UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

PAULO MARCELO DE AVELLAR SILVA

**Estudo da aplicação de naftaleno-diimidas para o
desenvolvimento de sensores e dispositivos:
eletroquímica de eletrodos modificados de
carbono vítreo e compósitos com nanotubos de
carbono**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
02/02/2007

PAULO MARCELO DE AVELLAR SILVA

Estudo da aplicação de naftaleno-diimidas para o desenvolvimento de sensores e dispositivos: eletroquímica de eletrodos modificados de carbono vítreo e compósitos com nanotubos de carbono

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Mário José Politi

São Paulo
2007

Paulo Marcelo de Avellar Silva

Estudo da aplicação de Naftaleno-Diimidas para o desenvolvimento de sensores e dispositivos: eletroquímica de eletrodos modificados de carbono vítreo e compósitos com nanotubos de carbono

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Físico-Química)

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Ao longo destes anos de pós-graduação no IQ-USP, fui ajudado por muitas pessoas. O caráter amplo do projeto inicial talvez tenha dificultado o seu andamento, mas, por outro lado, possibilitou-me entrar em contato com muitos pontos de vista diferentes. Sou profundamente grato à todas, embora não possa citar todos os seus nomes neste espaço tão restrito, e peço desculpas pelas omissões. Gostaria de agradecer aos colegas de laboratório, com quem tanto aprendi e cuja ajuda e amizade foram essenciais: Emiliano, Tiago, Davi, Fátima, Décio, o professor Brandt e seus alunos.

Algumas pessoas tiveram um papel fundamental no andamento deste trabalho e a elas gostaria de agradecer de forma especial: ao Dr. Eduardo Triboni, pela ajuda nas sínteses trabalhosas, sem a qual nada do que é apresentado aqui teria sido possível; e à Adelsimara Ceballos Guerta, pela ajuda na espectroscopia, que incluiu “aulas” de como operar a instrumentação.

Grande parte do que aqui é apresentado é fruto dos trabalhos realizados enquanto estive em visita ao Laboratório de Eletroquímica Física e de Materiais do Trinity College, Dublin, Irlanda. Agradeço, antes de mais nada, à Silvia Paula de Oliveira que tanto se empenhou para tornar essa viagem possível, e que tanto torceu pelo sucesso deste projeto. E agradeço, de maneira muito especial, o carinho com que fui recebido pelo Professor Michael Lyons e sua família, bem como por seus alunos, em especial Gareth, Brandon e Daire, meus colegas de laboratório na Irlanda, com os quais tanto aprendi. Agradeço ainda ao Departamento de Química do Trinity College, que me proporcionou todos os recursos necessários, em um excelente ambiente de trabalho, e aos coordenadores do Programa Alpha de Formação Acadêmica, pelo apoio financeiro que possibilitou minha estadia na Irlanda.

Gostaria de agradecer ainda a meu orientador, professor Mario José Politi, pelos ensinamentos e contínuo incentivo. Agradeço também ao CNPQ pela bolsa concedida.

Agradeço pelo amor constante, suave e silencioso de minha bailarina, Livea, que me deu força para que mantivesse o olhar no horizonte apesar dos tropeços.

Finalmente, gostaria de agradecer à minha família pelo apoio e estímulos constantes, e por toda a paciência nos momentos difíceis associados a essa etapa de minha vida.

Gris, caro amigo, é toda teoria,

E verde a áurea árvore da vida.

(Johann Wolfgang von Goethe, *Fausto*)

RESUMO

Foram sintetizadas quatro naftaleno-diimidas (NDIs) funcionalizadas com grupos N-alquil-amino e N-alquil-hidroxi. Essas espécies foram caracterizadas pelos métodos espectrométricos convencionais.

As propriedades eletroquímicas destas NDIs foram estudadas por voltametria cíclica em acetonitrila e N-metil-pirrolidona. Os voltamogramas obtidos mostram dois processos redox reversíveis com $E_{1/2}$ ao redor de -970 mV e de -1400 mV (vs Fc/Fc⁺). Estes resultados são consistentes com trabalhos previamente reportados.

Algumas das NDIs exibiram grande afinidade por superfícies de carbono vítreo anodizado, adsorvendo irreversivelmente. Esta propriedade foi explorada na obtenção de eletrodos modificados.

As propriedades eletroquímicas de eletrodos de carbono vítreo modificados por adsorção das NDIs foram investigadas por voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria de degrau de potencial (CADP). Os voltamogramas são caracterizados pela presença de um único processo redox reversível, com $E_{1/2}$ na faixa de -360 mV a -385 mV (vs Ag/AgCl). Os transientes de CADP forneceram estimativas para as constantes de velocidade k para as reações de transferência de elétrons na superfície dos eletrodos. Foram observados desvios em relação à cinética de primeira ordem, atribuídos ao caráter micro-heterogêneo da superfície. O modelo de Albery, que considera a dispersão dos valores de k , foi aplicado e comparado com dados obtidos por ajuste de funções exponenciais.

Foram também preparados compósitos à base de NDIs e nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) sobre eletrodos de ouro. A resposta voltamétrica dos compósitos NDI/NTCPS é caracterizada pela presença de um processo redox reversível

na faixa de -336 mV a -349 mV (vs Ag/AgCl). A cinética de transferência de elétrons nestes eletrodos modificados foi estudada por metodologia análoga à descrita anteriormente.

Os resultados sugerem que os eletrodos estudados podem encontrar aplicação no desenvolvimento de sensores químicos, dispositivos eletroquímicos e em eletrocatalise.

ABSTRACT

Four naphthalene-diimides (NDIs) were synthesized functionalized with N-alkyl-amino and N-alkyl-hydroxi groups. These NDIs were characterized by conventional spectrometric methods.

The electrochemical properties of NDIs were studied through cyclic voltammetry in acetonitrile and N-metyl-pyrrolidone. Typical voltammograms present two reversible redox processes with $E_{1/2}$ around -970 mV and -1400 mV (vs Fc/Fc^+). These results are consistent with previous reported works.

Some NDIs showed a strong affinity to anodized glassy carbon surfaces, with irreversible adsorption.. This property was used to obtain new modified glassy carbon electrodes.

The electrochemical properties of glassy carbon electrodes modified by adsorption of the NDIs were studied by cyclic voltammetry (CV) and potential step chronoamperometry (PSCA). The voltammograms are characterized by the presence of a single reversible redox process, with $E_{1/2}$ around -360 mV to -385 mV (vs Ag/AgCl). The PSCA transients offered estimates for the k rate constants for the electron transfer reactions on the electrode surfaces. Deviations with respect to the first order kinetics were observed and considered due to the micro-heterogeneity of the surface. Albery's model, wich takes into account the dispersion in k values, was applied and results compared with those obtained by exponential functions fitting.

Composites based on NDIs and single walled carbon nanotubes (SWNT) were also prepared on gold electrodes. The voltammetric response from NDI/SWNT composites is characterized by the presence of reversible redox process in the range from -336 mV to -349 mV (vs Ag/AgCl). The kinetics of the electron transfers on those

modified electrodes was studied using a methodology similar to the one previously described.

The results suggest that these modified electrodes may find application in the development of chemical sensors, electrochemical devices and in electrocatalysis.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: naftalimida (NI).	21
Esquema 2: derivados da NI utilizados na indústria de corantes	22
Esquema 3: estrutura geral das naftaleno-diimidas (NDI). O grupo R pode ser H ou um grupo orgânico.	23
Esquema 4: derivados do anidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico utilizados na indústria como “vat dyes”	24
Esquema 5: redução de NDIs em solução.	25
Esquema 6: PDI utilizada em estudos de FETs.	28
Esquema 7: rota de síntese para a obtenção das NDI 1 a 4.	42
Esquema 8: estrutura da NDI-1.	42
Esquema 9: estrutura da NDI-2.	43
Esquema 10: estrutura da NDI-3.	43
Esquema 11: estrutura da NDI-4.	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: espectros de absorção (a) e de emissão (b) típicos de NDIs em acetonitrila (Aveline, Matsugo <i>et al.</i> , 1997).....	27
Figura 2: modelo da estrutura do carbono vítreo (Jenkins e Kawamura, 1971).....	30
Figura 3: ondas voltamétricas observadas após anodização de eletrodos de carbono vítreo em meio ácido (Maruyama e Abe, 2001).....	31
Figura 4: nanotubos de carbono de paredes simples (Fonte: Wikipedia).....	32
Figura 5: forma da curva de potencial aplicada ao eletrodo de trabalho e parâmetros de interesse.	34
Figura 6: representação esquemática (a) da curva de potencial aplicada ao eletrodo de trabalho num experimento de CADP e (b) a resposta típica em corrente.	37
Figura 7: voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de NDI-1 em acetonitrila contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.	53
Figura 8: voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de NDI-1 em NMP contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.	53
Figura 9: voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de NDI-2 em acetonitrila contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.	54
Figura 10: voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de NDI-2 em NMP contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.	54
Figura 11: voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de NDI-3 em NMP contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.	55
Figura 12: voltamograma cíclico de uma solução saturada de NDI-4 em NMP contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.	55
Figura 13: Gráficos Randles-Sevcik para o primeiro processo redox de NDI-1 em AN. (a) curva catódica. (b) curva anódica.....	60
Figura 14: Gráficos Randles-Sevcik para o primeiro processo redox de NDI-1 em NMP. (a) curva catódica. (b) curva anódica.....	61
Figura 15: Gráficos Randles-Sevcik para o primeiro processo redox de NDI-2 em AN. (a) curva catódica. (b) curva anódica.....	62
Figura 16: Gráficos Randles-Sevcik para o primeiro processo redox de NDI-2 em NMP. (a) curva catódica. (b) curva anódica.....	63
Figura 17: Gráficos Randles-Sevcik para o primeiro processo redox de NDI-3 em NMP. (a) curva catódica. (b) curva anódica.....	64
Figura 18: voltamograma cíclico de um eletrodo de carbono vítreo modificado por adsorção de NDI-1. Velocidade de varredura: 100 mV/s. Eletrólito suporte: HClO ₄ 1,0 M.....	65
Figura 19: voltamograma cíclico de um eletrodo de carbono vítreo modificado por adsorção de NDI-2. Velocidade de varredura: 100 mV/s. Eletrólito suporte: HClO ₄ 1,0 M.....	66
Figura 20: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de carbono vítreo modificado com NDI-1 em HClO ₄ 1,0M. (a) redução, salto de -250 mV a -400	

mV. Duração do pulso: 0,01s. (b) oxidação, salto de -400 mV a -250 mV. Duração do pulso: 0,01s.....	70
Figura 21: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de carbono vítreo modificado com NDI-2 em HClO ₄ 1,0M. (a) redução, salto de -250 mV a -450 mV. Duração do pulso: 0,01s. (b) oxidação, salto de -450 mV a -250 mV. Duração do pulso: 0,01s.....	71
Figura 22: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes mostrados na Figura 20. (a) Redução. (b) Oxidação.....	72
Figura 23: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes mostrados na Figura 21. (a) Redução. (b) Oxidação.....	73
Figura 24: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução da NDI-1 (ver Figura 20). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.....	74
Figura 25: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação da NDI-1 (ver Figura 20). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.....	75
Figura 26: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução da NDI-2 (ver Figura 21). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.....	76
Figura 27: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação da NDI-2 (ver Figura 21). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.....	77
Figura 28: voltamograma cíclico de um eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-1/NTCPS em HClO ₄ 1,0M (<i>Versus</i> Ag/AgCl). Velocidade de varredura: 100 mV/s.....	81
Figura 29: voltamograma cíclico de um eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-2/NTPS em HClO ₄ 1,0M (<i>Versus</i> Ag/AgCl). Velocidade de varredura: 100 mV/s.....	81
Figura 30: voltamograma cíclico de um eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-3/NTPS em HClO ₄ 1,0M (<i>Versus</i> Ag/AgCl). Velocidade de varredura: 100 mV/s.....	82
Figura 31: voltamograma cíclico de um eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-4/NTPS em HClO ₄ 1,0M (<i>Versus</i> Ag/AgCl). Velocidade de varredura: 50 mV/s.....	82
Figura 32: imagem de microscopia de força atômica (AFM) de uma camada de NTCPS dispersos por “drop-coating” sobre uma superfície de silício, de acordo com o método descrito na seção 3. Gentilmente cedido por Michael E.G. Lyons e Gareth Keeley, Trinity College, Dublin, Irlanda.....	83
Figura 33: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-1/NTCPS em HClO ₄ 1,0M. (a) redução, salto de -250 mV a -450 mV. Duração do pulso: 0,01s. (b) oxidação, salto de -450 mV a -250 mV. Duração do pulso: 0,01s.....	84
Figura 34: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-2/NTCPS em HClO ₄ 1,0M. (a) redução, salto de -250 mV a -400 mV. Duração do pulso: 0,01s. (b) oxidação, salto de -400 mV a -250 mV. Duração do pulso: 0,01s.....	85
Figura 35: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-3/NTCPS em HClO ₄ 1,0M. (a) redução, salto de -250 mV a -	

450 mV. Duração do pulso: 0,01s. (b) oxidação, salto de -450 mV a -250 mV. Duração do pulso: 0,01s.	86
Figura 36: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-4/NTCPS em HClO_4 1,0M. (a) redução, salto de -250 mV a - 400 mV. Duração do pulso: 0,01s. (b) oxidação, salto de -400 mV a -250 mV. Duração do pulso: 0,01s.	87
Figura 37: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes de corrente para o compósito NDI-1/NTCPS mostrados na Figura 33. (a) Redução. (b) Oxidação.	88
Figura 38: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes de corrente para o compósito NDI-2/NTCPS mostrados na Figura 34. (a) Redução. (b) Oxidação.	89
Figura 39: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes de corrente para o compósito NDI-3/NTCPS mostrados na Figura 35. (a) Redução. (b) Oxidação.	90
Figura 40: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes de corrente para o compósito NDI-4/NTCPS mostrados na Figura 36. (a) Redução. (b) Oxidação.	91
Figura 41: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução do compósito NDI-1/NTCPS (ver Figura 34). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.	92
Figura 42: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação do compósito NDI-1/NTCPS (ver Figura 34). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.	93
Figura 43: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução do compósito NDI-2/NTCPS (ver Figura 35). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.	94
Figura 44: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação do compósito NDI-2/NTCPS (ver Figura 35). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.	95
Figura 45: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução do compósito NDI-3/NTCPS (ver Figura 36). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.	96
Figura 46: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação do compósito NDI-3/NTCPS (ver Figura 36). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.	97
Figura 47: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução do compósito NDI-4/NTCPS (ver Figura 37). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.	98
Figura 48: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação do compósito NDI-4/NTCPS (ver Figura 37). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: rendimentos das reações de síntese das NDIs.	52
Tabela 2: dados voltamétricos obtidos para as NDIs em AN.....	56
Tabela 3: dados voltamétricos obtidos para as NDIs em NMP.....	57
Tabela 4: dados de voltametria obtidos para eletrodos de carbono vítreo modificados com NDI-1 e NDI-2.....	67
Tabela 5: constantes de velocidade para a reação de transferência de elétrons de NDIs adsorvidas sobre carbono vítreo, obtidas a partir dos transientes cronoamperométricos, por ajuste de funções exponenciais.....	78
Tabela 6: constantes de velocidade média, km, e parâmetros de dispersão, γ , para a reação de transferência de elétrons de NDIs adsorvidas sobre carbono vítreo, obtidas pelo modelo de Albery.	78
Tabela 7: dados voltamétricos para os compósitos NDI/NTCPS.....	83
Tabela 8: constantes de velocidade para a reação de transferência de elétrons nos compósitos NDI/NTCPS, obtidas a partir dos transientes cronoamperométricos, por ajuste de funções exponenciais.	100
Tabela 9: constantes de velocidade média, km, e parâmetros de dispersão, γ , para a reação de transferência de elétrons (redução) em compósitos NDI/NTCPS, obtidas pelo modelo de Albery.	100
Tabela 10: constantes de velocidade média, km, e parâmetros de dispersão, γ , para a reação de transferência de elétrons (oxidação) em compósitos NDI/NTCPS, obtidas pelo modelo de Albery.....	100

LISTA DE SIGLAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> - Microscopia de Força Atômica
AN	acetonitrila
CADP	cronoamperometria de degrau de potencial
CV	carbono vítreo
DMF	dimetilformamida
FET	<i>Field Effect Transistor</i> - Transistor de Efeito de Campo
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LED	<i>Light Emitting Diode</i> - Diodo Emissor de Luz
MLE	<i>molecular layer epitaxy</i> – epitaxia molecular
NDI	naftaleno-diimida
NDI-1	N, N'-(N,N'-dimetiletildiamino)-1,4,5,8-di-naftalimida
NDI-2	N, N'-(N,N'-dimetilpropildiamino)-1,4,5,8-di-naftalimida
NDI-3	N, N'-2-hidroxietil-1,4,5,8-di-naftalimida
NDI-4	N, N'-2-aminoetil-1,4,5,8-di-naftalimida
NI	naftalimida
NMP	N-metilpirrolidona
NTC	nanotubo de carbono
NTCPM	nanotubo de carbono de paredes múltiplas
NTCPS	nanotubo de carbono de parede simples
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> - Diodo Orgânico Emissor de Luz
PDI	perileno-diimida
PTBA	perclorato de tetrabutílamônio
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i> - Microscopia de Varredura por Tunelamento
TMS	tetrametilsilano
VC	voltametria cíclica

SUMÁRIO

1.	Introdução	19
1.1.	Imidas aromáticas	20
1.2.	Diimidas aromáticas	23
1.3.	Funcionalização de superfícies condutoras com moléculas eletro-ativas 29	
1.4.	Nanotubos de carbono em eletroquímica	32
1.5.	Técnicas eletroquímicas: princípios gerais.....	33
1.5.1.	Técnicas de varredura linear: voltametria cíclica (Brett e Brett, 1996; Bard e Faulkner, 2001)	33
1.5.2.	Técnicas de degrau e impulso: cronoamperometria de degrau de potencial (CADP) de sistemas imobilizado (Albery, Bertlett <i>et al.</i> , 1985; Bard e Faulkner, 2001)	36
2.	Objetivos.....	40
3.	Materiais e métodos.....	41
3.1.	Síntese e caracterização	41
3.1.1.	Preparação da N, N'-(N,N'-dimetiletildiamino)-1,4,5,8-di-naftalimida, naftaleno-diimida-1 (NDI-1)	42
3.1.2.	Preparação da N, N'-(N,N'-dimetilpropildiamino)-1,4,5,8-di-naftalimida, naftaleno-diimida-2 (NDI-2)	43
3.1.3.	Preparação da N, N'-2-hidroxietil-1,4,5,8-di-naftalimida, naftaleno- diimida-3 (NDI-3)	43
3.1.4.	Preparação da N, N'-2-aminoetil-1,4,5,8-di-naftalimida, naftaleno- diimida-4 (NDI-4)	44
3.1.5.	Caracterização espectrométrica e estrutural	44
3.1.6.	Espectros.....	45
3.2.	Eletroquímica.....	46
3.2.1.	Solventes.....	46
3.2.2.	Instrumentação eletroquímica.....	46
3.2.3.	A cela eletroquímica	46
3.2.4.	Eletrodos de trabalho	47
3.2.5.	Eletrodos de referência	47
3.2.6.	O contra-eletródo	48
3.2.7.	Padrão interno de ferroceno para estudos eletroquímicos em meios não aquosos	48
3.2.8.	Eletrólito suporte para estudos eletroquímicos em meios não aquosos .	49
3.2.9.	Metodologia de modificação de eletrodos de carbono vítreo por adsorção de naftaleno-diimidas	49
3.2.10.	Metodologia de obtenção de eletrodos compósitos naftaleno-diimidas/ nanotubos de carbono sobre substratos de ouro	49
4.	Resultados e discussão	51
4.1.	Síntese e caracterização	51
4.2.	Voltametria cíclica de naftaleno-diimidas em solução.....	52
4.3.	Eletroquímica de eletrodos de carbono vítreo modificados com NDIs..	65
4.4.	Eletroquímica de compósitos NDI / NTCPS	79
5.	Conclusões.....	102
6.	Referências	103

1. Introdução

O advento da tecnologia de circuitos integrados no início dos anos 60 proporcionou uma verdadeira revolução em áreas como telecomunicações e processamento e armazenamento de informação. Atualmente, um único *chip* de memória com o tamanho de uma unha pode conter mais de 400 milhões de transistores. Entretanto, a estratégia de contínua miniaturização de componentes em chips de silício aproxima-se de seus limites teóricos – os quais, estima-se, possam vir a ser alcançados até o final desta década (Tour, 2000). Atualmente, os custos de implementação de uma linha de produção de *chips* de alta densidade são da ordem de 2,5 bilhões de dólares, e estima-se que estes custos devem subir para aproximadamente 15 bilhões por volta de 2010, podendo superar os 100 bilhões de dólares a partir de 2015. Tais custos excederão a capacidade de investimento mesmo dos maiores consórcios industriais (Reed e Tour, 2000). Assim, a busca por tecnologias alternativas aos semicondutores inorgânicos tradicionais torna-se essencial.

A pesquisa na área de condutores e fotocondutores orgânicos iniciou-se ainda em 1906, com a descoberta das propriedades fotocondutoras do antraceno sólido (Okamoto e Brenner, 1964). Entretanto, a descoberta permaneceu como mera curiosidade até 1938, quando Chester Carlson registrou a primeira patente do processo de fotocópia, na época por ele batizado de “eletrofotografia”. O dispositivo fotosensível patenteado por Carlson era baseado em filmes finos de antraceno e enxofre sublimados sobre uma placa de zinco (Law, 1993). A primeira fotocopadora comercial, a Xerox modelo A, entretanto, surgiu apenas em 1949.

A partir dos anos 50, as propriedades fotocondutoras de sólidos orgânicos passaram a ser intensamente investigadas, e os mecanismos de geração e transporte de cargas em sólidos moleculares começava a ser compreendido. No início dos anos 60, foram observados, pela primeira vez, fenômenos de eletroluminescência em materiais orgânicos. Os fundamentos de

nosso atual conhecimento em processos de excitação eletrônica, transporte de energia e fotoquímica estavam estabelecidos. O enorme potencial tecnológico desta classe de materiais foi rapidamente reconhecido, e nos anos que se seguiram muito esforço foi dispendido na tentativa de obtenção de dispositivos práticos baseados em materiais orgânicos, como LEDs (Sheats, Chang *et al.*, 1999) e células fotovoltaicas — a crise energética na década de 70 deu motivação adicional à pesquisa em fotocondutores para conversão de energia solar (Kearns e Calvin, 1958; Inokuchi, Maruyama *et al.*, 1961; Reucroft, Takahash.K *et al.*, 1974; Meier, Albrecht *et al.*, 1976; Meier, Albrecht *et al.*, 1977).

Em 1973, foi reportada a descoberta do primeiro “metal sintético”, um complexo orgânico de transferência de carga apresentando condutividade no estado sólido tipicamente metálica, inaugurando o novo campo de pesquisa dos chamados “metais sintéticos” (Ferraris, Walatka *et al.*, 1973).

Atualmente, ao menos 90% das fotocopiadoras comerciais empregam tecnologias à base de fotocondutores orgânicos, moleculares ou poliméricos (Law, 1993). A tecnologia de LEDs e displays orgânicos já é aplicada comercialmente. A demonstração da eficiência de dispositivos como transistores baseados em materiais orgânicos (Katz, Lovinger *et al.*, 2000; Baeg, Noh *et al.*, 2006; Kajii, Okuya *et al.*, 2006; Singh, Erten *et al.*, 2006) evidencia a importância que estes materiais devem assumir para a indústria optoeletrônica nos próximos anos.

1.1. Imidas aromáticas

O interesse científico nesta classe de compostos reside, originalmente, na sua aplicação como pigmentos. Pigmentos derivados da naftaleno-1,8-dicarboximida (naftalimida, Esquema 1) possuem enorme importância para a indústria, dada sua versatilidade sintética e estabilidade química.

Esquema 1: naftalimida (NI).

A naftalimida (NI) é um sólido cristalino incolor, preparada industrialmente pela oxidação do acenafteno a anidrido naftálico seguida pela conversão deste à imida (Haremsa, 2002). A substância torna-se interessante em química de corantes apenas quando o sistema aromático é submetido à substituição com grupos elétron-doadores, preferencialmente nas posições 4 e 5, produzindo compostos coloridos. As propriedades elétron-atratoras do sistema carbonílico conjugado ao sistema π aromático tornam a molécula especialmente suscetível a reações de substituição nucleofílica aromática, de forma que grupos halogênio, nitro ou sulfônico ligados aos anéis podem ser facilmente trocados por grupos alcoxi, fenoxi, amino ou mecapto.

Derivados 4-alcoxi e 4,5-dialcoxi são fracamente coloridos, mas de grande interesse comercial como branqueadores óticos devido à sua intensa fluorescência na região do azul (Haremsa, 2002). A introdução de átomos de enxofre ou nitrogênio nas posições 4 e 5 produz compostos coloridos (Esquema 2) Juntamente com as perileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimidas e as perinonas, que também podem ser classificadas como derivados de naftalimidas, é possível cobrir todo o espectro de cores.

Esquema 2: derivados da NI utilizados na indústria de corantes

As aplicações de derivados da naftalimida hoje abrangem desde as mais convencionais, como corantes para fibras têxteis, plásticos e tintas automotivas até as mais sofisticadas, como corantes laser, pigmentos fotocondutores para fotocopiadoras (Law, 1993) e cristais-líquidos para displays coloridos (Wiederrecht, Yoon *et al.*, 1997).

Em acetonitrila, as NIs apresentam uma redução reversível associada à formação do ânion radical na faixa de potenciais de -1,0 a -1,3 V (versus EPH) (Kolosov, Adamovich *et al.*, 2002). Os espectros de emissão de fluorescência e de absorção desta classe de compostos são usualmente imagens especulares, o que indica que a molécula em seu estado Frank-Condon relaxado possui uma geometria próxima a do estado fundamental (Barros, Molinari *et al.*, 1993). Entretanto, quando os substituintes podem interagir por conjugação com o sistema π naftalênico, as propriedades de emissão mudam drasticamente. Neste caso, observa-se fluorescência dual, associada a dois estados emissores diferentes. Uma emissão de baixa

energia, com caráter de transferência de carga (CT), e a segunda, típica das NIs, a baixos comprimentos de onda, centrada no cromóforo “naftalimida” (Cao, Chang *et al.*, 2005).

1.2. *Diimidas aromáticas*

A presença de um segundo grupamento imida conjugado ao anel produz compostos com propriedades físico-químicas distintas das NIs. As diimidas derivadas do dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico, conhecidas como naftaleno-diimidas (NDIs) (Esquema 3), não são diretamente aplicáveis como corantes ou pigmentos por consistirem em moléculas demasiado simétricas e portanto destituídas de interações tipo aceptor-doador intramoleculares importantes.

Esquema 3: estrutura geral das naftaleno-diimidas (NDI). O grupo R pode ser H ou um grupo orgânico.

No entanto, servem de precursores para uma série de diimidas assimétricas coloridas. A reação do anidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico com 1,2-diaminobenzenos produz uma classe importante de corantes “vat dye” (Esquema 4), utilizados na indústria têxtil (Ullman, 2002).

Esquema 4: derivados do anidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico utilizados na indústria como “vat dyes”

Sob o ponto de vista de sua aplicação como materiais moleculares em dispositivos eletrônicos, a propriedade mais importante das NDIs é sua afinidade por elétrons. Devido ao caráter eletro-retirador das carbonilas, as NDIs apresentam potenciais de redução substancialmente menos negativos que as NIs. Além disso, podem acomodar um segundo elétron, formando o diânion. Esta propriedade é importante no desenvolvimento de materiais moleculares transportadores de elétrons, uma vez que a mobilidade e o tipo dos portadores de carga majoritários nestes materiais depende das energias HOMO e LUMO e da repulsão elétron-elétron nas moléculas (Law, Tarnawskyj *et al.*, 1998; Fox, 1999).

Em solução, na presença de redutores como o ditionito de sódio, são reduzidas ao ânion radical NDI^{•-} (Esquema 5), bastante estável, de coloração púrpura (Penneau, Stallman *et al.*, 1991; Barros, Brochsztain *et al.*, 1997).

Esquema 5: redução de NDIs em solução.

Estes ânions radicais apresentam propriedades interessantes de agregação por empilhamento π em meio aquoso, formando aparentemente um triânion com caráter de transferência de carga intermolecular. Filmes finos destes triânions depositados a partir de soluções aquosas apresentaram condutividades da ordem de $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ (Penneau e Miller, 1991). Foi demonstrado, para derivados funcionalizados com grupos alquil-fosfonato, que estes ânions radicais podem ser estabilizados por precipitação induzida pela adição de íons Zr^{2+} , permanecendo estáveis no interior do retículo cristalino dos precipitados por vários dias (Brochsztain, Rodrigues *et al.*, 2002). Filmes ultrafinos automontados por complexação destes mesmos derivados com íons Zr^{2+} também foram estudados (Brochsztain, Nantes *et al.*, 2005). Estudos de fotólise relâmpago mostram que o mesmo ânion radical pode ser gerado fotoquimicamente (Aveline, Matsugo *et al.*, 1997). Esta propriedade tem sido explorada no desenvolvimento de sistemas biomiméticos do centro reação fotossintético e para fotoconversão de energia (Brochsztain, Campos *et al.*, 2003).

Em solução, as NDIs apresentam respostas voltamétricas típicas, nas quais dois processos redox são discerníveis, correspondentes à formação do ânion radical e do diânion (Zhong, Kwan *et al.*, 1992; Miller, Zhong *et al.*, 1994).

As propriedades espectroscópicas de NDIs são bastante características. Soluções diluídas em solventes não aromáticos como acetonitrila ou clorofórmio apresentam bandas de absorção vibronicamente resolvidas na faixa de 300 a 370 nm, o que indica que a interação do cromóforo com o solvente é fraca (Barros, Brochsztain *et al.*, 1997). O espectro de emissão de fluorescência nestas condições é imagem especular do espectro de absorção, o que permite concluir que a geometria do estado excitado é semelhante à do estado fundamental. Em soluções concentradas, ocorre uma diminuição nas bandas associadas aos monômeros, acompanhada pelo surgimento de uma nova banda larga a comprimentos de onda menores, associada à formação de agregados. Em solventes aromáticos, mudanças nos espectros de absorção e de emissão de fluorescência sugerem a formação de complexos com o solvente (Barros, Brochsztain *et al.*, 1997).

Figura 1: espectros de absorção e de emissão típicos: (a) de uma NDI em acetonitrila; (b) de uma NI.
(Aveline, Matsugo *et al.*, 1997)

Estreitamente relacionados às NDIs, os análogos derivados do anidrido perilênico também têm sido intensamente investigados como materiais moleculares. Neste caso, a extensão do sistema π produz alterações importantes nas propriedades físico-químicas comparadas as das NDIs. A mudança mais evidente está na cor dos sólidos, que passa do branco, amarelo-pálido ou castanho das NDIs simples para vermelho-vivo, marrom-escuro ou preto, no caso das PDIs. Estes efeitos devem-se ao aumento no caráter π - π^* da transição. Além disso, o rendimento quântico de fluorescência para as PDIs em solução é praticamente unitário, dada a diminuição do caráter n - π^* da transição, e conseqüente diminuição da

probabilidade de cruzamento intersistemas para o estado triplete. Em relação às propriedades eletroquímicas, a forma dos voltamogramas obtidos de PDIs solúveis é semelhante à das NDIs, apresentando dois processos redox reversíveis correspondendo à formação do ânion radical análogo ao reportado para NDIs e ao diânion (Sapagovas, Gaidelis *et al.*, 2006).

O emprego de derivados de imidas aromáticas na fabricação de dispositivos tem sido avaliado há alguns anos. Estudos envolvendo FETs (*Field Effect Transistors* - Transistores de Efeito de Campo) fabricados à base de N-fenil-perileno diimida (Esquema 6), evidenciaram a atividade de semicondutor tipo n e de formação de canais n destas espécies, com mobilidades de carga da ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Horowitz, Kouki *et al.*, 1996). As propriedades semicondutoras tipo n de derivados do naftaleno dianidrido foram também examinadas (Deluca, Giomini *et al.*, 1990). Estudos envolvendo FETs à base de NDIs mostraram que a natureza dos grupos N-alkil pode exercer profunda influência nas propriedades elétricas destes materiais; derivados flúor-alkilados apresentaram as melhores performances (Katz, Lovinger *et al.*, 2000).

Esquema 6: PDI utilizada em estudos de FETs.

Tipicamente, dispositivos a base de materiais moleculares como OLEDs, FETs e células fotovoltaicas são fabricados por técnicas de deposição térmica à vacuo. Evidentemente, há grande interesse no desenvolvimento de métodos de deposição por via úmida, muito mais simples. O desafio reside no fato de que, usualmente, métodos por via úmida tendem a fornecer filmes de má qualidade para aplicações eletrônicas, devido ao

elevado grau de heterogeneidade das superfícies e à tendência de moléculas pequenas à cristalização. Métodos de deposição por via úmida são usualmente adequados apenas para a obtenção de filmes de polímeros.

Apesar das dificuldades técnicas, estudos recentes demonstram que as abordagens baseadas na deposição térmica a vácuo podem ser promissoras. Heteroestruturas baseadas em NDIs como blocos de construção, fabricadas por epitaxia molecular (MLE, “molecular layer epitaxy”). O comportamento espectroscópico dos filmes foi comparado ao das espécies em solução (Ofir, Zelichenok *et al.*, 2006). Os estudos revelaram que os espectros de absorção e luminescência são dependentes do tamanho das nanoestruturas de NDI. Os autores atribuem as bandas de absorção e emissão a baixas energias, observadas para os filmes e para soluções concentradas das NDIs estudadas, a transições eletrônicas intermoleculares. A energia dessas transições depende do grau empilhamento π .

É sabido que interações moleculares influenciam profundamente o comportamento espectroscópico de diimidas aromáticas. Estas interações fazem com que diimidas aromáticas apresentem espectros no estado sólido dependentes do empacotamento. Quando dotadas de substituintes volumosos apresentam espectros de absorção no estado sólido semelhantes aos dos monômeros em solução. Substituintes de menor volume favorecem as interações moleculares e modificam o espectro. Dados de difração de raios-X mostram que as mudanças espectrais dependem da distância interplanar nos agregados π (Law, 1993; Graaf, Schlettwein *et al.*, 2000; Mizuguchi e Tojo, 2002; Del Cano, Parra *et al.*, 2004; Marcon, Dos Santos *et al.*, 2006).

1.3. Funcionalização de superfícies condutoras com moléculas eletro-ativas

A modificação de superfícies condutoras por adsorção de moléculas eletro-ativas é de grande importância em aplicações eletrônicas, e tem sido amplamente aplicada, por

exemplo, no desenvolvimento de sensores químicos e biosensores (Pumera, Sanchez *et al.*, 2006). Dentre os materiais condutores passíveis de modificação química, destaca-se o carbono vítreo.

O carbono vítreo (CV) constitui uma forma de carbono de alta pureza produzida pela decomposição térmica de polímeros reticulados em atmosfera inerte. Apresenta grande resistência química, alta dureza e baixíssima permeabilidade a gases, graças à ausência de poros abertos em sua estrutura. Essas propriedades permitem que seja utilizado em substituição a metais nobres em inúmeras aplicações – em especial, na confecção de eletrodos para eletroquímica.

Figura 2: modelo da estrutura do carbono vítreo (Jenkins e Kawamura, 1971).

A despeito de sua estabilidade química, superfícies de CV podem ser modificadas por diversas técnicas, o que permite obter eletrodos com características especiais. Essas técnicas incluem tratamentos térmicos diversos (Schrack, Schwarz *et al.*, 2005), ataque por ozônio sob luz ultra-violeta (Zhou e Wipf, 2001), ataque por plasma (Coen, Keller *et al.*,

2002; Mortensen, Kusano *et al.*, 2006) e oxidação eletroquímica (Szazdi, Gulyas *et al.*, 2002). O efeito destes tratamentos sobre a superfície do CV é ainda tema de discussão.

Diversas espécies eletroativas têm sido imobilizadas sobre eletrodos de CV. A imobilização de enzimas tem importância fundamental no desenvolvimento de biosensores (Liu, Miller *et al.*, 2005; Pumera, Sanchez *et al.*, 2006). Outros trabalhos reportam a modificação de eletrodos de CV por adsorção de corantes orgânicos. Antraquinonas adsorvidas, por exemplo, foram aplicadas no desenvolvimento de sensores de oxigênio (Salimi, Eshghi *et al.*, 1999; Manisankar, Gomathi *et al.*, 2005) e na determinação de hemoglobina em amostras de sangue (Zhu e Li, 1998).

Aparentemente, o tratamento de superfícies de CV por anodização induz a formação de quinonas e hidroquinonas por oxidação (Barbero, Silber *et al.*, 1988; Barbero e Kotz, 1993). Essas espécies ancoradas à superfície seriam responsáveis pelo aparecimento de ondas voltamétricas ao redor de 0,6 V (versus EPH) relatadas pelos autores (Maruyama e Abe, 2001).

Figura 3: ondas voltamétricas observadas após anodização de eletrodos de carbono vítreo em meio ácido (Maruyama e Abe, 2001).

1.4. Nanotubos de carbono em eletroquímica

Desde sua descoberta, nanotubos de carbono (NTC) (Iijima, 1991) têm atraindo cada vez mais o interesse de pesquisadores na área de materiais. NTC podem ser vistos como redes de átomos de carbono sp^2 , arranjadas em folhas gráficas e enroladas formando cilindros. Nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS, Figura 4) apresentam excelente estabilidade química, alta resistência mecânica e uma ampla faixa de condutividades. Dependendo de sua quiralidade e do diâmetro dos tubos, um único tubo isolado pode apresentar comportamento elétrico isolante, semicondutor ou metálico (Ouyang, Huang *et al.*, 2002). Numa amostra típica, aproximadamente um terço dos NTCPS podem ser considerados metálicos. Devido à sua alta energia livre superficial, os NTC tendem a se organizar em agregados compostos de dezenas a centenas de tubos alinhados paralelamente.

Figura 4: nanotubos de carbono de paredes simples (Fonte: Wikipedia)

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) são constituídos por diversas camadas de folhas de grafeno, enroladas em cilindros concêntricos. A proximidade entre as camadas faz com que os NTCPM comportem-se como metais.

As propriedades eletroquímicas de nanotubos são pouco compreendidas e investigações mais detalhadas são ainda necessárias (Papakonstantinou, Kern *et al.*, 2005). No entanto, NTC são tidos como excelentes candidatos para aplicação em sensores e nanodispositivos.

Estudos de microscopia de varredura por tunelamento (STM) revelam que a estrutura eletrônica e, portanto, as propriedades de transporte de cargas em NTC dependem não apenas de parâmetros estruturais mas também do ambiente local onde estão inseridos. Mais especificamente, a influência da atmosfera iônica na estrutura eletrônica de NTCPS foi avaliada teoricamente (Heller, Kong *et al.*, 2006). Os autores mostraram que o ambiente eletrolítico pode afetar a cinética de transferência heterogênea de elétrons entre o NTCPS e espécies em solução.

1.5. Técnicas eletroquímicas: princípios gerais

1.5.1. Técnicas de varredura linear: voltametria cíclica (Brett e Brett, 1996; Bard e Faulkner, 2001)

Dentre as técnicas disponíveis para o estudo de processos eletródicos, os métodos de varredura de potencial são provavelmente os mais populares. Estes métodos consistem na aplicação ao eletrodo de trabalho de um potencial variado de forma contínua com o tempo, enquanto se registra a resposta de corrente do sistema eletroquímico. A corrente total observada pode originar-se de processos faradaicos de redução ou oxidação, da corrente de carga da dupla camada elétrica ou de processos de adsorção/desorção na superfície do eletrodo. A técnica de varredura linear de potencial tem sido utilizada no diagnóstico

qualitativo de mecanismos de reação, na identificação e caracterização de espécies em solução e na estimativa de parâmetros cinéticos de reações redox.

Em voltametria cíclica, a varredura de potencial é invertida ao atingir-se um potencial previamente definido. A forma da curva de potencial aplicada ao eletrodo de trabalho é esquematizada na Figura 5. Os parâmetros de interesse são:

- O potencial inicial, E_i ;
- A direção de varredura inicial;
- A velocidade de varredura;
- O potencial máximo, E_{max} ;
- O potencial mínimo, E_{min} ;
- O potencial final, E_f .

Figura 5: forma da curva de potencial aplicada ao eletrodo de trabalho e parâmetros de interesse.

Na presença de uma espécie eletro-ativa passível, por exemplo, de sofrer redução, registra-se uma corrente faradaica associada ao processo

A cinética global da reação eletródica depende da cinética da reação de transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie eletroquimicamente ativa e do transporte de massa das espécies envolvidas.

Em voltametria cíclica, uma reação eletródica é dita *reversível* quando a cinética de transferência de elétrons é rápida na escala de tempo da velocidade de varredura, isto é, $k_0 \gg k_d$. Neste caso, a concentração das espécies ativas nas proximidades do eletrodo é de equilíbrio, dada pela equação de Nerst. Para um eletrodo plano, a solução numérica da equação de difusão nestas condições fornece

$$i_{p,c} = -2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D O^{1/2} [O]_{\infty} v^{1/2}$$

ou, de forma condensada

$$i_{p,c} = 0,4463 n F A \sqrt{\frac{n F}{R T}} [O]_{\infty} \sqrt{D v}$$

onde A representa a área do eletrodo em cm^2 , D a constante difusional da espécie ativa em sua forma oxidada $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $[O]_{\infty}$ é a concentração da forma oxidada no seio da solução em mol cm^{-3} e v a velocidade de varredura em Vs^{-1} . As correntes de pico, portanto, são dependentes da raiz quadrada da velocidade de varredura. A obtenção de gráficos lineares para os processos catódico e anódico indica que o sistema encontra-se em regime de reversibilidade nas condições experimentais, com a cinética sob controle difusional.

Outras características importantes de sistemas reversíveis são as relações entre as correntes de pico catódica e anódica, cuja razão idealmente deve ser unitária, a separação dos picos catódico e anódico, ΔE_p , e os potenciais de equilíbrio, $E_{1/2}$. Em resumo:

- $|i_{pc} / i_{pa}| = 1$

- $E_{pa} - E_{pc} = \frac{57,0}{n} mV$
- E_p deve ser independente de v

Na prática, devido a efeitos de resistência interna da célula, os valores de ΔE_p são geralmente maiores que 57 mV, especialmente quando são empregados meios não aquosos.

A resposta voltamétrica de espécies adsorvidas ou imobilizadas difere daquela de espécies dissolvidas, uma vez que não envolve transporte de massa. Neste caso, os voltamogramas cíclicos são simétricos e os valores de E_{pc} e E_{pa} coincidem.

A corrente de pico para um sistema não-difusivo reversível é dada por

$$i_{p,c} = -\frac{n^2 F^2 A \Gamma_o}{4RT} v$$

onde Γ_o é a cobertura superficial da espécie ativa na forma oxidada. Assim, a corrente de pico varia linearmente com v e não com $v^{1/2}$.

A baixas velocidades de varredura, situação em que as contribuições capacitivas associadas à carga da dupla camada elétrica podem ser desprezadas, a área sob os picos voltamétricos fornece uma estimativa da cobertura superficial, de acordo com a expressão

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA}$$

onde Q é a carga em Coulomb e n o número de elétrons transferidos no processo.

1.5.2. Técnicas de degrau e impulso: cronoamperometria de degrau de potencial (CADP) de sistemas imobilizado (Albery, Bertlett et al., 1985; Bard e Faulkner, 2001)

Um degrau no potencial ou corrente aplicada representa uma alteração instantânea no sistema eletroquímico (Figura 6). A análise da evolução temporal do sistema após a perturbação permite obter informações acerca da cinética dos processos envolvidos.

Figura 6: representação esquemática (a) da curva de potencial aplicada ao eletrodo de trabalho num experimento de CADP e (b) a resposta típica em corrente.

O estudo da variação temporal da resposta de corrente sob controle potenciostático é conhecido por *cronoamperometria*. Para um sistema reversível em solução, a cinética é limitada pelo transporte de massa e portanto o método não pode fornecer informações acerca da cinética de transferência de elétrons na interface eletrodo/solução. Nessas condições, a variação da corrente com o tempo para um eletrodo plano é dada pela equação de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C_{\infty}}{(\pi t)^{1/2}}$$

onde C_{∞} é a concentração da espécie ativa na solução.

Para sistemas imobilizados, onde não há transporte de massa da espécie ativa, a variação da corrente com o tempo reflete diretamente a cinética de transferência de elétrons.

Neste caso, estudos cronoamperométricos permitem determinar o valor da constante de velocidade para a reação de transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie adsorvida.

Para uma cinética simples de primeira ordem, a variação da corrente com o tempo pode ser descrita por

$$i(t) = k_0 Q e^{-k_0 t}$$

O comportamento cinético de eletrodos modificados pode, no entanto, ser consideravelmente mais complexo.

Quando o comportamento cinético de sistemas heterogêneos é submetido à análise matemática, é comum observar desvios em relação à cinética de primeira ordem. Esse comportamento é tipicamente observado, por exemplo, nos decaimentos de fluorescência de sondas inseridas em ambientes micro-heterogêneos como micelas, membranas celulares, filmes Langmuir-Blodgett ou auto-montados, dispersões de nano-partículas de semicondutores e sistemas supra-moleculares. Albery e colaboradores (Albery, Bertlett *et al.*, 1985) sugeriram a possibilidade de representar o comportamento cinético de tais sistemas por um modelo que levasse em consideração seu caráter poli-disperso intrínseco. Para tal, sugeriram representar o logaritmo da constante cinética k por uma função gaussiana, introduzindo um segundo parâmetro γ adimensional, associado ao grau de dispersão.

$$k = k_m e^{(\gamma x)}$$

Para $\gamma = 0$, não há dispersão e o sistema comporta-se de acordo com uma lei cinética simples de primeira ordem.

À luz da teoria do estado de transição, a modificação corresponde a assumir que a energia de ativação para o processo redox na superfície do eletrodo é da forma

$$\Delta G^* = \langle \Delta G^* \rangle - RT \cdot \gamma x,$$

onde χ denota a ordenada que caracteriza a função gaussiana. Os autores sugerem recorrer a um procedimento numérico para estimar valores de γ a partir dos transientes originais. A partir dos transientes, determina-se por interpolação os valores de tempo correspondentes aos valores de corrente

- $i / i_0 = 0,5$, isto é, a meia vida do processo;
- $\tau_{7/8}$;
- $\tau_{1/e}$;

de modo que

$$\gamma \cong 0,92 \times \left(\frac{\tau_{7/8}}{\tau_{1/2}} - 3 \right)^{1/2}$$

Para o leitor interessado nos detalhes relativos aos procedimentos numéricos que conduzem a essa fórmula, remetemos ao artigo citado.

2. Objetivos

- Sintetizar e caracterizar uma série de naftaleno-diimidas (NDIs).
- Estudar o comportamento eletroquímico das NDIs em solução.
- Desenvolver métodos de funcionalização de substratos condutores com NDIs.
- Avaliar o comportamento eletroquímico de substratos condutores funcionalizados com NDIs.

3. Materiais e métodos

3.1. Síntese e caracterização

Os reagentes e solventes utilizados para as sínteses foram obtidos junto aos fornecedores comerciais e utilizados sem qualquer tratamento prévio de purificação:

- dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (Aldrich), 99%
- N,N'-dimetiletildiamina (Aldrich), 99%
- N,N'-dimetilpropildiamina (Aldrich), 99%
- 2-hidroxietilamina (Aldrich), 99%
- Etilenodiamina (Acros Organics), 99%.
- Ácido clorídrico concentrado (37%), grau analítico, fornecido pela Synth.

As sonicações foram realizadas em um sistema para banho ultra-sônico (Bransonic), dotado de temporizador, com saída de 25KHz de frequência e potência de 150Watts. O nível de água foi mantido constante para todas as reações.

De maneira geral, o método consiste em reagir o dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico com um excesso molar da amina de interesse em meio aquoso sob sonicação, para obter diretamente a NDI correspondente, conforme ilustrado no Esquema 7 (informação pessoal)¹. As caracterizações subseqüentes foram efetuadas a partir dos produtos em estado bruto, sem que se recorresse a qualquer procedimento de purificação.

¹ Triboni, E. R. O método de síntese foi desenvolvido pelo Dr. Triboni como parte de seu projeto de pós-doutoramento. Neste trabalho, apenas reproduzimos os procedimentos por ele desenvolvidos.

Esquema 7: rota de síntese para a obtenção das NDI 1 a 4.

3.1.1. Preparação da N, N'-(N,N'-dimetiletildiamino)-1,4,5,8-di-naftalimida, naftaleno-diimida-1 (NDI-1)

Esquema 8: estrutura da NDI-1.

Num Erlenmeyer com capacidade para 125 mL, foram colocados 268 mg (1,0 mmol) do dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico em 50 mL de água destilada, e em seguida, 882 mg (10^{-2} mol) de N,N'-dimetiletildiamina, de modo a se obter uma suspensão castanha. Esta foi submetida à sonicação à temperatura ambiente por 2 horas. Ao término da reação, adicionou-se 1 mL de HCl 15 % à mistura reacional. Obteve-se um precipitado amarelo-ouro, o qual foi isolado por filtração a vácuo em funil de vidro sinterizado, lavado com água destilada e seco ao ar ao abrigo da luz.

3.1.2. Preparação da N, N'-(N,N'-dimetilpropildiamino)-1,4,5,8-di-naftalimida, naftaleno-diimida-2 (NDI-2)

Esquema 9: estrutura da NDI-2.

Num Erlenmeyer com capacidade para 125 mL, foram colocados 268 mg (1,0 mmol) do dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico em 50 mL de água destilada, e em seguida, 1,022 g (10^{-2} mol) de N,N'-dimetilpropildiamina, de modo a se obter uma suspensão castanha. Esta foi submetida à sonicação à temperatura ambiente por 2 horas. Ao término da reação, adicionou-se 1 mL de HCl 15 % à mistura reacional. Obteve-se um precipitado alaranjado, o qual foi isolado por filtração a vácuo em funil de vidro sinterizado, lavado com água destilada e seco ao ar ao abrigo da luz.

3.1.3. Preparação da N, N'-2-hidroxietil-1,4,5,8-di-naftalimida, naftaleno-diimida-3 (NDI-3)

Esquema 10: estrutura da NDI-3.

Num Erlenmeyer com capacidade para 125 mL, foram colocados 268 mg (1,0 mmol) do dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico em 50 mL de água destilada, e em seguida,

610 mg (10^{-2} mol) de 2-hidroxietilamina, de modo a se obter uma suspensão castanha. Esta foi submetida à sonicação à temperatura ambiente por 2 horas. Ao término da reação, adicionou-se 1 mL de HCl 15 % à mistura reacional. Obteve-se um precipitado branco, o qual foi isolado por filtração a vácuo em funil de vidro sinterizado, lavado com água destilada e seco ao ar ao abrigo da luz.

3.1.4. Preparação da N, N'-2-aminoetil-1,4,5,8-di-naftalimida, naftaleno-diimida-4 (NDI-4)

Esquema 11: estrutura da NDI-4.

Num Erlenmeyer com capacidade para 125 mL, foram colocados 268 mg (1,0 mmol) do dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico em 50 mL de água destilada, e em seguida, 600 mg (10^{-2} mol) de 1,2-diaminoetano, de modo a se obter uma suspensão castanha. Esta foi submetida à sonicação à temperatura ambiente por 2 horas. Ao término da reação, adicionou-se 1 mL de HCl 15 % à mistura reacional. Obteve-se um precipitado avermelhado, o qual foi isolado por filtração a vácuo em funil de vidro sinterizado, lavado com água destilada e seco ao ar ao abrigo da luz.

3.1.5. Caracterização espectrométrica e estrutural

Espectros de ^1H -RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker AC200. Solventes deuterados usados para as análises: clorofórmio (CDCl_3) e dimetilsulfóxido (DMSO-d_6), todos com padrão interno TMS. Em alguns casos, os espectros foram obtidos de

suspensões, dada a baixa solubilidade dos compostos. Estas análises foram efetuadas pela Central Analítica do IQ/USP.

As análises por espectrometria de massas foram efetuadas por injeção direta num CG/EM Shimadzu 14B/QP5050A dotado de analisador quadrupolar. O método de ionização foi o de impacto de elétrons (IE), na Central Analítica do IQ/USP.

Espectros na região de Infravermelho (IV) foram determinados em um instrumento BOMEM-FTIR MB 155s, na região entre $300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, em pastilhas de KBr. Estas análises foram efetuadas em nosso laboratório.

Análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio foram executadas num instrumento automático para análise elementar Perkin-Elmer, modelo CHN 2400, pela Central Analítica do IQ/USP.

3.1.6. Espectros

Os espectros de absorção na região do UV-visível foram coletados num espectrofotômetro Cary modelo 300. Espectros de fluorescência foram tomados num espectrofluorímetro SPEX modelo DM 3000 F, em modo face frontal. Em ambos os experimentos foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm. Todos os solventes e reagentes empregados eram de grau analítico ou espectroscópico e não foram submetidos a qualquer processo de purificação. São listados a seguir:

- Acetonitrila (Merck), grau espectrofotométrico;
- Tolueno (Merck), grau HPLC;
- Ácido sulfúrico concentrado (Synth), grau analítico;
- Ácido trifluoroacético (Aldrich), 99%;
- Etanol anidro (Synth), grau analítico.

3.2. Eletroquímica

3.2.1. Solventes

Acetonitrila (AN) (Aldrich, grau HPLC) e N-metilpirrolidona (NMP) (Aldrich, grau analítico), foram empregados como fornecidos sem que recebessem qualquer tratamento de purificação. A água utilizada foi destilada e deionizada em sistema MilliQ. Nos experimentos envolvendo o uso de solução-tampão, foi empregado tampão fosfato comercial (Aldrich), 50 mM, pH 7,0.

3.2.2. Instrumentação eletroquímica

Em todos os experimentos eletroquímicos foi empregado um potenciostato CH, modelo 440, interfaceado com um microcomputador IBM/ PC. Este sistema engloba um gerador de funções digital, eletrônica de aquisição rápida e um galvanostato. O controle e aquisição foram efetuados por meio do software específico fornecido com a instrumentação.

3.2.3. A cela eletroquímica

A cela consistiu num frasco de vidro com capacidade para 20 mL dotado de uma tampa em teflon com quatro orifícios, de modo a permitir o posicionamento dos três eletrodos e um tubo de vidro para a purga com nitrogênio. Em todos os experimentos, a cela foi previamente borbulhada com nitrogênio ultra-puro por 15 minutos, a fim de remover o oxigênio dissolvido. Aplicou-se um fluxo constante de N₂ ultra-puro sobre a superfície da solução eletrolítica durante a execução dos experimentos, de modo a manter uma pressão positiva de gás inerte no interior da cela. Todos os trabalhos foram realizados à temperatura ambiente ($22 \pm 1^\circ\text{C}$).

3.2.4. Eletrodos de trabalho

Foram utilizados macroeletrodos de ouro e carbono vítreo encapsulados em teflon, ambos com 1 mm de raio, comercializados pela IJ Cambria. Os eletrodos foram polidos antes do início de cada experimento com alumina de duas granulometrias diferentes, primeiramente 0.5 microns e posteriormente 0.03 microns (material fornecido em kit para polimento de eletrodos comercializado pela IJ Cambria) até que se obtivessem superfícies perfeitamente refletoras quando vistas a olho nu. Em seguida, os eletrodos foram lavados em água ultra-pura e sonicados numa mistura água/ etanol 1:1 em volume por 10 minutos. Após a secagem ao ar, estavam prontos para a utilização. Entre cada coleta de dados, os eletrodos foram novamente polidos com alumina de 0.03 microns, exceção feita para os eletrodos modificados, os quais foram apenas lavados em água ultra-pura com o auxílio de uma pisseta.

3.2.5. Eletrodos de referência

Foram utilizados três tipos de eletrodos de referência, adequados para os diferentes solventes e eletrólitos empregados. Para os estudos envolvendo soluções aquosas foi utilizado um eletrodo de Ag/ AgCl, confeccionado a partir de um fio de prata recoberto com um filme AgCl eletrodepositado; este foi inserido no interior de um tubo de vidro de aproximadamente 1 mm de raio preenchido com uma solução aquosa de KCl 3,0 M. Na extremidade inferior do tubo de vidro foi adaptado, suportado por um tubo de plástico termo-retrátil, um disco poroso de vidro sinterizado.

Para os estudos em acetonitrila, utilizou-se um eletrodo de referência análogo ao anteriormente descrito, mas preenchido com uma solução de PTBA 0,1 M. O eletrodo mostrou-se estável por vários dias nas condições de estudo, fornecendo valores de potencial reprodutíveis.

Nos experimentos em que N-metilpirrolidona foi empregada como solvente, utilizou-se um eletrodo de prata-íon prata, preparado de modo análogo ao descrito anteriormente, a partir de um fio de prata imerso numa solução 0,01M de AgNO_3 em NMP, contendo ainda PTBA 0,1 M como eletrólito suporte.

Nos estudos efetuados em meios não-aquosos, a função dos eletrodos de referência foi apenas a de fornecer potenciais estáveis e reprodutíveis; os valores de medidas de potencial referem-se ao par redox ferroceno/ ferrocênio (Fc/ Fc^+), adicionado às soluções como padrão interno, e não ao potencial dos eletrodos de referência.

Os eletrodos de referência foram armazenados imersos nas respectivas soluções de preenchimento, ao abrigo da luz, até o momento do uso.

3.2.6. O contra-eletrodo

Foi utilizado um contra-eletrodo comercial (IJ Cambria), que consistia num fio de platina de aproximadamente 5 cm de comprimento. Dada a montagem da célula, garantiu-se que ao menos 3 cm do fio permanecessem imersos na solução eletrolítica. Antes de cada experimento, o contra-eletrodo foi lavado no mesmo solvente empregado para o preparo das soluções eletrolíticas.

3.2.7. Padrão interno de ferroceno para estudos eletroquímicos em meios não aquosos

Foi utilizado ferroceno 99% (Aldrich) como padrão interno para os estudos em acetonitrila e N-metilpirrolidona, conforme recomendação da IUPAC (Sawyer, Sobkowiak *et al.*, 1995). Assim, para os experimentos efetuados em meios não-aquosos, os valores de potencial apresentados neste trabalho referem-se sempre ao par Fc/ Fc^+ .

3.2.8. Eletrólito suporte para estudos eletroquímicos em meios não aquosos

Neste trabalho, foi utilizado como eletrólito suporte em meios não-aquosos o perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) fornecido pela Fluka, grau eletroquímico, sempre à concentração 0,1 M, tanto em AN como em NMP. Em soluções aquosas foram utilizados como eletrólitos suporte ácido perclórico, HClO_4 , (Aldrich, “analytical grade”) 1,0 M, cloreto de potássio (Aldrich, “analytical grade”) 1,0 M ou perclorato de lítio (Aldrich, “analytical grade”) 0,5 M.

3.2.9. Metodologia de modificação de eletrodos de carbono vítreo por adsorção de naftaleno-diimidas

Para a confecção dos eletrodos modificados de carbono-vítreo, desenvolveu-se o procedimento descrito a seguir. Após o polimento, conforme descrito no item 1.3, os eletrodos de carbono-vítreo foram submetidos a um tratamento de pré-anodização, visando a ativação química de sua superfície, conforme descrito na literatura (Manisankar, Gomathi *et al.*, 2005) Este consistiu na aplicação de uma sequência de 100 ciclos voltamétricos, na faixa de potenciais de 0,6 a 1,8 V (vs. Ag/ AgCl), em HClO_4 1,0 M aquoso, à velocidade de varredura de 100 mV/s. O eletrodo ativado foi então lavado em acetonitrila e imediatamente imerso numa solução 10^{-3} M da NDI de interesse em AN. Foram preparados eletrodos modificados com as NDI-1 e 2.

3.2.10. Metodologia de obtenção de eletrodos compósitos naftaleno-diimidas/nanotubos de carbono sobre substratos de ouro

Os compósitos de naftaleno-diimidas/ nanotubos de carbono de parede simples (NDI/NTCPS) foram preparados por “drop-coating” sobre a superfície de um eletrodo de trabalho de ouro.

O procedimento que forneceu resultados mais satisfatórios consistiu em depositar múltiplas camadas alternadas da NDI de interesse e de NTCPS. Para tal, preparou-se uma

suspensão pela adição de 1 mg de NTCPS em 10 mL de DMF e subsequente sonicação por 5 minutos. 20 uL dessa suspensão foram então depositados, por meio de uma pipeta automática, sobre a superfície do eletrodo. Para a remoção do solvente, o eletrodo foi mantido na posição vertical, com a superfície voltada para cima, sob fluxo de ar quente a 40° C produzido por um aquecedor doméstico, durante 20 minutos. Tomou-se a precaução de proteger a superfície do eletrodo com um anteparo de vidro durante o procedimento, a fim de evitar contaminação por poeira ou corpos estranhos e também evitar a exposição direta ao fluxo de ar, o que poderia levar à obtenção de filmes irregulares. Este procedimento foi repetido de modo a obter-se um filme uniforme que cobrisse completamente a superfície do eletrodo.

Em seguida, foram depositadas, sobre o filme de NTCPS, soluções ou suspensões, de acordo com a solubilidade, de cada uma das NDIs. No caso de suspensões, estas foram previamente sonicadas por 15 minutos antes da deposição. Em cada experimento, 20 uL de uma solução 10^{-3} M da NDI-1 (a única apreciavelmente solúvel) em acetonitrila ou 20 uL de uma suspensão de 2 mg da NDI (no caso das NDIs de 2 a 4) em 10 mL de acetonitrila foram depositados sobre uma camada de NTCPS. O mesmo procedimento descrito anteriormente foi empregado para a remoção do solvente. O processo foi repetido por três vezes até que se obtivesse um filme visível a olho nu. Finalmente, depositou-se uma última camada de NTCPS sobre o filme de NDI. Após cuidadosa lavagem em água ultra-pura, o eletrodo estava pronto para uso.

4. Resultados e discussão

4.1. Síntese e caracterização

De modo geral, o método sonoquímico forneceu os produtos de interesse com alto rendimento. Os dados relativos à caracterização estrutural são apresentados a seguir.

N, N'-(N,N'-dimetiletildiamina)-1,4,5,8-di-naftalimida, NDI-1: agulhas amarelo-vivo.

- ^1H -RMN (CDCl_3 , ppm): 2.3 (s, 12H, N- CH_3), 2.6 (t, 4H, CH_2), 4.3 (t, 4H, N(imida)- CH_2), 8.7 (s, 4H, Ar).
- EM m/z (%): 408M^+ , 377, 249, 153, 58.
- IV (KBr) ν (cm^{-1}): 3078, 2821, 2771, 1700, 1663, 1450, 1349, 1243, 1070.
- calc %.: C 64.69, H 5.92, N 13.72; encontrado: C 64.62, H 5.89, N 13.77.

N, N'-(propil-N,N'-dimetil)-1,4,5,8-di-naftalimida, NDI-2: agulhas laranja.

- ^1H -RMN (CDCl_3 , ppm): 2.0 (sexteto, 4H, CH_2), 2.8 (s, 6H, CH_3), 2.6(t, 4H, CH_2), 4.2(t, 4H, CH_2), 8.7(s, 4H, Ar).
- EM m/z (%): 436M^+ , 311, 266, 224, 178, 152, 126.
- IV (KBr) ν (cm^{-1}): 3078, 2821, 2771, 1700, 1663, 1450, 1349, 1243, 1070.
- calc. %: C 66.04, H 6.47, N 12.84; encontrado %: C 64.43, H 6.20, N 12.41.

N,N'-2-hidroxietil-1,4,5,8-di-naftalimida, NDI-3: pó branco ou amarelo claro.

- ^1H -RMN (CDCl_3 , ppm): 3.6 (q, 4H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.1 (t, 4H, N- CH_2), 4.8(t, 2H, OH), 8.6 (s, 4H, Ar).
- EM m/z (%): 354M^+ , 329, 311(100), 293, 281, 249, 178, 153, 126.
- IV (KBr) ν (cm^{-1}): 3502, 3080, 2982, 1704, 1664, 1579, 1333, 1243.

- calc %.: C 61.02, H 3.98, N 7.91; encontrado: C 60.46, H 4.03, N 7.78.

N,N'-(2-aminoetil)-1,4,5,8-di-naftalimida, NDI-4: pó marrom-avermelhado.

- ^1H -RMN (DMSO-d_6 , ppm): insolúvel.
- EM m/z (%): 352M^+ , 310, 281, 249, 178, 153, 126.
- IV (KBr) ν (cm^{-1}): 3352, 3262, 3080, 2982, 1701, 1663, 1579, 1333, 1243.
- calc %.: C 61.36, H 4.58, N 15.90; encontrado: C 60.98, H 4.53, N 15.78.

	Rendimento
NDI-1	95%
NDI-2	92%
NDI-3	85%
NDI-4	89%

Tabela 1: rendimentos das reações de síntese das NDIs.

4.2. *Voltametria cíclica de naftaleno-diimidas em solução*

As naftaleno-diimidas 1 a 4 foram estudadas por voltametria cíclica em solventes não aquosos. As NDIs 1 e 2 apresentam boa solubilidade tanto em acetonitrila (AN) quanto em N-metilpirrolidona (NMP), o que permitiu a investigação de seu comportamento voltamétrico em ambos os solventes. A NDI-3 foi estudada apenas em NMP. Dada a baixíssima solubilidade de NDI-4 tanto em AN como em NMP, foi possível apenas registrar voltamogramas para soluções *saturadas* de NDI-4 em NMP. Os voltamogramas apresentados da Figura 7 até a Figura 12 correspondem a soluções das NDIs 1 a 4 em AN e NMP, contendo PTBA 0,1 M como eletrólito suporte.

Figura 7: voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de NDI-1 em acetonitrila contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.

Figura 8: voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de NDI-1 em NMP contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.

Figura 9: voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de NDI-2 em acetonitrila contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.

Figura 10: voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de NDI-2 em NMP contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.

Figura 11: voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de NDI-3 em NMP contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.

Figura 12: voltamograma cíclico de uma solução saturada de NDI-4 em NMP contendo 0,1 M de PTBA como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV/s.

Todas as NDIs estudadas apresentaram os mesmos perfis voltamétricos típicos de NDIs (Miller, Zhong *et al.*, 1993; Bond, Goja *et al.*, 2004), caracterizados pela presença de dois pares de ondas voltamétricas correspondentes à formação do ânion radical $\text{NDI}^{\cdot-}$ e do diânion NDI^{2-} . Os valores de $E_{1/2}$ obtidos para ambos os processos são bastante próximos daqueles reportados por outros autores.

Observa-se que a separação dos picos é ligeiramente maior que a esperada para um sistema reversível ideal, o que é consistente com efeitos de resistência não-compensada (Bard e Faulkner, 2001). Os valores de $E_{1/2}$ para ambos os processos redox são independentes da velocidade de varredura, o que indica seu caráter reversível. A Tabela 2 sumariza os dados obtidos por voltametria em acetonitrila (AN). A Tabela 3 apresenta os dados referentes aos experimentos efetuados em NMP. Os símbolos $E_{1/2}$, E_{pc} , E_{pa} , ΔE_p e $\Delta E_{1/2}$ correspondem, respectivamente, ao potencial de meia-onda, potencial de pico catódico, separação entre os picos catódico e anódico e à separação entre os potenciais de meia-onda para os dois processos redox.

	Diimida-1	Diimida-2	Diimida-3	Diimida-4
$E_{1/2}$ (1), AN	-979,1 mV	-979 mV	Insolúvel	Insolúvel
E_{pc} (1)	-1015 mV	-1016 mV	---	---
E_{pa} (1)	-943 mV	-942 mV	---	---
ΔE_p (1)	72 mV	73 mV	---	---
$E_{1/2}$ (2), AN	-1406,5 mV	-1370 mV	---	---
E_{pc} (2)	-1444 mV	-1405 mV	---	---
E_{pa} (2)	-1369 mV	-1335 mV	---	---
ΔE_p (2)	75 mV	70 mV	---	---
$\Delta E_{1/2}$ AN	427,5 mV	391 mV	---	---

Tabela 2: dados voltamétricos obtidos para as NDIs em AN.

	Diimida-1	Diimida-2	Diimida-3	Diimida-4
$E_{1/2} (1), \text{NMP}$	-966,0 mV	-965 mV	-973,3 mV	-969 mV
$E_{pc} (1)$	-1004 mV	-1003 mV	-1011,6 mV	-1002 mV
$E_{pa} (1)$	-928 mV	-927 mV	-935 mV	-936 mV
$\Delta E_p (1)$	76 mV	76 mV	76 mV	66 mV
$E_{1/2} (2), \text{NMP}$	-1532,5 mV	-1541 mV	-1413,6 mV	-1368 mV
$E_{pc} (2)$	-1574 mV	-1581 mV	-1455,6 mV	-1406 mV
$E_{pa} (2)$	-1491 mV	-1501 mV	-1371,6 mV	-1330 mV
$\Delta E_p (2)$	83 mV	80 mV	84 mV	76 mV
$\Delta E_{1/2} \text{ NMP}$	566,5 mV	576 mV	440,0 mV	399 mV

Tabela 3: dados voltamétricos obtidos para as NDIs em NMP.

Conforme mostrado na Tabela 2, a separação entre os potenciais de equilíbrio, E^0 , associados à formação do ânion radical e do diânion das NDIs 1 e 2 em acetonitrila são bastante próximos. Isso indica que a mudanças nos substituintes não afeta significativamente a interação elétron-elétron nas formas reduzidas das moléculas (Bard e Faulkner, 2001). As mesmas espécies, NDI-1 e NDI-2 apresentam, em NMP (Tabela 3), um aumento de 139 mV e 185 mV, respectivamente, nos valores de ΔE^0 . Isto significa que o ânion radical é mais estável frente a uma segunda redução em NMP do que em AN. Este fenômeno pode ser atribuído à formação de pares ou agregados iônicos, e está associado ao menor poder de solvatação de íons da NMP relativamente à AN.

Com relação ao efeito dos substituintes, observa-se que os derivados dimetilamino (NDI-1 e NDI-2) apresentam, em NMP, separações substancialmente maiores de ΔE^0 quando comparados as NDIs 3 e 4. Este efeito não pode ser diretamente interpretado com base em conceitos como pareamento iônico ou efeitos indutivos dos substituintes.

A tendência à agregação de NDIs é amplamente documentada (Zhong, Kwan *et al.*, 1992; Brochsztain e Politi, 1999; Erten, Posokhov *et al.*, 2005), assim como a tendência à dimerização dos respectivos ânions radicais em solução (Penneau, Stallman *et al.*, 1991). Estudos espectroscópicos mostram que a agregação dos ânions radicais em solução leva ao surgimento de bandas de absorção na região do infravermelho próximo, típicas de sistemas eletrônicos altamente deslocalizados.

No caso das NDIs abordadas neste trabalho, observa-se forte tendência à agregação, especialmente para as NDI-3 e 4, dotadas de substituintes pouco volumosos, o que favorece o empilhamento π . A tendência à agregação das NDI-1 e 2 é menor, devido aos grupos dimetilamino volumosos. A formação de agregados manifesta-se na dificuldade de solubilização, de modo que, como já mencionado, a NDI-4 é praticamente insolúvel em todos os solventes testados e a NDI-3 requer sonicação por alguns minutos para que a dissolução seja completa. As NDI-1 e 2 são mais facilmente solubilizáveis em NMP e AN, mas verifica-se algumas vezes alguma turvação das soluções obtidas, inicialmente límpidas, após alguns minutos.

É interessante notar que a tendência à agregação das diferentes NDIs em AN ou NMP corresponde, qualitativamente, ao padrão observado na variação dos valores de ΔE^0 para as NDIs nos diferentes solventes.

Verifica-se, em NMP, a seguinte seqüência crescente de ΔE^0 para as diferentes NDIs: NDI-4 < NDI-3 < NDI-1 < NDI-2 (Tabela 3). Esta corresponde à seqüência aproximada de tendência à agregação. Em AN, a tendência observada entre NDI-1 e NDI-2 se inverte, de modo que a NDI-1 é mais facilmente solúvel. Novamente, observa-se o mesmo padrão nos valores de ΔE^0 .

Assim, pode-se especular que a formação de agregados seja responsável pelas variações nos valores de ΔE^0 . A formação de agregados por empilhamento π estabilizaria os ânions radicais formados, produzindo os deslocamentos para potenciais mais negativos, observados para a segunda redução.

A dependência das correntes de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura fornece indicações qualitativas sobre a velocidade da reação eletródica (ver Introdução, item 3). Gráficos Randles-Sevcik foram traçados para a primeira onda catódica e anódica das NDIs-1, 2 e 3. A boa linearidade observada indica que a cinética de transferência de elétrons na interface eletrodo-solução é rápida, e que portanto o processo global é limitado pelo transporte de massa ($k_0 \gg k_d$). Não foi possível obter tais curvas para a NDI-4 devido à baixa definição dos voltamogramas. Os gráficos mostrados da Figura 13 à Figura 17 ilustram esse comportamento.

Figura 13: Gráficos Randles-Sevcik para o primeiro processo redox de NDI-1 em AN. (a) curva catódica. (b) curva anódica.

Figura 14: Gráficos Randles-Sevcik para o primeiro processo redox de NDI-1 em NMP. (a) curva catódica. (b) curva anódica.

Figura 15: Gráficos Randles-Sevcik para o primeiro processo redox de NDI-2 em AN. (a) curva catódica. (b) curva anódica.

Figura 16: Gráficos Randles-Sevcik para o primeiro processo redox de NDI-2 em NMP. (a) curva catódica. (b) curva anódica.

Figura 17: Gráficos Randles-Sevcik para o primeiro processo redox de NDI-3 em NMP. (a) curva catódica. (b) curva anódica.

4.3. Eletroquímica de eletrodos de carbono vítreo modificados com NDIs

As propriedades eletroquímicas de eletrodos de carbono-vítreo modificados por adsorção de NDI-1 e NDI-2, as únicas suficientemente solúveis para possibilitar tais estudos, foram investigadas por voltametria cíclica e cronoamperometria de degrau de potencial (CADP). Estes estudos, conduzidos em meio aquoso, forneceram sinais voltamétricos semelhantes para ambas as espécies. Em solução aquosa de HClO_4 1,0 M, os voltamogramas são caracterizados pela presença de um único processo redox com $E_{1/2}$ ao redor de -333 mV para a NDI-1 (Figura 18) e -363 mV para NDI-2 (Figura 19).

Figura 18: voltamograma cíclico de um eletrodo de carbono vítreo modificado por adsorção de NDI-1.
Velocidade de varredura: 100 mV/s. Eletrólito suporte: HClO_4 1,0 M.

Figura 19: voltamograma cíclico de um eletrodo de carbono vítreo modificado por adsorção de NDI-2.
Velocidade de varredura: 100 mV/s. Eletrólito suporte: HClO₄ 1,0 M.

Assume-se que este processo corresponda à formação do ânion radical da NDI adsorvida. A reversibilidade química observada indica que o ânion radical mantém-se estável sobre o eletrodo. Mesmo a aplicação de 200 varreduras voltamétricas na região de interesse não produziu alterações apreciáveis nas respostas dos eletrodos modificados. Os adsorbatos mostraram-se altamente resistentes ao ataque químico: eletrodos submetidos a sonicação em solução de NaOH 1,0 M por 20 minutos não apresentaram qualquer alteração nos voltamogramas. Este comportamento é bastante surpreendente, dada a conhecida reatividade de naftaleno-diimidas frente à hidrólise em meios alcalinos (Barros, Cuccovia *et al.*, 2006). Apenas a sonicação em água-régia produziu alterações perceptíveis, ainda assim a tempos superiores a 15 minutos.

A etapa de pré-anodização das superfícies mostrou-se essencial para processo de adsorção. Qualitativamente, observou-se que a afinidade das NDIs pela superfície do carbono-vítreo depende fortemente do grau de anodização.

Os resultados quantitativos relacionados ao processo de adsorção mostraram-se pouco reprodutíveis. Entretanto, partir da integração de voltamogramas obtidos a baixas velocidades de varredura (20 a 30 mV/s), foi possível estimar a cobertura superficial. Valores típicos situaram-se na faixa de 4×10^{-10} a 4×10^{-9} mol/cm², consistentes com a formação de monocamadas (Bard e Faulkner, 2001). Entretanto, a baixa reprodutibilidade do método inviabilizou estudos mais sistemáticos que pudessem fornecer isothermas de adsorção. A Tabela 4 sumariza resultados típicos obtidos por voltametria para eletrodos de CV modificados.

	NDI-1	NDI-2
E _{pc} (mV)	-340	-384
E _{pa} (mV)	-325	-343
E _{1/2} (mV)	-333	-363
Γ (mol cm ⁻²)	3, 11 x 10 ⁻⁹	4,86 x 10 ⁻¹⁰

Tabela 4: dados de voltametria obtidos para eletrodos de carbono vítreo modificados com NDI-1 e NDI-2.

Os mesmos eletrodos modificados foram também estudados em tampão fosfato 50 mM, pH 7,0, contendo como eletrólito suporte KCl 1,0 M ou LiClO₄ 0,5 M. Nestes casos os voltamogramas não apresentaram qualquer pico faradaico discernível, sendo caracterizados apenas pela presença de correntes capacitivas na região de interesse. Isso indica que o transporte de prótons desempenha um papel fundamental na manutenção da neutralidade elétrica da superfície. Supõe-se, portanto, que o processo de redução dos adsorbatos seja acompanhado pela incorporação, pela superfície do eletrodo, de íons H⁺. Entretanto, as correntes capacitivas observadas em pH 7,0 sugerem que o processo faradaico subsiste em alguma extensão a baixas concentrações de íons H⁺. Supõe-se, assim, que contra-íons como K⁺ ou Li⁺ são incapazes de penetrar a superfície e compensar a carga injetada. O acúmulo de

contra-íons em camadas mais externas da superfície produziria os efeitos de capacitivos observados.

É possível que o processo de migração de prótons para o interior do filme se dê por “saltos” (“hopping”) entre grupos protonáveis presentes nas NDIs, sejam estes os dimetilamino terminais ou mesmo as carbonilas anulares, podendo ainda envolver a protonação/desprotonação de grupos funcionais produzidos pela oxidação do substrato durante o tratamento de pré-anodização.

A cinética de transferência de elétrons entre o substrato e as NDIs adsorvidas foi estudada por cronoamperometria de degrau de potencial (CADP). Os potenciais iniciais e finais foram definidos a partir dos voltamogramas. Antes da aplicação do salto de potencial, os eletrodos foram mantidos nos potenciais iniciais por 3 segundos.

Os transientes apresentados foram previamente subtraídos das respostas obtidas para eletrodos pré-anodizados não submetidos ao tratamento de adsorção. Desse modo, a contribuição de processos não-faradaicos associados, por exemplo, à capacitância da dupla camada elétrica, foi minimizada.

Os resultados obtidos em ambos os casos são semelhantes. Em todos os casos, observa-se um desvio significativo em relação ao esperado para uma cinética de primeira ordem. Esse desvio torna-se ainda mais evidente quando se traçam gráficos do logaritmo natural da corrente *versus* o tempo (Figura 20 a Figura 27).

O procedimento usualmente adotado quando tais desvios são observados consiste em recorrer ao ajuste de funções multi-exponenciais aos dados experimentais (ver Introdução, item 3). Tipicamente, utilizam-se funções bi-exponenciais de quatro parâmetros; funções exponenciais mais complexas, embora possam fornecer curvas melhor ajustadas, tendem a fornecer parâmetros com desvios-padrão muito elevados e de pouco significado concreto.

A interpretação física para um modelo bi-exponencial é a de que o comportamento cinético do sistema origina-se da participação simultânea de duas populações distintas de espécies reagentes, cada qual caracterizada por uma constante cinética independente.

O desvio em relação à cinética de primeira ordem é uma manifestação do caráter micro-heterogêneo da superfície, sobre a qual as moléculas eletro-ativas estão distribuídas.

Recorreu-se ao modelo cinético desenvolvido por Alberly para o tratamento dos dados de CADP. Este consiste, conforme explicitado na seção 1.3, num procedimento gráfico/numérico que permite determinar valores médios para a constante de transferência de elétrons, K_m , e o parâmetro de dispersão, γ , assumindo que k_m seja uma função gaussiana.

A seguir, são apresentados os transientes de corrente obtidos por CAPD para eletrodos de carbono vítreo modificados por adsorção das NDI 1 e 2, tanto para o processo de redução quanto para o de oxidação. Estes são seguidos de gráficos do logaritmo natural da corrente versus tempo, e de gráficos ilustrando os resultados obtidos por ajuste de curvas exponenciais simples de dois parâmetros e bi-exponenciais de quatro parâmetros da forma

$$i(t) = a \cdot \exp(-k_s t) \quad (\text{exponencial simples})$$

$$i(t) = a \cdot \exp(-k_a t) + b \cdot \exp(-k_b t) \quad (\text{exponencial dupla})$$

Figura 20: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de carbono vtreo modificado com NDI-1 em HClO₄ 1,0M. (a) reduo, salto de -250 mV a -400 mV. Durao do pulso: 0,01s. (b) oxidao, salto de -400 mV a -250 mV. Durao do pulso: 0,01s.

Figura 21: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de carbono vtreo modificado com NDI-2 em HClO₄ 1,0M. (a) reduo, salto de -250 mV a -450 mV. Durao do pulso: 0,01s. (b) oxidao, salto de -450 mV a -250 mV. Durao do pulso: 0,01s.

Figura 22: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes mostrados na Figura 20. (a) Redução. (b) Oxidação.

Figura 23: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes mostrados na Figura 21. (a) Redução. (b) Oxidação.

Figura 24: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução da NDI-1 (ver Figura 20). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Figura 25: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação da NDI-1 (ver Figura 20). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Figura 26: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução da NDI-2 (ver Figura 21). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Figura 27: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação da NDI-2 (ver Figura 21). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Eletrodo modificado	k_s (s⁻¹)	k_a (s⁻¹)	k_b (s⁻¹)	a / b
NDI-1 (redução)	600±24	284±6	2035±56	2,10
NDI-1 (oxidação)	613±22	303±8	1887±67	1,95
NDI-2 (redução)	640±25	302±5	2130±45	2,14
NDI-2 (oxidação)	647±22	339±8	2098±76	1,79

Tabela 5: constantes de velocidade para a reação de transferência de elétrons de NDIs adsorvidas sobre carbono vítreo, obtidas a partir dos transientes cronoamperométricos, por ajuste de funções exponenciais.

Eletrodo modificado	k_m (s⁻¹)	γ
NDI-1 (redução)	3559	1,5655
NDI-1 (oxidação)	2500	2,1576
NDI-2 (redução)	2681	1,4269
NDI-2 (oxidação)	2457	1,4440

Tabela 6: constantes de velocidade média, k_m , e parâmetros de dispersão, γ , para a reação de transferência de elétrons de NDIs adsorvidas sobre carbono vítreo, obtidas pelo modelo de Albery.

É sabido que a superfície do carbono vítreo apresenta baixa rugosidade após o polimento e que o material possui propriedades altamente isotrópicas (Dekanski, Stevanovic *et al.*, 2001). Assim, o grau de dispersão observado pode parecer surpreendente. É necessário lembrar, no entanto, que as NDIs não adsorvem sobre superfícies de carbono vítreo intactas, mas apenas em eletrodos submetidos à anodização. Sabe-se que a anodização de eletrodos de carbono vítreo aumenta significativamente sua hidrofilicidade, conforme demonstrado por

medidas de ângulo de contato (Maruyama e Abe, 2001). Como mencionado na seção 1.2, estes autores reportam a formação de espécies quinóides na superfície dos eletrodos, formadas pela oxidação do carbono vítreo.

Assim, a natureza química da superfície na qual as NDIs se encontram adsorvidas é na verdade bastante complexa. É provável que a interação das NDIs com a superfície possa se dar via ligações de hidrogênio envolvendo carbonilas e hidroxilas, forças tipo dipolo-dipolo e mesmo por complexação das NDIs com quinonas e hidro-quinonas covalentemente ligadas sobre a superfície do carbono vítreo oxidado. A heterogeneidade da superfície explicaria o comportamento cinético observado.

4.4. Eletroquímica de compósitos NDI / NTCPS

Foram preparados compósitos de naftaleno-diimidas e nanotubos de carbono de parede simples (NDI/NTPS) com as NDIs 1, 2, 3 e 4. Todos se mostraram eletroquimicamente ativos. Os voltamogramas em HClO_4 1,0 M mostram um único processo redox, situado na região de -320 a -450 mV. Aparentemente, a intensidade dos sinais relaciona-se à solubilidade das NDIs no solvente de deposição, e não à quantidade total de material depositado. A forma dos voltamogramas é pouco afetada por variações na velocidade de varredura, o que é consistente com um processo simples de transferência de um elétron. As demais NDI, por serem pouco solúveis, foram depositadas a partir de suspensões e forneceram voltamogramas mal definidos e correntes de pico mais baixas. Essas observações sugerem que os sinais observados estão associados a processos redox envolvendo apenas as NDI efetivamente adsorvidas sobre os NTCPS e não microcristais de NDIs no estado sólido.

Assim como em carbono vítreo, a redução das NDIs nos compósitos é claramente visível por voltametria apenas em meio ácido. A mudança do eletrólito de HClO_4 para tampões fosfato contendo KCl 1,0 M ou LiClO_4 0,5 M suprime o processo faradaico quase

que completamente. Novamente, essas observações sugerem que o processo redox no interior do filme é acompanhado da incorporação ou adsorção de íons H^+ para manutenção da neutralidade elétrica.

Os compósitos são menos estáveis à aplicação de varreduras voltamétricas sucessivas quando comparados aos eletrodos de carbono vítreo, e uma queda lenta dos sinais passa a ser observada.

Com o objetivo de melhorar a estabilidade as propriedades mecânicas dos compósitos, foram preparados eletrodos de NDI / NTCPS cobertos com filmes finos de Nafion[®]. O Nafion é um polímero sulfonado dotado de alta condutividade para prótons e cátions pequenos, mas isolante para elétrons e ânions. Foi observado, no entanto, que a deposição de filmes de nafion por drop-coating suprimia completamente a resposta voltamétrica dos eletrodos.

Os voltamogramas obtidos para os compósitos contendo NDIs de 1 a 4 em $HClO_4$ 1,0 M são apresentados da Figura 28 à Figura 31.

Figura 28: voltamograma cíclico de um eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-1/NTCPS em HClO_4 1,0M (*Versus* Ag/AgCl). Velocidade de varredura: 100 mV/s.

Figura 29: voltamograma cíclico de um eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-2/NTPS em HClO_4 1,0M (*Versus* Ag/AgCl). Velocidade de varredura: 100 mV/s.

Figura 30: voltamograma cíclico de um eletrodo de ouro modificado com composto NDI-3/NTPS em HClO₄ 1,0M (*Versus* Ag/AgCl). Velocidade de varredura: 100 mV/s.

Figura 31: voltamograma cíclico de um eletrodo de ouro modificado com composto NDI-4/NTPS em HClO₄ 1,0M (*Versus* Ag/AgCl). Velocidade de varredura: 50 mV/s.

	E_{pc}	E_{pa}	$E_{1/2}$
NDI-1/NTCPS	370	322	346
NDI-2/NTCPS	350	322	336
NDI-3/NTCPS	381	318	349
NDI-4/NTCPS	370	323	346

Tabela 7: dados voltamétricos para os compósitos NDI/NTCPS.

A cinética de transferência de elétrons nos compósitos NDI/NTCPS foi estudada também por CADP. Dada a morfologia extremamente complexa destes eletrodos (Figura 32), seria de se esperar que se observassem desvios relativos à cinética de primeira ordem. De fato, o caráter polidisperso dos eletrodos é evidenciado pelos gráficos apresentados da Figura 33 à Figura 48. Os dados referentes aos ajustes exponenciais encontram-se na Tabela 8. Os parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de Albery para a redução encontram-se na Tabela 9 e, para oxidação, na Tabela 10.

Figura 32: imagem de microscopia de força atômica (AFM) de uma camada de NTCPS dispersos por “drop-coating” sobre uma superfície de silício, de acordo com o método descrito na seção 3. Gentilmente cedido por Michael E.G. Lyons e Gareth Keeley, Trinity College, Dublin, Irlanda.

Figura 33: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-1/NTCPS em HClO_4 1,0M. (a) redução, salto de -250 mV a -450 mV. Duração do pulso: 0,01s. (b) oxidação, salto de -450 mV a -250 mV. Duração do pulso: 0,01s.

Figura 34: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-2/NTCPS em HClO_4 1,0M. (a) redução, salto de -250 mV a -400 mV. Duração do pulso: 0,01s. (b) oxidação, salto de -400 mV a -250 mV. Duração do pulso: 0,01s.

Figura 35: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-3/NTCPS em HClO_4 1,0M. (a) redução, salto de -250 mV a -450 mV. Duração do pulso: 0,01s. (b) oxidação, salto de -450 mV a -250 mV. Duração do pulso: 0,01s.

Figura 36: transientes de CADP obtidos para um mesmo eletrodo de ouro modificado com compósito NDI-4/NTCPS em HClO_4 1,0M. (a) redução, salto de -250 mV a -400 mV. Duração do pulso: 0,01s. (b) oxidação, salto de -400 mV a -250 mV. Duração do pulso: 0,01s.

Figura 37: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes de corrente para o compósito NDI-1/NTCPS mostrados na Figura 33. (a) Redução. (b) Oxidação.

Figura 38: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes de corrente para o compósito NDI-2/NTCPS mostrados na Figura 34. (a) Redução. (b) Oxidação.

Figura 39: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes de corrente para o compósito NDI-3/NTCPS mostrados na Figura 35. (a) Redução. (b) Oxidação.

Figura 40: gráficos do logaritmo natural da corrente normalizada contra o tempo construídos a partir dos transientes de corrente para o compósito NDI-4/NTCPS mostrados na Figura 36. (a) Redução. (b) Oxidação.

Figura 41: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução do compósito NDI-1/NTCPS (ver Figura 34). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Figura 42: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação do compósito NDI-1/NTCPS (ver Figura 34). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Figura 43: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução do compósito NDI-2/NTCPS (ver Figura 35). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Figura 44: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação do compósito NDI-2/NTCPS (ver Figura 35). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Figura 45: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução do compósito NDI-3/NTCPS (ver Figura 36). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Figura 46: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação do compósito NDI-3/NTCPS (ver Figura 36). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Figura 47: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a redução do compósito NDI-4/NTCPS (ver Figura 37). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Figura 48: curvas obtidas por ajuste de exponenciais aos transientes de corrente para a oxidação do compósito NDI-4/NTCPS (ver Figura 37). (a) Exponencial simples. (b) Exponencial dupla.

Compósito	k_s	k_a	k_b	a / b
NDI-1 / NTCPS (redução)	467±7	226±5	731±9	2,75
NDI-1 / NTCPS (oxidação)	624±16	216±13	1030±28	4,05
NDI-2 / NTCPS (redução)	714±15	268±4	1135±7	3,93
NDI-2 / NTCPS (oxidação)	857±23	291±5	1466±13	4,04
NDI-3 / NTCPS (redução)	317±5	248±1	1343±20	0,568
NDI-3 / NTCPS (oxidação)	355±8	255±1	1464±16	0,799
NDI-4 / NTCPS (redução)	453±13	302±6	1960±99	1,094
NDI-4 / NTCPS (oxidação)	367±12	224±5	1520±58	1,258

Tabela 8: constantes de velocidade para a reação de transferência de elétrons nos compósitos NDI/NTCPS, obtidas a partir dos transientes cronoamperométricos, por ajuste de funções exponenciais.

Compósito	k_m (s ⁻¹)	γ
NDI-1 / NTCPS (redução)	1326	0,8029
NDI-2 / NTCPS (redução)	1938	0,7636
NDI-3 / NTCPS (redução)	1136	1,1927
NDI-4 / NTCPS (redução)	1818	1,4842

Tabela 9: constantes de velocidade média, k_m , e parâmetros de dispersão, γ , para a reação de transferência de elétrons (redução) em compósitos NDI/NTCPS, obtidas pelo modelo de Albery.

Compósito	k_m (s ⁻¹)	γ
NDI-1 / NTCPS (oxidação)	1418	1,6251
NDI-2 / NTCPS (oxidação)	2336	0,8767
NDI-3 / NTCPS (oxidação)	1698	1,4812
NDI-4 / NTCPS (oxidação)	1886	1,6429

Tabela 10: constantes de velocidade média, k_m , e parâmetros de dispersão, γ , para a reação de transferência de elétrons (oxidação) em compósitos NDI/NTCPS, obtidas pelo modelo de Albery.

O tratamento de Albery mostra que os ajustes exponenciais tendem subestimar os valores de k . Como os ajustes dependem da quantidade de pontos amostrados, pode-se dizer que os modelos exponenciais são capazes de fornecer informações apenas a respeito dos sítios de cinética lenta, e são incapazes de acessar os sítios mais rápidos.

Os dados mostram uma maior dispersão nos valores de k_m para a oxidação relativamente à redução. Isto pode ser interpretado como uma perturbação na ocupação dos níveis eletrônicos dos NTCPS. Sabe-se que o ambiente elétrico local influencia a estrutura eletrônica de nanotubos. É possível que a injeção de elétrons no filme com a redução provoque alterações na densidade de estados nos nanotubos, o que afetaria diretamente a cinética de transferência de elétrons (Ouyang, Huang *et al.*, 2002; Heller, Kong *et al.*, 2006) entre os NTCPS e as moléculas de NDI.

5. Conclusões

Os estudos de voltametria cíclica em solução parecem indicar uma correlação entre as propriedades de agregação e a separação entre os potenciais de equilíbrio entre os dois pares redox observados para as NDIs. Esta relação, se confirmada, é de grande interesse na área de materiais moleculares para eletrônica, porque refletiria o grau de deslocalização eletrônica nestes materiais.

Os eletrodos de carbono vítreo modificados com as NDIs mostraram-se estáveis e apresentaram sinais bem definidos. Os transientes de CADP forneceram estimativas para as constantes de velocidade k para as reações de transferência de elétrons na superfície dos eletrodos. Foram observados desvios em relação à cinética de primeira ordem, atribuídos ao caráter micro-heterogêneo da superfície. Um modelo que considera a dispersão dos valores de k foi aplicado e comparado com dados obtidos por ajuste de funções exponenciais.

Foram também preparados compósitos à base de NDIs e nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) sobre eletrodos de ouro. Os sinais voltamétricos para compósitos foram reprodutíveis. A cinética de transferência de elétrons nestes eletrodos modificados foi estudada por metodologia análoga à aplicada aos eletrodos modificados de carbono vítreo.

Os resultados sugerem que os eletrodos estudados podem encontrar aplicação no desenvolvimento de sensores químicos, dispositivos eletroquímicos e em eletrocatalise.

6. Referências

- Albery, W. J., P. N. Bertlett, *et al.* A general model for dispersed kinetics in heterogeneous systems. J. Am. Chem. Soc., v.107, p.1854 - 1858. 1985.
- Aveline, B. M., S. Matsugo, *et al.* Photochemical mechanisms responsible for the versatile application of naphthalimides and naphthalindiimides in biological systems. Journal of the American Chemical Society, v.119, n.49, Dec 10, p.11785-11795. 1997.
- Bacic-Vukcevic, M., A. Udovicic, *et al.* Surface characteristics and modification of different carbon materials. Recent Developments in Advanced Materials and Processes, v.518, p.217-222. 2006.
- Baizer, M. M. Organic electrochemistry : an introduction and a guide. New York. 1973
- Balzani, V., A. Credi, *et al.* Photoprocesses. Current Opinion in Chemical Biology, v.1, n.4, Dec, p.506-513. 1997.
- Barbero, C. Evidence of switchable conductivity changes in glassy carbon oxide layers. Synthetic Metals, v.102, n.1-3, Jun, p.1362-1362. 1999.
- Barbero, C. e R. Kotz. Electrochemical Activation of Glassy-Carbon - Spectroscopic Ellipsometry of Surface Phase Formation. Journal of the Electrochemical Society, v.140, n.1, Jan, p.1-6. 1993.
- Barbero, C., J. J. Silber, *et al.* Studies of Surface-Modified Glassy-Carbon Electrodes Obtained by Electrochemical Treatment Its Effect on Ru(Bpy)₃(2+) Adsorption and the Electron-Transfer Rates of the Fe-2+/Fe-3+ Couple. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.248, n.2, Jul 8, p.321-340. 1988.
- Bard, A. J. e L. R. Faulkner. Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications: John Wiley & Sons, Inc. 2001
- Barros, T. C., S. Brochsztain, *et al.* Photophysical characterization of a 1,4,5,8-naphthalenediimide derivative. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, v.111, n.1-3, Dec, p.97-104. 1997.
- Barros, T. C., I. M. Cuccovia, *et al.* Mechanism of 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic acid dianhydride hydrolysis and formation in aqueous solution. Organic & Biomolecular Chemistry, v.4, n.1, p.71-82. 2006.
- Barros, T. C., G. R. Molinari, *et al.* Photophysical Properties of N-Alkyl-naphthalimides and Analogs. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, v.76, n.1-2, Dec 1, p.55-60. 1993.
- Bayer, I. S., I. Eroglu, *et al.* Photogalvanic effect in aqueous Methylene blue nickel mesh systems: Conversion of light into electricity. International Journal of Energy Research, v.25, n.3, Mar 10, p.207-222. 2001.

Bhattacharyya, S., E. Kymakis, *et al.* Photovoltaic properties of dye functionalized single-wall carbon nanotube/conjugated polymer devices. Chemistry of Materials, v.16, n.23, Nov 16, p.4819-4823. 2004.

Blankespoor, R., B. Limoges, *et al.* Dense monolayers of metal-chelating ligands covalently attached to carbon electrodes electrochemically and their useful application in affinity binding of histidine-tagged proteins. Langmuir, v.21, n.8, Apr 12, p.3362-3375. 2005.

Bockris, J. O. M. Surface electrochemistry : a molecular level approach. New York: Plenum. 1993

Bond, A. M. Voltammetric techniques for studying the redox Chemistry of Solids. J Solid State Electrochem, v.1, p.185-186. 1997.

Bond, A. M., A. Goja, *et al.* Spectroscopy of Naphthalene Diimides and Their Anion Radicals. Aust. J. Chem., v.57, p.1011-1019. 2004.

Brett, A. M. O. e C. M. A. Brett. Electroquímica. Coimbra: Livraria Almedina. 1996

Brochsztain, S., I. B. Campos, *et al.* Photoinduced electron transfer in silica-supported self-assembled thin films containing a 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide and cytochrome c. Journal of Materials Chemistry, v.14, p.54 - 60. 2003.

Brochsztain, S., I. L. Nantes, *et al.* Characterization of zirconium phosphonate self-assembled thin films containing aromatic imides. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, v.230, Aug 28, p.U1149-U1149. 2005.

Brochsztain, S. e M. J. Politi. Solubilization of 1,4,5,8-naphthalenediimides and 1,8-naphthalimides through the formation of novel host-guest complexes with alpha-cyclodextrin. Langmuir, v.15, n.13, Jun 22, p.4486-4494. 1999.

Brochsztain, S., M. A. Rodrigues, *et al.* Stabilization of naphthalene-1,8 : 4,5-dicarboximide radicals in zirconium phosphonate solid materials and thin films. Journal of Materials Chemistry, v.12, n.5, p.1250-1255. 2002.

Cammarata, V., C. J. Kolaskie, *et al.* Organized Monolayers of Molecular Lines. Synthetic Metals, v.42, n.1-2, May 15, p.1481-1481. 1991.

Campos, I. B., I. L. Nantes, *et al.* Photoinduced electron transfer in silica-supported self-assembled thin films containing a 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide and cytochrome. Journal of Materials Chemistry, v.14, n.1, p.54-60. 2004.

Cao, H., V. Chang, *et al.* Matrix screening of substituted N-aryl-1,8-naphthalimides reveals new dual fluorescent dyes and unusually bright pyridine derivatives. Journal of Organic Chemistry, v.70, n.13, Jun 24, p.4929-4934. 2005.

Chaki, N. K. e K. Vijayamohan. Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications. Biosensors & Bioelectronics, v.17, n.1-2, Jan, p.1-12. 2002.

Chena, L. e G. Lu. Novel amperometric biosensor based on composite film assembled by polyelectrolyte-surfactant polymer, carbon nanotubes and hemoglobin. Sensors and Actuators, v.in press. 2006.

Cheng, F. L., S. Du, *et al.* Electrochemical studies of cytochrome c on electrodes modified by single-wall carbon nanotubes. Chinese Journal of Chemistry, v.21, n.4, Apr, p.436-441. 2003.

Chi, Q. e S. Dong. Electrocatalytic Oxidation of Reduced Nicotinamide Coenzymes at Organic Dye-Modified Electrodes. Electroanalysis, v.7, n.2, Feb, p.147-153. 1995.

Coen, M. C., B. Keller, *et al.* Functionalization of graphite, glassy carbon, and polymer surfaces with highly oxidized sulfur species by plasma treatments. Journal of Applied Physics, v.92, n.9, Nov 1, p.5077-5083. 2002.

Dekanski, A., J. Stevanovic, *et al.* Glassy carbon electrodes I. Characterization and electrochemical activation. Carbon, v.39, n.8, p.1195-1205. 2001.

Del Cano, T., V. Parra, *et al.* Molecular stacking and emission properties in Langmuir-Blodgett films of two alkyl substituted perylene tetracarboxylic diimides. Organic Electronics, v.5, n.1-3, Mar, p.107-114. 2004.

Deluca, C., C. Giomini, *et al.* The Multistep Reversible Reduction of 1,4,5,8-Naphthalene Tetracarboxylic Acid Dianhydride - an Electrochemical Study. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.280, n.1, Feb 26, p.145-157. 1990.

Domenech, A. e M. T. Domenech-Carbo. Chronoamperometric study of proton transfer/electron transfer in solid state electrochemistry of organic dyes. Journal of Solid State Electrochemistry, v.10, n.12, Dec, p.949-958. 2006.

Downard, A. J. e M. J. Prince. Barrier properties of organic monolayers on glassy carbon electrodes. Langmuir, v.17, n.18, Sep 4, p.5581-5586. 2001.

Erten, B., Y. Posokhov, *et al.* The study of the solubility of naphthalene diimides with various bulky flanking substituents in different solvents by UV-vis spectroscopy. Dyes and Pigments, v.64, n.2, Feb, p.171-178. 2005.

Ferraris, J., V. Walatka, *et al.* Electron-Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex. Journal of the American Chemical Society, v.95, n.3, p.948-949. 1973.

Fischer, J. E. Chemical doping of single-wall carbon nanotubes. Accounts of Chemical Research, v.35, n.12, Dec, p.1079-1086. 2002.

Flamigni, L. e M. R. Johnston. Photoinduced electron transfer in a non-covalently linked donor-acceptor system: a bis-porphyrinic host and a naphthalene diimide guest. New Journal of Chemistry, v.25, n.11, p.1368-1370. 2001.

Forster, R. J. Coupled proton and electron transfer: Adsorbed anthraquinone-2-carboxylic acid monolayers. Journal of the Electrochemical Society, v.144, n.4, Apr, p.1165-1173. 1997.

Fox, M. A. Fundamentals in the design of molecular electronic devices: Long-range charge carrier transport and electronic coupling. Accounts of Chemical Research, v.32, n.3, Mar, p.201-207. 1999.

Freire, R. S., C. A. Pessoa, *et al.* Direct electron transfer: An approach for electrochemical biosensors with higher selectivity and sensitivity. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.14, n.2, Mar-Apr, p.230-243. 2003.

Garnier, F., G. Horowitz, *et al.* An All-Organic Soft Thin-Film Transistor with Very High Carrier Mobility. Advanced Materials, v.2, n.12, Dec, p.592-594. 1990.

Graaf, H., D. Schlettwein, *et al.* Suppression of chromophore coupling in thin films by chemical substitution of a perylene tetracarboxylic acid diimide. Synthetic Metals, v.109, n.1-3, Mar 1, p.151-155. 2000.

Haddon, R. C. Carbon nanotubes. Accounts of Chemical Research, v.35, n.12, Dec, p.997-997. 2002.

Haremsa, S. Naphthalimide Dyes and Pigments. Ullman's encyclopedia of chemical technology: Wiley-VCH. A 17 2002.

He, P. A., Y. Xu, *et al.* A review: Electrochemical DNA biosensors for sequence recognition. Analytical Letters, v.38, n.15, p.2597-2623. 2005.

Heller, I., J. Kong, *et al.* Electrochemistry at single-walled carbon nanotubes: The role of band structure and quantum capacitance. Journal of the American Chemical Society, v.128, n.22, Jun 7, p.7353-7359. 2006.

Hirota, N., N. Noma, *et al.* Photovoltaic Properties of Titanyl Phthalocyanine Perylene Pigment Layered Cells. Kobunshi Ronbunshu, v.47, n.10, p.839-844. 1990.

Hong, H. G. e W. Park. Unusual electron tunneling constant for long range electron transfer in hydroquinone (H(2)Q)-terminated self-assembled monolayers on gold in alkaline solution. Bulletin of the Korean Chemical Society, v.26, n.11, Nov 20, p.1885-1888. 2005.

Horowitz, G., F. Kouki, *et al.* Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative. Advanced Materials, v.8, n.3, Mar, p.242-&. 1996.

Hu, C. G., X. X. Chen, *et al.* Water-soluble single-walled carbon nanotubes films: Preparation, characterization and applications as electrochemical sensing films. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.586, n.1, Jan 1, p.77-85. 2006.

Hu, C. G., W. L. Wang, *et al.* Investigation on electrochemical properties of carbon nanotubes. Diamond and Related Materials, v.12, n.8, Aug, p.1295-1299. 2003.

Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. Nature, v.354, n.6348, Nov 7, p.56-58. 1991.

Imahori, H., K. Tamaki, *et al.* Photosynthetic electron transfer using fullerenes as novel acceptors. Carbon, v.38, n.11-12, p.1599-1605. 2000.

Isbir, A. A., A. O. Solak, *et al.* Preparation and characterization of diethylene glycol bis(2-aminophenyl) ether-modified glassy carbon electrode. Analytica Chimica Acta, v.573, Jul 28, p.26-33. 2006.

Jenkins, G. M. e K. Kawamura. Structure of Glassy Carbon. Nature, v.231, n.5299, p.175-&. 1971.

Jia, J. B., D. Kato, *et al.* Structure and electrochemical properties of carbon films prepared by a electron cyclotron resonance sputtering method. Analytical Chemistry, v.79, n.1, Jan 1, p.98-105. 2007.

Jin, G. P., X. Q. Lin, *et al.* Glassy carbon electrodes modified with mixed covalent monolayers of choline, glycine, and glutamic acid for the determination of phenolic compounds. Journal of Solid State Electrochemistry, v.10, n.12, Dec, p.987-994. 2006.

Johansson, W.

Jortner, J. e M. Ratner. Molecular electronics. Oxford. 1997 (A "chemistry for the 21st century" monograph)

Juskowiak, B., I. Grzybowska, *et al.* Enhanced fluorescence of the Eu³⁺-naphthalenediimide derivative-phenanthroline ternary complex and the determination of DNA. Analytica Chimica Acta, v.512, n.1, Jun 4, p.133-139. 2004.

Kajii, H., H. Okuya, *et al.* Flexible organic field-effect transistors based on the composites with the same thiophene backbone by wet process. Ieice Transactions on Electronics, v.E89c, n.12, Dec, p.1779-1780. 2006.

Katz, H. E., A. J. Lovinger, *et al.* A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. Nature, v.404, n.6777, Mar 30, p.478-481. 2000.

Kavan, L., L. Dunsch, *et al.* Electrochemical tuning of electronic structure of carbon nanotubes and fullerene peapods. Carbon, v.42, n.5-6, p.1011-1019. 2004.

Kim, J. Y., I. J. Chung, *et al.* Mobility of electrons and holes in an n-type organic semiconductor perylene diimide thin film. Current Applied Physics, v.5, n.6, Sep, p.615-618. 2005.

Laquindanum, J. G., H. E. Katz, *et al.* n-channel organic transistor materials based on naphthalene frameworks. Journal of the American Chemical Society, v.118, n.45, Nov 13, p.11331-11332. 1996.

Law, K. Y. Organic Photoconductive Materials - Recent Trends and Developments. Chemical Reviews, v.93, n.1, Jan-Feb, p.449-486. 1993.

Law, K. Y., I. W. Tarnawskyj, *et al.* Mechanisms of charge-exchange in xerographic toner powders. Journal of Imaging Science and Technology, v.42, n.5, Sep-Oct, p.465-469. 1998.

- Li, X. F., Y. Wan, *et al.* Covalent modification of a glassy carbon surface by electrochemical oxidation of *p*-aminobenzenesulfonic acid in aqueous solution. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.569, n.1, Jul 15, p.79-87. 2004.
- Li, Y. J., Y. Liu, *et al.* Self-assembled monolayers of C-60-perylene-tetracarboxylic diimide-C-60 triad on indium tin oxide surface. Carbon, v.43, n.9, Aug, p.1968-1975. 2005.
- Lin, X. Q. e G. P. Jin. Monolayer modification of glassy carbon electrode by using propionylcholine for selective detection of uric acid. Electrochimica Acta, v.50, n.16-17, May 30, p.3210-3216. 2005.
- Lin, X. Q. e Y. X. Li. Monolayer covalent modification of 5-hydroxytryptophan on glassy carbon electrodes for simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid. Electrochimica Acta, v.51, n.26, Aug 15, p.5794-5801. 2006.
- Liu, G. Z. e J. J. Gooding. An interface comprising molecular wires and poly(ethylene glycol) spacer units self-assembled on carbon electrodes for studies of protein electrochemistry. Langmuir, v.22, n.17, Aug 15, p.7421-7430. 2006.
- Liu, G. Z., J. Q. Liu, *et al.* The modification of glassy carbon and gold electrodes with aryl diazonium salt: The impact of the electrode materials on the rate of heterogeneous electron transfer. Chemical Physics, v.319, n.1-3, Dec 7, p.136-146. 2005.
- Liu, S. Q., B. Miller, *et al.* Phenylboronic acid self-assembled layer on glassy carbon electrode for recognition of glycoprotein peroxidase. Electrochemistry Communications, v.7, n.12, Dec, p.1232-1236. 2005.
- Loutfy, R. O., J. H. Sharp, *et al.* Phthalocyanine Organic Solar-Cells - Indium-X-Metal Free Phthalocyanine Schottky Barriers. Journal of Applied Physics, v.52, n.8, p.5218-5230. 1981.
- Lovric, M., M. Hermes, *et al.* Solid state electrochemical reactions in systems with miscibility gaps. Journal of Solid State Electrochemistry, v.4, n.7, Sep, p.394-401. 2000.
- Lovric, M. e F. Scholz. A model for the coupled transport of ions and electrons in redox conductive microcrystals. Journal of Solid State Electrochemistry, v.3, n.3, Apr, p.172-175. 1999.
- Maeda, H., Y. Yamauchi, *et al.* Direct Covalent Modification of Glassy-Carbon Surfaces with 1-Alkanols by Electrochemical Oxidation. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, v.42, n.9, Sep, p.1870-1873. 1994.
- Manisankar, P., A. Gomathi, *et al.* Oxygen reduction at the surface of glassy carbon electrodes modified with anthraquinone derivatives and dyes. Journal of Solid State Electrochemistry, v.9, n.9, Sep, p.601-608. 2005.
- Marcon, R. O. e S. Brochsztain. Characterization of self-assembled thin films of zirconium phosphonate/aromatic diimides. Thin Solid Films, v.492, n.1-2, Dec 1, p.30-34. 2005.

Marcon, R. O., J. G. Dos Santos, *et al.* Characterization of a novel water-soluble 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide in solution and in self-assembled zirconium phosphonate thin films. Langmuir, v.22, n.4, Feb 14, p.1680-1687. 2006.

Maruyama, J. e I. Abe. Influence of anodic oxidation of glassy carbon surface on voltammetric behavior of Nafion (R)-coated glassy carbon electrodes. Electrochimica Acta, v.46, n.22, Aug 1, p.3381-3386. 2001.

Miller, L. L. e K. R. Mann. pi-dimers and pi-stacks in solution and in conducting polymers. Accounts of Chemical Research, v.29, n.9, Sep, p.417-423. 1996.

Miller, L. L., C. J. Zhong, *et al.* Anisotropic, Conducting Films from Imide Anion-Radicals and Poly(Vinyl Alcohol) Formed by Casting. Synthetic Metals, v.62, n.1, Jan 15, p.71-73. 1994.

_____. Production of a Polymer with Highly Anisotropic Conductivity and Structure by Co-Electroprecipitation of an Imide Anion-Radical and Polycation. Journal of the American Chemical Society, v.115, n.14, Jul 14, p.5982-5990. 1993.

Miller, L. L., B. Zinger, *et al.* Electron Localization in Conjugated Pi-Systems and Delocalization in Pi-Stacks. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, v.202, Aug 25, p.201-BIOT. 1991.

Mireski, V. e R. Gulaboski. The surface catalytic mechanism: a comparative study with square-wave and staircase cyclic voltammetry. Journal of Solid State Electrochemistry, v.7, n.3, Mar, p.157-165. 2003.

Mizuguchi, J. e K. Tojo. Electronic structure of perylene pigments as viewed from the crystal structure and excitonic interactions. Journal of Physical Chemistry B, v.106, n.4, Jan 31, p.767-772. 2002.

Mortensen, H., Y. Kusano, *et al.* Modification of glassy carbon surfaces by atmospheric pressure cold plasma torch. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, v.45, n.10B, Oct, p.8506-8511. 2006.

Nicholson, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. Analytical Chemistry, v.37, n.11, p.1351-&. 1965.

Niyogi, S., M. A. Hamon, *et al.* Chemistry of single-walled carbon nanotubes. Accounts of Chemical Research, v.35, n.12, Dec, p.1105-1113. 2002.

Ofir, Y., A. Zelichenok, *et al.* 1,4;5,8-naphthalene-tetracarboxylic diimide derivatives as model compounds for molecular layer epitaxy. Journal of Materials Chemistry, v.16, n.22, p.2142-2149. 2006.

Okamoto, Y. e W. Brenner. Organic Semiconductors. New York: Reinhold Publishing Co. 1964

Otero, L., N. Vettorazzi, *et al.* Electrochemical-Behavior of Surface-Modified Glassy-Carbon Electrodes Obtained by Electrochemical Treatment - Its Effect on the Oxidation of Aromatic-

Amines in Aqueous-Media. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.350, n.1-2, May 15, p.251-265. 1993.

Ouyang, M., J. L. Huang, *et al.* Fundamental electronic properties and applications of single-walled carbon nanotubes. Accounts of Chemical Research, v.35, n.12, Dec, p.1018-1025. 2002.

Pang, D. W., M. Zhang, *et al.* Modification of glassy carbon and gold electrodes with DNA. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.403, n.1-2, Feb 21, p.183-188. 1996.

Papakonstantinou, P., R. Kern, *et al.* Fundamental electrochemical properties of carbon nanotube electrodes. Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, v.13, p.275-285. 2005.

Pasaogullari, N., H. Icil, *et al.* Symmetrical and unsymmetrical perylene diimides: Their synthesis, photophysical and electrochemical properties. Dyes and Pigments, v.69, n.3, p.118-127. 2006.

Penneau, J. F. e L. L. Miller. An Imide Radical-Anion Which Assembles into Pi-Stacks in Solution. Angewandte Chemie-International Edition in English, v.30, n.8, Aug, p.986-987. 1991.

Penneau, J. F., B. J. Stallman, *et al.* An Imide Anion Radical That Dimerizes and Assembles into Pi-Stacks in Solution. Chemistry of Materials, v.3, n.5, Sep-Oct, p.791-796. 1991.

Pumera, M., S. Sanchez, *et al.* Electrochemical nanobiosensors. Sensors and Actuators, v.no prelo 2006.

Raj, C. R. e S. Chakraborty. Carbon nanotubes-polymer-redox mediator hybrid thin film for electrocatalytic sensing. Biosensors & Bioelectronics, v.22, n.5, Dec 15, p.700-706. 2006.

Reed, M. A. e J. M. Tour. Computing with molecules. Scientific American, v.282, n.6, Jun, p.86-93. 2000.

Refat, M. S., I. Grabchev, *et al.* Spectral properties of new N,N'-bis-alkyl-1,4,6,8-naphthalenediimide complexes. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.64, n.2, May 15, p.435-441. 2006.

Refat, M. S., H. M. A. Killa, *et al.* Synthesis and characterization of N,N'-bis[2-hydroxyethyl]-1,4,6,8-naphthalenediimide with para substituted of phenols based on charge-transfer complexes. Spectrochimica Acta Part A, v.no prelo. 2006.

Rodrigues, M. A. Propriedades de N', N'-DI (2-fosfonoetil) naftaleno diimida em solução e em filmes auto-montados à base de zircônio. Tese de doutorado. IQ - INSTITUTO DE QUÍMICA, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

Rodrigues, M. A., M. P. Bemquerer, *et al.* Electron transfer, charge stabilization and charge recombination in naphthalenediimide-tryptophan immobilized on silica particles. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, v.180, n.1-2, May 15, p.218-221. 2006.

_____. Porphyrin and naphthalenediimide functionalized silica-gel particles. Photophysical properties. Chemistry Letters, n.6, Jun 5, p.604-605. 2002.

Saby, C., B. Ortiz, *et al.* Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts .1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups. Langmuir, v.13, n.25, Dec 10, p.6805-6813. 1997.

Salimi, A., H. Eshghi, *et al.* Electrocatalytic reduction of dioxygen at the surface of glassy carbon electrodes modified by some anthraquinone substituted podands. Electroanalysis, v.11, n.2, Feb, p.114-119. 1999.

Salimi, A., A. Noorbakhsh, *et al.* Electroless deposition of thionin onto glassy carbon electrode modified with single wall and multiwall carbon nanotubes: Improvement of the electrochemical reversibility and stability. Electroanalysis, v.18, n.7, Apr, p.703-711. 2006.

Sapagovas, V. J., V. Gaidelis, *et al.* 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic acid derivatives and their photophysical properties. Dyes and Pigments, v.71, n.3, p.178-187. 2006.

Sato, S., T. Nojima, *et al.* Electrochemical gene detection based on supramolecular complex formation by ferrocenyl-beta-cyclodextrin and adamantylnaphthalene diimide bound to double stranded DNA. Journal of Organometallic Chemistry, v.689, n.25, Dec 6, p.4722-4728. 2004.

Sawyer, D. T., A. Sobkowiak, *et al.* Electrochemistry for chemists. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1995

Schrank, C., B. Schwarz, *et al.* Influence of thermal treatment on the adhesion of copper coatings on carbon substrates. Vacuum, v.80, n.1-3, Oct 14, p.122-127. 2005.

Schroder, U., K. B. Oldham, *et al.* Modelling of solid state voltammetry of immobilized microcrystals assuming an initiation of the electrochemical reaction at a three-phase junction. Journal of Solid State Electrochemistry, v.4, n.6, Jul, p.314-324. 2000.

Shavaleev, N. M., H. Adams, *et al.* Platinum (II) phosphine complexes with acetylene ligands containing 1,4,5,8-naphthalenediimide: Synthesis, crystal structure and electrochemistry. Journal of Organometallic Chemistry v.692, p.921-925. 2007.

Sheats, J. R., Y. L. Chang, *et al.* Chemical aspects of polymeric electroluminescent devices. Accounts of Chemical Research, v.32, n.3, Mar, p.193-200. 1999.

Shin, W. S., H. H. Jeong, *et al.* Effects of functional groups at perylene diimide derivatives on organic photovoltaic device application. Journal of Materials Chemistry, v.16, n.4, Jan 28, p.384-390. 2006.

Shirota, Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. Journal of Materials Chemistry, v.10, n.1, p.1-25. 2000.

Singh, T. B., S. Erten, *et al.* Soluble derivatives of perylene and naphthalene diimide for n-channel organic field-effect transistors. Organic Electronics, v.7, n.6, Dec, p.480-489. 2006.

Smalley, J. F., H. O. Finklea, *et al.* Heterogeneous electron-transfer kinetics for ruthenium and ferrocene redox moieties through alkanethiol monolayers on gold. Journal of the American Chemical Society, v.125, n.7, Feb 19, p.2004-2013. 2003.

Solak, A. O., L. R. Eichorst, *et al.* Modified carbon surfaces as "organic electrodes" that exhibit conductance switching. Analytical Chemistry, v.75, n.2, Jan 15, p.296-305. 2003.

Somani, P. R. e S. Radhakrishnan. Solid state electrochemical reaction in photocells made using conducting polyaniline and sensitized with methylene blue. Journal of Solid State Electrochemistry, v.7, n.3, Mar, p.166-170. 2003.

Sterzel, M., M. Andrzejak, *et al.* Absorption and magnetic circular dichroism (MCD) studies of 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxy diimides in terms of CASSCF method and FC theory. Chemical Physics, v.300, n.1-3, May 10, p.93-105. 2004.

Sterzel, M., M. Pilch, *et al.* The absorption and fluorescence study of 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxy diimides in their low-energy 1(1)B(2u) and 1(1)B(3u) electronic states. The Franck-Condon analysis in terms of CASSCF method. Chemical Physics Letters, v.362, n.3-4, Aug 19, p.243-248. 2002.

Sullivan, M. G., B. Schnyder, *et al.* Electrochemically modified glassy carbon for capacitor electrodes characterization of thick anodic layers by cyclic voltammetry, differential electrochemical mass spectrometry, spectroscopic ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy, FTIR, and AFM. Journal of the Electrochemical Society, v.147, n.7, Jul, p.2636-2643. 2000.

Szazdi, L., J. Gulyas, *et al.* Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers: surface properties and interfacial adhesion. Composite Interfaces, v.9, n.2, p.219-232. 2002.

Tauber, M. J., R. F. Kelley, *et al.* Electron hopping in pi-stacked covalent and self-assembled perylene diimides observed by ENDOR spectroscopy. Journal of the American Chemical Society, v.128, n.6, Feb 15, p.1782-1783. 2006.

Tour, J. M. Molecular electronics. Synthesis and testing of components. Accounts of Chemical Research, v.33, n.11, Nov, p.791-804. 2000.

Triboni, E. R. Métodos sonoquímicos em síntese orgânica. Redução de nitro compostos aromáticos com metais e sais metálicos e substituição nucleofílica aromática. Tese de doutorado. IQSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

Tsuzuki, T., N. Hirota, *et al.* Photoelectrical conversion of p-n heterojunction devices using thin films of titanyl phthalocyanine and a perylene pigment. Thin Solid Films, v.273, n.1-2, Feb, p.177-180. 1996.

Tsuzuki, T., Y. Shiota, *et al.* The effect of fullerene doping on photoelectric conversion using titanil phthalocyanine and a perylene pigment. Solar Energy Materials and Solar Cells, v.61, n.1, Feb 15, p.1-8. 2000.

Uzun, D., M. E. Ozser, *et al.* Synthesis and photophysical properties of N,N'-bis(4-cyanophenyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide) and N,N'-bis(4-cyanophenyl)-1,4,5,8-naphthalenediimide. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, v.156, n.1-3, Mar 20, p.45-54. 2003.

Valentini, L., I. Armentano, *et al.* Selective interaction of single-walled carbon nanotubes with conducting dendrimer. Diamond and Related Materials, v.15, n.1, Jan, p.95-99. 2006.

Viehbeck, A., M. J. Goldberg, *et al.* Electrochemical Properties of Polyimides and Related Imide Compounds. Journal of the Electrochemical Society, v.137, n.5, May, p.1460-1466. 1990.

Wang, J. X., M. X. Li, *et al.* Direct electrochemistry of cytochrome c at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes. Analytical Chemistry, v.74, n.9, May 1, p.1993-1997. 2002.

Wurthner, F., V. Stepanenko, *et al.* Preparation and characterization of regioisomerically pure 1,7-disubstituted perylene bisimide dyes. Journal of Organic Chemistry, v.69, n.23, Nov 12, p.7933-7939. 2004.

Yan, J. C., S. J. Dong, *et al.* Formation of self-assembled monolayers on gold electrodes with inclusion complexes of cyclodextrins and viologens. Journal of the Electrochemical Society, v.144, n.11, Nov, p.3858-3865. 1997.

Yan, P., M. W. Holman, *et al.* Molecular switch based on a biologically important redox reaction. Journal of Physical Chemistry B, v.109, n.1, Jan 13, p.130-137. 2005.

Yao, J. K. e H. B. Shao. Study of the electrostatic interaction of lysine monolayer on glassy carbon electrodes using the electrochemical method. Journal of the Chinese Chemical Society, v.52, n.2, Apr, p.363-368. 2005.

Yue, H. J., D. H. Waldeck, *et al.* The effect of ionic strength on the electron-transfer rate of surface immobilized cytochrome c. Journal of Physical Chemistry B, v.110, n.10, Mar 16, p.5062-5072. 2006.

Zhang, L. e X. Q. Lin. Electrochemical behavior of a covalently modified glassy carbon electrode with aspartic acid and its use for voltammetric differentiation of dopamine and ascorbic acid. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v.382, n.7, Aug, p.1669-1677. 2005.

Zhao, G. C., Z. Z. Yin, *et al.* A reagentless biosensor of nitric oxide based on direct electron transfer process of cytochrome C on multi-walled carbon nanotube. Frontiers in Bioscience, v.10, Sep 1, p.2005-2010. 2005.

Zheng, X. P., D. Q. Zhang, *et al.* A new tetrathiafulvalene-perylene diimide dyad with a penta-oxa-heptadecane chain as the spacer: metal-ions-induced aggregation. Tetrahedron Letters, v.47, n.51, Dec 18, p.9083-9087. 2006.

Zhong, C. J., W. S. V. Kwan, *et al.* Self-Assembly of Delocalized Pi-Stacks in Solution - Assessment of Structural Effects. Chemistry of Materials, v.4, n.6, Nov-Dec, p.1423-1428. 1992.

Zhong, C. J., B. Zinger, *et al.* A Conductive, Anisotropic Polymer Film Formed by Electroprecipitation of Pi-Stacks of an Imide Anion Radical and a Polycation. Chemistry of Materials, v.3, n.5, Sep-Oct, p.787-788. 1991.

Zhou, J. F. e D. O. Wipf. UV/ozone pretreatment of glassy carbon electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.499, n.1, Feb 23, p.121-128. 2001.

Zhu, Z. W. e N. Q. Li. 9,10-anthraquinone modified glassy carbon electrode and its application for hemoglobin determination. Electroanalysis, v.10, n.9, Jul, p.643-646. 1998.