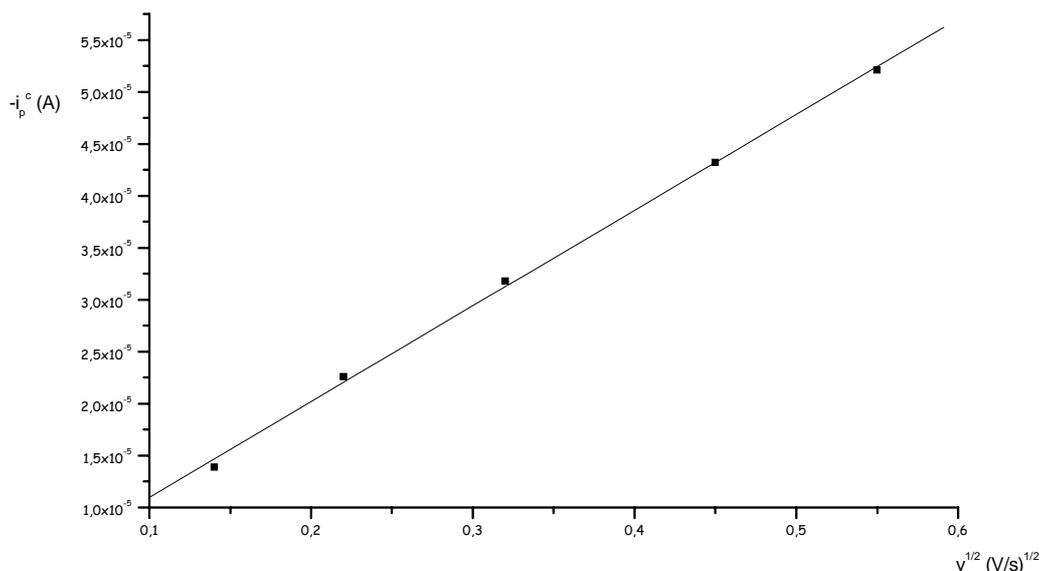


Figura 10 Gráfico de $-i_p^c$ versus $v^{1/2}$ para o primeiro processo de redução do composto 3-cloro-6-piperidinopiridazina (6).

A função corrente, $I_p v^{-1/2} c^{-1}$, é sensivelmente igual à função corrente obtida para a oxidação monoelectrónica do complexo $[FeCp_2]$. Este facto, permite concluir que no processo de redução deve estar envolvido um electrão.

Os potenciais de redução dos derivados da piridazina são influenciados pelo efeito do grupo dador. Na figura 9 pode observar-se que o composto 4, com o grupo dador amina, é o que apresenta o processo de redução a potenciais mais negativos. O composto 1, apresenta os potenciais de redução menos negativos, dado o reduzido efeito dador do substituinte cloro. Estes resultados indicam que a deslocalização electrónica nos derivados da piridazina é influenciada pelo efeito dador dos grupos substituintes.

Nas mesmas condições experimentais, o comportamento electroquímico do composto 8 é idêntico ao observado para os compostos 3 e 4, apresentando dois processos catódicos, mas o segundo processo de redução é reversível, $\Delta E = 60$ mV, figura 11.

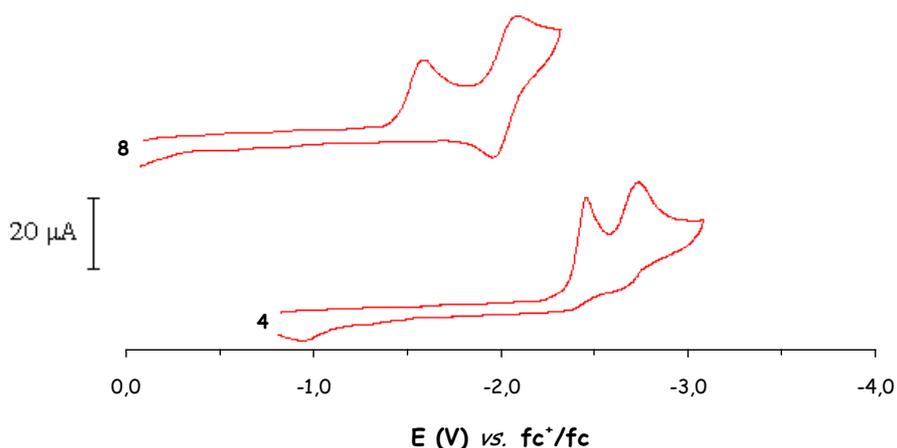


Figura 11 Voltamogramas cíclicos do 3-amina-6-cloropiridazina (*4*) e 3-cloro-6-(4'-nitroanilino)piridazina (*8*), 1×10^{-3} mol dm⁻³ obtidos a uma velocidade de varrimento de 100 mV s⁻¹, com um eléctrodo de carbono vítreo, em DMF contendo [NBu₄][BF₄] 0,1 mol dm⁻³.

Por comparação do comportamento electroquímico dos compostos *4* e *8*, figura 11, observa-se que o 3-cloro-6-(4'-nitroanilino)piridazina (*8*) é mais facilmente reduzido [38]. Isto deve-se ao facto do grupo nitroanilino ser um substituinte electrorretirador, resultando numa maior facilidade na redução do derivado de piridazina. O mesmo se observa para o composto *7* (tabela 1), o grupo cianoanilino é um grupo electroaceitador, mas mais fraco que o grupo 4'-nitroanilino, por esse motivo, a redução ocorre a potenciais mais negativos. Os resultados obtidos mostram que os derivados de piridazina substituídos com grupos electrorretiradores, compostos *7* e *8*, são mais facilmente reduzidos que os substituídos com grupos electrodadores, compostos *1-6*.

↪ *Zona de potenciais de oxidação*

Na zona de potenciais positivos, observam-se apenas processos de oxidação monoelectrónica irreversíveis para três compostos, *6*, *7* e *8*. Pelos resultados obtidos não se evidencia influência significativa dos grupos substituintes no valor do potencial de oxidação.

2.1.2 **E**spectroscopia electrónica

O estudo espectroscópico de UV-Vis foi realizado em dois solventes, acetonitrilo e etanol, utilizando soluções dos compostos em concentrações de 10^{-4} mol dm⁻³.

Na tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para os compostos *1-8*. Para cada um dos compostos foi identificada a posição da banda de absorção, $\lambda_{\text{máx}}$, de energia

mais baixa. A grandeza dos valores de ϵ , são característicos de transições $\pi-\pi^*$. Os resultados calculados para a energia de transferência de carga (ICT) é elevada, indicando que a deslocalização electrónica nos compostos não é muito significativa. Podemos observar que esta é significativamente mais baixa para os compostos 7 e 8, que são fortemente influenciados pelo grupo substituinte na piridazina.

Os valores dos coeficientes de absorção molar variam com o tipo de solvente e são relativamente baixos para os compostos 1, 2, 3, e 4. Esta observação indica a existência de fortes interacções soluto/solvente.

Tabela 2 Dados de espectroscopia de UV-Vis para os compostos 1-8, 1×10^{-4} mol dm⁻³ em acetonitrilo e em etanol.

Composto	<i>Acetonitrilo</i>					<i>Etanol</i>				
	$c \times 10^4$ (mol/dm ³)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Abs.	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$h\nu_{\text{ICT}}$ (eV)	$c \times 10^4$ (mol/dm ³)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Abs.	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$h\nu_{\text{ICT}}$ (eV)
1	0,940	273,0	0,98	10425	4,54	1,74	272,5	0,23	1322	4,55
2	1,11	278,5	0,22	1982	4,45	1,52	279,0	0,28	1842	4,44
3	1,26	279,5	0,24	1905	4,44	1,39	280,0	0,32	2302	4,43
4	1,08	275,5	0,84	7778	4,50	1,08	318,0	0,20	1852	3,90
5	1,72	259,0	2,97	17267	4,79	1,29	259,5	2,78	21550	4,78
6	1,01	260,0	1,89	18713	4,77	1,21	261,0	2,52	20826	4,75
7	0,867	298,0	2,55	29412	4,16	1,10	305,0	2,67	24273	4,06
8	0,958	363,5	2,39	24948	3,41	1,12	364,0	2,57	22946	3,41

Na figura 12 representam-se os espectros de UV-Vis para o 3,6-dicloropiridazina (*1*), o 3-(4'-cianoanilino)-6-cloropiridazina (*7*) e o 3-cloro-6-(4'-nitroanilino)piridazina (*8*). A análise dos resultados indicam uma significativa deslocação da banda de absorção máxima para comprimentos de onda mais elevados, ou seja, para valores de energia mais baixa, no caso dos compostos *7* e *8* comparativamente com o composto *1*. Este facto mostra que o grupo 4'-nitroanilino leva a uma maior deslocalização de carga na molécula, o que está concordante com os resultados dos estudos electroquímicos. Por esse motivo, a banda de absorção, de energia mais baixa, apresenta uma energia de transferência de carga menor, E_{ICT} , tabela 2.

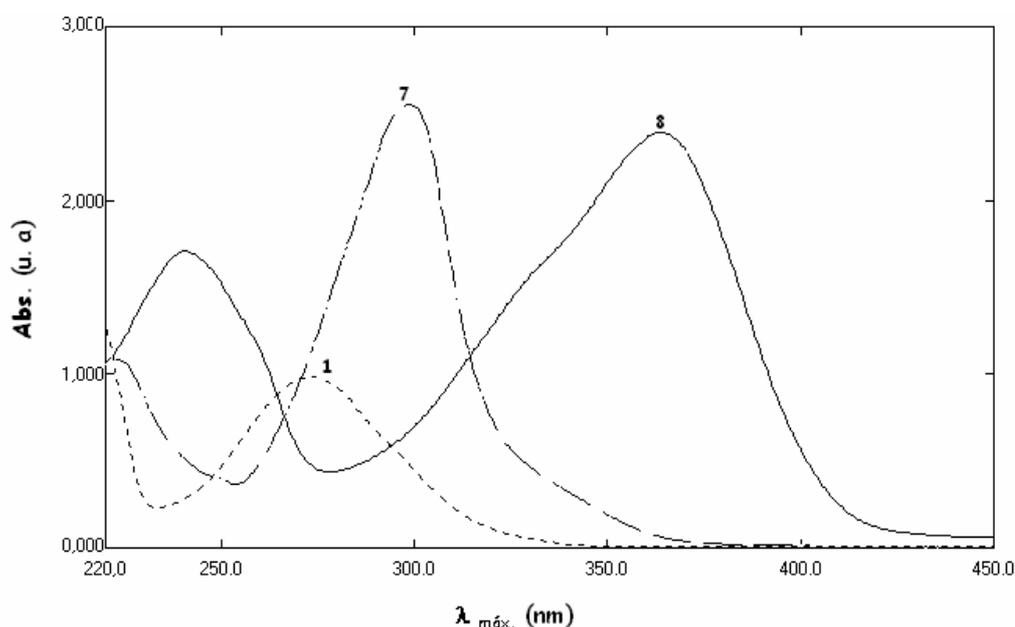


Figura 12 Espectro de UV-vis do 3,6-dicloropiridazina (*1*), 3-(4'-cianoanilino)-6-cloropiridazina (*7*) e 3-cloro-6-(4'-nitroanilino)piridazina (*8*), 1×10^{-4} mol dm^{-3} em acetonitrilo.

Na figura 13 apresentam-se os espectros dos compostos *1*, *4*, *5* e *6*, verificando-se que o efeito dador dos grupos substituintes nos compostos *5* e *6* conduz a uma deslocação da banda de absorção máxima para valores de energia maiores. Neste grupo de compostos, o composto *4* é o que apresenta um valor de absorção máxima a comprimentos de onda mais elevados, quando o grupo substituinte é uma amina substituída, os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ têm uma deslocação significativa para valores mais baixos. Por essa razão, a energia de transferência de carga aumenta do composto *4* para o *6*.

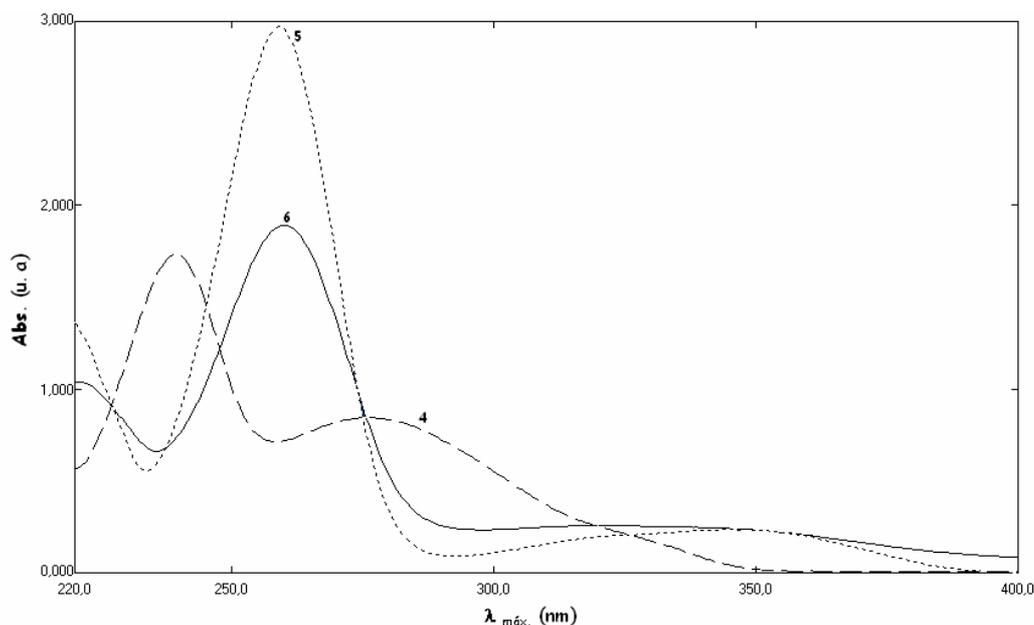


Figura 13 Espectro de UV-Vis do 3-amina-6-cloropiridazina (4), 3-N,N-dietilamino-6-cloropiridazina (5) e 3-cloro-6-piperidinopiridazina (6), $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrilo.

Na figura 14 apresentam-se os espectros de UV-Vis de piridazinas substituídos por grupos amins 4-8, verificando-se o deslocamento da banda de absorção máxima para valores de comprimentos de onda maiores, quando passamos do composto 5 para o 8, o que significa maior deslocalização electrónica conjugada π . Este facto é explicado pelas diferentes propriedades electrónicas dos grupos substituintes. Os três primeiros são compostos com baixa deslocalização electrónica, uma vez que existe uma baixa polarização da molécula. Os dois últimos têm uma significativa deslocalização electrónica devida à presença de um grupo dador e outro aceitador. Estes resultados são concordantes com os obtidos nos estudos electroquímicos.

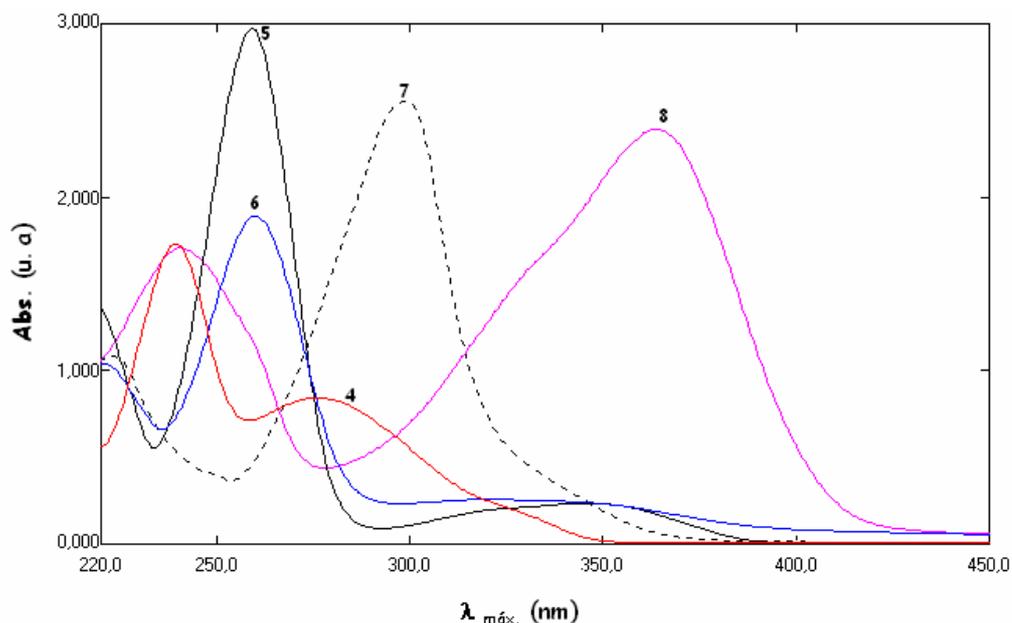
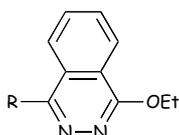


Figura 14 Espectro de UV-Vis do 3-amina-6-cloropiridazina (4), 3-N,N-dietilamino-6-cloropiridazina (5), 3-cloro-6-piperidinopiridazina (6), 3-(4'-cianoanilino)-6-cloropiridazina (7) e 3-cloro-6-(4'-nitroanilino)piridazina (8), 1×10^{-4} mol dm^{-3} em acetonitrilo.

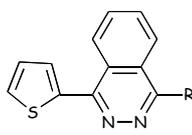
2.2 Ftalazinas

As ftalazinas possuem uma estrutura conjugada π que poderá ser polarizável quando substituída com um electrodador e um electroretirador. Neste item apresentamos os estudos efectuados por voltametria cíclica e UV-Vis para ftalazinas 1,4-dissubstituídas com grupos electrodadores ou electroaceitadores.

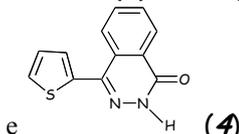
Os compostos estudados foram divididos em três grupos, conforme o esquema 6, com o objectivo de manter um dos substituintes e estudar o efeito do segundo nas propriedades electrónicas dos derivados de ftalazinas.

Grupo I

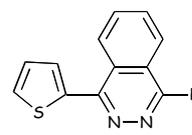
R= Cl (**1**); tiofeno (**2**).

Grupo II

R= tiofeno (**2**); OMe (**3**).



e (**4**)

Grupo III

R=piperidino (**5**); 4-metoxianilino (**6**); 2,4-dimetoxianilino (**7**); 4-nitroanilino (**8**); 4-cianoanilino (**9**).

Esquema 6 Estrutura das ftalazinas 1,4-dissubstituídas

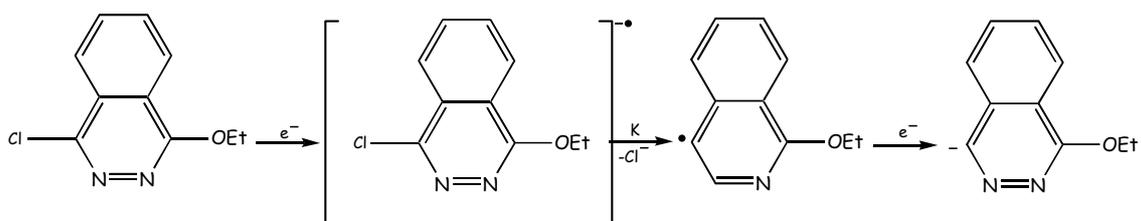
O comportamento electroquímico destes compostos foi estudado usando a técnica de voltametria cíclica, à temperatura ambiente. No registo dos voltamogramas fez-se variar a velocidade de varrimento de potencial no intervalo de 20 a 300 mV s⁻¹. Para a realização dos estudos de voltametria cíclica prepararam-se soluções das espécies electroactivas, 10⁻³ mol dm⁻³, em dimetilformamida e na presença de electrólito suporte, [NBu₄][BF₄], numa concentração de 10⁻¹ mol dm⁻³. Como eléctrodo de trabalho foi usado um disco de carbono vítreo (A=0,049 cm²). Os potenciais foram medidos relativamente ao sistema ferrocíneo-ferroceno, (fc⁺/fc), o qual foi adicionado como referência interna, no final de cada ensaio experimental.

O estudo das propriedades espectroscópicas foi efectuado por registo dos espectros, na região do UV-Vis, estando os compostos numa concentração de 10⁻⁴ mol dm⁻³ em acetonitrilo. Com o objectivo de avaliar as propriedades solvatocrómicas usaram-se outros solventes com diferentes polarizabilidades, etanol e DMF.

2.2.1 Electroquímica

↳ Zona de potenciais de redução

Os derivados de ftalazina apresentam dois processos de redução. Para o composto 1-cloro-4-etoxiftalazina (**1**), o primeiro processo monoelectrónico e irreversível é atribuído à clivagem da ligação halogéneo-carbono, processo similar ao observado para as piridazinas, esquema 7 [11, 53-57]. O segundo processo é atribuído à redução da ftalazina.



Esquema 7 Mecanismo da redução da 1-cloro-4-etoxiftalazina (**1**) num eléctrodo de carbono vítreo em DMF.

Na tabela 3 apresentam-se os resultados obtidos por voltametria cíclica para os derivados de ftalazina estudados, **1-9**.

Tabela 3 Resultados electroquímicos obtidos para os compostos **1-9**, com uma velocidade de varrimento de 100 mV s^{-1} , numa concentração $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF, contendo $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4] 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

Composto	$c \times 10^6$ (mol/cm ³)	Redução ^a		Oxidação ^a
		$-^1E_p$ (V)	$-^2E_p$ (V)	E_p (V)
1	1,25	2,21	3,05 ^b	-
2	1,01	2,35 ^c	2,97	-
3	1,03	2,31 ^d	2,93	-
4	1,05	2,23	2,75	-
5	1,01	2,26	2,94	0,81
6	1,05	2,23	2,80	0,87
7	0,991	2,35 ^e	2,90	0,65
8	1,00	1,80	2,45	0,74
9	1,07	2,07 ^f	2,67	0,75

a - Potencial em relação ao fc^+/fc

b - Processo reversível com $|E^c_{1/2} - E^a_{1/2}| = 129 \text{ mV}$

- c - Processo reversível com $|E_{1/2}^c - E_{1/2}^a| = 46 \text{ mV}$
- d - Processo reversível com $|E_{1/2}^c - E_{1/2}^a| = 49 \text{ mV}$
- e - Processo reversível com $|E_{1/2}^c - E_{1/2}^a| = 38 \text{ mV}$
- f - Processo reversível com $|E_{1/2}^c - E_{1/2}^a| = 123 \text{ mV}$

Na figura 15 apresentam-se os voltamogramas cíclicos na zona de potenciais de redução para os compostos do grupo I. A análise dos voltamogramas permite estudar o efeito da substituição do grupo tiofeno pelo cloro, no potencial de redução dos derivados de ftalazina. A redução do grupo 4-etoxiftalazina ocorre a potenciais mais negativos (-3,05 V) resultante da menor deslocalização electrónica relativamente ao 1-etoxi-4-(2'-tiofenil)ftalazina, voltamograma 2, que apresenta um processo de redução atribuído à redução do derivado de ftalazina, a potenciais menos negativos (-2,35 V). Este resultado evidencia o efeito da bipolarização na deslocalização electrónica no composto 2, resultando um processo de redução a potenciais menos negativos.

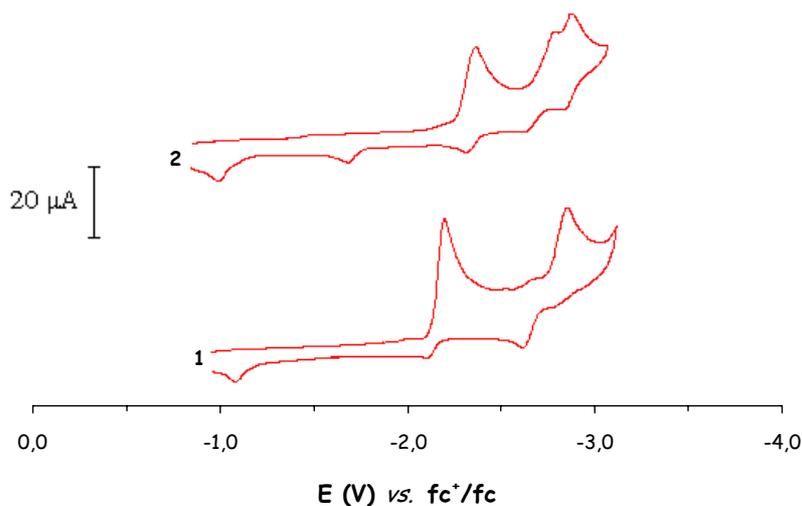


Figura 15 Voltamogramas cíclicos de 1-cloro-4-etoxiftalazina (1) e 1-etoxi-4-(2'-tiofenil)ftalazina (2), $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ obtidos a 100 mV s^{-1} , com um eléctrodo de carbono vítreo, em DMF contendo $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

A figura 16 apresenta a variação de $-i_p^c$ com $v^{1/2}$ com um coeficiente de correlação de 0,99574, para o primeiro processo de redução do composto 1, 1-cloro-4-etoxifitalazina, o que indica tratar-se de um processo controlado por difusão.

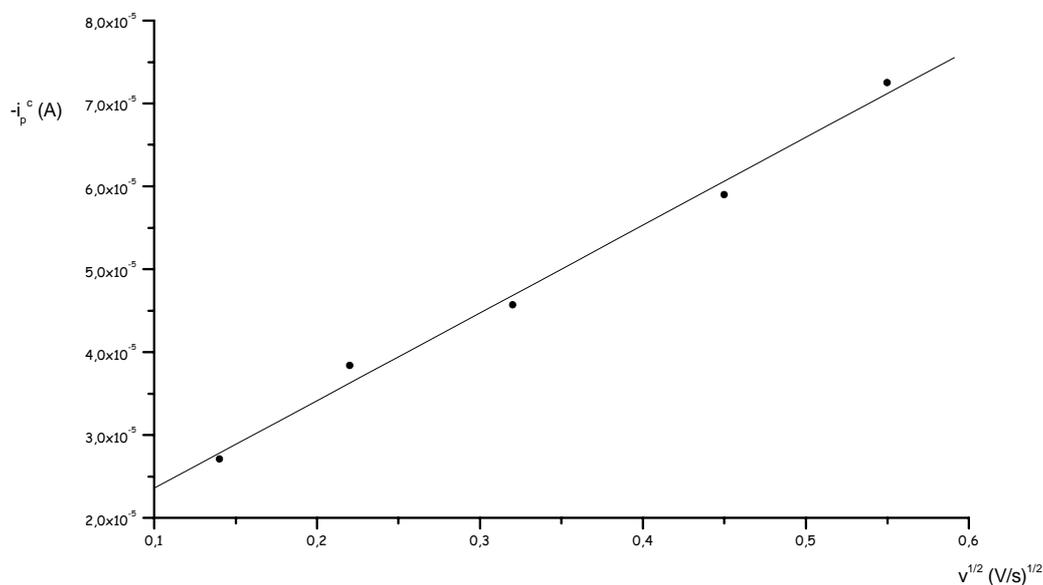


Figura 16 Gráfico de $-i_p^c$ versus $v^{1/2}$ para o primeiro processo de redução do composto 1-cloro-4-etoxifitalazina (1)

A análise dos potenciais de redução para os compostos 2 e 3, tabela 3 e figura 17, permite comparar o efeito dos grupos metoxi ou etoxi, na redução dos derivados de ftalazina. O composto 2 apresenta um processo a potenciais mais negativos relativamente ao processo apresentado pelo composto 3, o que evidencia a maior capacidade electroaceitadora do grupo metoxi, aumentando a polarização electrónica na molécula.

O composto 4, 4-(2'-tienil)-1-(2H)-ftalazinona, é electroactivo na zona de potenciais negativos a um potencial menos negativo relativamente aos compostos 2 e 3, tabela 3. Esta observação resulta da maior polarização existente na molécula devido à substituição por um grupo mais electroaceitador.

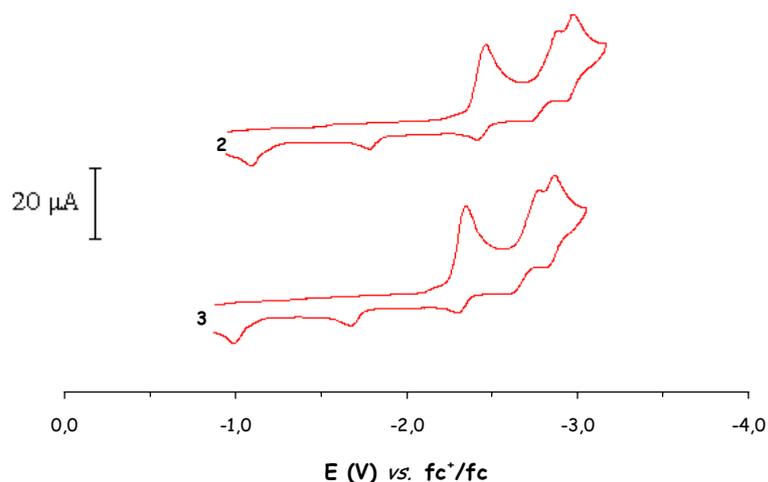


Figura 17 Voltamogramas cíclicos de 1-etoxi-4-(2'-tienil)ftalazina (2) e 1-metoxi-4-(2'-tienil)ftalazina (3) 1×10^{-3} mol dm^{-3} , obtidos com uma velocidade de varrimento de 100 mV s^{-1} , usando um eléctrodo de carbono vítreo, em DMF com $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

A análise dos potenciais de redução dos compostos 6 e 7, 1-(4"-metoxianilino)-4-(2'-tienil)ftalazina e 1-(2",4"-dimetoxianilino)-4-(2'-tienil)ftalazina, tabela 3, mostra a influência dos grupos metoxilo no anel aromático. Dois substituintes resulta numa menor polarização do derivado de ftalazina.

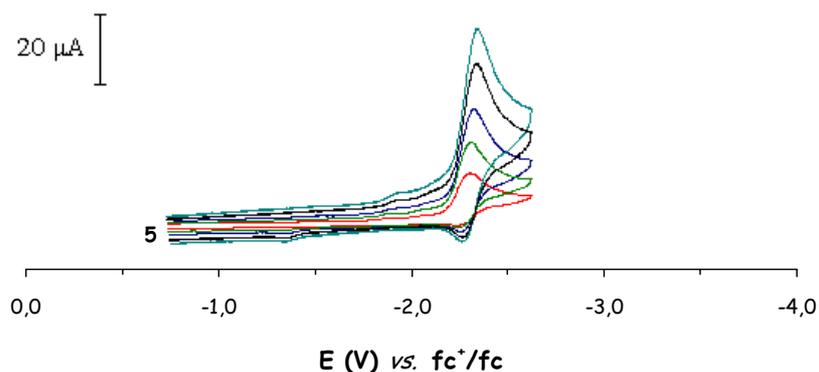


Figura 18 Voltamogramas cíclicos de 1-piperidino-4-(2'-tienil)ftalazina (5) 1×10^{-3} mol dm^{-3} , registados a velocidades entre 20 e 300 mV/s , com um eléctrodo de carbono vítreo, em DMF contendo $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

A análise dos resultados obtidos para os compostos do grupo III, 5-9, indica que a deslocalização electrónica nas moléculas é mais significativa quando os grupos substituintes nas ftalazinas são grupos amina.

Na figura 18 apresenta-se o voltamograma, obtido para um derivado de ftalazina com grupo amina, o 1-piperidino-4-(2'-tienil)ftalazina, registado a velocidades compreendidas entre 20 e 300 mV/s. O comportamento electroquímico é idêntico para todos os derivados de aminas.

Para o composto 7, 1-(2",4"-dimetoxianilino)-4-(2'-tienil)ftalazina, o grupo 2,4-dimetoxianilino provoca menor polarização em comparação com o caso de o grupo anilino estar substituído com um forte grupo electrorretirador, composto 8. Este efeito é observado nos valores dos potenciais de redução, tabela 3, verificando-se que o composto 8 apresenta o processo de redução a potenciais menos negativos.

Os resultados obtidos indicam que grupos substituintes electrorretiradores na posição *para* do grupo anilino, compostos 8 e 9, levam a uma maior deslocalização electrónica na molécula.

↳ *Zona de potenciais de oxidação*

Na tabela 3 são apresentados os potenciais de oxidação para os derivados de ftalazina. Os derivados 1-4 não são electroactivos na zona de potenciais de oxidação. Os compostos 6-9 apresentam um processo de oxidação monoelectrónico e irreversível. Os valores dos potenciais de oxidação são similares para todos os compostos, indicando que o grupo substituinte não tem uma influência significativa no processo.

2.2.2 **E**spectroscopia electrónica

O estudo das propriedades espectroscópicas de UV-Vis foi realizado em acetonitrilo, numa concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} . Neste estudo foi registada, para cada um dos compostos, a posição da banda de absorção de menor energia, tabela 4. À semelhança do que aconteceu com o grupo das piridazinas, a energia de transferência de carga (ICT) é

elevada, o que indica que a deslocalização electrónica, também nestes compostos, não é muito significativa, apresentando o valor mais baixo para o composto 8.

Tabela 4 Dados da espectroscópicos de UV-Vis, 10^{-4} mol dm^{-3} em acetonitrilo, para os compostos 1-9.

Na figura 19 apresentam-se os espectros de UV-Vis dos compostos do grupo I, 1-etoxi-4-cloroftalazina (1) e 1-etoxi-4-(2'-tienil)ftalazina (2), observando-se um deslocamento da banda de absorção máxima no composto 2 para valores de comprimentos de onda mais elevados. Este facto mostra a maior deslocalização electrónica devido à substituição do grupo cloro pelo tiofenilo, o que está de acordo com os estudos electroquímicos.

Composto	$c \times 10^4$ (mol/dm ³)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Abs.	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$h\nu_{\text{ICT}}$ (eV)
1	1,34	277,5	0,66	4933	4,47
2	1,25	306,5	1,54	12320	4,04
3	1,07	306,0	1,02	9533	4,05
4	1,05	307,0	0,99	9438	4,04
5	1,29	334,5	1,33	10310	3,71
6	1,20	360,0	1,40	11667	3,44
7	1,04	366,5	1,30	12500	3,38
8	1,09	373,5	1,55	14220	3,32
9	1,10	353,0	2,36	21454	3,51

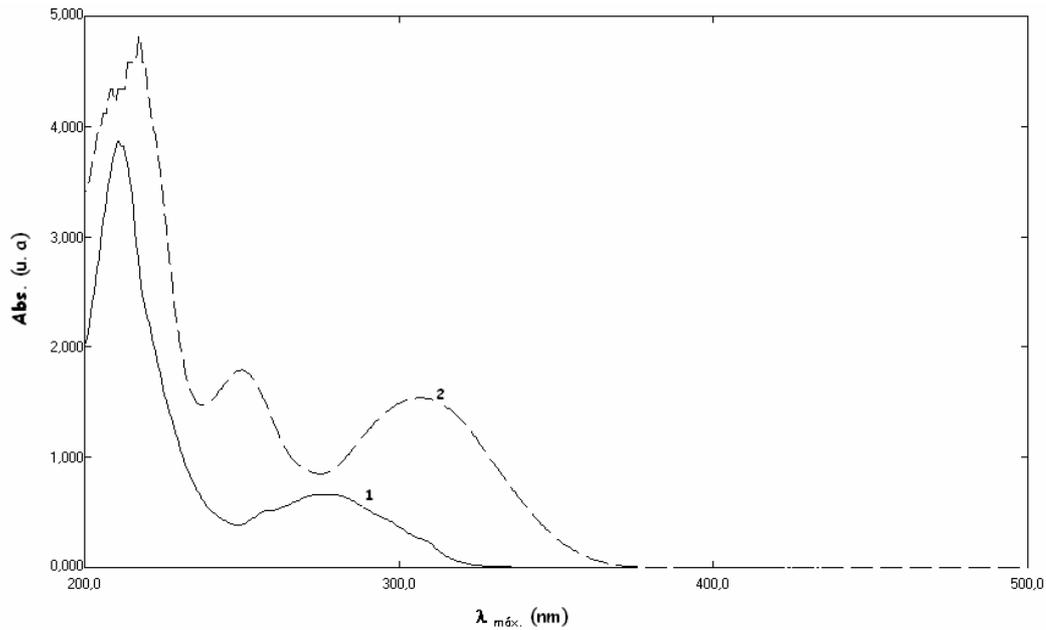


Figura 19 Espectro de UV-Vis das 1-etoxi-4-cloroftalazina (1) e 1-etoxi-4-(2'-tienil)ftalazina (2), concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} em acetonitrilo.

A análise dos espectros de UV-Vis de ftalazinas substituídas com grupos aminas 5, 6 e 8, figura 20, permite verificar um deslocamento da banda de absorção máxima para valores de energia menores, quando se passa do composto 5 para o 8, o que significa que a deslocalização electrónica conjugada π é maior. Isto é explicado tomando em consideração as diferentes forças de polarização dos grupos substituintes piperidino, metoxianilino e nitroanilino. Quando um dos substituintes é dador de densidade electrónica e o outro aceitador, como no caso do composto 8, verifica-se uma maior polarização da molécula e, por essa razão, o valor da energia de transferência de carga é menor para este composto.

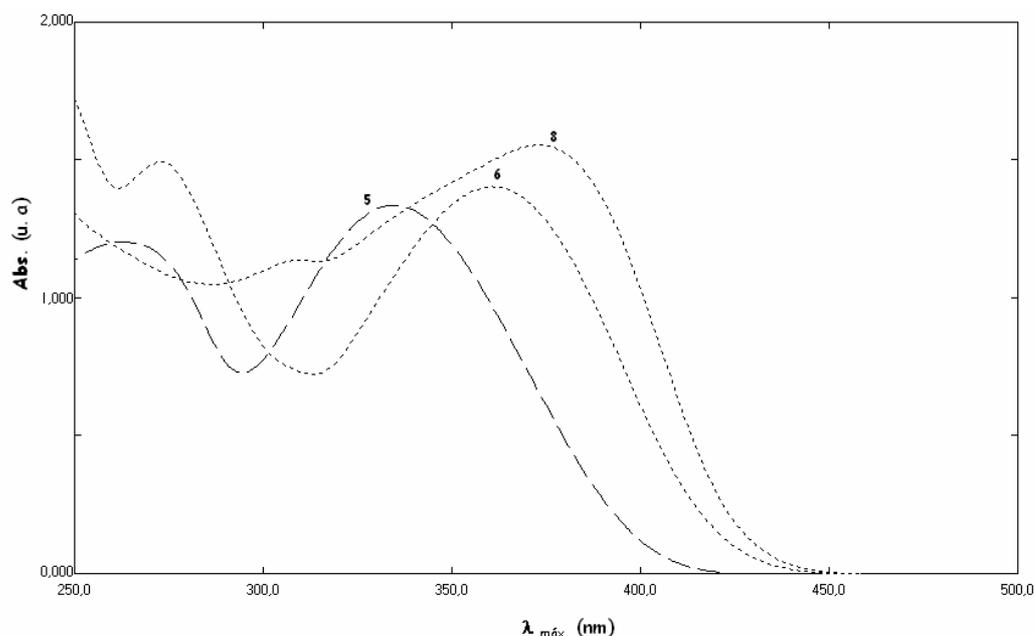
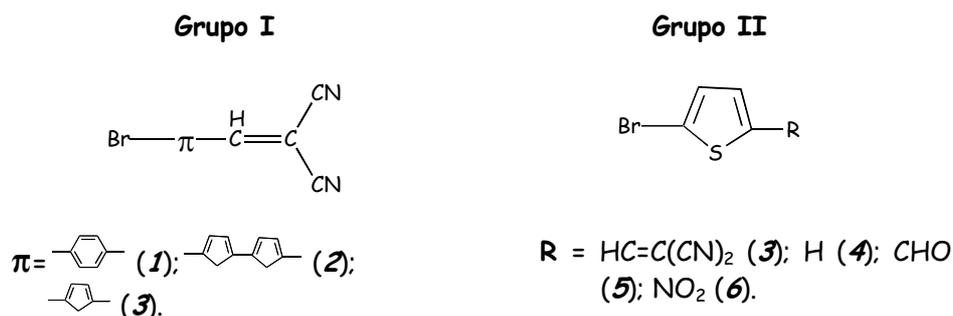


Figura 20 Espectro de UV-Vis dos 1-piperidino-4-(2'-tienil)ftalazina (5), 1-(4"-metoxianilino)-4-(2'-tienil)ftalazina (6) e 1-(4"-nitroanilino)-4-(2'-tienil)ftalazina (8), concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} em acetonitrilo.

2.3 Tiofenos

Neste item apresentam-se os estudos realizados com os derivados de tiofenos 2,5-dissubstituídos, sistemas do tipo electrodador-sistema π -electroretirador.

Os compostos estudados foram divididos em dois grupos, de acordo com o esquema 8, com o objectivo de estudar a influência, do sistema conjugado π (Grupo I) e dos grupos substituintes dador/aceitador (Grupo II), nas propriedades electroquímicas e espectroscópicas dos compostos.



Esquema 8 Estrutura dos compostos 1-6 estudados.

O estudo electroquímico foi efectuado por voltametria cíclica, à temperatura ambiente. Prepararam-se soluções das espécies electroactivas numa concentração de 10^{-3} mol dm^{-3} , em dimetilformamida e na presença de electrólito de suporte, $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ 0,1 mol dm^{-3} . Como eléctrodo de trabalho foi usado um disco de carbono vítreo ($A=0,049 \text{ cm}^2$). Os voltamogramas foram registados fazendo variar a velocidade de varrimento de potencial no intervalo 20-300 mV s^{-1} . No final de cada ensaio foi adicionado a referência interna usada, o sistema ferrocíneo-ferroceno (fc^+/fc), numa concentração idêntica à do composto, relativamente à qual todos os potenciais foram medidos.

O estudo do comportamento espectroscópico foi realizado por registo dos espectros, na região do UV-Vis. Usaram-se como solventes acetonitrilo, etanol e DMF, estando o composto numa concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} .

2.3.1 Electroquímica

↳ Zona de potenciais de redução

Na tabela 5 estão sistematizados os resultados obtidos por voltametria cíclica. Os derivados de tiofenos apresentam dois processos, o primeiro dos quais atribuído à clivagem

da ligação halogéneo-carbono e o segundo à redução do tiofeno. O composto 2, que é um bitiofeno, apresenta três processos de redução.

Tabela 5 Resultados electroquímicos obtidos com os compostos 1-6, numa concentração 10^{-3} mol dm^{-3} em DMF, contendo $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ 10^{-1} mol dm^{-3} e com uma velocidade de varrimento de 100 mV s^{-1} .

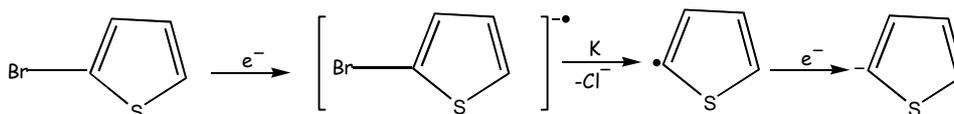
Composto	$c \times 10^6$ (mol/ cm^3)	Redução ^a			Oxidação ^a
		$-^1E_p$ (V)	$-^2E_p$ (V)	$-^3E_p$ (V)	E_p (V)
1	1,16	1,38	-	-	-
2	1,00	1,25	2,58	2,97	-
3	1,17	1,35	2,94	-	-
4	1,59	2,94	-	-	0,28
5	1,43	1,88	2,25 ^b	-	0,29
6	1,25	1,29 ^c	2,02	2,43	-

a -Potencial em relação ao Fc^+/Fc

b - Processo reversível com $|E^c_{1/2} - E^a_{1/2}| = 80 \text{ mV}$

c - Processo reversível com $|E^c_{1/2} - E^a_{1/2}| = 68 \text{ mV}$

No esquema 9 é proposto o mecanismo do primeiro processo de redução, o qual é idêntico ao descrito para os compostos, derivados de piridazinas e de ftalazinas [11, 53-57].



Esquema 9 Mecanismo proposto para a redução do 2-bromotiofeno (4) num eléctrodo de carbono vítreo em DMF.

Com o primeiro grupo de compostos, 1-3, estudou-se a influência do sistema π conjugado nas propriedades redox. Na figura 21 apresentam-se os voltamogramas cíclicos obtidos na zona dos potenciais negativos para o primeiro processo de transferência electrónica.

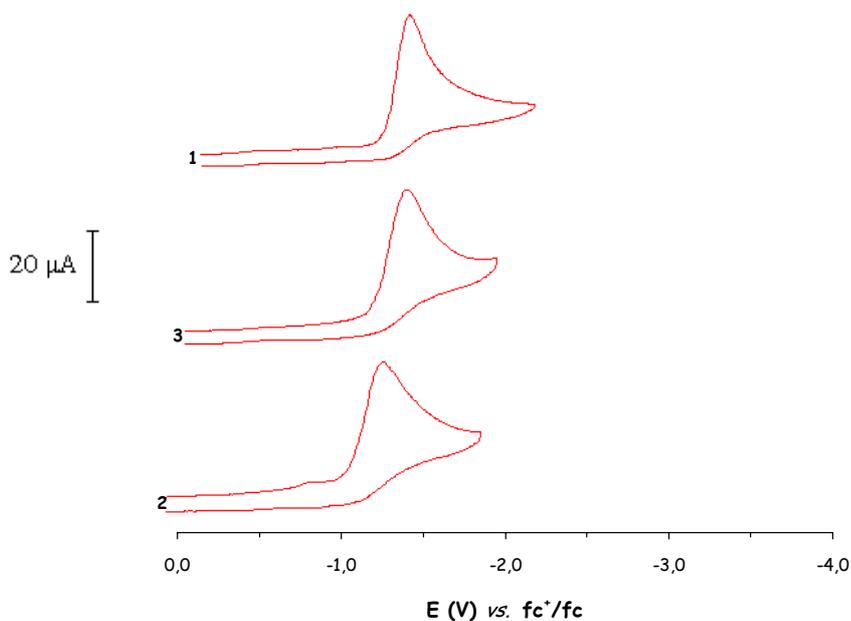


Figura 21 Voltamogramas cíclicos do 1-bromo-4-dicianovinilbenzeno (1), 5-bromo-5'-dicianovinil-2,2'-bitiofeno (2) e 2-bromo-5-dicianoviniltiofeno (3) 10^{-3} mol dm^{-3} em DMF contendo $[\text{NBU}_4][\text{BF}_4]$ 10^{-1} mol dm^{-3} , com um eléctrodo de carbono vítreo, obtidos a uma velocidade de 100 mV s^{-1} .

A análise dos resultados indica que os potenciais de redução dos compostos estudados são influenciados pelo sistema conjugado π . O derivado de bitiofeno apresenta o valor de potencial menos negativo resultante da maior conjugação electrónica na molécula. O derivado de benzeno é o que apresenta o potencial de redução mais elevado, em comparação com o composto 3, derivado de tiofeno, indicando que a deslocalização no sistema conjugado é menor. Estes resultados estão concordantes com resultados da literatura para outros compostos [6, 14]. A polarização é mais eficiente em sistemas conjugados heterocíclicos que nos anéis benzénicos.

No grupo II, compostos 3-6, o sistema conjugado π é sempre o tiofeno e um dos substituintes é sempre o bromo. O outro substituinte varia entre dicianovinilo, hidrogénio, carboxaldeído e grupo nitro. O objectivo é estudar a influência dos grupos substituintes nas propriedades electroquímicas destes compostos. Na figura 22 apresentam-se os voltamogramas obtidos com os compostos estudados.

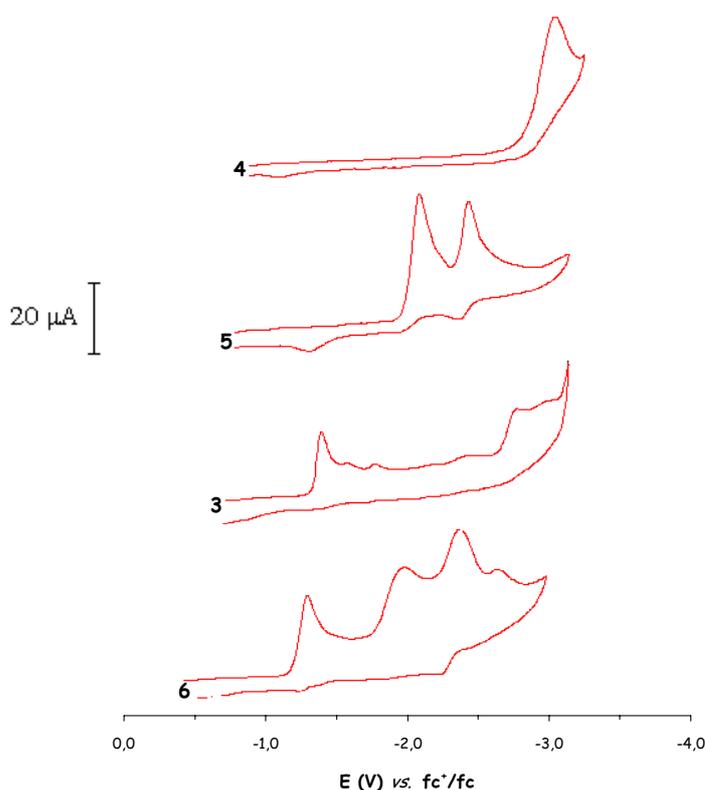


Figura 22 Voltamogramas cíclicos do 2-bromo-5-dicianoviniltiofeno (3), 2-bromotiofeno (4), 5-bromo-2-tiofenocarboxaldeído (5) e 2-bromo-5-nitrotiofeno (6), 10^{-3} mol dm^{-3} em DMF contendo $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ 10^{-1} mol dm^{-3} , com um eléctrodo de carbono vítreo, obtidos a uma velocidade de 100 mV s^{-1} .

O composto 4, 2-bromotiofeno, é electroactivo a um potencial mais negativo relativamente aos compostos 3, 5 e 6, o que mostra a baixa deslocalização no sistema conjugado π . Quando o derivado de tiofeno está substituído com um grupo electrodador e outro electroaceitador, nas posições 2, 5, a deslocalização electrónica é maior, resultando um processo de redução a potenciais menos negativos, como se pode constatar com os resultados obtidos para os compostos 3, 5 e 6. O composto 6 é o que apresenta o processo de redução a potenciais menos negativos, o que evidencia a maior

capacidade electroaceitadora do grupo nitro, resultando menor densidade electrónica no anel tiofénico.

↪ *Zona de potenciais de oxidação*

Na tabela 5 encontram-se os resultados obtidos para os potenciais de oxidação dos derivados de tiofeno. Os compostos 1-3 não são electroactivos na zona de potenciais de oxidação. Os compostos 4-6 apresentam um processo monoelectrónico irreversível em que os potenciais não são significativamente influenciados pelos grupos electroaceitadores.

2.3.2 **E**spectroscopia electrónica

O estudo espectroscópico de UV-Vis foi realizado para os compostos 1-6 em etanol. Para cada um dos compostos foi determinada a posição da banda de absorção de energia mais baixa e a energia de transferência de carga. Na tabela 6 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 6 Resultados da espectroscopia de UV-Vis, para os compostos 1-6, na concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} em etanol.

Como se pode constatar, os valores obtidos para a energia de transferência de carga são elevados, pelo que a polarização na molécula não é muito significativa.

Na figura 23 representam-se os espectros de UV-Vis obtidos para os compostos, 1-3, do grupo I em etanol. Verifica-se um deslocamento no valor da banda de absorção máxima, para valores de comprimento de onda mais elevados, quando passamos do composto 1 para o 3 e deste para o 2. Tal facto indica que o sistema conjugado π do grupo bitiofénico conduz a uma maior deslocalização de carga na molécula [12]. Estes resultados encontram-

	Composto	$c \times 10^4$ (mol/dm ³)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Abs.	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$h\nu_{\text{ICT}}$ (eV)
<i>etanol</i>	1	1,11	318,5	3,11	28018,0	3,89
	2	1,00	421,0	2,90	29000,0	2,94
	3	1,09	356,5	3,00	27522,9	3,48
	4	2,45	235,5	2,59	10571,4	5,26
	5	1,22	293,0	2,73	22377,0	4,23
	6	1,73	325,0	1,77	10231,2	3,82

se de acordo com os obtidos nos estudos electroquímicos.

Quanto ao grupo II, compostos 3-6, são os derivados de tiofeno 2-bromo-5-dicianoviniltiofeno (3) e 2-bromo-5-nitrotiofeno (6) aqueles que apresentam valores de absorção máxima a comprimentos de onda mais elevados, o que significa maior deslocalização electrónica conjugada π (figura 24). Este facto é explicado pelas diferentes propriedades electrónicas dos grupos substituintes. Os compostos 3 e 6 são aqueles que têm grupos electroaceitadores mais fortes, dicianovinilo e nitro, respectivamente, resultando numa maior polarização da molécula.

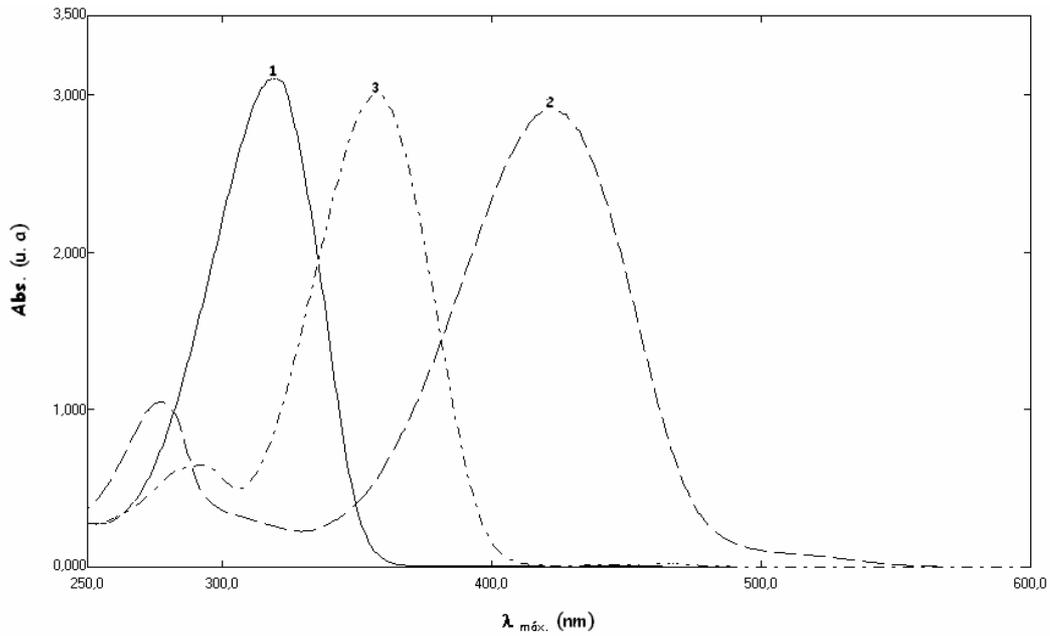


Figura 23 Espectros de UV-Vis do 1-bromo-4-dicianovinilbenzeno (1), 5-bromo-5'-dicianovinil-2,2'-bitiofeno (2), e 2-bromo-5-dicianoviniltiofeno (3), Grupo I, numa concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} em etanol.

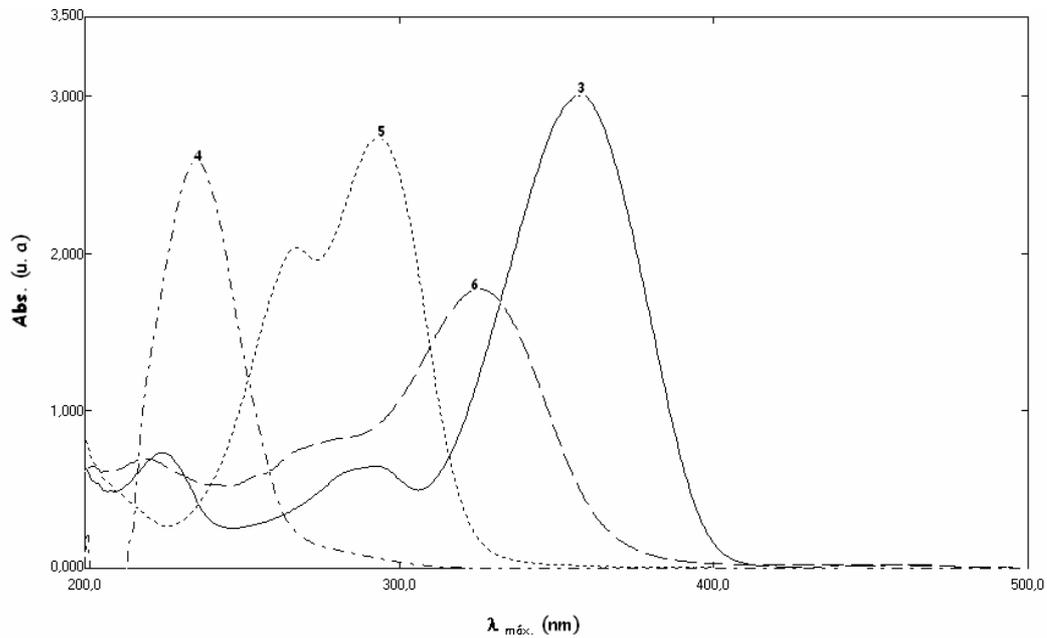


Figura 24 Espectro de UV-Vis do 2-bromo-5-dicianoviniltiofeno (3), 2-bromotiofeno (4), 5-bromo-2-tiofenocarboxaldeído (5) e 2-bromo-5-nitrotiofeno (6), numa concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} em etanol.

2.4 Comportamento

Solvatocrômico

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos, no estudo do comportamento solvatocrômico dos derivados de piridazinas, ftalazinas e tiofenos, em solventes puros de diferentes polarizabilidades.

Os estudos foram efectuados por espectrofotometria na região do UV-Vis, à temperatura ambiente. Os resultados apresentados referem-se à banda de transferência de carga intramolecular, $\pi-\pi^*$.

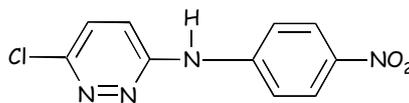
Neste estudo recorreu-se ao método de comparação solvatocrômico de Taft, escala π^* , baseado no efeito da polaridade do solvente na energia envolvida na excitação electrónica de determinados compostos [27].

Para os derivados de piridazina e ftalazina os estudos foram realizados com quatro solventes com diferentes polaridades. Para os derivados de tiofeno, o estudo foi alargado a dezassete solventes.

2.4.1 Piridazinas

Para os derivados de piridazina, por análise do comportamento espectroscópico, foram efectuados estudos para o composto **8**, 3-cloro-6-(4'-nitroanilino)piridazina (esquema 10), encontrando-se numa concentração 10^{-4} mol dm^{-3} , em n-pentano, acetonitrilo, etanol e DMF.

Apenas este composto foi estudado, visto apresentar a banda de transferência de carga intramolecular a energias mais baixas, e por isso ser o derivado onde a deslocalização é maior. Consequentemente é o composto que poderá apresentar uma maior sensibilidade solvatocrômica.



Esquema 10 Estrutura do composto 8, 3-cloro-6-(4'-nitroanilino)piridazina.

Na tabela 7 estão apresentados os valores do comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$, para o máximo de intensidade da banda de transferência de carga, $\pi\text{-}\pi^*$, de menor energia para o derivado de piridazina estudado, juntamente com os valores de π^* [22].

Tabela 7

Solvente	π^* ^a	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Valores experimentais de $\lambda_{\text{máx}}$ obtidos para o composto 8, 3- cloro-6-(4'-
<i>DMF</i>	0,88	374,0	
<i>Acetonitrilo</i>	0,75	363,5	
<i>Etanol</i>	0,54	364,0	
<i>n-pentano</i>	-0,15	278,5	

nitroanilino)piridazina, na concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} , em quatro solventes diferentes e valores do parâmetro π^* .

a- Valores da referência [22].

Na figura 25 apresentam-se os espectros de absorção do compostos **8** em três dos solventes usados.

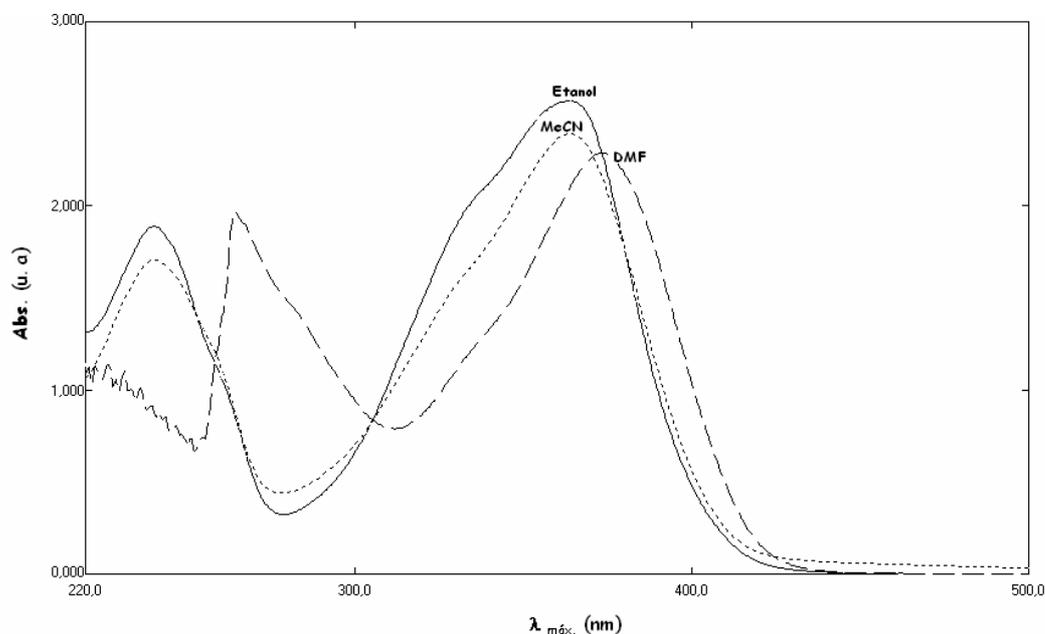


Figura 25 Espectro de UV-Vis da 3-cloro-6-(4'-Nitroanilino)piridazina (**8**), numa concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} em acetonitrilo, em etanol e em DMF.

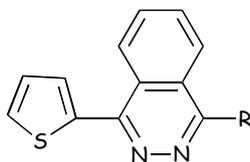
Da análise dos resultados apresentados na tabela 7 e pela observação da figura 25, verifica-se que à medida que aumenta a polaridade do solvente, diminui a energia da banda de absorção ($\Delta\lambda=95,50$ nm).

No caso do etanol observa-se um desvio do máximo da banda de absorção, para valores mais elevados de comprimento de onda. Este desvio atribuído aos álcoois está descrito em trabalhos publicados sobre estudos solvatocrómicos [27].

2.4.2 Ftalazinas

O estudo solvatocrómico de derivados de ftalazina foi realizado para

os compostos 6-9, 1-(4"-metoxianilino)-4-(2'-tienil)ftalazina (6), 1-(2",4"-dimetoxianilino)-4-(2'-tienil)ftalazina (7), 1-(4"-nitroanilino)-4-(2'-tienil)ftalazina (8) e 1-(4"-cianoanilino)-4-(2'-tienil)ftalazina (9) (esquema 11), numa concentração 10^{-4} mol dm^{-3} , em n-pentano, acetonitrilo, etanol e DMF.



R= 4-metoxianilino (6); 2,4-dimetoxianilino (7); 4-nitroanilino (8); 4-cianoanilino (9)

Esquema 11 Derivados de ftalazina 6-8.

Na tabela 8, juntamente com os valores de π^* [22], estão apresentados os valores de comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$, para o máximo de intensidade da banda de transferência de carga, $\pi-\pi^*$, de menor energia para os compostos estudados.

Tabela 8 Valores experimentais de $\lambda_{\text{máx}}$ obtidos para os derivados de ftalazina 6-9, numa concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} , em quatro solventes diferentes e valores do parâmetro π^* .

a- Valores da referência [22].

Da observação da tabela 8 é possível concluir que o derivado de ftalazina 1-(4"-

Solvente	π^{*a}	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)			
		6	7	8	9
DMF	0,88	371,2	362,4	392,8	359,8
Acetonitrilo	0,75	360,0	366,5	373,5	353,0
Etanol	0,54	363,8	359,8	380,0	355,2
n-pentano	-0,15	348,0	277,5	278,0	278,5

nitroanilino)-4-(2'-tienil)ftalazina (β) é o que apresenta maior sensibilidade solvatocrômica ($\Delta\lambda=114,8$ nm). Este resultado já obtido em estudos anteriores [22] ocorre quando o grupo electrorretirador é o grupo nitro. Na figura 26 são apresentados os espectros de UV-Vis deste composto com três dos solventes usados neste estudo.

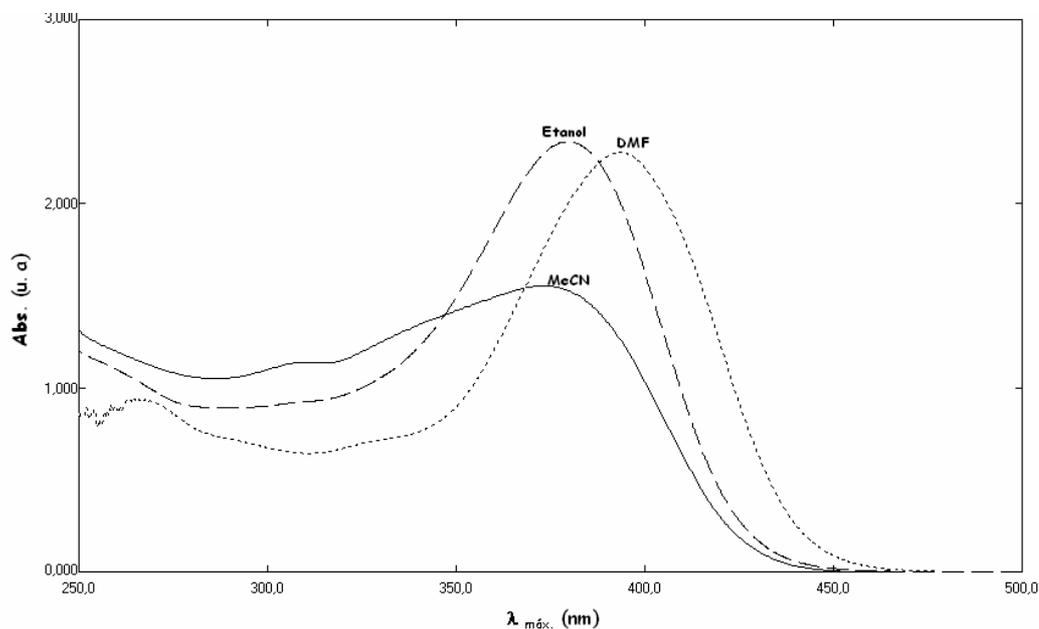


Figura 26 Espectro de UV-Vis da 1-(4"-nitroanilino)-4-(2'-tienil)ftalazina (β), numa concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} em acetonitrilo, em etanol e em DMF.

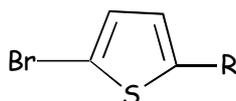
À excepção do derivado 1-(2",4"-dimetoxianilino)-4-(2'-tienil)ftalazina (7), estes compostos apresentam um desvio positivo no valor do comprimento de onda do máximo da banda de absorção, com o aumento da polaridade do solvente. O comportamento do etanol com estes derivados é similar ao descrito anteriormente para o derivado de piridazina, isto é, observa-se um desvio para valores de comprimentos de onda mais altos.

2.4.3 Tiofenos

2.4.3.1 Espectroscopia electrónica

O estudo solvatocrómico foi realizado com maior número de solventes: solventes polares, como o dimetilsulfóxido e solventes apolares, como o n-pentano. Isto deve-se ao facto dos derivados de tiofeno apresentarem, nos estudos preliminares, uma banda de absorção máxima mais sensível ao solvente.

Foram preparadas soluções 10^{-4} mol dm^{-3} dos derivados de tiofeno 3-6, 2-bromo-5-dicianoviniltiofeno (3), 2-bromotiofeno (4), 5-bromo-2-tiofenocarboxaldeído (5) e 2-bromo-5-nitrotiofeno (6) (esquema 12), em dezassete solventes diferentes.



R = HC=C(CN)₂ (3); H (4); CHO (5); NO₂ (6).

Esquema 12 Estrutura dos derivados de tiofeno 3-6.

Com a exceção dos compostos 4 e 5, que não são solúveis em acetona, estes derivados de tiofeno são solúveis nos dezassete solventes usados. Na tabela 9 podem-se observar os valores do comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$, para o máximo de intensidade da banda de transferência de carga, $\pi-\pi^*$, de menor energia, para os derivados estudados, juntamente com os valores de π^* [22].

Tabela 9 Valores experimentais de $\lambda_{\text{máx}}$ obtidos para os derivados 3-6, na concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} , em dezassete solventes diferentes e valores do parâmetro π^* .

N.º	Solvente	π^* ^a	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)			
			3	4	5	6
1	<i>n-pentano</i>	-0,15	352,5	235,5	290,0	316,0
2	<i>n-hexano</i>	-0,08	353,5	236,0	290,5	316,5
3	<i>éter dietílico</i>	0,27	356,0	236,0	291,5	322,0
4	<i>tetraclorometano</i>	0,28	359,5	256,0	294,5	321,5
5	<i>2-propanol</i>	0,48	357,5	236,0	292,5	324,0
6	<i>1-propanol</i>	0,52	355,5	235,0	294,5	325,5
7	<i>tolueno</i>	0,54	363,0	281,5	295,5	328,0
8	<i>etanol</i>	0,54	365,5	235,5	293,0	325,0
9	<i>acetato de etilo</i>	0,55	355,5	250,5	292,0	325,5
10	<i>tetra-hidrofurano</i>	0,58	356,0	240,0	292,5	328,0
11	<i>clorofórmio</i>	0,58	365,5	242,0	299,0	330,5
12	<i>metanol</i>	0,60	357,0	235,5	294,5	327,0
13	<i>acetona</i>	0,71	355,5	b	b	328,5
14	<i>acetonitrilo</i>	0,75	355,5	235,5	292,5	330,0
15	<i>diclorometano</i>	0,82	362,5	237,5	297,0	331,0
16	<i>dimetilformamida</i>	0,88	360,0	267,5	295,0	334,5
17	<i>dimetilsulfóxido</i>	1,00	362,5	257,5	290,5	337,5

a- Valores da referência [22]; b- Não solúvel.

Nas figuras 27 e 28 são apresentados os espectros de absorção, de cada um dos derivados de tiofeno estudados, nos diferentes solventes, observando-se para todos eles um desvio batocrômico.

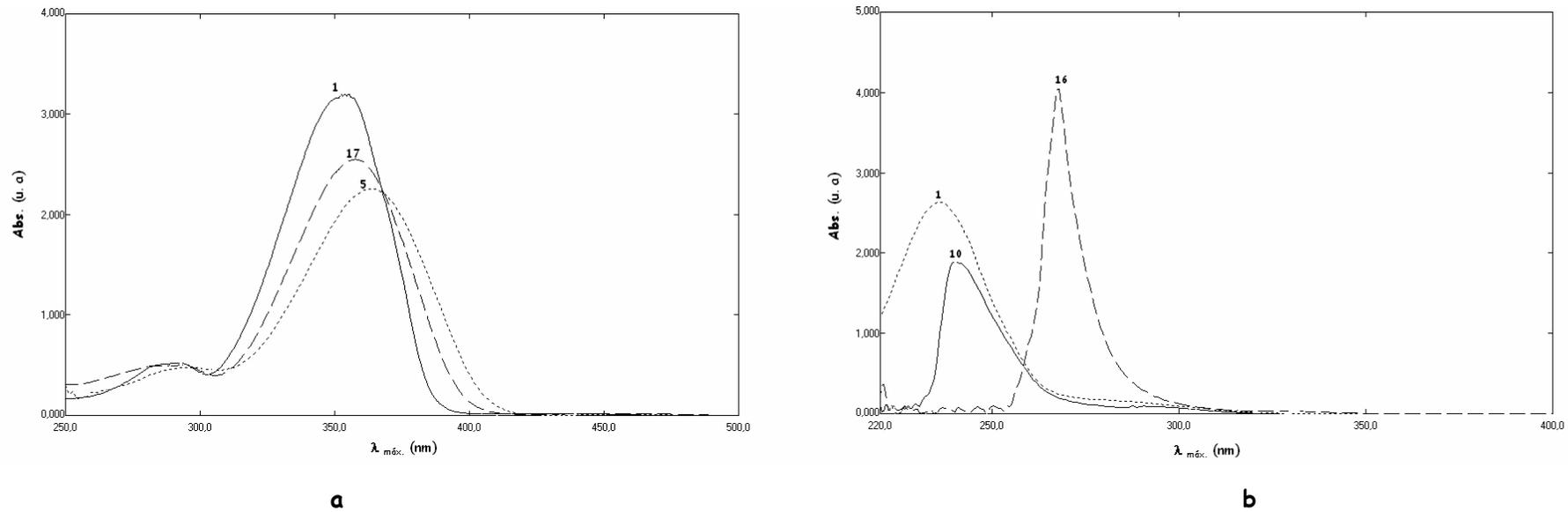


Figura 27 Espectro de UV-Vis do 5-dicianoviniltiofeno (3) - a e 2-bromotiofeno (4) - b, numa concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} nos solventes n-pentano (1), 2-propanol (5), tetra-hidrofurano (10), dimetilformamida (16) e dimetilsulfóxido (17).

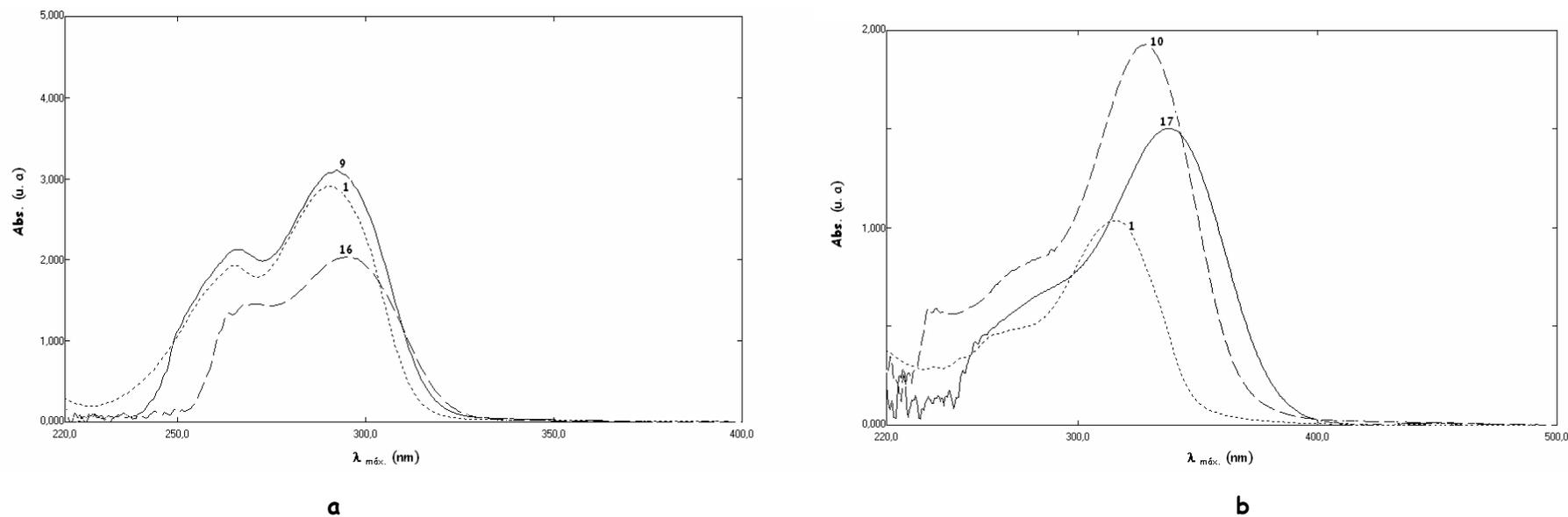


Figura 28 Espectro de UV-Vis do 5-bromo-2-tiofenocarboxaldeído (5) - a e 2-bromo-5-nitrotiéfeno (6) - b, numa concentração de 10^{-4} mol dm^{-3} nos solventes n-pentano (1), acetato de etilo (9), tetra-hidrofurano (10), dimetilformamida (16) e dimetilsulfóxido (17).

Da observação dos espectros em diferentes solventes (figura 27 e 28), bem como da análise dos resultados apresentados na tabela 9, verifica-se um desvio de cerca de 10 nm para maiores valores de $\lambda_{\text{máx}}$, quando se passa do n-pentano para o dimetilsulfóxido no derivado 3, 32 nm no caso do derivado 4, de 5 nm no derivado 5 e de 21 nm no derivado 6. Estes desvios permitem concluir que os compostos estudados possuem sensibilidade solvatocrómica, resultante da deslocalização electrónica entre os grupos dador-aceitador através do sistema conjugado π [41].

A figura 29 mostra a variação de $\lambda_{\text{máx}}$, para os quatro derivados de tiofeno, com os respectivos valores do parâmetro de π^* .

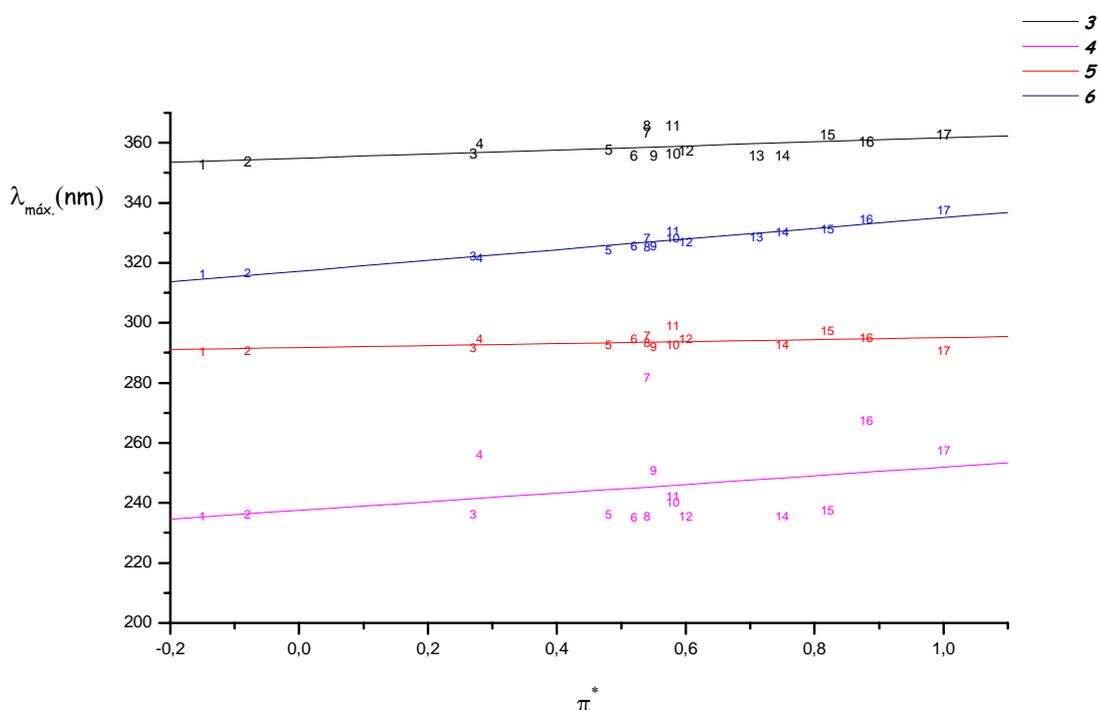


Figura 29 Relação dos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ dos derivados 3-6, 2-bromo-5-dicianoviniltiofeno (3), 2-bromotiofeno (4), 5-bromo-2-tiofenocarboxaldeído (5) e 2-bromo-5-nitrotiofeno (6), com os valores de π^* de cada um dos solventes.

A análise da figura 29 permite concluir que a melhor correlação entre os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e de π^* foi obtida para o composto 6. Neste derivado, o grupo substituinte electroaceitador é o grupo nitro. Este resultado está de acordo com valores descritos na

literatura para compostos substituídos com grupos nitro [21, 26, 27]. Também se observa que o maior declive obtido na variação de $\lambda_{\text{máx}}$ com π^* é para o composto 6 ($m=17,8$), indicando que este possui maior batocromismo.

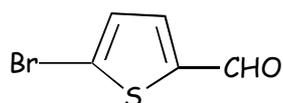
No estudo com os dezassete solventes, observa-se que alguns se desviam da linearidade, sendo o caso dos solventes clorados, como o clorofórmio ou o tetraclorometano, os aromáticos como o tolueno, para além dos álcoois que também apresentam um desvio para valores de maior comprimento de onda. Estes desvios são semelhantes aos descritos na literatura para compostos similares [27].

2.4.3.2 Electroquímica

O estudo das propriedades solvatocrómicas, dos derivados de tiofeno, foi realizado também por voltametria cíclica para o derivado 5, o 5-bromo-2-tiofenocarboxaldeído (esquema 13). Neste estudo, usaram-se quatro solventes diferentes de diferentes polaridades: acetato de etilo, tetra-hidrofurano, acetonitrilo e dimetilformamida.

Não foi possível utilizar solventes de baixa polarizabilidade, por exemplo, o tetraclorometano e o n-pentano, dada a baixa solubilidade do electrólito de suporte, $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, prepararam-se soluções 10^{-3} mol dm^{-3} do derivado, em cada um dos solventes e na presença de electrólito de suporte, $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$, numa concentração de 10^{-1} mol dm^{-3} . Foi utilizado o disco de carbono vítreo ($A=0,049 \text{ cm}^2$) como eléctrodo de trabalho. Os potenciais foram medidos relativamente ao sistema ferrocíneo-ferroceno, (fc^+/fc), o qual foi adicionado como referência interna, no final de cada ensaio. Os voltamogramas foram registados fazendo variar a velocidade de varrimento de potencial no intervalo de 20 a 300 mV s^{-1} .



<i>Solvente</i>	π^* ^a	<i>Redução</i>		<i>Oxidação</i>	
		⁻¹ E _p /V	⁻² E _p /V	¹ E _p /V	² E _p /V
<i>acetato de etilo</i>	0,55	2,26	2,60	0,19	0,68
<i>tetra-hidrofurano</i>	0,58	2,19	2,51	0,79	-
<i>acetonitrilo</i>	0,75	1,88	2,18	0,39	0,83
<i>dimetilformamida</i>	0,88	1,88	2,25	0,29	-

Esquema 13 Estrutura do derivados de tiofeno 5, 5-bromo-2-tiofenocarboxaldeído, usado no estudo electroquímico do solvatocromismo

Na tabela 10 apresentam-se os valores do potencial de oxidação e redução dos compostos estudados, nos quatro solventes, juntamente com os valores de π^* de cada solvente usado [22].

Tabela 10 Valores do potencial de redução e oxidação do derivado de tiofeno 5, 10^{-3} mol dm⁻³ em quatro solventes diferentes, na presença de 10^{-1} mol dm⁻³ de [NBu₄][BF₄], com velocidade de varrimento de 100 mV s⁻¹, num eléctrodo de carbono vítreo e valores do parâmetro π^* .

a- Valores da referência [22];

A análise dos valores apresentados na tabela 10, bem como a análise da figura 30, indicam que o potencial de redução do 5-bromo-2-tiofenocarboxaldeído sofre um desvio com o solvente e torna-se menos negativo quando a polaridade deste aumenta. Quanto ao potencial de oxidação, a relação não é linear.

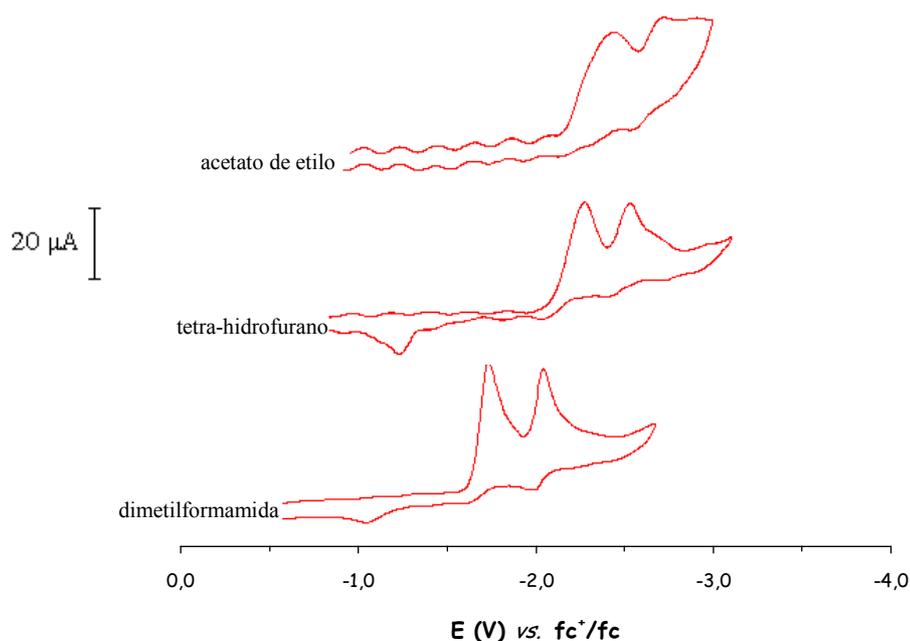


Figura 30 Voltamogramas cíclicos do 5-bromo-2-tiofenocarboxaldeído $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ obtidos a 100 mV s^{-1} , com um eléctrodo de carbono vítreo, em DMF, em tetra-hidrofurano e em acetato de etilo contendo $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4] 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

2.5 Conclusões

Um dos objectivos deste trabalho residia na avaliação da influência dos diferentes grupos dador/aceitador, nas propriedades electroquímicas e espectroscópicas de compostos heterocíclicos. Os resultados obtidos permitem concluir que esses compostos apresentam propriedades electrónicas que estão dependentes dos grupos substituintes nos

anéis heterocíclicos. Também é evidente uma variação no valor do potencial de redução e no valor da energia da banda de absorção máxima. Este facto é mais representativo nos derivados substituídos com um grupo electrodador e um grupo fortemente electrorretirador. Isto é, a energia de transferência de carga intramolecular e o potencial de redução dependem substancialmente do sistema dador/aceitador. Os potenciais de oxidação não são significativamente influenciados pelos grupos substituintes. No grupo dos derivados de tiofeno foi também estudada a influência do sistema conjugado π . A análise dos resultados indica que os potenciais de redução dos compostos estudados são influenciados pelo sistema conjugado π , e que a polarização é mais eficiente em sistemas conjugados heterocíclicos do que em anéis benzénicos.

Posteriormente, usando a técnica de espectroscopia de UV-Vis com diferentes solventes puros, estudou-se o comportamento solvatocrómico dos diferentes sistemas heterocíclicos. Os derivados de piridazinas e ftalazinas, nos estudos preliminares, não indicam significativo desvio batocrómico. No entanto, observa-se alguma sensibilidade solvatocrómica, resultante da deslocalização electrónica entre os grupos dador-aceitador através do sistema conjugado π . Os derivados de tiofenos mostraram um desvio solvatocrómico mais significativo indicando maior influência pelo efeito de polarização do solvente.

Também, pela análise dos resultados obtidos, pode concluir-se que à medida que aumenta a deslocalização electrónica do composto, maior é o desvio batocrómico.

Os estudos das propriedades electrónicas efectuados indicam que os derivados de piridazinas, ftalazinas e tiofenos são promissores para aplicação em óptica não linear.

3.

Procedimento Experimental

Neste capítulo são descritos os instrumentos e as condições experimentais usados na caracterização, estudos electroquímicos e estudos espectroscópicos de UV-Vis dos compostos referidos na discussão.

3.1 **P**rocedimentos Gerais

3.1.1 Preparação dos Solventes

O uso de solventes puros e secos é essencial para o trabalho de síntese e estudos electroquímicos dos compostos estudados, por isso, os solventes foram purificados e secos, usando critérios descritos na literatura [58].

O acetonitrilo (MeCN) utilizado foi adquirido à *Lab Scan* com um grau de pureza de 99,7 %. Após ser refluxado sob hidreto de cálcio e sob atmosfera de azoto, foi destilado antes de ser usado (p.e. 82 °C).

O N,N'-dimetilformamida (DMF) 99,8 %, da *Lab Scan*, foi tratado, durante 24 h, com sulfato de cobre anidro (20 g dm⁻³). Posteriormente, este solvente foi destilado sob pressão reduzida e sob hidreto de cálcio. Foi guardado sob crivos moleculares do tipo 4 Å num frasco tipo schlenck, sob atmosfera de azoto.

O tetra-hidrofurano (THF) min 99,9 % da *Riedel-de Haën*, foi deixado sob sulfato de sódio (20 g dm⁻³), durante 24 h. Seguidamente foi filtrado e deixou-se 48 h sob hidróxido de potássio (40 g dm⁻³). Após filtração ficou sob fio de sódio durante 72 h. Adicionou-se benzofenona e destilou-se antes de usar (p.e. 66 °C).

O éter etílico (Et₂O) 99,5 % adquirido à *Lab Scan*, foi tratado com sulfato de ferro, durante 24 h. Após ter sido filtrado foi mantido 48 h sob hidróxido de potássio. O solvente foi novamente filtrado e manteve-se sob sódio durante 72 h. Antes de ser usado foi destilado (p.e. 34.5 °C).

O diclorometano (CH₂Cl₂) 99,8 % utilizado era da *Lab Scan* e foi refluxado sob P₂O₅, destilado e guardado sob crivos moleculares do tipo 4 Å num frasco schlenck, sob atmosfera de azoto.

O metanol (MeOH) 99,8 % min *Lab Scan* foi previamente tratado com magnésio (5 g dm⁻³) e destilado com agitação vigorosa, sob atmosfera de azoto (p.e. 65 °C).

O etanol (EtOH) min 99,8 vol. % foi fornecido pela *Riedel-de Haën*.

O dimetilsulfóxido (DMSO) 95% foi adquirido à *BDH*.

A acetona (CH₃COCH₃) 99,5%, o 2-propanol (CH₃CH(OH)CH₃) 99,7%, min, o 1-propanol (CH₃CH₂CH₂OH) 99%, o tolueno (C₆H₅CH₃) 99,5% foram fornecidos pela *Merck*, enquanto que a *Lab-Scan* forneceu o n-hexano (CH₃(CH₂)₄CH₃) 95%, o n-pentano (CH₃(CH₂)₃CH₃) 99% e o clorofórmio (CHCl₃) 99,5%.

O acetato de etilo (C₄H₈O₂) 99,5% era da *Pronalab* e o tetraclorometano (CCl₄) 99,5% da *Aldrich*.

3.1.2 Materiais de Partida

Alguns materiais de partida foram adquiridos no mercado (Aldrich, MercK) e outros no Departamento de Química por colaboração com a Doutora M. M. Raposo do grupo de heterociclos. Os compostos adquiridos no mercado foram usados directamente sem qualquer tratamento prévio.

Usou-se como electrólito suporte, nos estudos electroquímicos, o tetrafluoroborato de tetrabutilamónio $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$, o qual foi preparado a partir da mistura, a quente, de duas soluções aquosas equimolares de hidrogenossulfato de tetrabutilamónio e fluoroborato de sódio, previamente filtradas. Da reacção resultou um precipitado branco que após filtração foi recristalizado de água quente e posteriormente seco.

3.1.3 Instrumentação

As experiências de voltametria cíclica foram realizadas através de um sistema voltamétrico AUTOLAB, da "Eco Chemie", constituído pelo potenciostato/galvanostato PGSTAT 12 e controlado por um computador PC Intel Pentium IV (1,7 GHz), através do software GPES (General Purpose Electrochemical System), versão 4.9, figura 31.



Figura 31 Sistema voltamétrico usado.

O sistema electroquímico estava equipado com uma célula de vidro, constituída por três eléctrodos, cuja fotografia se apresenta na figura 32.



Figura 32 Célula electroquímica.

Foi usado um disco de carbono vítreo como Eléctrodo de Trabalho e os Eléctrodos de Referência e Secundário eram ambos de platina. Cada um dos eléctrodos encontrava-se num compartimento distinto. No entanto, quer o compartimento do eléctrodo secundário, quer o do eléctrodo de referência, tinham ligação com o compartimento principal da célula, correspondente ao eléctrodo de trabalho. O contacto entre os compartimentos dos eléctrodos de trabalho e secundário, era feito através de uma membrana porosa, de modo a evitar misturas de produtos obtidos no anólito e no católito. Um capilar de Luggin fazia a ligação entre o compartimento do eléctrodo de referência e o compartimento principal da célula.

A área do eléctrodo de trabalho foi determinada usando uma solução de ferroceno (FeCp_2) em MeCN, contendo $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ e recorrendo a voltamogramas cíclicos obtidos para velocidades de varrimento entre 20 e 300 mV s^{-1} .

Aplicando a equação de *Randles-Sevcik* [45, 48, 49]:

$$i_p^a = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad \text{equação 10}$$

e usando para coeficiente de difusão do FeCp_2 o valor da literatura [59] no mesmo meio ($2,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), obteve-se o valor de 0,049 cm^2 , para a área deste eléctrodo.

No final de cada experiência o potencial era medido relativamente ao sistema ferrocíneo/ferroceno (fc^+/fc).

Os espectros de UV-Vis foram obtidos num espectrofotómetro *Shimadzu UV-2501 PC*, cujo intervalo de comprimentos de onda é de 190 a 1100 nm, e cuja resolução é de 0,1 nm e a exactidão $\pm 0,3$ nm. A sua velocidade de varrimento é de 2400 nm min^{-1} . Usa como monocromador uma montagem "Czerny-Turner" e como detector um fotomultiplicador R-928.

Nestes ensaios foram usadas células de precisão de quartzo (*Hellma*)-6030-UV de 10 mm de espessura.

Todas as pesagens foram efectuadas numa balança analítica GR-200-EC da A & D Instruments (± 1 mg).

3.1.4 Limpeza do Material

O material de vidro, antes da sua utilização e depois com alguma periodicidade, foi mergulhado numa solução de ácido nítrico e ácido sulfúrico durante várias horas e em seguida, lavado com água destilada e acetona. Depois era seco numa estufa. Durante as várias fases do trabalho o material foi lavado com água destilada e acetona.

A limpeza dos eléctrodos foi sempre feita com água destilada e acetona. Para além disso, o eléctrodo de trabalho era polido, numa camurça contendo alumina Micropolish II 0,05 μm ambas adquiridas à *Buehler*, até se obter uma superfície espelhada. Os restantes eléctrodos foram limpos periodicamente, por aquecimento ao rubro num bico de Bunsen.

3.1.5 Preparação das Soluções

➤ Para os Estudos Electroquímicos

Para a realização de ensaios de voltametria cíclica prepararam-se soluções 1×10^{-3} mol dm^{-3} de cada um dos compostos em DMF e na presença de electrólito suporte, $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$, numa concentração de 1×10^{-1} mol dm^{-3} . Posteriormente, cerca de 7 cm^3 de solução, foram transferidos para a célula de voltametria cíclica. Antes de cada medição, a solução foi desarejada através da passagem duma corrente de árgon N_{50} .

➤ Para os Estudos de Espectroscopia electrónica

Para os ensaios de espectroscopia de UV-Vis foram preparadas soluções de cada um dos compostos, em MeCN, DMF ou EtOH, numa concentração de 1×10^{-4} mol dm^{-3} . Do mesmo modo foram preparadas as soluções usadas no estudo do comportamento solvatocrómico, mas num conjunto mais alargado de solventes.

3.2 Condições Experimentais

3.2.1 Voltametria Cíclica

Inicialmente registou-se um voltamograma cíclico de modo a escolher convenientemente a janela de potencial. De seguida fez-se o varrimento reversível do potencial para as velocidades: 20, 50, 100, 200 e 300 mV s^{-1} . Para todos os compostos efectuaram-se varrimentos na zona do potencial positivo e negativo.

Os potenciais apresentados são sempre relativos à referência interna, fc^+/fc . Esta referência foi adicionada à solução no final do ensaio, numa concentração idêntica à do composto em estudo.

3.2.2 Espectroscopia

electrónica

Nos ensaios de UV-Vis foi varrido o espectro electromagnético no intervalo de comprimentos de onda compreendido entre 200 e 600 nm, para um máximo de 5,00 de absorvância.

Bibliografia

- [1] J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.* Vol. 100, No. 5 (2000) 1817.
- [2] J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coordination Chemistry Reviews* 190-192 (1999) 1217.
- [3] M. Malaun, R. Kowallick, A. M. McDonagh, M. Marcaccio, R. L. Paul, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, B. Bildstein, C. Fiorini, J-M. Nunzi, M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 3025.
- [4] B. J. Coe, L. A. Jones, J. A. Harris, E. E. Sanderson, B. Brunshwig, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, *J. Royal Soc. Chem. Dalton Trans.* (2003) 2335.
- [5] C. Zhang, Y. Song, Y. Xu, G. Jin, G. Fang, Y. Wang, H. Fun, X. Xin, *Inorg. Chim. Acta* 311 (2000) 25.
- [6] M. G. Hutchings, I. Ferguson, D. J. McGeein, J. O. Morley, J. Zyss, I. Ledoux, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1995) 171.

- [7] M. González, N. Martín, J. L. Segura, C. Seoane, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, C. Sánchez, B. Villacampa, *Tetrahedron Letters* 40 (1999) 8599.
- [8] D. E. Wheeler, N. W. Baetz, G. N. Holder, S. T. Hill, S. Milos, K. A. Luczak, *Inorganica Chimica Acta* 328 (2002) 210.
- [9] R. Morrison, R. Boyd, *Química Orgânica*, 9.^a Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990.
- [10] J. R. Heaton, *New Donor-Acceptor Dyes with Large Hyperpolarisabilities for use in Nonlinear Optical Applications*, Dissertação para Doutoramento, University de Leeds, 1993.
- [11] D. Kyriacou, *Modern Electroorganic Chemistry*, Springer Lab Manual, Berlin Heidelberg, 1994.
- [12] I. Ledoux, J. Zyss, E. Barni, C. Barolo, N. Diulgheroff, P. Quagliotto, G. Viscardi, *Synthetic Metals* 115 (2000) 213.
- [13] J. Hock, A. M. W. C. Thompson, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1996) 4257.
- [14] C-F. Shu, Y-K Wang, *J.Mater. Chem.* Vol. 8, No. 4 (1998) 833.
- [15] A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* Vol.88, No. 1 (1988) 183.
- [16] C. Della-Casa, A. Fraleoni, P. Costa-Bizarri, M. Lanzi, *Synthetic Metals* 124 (2001) 467.

- [17] L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith, *Chemistry of Advanced Materials-An Overview*, Wiley-VCH, 1998.
- [18] J. Garín, J. Orduna, J. I. Rupérez, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, N. Martín, J. L. Segura, M. González, *Tetrahedron Letters* 39 (1998) 3577.
- [19] C. R. Mendonça, L. Misoguti, F. F. Dall'Agnol, S. C. Zilio, *Revista Brasileira de Ensino de Física* Vol. 21, No.2, Junho (1999) 272.
- [20] A. M. B. A. Sampaio, *Síntese de Heterociclos Derivados de Tiofeno com Potencial Actividade Biológica ou Aplicação em Óptica Não-Linear*, Dissertação para Mestrado, Universidade do Minho, 2002.
- [21] P. Garcia, J. M. Pernaut, P. Hapiot, V. Wintgens, P. Valat, F. Garnier, D. Delabouglise, *J. Phys. Chem.* Vol. 97, No. 2 (1993) 513.
- [22] M. J. Kamlet, J. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* Vol. 48, No. 17 (1983) 2877.
- [23] P. M. L. Garcia, *Complexos Anfifílicos de Ferro (II)-Caracterização Físico-Química e Morfológica*, Dissertação para Doutoramento, Universidade do Porto, 2002.
- [24] F. Hilgers, W. Bruns, J. Fiedler, W. Kaim, *Journal of Organometallic Chemistry* 511 (1996) 273.
- [25] F. Bertinelli, C. D. Casa, *Polymer* Vol. 37, No. 24 (1996) 5469.

- [26] G. Hallas, A. D. Towns, *Dyes and pigments* Vol. 34, No. 2 (1997) 133.
- [27] F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* Vol. 60, No. 7 (1995) 2082.
- [28] T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, M. H. Prosenc, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 936.
- [29] C. B. Ramírez, N. Carrasco, M. C. Rezende, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91 (1995) 3839.
- [30] S. Ferrere, *Inorganica Chimica Acta* 329 (2002) 79.
- [31] M. G. Hutchings, A. Mills, *Dyes and pigments* 47 (2000) 23.
- [32] M. M. M. Raposo, A. M. Fonseca e G. Kirsch, *Tetrahedron*, Vol. 60 (2004) 407.
- [33] M. M. M. Raposo, A. M. Fonseca, e G. Kirsch, *Materials Science Forum*, Vols. 455-456 (2004) 569.
- [34] F. J. Romero-Salguero, J-M. Lehn, *Tetrahedron Letters* 40 (1999) 859.
- [35] R. A. Jones, A. P. Whitmore, *Tetrahedron* 54 (1998) 9519.

- [36] J. Manzur, A. M. García, B. Gómez, E. Spodine, *Polyhedron* 19 (2000) 2367.
- [37] N. Sung, K. Yun, T. Kim, K. Choi, M. Suh, J. Kim, H. Suh, J. Chin, *Inorg. Chem. Commun.* 4 (2001) 377.
- [38] L. M. C. Vieira, A. M. Fonseca, M. M. M. Raposo, G. Kirsch, *Portugaliae Electrochimica Acta* 22, (2004) 11.
- [39] A. J. Boulton, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II-A Review of the Literature 1982-1995*, Vol. 6, Pergamon, University of East Anglia, Norwich, UK, 1996.
- [40] A. Yatani, M. Fujii, Y. Nakao, S. Kashino, M. Kinoshita, W. Mori, S. Suzuki, *Inorg. Chim. Acta* 316 (2001) 127.
- [41] T. M. Pappenfus, M. W. Burand, D. E. Janzen, K. R. Mann, *Org. Lett.* Vol. 5, No. 9 (2003) 1535.
- [42] P. Costa-Bizzarri, C. Della-Casa, M. Lanzi, F. Bertinelli, D. Iarossi, ^a Mucci, L. Schenetti, *Synthetic Metals* 104 (1999) 1.
- [43] S. M. G. Pires, *Oxidação Regiosselectiva de D-Galactose em Meio Alcalino Utilizando Métodos Electroquímicos*, Dissertação para Mestrado, Universidade do Minho, 2002.
- [44] M. L. S. S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Quantitativa*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983.

- [45] A. M. O. Brett, C. M. A. Brett, *Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações*, Oxford University Press, 1993.
- [46] G. Wedler, *Manual de Química Física*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2001.
- [47] A. M. C. Fonseca, *Síntese e Estudos Electroquímicos de Complexos de Molibdénio com Amidinas*, Tese para Aptidão Pedagógica, Universidade do Minho, 1990.
- [48] A. J. Bard e L. R. Faulkner (Eds.), *Electrochemical methods - fundamentals and applications*, John Wiley e Sons, New York, 1980.
- [49] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher e J. Robinson, *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985.
- [50] M. S. Mubarak, D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 110.
- [51] C. Ji, D. G. Peters, E. R. Davidson, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 3.
- [52] S. Brooker, T. C. Davidson, S. J. Hay, R. J. Kelly, D. K. Kennepohl, P. G. Plieger, B. Moubaraki, K. S. Murray, E. Bill, E. Bothe, *Coord. Chem. Rev.* 216-217 (2001) 3.
- [53] S. G. Merica, N. J. Bunce, W. Jedral, J. Lipkowski, *J. Applied Electrochem.* 28 (1998) 645.
- [54] T. Lund, H. Lund, *Acta Chemica Scandinavica B* 40 (1986) 470.

- [55] K. Daasbjerg, H. Lund, *Acta Chemica Scandinavica* 47 (1993) 597.
- [56] D. A. Koch, B. J. Henne, D. E. Bartak, *J. Electrochem. Soc.:*
Electrochemical Science and Technology Vol. 134, No. 12 (1987) 3062.
- [57] H. Lund, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) S21.
- [58] A. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, London, 1978.
- [59] M. Sharp, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 301.