UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de química

Programa de pós-graduação em química

CÍNTIA MARQUES CORREA

**Novos líquido iônico e poli(líquido iônico) para
aplicação em dispositivos eletroquímicos**

Versão corrigida da tese defendida

São Paulo

Data do depósito na SPG:

01/11/2018

CÍNTIA MARQUES CORREA

**Novos líquido iônico e poli(líquido iônico) para
aplicação em dispositivos eletroquímicos**

Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutora em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

São Paulo,

2018

Dedicatória

Para Naia, Jurandir, Nessa e Angelo...

Com carinho

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e minha irmã, Vanessa, que sempre me apoiam em tudo que eu faço. Amo vocês!

À CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

Ao Roberto Torresi, meu orientador, que me acompanhou e motivou durante todo o processo. Não deve ser uma tarefa simples orientar as pessoas, mas ele me tratou e instruiu da melhor maneira possível. Muito obrigada mesmo, por ter me motivado e ensinado tanto. Estou deixando este laboratório com um delta bem positivo quando o assunto é eletroquímica, resolução de problemas e inspiração para o futuro na pesquisa. Espelho-me em meu orientador e em Susana Torresi para quando eu me tornar uma pesquisadora/professora/orientadora.

À Fernanda Camilo, orientadora do mestrado, que sempre será lembrada em todas as etapas da minha vida acadêmica, pois foi a primeira pessoa a me incentivar e dizer que eu “levava jeito” para esse meio. Muito obrigada, Fê, ainda vamos trabalhar juntas novamente.

Aos amigos que surgiram nessa etapa: Rúbens, Gabi, Thiago, Anderson, Cipriano, Marco, Renan, Conan, Susy, Fabian, Jocasta, Mari, Bastardo, Dex. Com um agradecimento especial para o Aruã Clayton que se tornou um dos meus melhores amigos e filósofo contemporâneo favorito também (risos). Obrigada por todas as conversas, reflexões e cafés. Outro agradecimento especial ao Vitor Martins que me ajudou com alguns experimentos na reta final desse trabalho, muito obrigada!

Aos amigos de longa data por permanecerem ao meu lado e darem aquele empurrão, as vezes: Patrícia Lucas, Bruno de Tomasi, Roselaine Oliveira, Ava Carvalho (já te considero uma amiga de muito tempo ☺), Lígia Maria.

À Rúbia Frutuoso, minha musa inspiradora que nada tem a ver diretamente com essa pesquisa, mas essa mulher me motiva muito e me ajuda tanto a melhorar minha autoestima, que melhora minha vida como um todo. Dessa forma, não poderia deixar de citá-la nesses agradecimentos e dizer que sua potência, humildade e generosidade me encorajam e melhoram meus dias.

Minha jornada no doutorado foi marcada também pelo aparecimento de um novo passa-tempo que tomou proporções maiores do que o esperado. A dança de salão que me desestressou em momentos complicados e tem me deixado mais leve de modo geral. Dessa maneira, gostaria de citar alguns nomes de professores e amigos, muitas vezes, professores/amigos que, assim como a incrível Rúbia que já foi citada ali, tornaram o caminho mais agradável: Vitor Trivilim, Felipe Martins, Eglantine Oliveira, Paulo Victor, Luisa Teston, Alex, Habib, Pety, Ani, Alana (Uni), Lucas Marques. Ainda dentro do meu universo dançante, um agradecimento especial para: Rayara, Camila e Luan. Obrigada por todos os bailes, queijos e vinhos, momentos, papos, ensinamentos e carinho. Amo vocês!

Agradeço a família do meu atual companheiro: Luísa, João, Amanda, Gabriel e Guilherme. Luíza e João, obrigada por criarem um homem tão incrível, ético, correto e simples. Obrigada também por todo carinho e por sempre me receberem tão bem. Amanda, Gabriel e Guilherme obrigada pelo carinho e atenção.

Ao Angelo Sampaio, companheiro e inspiração para a vida. Muito obrigada por todo carinho, dedicação ao nosso relacionamento e por ser esse pesquisador que dá gosto de ver e que me inspira. Obrigada por todo apoio como namorado, amigo, cientista e psicólogo. Amo você!

RESUMO

Corrêa, C. M. **Novos líquido iônico e poli(líquido iônico) para aplicação em dispositivos eletroquímicos**. 2018. 158 páginas. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Líquidos iônicos (LI) e Poli(líquidos iônicos) (PLI) apresentam propriedades moduláveis extremamente interessantes, devido a possibilidade de infinitas combinações entre cátions e ânions, além da possibilidade de funcionalização tanto do cátion quanto do ânion para a inserção de propriedades de interesse, transformando esses LI e PLI em materiais de tarefa específica (*task-LI* e *task-PLI*). Nesta tese de doutorado, um PLI sólido, eletrocromico e inédito foi sintetizado a partir de um LI funcionalizável e polimerizável (brometo de 1-cloropropil-3-vinilimidazólio) e o viologênio 4,4'-bipiridina. Essa reação resultou em um monômero que teve sua estrutura intensamente elucidada e, em seguida, foi polimerizado, formando um polieletrólito sólido eletrocromico estável mecanicamente e termicamente (309 °C). Os estudos espectroeletroquímicos a partir de um filme fino depositado sobre ITO revelaram um processo redox reversível com redução e oxidação nos potenciais de -0.45 e -0,3 V, respectivamente. O processo redox foi acompanhado por variação de coloração de transparente (estado totalmente oxidado) para roxo (estado reduzido/cátion radical) com contraste ótico de 19 % (525 nm), switching time de 20 s e eficiência da coloração (CE) de 60 cm² C⁻¹. A estabilidade eletroquímica do filme foi estudada via cronoamperometria e o material permaneceu eletroativo e eletrocromico por 4 horas e 400 ciclos sem perdas consideráveis de eletroatividade. Além disso, mesmo após 16 h e 1600 ciclos o material apresentou eletroatividade com um decréscimo pequeno de corrente e variação de transmitância. Adicionalmente, o monitoramento do material com uma microbalança a cristal de quartzo com dissipação (QCM-D) indicaram que a compensação de carga do polímero é acompanhada por uma considerável variação de viscoelasticidade do filme e a principal espécie responsável pela compensação é o ânion, sendo o ânion volumoso [Tf₂N] incapaz de compensar a carga do sistema impedindo o processo redox de ocorrer. Ainda com relação a capacidade de funcionalização dos LI, um LI inédito foi preparado a partir de um segundo LI funcionalizável (brometo de 1-cloropropil-1-metilpirrolidíneo) que foi elucidado por diversas técnicas incluindo ressonância magnética nuclear em duas dimensões de ¹H, ¹³C e ¹⁵N (RMN 2D: COSY, NOESY, HSQC e HMBC) e RMN ¹⁵N. Dessa forma, um LI funcionalizado com aza-éter de coroa (Llicoróa) foi preparado a partir da reação do LI funcionalizável e o aza-18-coroa-6 e, novamente, a estrutura foi elucidada, incluindo RMN 2D. O Llicoróa apresentou boa estabilidade térmica (371 °C) e eletroquímica (janela de 4 V). A densidade do LI foi obtida no valor de 1,5 g cm⁻³ (25 °C). No entanto, a viscosidade do LI foi elevada afetando diretamente sua condutividade elétrica quando comparado com o LI bis(trifluorosulfonil)imida de 1-butil-1-metilpirrolidíneo já amplamente estudado na literatura. Para aplicações, este LI coroa está sendo estudado para atuar como eletrólito em baterias de íon lítio devido a sua possível capacidade de complexar com este íon e diminuir a interação do Li⁺ com os oxigênios da espécie aniônica [Tf₂N].

Palavras-chave: Líquido iônico, Poli(líquido iônico), Eletrocromismo, Viologênio, Funcionalização, Éter de coroa.

ABSTRACT

Corrêa, C. M. **Novos líquido iônico e poli(líquido iônico) para aplicação em dispositivos eletroquímicos (Novel ionic liquid and poly(ionic liquid) for electrochemical devices)**. 2018. 158 pages. PhD Thesis – Graduate Program in chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Ionic Liquids (ILs) and poly(Ionic Liquids) (PoILs) have fully tunable properties due to their different ion combinations as well as cation or anion functionalization, which results in smart materials with endless possibilities. In this study, a solid electrochromic PoIL was synthesized using a novel functionalizable and polymerizable IL (1-propyl-3-vinylimidazolium chloride bromide) and a viologen (4,4'-bipyridine) that reacted to form a monomer. Its subsequent polymerization resulted in a mechanically stable, highly ionically and electronically conductive electrochromic polyelectrolyte with a thermal decomposition temperature higher than 309°C and a glass transition temperature of 13°C. Spectroelectrochemical studies of the polymer deposited as a thin film over a transparent conductive substrate demonstrated a reversible redox process with reduction and oxidation potentials of -0.45 and -0.3V, respectively, which was accompanied by a reversible color change from colorless (oxidized state) to purple (reduced state) with an optical contrast of 19% at 525nm, a switching time of nearly 20s and a coloration efficiency of 60 cm² C⁻¹. Additionally, the film was repetitively switched from colorless to purple and began to lose electroactivity after approximately 4h and 400cycles. However, electroactivity was still observed after 16h or 1600cycles. Moreover, quartz crystal microbalance with dissipation monitoring indicated that the polymer charge compensation process was accompanied by a huge viscoelastic change in the film, as demonstrated by the spread of the harmonics and important changes in dissipation. Moreover, the anion is the most important specie in the charge compensation process, the large anion [Tf₂N] is unable to compensate the charge, preventing the redox process from occurring. Also regarding the functionalization capacity of LI, a novel LI was prepared from a second functionalizable LI (1-chloropropyl-1-methylpyrrolidinium bromide) which was intensively elucidated by several techniques including two-dimensional nuclear magnetic resonance ¹H, ¹³C and ¹⁵N (2D NMR: COSY, NOESY, HSQC and HMBC). Thus, a functionalized LI with aza-crown ether (LICrown) was prepared from the reaction of the functionalizable LI and aza-18-crown-6 and, again, the structure was elucidated, including 2D NMR. LICrown presented good thermal stability (371 ° C) and electrochemistry (4 V window). The density of the IL was 1,5 g cm⁻³. However, the viscosity of the LI was elevated by directly affecting its electrical conductivity when compared to the 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluorosulfonyl)imide already widely studied in the literature. For applications, this LICrown is being studied to act as an electrolyte in lithium ion batteries because of its possible ability to complex with this ion and to decrease the interaction of Li⁺ with the oxygen of the anionic species [Tf₂N].

Keywords: Ionic Liquids, Poly(ionic liquids), Electrochromism, Viologen, Functionalization, Crown ether.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Cátions e ânions mais comumente utilizados para a formação de LI.....	20
Figura 2: LI hidrofóbico [Tf ₂ N] e hidrofílico [BF ₄].	21
Figura 3: Exemplo de síntese de task-LI baseada na quaternização de amina genérica com haleto de alquila contendo a fração de interesse (vermelho) ¹⁶	23
Figura 4: Exemplos de task-LI para: catálise, captura de gases, formação de monocamadas organizadas, nanopartículas, etc. ^{17,19,23,24,35-37}	28
Figura 5: Resumo dos principais task-LI baseados em imidazólio destacados por Lee e suas aplicações (figura adaptada do artigo ³⁸).	30
Figura 6: Task-LI com cadeias alcóxi estudados por Monteiro et al. para aplicação em baterias de íon lítio ⁴²	35
Figura 7: Tipos de monômeros (representação) para a formação de PLI. 'p' representa a unidade polimerizável no monômero de LI. Figura extraída do trabalho de Yuan et al. (2011) ⁴⁴	36
Figura 8: Alguns exemplos de monômeros de PLI retirados da literatura ⁴⁸⁻⁶¹	37
Figura 9: (A) Fixação de CO ₂ com epóxido e formação de carbonatos cíclicos do trabalho de Shi et al. ⁶⁷ (B) Reação do CO ₂ com o task-PLI-NH ₂ preparado por e He et al. ⁶⁸	38
Figura 10: Representação esquemática de um dispositivo eletrocromico sólido baseado em PLI. Figura adaptada do artigo de Shaplov et al. (2014) ⁷⁰	41
Figura 11: Estrutura genérica de viologênio baseado em 4,4'-bipiridina quaternizada.....	44
Figura 12: Estados de oxidação dos viologênios sem a representação da compensação de carga.	45
Figura 13: Exemplos de estruturas de éteres e aza-éteres de coroa ⁹²	48
Figura 14: Formação do complexo entre 18-coroa-6 e potássio.	49
Figura 15: Líquidos iônicos baseados em éteres de coroa estudados por Wang et al. ⁹⁶	50
Figura 16: Task-LI funcionalizado com éter de coroa preparado por D. Patil et al. ⁹⁸	51
Figura 17: Resumos dos objetivos sintéticos deste trabalho. Objetivo 1: funcionalização com viologênio e polimerização. Objetivo 2: funcionalização com éter de coroa.	52
Figura 18: Representação da montagem dos aparatos para os experimentos de espectroeletroquímica. 59	
Figura 19: RMN ¹ H do produto da reação entre 1-metilimidazol e 1-bromo-3-cloropropano (D ₂ O, 300 MHz).....	61
Figura 20: Imagem da placa de CCD utilizada para visualizar a presença dos dois produtos resultantes da reação do esquema 1 e a possibilidade de separação/purificação por coluna cromatográfica.	63
Figura 21: Imagens das placas de CCD utilizadas para separar as frações obtidas durante a purificação/separação do produto de reação entre o 1-vinilimidazol e 1-bromo-4-clorobutano.	64
Figura 22: RMN ¹ H do LI [C ₃ VimCl]Br puro (D ₂ O, 300 MHz).....	64
Figura 23: Confirmação visual da quaternização da 4,4'-bipiridina e formação do monômero.	67
Figura 24: RMN ¹ H do monômero baseado em vinilimidazólio e viologênio (D ₂ O, 500 MHz).....	68
Figura 25: RMN ¹³ C do monômero do monômero baseado em vinilimidazólio e viologênio (D ₂ O, 125 MHz).	69
Figura 26: Comprovação visual da polimerização do polímero PLI[BrCl] através do aumento da viscosidade do meio.....	71

Figura 27: RMN ^1H do polímero funcionalizado PLI[BrCl] (D_2O , 300 MHz).....	72
Figura 28: Diferenças visuais entre o monômero (esquerda) e polímero PLI[BrCl] (direita).....	73
Figura 29: (a) Curva termogravimétrica do PLI[Tf ₂ N] obtido em atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. (b) Curva de DSC utilizando panelinha de alumínio hermética, atmosfera de nitrogênio 50 mL min^{-1} ($98,4\text{ }^\circ\text{C}$ contaminação irreversível da célula de DSC).	74
Figura 30: FTIR do (a) monômero, (b) PLI[BrCl] e (c) PLI[Tf ₂ N].....	75
Figura 31: Estrutura proposta para o PLI[Tf ₂ N] contendo os fragmentos de polímero (preto), LI (vermelho e verde) e viologênio (azul).	77
Figura 32: Voltamogramas cíclicos (VC) do PLI[Tf ₂ N]: ($-\square-$) 1 $^\circ$ ciclo (0,5 V até - 0,7 V), ($-\triangle-$) 1 $^\circ$ ciclo e ($-\circ-$) 50 $^\circ$ ciclo (0,5 até - 1,2 V). Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf ₂ N] depositado sobre carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} , eletrodo suporte: 1 mol L^{-1} de $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$	79
Figura 33: (a) VC do PLI[Tf ₂ N] em várias velocidades de varredura diferentes: 2, 10, 22,5, 40, 62,5, 90 e 160 mV s^{-1} (b) corrente de pico versus o quadrado da velocidade de varredura: redução ($-\circ-$) e oxidação ($-\square-$). Eletrodo de trabalho: filme de PLI [Tf ₂ N] depositado sobre carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} , eletrodo suporte: 1 mol L^{-1} de $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$	80
Figura 34: VCs realizados ($-\circ-$) com agitação e sem agitação ($-\square-$). Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf ₂ N] depositado sobre carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, eletrodo suporte: 1 mol L^{-1} de $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$, velocidade de varredura: 90 mV s^{-1}	81
Figura 35: Foto dos eletrodos de trabalho(ITO) contendo diferentes espessuras de filme de PLITf ₂ N na primeira tentativa de deposição via drop casting.	82
Figura 36: (a) Foto do filme de PLI[Tf ₂ N] após processo de otimização. (b) Imagem do filme de PLI capturada através do microscópio óptico (50x, 0.5).	83
Figura 37: UV-Vis do PLI[Tf ₂ N] depositado sobre ITO (eletrodo de trabalho) em alguns potenciais: ($-\triangleleft-$) - 0,1; ($-\diamond-$) - 0,4; ($-\circ-$) - 0,5; ($-\square-$) - 0,7 e ($-\triangle-$) - 1,1 V., eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} , eletrólito suporte: 1 mol L^{-1} de $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$	84
Figura 38: VCs e A/E ($-\triangle-$ 660, $-\square-$ 525, $-\circ-$ 430 nm) do PLI[Tf ₂ N] depositado sobre ITO (eletrodo de trabalho). Eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs^{-1} , eletrólito suporte: 1 mol L^{-1} of $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$	86
Figura 39: VC e A/E (525 nm) do PLI[Tf ₂ N] depositado sobre ITO (eletrodo de trabalho). Eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs^{-1} , eletrólito suporte: 1 mol L^{-1} de $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$. Imagem do filme nos potenciais: + 0,1 V (oxidado e transparente) e - 0,6 V (reduzido e roxo).	86
Figura 40: VC e A/E (525 nm) de + 0,2 V até - 1,2 V do PLI[Tf ₂ N] depositado sobre ITO (eletrodo de trabalho). Eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs^{-1} , eletrólito suporte: 1 mol L^{-1} de $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$	87
Figura 41: VCs e A/E (525 nm) do PLI[Tf ₂ N] depositado sobre ITO (eletrodo de trabalho). Eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: (a) 2 mVs^{-1} e (b) 250 mVs^{-1} , eletrólito suporte: 1 mol L^{-1} de $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$	87
Figura 42: Absorbância vs carga, baseado nos dados da Figura 41 e Figura 43. Velocidade de varredura 100 (vermelho), 10 (preto) e 2 mV s^{-1} (azul).	89
Figura 43: Tempo de resposta obtido por cronoamperometria (passo 1: 0 V por 20 segundos, passo 2: - 0,5 V por 200 segundos e passo 3: 0 V por 200 segundos). Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf ₂ N]	

depositado sobre ITO, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs ⁻¹ , eletrólito suporte: 1 mol L ⁻¹ de Li[CF ₃ SO ₃].	90
Figura 44: %T/t (525 nm) e cronoamperometria i/t (alternando entre 0 e - 0,5 V durante 20 segundos em cada potencial) Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf ₂ N] depositado sobre ITO, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs ⁻¹ , eletrólito suporte: 1 mol L ⁻¹ de Li[CF ₃ SO ₃].	94
Figura 45: Espectro de Raman do monômero (sólido/pó) utilizando luz de 633 nm.	96
Figura 46: Espectro de Raman do PLI[Tf ₂ N] (filme) para alguns potenciais: 0 V, 0,65 V and -1,1 V. Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf ₂ N] depositado sobre ouro, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs ⁻¹ , eletrólito suporte: 1.0 mol.L ⁻¹ de Li[CF ₃ SO ₃]. Luz: 633 nm.	97
Figura 47: Dados de QCM-D (harmônicos: (◇) 3°, (Δ) 5°, (□) 7° and (○) 9°) acoplado com voltametria cíclica usando como eletrólito suporte: Li[BF ₄], Li[CF ₃ SO ₃], [C ₄ mim][BF ₄] e Li[Tf ₂ N] 1 mol L ⁻¹ . Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf ₂ N] sobre ouro, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina and velocidade de varredura: 10 mV s ⁻¹ .	101
Figura 48: Relação entre ΔD vs Δf (harmônicos: (◇) 3°, (Δ) 5°, (□) 7° and (○) 9°) for PLI[Tf ₂ N] usando Li[BF ₄] e [C ₄ mim][BF ₄] como eletrólito suporte (1 mol L ⁻¹). Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf ₂ N] depositado sobre ouro, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina e velocidade de varredura: 10 mV s ⁻¹ .	103
Figura 49: RMN ¹ H do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br antes da purificação (D ₂ O, 500 MHz).	104
Figura 50: RMN ¹³ C do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br antes da purificação (D ₂ O, 125 MHz).	105
Figura 51: RMN ¹ H do do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br após purificação com tolueno (D ₂ O, 500 MHz).	106
Figura 52: RMN ¹³ C DEPT 135 do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br após purificação com tolueno (CDCl ₃ , 125 MHz).	108
Figura 53: HSQC ¹ H- ¹³ C do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br após purificação com tolueno e as atribuições para cada sinal (CDCl ₃ , 500 MHz).	109
Figura 54: COSY ¹ H- ¹ H do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br após purificação com tolueno (CDCl ₃ , 500 MHz).	110
Figura 55: HMBC ¹ H- ¹³ C do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br após purificação com tolueno (CDCl ₃ , 500 MHz).	112
Figura 56: HMBC ¹ H- ¹⁵ N do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br após purificação com tolueno (CDCl ₃ , 500 MHz).	113
Figura 57: RMN ¹ H do do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br através da síntese com acetonitrila e resfriamento (método 2), após purificação com tolueno (D ₂ O, 500 MHz).	115
Figura 58: RMN ¹ H do teste de quaternização do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br com 4,4'-bipiridina (D ₂ O, 500 MHz).	117
Figura 59: RMN ¹ H dos produtos da reação de funcionalização do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br com 2-hidroximetil-15-coroa-5 na presença de NaH recristalizado (DMSO, 500 MHz).	119
Figura 60: RMN ¹ H do aza-18-coroa-6 (CDCl ₃ , 500MHz).	121
Figura 61: RMN ¹³ C do aza-18-coroa-6 (CDCl ₃ , 125MHz).	122
Figura 62: HSQC ¹ H- ¹³ C do aza-18-coroa-6 puro (CDCl ₃ , 500MHz).	123
Figura 63: HMBC ¹ H- ¹³ C do aza-18-coroa-6 puro (CDCl ₃ , 500MHz).	124
Figura 64: COSY ¹ H- ¹ H do aza-18-coroa-6 (CDCl ₃ , 500MHz).	125
Figura 65: NOESY ¹ H- ¹ H do aza-18-coroa-6 (CDCl ₃ , 500MHz).	126
Figura 66: HMBC ¹ H- ¹⁵ N do aza-18-coroa-6 (CDCl ₃ , 500MHz).	127

Figura 67: Comparação entre os RMN ^1H do aza-18-coroa-6 (azul), LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ (verde) e do produto Licoróa (vermelho) (CDCl_3 , 500 MHz).	128
Figura 68: RMN ^1H do produto Licoróa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (CDCl_3 , 500MHz).	129
Figura 69: RMN ^{13}C do produto Licoróa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (CDCl_3 , 125MHz).	130
Figura 70: Dept 135 do produto Licoróa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (CDCl_3 , 125MHz).	131
Figura 71: HSQC ^1H - ^{13}C do produto Licoróa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (500 MHz, CDCl_3).	132
Figura 72: COSY ^1H - ^1H do produto Licoróa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (500 MHz, CDCl_3).	133
Figura 73: HMBC ^1H - ^{13}C do produto Licoróa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (500 MHz, CDCl_3).	134
Figura 74: NOESY ^1H - ^1H do produto Licoróa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (500 MHz, CDCl_3).	135
Figura 75: HMBC ^1H - ^{15}N do produto Licoróa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (500 MHz, CDCl_3).	136
Figura 76: Curva termogravimétrica dos LI: precursor $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ (-□-) e do Licoróa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (-○-) obtido em atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	137
Figura 77: Janela eletroquímica do Licoróa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ determinada em uma célula eletroquímica (TSC 70 de $70\text{ }\mu\text{L}$) dentro de uma glove box de Argônio, em microeletrodo de fibra de carbono ($2\text{ }\mu\text{m}$), contra eletrodo e referência: Pt.	138
Figura 78: Propriedades físico-químicas do Licoróa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (-■-) em comparação com o LI convencional $[\text{Pyr}1,4][\text{Tf}_2\text{N}]$ (-○-): densidade (ρ), viscosidade (η) e condutividade (σ).	140

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Condutividade de alguns LI. Valores extraídos do artigo de Galinski et al.</i> ³	33
<i>Tabela 2: Condutividade de alguns PLI</i> ⁶⁹	39
<i>Tabela 3: (A) variação dos potenciais de redução – E_1 e E_2 – e (B) variação da coloração a partir da variação do substituinte e/ou ânion, em meio aquoso</i> ⁸⁰	46
<i>Tabela 4: Eletrólitos utilizados para verificar influencia da variação de tamanho de cátion e ânion na compensação de carga via QCM-D</i>	60
<i>Tabela 5: Deslocamento químico, tipo, integração e atribuição dos sinais de RMN 1H para o LI $[C_3vimCl]Br$ puro.</i>	66
<i>Tabela 6: Atribuição dos sinais de RMN 1H e ^{13}C para o monômero sintetizado.</i>	70
<i>Tabela 7: Análise elementar para determinar a quantidade de haleto residual no $PLI[Tf_2N]$.</i>	73
<i>Tabela 8: Solubilidade do polímero $PLI[Tf_2N]$ em alguns solventes orgânicos.</i>	76
<i>Tabela 9: Exemplos de outros ECDs e seus respectivos switching times, contraste ótico e eficiência da coloração para comparação.</i>	91
<i>Tabela 10: Eletrólitos utilizados para o ensaio de QCM-D acoplada com VC.</i>	99
<i>Tabela 11: Correlação dos sinais HMQC 1H-^{13}C.</i>	109
<i>Tabela 12: %CHN teórico e experimental para o LI $[PyrC_1C_3Cl]$ (método 1).</i>	114
<i>Tabela 13: %CHN teórico e experimental para o LI $[PyrC_1C_3Cl]$ (método 2).</i>	115
<i>Tabela 15: Equações e R^2 dos experimentos realizados para obtenção das propriedades dos LI: $LIcoroa[Tf_2N]$ e $[Pyr_{1,4}][Tf_2N]$. Os dados estão na Figura 81: densidade (ρ), viscosidade (η) e condutividade (σ).</i>	141

LISTA DE ESQUEMAS

<i>Esquema 1: Produtos obtidos através da reação entre 1-vinilimidazol e 1-bromo-3-cloropropano.....</i>	<i>62</i>
<i>Esquema 2: Quaternização da 4,4'-bipiridina com o LI [C3VimCl]Br, formação do monômero.....</i>	<i>66</i>
<i>Esquema 3: AAPH como iniciador de polimerização radicalar.....</i>	<i>71</i>
<i>Esquema 4: Processos redox do PLI[Tf₂N] sem a representação da compensação de carga.....</i>	<i>78</i>
<i>Esquema 5: Reação entre o LI [PyrC₁C₃Cl]Br e 4,4'-bipiridina.....</i>	<i>116</i>
<i>Esquema 6: Reação de funcionalização do LI [PyrC₁C₃Cl]Br com o 2-hidroximetil-15-coroa-5 em presença de NaH, destacando o produto de eliminação.....</i>	<i>118</i>
<i>Esquema 7: Reação de funcionalização do LI [PyrC₁C₃Cl]Br com aza-18-coroa-6 em presença de K₂CO₃.....</i>	<i>120</i>

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>Compostos</i>	<i>Nome</i>	<i>Sigla/apelido</i>
	Brometo de 1-cloropropil-3-vinylimidazólio	[C ₃ vimCl]Br
	4,4'-bipiridina	Violgênio/bip
	Monômero	---
	2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride	AAPH
	bis(trifluorometilsulfonyl)imida	[Tf ₂ N]
	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio	[ImC ₁ C ₄][BF ₄]
	Brometo de 1-cloropropil-1-metil pirrolidíneo	[PyrC ₁ C ₃ Cl]Br
	Aza-18-coroa-6	Aza-18-6
	bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-(aza18-coroa-6)-1-metilpirrolidíneo	LIcoroa[Tf ₂ N]
	bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-1-metilpirrolidíneo	[Pyr _{1,4}][Tf ₂ N]

Termo	Abreviação
Líquido iônico	LI
Poli(líquido iônico)	PLI
<i>Room-temperature ionic liquids</i>	RTIL
<i>Task ionic liquids</i> ou Líquidos iônicos de tarefa específica	Task-IL/TSIL ou Task-LI
Ressonância Magnética Nuclear	RMN
Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível	UV-Vis
Voltametria cíclica	VC
Termogravimetria	TG
Análise térmica diferencial	DSC
Espectroscopia na região do infravermelho	FTIR
Microbalança a cristal de quartzo com medida de dissipação	QCM-D
Croamtografia de permeação em gel	GPC
Dispositivos eletrocromico	ECD
Óxido de Índio-Estanho	ITO
<i>Heteronuclear Single Bond Correlation</i>	HSQC
<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>	HMBC
<i>Correlation Spectroscopy</i>	COSY
<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>	NOESY
Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)	PEDOT
Azul da Prússia/ <i>Prussian Blue</i>	PB

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO.....	19
1.1. Líquidos iônicos e funcionalização.....	19
1.2. Propriedades físico-químicas dos task-LI.....	30
1.3. Líquidos iônicos como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos	31
1.4. Poli(líquidos iônicos) e funcionalização.....	35
1.5. Materiais eletrocromicos, PLI e viologênios	40
1.6. Viologênio e objetivo 1	43
1.7. Éter de coroa e objetivo 2.....	48

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL.....	53
2.1. Reagentes e solventes.....	53
2.2. Preparação do líquido iônico funcionalizável e polimerizável [C ₃ vimCl]Br.....	53
2.3. Preparação do monômero fucionalizado com viologênio	54
2.4. Polimerização do monômero funcionalizado com viologênio	55
2.5. Preparação do líquido iônico funcionalizável [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br.....	55
2.6. Teste do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br com 4,4'-bipiridina	56
2.7. Funcionalização do LI [PyrC ₁ C ₃ Cl]Br com aza-éter de coroa	56
2.8. Equipamentos, técnicas e aparatos.....	57

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
3.1. Poli(líquido iônico) eletrocromico funcionalizado com viologênio.....	61
3.1.1. Preparação, elucidação estrutural e caracterizações para o PLI eletrocromico	61
3.1.2. Caracterização eletroquímica, eletrocromica do PLI eletrocromico	76
3.1.3. Estudos de QCM-D para o PLI[Tf ₂ N].....	98
3.2. Preparação do líquido iônico funcionalizado com éter de coroa.....	104
3.2.1. Caracterização estrutural e térmica do Licoróa.....	104
3.2.2. Caracterização eletroquímica do Licoróa[Tf ₂ N].....	138

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES	142
4.1. <i>Poli(líquido iônico) eletrocromico</i>	142
4.2. <i>LI funcionalizado com éter de coroa</i>	143
 <i>PUBLICAÇÕES DERIVADAS DESSE TRABALHO</i>	145
<i>PERSPECTIVAS FUTURAS E CONSIDERAÇÕES FINAIS</i>	146
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	147

Introdução

1.1. Líquidos iônicos e funcionalização

Líquidos iônicos (LI) são sais líquidos a temperatura ambiente constituídos, de forma geral, por cátions e ânions volumosos e com carga deslocalizada. Essa deslocalização da carga causa uma fraca interação eletrostática entre os íons e faz com que o ponto de fusão seja consideravelmente menor¹⁻³. Por definição sais com ponto de fusão inferior a 100 °C são considerados líquidos iônicos e sais líquidos á temperatura ambiente são chamados de RTIL do inglês *room temperature ionic liquids*^{1,2,4,5}.

A temperatura de fusão de um LI apresenta valores consideravelmente baixos quando comparada com sais fundidos como, por exemplo, NaCl, que necessita de uma temperatura de, aproximadamente, 800 °C⁶. A energia necessária para fundir sais, de um modo geral, pode ser calculada através da equação (I)^{6,7}.

$$\text{Equação (I)} \quad E = k \frac{Q_1 Q_2}{d}$$

Sendo k = constante de Madelung, Q_1 e Q_2 = as cargas dos íons e d = distância entre os íons.

Para íons volumosos, d é consideravelmente maior, a energia de rede é menor e consequentemente a temperatura de fusão cai consideravelmente. Combinado ao tamanho dos íons, está um desajuste no tamanho e forma destes íons que impede um empacotamento eficiente, influenciando e também diminuindo d .

Na Figura 1, encontram-se exemplos de cátions e ânions presentes na composição dos LI mais comumente utilizados. Em sua grande maioria, os cátions volumosos são aminas, aromáticas ou não, quaternizadas. Além disso, cátions contendo fósforo e enxofre também estão ganhando visibilidade^{8,9}. Os ânions costumam ser inorgânicos e com carga deslocalizada^{2,3}.

Figura 1: Cátions e ânions mais comumente utilizados para a formação de LI.

Apenas com os exemplos da Figura 1 é possível realizar diferentes combinações de cátions e ânions e formar incontáveis LI diferentes. Essa é uma das principais características dessa classe, sendo possível obter mais de 1 milhão de combinações de LI binários e 10^8 LI ternários. Essas possibilidades ultrapassam consideravelmente a quantidade de, aproximadamente, 600 solventes moleculares que são utilizados hoje em dia¹⁰.

A comparação entre quantidade de LI diferentes e os tipos de solventes moleculares, não foi por acaso, já que a principal área de estudo sobre LI foi, em um primeiro momento, como alternativa para os solventes orgânicos voláteis (*VOCs Volatile Organic Compounds*). Além de LI apresentarem, de forma geral, pressão de vapor negligenciável, eles não são inflamáveis e apresentam potencial para solubilizar

diferentes solutos ¹¹⁻¹³. Com isso, são considerados solventes alternativos mais verdes e ecológicos ^{14,15}.

A variedade de cátions e ânions que pode ser combinada para a formação de LI permite variar diversas propriedades físico-químicas como, por exemplo, hidrofobicidade, miscibilidade em solventes orgânicos ou água, etc. Um exemplo clássico são os LI apresentados na Figura 2 que, apenas com a variação do ânion, um se mostra hidrofóbico (ânion Tf_2N) e o outro hidrofílico (ânion BF_4) para um mesmo cátion.

Figura 2: LI hidrofóbico bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazólio $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e hidrofílico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$.

Ademais, as estruturas básicas dos cátions e ânions dos LI clássicos citadas na Figura 1, podem ser alteradas por meio de funcionalizações através de reações orgânicas, passando a apresentar funções específicas para determinados objetivos.

Em outras palavras, esses LI podem apresentar grupos funcionais específicos ligados covalentemente à estrutura do cátion, do aniôn ou de ambos e, assim, apresentarem características de interesse. Esses são conhecidos como LI de tarefa

específica, ou *task-ionic liquids* (*task-IL* ou *TSIL*)^{16,17}, o termo em inglês será mesclado com o português e a abreviação utilizada ao longo deste texto será ***task-LI***.

Algumas vantagens em preparar e estudar *task-LI* são:

(1) o LI apresentará propriedades diferenciadas quando comparado ao análogo de estrutura clássica;

(2) podem apresentar variações na acidez, basicidade, capacidade de formação ligações de hidrogênio, eletroatividade e muitas outras propriedades que podem ser interessantes para determinados sistemas e objetivos;

(3) a funcionalização pode atribuir ao LI a capacidade de se ligar covalentemente ou ativar cataliticamente determinado substrato e, neste sentido, ser aplicado em variações sintéticas e separações;

(4) a partir de um objetivo é possível desenhar um LI específico para determinada aplicação, prepará-lo e estudá-lo¹⁷⁻²⁰.

A síntese destes *task-LI* é realizada, geralmente, pela inserção de um grupo ou molécula já existente na estrutura de um dos íons – cátion ou ânion – ou, até mesmo, em ambos, através de reações que formam uma ligação covalente entre os dois componentes: estrutura iônica e grupo funcional. Um exemplo genérico pode ser visto na Figura 3, a partir da quaternização de uma amina genérica com um haleto de alquila contendo o grupo de interesse (vermelho)¹⁶.

Figura 3: Exemplo de síntese de *task*-LI baseada na quaternização de amina genérica com haleto de alquila contendo a fração de interesse ¹⁶.

Diversas áreas da química já estão se beneficiando com o uso de *task*-LI:

(1) A **catálise**, pode ser considerada a área da química que mais se beneficia com o uso de LI e *task*-LI para fins sintéticos. Os primeiros *task*-LI catalisadores foram descobertos por acaso em alguns estudos onde LI mostravam efeito catalítico para determinadas aplicações, mas, na verdade, o efeito ocorria devido a impurezas comuns de LI como, por exemplo, traços de ácidos ou haletos. Posteriormente, de forma mais consciente, os grupos funcionais passaram a ser introduzidos nos LI e suas tarefas específicas estudadas ^{17,21}.

Um dos primeiros *task*-LI sintetizado para catálise, baseado em ácido de Brønsted, pode ser visto na Figura 4A e foi utilizado como solvente e catalisador para reações orgânicas promovidas por ácidos²².

Na maior parte dos casos, os *task*-LI para catálise são formados por LI combinados com sais de metais de transição. Um exemplo típico está na Figura 4B e era utilizado para catalisar as reações de Heck (reação química organometálica) ^{17,23,24}.

Além disso, um dos principais desafios em catálise é a separação do catalisador do meio reacional para uso posterior. Uma das estratégias é a utilização de sistemas bifásicos, onde o catalisador permanece em uma das fases, enquanto os substratos se localizam em outra, facilitando a separação. Neste ponto entram os LI que são utilizados

para imobilizar catalisadores homogêneos nestes sistemas. Em diversos casos, o catalisador é facilmente imobilizado em LI comuns e, então, separado através de uma simples separação de fase e, por fim, reciclado.

No entanto, para casos mais específicos, os LI podem ser funcionalizados (*task-LI*) para apresentar ainda mais afinidade com determinado catalisador e assim tornar a separação mais eficiente ¹⁷. Um exemplo é a reação de formação de alcanos usando *task-LI* com cátions funcionalizados com ligantes de fosfina (Figura 4) para solubilizar complexos metálicos de Ródio e formar o LI de tarefa específica que é dissolvido em LI convencional e ambos permanecem inalterados quando os produtos são extraídos do meio através de um co-solvente. Adicionalmente, a hidrogenação assimétrica também se beneficiou com o uso de *task-LI*, no sentido de se tornar um meio no qual é possível recuperar com mais facilidade os ligantes quirais sensíveis ao ar e caros utilizados.

(2) Para capturar CO₂ e outros gases. Estudos mostram que CO₂ e SO₂ são gases consideravelmente solúveis em LI ^{17,20} e isso já os tornam potenciais ferramentas para este fim. No entanto, é possível utilizar *task-LI* para, novamente, aumentar essa afinidade. O primeiro *task-LI* sintetizado para capturar CO₂ foi obtido através da funcionalização de um LI baseado em imidazólio com uma porção de amina primária – NH₂ na cadeia lateral (Figura 4E) ^{16,17,20,21}.

O *task-LI* apresentou uma maior afinidade por CO₂ e adsorveu quantidades molares de CO₂ comparáveis às aminas padrões utilizadas em processos de sequestro de CO₂ (monoetanolamina e diisopropanolamina). A principal diferença é que essas aminas padrões são voláteis e consideradas riscos ambientais. A fixação do CO₂ feita pelo *task-LI* ocorre através da formação do carbamato de amônio e tal processo, geralmente, é

reversível. Com aquecimento de, aproximadamente, 80-100 °C (várias horas sob vácuo) é possível retirar o CO₂ da estrutura do LI e reutilizá-lo^{17,20,25-28}.

Do mesmo modo, alguns autores estudam a captura de SO₂ com alguns *task*-LI²⁹⁻³¹. Huang *et al.*, em 2013, estudaram seis *task*-LI com ânions baseados em ácidos carboxílicos (Figura 4J) e observaram que esses LI capturam SO₂ quimicamente e reversivelmente com uma grande capacidade de captura. O mecanismo de captura proposto foi a formação de ligações de hidrogênio entre o SO₂ e os ânions dicarboxalatos²⁹. A empresa *Air Products and Chemicals* desenvolveu um produto comercial, baseado em *task*-LI, para captura de gases tóxicos BF₃ e PH₃¹⁷.

(3) Para a **dissolução de carboidratos**. LI funcionalizados com cadeias de éteres podem ser utilizados para fins diversos, sendo um deles relacionado à afinidade por açúcares (“*sugar-philic*”)¹⁹. Estes *task*-LI dissolvem carboidratos como beta-D-glicose (450 mg mL⁻¹), alpha-ciclodextrina (350 mg mL⁻¹), amilase (30 mg mL⁻¹) e agarose (20 mg mL⁻¹) com aquecimento. A possibilidade de dissolver amilose em LI é importante devido a baixa solubilidade em água pura de menos de 0,5 g mL⁻¹. Além disso, glicose oxidase também pode ser solubilizada nestes LI. Outras proteínas como citocromo c, mioglobina, hemoglobina e catalase, são insolúveis¹⁹.

(4) Para a **formação de monocamadas organizadas** (*SAM self-assembled monolayers*). *Task*-LI funcionalizados com grupo tiol podem ser utilizados para transferir propriedades de interesse para superfícies formação dessas *SAMs* e as propriedades adicionadas à superfície podem ser moduladas a partir da modificação da estrutura desses LI. Dessa forma, é possível alterar características como: hidrofobicidade, adesão, biocompatibilidade e outras¹⁹.

Estudos específicos sobre mudanças na umidade da superfície foram realizados a partir do LI mostrado na Figura 4 (monocamada de 19 Å sobre superfície de ouro), sendo que variações na cadeia lateral, cátion ou ânion, influenciavam diretamente a umidade superficial. As superfícies modificadas com o *task*-LI, inicialmente contendo o ânion Br⁻, passaram por processos de troca iônica e medidas de ângulo de contato mostraram a hidrofobicidade da superfície para diferentes ânions empregados, na seguinte ordem: Tf₂N > PF₆ > CF₃SO₃ > ClO₄ > NO₃ > BF₄ > Br.

(5) Para **funcionalizar a superfície de nanopartículas metálicas** e, dessa forma, alterar suas propriedades físico-químicas. Um exemplo são as nanopartículas de ouro (5 nm) preparadas por Chuji *et al.* que foram funcionalizadas com o LI contendo enxofre na extremidade da cadeia lateral. Enquanto o LI presente na superfície da nanopartícula apresenta cloreto como contra íon, a nanopartícula é hidrofílica, no entanto, se, através de uma reação de troca iônica, o contra íon é trocado por [PF₆] a nanopartícula se torna hidrofóbica ¹⁹.

(6) Em **extrações líquido-líquido** é possível utilizar LI para formação de sistemas bifásicos com outros solventes e melhorar a extração de diversos analitos. Um exemplo é a utilização de diferentes *task*-LI funcionalizados com grupos ureia, tioureia e tioéter para extrair de maneira eficiente os íons Hg²⁺ e Cd²⁺ de soluções aquosas. Outro trabalho de um *task*-LI contendo um fragmento de etilenoglicol no cátion baseado em imidazólio, aumentou significativamente a afinidade do LI pelos íons Hg²⁺ e Cs⁺, melhorando a extração^{32,33}. Dessa forma, para cada analito de interesse é possível desenhar um *task*-LI apropriado para efetuar uma extração eficiente.

(7) Na preparação de **novos materiais**. A obtenção de *task*-LI contendo metais de transição, já citados em catálise, abriram caminho para preparação de materiais com propriedades magnéticas, como por exemplo, o LI [BMIM][FeCl₄]³⁴. Nesse sentido, outros LI magnéticos foram propostos e estudados com, ferro, cobalto, manganês, gadolínio, etc.¹⁷.

LI eletroativos, como por exemplo, o trabalho de Balasubramanian *et al.* (Figura 4H) que ligou covalentemente uma fração de ferroceno ao LI baseado em imidazólio. Este *task*-LI com eletroatividade intrínseca apresentou concentração de ferroceno maior do que 2 mol L⁻¹, contrastando com as soluções de ferroceno em LI que apresentam concentrações baixas e não permitem estudar a transferência eletrônica no meio³⁵. Similarmente, Weaver *et al.*³⁶ prepararam vários *task*-LI contendo fragmento de ferroceno em LI baseado em fosfônio, com o mesmo intuito do trabalho citado anteriormente, de estudar a transferência eletrônica em meios não diluídos, já que o LI puro é intrínsecamente eletroativo.

Task-LI funcionalizados com moléculas eletrocromáticas, como por exemplo viologênicos, (Figura 4I) para aplicação em dispositivos que mudam de cor com a variação de potencial³⁷. Dentre outros materiais.

Figura 4: Exemplos de *task-LI* para: catálise, captura de gases, formação de monocamadas organizadas, nanopartículas, etc. ^{17,19,23,24,35–37}.

Task-LI funcionalizados com frações de éteres são utilizados para diversas aplicações e merecem destaque neste trabalho já que, além das aplicações citadas, uma das principais aplicações dos *task-LI* contendo ligações éter é como eletrólito para **baterias de lítio** devido a sua baixa viscosidade, alta condutividade iônica e boa estabilidade eletroquímica ¹⁹. As demais aplicações abrangem, principalmente, as

seguintes áreas: eletroquímica (como eletrólitos de modo geral), extrações e sistemas bifásicos, captura de CO₂ e separação de gases, dissolução de carboidratos, dissolução de sais inorgânicos e polímeros, atividade antimicrobiana, reações orgânicas, ativação e estabilização de proteínas e enzimas, aplicação em nanomateriais, entre outras.

Para finalizar essa visão geral sobre os *task*-LI e sua importância, uma das classes de LI mais estudadas na atualidade, os baseados em imidazólio, também estão sendo funcionalizados para esse fim. Neste sentido, vale destacar o review de Lee, 2006, onde foram citados os principais LI funcionalizados até aquele momento com funções específicas (Tabela 1), destacando os usos em: reciclagem de catalisadores, suportes para síntese orgânica, catalisadores, separação de íons de metais específicos do meio aquoso e obtenção de nanoestruturas ³⁸.

A Figura 5 traz um resumo dos *task*-LI baseados em imidazólio.

Figura 5: Resumo dos principais *task*-LI baseados em imidazólio destacados por Lee e suas aplicações (figura adaptada do artigo ³⁸).

1.2. Propriedades físico-químicas dos *task*-LI

Com relação às propriedades físico-químicas dos *task*-LI, cada alteração das estruturas clássicas dos cátions e ânions por meio de funcionalizações alterará de maneira diferente o LI final, nesse sentido, é preciso estudar as propriedades básicas para cada novo *task*-LI sintetizado.

No entanto, algumas classes apresentam um padrão, como, por exemplo, para os *task*-LI contendo cadeias com grupos alcóxi/éter a tendência é que a viscosidade diminua quando comparado com cátions clássicos com cadeias alquílicas comuns. Cátions menores tendem a ter viscosidades ainda mais baixas devido a diminuição das interações

do tipo van der Waals. Além disso, fora algumas exceções, pode-se dizer que a viscosidade diminui com o aumento do comprimento da cadeia contendo ligações éter¹⁹.

Existem vários estudos sobre as razões para essa diminuição da viscosidade nos *task*-LI com cadeias alcóxi: alguns sugerem que a variação está ligada ao empacotamento menos efetivo das cadeias alcóxi que são mais flexíveis, dificultando o empacotamento e também a interação entre as cadeias de cátions vizinhos, levando a diminuição da viscosidade. Além disso, estudos de RMN ¹H mostram maior liberdade para a rotação axial dos grupos alcóxi quando comparado com grupos alquil.

Por outro lado, a adição de grupos hidroxila aos LI, geralmente, aumentam sua viscosidade e esse aumento está atrelado a formação de redes de ligações de hidrogênio.

Com relação a condutividade iônica, que ela está diretamente ligada com sua viscosidade, *task*-LI funcionalizado com éteres apresentam, geralmente, maiores condutividades iônicas. Para os *task*-LI funcionalizados com hidroxilas, o aumento da viscosidade, na maior parte das vezes, resulta em diminuição da condutividade iônica. No entanto, esses LI também apresentam propriedades eletroquímicas interessantes como ampla janela eletroquímica. Wu *et al.* chegaram a relatar que os *task*-LI baseados em pirrolidíneo e piperidíneo funcionalizados com –OH ([Tf₂N] como ânion) apresentaram janelas eletroquímicas maiores quando comparados com os *task*-LI funcionalizados com éter.

1.3. Líquidos iônicos como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos

Os eletrólitos mais comumente utilizados em todas as áreas da eletroquímica, são constituídos por sais dissolvidos em solventes moleculares. No entanto, também é possível utilizar sais fundidos, como, por exemplo, NaCl fundido. Neste caso, o eletrólito

é apenas constituído por íons sem a presença de qualquer outra molécula de solvente ³. O grande inconveniente em utilizar sais fundidos é a energia necessária para fundir esses sais, com temperatura de fusão por volta de 800 °C para o NaCl, conhecidos como *high-temperature molten salt* (sais fundidos a alta temperatura) ³⁹.

Neste contexto, os LI que também são sais líquidos, porém a temperatura ambiente, tornam-se extremamente atrativos, pois apresentam características de sais fundidos a altas temperaturas, porém com ponto de fusão abaixo de 100 °C. Dessa forma, os LI podem ser aplicados puros como eletrólitos em condições ambientes ou com aquecimentos brandos, sem a utilização de qualquer tipo de solvente molecular.

Obviamente, os LI também apresentam desvantagens e isso depende muito de sua aplicação. Para aplicações eletroquímica e, principalmente, sua utilização como eletrólito em dispositivos, um dos principais problemas dos LI é sua viscosidade alta, geralmente, muito maior do que a da água (0.89 cP a 25 °C). Os valores variam amplamente, mas estão por volta de 30-50 cp, podendo chegar, em alguns casos, a valores como 500-600 cP ³.

Para uma determinada temperatura, a viscosidade dos LI depende da estrutura de ambas as espécies iônicas – cátion e ânion. Aumentos no tamanho da cadeia lateral dos cátions, geralmente, aumentam a viscosidade. Além disso, quanto mais simétrico o ânion, maior a viscosidade: $[(CN)_2N] < [Tf_2N] < [BF_4] < [PF_6] < [OAc] < Cl$ ¹⁹.

Os valores de condutividade iônica, que estão intimamente ligados a viscosidade, variam de 0,1 até 18 mS cm⁻¹ (Tabela 1) ³. Mesmo os LI que apresentam maiores condutividades iônicas, não superam as condutividades dos eletrólitos convencionais aquosos, como, por exemplo, H₂SO₄ (30 wt. %) 730 S cm⁻¹ ou KOH (30 wt. %) 540 S cm⁻¹.

No entanto, eletrólitos utilizados em bateria de íon-lítio apresentam condutividades mais comparáveis às dos Li^+ : $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (1 mol L^{-1}) em etileno carbonato (EC) + 1,2-dimethoxyethane (DME) (1:1) é de $13,3 \text{ S cm}^{-1}$, LiCF_3SO_3 (1 mol L^{-1}) em EC+DME (1:1) é de $8,3 \text{ S cm}^{-1}$.

Tabela 1: Condutividade de alguns LI. Valores extraídos do artigo de Galinski *et al.* ³

IL	Condutividade (S cm^{-1})
Imidazólio	
[MMIm][Tf ₂ N]	$8,4 \times 10^{-3}$
[EMIm][BF ₄]	$14,0 \times 10^{-3}$
[EMIm][C(CF ₃ SO ₂) ₃]	$1,3 \times 10^{-3}$
[EMIm][Tf ₂ N]	$8,8 \times 10^{-3}$
[BMIm][Tf ₂ N]	$3,9 \times 10^{-3}$
[BMIm][BF ₄]	$3,5 \times 10^{-3}$
[BMIm][PF ₆]	$1,36 \times 10^{-3}$
[BMMIm][PF ₆]	$0,77 \times 10^{-3}$
Pirrolidíneo	
[nPMPy][Tf ₂ N]	$1,4 \times 10^{-3}$
[nBMPy][Tf ₂ N]	$2,2 \times 10^{-3}$
Tetraalquilamônio	
[M ₃ BN][Tf ₂ N]	$1,4 \times 10^{-3}$
[nPM ₃ N][Tf ₂ N]	$3,3 \times 10^{-3}$
[B ₃ HexN][Tf ₂ N]	$0,16 \times 10^{-3}$
[M ₃ (CH ₃ OCH ₂)N][Tf ₂ N]	$4,7 \times 10^{-3}$
Piridíneo	
[BPi][BF ₄]	$1,9 \times 10^{-3}$
[BPi][Tf ₂ N]	$2,2 \times 10^{-3}$
Piperidíneo	
[MPPp][Tf ₂ N]	$1,5 \times 10^{-3}$
Sulfônio	
[E ₃ S][Tf ₂ N]	$7,1 \times 10^{-3}$
[B ₃ S][Tf ₂ N]	$1,4 \times 10^{-3}$

Já foi destacado anteriormente que os LI apresentam boa estabilidade térmica, no entanto, para sua aplicação em dispositivos eletroquímicos é necessário também que apresentem uma boa estabilidade eletroquímica. Em outras palavras, o material precisa ser resistente a redução e oxidação, apresentar uma ampla janela eletroquímica.

É importante destacar, que a janela eletroquímica depende de ambas as espécies catiônica e aniônica do LI. Dessa forma, o potencial de redução do cátion e o potencial de oxidação do ânion variam de acordo com o contra íon e isso irá influenciar diretamente a estabilidade eletroquímica³.

Os LI contendo haletos como ânion (Br^- ou F^-) apresentam uma faixa estreita de estabilidade de 2–3 V. Já para LI contendo o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ observa-se uma ampla janela de estabilidade de, aproximadamente, 4,5 V. Adicionalmente, esses LI apresentam baixa viscosidade, dessa forma, são considerados os mais promissores para aplicações eletroquímicas, como eletrólitos³.

Os *task-LI*, amplamente citados anteriormente, também são estudados quando o assunto são dispositivos eletroquímicos e eletrólitos. Bem como os LI funcionalizados com cadeias alcóxi, já citados, pois apresentam uma viscosidade menor e, conseqüentemente, uma maior condutividade¹⁹.

Um dos principais usos de LI, como eletrólitos alternativos, é para aplicação em baterias de íon lítio⁴⁰. Essas baterias são amplamente utilizadas em celulares, notebooks, carros elétricos entre outros dispositivos⁴¹. No entanto, a adição de sais de lítio em alguns LI ocasiona uma queda considerável na condutividade acompanhada de aumento da viscosidade e diminuição dos coeficientes de difusão. Tal característica pode estar relacionada com a formação de agregados devido a forte interação do Li^+ com o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$, como foi mostrado pelo trabalho de Monteiro *et al.* através de estudos utilizando espectroscopia de Raman⁴². Este trabalho também se propôs a aumentar a interação do

Li^+ com a espécie catiônica a partir da funcionalização com cadeias laterais contendo ligações éter (Figura 6) a fim de, com isso, diminuir a interação entre Li^+ e ânions e a formação de agregados.

Figura 6: *Task*-LI com cadeias alcóxi estudados por Monteiro *et al.* para aplicação em baterias de íon lítio ⁴².

Seguindo a linha de raciocínio proposta por Monteiro *et al.* ⁴² a ideia de aumentar a afinidade do Li^+ pela espécie catiônica do LI deu origem a um dos objetivos deste trabalho que será citado no item 1.7. Este objetivo compreende a preparação de um *task*-LI funcionalizado com um fragmento de uma molécula que apresenta diversas ligações éter e uma grande afinidade por cátions como Li^+ .

1.4. Poli(líquidos iônicos) e funcionalização

Líquidos iônicos que apresentam frações polimerizáveis, podem, após a polimerização, ser tratados como poli(líquidos iônicos) (PLI). Ou seja, é possível dizer que PLI são polímeros nos quais as unidades de repetição contem fragmentos de líquidos iônicos, ou ainda, PLI são LI polimerizados ^{43,44}.

É possível obter cátions, ânions de LI ou ambos com frações polimerizáveis, sendo assim, diferentes tipos de monômeros podem ser obtidos (Figura 7) para futura polimerização e obtenção de diferentes PLI.

Polimerizando a espécie catiônica (Figura 7A), um PLI tipo poli-cation é formado; analogamente, se a espécie aniônica for polimerizada, um PLI poli-ânion (Figura 7B) é formado. Além desses tipos, é possível polimerizar ambas as espécies cation e ânion (Figura 7C) e, ainda, polimerizar diferentes regiões do mesmo cátion ou ânion construindo estruturas em redes (Figura 7D e E). Por fim, assim como outros polímeros, é possível produzir co-polímeros. Ou seja, são possibilidades quase infinitas ^{43,44}.

Figura 7: Tipos de monômeros (representação) para a formação de PLI. ‘p’ representa a unidade polimerizável no monômero de LI. *Figura extraída do trabalho de Yuan et al. (2011)*⁴⁴.

A Figura 8 mostra diversos monômeros (catiônico, aniônico ou ambos) de PLI estudados por alguns grupos de pesquisa. Os PLI mais estudados são os poli-cátions, mais especificamente, os baseados em imidazolium ⁴⁵⁻⁴⁷. Os PLI poli-ânions são menos estudados, pois apresentam síntese mais complicada.

Como já foi dito anteriormente, é possível modificar as estruturas dos LI clássicos para produzir *task*-LI com funções específicas ou de tarefa. Um *task*-LI que apresenta uma fração polimerizável, pode ser considerado um monômero e, após a polimerização, torna-se, analogamente, um PLI funcionalizado ou PLI de função específica ou de tarefa (*task*-PLI). Dessa forma, todos os LI da Figura 4, por exemplo, podem se tornar *task*-PLI se apresentarem uma fração polimerizável e esta for polimerizada.

Figura 8: Alguns exemplos de monômeros de PLI retirados da literatura ⁴⁸⁻⁶¹.

A polimerização desses monômeros pode ser realizada de diversas formas: via polimerização radicalar usando alguns tipos de iniciadores (ex: AIBN e AAPH)⁶²⁻⁶⁴, polimerização radicalar por transferência atômica⁶⁵, fotopolimerização⁶⁶, metátese por abertura de anel⁶⁵, ciclopólimerização⁶⁵, etc.

PLI funcionalizados com grupo hidroxila $-OH$ e $-COOH$ foram preparados por Shi *et al.* a fim de melhorar a fixação de CO_2 através da reação com epóxido e formação de carbonatos cíclicos, ou seja, os *task*-PLI atuaram como catalisadores da reação mostrada na Figura 9A, sem nenhum outro tipo de catalisador ou solvente orgânico. A presença da hidroxila no PLI gerou melhorias notáveis e para uma delas o rendimento foi de 95 % e seletividade de 100 %. Quando comparado aos PLI não funcionalizados que apresentaram rendimentos entre 30-35 % e seletividade de 99 %. Além disso, o PLI catalisador foi separado do meio por filtração direta e reutilizado cinco vezes com uma ligeira perda de atividade e a seletividade permaneceu em 99 %. A explicação para a eficiência do PLI funcionalizados está na capacidade de ligações de hidrogênio ativar os epóxidos e, com isso, melhorar o processo de cicloadição⁶⁷. Ainda nesta temática, em 2016, He *et al.* Prepararam LI e PLI funcionalizados com o grupo $-NH_2$ ou éter para aumentar a capacidade de capturar CO_2 ⁶⁸ (Figura 9B).

Figura 9: (A) Fixação de CO_2 com epóxido e formação de carbonatos cíclicos do trabalho de Shi *et al.*⁶⁷ (B) Reação do CO_2 com o *task*-PLI-NH₂ preparado por e He *et al.*⁶⁸

Os PLI, de forma geral, são sólidos e, por este e outros motivos, suas propriedades são bem diferentes das propriedades dos LI análogos. Um exemplo muito importante é a condutividade dos PLI que é consideravelmente menor que a dos LI (Tabela 2)⁶⁹, e tal diferença é esperada já que a viscosidade de um PLI é exponencialmente maior do que a do LI.

No entanto, mesmo com uma diminuição considerável da condutividade, os PLI ainda continuam apresentando boa condutividade quando comparados com polímeros neutros e, por esse motivo, são cotados como polieletrólitos sólidos para aplicação em diversos dispositivos eletroquímicos. As diversas áreas de atuação dos PLI são: baterias, célula combustível,

Outro ponto importante a ser destacado é que a utilização de PLI, ou seja, um polieletrólito sólido, no lugar de um LI (líquido) ou eletrólitos baseados em solventes convencionais (líquidos e voláteis), é a eliminação da possibilidade de vazamentos que é de extremo interesse quando se trata de dispositivos mais confiáveis e seguros^{43,70,71}.

Tabela 2: Condutividade de alguns PLI⁶⁹.

PLI	Contra íon	Condutividade (S cm ⁻¹)
Poli(1-etil-3vinilimidazólio)	[N(CN) ₂]	1,4 x 10 ⁻⁵
Poli(1-etil-3-vinilimidazólio)	[N(CF ₃ SO ₂) ₂]	2,5 x 10 ⁻¹¹
Poli(1-etil-3-vinilimidazólio)	[CF ₃ SO ₃]	4,9 x 10 ⁻¹²
Poli(1-[(2-metacriloloxi)etil]-3-butilimidazólio)	[N(CF ₃ SO ₂) ₂]	4,0 x 10 ⁻⁴
	[BF ₄]	6,5 x 10 ⁻⁶
	[PF ₆]	3,8 x 10 ⁻⁶

Ácidos vinílicos com grupos carboxílicos, fosfóricos, p-benzenossulfônicos e sulfúricos	Apresentam as maiores condutividades $1,1 \times 10^{-4}$
--	--

De forma geral, os PLI apresentam características de LI como: condutividade iônica, capacidade de funcionalização, estabilidade eletroquímica e térmica, entre outras. E, ao mesmo tempo, possuem características de polímero como processabilidade e estabilidade mecânica^{43,71}. Neste sentido, os PLI podem ser processados por métodos clássicos de processamento de polímeros como, por exemplo, a formação de filme por *spin coating* (revestimento de rotação), formação de fios por *electrospinning* (eletrofiação), obtenção de diferentes formas através do processo de extrusão (*extrusion process*). Dessa maneira, diversas morfologias podem ser obtidas, como, por exemplo, filmes finos ou longas fibras, que serão utilizados para montar, junto com outros componentes, os dispositivos de interesse ⁴³.

Outro ponto interessante está na relação dos LI e PLI com a umidade. Sabe-se que mesmo LI hidrofóbicos captam água com muita facilidade e isso pode afetar drasticamente algumas propriedades, sendo a eliminação da água aprisionada em LI, geralmente, removida através de aquecimento e vácuo. No caso dos PLI existe uma vantagem, pois métodos utilizados para polímeros podem ser utilizados como, por exemplo, liofilização ou precipitação do PLI em solvente orgânico miscível em água, que pode retirar com mais facilidade a umidade do material ⁴³.

1.5. Materiais eletrocromicos, PLI e viologênios

Materiais eletrocromicos são compostos químicos que podem mudar suas propriedades ópticas eletroquimicamente a partir da aplicação de um potencial específico.

Existem diferentes tipos de materiais eletrocromicos como, por exemplo: oxidos de metais de transição (ex. WO_3), azul da Prússia, viologênios, polímeros condutores, metalopolímeros, ftalocianina e buckminsterfulereno⁷²⁻⁷⁶. Esses materiais podem ser utilizados para a fabricação de dispositivos e estes recebem o nome de dispositivos eletrocromicos ou, do inglês *electrochromic devices* (ECDs).

Esses dispositivos são, geralmente, construídos utilizando um sistema simples de dois eletrodos. O substrato de vidro recoberto com filme de ITO (para torná-lo condutor) forma um sanduiche com o material eletrocromico, geralmente na forma de filme sobre o eletrodo de ITO; o eletrólito polimérico e o contra eletrodo, como mostra a Figura 10.

Figura 10: Representação esquemática de um dispositivo eletrocromico sólido baseado em PLI. Figura adaptada do artigo de Shaplov *et al.* (2014)⁷⁰.

A busca por dispositivos eletrocromicos em estado sólido está em alta, já que dessa forma, problemas como vazamentos e outras questões de segurança estariam minimizadas. Assim, eletrólitos sólidos, como PLI, são bem-vindos e estão sendo estudados por diversos grupos de pesquisa.

Em 2014, por exemplo, Shaplov *et al.* publicaram um estudo chamado “*A first truly all-solid state organic electrochromic device based on polymeric ionic liquid*”, ou

seja, o primeiro dispositivo eletrocromico totalmente sólido baseado em um líquido iônico polimérico (PLI). Eles relataram a preparação do PLI baseado em imidazolium com condutividade de $1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. O material eletrocromico/eletrodo de trabalho utilizado foi um filme de PEDOT (90 nm de espessura) sobre ITO. O dispositivo final apresentou eficiência de coloração elevada, no valor de $390 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ e tempo de resposta de 3 segundos. Além disso, mesmo após 1000 ciclos de voltametria cíclica, o material permaneceu estável ⁷⁰.

Um estudo complementar, do mesmo grupo de pesquisa, gerou um dispositivo constituído apenas por filmes finos poliméricos ⁷⁷. Eles destacam as propriedades moduláveis dos PLI através da variação de cátions e ânions para obter as características desejadas. Com isso, prepararam um novo PLI poli-cátion e utilizaram dois ânions diferentes [Tf₂N] e tetracianoborato a fim de obter uma maior condutividade iônica ($1,0 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-6}$, respectivamente). Ao aumentar a temperatura para 55 e 60 °C para o PLI[Tf₂N] e PLI[TCB], respectivamente, a condutividade chegou a $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. O tempo de resposta foi influenciado pela variação do ânion, sendo menos rápido para o LI com menor condutividade (5 segundos para o PLI[TCB]), a eficiência da coloração também seguiu esta tendência, sendo o melhor valor para o PLI[Tf₂N] de $430 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$.

Mudando o material eletrocromico, de PEDOT para viologênio, Lu *et al.* prepararam um dispositivo usando um gel eletrocromico constituído por um viologênio, ou seja, um sal baseado em 4,4'-bipiridina quaternizado com grupo heptil, octil e nonil; um polieletrólito/poli(líquido iônico) e ferroceno como um mediador redox⁷⁸. Esse gel foi utilizado para formar um sanduiche com duas placas de ITO e gerou um dispositivo com as seguintes características: variação de transmitância 56,7 % (605 nm), eficiência de coloração de $60,4 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, tempo de resposta de 2 segundos, estabilidade elevada de

mais de 10 000 ciclos. Especulações sobre como os PLI poderiam ajudar nas propriedades desta ECD foram propostas:

1.6. Viologênio e objetivo 1

Em 1933, Michaelis batizou como viologênio a classe de compostos conhecida formalmente como os íons 1,1'-disubstituído 4,4'-bipiridina. O trabalho intitulado de “*The viologen indicators*” traz um estudo mostrando as propriedades de oxidação e redução dos viologênios atuando como indicadores redox para aplicações biológicas ⁷⁹.

Viologênios, que também podem ser chamados de espécies de bipyridílio (em inglês *bipyridilium species*) são obtidos a partir da quaternização dupla da 4,4'-bipiridina e sua estrutura genérica pode ser observada na Figura 11. A carga positiva é, geralmente, atribuída ao átomo de nitrogênio, no entanto, está deslocalizada por todo o respectivo anel. A deslocalização entre os dois anéis de bipiridina quaternizada é pequena devido ao significativo ângulo diédral entre os dois anéis ^{80,81}.

A partir da estrutura genérica já é possível subdividir os viologênios em dois grupos, os vilogênios simétricos e assimétricos que apresentam propriedades distintas. Os nomes são dados da seguinte maneira: viologênios simétricos são chamados de *1,1'-di-substituent-4,4'-bipyridilium* ou 1,1'-di-substituinte-4,4'-bipiridílio; viologênios assimétricos *1-substituent-1'-substituent'-4,4'-bipyridilium* ou 1-substituinte-1'-substituinte'-4,4'-bipiridílio. Além disso, a abreviação mais coerente para qualquer unidade de bipiridina é “bipm” com a carga indicada, sendo possível três estados de oxidação diferentes: bipm^{2+} , bipm^{+} e bipm^0 . Muitos trabalhos trazem a abreviação V^{2+} , V^{+} e V^0 . É importante frisar que na literatura os compostos, na maior parte dos casos, não apresenta nome IUPAC ^{80,81}.

Figura 11: Estrutura genérica de viologênio baseado em 4,4'-bipiridina quaternizada.

Bird e Kuhn, em 1985, publicaram um review sobre as propriedades eletroquímicas dos viologênios, intitulado “*Electrochemistry of the Viologens*” com o intuito de agrupar as informações, até então, dispersas na literatura, sobre essa classe. Eles destacaram a aplicação como herbicidas que foi importante para a época [*the bipyridinium herbicides*] e também frisaram uma propriedade, que será de grande importância para este trabalho, que é a capacidade de mudar de cor reversivelmente e intensamente a partir da variação de potencial eletroquímico ⁸⁰.

Neste contexto, os viologênios podem ser considerados materiais eletrocromicos, que alteram suas propriedades ópticas a partir da variação do potencial ^{80,82-84}. Assim, estes materiais, desde aquela época, já foram eleitos potenciais candidatos para o estudo de processos fotoeletroquímicos e cotados como componentes para confecção de dispositivos eletrocromicos.

Os viologênios existem em três principais estados de oxidação. O estado mais estável é o dicátion V^{2+} , que ao receber um elétron reversivelmente forma o cátion radical intensamente colorido $V^{+•}$. Este par redox ($V^{2+} \leftrightarrow V^{+•}$), por ser reversível, pode ser ciclado diversas vezes sem perder eletroatividade. Por fim, ao ganhar mais um elétron, forma-se o composto neutro $V^{••}$ que também pode apresentar coloração, porém muito menos intensa que o cátion readical e, além disso, o estado totalmente reduzido não é

reversível como o estado anterior, dessa maneira, o material, ao ser ciclado, perde eletroatividade com o passar dos ciclos ⁸⁰.

Figura 12: Estados de oxidação dos viologênios sem a representação da compensação de carga.

Desde 1995, trabalhos como o de Bhowmik e colaboradores, estudam a inserção de viologênios em matrizes poliméricas para obtenção de diversos materiais, dentre eles, um material sólido eletrocromico. Além disso, os polímeros derivados de viologênio podem apresentar: condutividade elétrica; fotocromismo; variação de cor com o potencial, com a luz e com a variação de temperatura; comportamento fotomecânico (mudança de propriedades mecânicas a partir da luz). E as aplicações estariam em: conversão fotoquímica, armazenamento de energia solar, dispositivos eletrocromicos, transporte de elétrons dentro da matriz polimérica, mediador para baterias de Li/O_2 ; entre outras ⁸⁵.

Os substituintes presentes no viologênio, bem como, o contra-íon presente, podem alterar propriedades como: potencial de redução de ambos os eventos (Tabela 3A), solubilidade do cátion radical e as propriedades eletrocromicas (coloração, Tabela 3B).

Tabela 3: (A) variação dos potenciais de redução – E_1 e E_2 – e (B) variação da coloração a partir da variação do substituinte e/ou ânion, em meio aquoso ⁸⁰.

(A)				(B)
Substituinte	Ânion	E_1 / V	E_2 / V	Color
Metil	Cl^-	$-0,446^a$	$-0,88$	Azul
Metil	MeSO_4^-	$-0,36^a$	$-0,7$	
Etil	Cl^-	$-0,449^a$	---	Azul
Propil	Br^-	$-0,690^b$		Azul
Hexil	Br^-	$-0,710^b$	$-0,965$	Roxo
Heptil	Br^-	$-0,600^b$	$-0,800$	Malva
Octil	Br^-			Carmim
Benzyl	Br^- , Cl^- e I^-	$-0,570^b$	$-0,790$	Malva (Cl^-)
Etóxicarbonil- metil	Cl^-	$-0,422^a$	---	
2-Hidroxietil	Br^-	$-0,408^a$	---	
2-Etóxietil	I^-	$-0,386^a$	---	
2-Carboxietil	Cl^-	$-0,431^a$	---	

Adicionalmente, vale frisar que materiais baseados em viologênio vem atraindo atenção devido a sua performance como mediadores de transferência de elétrons para diversas aplicações, mas especialmente em baterias de lítio- O_2 .

Essas baterias são formadas por um ânodo de lítio metálico e um cátodo poroso de O_2 , que são separados por uma solução eletrolítica aprótica.

Durante a descarga, o cátodo (O_2) é reduzido e peróxido de lítio sólido (Li_2O_2) é formado nos poros do cátodo. Durante o processo de carregamento da bateria, o sólido Li_2O_2 , porém apenas uma fina camada do peróxido de lítio está em contato com a

superfície do eletrodo e será oxidada. Neste sentido, a adição de mediadores (M^{red}) fará com que suas moléculas sejam diretamente oxidadas na superfície do eletrodo e, então, o mediador oxidado (M^{oxid}) reduzirá o Li_2O_2 ⁸⁶⁻⁹⁰.

Além disso, Yang e colaboradores demonstraram que a redução de O_2 produz superóxidos (LiO_2) que reage irreversivelmente com a maior parte dos eletrólitos, causando danos a célula. A utilização de um mediador redox solúvel, como etil viologênio, pode catalisar a conversão de superóxido em peróxido, prevenindo a passivação e degradação da célula. Por fim, na presença de viologênio, Li_2O_2 é formado em solução, dessa forma, diminuindo a deposição do sólido na superfície do eletrodo e reduzindo a camada de passivação. Neste sentido, um eletrólito, como um LI ou PLI funcionalizado com viologênio, atuando como eletrólito e mediador ao mesmo tempo, pode ser um estudo interessante para baterias de Lítio- O_2 ⁹⁰.

Neste contexto, o **objetivo 1**, estuda a capacidade de funcionalização dos LI e PLI, através da preparação de um polímero que exhibe condutividade iônica e eletrônica e eletrocromismo em um único material sólido. A proposta é que a matriz polimérica do PLI forneça uma estabilização extra para o viologênio e, em contraste aos trabalhos similares anteriormente publicados na literatura, neste caso, o PLI e o viologênio estarão covalentemente ligados e não na forma de misturas.

Adicionalmente, este PLI pode ser estudado futuramente para aplicações em baterias de lítio- O_2 como mediador.

A Figura 17 mostra um resumo esquemático dos objetivos sintético deste trabalho e é importante anunciar que a motivação foi utilizar um ponto de partida para os dois objetivos deste trabalho. Esse ponto é a preparação de um LI funcionalizável, que pode reagir com diferentes nucleófilos de interesse e formar diferentes *task-LI* e outro LI

funcionalizável que exiba, também, uma fração polimerizável que poderá, analogamente, reagir com diferentes grupos de interesse e formas *task*-PLI.

1.7. Éter de coroa e objetivo 2

Éteres de coroa (do inglês *crown ether*) são compostos heterocíclicos que apresentam como unidade básica de repetição o grupo oxietileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), para o 18-coroa-6, por exemplo, esse grupo se repete seis vezes ^{91,92,93}. A Figura 13 mostra alguns exemplos de estruturas de éteres de coroa e éteres de coroa-aza (contem um ou mais nitrogênios na estrutura).

Figura 13: Exemplos de estruturas de éteres e aza-éteres de coroa⁹².

Esses compostos apresentam diversas propriedades interessantes dentre elas a capacidade de complexar com diversos cátions (ex: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , etc.), como pode

ser visto na Figura 14, utilizando como exemplo, o cátion potássio. O review de Gokel *et al.* traz, de forma detalhada, as características e aplicações dessa classe de moléculas ⁹².

Figura 14: Formação do complexo entre 18-coroa-6 e potássio.

Os LI já englobaram, de maneira tímida, essa classe de moléculas, alguns trabalhos utilizam LI convencionais em conjunto com éteres de coroa (em forma de misturas) para, com essas misturas, extrair ions (K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Na^+ , entre outros) de diferentes soluções^{94,95}. Além disso, outros trabalhos utilizam a afinidade destas coroas por cátions da família 1A (K^+ , Na^+) para, através da formação de complexos, obter LI (Figura 15) ^{96,97}.

Um trabalho recente de Wang *et al.* (2018) ⁹⁶ mostrou a preparação dessa classe de LI, onde o cátion é formado pelo próprio éter de coroa complexado com cátion K^+ combinado com um ânion heterocíclico (Figura 15). Esses LI baseados em éteres de coroa foram utilizados como catalisadores para a cicloadição de epóxidos e dióxido de carbono sem a adição de co-catalisadores, em pressão ambiente e sem o uso de solventes.

Figura 15: Líquidos iônicos baseados em éteres de coroa estudados por Wang *et al.* ⁹⁶

Por outro lado, alguns trabalhos também estudam *task-LI* baseados em cátions mais comuns (imidazólio, por exemplo) contendo um fragmento de éter de coroa ligado covalentemente a essa estrutura, assim como o trabalho de Patil *et al.* (Figura 16).

A síntese foi realizada em várias etapas desde a formação do benzo éter de coroa que reagiu com um ácido carboxílico contendo um bromo terminal para, por fim, quaternizar o 1-metilimidazol e formar o *task-LI*. O uso para este LI foi como catalisador para a síntese de derivados de pirazol utilizando várias enaminonas substituídas, hidrato de hidrazina e fenil-hidrazina em meio de LI sem nenhum outro solvente. O trabalho mostra pela primeira vez o uso deste tipo de *task-LI* como catalisador que se mostrou eficiente, gerando altos rendimentos para os produtos desejados, uma abordagem mais verde de economia de átomos e, também, ausência de solventes orgânicos voláteis ⁹⁸.

Figura 16: *Task*-LI funcionalizado com éter de coroa preparado por D. Patil *et al.* ⁹⁸.

Neste contexto, unindo a capacidade dos éteres de coroa de complexarem com cátions como K^+ , Li^+ , Na^+ , etc., o uso potencial de LI na confecção de baterias de íon lítio (como eletrólitos) e a capacidade de funcionalização que os LI possuem, o **Objetivo 2** foi delineado como: a preparação e caracterização de um *task*-LI baseado em pirrolidíneo funcionalizado aza-éter de coroa para aplicação em baterias de íon Li^+ e Na^+ . A preparação deste *task*-LI pretende minimizar futuramente o problema de diminuição da mobilidade do Li^+ em meio de LI contendo $[Tf_2N]$ como ânion, a partir do aumento da afinidade deste íon (Li^+) pela espécie catiônica do LI.

Figura 17: Resumos dos objetivos deste trabalho. Objetivo 1: funcionalização com viologênio e polimerização. Objetivo 2: funcionalização com éter de coroa.

Parte Experimental

2.1. Reagentes e solventes

1-vinilimidazol (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), 1-bromo-3-cloropropano (Sigma-Aldrich, 99%), hidroquinona (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), metanol (Synth), 4,4'-bipiridina (Sigma-Aldrich, 98%), dimetilformamida (Synth), dicloridrato de 2,2'-azobis(2-aminopropano) (AAPH) (Sigma-Aldrich, 97%), N-metilpirrolidina (Sigma-Aldrich, 97%), aza-18-coroa-6 (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, anidro, $\geq 99\%$), bis(trifluorometano) sulfonimida de lítio ($Li[Tf_2N]$) (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$), carvão ativado (Synth), acetonitrila (Synth), tolueno (Synth), metanol (Synth), diclorometano (Synth), pentóxido de fósforo (Vetec).

2.2. Preparação do líquido iônico funcionalizável e polimerizável [C3vimCl]Br

O líquido iônico [C₃vimCl]Br foi preparado misturando-se, em um balão de fundo redondo, quantidades equimolares de 1-vinilimidazol e 1-bromo-3-cloropropano, sob agitação constante e temperatura de 60 °C por 12 horas^{99,100}. Adicionalmente, foi adicionado ao meio 0,03 % em mol de hidroquinona^{101,102} com relação ao 1-vinilimidazol para impedir a polimerização precoce indesejada do material. Com o passar do tempo o meio reacional, inicialmente com baixa viscosidade, tornou-se bastante viscoso e ao final da reação, resultou em um sólido branco. A síntese resultou em dois produtos, sendo apenas um deles de interesse, com isso, foi realizada uma separação dos compostos através de uma coluna cromatográfica de sílica (fase estacionária) utilizando metanol

como eluente/fase móvel ($\eta = 40\text{-}50\%$). O líquido viscoso obtido foi caracterizado por RMN ^1H (D_2O , 300 MHz).

RMN ^1H ($[\text{C}_3\text{vimiCl}][\text{Br}]$ puro): 2,3 ppm (quinteto, 2H); 3,6 ppm (triplete, 2H); 4,4 ppm (triplete, 2H); 5,3 ppm (duplo dubleto, 1H); 5,7 (duplo dubleto, 1H); 7,1 ppm (multiplete, 1H); 7,6 ppm (dubleto, 1H); 7,7 ppm (dubleto, 1H).

2.3. Preparação do monômero fucionalizado com viologênio

Para a quaternização da 4,4'-bipiridina, 330 mg (1,30 mmol) do líquido iônico $[\text{C}_3\text{vimCl}]\text{Br}$ foram dissolvidos em 2 mL de DMF seco e recém-destilado, em seguida, a solução foi borbulhada por 10 minutos com N_2 . Logo após, foi adicionado ao meio 103 mg (0,66 mmol) de 4,4'-bipiridina dissolvida em DMF. A reação permaneceu sob atmosfera de N_2 , agitação constante e $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 120 h (5 dias). Ao final da reação o sólido amarelo formado foi isolado por centrifugação, lavado com acetona e seco. O composto foi caracterizado por RMN ^1H e ^{13}C (D_2O), infravermelho, raman, etc. Apresentou rendimento de $\eta = 70\%$.

RMN ^1H (monômero): 2,7 ppm (quinteto, 4H); 4,4 ppm (triplete, 4H); 4,8 ppm (multiplete mascarado pelo sinal de H_2O); 5,4 ppm (duplo dubleto, 2H); 5,7 (duplo dubleto, 2H); 7,1 ppm (multiplete, 1H); 7,6 ppm (dubleto, 2H); 7,8 ppm (dubleto, 2H); 8,5 ppm (dubleto, 4H); 9,1 ppm (dubleto, 4H).

RMN ^{13}C (monômero): 30,5; 46,3; 109,7; 119,0; 119,9; 122,6; 127,3; 128,0; 134,7; 145,6; 150,3 ppm.

2.4. Polimerização do monômero funcionalizado com viologênio

O monômero foi solubilizado em água destilada (10 mg/1 mL) e, em seguida o iniciador de polimerização radicalar AAPH foi adicionado ao meio também solubilizado em água destilada (10 % em mol com relação ao monômero). A reação permaneceu sob agitação constante e 75 °C durante 24 horas e, em seguida, parte da água foi rotaevaporada e acetona foi adicionada ao meio ocasionando a precipitação de um sólido amarelado. O material foi isolado, seco e caracterizado. A reação de troca iônica ocorreu em meio aquoso com excesso de 2:1 (PLI:LiTf₂N] o sólido branco gerado foi isolado por centrifugação, seco e caracterizado.

RMN ¹H: os sinais aparecem em forma de bandas em: 1,14; 2,3; 7,6; 8,5 e 9,1 ppm.

2.5. Preparação do líquido iônico funcionalizável [PyrC₁C₃Cl]Br

Método 1: Utilizando a proporção de 1:1, foi adicionado, diretamente gota a gota, o dihaleto de alquila (1-bromo-3-cloropropano) a um balão de fundo redondo contendo a amina (N-metilpirrolidina) à 0 °C. Ocorreu a formação imediata de um sólido branco que foi purificado através de lavagens com tolueno (η = 92 %) e caracterizado por RMN ¹H, ¹³C, ¹⁵N e técnicas de RMN 2D (CDCl₃).

Método 2: Utilizando 50 mL de acetonitrila seca (pentóxido de fósforo) e destilada como meio reacional/solvente, adicionou-se 10,5 mL (0,097 mol) de 1-bromo-3-cloropropano e, utilizando um banho de gelo, a temperatura foi mantida a 0 °C. Em seguida, adicionou-se lentamente 10 mL (0,106 mol) de 1-metilpirrolidina e um sólido

branco começou a se formar. Após 5 horas, a reação foi encerrada, a acetonitrila rotaevaporada sob pressão reduzida e o sólido foi lavado com tolueno para remover os materiais de partida que não reagiram. O tolueno foi removido através de rotaevaporação.

O sólido branco ($\eta = 95\%$) foi caracterizado por RMN ^1H , %CHN e também passou por um teste de quaternização com 4,4'-bipiridina.

RMN ^1H ([PyrC₁C₃Cl]Br puro): 2,3 ppm-2,4 ppm (multiplete/sinais sobrepostos, 6H); 3,4 (singleto, 3H); 3,7-3,9 ppm (multiplete/sinais sobrepostos, 8 H).

RMN ^{13}C ([PyrC₁C₃Cl]Br puro): 21,7; 27,2; 41,3; 49,1; 61,7; 64,9 ppm.

2.6. Teste do LI [PyrC₁C₃Cl]Br com 4,4'-bipiridina

O procedimento citado no item 3.2.2 foi repetido para o LI em questão para verificar se este está apto para participar de reações de substituição nucleofílica. O sólido formado foi isolado, purificado com acetona e caracterizado por RMN ^1H (D₂O).

RMN ^1H (teste com 4,4'-bipiridina): 2,2 ppm (multiplete, 4 H); 2,6 (multiplete, 2H); 3,0 (singleto, 3H); 3,5 (multiplete, 5H); 7,9 ppm (dubleto, 2H); 8,4 ppm (dubleto, 2H); 8,7 ppm (dubleto, 2H); 8,9 ppm (dubleto, 2H)

2.7. Funcionalização do LI [PyrC₁C₃Cl]Br com aza-éter de coroa

O LI precursor [PyrC₁C₃Cl]Br foi solubilizado em acetonitrila, seca e recém destilada, juntamente com aza-18-coroa-6 na proporção de 1:1. Em seguida, adicionou-se a mesma quantidade em mols de K₂CO₃. O sistema permaneceu sob agitação constante, 60 °C, pressão ambiente por 48 horas. O sistema foi filtrado para remoção do K₂CO₃ e o

filtro lavado com porções de acetonitrila para remover resquícios do produto. Após a eliminação do solvente a pressão reduzida, o material seguiu sem purificação para a etapa de troca iônica.

Na reação de troca iônica, o material foi solubilizado em água e o sal LiTf_2N adicionado, em excesso 1:2, também solubilizado em água. O $\text{LIcoroa}[\text{Tf}_2\text{N}]$ foi extraído do meio aquoso através de extração líquido-líquido com diclorometano (3 x 10 mL). Por fim, o solvente foi removido a pressão reduzida ($\eta = 66,5 \%$).

O líquido amarelo viscoso obtido foi purificado via coluna de carvão e silica gel (9 cm : 3cm) utilizando acetonitrila (seca com pentóxido de fósforo e destilada) como fase móvel. Esse processo de purificação ocasiona a perda de 15 % em massa de $\text{LIcoroa}[\text{Tf}_2\text{N}]$. O LI após a purificação apresentou-se como um líquido viscoso incolor e foi caracterizado estruturalmente por RMN ^1H , ^{13}C , ^{15}N , técnicas de RMN 2D (CDCl_3), TGA e DSC.

RMN ^1H : 2,3 ppm (multiplete, 6H); 3,1 ppm (multiplete, 6 H); 3,6 ppm (multipletos, 27 H).

2.8. Equipamentos, técnicas e aparatos

Análise elementar (CHN): Os experimentos de quantificação de % de carbono, % nitrogênio e % hidrogênio foram realizados no equipamento Perkin Elmer 2400 series ii.

RMN: Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos nos equipamentos Innova 300 e Bruker AIII 500 MHz operando em 300, 500 (RMN ^1H) e 75, 125 MHz (RMN ^{13}C).

FTIR: Os espectros de infravermelho foram registrados usando o espectrofotômetro FTIR Bruker Alpha em modo de reflexão total atenuada (platina, reflexão única, cristal de diamante). As amostras foram analisadas puras na forma de sólido.

Raman: Os espectros de Raman foram registrados usando uma radiação de 632,8 nm (He-Ne laser, Renishaw 7N1753) e o microscópio Renishaw Raman Imaging (inVia) com um microscópio Leica e detector CCD com uma lente de 50 vezes (Olympus SM plana, N.A. 0,55). Os espectros foram adquiridos em modo estendido (200-1800 cm^{-1} , 30 s e 10 acumulações).

UV-Vis: Os espectros na região do ultravioleta e visível foram registrados em um espectrofotômetro com matriz de diodo modelo Hewlett-Packard 8453 usando cubetas de quartzo.

Voltametria Cíclica: Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados utilizando um potenciostato Autolab PGTAT 30. Os eletrodos de trabalho foram: carbono vítreo, ouro ou ITO funcionalizados com filme do polímero eletrocromico PLITf₂N. Contra-eletrodo: Platina, eletrodo de referência: Ag/AgCl(saturado), eletrólito (na maior parte dos experimentos): LiCF₃SO₃ (1 mol L⁻¹). As varreduras de potenciais aplicados variaram entre + 0,2 V até -1,2 V e as velocidades de varredura variaram de 10 até 250 mV s⁻¹.

Espectroeletroquímica: Os experimentos foram realizados em um potenciostato Autolab PGTAT 30 acoplado a diferentes LEDs nos comprimentos de onda: 430, 525 ou 660 nm. Através de uma fibra ótica a luz de LED, atravessava a amostra e alcançava um fotodetector amplificador PDA1 (World Precision Instruments), o qual enviava um sinal de radiação em volts para o potenciostato (Figura 18) através da porta ADC (conversor analógico para digital).

Figura 18: Representação da montagem dos aparatos para os experimentos de espectroeletroquímica.

QCM-D: As medidas de microbalança a cristal de quartzo com dissipação (QCM-D), foram realizadas em uma microbalança Qsense (modelo E4, Sweden) e um potenciostato Autolab PGTAT30 para monitorar simultaneamente variações de frequência (Δf), dissipação (ΔD) e corrente como uma função do potencial aplicado. Os filmes de PLI[Tf₂N] foram preparados por drop casting sobre a superfície do eletrodo de quartzo recoberto com ouro, formando um depósito homogêneo. Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando platina como contra eletrodo, eletrodo de referência de Ag/AgCl_(sat. KCl) confeccionado em laboratório e os eletrólitos: Li[CF₃SO₃], Li[Tf₂N], C₄mim[BF₄] e Li[BF₄] 1 mol L⁻¹.

Tabela 4: Eletrólitos utilizados para verificar influência da variação de tamanho de cátion e ânion na compensação de carga via QCM-D

Variação do ânion	Variação do cátion
Li[BF₄]	Li[BF₄]
Li[CF₃SO₃]	C₄mim[BF₄]
Li[Tf₂N]	

É importante frisar que para esse sistema de PLI[Tf₂N] em meio aquoso, a variação de dissipação é muito grande ao longo do experimento, e, por esse motivo, a equação de Sauerbrey não é válida para calcular nenhum parâmetro. Neste sentido, todas as discussões sobre os dados de QCM-D são qualitativas e comparativas. A massa de polímero utilizada neste experimento foi de 63mg cm⁻².

TG e DSC: As análises termogravimétricas foram registradas usando uma termobalança modelo sTAi 1500 (isi, Instrument Specialists Incorporated) em atmosfera de ar ou N₂, com uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, entre 20 e 900 °C.

As análises de DSC (Análise térmica diferencial ou *Differential scanning calorimetry*) foram obtidas em um DSC Q10 V 9.9 Build 303– TA instruments que opera na faixa de -80 °C até 400 °C, utilizando cadinho fechado de alumina. Para as amostras estudadas a temperatura variou de -130 °C até 300 °C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C mim⁻¹.

Densidade e Viscosidade: Foram medidas usando um viscosímetro/densímetro com termorregulador digital, modelo SVM 3000, Anton Paar K. G.

Resultados e Discussão

3.1. Poli(líquido iônico) eletrocromico funcionalizado com viologênio

3.1.1. Preparação, elucidação estrutural e caracterizações do PLI[Tf₂N]

Primeiramente, o LI funcionalizável e polimerizável [C₃vimCl]Br foi preparado através da reação de quaternização do 1-vinilimidazol e do haleto de alquila 1-bromo-3-cloropropano ^{1,103,104}, na presença de hidroquinona para evitar polimerização precoce ^{101,102}. No entanto, as integrais do RMN ¹H (Figura 19) dessa reação revelaram um segundo produto obtido que não era interessante para o objetivo proposto (**tópico 2.2**).

Figura 19: RMN ¹H do produto da reação entre 1-metilimidazol e 1-bromo-3-cloropropano (D₂O, 300 MHz).

O sinal em 4,4 ppm deveria apresentar integral igual aos sinais 3,6 e 2,3 ppm, no entanto, o sinal em 4,4 ppm apresenta o dobro de hidrogênios.

O produto indesejado resultou de uma inserção de duas moléculas de 1-vinylimidazol em uma única molécula de 1-bromo-3-cloropropano, formando assim uma mistura deste com o produto de interesse (Esquema 1).

Esquema 1: Produtos obtidos através da reação entre 1-vinylimidazol e 1-bromo-3-cloropropano.

O produto indesejado não pode ser utilizado na próxima etapa devido a ausência do cloro terminal, ligado covalentemente à cadeia lateral do LI, assim, uma etapa de separação/purificação foi necessária.

Na Figura 20, imagens de placas de cromatografia de camada (CCD) (metanol = fase móvel) mostraram dois tipos distintos de mancha, sendo que uma delas apresentou um R_f (fator de retenção) praticamente igual a zero e está relacionada ao produto indesejado que apresenta carga 2+ e por esse motivo fica mais retido na placa polar. Enquanto, o líquido iônico de interesse (carga 1+) aparece como uma mancha com $R_f = 0,6$.

A partir dessa placa de CCD (Figura 21) foi possível verificar também a possibilidade de utilizar coluna cromatográfica de sílica com eluente metanol para a separação/purificação já que os produtos apresentam tempo de retenção diferentes e, por esse motivo, podem ser separados por esse método.

Figura 20: Imagem da placa de CCD utilizada para visualizar a presença dos dois produtos resultantes da reação do esquema 1 e a possibilidade de separação/purificação por coluna cromatográfica.

Dessa forma, a mistura foi separada através do uso de uma coluna cromatográfica de sílica (fase estacionária) e metanol (fase móvel), todas as frações foram colhidas e placas de CCD mostraram quais delas apresentavam o LI de interesse (Frascos 6 e 7 da placa II apresentados na Figura 21). Essas frações foram reunidas em um só balão de fundo redondo e o solvente eliminado à pressão reduzida.

Figura 21: Imagens das placas de CCD utilizadas para separar as frações obtidas durante a purificação/separação do produto de reação entre o 1-vinilimidazol e 1-bromo-4-clorobutano.

Após isolar os diferentes produtos, foi possível obter o RMN ^1H do LI funcionalizável de interesse ($[\text{C}_3\text{vimCl}]\text{Br}$) puro.

Figura 22: RMN ^1H do LI $[\text{C}_3\text{vimCl}]\text{Br}$ puro (D_2O , 300 MHz).

A Figura 22 traz o espectro de RMN ^1H e este apresenta todos os sinais e integrais esperados para a estrutura desejada (Tabela 5). O quinteto em, aproximadamente, 2,3 ppm ($J = 6,0 \text{ Hz}$) pode ser atribuído aos dois hidrogênios (a) [H_a], eles são os mais protegidos ao longo da cadeia lateral e, por isso, apresentam o menor deslocamento químico deste grupo. Além disso, o sinal é visto como um quinteto devido aos quatro hidrogênios vizinhos e seus acoplamentos (regra $[n+1]$ para espectros de ^1H RMN).

Em 3,4 ppm está um sinal relacionado ao metanol residual que foi utilizado como fase móvel durante a purificação por coluna de sílica e em 4,7 ppm o sinal de H_2O em D_2O ¹⁰⁵.

Em 3,6 ppm ($J = 9,0 \text{ Hz}$) há um tripleto característico dos dois hidrogênios (H_b) adjacentes ao cloro. Finalizando a discussão sobre a cadeia lateral, o hidrogênio mais desprotegido da cadeia está adjacente ao nitrogênio em, aproximadamente, 4,4 ppm (tripleto, 2 hidrogênios H_c) ¹⁰³.

Os hidrogênios do grupo vinil estão em duas regiões. Em 5,4 e 5,8 ppm estão os hidrogênios (H_d) que estão mais distantes do nitrogênio e em 7,1 o hidrogênio (H_e) adjacentes ao nitrogênio ¹⁰⁶. Por fim, os sinais do anel aromático do imidazol (H_{f-g}) estão em 7,6 e 7,8 ppm (singleto, 1 H cada) ¹⁰³. O último e mais desprotegido hidrogênio do imidazol (H_h) não pode ser observado no espectro, pois, por ser muito desprotegido/ácido, este troca com deutério com muita facilidade e se torna invisível no espectro ¹⁰⁷.

Sobre a pureza é possível observar que os sinais do LI estão muito bem definidos e, além deles, existem apenas poucos sinais com baixa intensidade, relacionados a quantidades mínimas de impurezas que não comprometem o uso do LI nas demais etapas.

Tabela 5: Deslocamento químico, tipo, integração e atribuição dos sinais de RMN ^1H para o LI $[\text{C}_3\text{vimCl}]\text{Br}$ puro.

$\text{RMN } ^1\text{H}$		
Deslocamento químico (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
2,68	quinteto (2H)	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{im}$
3,5	tripletto (2H)	$\text{Cl}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{im}$
4,3	tripletto (2H)	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{im}$
5,4; 5,7; 7,1	dubletto (2H, 1H)	Grupo vinil
7,6; 7,7	multipletto, dubletto, dubletto (1H, 1H, 1H)	Anel imidazólio (im)

A partir do líquido iônico funcionalizável $[\text{C}_3\text{vimCl}]\text{Br}$ foi possível quaternizar duplamente o viologênio 4,4'-bipiridina através da reação de substituição nucleofílica (Esquema 2) e obter o monômero de interesse, como um sólido amarelo com 70 % de rendimento (**tópico 2.3**).

Esquema 2: Quaternização da 4,4'-bipiridina com o LI $[\text{C}_3\text{vimCl}]\text{Br}$, formação do monômero.

Adicionalmente, a reação foi acompanhada visualmente devido a formação do sólido amarelo citado, característico da formação da bipiridina quaternizada (Figura 23)

Figura 23: Confirmação visual da quaternização da 4,4'-bipiridina e formação do monômero.

Para a caracterização do monômero, dois pontos no espectro de RMN ^1H (Figura 24) são de extrema importância. O primeiro deles foi o desaparecimento do tripleto em 3,5 ppm que confirma que a reação entre o $[\text{C}_3\text{vimCl}]\text{Br}$ e a bipiridina ocorreu, pois estava relacionado aos hidrogênios adjacentes ao cloro, que não existiam mais já que os átomos de cloro deixaram a estrutura na forma de cloreto/grupo de saída durante a quaternização. Além disso, os sinais característicos da bipiridina surgiram em proporções adequadas: 8,5 e 9,1 ppm^{109–111} (4 hidrogênios para cada um dos sinais).

Com isso, foi possível inferir que a reação ocorreu e que o pó obtido está puro, já que não existem outros sinais além dos que já eram esperados, com exceção do sinal referente a H_2O em D_2O em 4,7 ppm¹⁰⁵.

Figura 24: RMN ^1H do monômero baseado em vinilimidazólio e viologênio (D_2O , 500 MHz).

Para o RMN ^{13}C (Figura 25), todos os sinais estão relacionados à estrutura do monomero. Os sinais próximos de 30, 46 e 58 ppm são atribuídos a cadeia lateral linear entre o anel imidazólio e aneis de bupiridina. Os sinais em 150, 146, 128 são referentes ao anel de bupiridina¹¹¹, enquanto os sinais em 127, 124, 119 e 109 ppm são todos atribuídos ao grupo vinilimidazólio¹¹². Com isso, a atribuição detalhada corrobora com propriedade a obtenção do composto desejado e está resumida na Tabela 6.

Figura 25: RMN ^{13}C do monômero do monômero baseado em vinilimidazólio e viologênio (D_2O , 125 MHz).

Outro ponto importante desse procedimento foi a facilidade de purificação do monômero, já que este era sólido e insolúvel em acetona. Assim, foi rapidamente purificado através de lavagens com este solvente e isolado por centrifugação.

Tabela 6: Atribuição dos sinais de RMN ^1H e ^{13}C para o monômero sintetizado.

<i>RMN ^1H</i>		
Deslocamento químico (ppm)	Tipo e integração	Atribuição
2.68	quinteto (4H)	bipi-CH ₂ - <u>CH</u> ₂ -CH ₂ -im
4.42, 4.80	triplete (4H), multipeto (4H)	bipi- <u>CH</u> ₂ -CH ₂ - <u>CH</u> ₂ -im
5.38, 5.74	dubleto (2H, 2H)	Grupo vinil
7.10, 7.60, 7.77	multipeto, singleto, singleto (2H, 2H, 2H)	Imidazólio (im)
8.51, 9.09	dubleto (4H, 4H)	Bipiridina (bipi)
<i>RMN ^{13}C</i>		
30.65	Singleto	bipi-CH ₂ - <u>CH</u> ₂ -CH ₂ -im
46.29, 58.43		bipi- <u>CH</u> ₂ -CH ₂ - <u>CH</u> ₂ -im
109.72, 119.87		Grupo vinil
112.65, 128.00, 134.71		Anel imidazólio
127.26, 145.59, 150.30		Anel de bipiridina

Com o monômero pronto e amplamente caracterizado, a reação de polimerização (**tópico 2.4**) foi realizada utilizando, em meio aquoso, o iniciador de polimerização radicalar AAPH (2,2'-azobis(2-amidinopropane)dihydrochloride) que também é solúvel em água e, geralmente, utilizado para polimerizar vinilimidazol e vinilimidazólio (sal derivado da quaternização do vinilimidazol) ^{113,114}.

Ao adicionar o monômero e o iniciador ao meio a viscosidade do sistema permaneceu muito próxima da viscosidade da água. Após 24 horas de reação a 75 °C e

sob agitação constante, foi possível notar um aumento significativo da viscosidade do sistema, primeiro indício da obtenção de um material polimérico (Figura 26) ¹¹⁵. O material foi precipitado com acetona, isolado e seco, resultando em um sólido amarelo visualmente distinto do monômero (Figura 28).

Esquema 3: AAPH como iniciador de polimerização radicalar.

O AAPH é um iniciador de polimerização radicalar (Esquema 3). Santanakrishnan e colaboradores (2013) ¹¹³ utilizaram este iniciador para polimerizar tanto o vinilimidazol quanto vinilimidazol quaternizado e o iniciador funciona da seguinte maneira: ao aquecer, a ligação dupla entre os nitrogênios (-N=N-) formando os radicais responsáveis por iniciar a polimerização do material de interesse.

Figura 26: Comprovação visual da reação de polimerização do polímero PLI[BrCl] através do aumento da viscosidade do meio.

O RMN ^1H do polímero obtido revelou bandas onde, anteriormente para o monômero, existiam sinais definidos (tripletos, quintetos e etc.) (Figura 27), característica que também sugere a formação de um polímero⁴⁶. Adicionalmente, os sinais referentes ao grupo vinil praticamente desapareceram^{116,117}.

Figura 27: RMN ^1H do polímero funcionalizado PLI[BrCl] (D_2O , 300 MHz).

Visualmente também é possível observar uma relevante diferença no aspecto dos materiais: monômero e polímero (Figura 28), como já foi citado.

Figura 28: Diferenças visuais entre o monômero (esquerda) e polímero $\text{PLI}[\text{BrCl}]$ (direita).

O polímero contendo brometo e cloreto como ânions ($\text{PLI}[\text{BrCl}]$) é parcialmente solúvel em água e foi dissolvido neste meio para participar da reação de troca iônica com o sal $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$. Ao adicionar o $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$ também solubilizado em água, ocorreu a formação imediata de um sólido branco. E após uma hora, o $\text{PLI}[\text{Tf}_2\text{N}]$ foi isolado como um sólido branco e seguiu para as demais etapas de caracterização.

A Tabela 7 mostra a quantidade residual de cloreto e brometo no $\text{PLI}[\text{Tf}_2\text{N}]$ que está entre 0,8 e 1,9 %, ou seja, muito pequena e não influenciará o seguimento dos estudos.

Tabela 7: Análise elementar para determinar a quantidade de haleto residual no $\text{PLI}[\text{Tf}_2\text{N}]$.

Haleto residual	
amostra 1	0.88 – 1.97 %
amostra 2	0.82 – 1.85 %

As análises térmicas mostram a estabilidade térmica do material que começa a se degradar em 309 °C (Figura 29a) e apresenta uma temperatura de transição vítrea de, aproximadamente, 13 °C (Figura 29b).

Figura 29: (a) Curva termogravimétrica do PLI[Tf₂N] obtido em atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. (b) Curva de DSC utilizando panelinha de alumínio hermética, atmosfera de nitrogênio 50 mL min⁻¹ (98,4 °C contaminação irreversível da célula de DSC).

Os espectros na região do infravermelho registrados para o monômero, PLI[BrCl] e PLI[Tf₂N] (Figura 30) foram comparados e permitiram concluir que: a bandas em 961 cm⁻¹ está presente somente no espectro do monômero e correspondem a ligação =C-H, essa observação corrobora a polimerização eficiente do monômero; as bandas 1316, 1034 e 1325 cm⁻¹ estão presentes somente no espectro do PLI[Tf₂N] e podem ser atribuídas, respectivamente, aos estiramentos das ligações S=O e C-F presentes na estrutura do ânion [Tf₂N], comprovando que a reação de troca iônica ocorreu de modo eficiente ¹¹⁸.

Figura 30: FTIR do (a) monômero, (b) PLI[BrCl] e (c) PLI[Tf₂N].

Com o polímero pronto e caracterizado por diversas técnicas, foi preciso testar sua solubilidade em alguns solventes para possibilitar a preparação de filmes. A Tabela 8 mostra esse teste e o solvente escolhido foi o DMF (dimetilformamida) para preparação dos filmes.

Tabela 8: Solubilidade do polímero PLI[Tf₂N] em alguns solventes orgânicos.

Solvente	Solúvel?	Solvente	Solúvel?
Acetone	Não	Hexano	Não
Diclorometano	Não	Tolueno	Ligeiramente
Clorofórmio	Não	Acetonitrila	Não
Acetato de etila	Não	DMSO	Solúvel (10 mg/mL)
Tetrahidrofurano	Não	DMF	Solúvel (10 mg/mL)

3.1.2. Caracterização eletroquímica e eletrocromica do PLI eletrocromico

Todos os filmes de PLI[Tf₂N] foram preparados utilizando o método *drop casting* e uma solução 5 mg mL⁻¹ em DMF sobre a superfície de diferentes substratos (ouro, carbono vítreo e ITO).

Vale frisar que devido ao modo como esse PLI foi sintetizado, uma estrutura hipotética foi proposta e pode ser vista da Figura 31, por esse motivo, desse momento em diante, para as discussões eletroquímicas, o viologênio será tratado como mostra o esquema 3, sendo R a matriz polimérica do PLI. Dessa forma, apenas a porção eletroativa e eletrocromica do PLI ganha destaque durante as discussões relativas a essas propriedades.

Figura 31: Estrutura proposta para o PLI[Tf₂N] contendo os fragmentos de polímero (preto), LI (vermelho e verde) e viologênio (azul).

Iniciando as caracterizações eletroquímicas, a Figura 34 mostra voltamogramas cíclicos (VCs) obtidas a partir de um eletrodo de carbono vítreo (área = 0,0707 cm²) modificado com o filme do PLI[Tf₂N]. É possível observar que o material, contendo viologênio em sua estrutura, apresenta três estados redox (Esquema 4):

[V²⁺]: o dicátion incolor é a espécie mais estável entre os três estados possíveis.

[V^{•+}]: o dicátion V²⁺ ao sofrer uma redução/adição de um elétron em sua estrutura torna-se um cátion radical colorido, a coloração está atrelada a deslocalização da carga positiva e uma transição eletrônica intramolecular.

[V^{••}]: ao reduzir novamente, o cátion radical recebe mais um elétron gerando o último estado redox que é neutro e exibe baixa intensidade de cor.

A coloração do material obtido, neste caso, é roxa e será mostrada a seguir. No entanto, essa coloração depende do substituinte da 4,4'-bipiridina, podendo ser roxa, azul, verde ou outras cores, como já foi citado na introdução^{72,119}.

No voltamograma (Figura 32) é possível observar que, partindo do potencial de circuito aberto (*OCP open circuit potential*) para valores mais negativos, o primeiro

processo de redução ocorre em, aproximadamente, -0,45 V referente a inserção de um elétron na estrutura do viologênio ligado covalentemente a matriz polimérica ($V^{2+} \rightarrow V^{\bullet+}$ **Esquema 4A**). O processo de oxidação que forma o par redox desse primeiro evento ocorre em -0,4 V e é reversível (Figura 32 $\text{---}\square\text{---}$). A separação entre os picos de oxidação e redução é de 0,05 V.

Esquema 4: Processos redox do PLI[Tf₂N] sem a representação da compensação de carga.

O segundo processo redox (Figura 32 $\text{---}\Delta\text{---}$), corresponde a inserção de um segundo elétron ($V^{\bullet+} \rightarrow V^{\bullet\bullet}$ **Esquema 4B**) na estrutura e ocorre por volta entre -0,85 e -1,0 V, no entanto, este processo não se mostrou reversível. Após 50 ciclos (Figura 32 $\text{---}\bigcirc\text{---}$), a corrente diminuiu consideravelmente, mostrando a perda da eletroatividade. Esse comportamento do segundo par redox já era esperado, como mostram diversos trabalhos na literatura ⁸⁰.

Neste sentido, os estudos mostrados a seguir foram aplicados apenas para o primeiro processo redox que é reversível.

Figura 32: Voltamogramas cíclicos (VC) do PIL[Tf₂N]: (—□—) 1^o ciclo (0,5 V até - 0,7 V), (—△—) 1^o ciclo e (—○—) 50^o ciclo (0,5 até - 1,2 V). Eletrodo de trabalho: filme de PIL[Tf₂N] depositado sobre carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹, eletrodo suporte: 1 mol L⁻¹ de Li[CF₃SO₃].

Ao variar a velocidade de varredura, tanto os picos de oxidação quanto os de redução variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 33).

Figura 33: (a) VC do PLI[Tf₂N] em várias velocidades de varredura diferentes: 2, 10, 22,5, 40, 62,5, 90 e 160 mV s⁻¹ (b) corrente de pico versus o quadrado da velocidade de varredura: redução (—○—) e oxidação (—□—). Eletrodo de trabalho: filme de PLI [Tf₂N] depositado sobre carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹, eletrodo suporte: 1 mol L⁻¹ de Li[CF₃SO₃].

Para comprovar que o filme, de fato, está depositado sobre a superfície do eletrodo e não dissolvido na solução eletrolítica, foram realizadas as VCs apresentadas na Figura 34. Ambas as voltametrias foram realizadas com a mesma velocidade de varredura (90 mV s⁻¹), no entanto, uma delas foi realizada de modo estático e a outra com agitação de 1300 rpm. A inalteração do voltamograma mesmo sob agitação confirma que o filme está na superfície do eletrodo, ou seja, o processo difusional não está ocorrendo na solução, mas sim, no interior do filme.

Figura 34: VCs realizados (—○—) com agitação e sem agitação (—□—). Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf₂N] depositado sobre carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, eletrodo suporte: 1 mol L⁻¹ de Li[CF₃SO₃], velocidade de varredura: 90 mV s⁻¹.

Após a caracterização eletroquímica realizada sobre a superfície de carbono vítreo, foi necessário utilizar um eletrodo transparente modificado com o PLI para estudar a variação da coloração do PLI eletrocromico.

Na primeira tentativa, o filme mostrou variação de coloração, no entanto, foi possível notar que o filme estava heterogêneo com relação a espessura ao longo da superfície e, por esse motivo, a variação de cor não foi homogênea, como pode ser observado na Figura 35. Adicionalmente, essa informação mostra que a variação de coloração do filme está intimamente ligada à sua espessura e homogeneidade.

Figura 35: Foto dos eletrodos de ITO contendo diferentes espessuras de PLITf₂N na primeira tentativa de deposição via *drop casting*.

Neste sentido, uma otimização na preparação dos filmes foi necessária. Para isso, o material foi dissolvido em DMF seco em uma concentração de 5,0 mg/mL e aquecido a 40 °C sob agitação por 4 horas, depois disso 100 µL da solução foram utilizados para a preparação dos filmes por *drop casting* a temperatura e pressão ambientes sob a superfície do ITO.

Figura 36: (a) Foto do filme de PLI[Tf₂N] após processo de otimização. (b) Imagem do filme de PLI capturada através do microscópio óptico (50x, 0.5).

A partir de filmes mais homogêneos (Figura 36), os estudos de espectroeletroquímica foram iniciados. Primeiramente, foram registrados espectros de UV-Vis para diferentes potenciais (Figura 37).

Para o potencial de -0.1 V, onde o PLI[Tf₂N] ainda está em sua forma totalmente oxidada (V^{2+}), não existem bandas na região do UV e visível (Figura 37). A partir da variação de potencial para valores mais negativos três bandas começam a emergir próximo ao potencial de -0,4 V, onde o material começa a ser reduzido. As bandas 365 e 540 são atribuídas ao cátion radical (azul) e a banda em 889 nm está relacionada a formação de dímeros entre as estruturas de viologênio (vermelho) ⁸³. Devido a combinação do azul e do vermelho a coloração final observada no PLITf₂N é roxa.

Essas bandas se tornaram mais intensas conforme o potencial se tornou mais negativo até -0,7 V, neste ponto, a intensidade começou a diminuir devido ao início do segundo processo no qual a intensidade da cor decai consideravelmente ^{120,121}.

Figura 37: UV-Vis do PLI[Tf₂N] depositado sobre ITO (eletrodo de trabalho) em alguns potenciais: (—◄—) – 0,1; (—◊—) – 0,4; (—○—) – 0,5; (—◻—) – 0,7 e (—△—) – 1,1 V., eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹, eletrólito suporte: 1 mol L⁻¹ de Li[CF₃SO₃].

A partir do espectro de UV-Vis, notou-se que o PLITf₂N absorve mais radiação nos comprimentos de onda de: 365, 540, 889 nm. Neste sentido, foi possível escolher LEDs com comprimentos de onda similares para efetuar a espectroeletroquímica. Os LEDs escolhidos, dentre os disponíveis para uso no laboratório, foram: 660, 525 e 430 nm.

Vale ressaltar que o LED de 370 nm foi selecionado e utilizado, pois existe um máximo no espectro de UV-Vis exatamente neste comprimento de onda, porém o experimento não resultou em dados efetivos, pois a radiação foi absorvida pela fibra ótica, constituída de vidro, e o feixe não conseguiu atingir a amostra. Neste caso, seria necessário utilizar uma fibra ótica de quartzo, não disponível no laboratório durante esses experimentos.

A Figura 38 traz os experimentos preliminares feitos para os três comprimentos de onda selecionados (660, 525 e 430 nm) o contraste óptico calculado para cada um

resultou em 8, 18,9 e 13,4 %, respectivamente. Dessa forma, como já era esperado, o LED que apresentou uma maior variação de absorbância e, conseqüentemente, melhor contraste foi o de 525 nm, que foi selecionado para os demais estudos de espectroeletroquímica.

Vale frisar que o contraste óptico pode ser considerado um dos principais fatores na avaliação de um material eletrocromico. Geralmente, ele é descrito como a variação percentual de transmitância ou absorbância ($\% \Delta T$ e $\% \Delta A$) com relação a um comprimento de onda específico onde o material apresenta uma maior variação óptica ¹²².

Figura 38: VCs e A/E ($\triangle$ 660, $\square$ 525, $\circ$ 430 nm) do PLI[Tf₂N] depositado sobre ITO (eletrodo de trabalho). Eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs⁻¹, eletrólito suporte: 1 mol L⁻¹ of Li[CF₃SO₃].

A Figura 39 mostra a VC para o filme juntamente com a variação de absorbância para o LED de 525 nm. É possível observar que com o início da primeira redução ($V^{2+} \rightarrow V^{+}$ Esquema 4A), a absorbância aumenta, conforme a coloração torna-se visível e

intensa. Com o início da oxidação, a absorbância começa a diminuir concomitantemente com a extinção da coloração roxa, até retornar para os valores iniciais.

Figura 39: VC e A/E (525 nm) do PLI[Tf₂N] depositado sobre ITO (eletrodo de trabalho). Eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs⁻¹, eletrólito suporte: 1 mol L⁻¹ de Li[CF₃SO₃]. Imagem do filme nos potenciais: + 0,1 V (oxidado e transparente) e – 0,6 V (reduzido e roxo).

Ao empregar potenciais mais negativos o segundo evento foi observado e, como citado anteriormente, este não é reversível. A Figura 40 apenas reforça essa constatação, já que a coloração, diferentemente do primeiro par redox, **não** retorna aos valores iniciais.

Figura 40: VC e A/E (525 nm) de + 0.2 V até - 1.2 V do PLI[Tf₂N] depositado sobre ITO (eletrodo de trabalho). Eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs⁻¹, eletrólito suporte: 1 mol L⁻¹ de Li[CF₃SO₃].

Adicionalmente, é possível observar que tanto para velocidades baixas (2 mVs⁻¹) quanto para velocidades consideravelmente mais altas (250 mVs⁻¹) a reversibilidade do processo se mantém, como mostra a Figura 41.

Figura 41: VCs e A/E (525 nm) do PLI[Tf₂N] depositado sobre ITO (eletrodo de trabalho). Eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: (a) 2 mVs⁻¹ e (b) 250 mVs⁻¹, eletrólito suporte: 1 mol L⁻¹ de Li[CF₃SO₃].

Um parâmetro importante quando o tema é dispositivo eletrocromico é a eficiência da coloração (Figura 42).

A eficiência da coloração (do inglês *coloration efficiency* ou *electrochromic efficiency*) é a relação entre a variação da densidade (ΔDO) óptica em função da carga necessária para essa variação (Q), ou seja, é a quantidade de carga necessária para produzir determinada mudança óptica (η dado em $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)¹²²:

$\eta = ((\Delta DO)/Q) = \log[T_t/T_c]/Q$, onde T_t e T_c são, respectivamente, transmitância do estado transparente e colorido

A eficiência da coloração (CE) obtida através dos dados da Figura 45 foi, aproximadamente, $60 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$. Esse valor é similar a outras ECDs contendo viologênio. Por exemplo, Tahara *et al.*¹²³ obtiveram um valor de $70 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$ para um material composto basicamente de viologênio quaternizado com metila em um dos nitrogênios e no outro com uma cadeia com dez carbonos e um ferroceno, ligado covalentemente, na extremidade dessa cadeia. O ânion utilizado para compensar as cargas positivas foi o $[\text{Tf}_2\text{N}]$ e, por esse motivo, o material foi obtido como um líquido muito viscoso e chamado de líquido iônico.

Já Lu *et al.* Para uma ECD baseada em viologênio e utilizando poli(líquido iônico) como eletrólito, apresentaram uma CE de apenas $36 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$, um valor abaixo do encontrado para o PLI funcionalizado com viologênio⁷⁸.

Sun *et al.*¹²⁴ cujo foco do trabalho era obter uma alta CE para seu dispositivo chegou ao valor de $196 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$, mesmo assim, não conseguiu superar Rong *et al.*¹²⁵ que conseguiram um valor consideravelmente alto de $912 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$ combinando em sua ECD

um nanocompósito contendo viologênio, Azul da Prússia (Prussian Blue) e óxido de estanho. Além disso, a Tabela 9 traz diversos outros valores de CE para comparação.

Figura 42: Absorbância vs carga, baseado nos dados da Figura 39 e Figura 41. Velocidade de varredura 100 (vermelho), 10 (preto) e 2 mV s⁻¹ (azul).

O tempo de resposta do material foi obtido através de uma cronoamperometria (Figura 43) feita em 3 passos. No passo 1 o potencial aplicado foi de 0 V durante 20 segundos, para garantir que todo material estivesse na forma totalmente oxidada (V^{2+}) e transparente. Em seguida, no passo 2, o potencial aplicado foi de -0,5 V por 200 segundos, neste potencial o material se torna roxo ($V^{\bullet+}$). Por fim, o passo 3 consistiu em retornar para o estado inicial, para isso o potencial de 0 V foi novamente aplicado, por 200 segundos.

O tempo de resposta na ordem de centenas de segundos está relacionado com a difusão em estado sólido no interior do filme¹²⁶⁻¹²⁹. Adicionalmente, a partir do plot (Figura 43) foi possível calcular o switching time de coloração que é considerado 2/3 da variação de transmitância entre o estado incolor e o colorido¹²⁴, este valor é,

aproximadamente, **20 segundos**. Além disso, a variação de cor está diretamente relacionada com a espessura do filme. O trabalho de Maranhão e Torresi abordou, dentre outros resultados, a variação do tempo total de variação de cor e a espessura de um filme eletrocromico baseado em óxido de nióbio, sendo para espessura de 23 nm (8 segundos), 57,5 nm (35 s) e 115 nm (190 s) ¹²⁹. No entanto, para o PLI[Tf₂N] não foi realizado um estudo de espessura para verificar como esta influencia o o tempo necessário para a variação da coloração.

Figura 43: Tempo de resposta obtido por cronoamperometria (passo 1: 0 V por 20 segundos, passo 2: -0,5 V por 200 segundos e passo 3: 0 V por 200 segundos). Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf₂N] depositado sobre ITO, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs⁻¹, eletrólito suporte: 1 mol L⁻¹ de Li[CF₃SO₃].

Além disso, o *switching time* pode ser influenciado por diversos outros parâmetros como: condutividade iônica do eletrólito, acessibilidade dos íons até os sítios eletroativos do material (veremos mais sobre isso nos estudos de QCM-D), matriz polimérica; espessura e morfologia do filme; potencial aplicado; entre outros ¹²².

A tabela 9 traz diversos valores de *switching time*, contraste ótico e eficiência da coloração de diversas ECDs para comparação (Tabela 9). Os valores para todos esses tipos de medidas variam muito de um material para outro, no entanto, existem diversos materiais com *switching time* menor, contraste ótico e eficiência de coloração maiores do que os valores obtidos para o PLI[Tf₂N]. Esses ECDs, geralmente, são preparados com um conjunto de materiais como: PB, polímeros condutores, ferroceno, WO₃, entre outros e essas misturas podem trazer as variações observadas, incluindo melhorias. Neste sentido, o material apresentado nessa tese de doutorado abre portas para estudos de otimização deste PLI e preparação de ECDs com melhores desempenhos e várias cores.

Tabela 9: Exemplos de outros ECDs e seus respectivos *switching times*, contraste ótico e eficiência da coloração para comparação.

<i>ECDs baseados em diversos tipos de materiais</i>			
ECD	<i>Switching Time</i>	<i>Contraste ótico</i>	<i>Eficiência da coloração</i>
Baseado em ditienotiofeno eletropolimerizado sobre ITO ¹³⁰	1 s	18%	---
Baseado em poli(1,4-bis(2-tienil)benzene (PBTB) eletropolimerizado sobre ITO / ECD de PBTB e PEDOT ¹³¹	1,6 s / 0,43 s	44,8% / 29,5% (610 / 628 nm)	162/408,9 cm ² C ⁻¹
Sol-gel baseado em eletrólitos de silicato organicamente modificados dopados com NaCF ₃ SO ₃ em matriz biohíbrida de poli(e-caprolactona) ¹³²	30 s	---	131 cm ² C ⁻¹ (555 nm)
Constituída por 1-(4-fluoro-fenil)-2,5-di(2-tienil)-1H-	1,4 s	19,4 %	---

pirrol (FPTP) polimerizado quimicamente e solúvel em alguns solventes ¹³³ .			
Composta por eletrólito de gelatina e d-PCL(530)/siloxano dopado com LI baseado em ciano, WO ₃ , CeO ₂ -TiO ₂ ¹³⁴	15 s	24 % e 14 % (600 e 500 nm respectivamente)	23 e 20 cm ² C ⁻¹ (600 e 500 nm)
Baseado em um novo monômero a base de tiofeno 1,2-bis(tiofen-3-imetoxi)benzeno (BTMB) polimerizado eletroquimicamente e PEDOT ¹³⁵	1,7 s	35 e 18 % (605 e 400 nm respectivamente)	---
<i>ECDs contendo Viologênio</i>			
Heptil, octil ou nonil viologênio (ânion [BF ₄]), PLI (eletrólito) ferroceno (mediador) em eletrodo transparente de PEDOT:PSS ⁷⁸	2,1 s ^(a)	54 % ^(a)	60,4 e 273 cm ² C ⁻¹ (605 nm) ^(a)
Derivados de vinil piridíneo, ferrocianeto de potássio e PVP ¹³⁶	1 s	34 % e 60 % ^(a) (441 e 520 nm)	570 e 442 cm ² C ⁻¹ (520 nm) ^(a)
Prussian Blue (PB) e heptil viologênio ¹³⁷	---	59 % (609 nm)	---
TiO ₂ com viologênio ancorado e contra eletrodo de Sb-dopado com SnO ₂ ¹³⁸	5,7 e 14,4 ms ^(b)	---	---
Poli(butil viologênio) e Prussian Blue ⁸³	2,0 e 9,4 s ^(b)	65 %	163 cm ² C ⁻¹ (650 nm)
Prussian Blue ou Ruthenium Purple e di-n-heptil viologênio em solução (5 ou 10 mmol L ⁻¹) ¹³⁹	33 e 40 s / 3 e 4 s ^(b)	75 e 81 % (550 nm)	281 e 179 cm ² C ⁻¹
Heptil e benzil viologênio imobilizados em polieletrólito sólido baseado em triacrilato de	3 e 6 s ^(b)	56 % (610 nm)	125 cm ² C ⁻¹ (610 nm)

trimetilolpropano etoxilato e succinonitrila ¹⁴⁰			
Baseado em um novo viologênio: <i>1,10-bis(2-(1H-indol-3-yl)ethyl)- 4,40-bipyridinium diperchlorate</i> ¹⁴¹	2 s	52 % (605 nm)	533 cm ² C ⁻¹

^(a) melhores valores encontrados dentre vários materiais estudados pelo artigo citado

^(b) valores para coloração e descoloração, respectivamente

A Figura 44 traz a variação de transmitância (525 nm) como uma função do tempo por diversos ciclos entre 0 e -0.5 V (20 s). Este experimento foi realizado para verificar a estabilidade do material. A estabilidade eletrocromica pode também ser entendida como estabilidade eletroquímica, já que a diminuição do contraste eletrocromico está intimamente relacionada com a degradação do par redox responsável pela alteração da coloração.

Essa degradação do par redox nas ECDs, geralmente, está relacionada com oxidação ou redução irreversíveis relacionada a natureza do material; potenciais extremos; reações paralelas devido a presença de oxigênio ou água no meio; liberação de calor; etc ¹²².

Figura 44: %T/t (525 nm) e cronoamperometria i/t (alternando entre 0 e - 0,5 V durante 20 segundos em cada potencial) Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf₂N] depositado sobre ITO, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs⁻¹, eletrólito suporte: 1 mol L⁻¹ de Li[CF₃SO₃].

No caso do PLI funcionalizado com viologênio as possíveis explicações para perda de eletroatividade são: formação gradual do viologênio em sua forma mais reduzida (V^{••}) que é irreversível e reações paralelas com oxigênio^{142,143}.

É possível observar que durante as primeiras 4 horas (400 ciclos) não há variação significativa na ΔT ou corrente, mostrando a estabilidade eletroquímica e eletrocromica do material neste intervalo. No entanto, a transmitância e a corrente caem apenas ligeiramente mesmo após 16 horas (1600 ciclos), ou seja, o material continua

apresentando eletroatividade considerável. É importante frisar que um material preparado por Benedetti *et al.* contendo viologênio livre para aplicação em ECDs, foi estável por apenas 90 ciclos⁸³. Este dado nos permite sugerir que o PLI funcionalizado estabiliza a estrutura do viologênio que passa a ser mais estável eletroquimicamente.

Uma possível explicação para a estabilidade adicional do *task*-PLI funcionalizado com viologênio é o R longo da cadeia polimérica. Viologênios com cadeias laterais mais longas como heptil, por exemplo, são utilizadas em ECDs, justamente por apresentarem uma melhora na estabilidade quando comparado com viologênios com cadeia lateral curta.

Para comprovar que a diminuição de transmitância (ΔT) e de corrente não estão relacionadas com descolamento do filme ou perda de massa deste na superfície do eletrodo, VCs foram realizadas após o ciclo de 16 horas citados acima, utilizando um eletrodo limpo de ouro e nenhum sinal de viologênio foi encontrado na solução. Além disso, resíduos de filme polimérico também não foram observados no eletrólito. Isso indica que não há desprendimento ou degradação física do filme.

Com isso, a diminuição da eletroatividade e absorbância está relacionado a formação gradual de viologênio em sua forma mais reduzida ($V^{••}$) e reação com oxigênio, como já foi citado anteriormente.

Outra caracterização realizada foi a espectroscopia de Raman. Na Figura 46 é possível observar os espectros de Raman registrados para diferentes potenciais, todos eles, incluindo o espectro do monômero (Figura 45), apresentam bandas muito bem definidas atribuídas às seguintes ligações: 1030 cm^{-1} referente ao estiramento C-C alifático; 1360 cm^{-1} atribuído a deformação angular (*bending*) do CH_2 ; 1520 cm^{-1} relacionado ao estiramento da ligação C=C aromática e 1660 cm^{-1} referente ao

estiramento $C=N^+$. Todas essas bandas estão coerentes tanto com a estrutura do monômero quanto com a estrutura do PLI[Tf₂N].

No entanto, o espectro de Raman do monômero apresenta outras bandas, inexistentes no espectro do polímero, sendo a mais importante entre elas, atribuída ao grupo vinil ($=C-H$) em 3098 cm^{-1} . Essa informação, mais uma vez, evidencia a efetiva polimerização do monômero, já discutida anteriormente.

Figura 45: Espectro de Raman do monômero (sólido/pó) utilizando luz de 633 nm.

A partir de um filme de PLI[Tf₂N] confeccionado sobre um eletrodo de ouro próprio para ser utilizado no microscópio de Raman e com conexões para ser conectado a um potenciostato, alguns experimentos com variação de potencial foram realizados e também estão na Figura 46.

Figura 46: Espectro de Raman do PLI[Tf₂N] (filme) para alguns potenciais: 0 V, 0,65 V and -1,1 V. Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf₂N] depositado sobre ouro, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina, velocidade de varredura: 10 mVs⁻¹, eletrólito suporte: 1.0 mol.L⁻¹ de Li[CF₃SO₃]. Luz: 633 nm.

Para o potencial de -0,65 V, que corresponde ao primeiro processo redox, o espectro de Raman (vermelho) muda e a banda mais importante está localizada em 1529 cm⁻¹, esta banda está relacionada com a formação do cátion radical. Além disso, a intensidade (α) é 30 vezes maior do que a do PLI[Tf₂N] totalmente oxidado (V^{2+}) a 0 V, devido ao efeito Raman ressonante.

Para o potencial de -1,1 V, inicia-se o segundo par redox e a intensidade diminui para 10 α , ou seja, 10 vezes maior quando comparado com o polímero totalmente oxidado (V^{2+}) e 3 vezes menor quando comparado com o cátion radical ($V^{\bullet+}$)¹⁴⁴.

3.1.3. Estudos de QCM-D para o PLI[Tf₂N]

Sabendo que o polímero PLI[Tf₂N] apresenta uma fração de viologênio e que este se reduz e se oxida dependendo do potencial aplicado, foi necessário estudar como a compensação de carga acontece durante esses processos.

Neste sentido, dados obtidos utilizando uma micobalança a cristal de quartzo com dissipação QCM-D (*Quartz Crystal Microbalance with Dissipation*) combinada com ensaios de voltametria cíclica foram utilizados para investigar essa participação dos íons, presentes na solução eletrolítica, no processo de compensação de carga do polímero.

Quando o viologênio é reduzido e recebe uma carga negativa, a compensação dessa carga (neutralização) pode acontecer de duas formas: na primeira delas, cátions podem entrar majoritariamente na estrutura e neutralizar essas cargas negativas. A outra possibilidade é a saída majoritária de ânions. Na maior parte dos casos, ambos processos ocorrem ao mesmo tempo juntamente com moléculas de solvente, no entanto, um dos processos pode ocorrer de forma predominante. Nesse sentido, a ideia é descobrir qual espécie iônica é mais importante durante o processo de compensação desse material: cátions ou ânions.

Para isso, o experimento realizado partiu do acoplamento das técnicas QCM-D e voltametria cíclica, além da utilização de conjuntos de diferentes eletrólitos a fim de em um dos estudos manter o ânion constante e variar o cátion, e em outro estudo, o contrário (Tabela 10).

Tabela 10: Eletrólitos utilizados para o ensaio de QCM-D acoplada com VC.

Eletrólito (1 mol L ⁻¹)	Cátion	Ânion	Condição
Li[BF ₄]	Li ⁺	[BF ₄] ⁻	Cátion = constante Ânion = variação do tamanho
Li[CF ₃ SO ₃]	Li ⁺	[CF ₃ SO ₃] ⁻	
Li[Tf ₂ N]	Li ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	
Li[BF ₄]	Li ⁺	[BF ₄] ⁻	Ânion = constante Cátion = variação do tamanho
[C ₄ mim][BF ₄]	[C ₄ mim] ⁺	[BF ₄] ⁻	

Vale relembrar que nos experimentos de QCM as variações na frequência estão relacionadas com variações de massa, de acordo com a equação de Sauerbrey ¹⁴⁵, apenas para sistemas que não apresentam variações significativas de dissipação. No entanto, para o sistema estudado neste trabalho, a variação de dissipação é relevante e, por esse motivo, nenhum valor calculado pode ser obtido através da equação citada e toda discussão sobre esses dados foi feita de forma qualitativa.

Equação de Sauerbrey:

$$\Delta f = - \frac{2 f_0^2}{A \sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m$$

onde: f_0 é a frequência de ressonância (Hz)

Δf é a variação de frequência (Hz)

Δm é a variação de massa (g)

ρ_q é a densidade do quartzo ($\rho_q = 2.648 \text{ g cm}^{-3}$)

A é a área piezoelectricamente ativa do cristal

μ_q é o módulo de cisalhamento do quartzo ($\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$)

Além disso, é importante destacar que as curvas obtidas para frequência em função do potencial ($\Delta f/n$ vs E) não se sobrepõem (Figura 47). Isso indica novamente, que as mudanças viscoelásticas no material, durante o processo redox, são muito relevantes e, novamente, a equação de Sauerbrey não pode ser utilizada.

Observando os diferentes eletrólitos, para o $\text{Li}[\text{BF}_4]$ (Figura 47a), a frequência começa a cair quando o processo de redução se inicia ($-0,55 \text{ V}$), sugerindo um aumento de massa. Isso significa que, majoritariamente, os elétrons inseridos nos viologênios, presentes na estrutura do polímero, está sendo compensada pela entrada de cátions (Li^+) na matriz polimérica.

Apenas este eletrólito ($\text{Li}[\text{BF}_4]$) apresenta esse tipo de compensação de carga, efetuada pela entrada majoritária de cátions. Para todos os outros eletrólitos, o início da redução ocasiona um aumento na frequência (diminuição de massa) que atinge um máximo e em seguida retorna aos valores iniciais. Sendo assim, ocorre, majoritariamente, a **saída de ânions** da estrutura.

Observando as correntes, ou seja, o processo faradaico em si, é possível observar que para os eletrólitos $\text{Li}[\text{BF}_4]$ e $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ – mesmo ânion e cátions de tamanhos diferentes – a variação de corrente não é muito discrepante. No entanto, para a variação do tamanho dos ânions, a corrente muda completamente de um para o outro e conforme o ânion aumenta de tamanho, a corrente diminui consideravelmente (Figura 47 b,c) até chegar ao ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ onde praticamente **não existe** eletroatividade (Figura 47d).

As discussões acima, sugerem que a natureza do ânion, bem como seu tamanho, influenciam de maneira mais intensa a compensação de carga e conseqüentemente a eletroatividade/corrente, quando comparado com a variação do tamanho do cátion.

Adicionalmente, em todos os casos, a variação da dissipação (ΔD) diminui com a redução, indicando que o polímero se torna mais rígido no estado reduzido e depois

retorna para as condições originais com exceção do $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ no qual a volta não é total.

Figura 47: Dados de QCM-D (harmônicos: ($\diamond$) 3° , ($\triangle$) 5° , ($\square$) 7° and ($\circ$) 9°) acoplado com voltametria cíclica usando como eletrólito suporte: $\text{Li}[\text{BF}_4]$, $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ e $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$ 1 mol L^{-1} . Eletrodo de trabalho: filme de $\text{PLI}[\text{Tf}_2\text{N}]$ sobre ouro, eletrodo de referência: Ag/AgCl , contra eletrodo: malha de platina and velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

Para eletrólitos contendo $[\text{BF}_4]$ como ânion, os plots de Δf versus ΔD podem ser vistos na Figura 48. Cada ponto representa a variação de f (Δf) e a variação da dissipação (ΔD) em um específico potencial ou tempo ¹⁴⁶ e isso fornece informações sobre a correlação entre a frequência e a dissipação. Curvas com grande linearidade indicam que a mudança conformacional e a variação de massa ocorrem simultaneamente (apresentam

forte correlação). Neste caso, o processo de redução do PLI é mais linear do que o processo de oxidação¹⁴⁶⁻¹⁴⁹.

Além disso, informações cinéticas podem ser obtidas através desses dados, pois em todos os casos os pontos foram obtidos a cada Segundo. Dessa maneira, quando os pontos são mais espaçados, pode-se concluir que o processo é rápido. Por outro lado, quando os pontos são muito próximos, indicam que o processo é lento.

Os resultados apresentados na Figura 48 mostram que para o eletrólito Li[BF₄], o processo ocorre com mais rapidez quando comparado com o eletrólito [C₄mim][BF₄]. Isso parece ser coerente devido ao tamanho do Li⁺ que consegue, de maneira mais fácil e rápida, compensar a carga do polímero após a redução.

Além disso, é possível observar que os processos de redução e oxidação não ocorrem pelo mesmo caminho para ambos os casos, esta histerese ainda não foi totalmente elucidada.

Para o Li[BF₄], inclusive, o processo de oxidação é mais rápido do que o processo de redução, sendo o espaçamento dos pontos diferente para os processos citados¹⁴⁶. Para o eletrólito [C₄mim][BF₄] os espaçamentos entre os pontos parecem bem mais similares para os processos de oxidação e redução.

Os gráficos de todos os harmônicos fornecem informações sobre a estrutura tridimensional do polímero. Além disso, a histerese entre o processo de redução e oxidação sugere que esses processos envolvem barreiras energéticas diferentes^{150,151}.

É importante frisar que íons e moléculas de solvente podem participar de forma relevante na compensação de carga, sendo que, a mobilidade dos íons depende do número de moléculas de água de hidratação e da interação íon-íon dentro do filme. Sendo que a quantidade de água de hidratação depende da natureza do eletrólito e do estado de oxidação do filme¹⁵².

Figura 48: Relação entre ΔD vs Δf (harmônicos: ($\diamond$) 3° , ($\triangle$) 5° , ($\square$) 7° and ($\circ$) 9°) for PLI[Tf₂N] usando Li[BF₄] e [C₄mim][BF₄] como eletrólito suporte (1 mol L⁻¹). Eletrodo de trabalho: filme de PLI[Tf₂N] depositado sobre ouro, eletrodo de referência: Ag/AgCl, contra eletrodo: malha de platina e velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹

Entender como a compensação de carga funciona permite construir futuramente um dispositivo eletrocromico com esse material de forma mais eficiente, já que permite identificar o eletrólito mais adequado para essa aplicação. Ou seja, pensando em eletrólitos ou polieletrólitos, os experimentos de *QCM-D* mostraram que o ânion precisa ser pequeno e, dificilmente, eletrólitos com o ânion [Tf₂N] serão utilizados para montar esses dispositivos, pois a atividade eletroquímica é praticamente nula. Além disso, uma gama maior de ânions pode ser estudada para definir o melhor eletrólito.

3.2. Preparação do líquido iônico funcionalizado com éter de coroa

3.2.1. Caracterização estrutural e térmica do Llicoroa

O procedimento utilizado para a preparação do LI funcionalizável desta etapa, partiu da quaternização da 1-metilpirrolidina com o haleto 1-bromo-3-cloropropano a temperatura ambiente (**tópico 2.5-método 1**). O haleto foi adicionado gota-a-gota ao balão contendo a 1-metilpirrolidona e, a medida que os reagentes se encontravam, um sólido branco automaticamente era formado. O produto da reação (sólido branco) foi caracterizado por RMN ^1H e ^{13}C e esses espectros revelaram sinais bastante promissores, no entanto, mostraram mais sinais do que o que era esperado (Figura 49 e Figura 50).

Figura 51: RMN ^1H do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ antes da purificação (D_2O , 500 MHz).

Para elucidar os RMN ^{13}C (Figura 50) e ^1H (Figura 49) foi necessário recorrer aos espectros dos reagentes utilizados e suas respectivas solubilidades no solvente deuterado utilizado para a análise. Com isso, foi possível notar que os excessos de sinais estavam relacionados aos materiais de partida.

Figura 52: RMN ^{13}C do LI [PyrC₁C₃Cl]⁺Br⁻ antes da purificação (D₂O, 125 MHz).

Dessa forma, o sólido branco obtido foi purificado com tolueno, através de uma simples lavagem, e um novo espectro foi registrado. Foi possível observar considerável diminuição dos sinais atribuídos aos reagentes, confirmando a hipótese anterior.

O espectro de RMN ^1H para o LI após a purificação (Figura 51) é bem coerente com a estrutura. Em, aproximadamente, 3,4 ppm está o sinal singlete atribuído a metila ligada ao nitrogênio (3H, H_c).

Entre 2,2 e 2,5 ppm, estão os sinais multipletos atribuídos aos hidrogênios mais protegidos da cadeia lateral e do anel, ou seja, os hidrogênios mais afastados dos

heteroátomos (integral = 6 hidrogênios). Todos os demais hidrogênios estão próximos a heteroátomos e apresentam descolamentos similares, por conta disso, aparecem todos entre 3,4 e 3,7 ppm e, além disso, a integral também está de acordo com a estrutura de 8 hidrogênios – seis adjacentes ao nitrogênio e dois adjacentes ao cloro.

Figura 51: RMN ^1H do do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ após purificação com tolueno (D_2O , 500 MHz).

Os sinais do RMN ^{13}C também foram coerentes, no entanto, o DEPT 135 foi mais útil na elucidação estrutural e, por esse motivo, o RMN ^{13}C comum foi removido e apenas o DEPT 135 apresentado (Figura 52). Lembrando que o DEPT 135 é um RMN de ^{13}C com a diferença que os sinais de carbonos com quantidades pares (CH_2) de hidrogênios aparecem com valores negativos (eixo y) enquanto os sinais de carbonos com

quantidades ímpares de hidrogênios (CH_3 e CH) aparecem como valores positivos no eixo y. Dessa forma, é possível distinguir facilmente os CH_3 e CH dos CH_2 ^{153,154}.

Em 21,7 e 27,2 estão os carbonos mais protegidos tanto da cadeia lateral quanto do anel, são os carbonos mais distantes de heteroátomos, além disso, como os sinais estão em valores negativos no DEPT 135 é possível dizer que estes são unidades $[\text{CH}_2]$. Em 41,3 ppm o $[\text{CH}_2]$ adjacente ao cloro.

O sinal em 49,1 ppm apresenta valor positivo e por esse motivo pode ser atribuído a CH_3 ou CH no DEPT 135, neste caso, como a molécula não apresenta nenhum CH , é possível concluir que o sinal é referente ao CH_3 da metila ligada diretamente ao nitrogênio. Os sinais em 61,7 e 64,9 ppm são atribuídos aos carbonos $[\text{CH}_2]$ adjacentes ao nitrogênio.

Figura 52: RMN ^{13}C DEPT 135 do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ após purificação com tolueno (CDCl_3 , 125 MHz).

A técnica 2D HSQC ^1H - ^{13}C combina os RMNs de ^1H e ^{13}C (DEPT 135) e permite verificar os hidrogênios ligados diretamente a cada carbono. O nome HSQC do inglês “*Heteronuclear single quantum correlation*” é usado para determinar as correlações entre as ligações diretas entre próton-carbono, ou seja, determinar os hidrogênios ligados a cada carbono, relação de uma ligação de distância ^{155–157}.

Dessa forma, foi possível elucidar cada sinal e atribuir cada um deles à estrutura do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$, como mostra a Figura 53. Esses dados complementam as primeiras investigações realizadas a partir do RMN ^1H unidimensional discutido anteriormente. Além disso, os espectros 2D auxiliam de forma considerável a atribuição de sinais obtidos como multipletos e sinais sobrepostos ^{158,159}.

Figura 53: HSQC ^1H - ^{13}C do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ após purificação com tolueno e as atribuições para cada sinal (CDCl_3 , 500 MHz).

A Tabela 11 mostra as relações dos sinais do espectro HSQC ^1H - ^{13}C em ppm já que na Figura 53 não é possível observar os deslocamentos químicos com precisão.

Tabela 11: Correlação dos sinais HMQC ^1H - ^{13}C .

^1H / ppm	^{13}C / ppm	C e H
2,34	21,7	F (azul)
2,41	27,7	B (laranja)
3,76	41,3	A (roxo)
3,37	49,1	D (vermelho)
3,85	61,7	C (amarelo)
3,93	64,9	E (verde)

A Figura 54 apresenta o espectro 2D COSY ^1H - ^1H , onde é possível verificar os hidrogênios adjacentes um ao outro. A diagonal corresponde ao espectro 1D e é descartada ^{157,160}.

Neste sentido, quase todos os hidrogênios apresentam interações com os hidrogênios adjacentes na cadeia lateral e também no anel, no entanto, como esperado, o singlete que indica a única metila da estrutura praticamente não apresenta interações com hidrogênios adjacentes, pois está isolada.

Figura 54: COSY ^1H - ^1H do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ após purificação com tolueno (CDCl_3 , 500 MHz).

Na Figura 55 o espectro 2D HMBC ^1H - ^{13}C de longa distância foi utilizado para verificar as interações entre carbono e H incluindo os hidrogênios vizinhos até J4 (quatro

ligações de distância). Neste experimento, que correlaciona diferentes núcleos (como: ^1H e ^{13}C) não existe uma diagonal e cada sinal de próton pode estar correlacionado com mais de um sinal de carbono, além disso, não é possível observar os hidrogênios ligados diretamente aos carbonos. HMBC vem do termo em inglês *Heteronuclear Multiple Bond Correlation* ¹⁵⁷.

Com isso, é possível, mais uma vez, desenhar a molécula a partir dos dados dos espectros. O carbono da metila isolada (d) acopla com os hidrogênios mais próximos tanto do anel quando da cadeia [(c) e (e)] e com H_a (J4). O carbono f (C_f) acopla com os hidrogênios H_b e H_f que estão a uma (J2) e três ligações de distância (J4), além de acoplar com H_c e H_e (J4). C_a acopla de forma mais intensa com H_b (J2) e mais discretamente com H_c e H_e (J4). C_c acopla com H_a , H_b e H_d (J3, J2, J3, respectivamente). C_e acopla com H_e e H_d (J2 e J3). Por fim, C_b acopla com H_a e H_e (J2, J4, respectivamente).

Figura 55: HMBC ^1H - ^{13}C do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ após purificação com tolueno (CDCl_3 , 500 MHz).

Adicionalmente, o espectro 2D HMBC ^1H - ^{15}N foi realizado para identificar o deslocamento químico do nitrogênio e revelou a presença de apenas um nitrogênio na estrutura do LI, como já era esperado, em, aproximadamente, 70 ppm¹⁶¹. Esse nitrogênio acopla com hidrogênios adjacentes a longa distância por até quatro ligações, como mostram as setas em azul na estrutura presente na Figura 56¹⁵⁷.

Além disso, o trabalho de Marek e Lycka (2002) que mostra uma infinidade de estruturas contendo nitrogênios e seus espectros 2D HMBC ^{15}N - ^1H e deslocamentos, apresenta para **nitrogênios quaternizados pertencentes a anéis alifáticos**, um deslocamento químico ≈ 52 ppm¹⁶². O valor está próximo ao encontrado experimentalmente (75 ppm) e, além disso, foi o mesmo valor experimental encontrado por Cabaço *et al.* que prepararam um LI com cátion extremamente similar 1-butil-3-

metilpirrolidíneo e relataram o valor de 74 ppm para o nitrogênio presente neste cátion

163

Figura 56: HMBC ^1H - ^{15}N do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ após purificação com tolueno (CDCl_3 , 500 MHz).

Todos esses experimentos em duas dimensões (2D) foram realizados para elucidar por completo a estrutura do $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$, já que ainda não há um estudo desse tipo na literatura para esse LI e, também, para comparação com o produto das funcionalizações realizadas na sequência.

O LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]$ também foi caracterizado utilizando análise elementar e os valores de %CHN teóricos e práticos estão apresentados na Tabela 12. Os valores experimentais e teóricos são similares, mostrando novamente que o produto obtido foi realmente o desejado.

Tabela 12: %CHN teórico e experimental para o LI [PyrC₁C₃Cl] (método 1).

	%C	%H	%N
Experimento 1	36,37	7,21	5,31
Experimento 2	36,52	7,31	5,41
Teórico	39,61	7,10	5,80

O único inconveniente do método 1 para a preparação do [PyrC₁C₃Cl] citado acima, é que ao gotejar diretamente um reagente sobre o outro, sem a adição de nenhum tipo de solvente, a reação, que é exotérmica, gera um aquecimento provocado por essa liberação de calor, que gera um material com uma coloração um pouco amarelada.

Neste sentido, pode-se utilizar um outro método, no qual é utilizado acetonitrila como solvente e o meio permanece a temperatura de 0 °C durante toda a reação (**tópico 2.5-método 2**). Com esse método, o sólido obtido fica completamente branco e o RMN ¹H pode ser visto na Figura 57 para comprovar a obtenção do produto. Ambas as abordagens geram o mesmo produto, apenas a coloração (resultado de alguma impureza desprovida de carbono) é um pouco diferente.

Figura 57: RMN ^1H do do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ através da síntese com acetonitrila e resfriamento (método 2), após purificação com tolueno (D_2O , 500 MHz).

A análise elementar do $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ para o método 2 foi muito mais próxima do dos valores teóricos (Tabela 13).

Tabela 13: %CHN teórico e experimental para o LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]$ (método 2).

	%C	%H	%N
Experimento 1	38,68	7,21	5,52
Experimento 2	39,07	7,21	5,63
Teórico	39,61	7,10	5,80

Pelo fato do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ apresentar um cloro terminal na cadeia lateral e, por esse motivo, **pode reagir com diversos nucleófilos.**

Antes de iniciar as reações para funcionalização com éter de coroa, um teste foi realizado utilizando 4,4'-bipiridina (Esquema 5) para comprovar experimentalmente a capacidade deste LI de ser funcionalizado (**tópico 2.6**).

Esquema 5: Reação entre o LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ e 4,4'-bipiridina.

O teste realizado com um nucleófilo já conhecido, 4,4'-bipiridina, resultou no produto de interesse e permitiu verificar que o LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ foi funcionalizado com sucesso (Figura 58). Todos os sinais estão atribuídos aos hidrogênios da estrutura na própria figura 58. Adicionalmente, este LI funcionalizado com bipiridina pode ser estudado posteriormente por integrantes desse grupo de pesquisa, como eletrólito e mediador para baterias de Li/O_2 , como citado na introdução, por exemplo.

Figura 58: RMN ^1H do teste de quaternização do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ com 4,4'-bipiridina (D_2O , 500 MHz).

Isso mostrou que o LI, de fato, apresentava um carbono eletrofílico adjacente ao cloro e estava pronto para a próxima etapa, dessa vez, com um nucleófilo diferente.

A primeira tentativa de funcionalização do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ com éter de coroa foi realizada utilizando o reagente 2-hidroximetil-15-coroa-5. Nesta reação, uma base forte foi utilizada (NaH) para remover o hidrogênio da hidroxila e o oxigênio desprotonado reagir com o carbono eletrofílico do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ (Esquema 6).

Esquema 6: Reação de funcionalização do LI [PyrC₁C₃Cl]Br com o 2-hidroximetil-15-coroa-5 em presença de NaH.

A reação gerou dois produtos, o produto de interesse resultado da substituição nucleofílica desejada e um segundo produto indesejado que foi resultado da reação de eliminação na cadeia lateral do LI [PyrC₁C₃Cl]Br (Figura 59), gerando o produto destacado no Esquema 6.

A utilização de base forte e haleto de alquila primário impedido favorece a formação do produto de eliminação. Neste sentido, a reação foi alterada para que o LI funcionalizado com éter de coroa fosse obtido de modo mais eficiente devido a dificuldade de separação dos produtos resultantes da reação de funcionalização com 2-hidroximetil-15-coroa-5 em combinação com os prazos para a finalização deste trabalho.

Esquema 6: Reação de funcionalização do LI [PyrC₁C₃Cl]Br com o 2-hidroximetil-15-coroa-5 em presença de NaH, destacando o produto de eliminação.

Figura 59: RMN ^1H dos produtos da reação de funcionalização do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ com 2-hidroximetil-15-coroa-5 na presença de NaH recristalizado (DMSO, 500 MHz).

Dessa maneira, o reagente aza-18-coroa-6, ou seja, um éter de coroa contendo um nitrogênio na estrutura foi utilizado. Essa reação não necessita de uma base forte no meio para ocorrer e, por esse motivo, ocorre com mais facilidade e favorece a formação do produto de substituição.

O Esquema 7 mostra a reação de funcionalização do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ com o aza-18-coroa-6 na presença de K_2CO_3 , que atuou como base sequestradora de prótons (**tópico 2.7**). A reação entre aza-éter de coroa e haletos de alquila em presença de base fraca (K_2CO_3) é bastante comum na literatura e apresenta bons rendimentos^{164–167}.

Esquema 7: Reação de funcionalização do LI [PyrC₁C₃Cl]Br com aza-18-coroa-6 em presença de K₂CO₃.

Antes de interpretar os RMNs do produto resultante da reação do esquema 7, os RMNs do reagente aza-18-coroa-6 foram realizados e serão comentados para posterior comparação com os dados obtidos para o produto. Tal procedimento foi necessário, pois os deslocamentos químicos dos reagentes e do produto são semelhantes e a comparação facilitou a atribuição dos sinais.

Os espectros do LI [PyrC₁C₃Cl]Br, um dos reagentes, já foi discutido anteriormente, já que o LI foi preparado e caracterizado nas etapas iniciais do trabalho.

A Figura 60 traz o RMN ¹H do aza-18-coroa-6 contendo 3 sinais: um tripleto em 2,8 ppm referente aos 4 hidrogênios adjacentes ao nitrogênio (integral = 4H), em 3,65 um multiplete referente a todos os hidrogênios que estão nos grupos (-CH₂CH₂-) entre os oxigênios da coroa. Em 2,19 ppm, existe um sinal sigleto largo que poderia ser atribuído ao hidrogênio ligado ao nitrogênio, porém está com uma integração de mais de quatro hidrogênios, neste sentido, pode ser água.

Figura 60: RMN ^1H do aza-18-coroa-6 (CDCl_3 , 500MHz).

O RMN ^{13}C para o aza-18-coroa-6 (Figura 61) apresenta 3 sinais: em 49,12 ppm referente aos carbonos adjacentes ao nitrogênio, em 70,42 ppm os sinais dos carbonos da coroa adjacentes aos oxigênios e em 77,02 ppm o sinal do solvente (CDCl_3)^{105,165,168}.

Figura 61: RMN ^{13}C do aza-18-coroa-6 (CDCl_3 , 125 MHz).

O espectro 2D HSQC ^1H - ^{13}C para o aza-18-coroa-6 mostra os hidrogênios que estão diretamente ligados aos carbonos, ou seja, hidrogênios e carbonos adjacentes ao nitrogênio em 2,79 e 49,12 ppm, respectivamente (Sinal A em roxo) e os hidrogênios e carbonos adjacentes aos oxigênios em 3,6 e 7,04, respectivamente (sinal B em verde) (Figura 62).

Figura 62: HSQC ^1H - ^{13}C do aza-18-coroa-6 puro (CDCl_3 , 500MHz).

O espectro 2D de longa distância HMBC ^1H - ^{13}C (Figura 63) mostrou as correlações já esperadas do $\text{C}_{(a)}$ com $\text{H}_{(b)}$ com três ligações de distância (J3) e as correlações entre $\text{C}_{(a)}$ e $\text{H}_{(a)}$ (J2). $\text{C}_{(b)}$ e $\text{H}_{(b)}$ (J2); $\text{C}_{(b)}$ e $\text{H}_{(a)}$ (J3).

Figura 63: HMBC ^1H - ^{13}C do aza-18-coroa-6 puro (CDCl_3 , 500MHz).

O espectro 2D COSY ^1H - ^1H , que mostra os hidrogênios adjacentes uns aos outros, traz os acoplamentos mostrados na estrutura desenhada na própria Figura 64.

Figura 64: COSY ^1H - ^1H do aza-18-coroa-6 (CDCl_3 , 500MHz).

O espectro 2D NOESY ^1H - ^1H (*Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*) (Figura 65) mostra as interações a longa distância (até 5 angstrom), mostra os acoplamentos entre hidrogênios espacialmente próximos ¹⁵⁷. É interessante observar que o sinal em, aproximadamente, 2,2 ppm, para este espectro, apresenta correlação com os demais hidrogênios da molécula, especula-se a possibilidade de ser água fazendo ligações de hidrogênio com a molécula.

Figura 65: NOESY ^1H - ^1H do aza-18-coroa-6 (CDCl_3 , 500MHz).

Para finalizar, o espectro 2D HMBC ^1H - ^{15}N (Figura 66) do aza-18-coroa-6 mostrou apenas um nitrogênio, como já era esperado, por volta de 30 ppm que é característico de um nitrogênio alifático fazendo 3 ligações (não quaternizado), ligado a dois grupos R alifáticos e um hidrogênio (exemplo similar: N-metilpiperidina $\approx$ 40 ppm)^{162,169}. Lembrando que esse espectro e os demais serão úteis para elucidar o produto.

Figura 66: HMBC ^1H - ^{15}N do aza-18-coroa-6 (CDCl_3 , 500MHz).

Retomando a caracterização do produto da funcionalização com aza-18-coroa-6 (esquema 7), o primeiro passo foi comparar os RMNs ^1H dos reagentes e dos produtos para verificar as diferenças entre eles e elucidar sobre a ocorrência da reação (Figura 69).

Esquema 7: Reação de funcionalização do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ com aza-18-coroa-6 em presença de K_2CO_3 .

As diferenças entre os RMNs ^1H são bastante significativas (Figura 67), mostrando que os reagentes foram convertidos em outro produto. Primeiramente, o sinal em 2,72 ppm do espectro do aza-18-coroa-6 (azul) característico dos Hs adjacentes ao nitrogênio, desapareceu e o mesmo aconteceu com o singlete referente a metila (3,37 ppm) ligada ao nitrogênio do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ (verde).

Esses dois sinais que podem ser vistos apenas nos espectros dos reagentes, podem ter sido deslocados para, aproximadamente, 3,09 ppm presente no espectro do produto (vermelho).

Figura 67: Comparação entre os RMN ^1H do aza-18-coroa-6 (azul), LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ (verde) e do produto Llicoroa (vermelho) (CDCl_3 , 500 MHz).

Além disso, os sinais referentes a cadeia lateral do LI $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ mais distantes dos heteroátomos que apareciam como dois multipletos entre 2,42 e 2,31 ppm

(Figura 51 e 67), agora aparecem como um único sinal multipletto em, aproximadamente, 2,26 ppm. Por fim, os demais hidrogênios da cadeia lateral do LI [PyrC₁C₃Cl]Br também sofreram alteração em seus deslocamentos químicos comparando com o produto, entre 3,97 e 3,53 ppm.

Outro ponto importante é que a reação de eliminação continua acontecendo, mas, dessa vez, em uma quantidade tão pequena que pode ser considerada desprezível (6,01 até 4,21 ppm), em um primeiro momento (Figura 68).

O RMN ¹H (Figura 70) do produto, já após a troca iônica, Llicoroa[Tf₂N] apresenta integrais também coerentes com a estrutura proposta do material. Dessa forma, os indícios levam a acreditar que a reação de fato ocorreu, os RMNs 2D forão cruciais para uma interpretação mais profunda.

Figura 68: RMN ¹H do produto Llicoroa[Tf₂N] (CDCl₃, 500MHz).

O RMN ^{13}C do Llicorua[Tf_2N] (Figura 69) apresenta muitos sinais além dos esperados e como para esse tipo de experimento não é possível fazer nenhuma interpretação quantitativa, assim como é feito no RMN ^1H através das integrais dos sinais, o espectro de ^{13}C acaba, neste caso, não mostrando tanta utilidade para elucidar a estrutura. No entanto, o sinal quarteto em 120 ppm é característico do ânion [Tf_2N] e pode ser atribuído ao acoplamento do carbono com o flúor no grupo [$-\text{CF}_3$] ¹⁷⁰, mostrando a eficiência da reação de troca iônica.

Figura 69: RMN ^{13}C do produto Llicorua[Tf_2N] (CDCl_3 , 125 MHz).

O DEPT 135 (Figura 70) permitiu identificar qual é o sinal da única metila [$-\text{CH}_3$] da molécula (valor positivo) e, além disso, permitiu verificar quais sinais são os referentes ao produto de eliminação que está em pouquíssima quantidade e são os sinais entre 129 e 124 ppm um [$-\text{CH}_2$] e um [$-\text{CH}$].

Figura 70: Dept 135 do produto Llicoroa[Tf₂N] (CDCl₃, 125 MHz).

O RMN 2D HSQC ¹H-¹³C foi o mais importante para elucidar a estrutura do produto obtido (Figura 71).

O primeiro sinal do RMN ¹H em 2,5 ppm apresenta relação direta com dois sinais do espectro de RMN ¹³C 21,5 e 26,7 ppm ([CH₂] coloração vermelha no espectro e sinal negativo no DEPT 135), com essa informação, é possível concluir que este sinal de ¹H apresenta, como sugerido anteriormente, mais de um tipo de hidrogênio que aparece na mesma região, os mais distantes dos heteroátomos (roxo e azul [H_b] na Figura 71). Essa constatação apenas foi possível a partir do HSQC, antes disso, com o RMN ¹H, essa informação era somente uma suposição.

Os sinais de ¹H entre 3,07 e 3,11 ppm apresentam relação direta com dois sinais de ¹³C 48,7 ([CH₂]) que pode ser atribuído aos hidrogênios e carbonos que estão adjacentes ao nitrogênio na coroa. E em 49,37 ppm ([CH₃] cor azul no espectro e sinal positivo no DEPT 135) o sinal da única metila terminal da estrutura.

Entre 3,4 e 3,8 existem alguns sinais referentes a cadeia lateral do LI adjacente ao grupo azacoroa e está relacionado com os sinais entre 60 e 70 ppm do ^{13}C , todos estes sinais estão em vermelho no espectro e, podem ser vistos, como $[\text{CH}_2]$. Na estrutura estão destacados com a coloração laranja e são os hidrogênios da cadeia lateral e do anel da metilpirrolidina que estão mais próximos a heteroátomos.

Por fim, os demais sinais de ^1H que também estão na região citada no parágrafo anterior, são todos $[\text{CH}_2]$ e estão relacionados a coroa (Hs adjacentes aos oxigênios).

Neste sentido, os sinais se mostram muito coerentes para a formação do produto de interesse, o LI funcionalizado com aza-18-coroa-6 ($\text{Llcoroa}[\text{Tf}_2\text{N}]$).

Figura 71: HSQC ^1H - ^{13}C do produto $\text{Llcoroa}[\text{Tf}_2\text{N}]$ (CDCl_3 , 500 MHz).

O espectro 2D COSY ^1H - ^1H apresentam sinais e correlações similares ao COSY do LI puro, com a diferença de conter os sinais da fração aza-éter de coroa. Do mesmo modo, o espectro HMBC ^1H - ^{13}C apresentam interações entre os carbonos e hidrogênios da fração aza-éter de coroa e LI precursor.

Figura 72: COSY ^1H - ^1H do produto LIcoroa[Tf_2N] (500 MHz, CDCl_3).

Figura 73: HMBC ^1H - ^{13}C do produto Licorol $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (500 MHz, CDCl_3).

No espectro 2D NOESY ^1H - ^1H (Figura 74) que apresenta as correlações entre hidrogênios espacialmente próximos, é possível observar existem interações de longa distância entre a fração aza-éter de coroa e a fração do LI precursor.

Figura 74: NOESY ^1H - ^1H do produto Llicoroa[Tf₂N] (500 MHz, CDCl₃).

Para o espectro 2D HMBC ^{15}N - ^1H foi possível verificar um sinal em, aproximadamente, em 30 ppm que pode ser atribuído a resquícios do material de partida aza-18-coroa-6, como já foi observado no espectro desse reagente na Figura 66 ¹⁶⁹. Em, aproximadamente, 75 ppm está o nitrogênio do produto referente ao anel pirrolidíneo quaternizado ^{162,163,169}. Em 85 ppm está o possível nitrogênio do produto de interesse referente a fração aza-éter de coroa ligada covamente a estrutura do precursor [PyrC₁C₃Cl]Br. O valor em, aproximadamente, 150 ppm ainda não foi elucidado, mas há a hipótese de ser uma quantidade do produto que apresenta o N do aza-éter de coroa

quaternizado, ou seja, não houve a retirada do próton pela base fraca que estava no meio

171.

Figura 75: HMBC ^1H - ^{15}N do produto Llicorua[Tf_2N] (500 MHz, CDCl_3).

A Figura 76 traz as curvas termogravimétricas do LI precursor $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ e do Llicorua[Tf_2N] (-○-), dessa maneira, é possível comparar ambos. O precursor $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ apresenta um ponto de degradação muito inferior ($260\text{ }^\circ\text{C}$) quando comparado ao Llicorua[Tf_2N] que mostra a temperatura de decomposição em, aproximadamente, $371\text{ }^\circ\text{C}$, valor similar a outros LIs baseados em pirrolidíneo. Alguns exemplos de dados experimentais retirados da literatura: $[\text{PyrC}_1\text{C}_3][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($343\text{ }^\circ\text{C}$), $[\text{PyrC}_1\text{C}_4][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($340\text{ }^\circ\text{C}$) e $[\text{PyrC}_1\text{C}_8][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($325\text{ }^\circ\text{C}$) ¹⁷².

Figura 76: Curva termogravimétrica dos LI: precursor $[\text{PyrC}_1\text{C}_3\text{Cl}]\text{Br}$ (-□-) e do Llicoroa $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (-○-) obtido em atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Além disso, outra informação importante que essa análise térmica traz é a existência de apenas uma temperatura de decomposição, neste sentido, de certa forma, também corrobora a eficiência da reação de funcionalização, já que se os reagentes não tivessem reagido, seria possível observar as temperaturas de degradação de ambos os reagentes.

3.2.2. Caracterização eletroquímica do Llicoroa[Tf₂N]

Com a intenção de aplicar este task-LI como eletrólito em baterias de lítio, foi necessário realizar sua caracterização eletroquímica.

Primeiramente, a estabilidade eletroquímica deste novo Llicoroa[Tf₂N] foi estimada apresentando um valor de, aproximadamente, 4,0 V (Figura 77). Vale destacar que, os líquidos iônicos com halogênios como ânion apresentam uma janela mais estreita de 2-3 V, enquanto, outros ânions, incluindo [Tf₂N] que é oxidado em potenciais relativamente altos, permitindo uma maior estabilidade do LI com uma estabilidade média de 4,5 V ^{3,173} ([PyrC₁C₄][Tf₂N]: 5 V ¹⁷⁴)

Neste contexto, o novo LI preparado se enquadra nos valores de estabilidade eletroquímica já relatados na literatura, mesmo com a inserção de uma nova fração volumosa de éter de coroa em sua estrutura.

Figura 77: Janela eletroquímica do Llicoroa[Tf₂N] determinada em uma célula eletroquímica (TSC 70 de 70 µL) dentro de uma glove box de Argônio, em microeletrodo de fibra de carbono (2 µm), contra eletrodo e referência: Pt.

A densidade do Llicoroa ($1,5 \text{ g/cm}^3$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) é ligeiramente maior quando comparada com o LI convencional $[\text{Pyr}1,4][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($1,4 \text{ g/cm}^3$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Os valores são próximos, mostrando que o LI sintetizado apresenta um valor de densidade coerente com os valores observados na literatura para LI convencionais ¹⁷⁵ (Figura 78).

Figura 78: Propriedades físico-químicas do Llicoróa[Tf₂N] (-■-) em comparação com o LI convencional [Pyr1,4][Tf₂N] (-○-): densidade (ρ), viscosidade (η) e condutividade (σ).

No entanto, duas propriedades foram significativamente afetadas após a inserção da fração éter de coroa na estrutura catiônica do LI: a viscosidade e, consequentemente, a condutividade elétrica. Já que ambas propriedades estão intimamente relacionadas.

O novo Llicoróa[Tf₂N] apresentou uma viscosidade muito elevada que pode ser notada tanto visualmente quanto pelos dados experimentais em comparação com o LI convencional [Pyr1,4][Tf₂N] (Figura 78).

Para uma temperatura de 65 °C o Llicoróa[Tf₂N] apresentou viscosidade de 450 mPas, enquanto que para o LI convencional [Pyr1,4][Tf₂N] o valor encontrado foi de 20 mPas. O valor da viscosidade a 25 °C foi de 78 mPas para [Pyr1,4][Tf₂N], sendo que não foi possível medir a viscosidade do Llicoróa[Tf₂N] nessa temperatura.

A viscosidade elevada afeta diretamente a condutividade, já que dificulta a mobilidade dos íons, dessa forma, a condutividade elétrica se mostra consideravelmente menor para o Llicoróa[Tf₂N] quando comparado com o LI [Pyr1,4][Tf₂N] (Figura 78).

Uma possível explicação para esse aumento de viscosidade são as interações entre os grupos aza éter de coroa que agora fazem parte da estrutura do LI funcionalizado e, também, o volume desse grupo.

Tabela 15: Equações e R^2 dos experimentos realizados para obtenção das propriedades dos LI: Llicorua[Tf₂N] e [Pyr_{1,4}][Tf₂N]. Os dados estão na Figura 81: densidade (ρ), viscosidade (η) e condutividade (σ).

<i>Propriedade</i>	<i>LI</i>	<i>Equação</i>	<i>R²</i>
Densidade (ρ)		$\rho = -8,88 \cdot 10^{-4}T + 1,5162$	0,99998
Viscosidade (η)	Llicorua	$\eta = 0,115 e^{1101/T-204}$	0,999998
Condutividade (σ)		$\sigma = 0,073 e^{-476/T-240}$	0,9995
Densidade (ρ)		$\rho = -8,65 \cdot 10^{-4}T + 1,4172$	0,99993
Viscosidade (η)	[Pyr_{1,4}][Tf₂N]	$\eta = 0,154 e^{838/T-163}$	0,9999998
Condutividade (σ)		$\sigma = 0,469 e^{-803/T-141}$	0,99992

Conclusões

4.1. Poli(líquido iônico) eletrocromico

O LI funcionalizável baseado em vinilimidazólio foi obtido com sucesso e caracterizado por RMN ^1H e ^{13}C . Após sua reação com 4,4'-bipiridina foi possível obter com bom rendimento o monômero contendo fragmentos de LI e viologênio ligados covalentemente. A polimerização do monômero e reação de troca iônica para $[\text{Tf}_2\text{N}]$ ocorreram de maneira eficiente, resultando em um polímero sólido, eletrocromico e com o qual foi possível confeccionar diversos filmes para realização de varios estudos.

As análises eletroquímicas mostraram que o material possuía dois eventos redox. No entanto, apenas um deles reversível em, aproximadamente, -0,45 V (redução) e -0,4 V (oxidação). Adicionalmente, as análises de espectroeletroquímica revelaram que a coloração varia de incolor (forma oxidada) para roxo (forma reduzida) com a variação do potencial e de forma reversível, com eficiência da coloração de $60 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$. Além disso, o tempo de resposta observado foi de 20 segundos e, por mais de quatro horas, a corrente permaneceu inalterada em ensaios de cronoamperometria com pulsos alternando entre 0,0 V e -0,5 V.

Os estudos de QCM-D demonstraram a importância da espécie aniônica na compensação da carga durante o processo redox e, adicionalmente, permite inferir que o material se torna mais rígido durante o processo de redução, retornando para a rigidez inicial após o processo de oxidação.

Por fim, essa parte do trabalho demonstrou a possibilidade de inserir propriedades de interesse, neste caso eletrocromismo, em um poli(líquido iônico). Além disso, esse trabalho abre caminho para a preparação de outros PLI electrocromicos, sintetizados a

partir do LI funcionalizável e polimerizável baseado em vinilimidazólio em combinação com outras moléculas electrocrômicas, para diferentes aplicações, sendo, uma delas, a mistura desses materiais que resultariam em um filme com vários pares redox e variações de cor. Ou seja, materiais multicoloridos baseados em *task*-PLI.

4.2. LI funcionalizado com éter de coroa

O líquido iônico funcionalizável [PyrC₁C₃Cl]Br foi preparado com sucesso através de procedimentos sintéticos simples e com alto rendimento, maior do que 90 %. Além disso, [PyrC₁C₃Cl]Br foi extensivamente caracterizado, comprovando de forma sólida sua estrutura química. Vale ressaltar que este LI funcionalizável pode ser preparado por outros pesquisadores para reagir com diferentes nucleófilos para aplicação em objetivos distintos e apresenta degradação térmica de 260 °C.

A reação do [PyrC₁C₃Cl]Br com o aza-18-coroa-6 em presença de base fraca (K₂CO₃) gerou o produto de interesse, o *task* LI contendo uma fração de éter de coroa. O primeiro indício da ocorrência da reação foi a comparação entre os RMN ¹H dos reagentes e do produto que sofreram alterações muito grandes e permitiu o desprendimento de outros esforços para compreender a estrutura do produto.

As caracterizações se mostraram trabalhosas, pois os deslocamentos químicos dos reagentes e do produto eram muito similares o que fez recorrer aos espectros de RMN de duas dimensões em diversas modalidades (HSQC ¹H-¹³C, HMBC ¹H-¹³C e ¹⁵N-¹H, COSY e NOESY ¹H-¹H). Esses experimentos se mostraram bem mais eficientes para a elucidação da estrutura do produto, principalmente, o HSQC ¹H-¹³C que mostrou as correlações de uma ligação de distância entre carbonos e prótons, ou seja, mostrou os hidrogênios diretamente ligados a cada carbono.

Com o LI funcionalizado com éter de coroa em mãos e a ideia de aplicá-los em baterias de íon lítio, suas propriedades físico-químicas foram mensuradas. A densidade de, aproximadamente, $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) é bastante similar a outros LI, no entanto, a adição da fração aza-coroa na estrutura do LI, fez com que a viscosidade aumentasse consideravelmente, afetando diretamente a condutividade elétrica.

Publicações derivadas deste trabalho

Em 2018, o primeiro trabalho original oriundo dessa pesquisa foi publicado na revista científica *Journal of Electroanalytical Chemistry* com o título **Viologen-functionalized poly(ionic liquids): Spectroelectrochemical and QCM-D studies**, sendo a autora dessa tese, a primeira autora do artigo, com os demais pesquisadores: Susana I. Córdoba de Torresi, Tânia Machado Benedetti e Roberto M. Torresi.

Além disso, um review e um capítulo de livro foram publicados com temas abordados nesta tese de doutorado e conhecimentos prévios e adquiridos pela autora ao longo de sua carreira acadêmica, incluindo este doutorado. O capítulo de livro intitulado **Tailoring Transport Properties Aiming for Versatile Ionic Liquids and Poly(Ionic Liquids) for Electrochromic and Gas Capture Applications**, foi publicado na *RSC Smart Materials* (2017) e tratou das propriedades de material inteligente que os líquidos iônicos e poli(líquidos iônicos) apresentam e toda sua versatilidade, incluindo eletrocromismo e captura de gases. Os demais autores são: Roberto M. Torresi, Tânia Machado Benedetti e Vitor L. Martins.

Por fim, o review publicado com diversos outros autores, falou amplamente sobre polímeros condutores, com o título: **Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition**. A publicação foi realizada no *Journal of Solid State Electrochemistry* em 2017 e incluiu um trecho sobre poli(líquidos iônico) e eletrocromismo pelo qual a autora dessa tese foi responsável juntamente com seu orientador Roberto Torresi. Os demais autores são: Franciele Wolfart, Bruna M. Hryniewicz, Márcio S. Góes, Cíntia M. Corrêa, Roberto Torresi, Marco A. O. S. Minadeo, Susana I. Córdoba de Torresi, Rafaela D. Oliveira, Luis F. Marchesi, Marcio Vidotti.

Perspectivas futuras e considerações finais

Ambos os objetivos foram preparados a partir de líquidos iônicos funcionalizáveis e isso significa que esses LI podem reagir com outros nucleófilos, dessa maneira, ambos podem ser utilizados para diversos outros objetivos. Falando especificamente do **objetivo do PLI eletrocromico**, é possível preparar monômeros diferentes com viologênios e outras moléculas eletrocromicas distintas, polimerizá-los e, assim, obter vários polieletrólitos sólidos com colorações diferentes. Com isso, pode ser possível misturá-los para a obtenção de um material multicolorido com propriedades semelhantes as citadas ao longo dessa tese e diferentes processos redox dentro de um único material sólido com propriedades de polímero e de líquido iônico juntas.

Para o **objetivo do LI funcionalizado com éter de coroa** o material ainda pode ser muito explorado. Depois de sua síntese é necessário um estudo de como esse LI interage com o íon lítio (Li^+). Será que o lítio se complexará com o cátion do LI e, assim, adquirirá o número de transporte dessa espécie? Será que a interação com a espécie aniônica $[\text{Tf}_2\text{N}]$ será, de fato, diminuída? Essas questões ainda permanecem sem resposta e poderão trazer estudos muito interessantes para esse grupo de pesquisa. Além disso, o Li^+ pode ser trocado por cátion sódio (Na^+) para aplicação em baterias desse tipo que estão ganhando cada vez mais visibilidade e estudos.

Sumarizando, essa tese de doutorado abre portas para diversos estudos interessantes na área de dispositivos eletrocromicos e armazenamento de energia. Pessoalmente falando, gostaria novamente de agradecer ao laboratório e seus integrantes por me permitirem realizar esse trabalho e deixar esse legado que eu espero que seja de grande valia para os futuros pesquisadores que passarão pelo LME do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Referências Bibliográficas

1. Welton, T. Ionic liquids in catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2459–2477 (2004).
2. Hallett, J. P. & Welton, T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chem. Rev.* **111**, 3508–76 (2011).
3. Galiński, M., Lewandowski, A. & Stepniak, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta* **51**, 5567–5580 (2006).
4. Wasserscheid, P., Welton, T. Ionic liquids in synthesis. Wiley, ISBN:3-527-60070-1 (2002).
5. Dupont, J. & Suarez, P. a Z. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2441–52 (2006).
6. Izgorodina, E. I., Bernard, U. L., Dean, P. M., Pringle, J. M. & MacFarlane, D. R. The madelung constant of organic salts. *Cryst. Growth Des.* **9**, 4834–4839 (2009).
7. Freyland, W. Coulombic Fluids: Bulk and interfaces. Springe series in *Solid State Science*. ISBN: 978-3-642-17779-8 (2011).
8. Matsumoto, H., Matsuda, T. & Miyazaki, Y. Room Temperature Molten Salts Based on Trialkylsulfonium Cations and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Chem. Lett.* **29**, 1430–1431 (2000).
9. Fisher, A. S., Khalid, M. B., Widstrom, M. & Kofinas, P. Solid polymer electrolytes with sulfur based ionic liquid for lithium batteries. *J. Power Sources* **196**, 9767–9773 (2011).
10. Rogers, R. D. & Seddon, K. R. Ionic Liquids: Solvents of the Future? *Science* **302**, 792–793 (2003).
11. Padua, a. a. H., Gomes, M. F. C. & Lopes, J. N. C. Molecular Solutes in Ionic Liquid Structural Perspective. *Acc. Chem. Res.* **40**, 1087–1096 (2007).
12. Khatun, S. & Castner, E. W. Ionic Liquid-Solute Interactions Studied by 2D NOE NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **119**, 9225–9235 (2015).
13. Dai, Y., Qu, Y., Wang, S. & Wang, J. Theoretical study on the interactions between ionic liquid and solute molecules for typical separation problems. *Chem. Phys. Lett.* **608**, 366–372 (2014).
14. Imperato, G., König, B. & Chiappe, C. Ionic green solvents from renewable resources. *European J. Org. Chem.* **2007**, 1049–1058 (2007). doi:10.1002/ejoc.200600435
15. Earle, M. J. & Seddon, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* **72**, 1391–1398 (2000).
16. H. Davis, Jr., J. Task-Specific Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **33**, 1072–1077 (2004).
17. Giernoth, R. Task-specific ionic liquids. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 2834–2839 (2010).
18. Visser, A. E. *et al.* Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chem. Commun.* **0**, 135–136 (2001). doi:10.1039/b008041l
19. Tang, S., Baker, G. A. & Zhao, H. Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 4030 (2012).
20. Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I. & Davis, J. H. CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 926–927 (2002).

21. Sawant, A. D., Raut, D. G., Darvatkar, N. B. & Salunkhe, M. M. Recent developments of task-specific ionic liquids in organic synthesis. *Green Chem. Lett. Rev.* **4**, 41–54 (2011).
22. Cole, A. C. *et al.* Novel brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5962–5963 (2002).
23. Sellin, M. F., Webb, P. B. & Cole-hamilton, D. J. Continuous flow homogeneous catalysis: hydroformylation of alkenes in supercritical fluid – ionic liquid biphasic mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 781–782 (2001).
24. Wasserscheid, P., Waffenschmidt, H., Machnitzki, P., Kottsieper, K. W. & Stelzer, O. Cationic phosphine ligands with phenylguanidinium modified xanthene moieties—a successful concept for highly regioselective, biphasic hydroformylation of oct-1-ene in hexafluorophosphate ionic liquids. *Chem. Commun.* **0**, 451–452 (2001). doi:10.1039/b009919h
25. Gutwoski, K. E. & Maginn, E. J. Amine functionalized task specific ionic liquids: a mechanistic explanation for the dramatic increase in viscosity upon complexation with CO₂ from molecular simulation. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14690–14704 (2008).
26. Camper, D., Bara, J. E., Gin, D. L. & Noble, R. D. Room-Temperature Ionic Liquid–Amine Solutions: Tunable Solvents for Efficient and Reversible Capture of CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 8496–8498 (2008).
27. Zhang, J. *et al.* Supported absorption of CO₂ by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids. *Chem. - A Eur. J.* **12**, 4021–4026 (2006).
28. Zhang, X. *et al.* Carbon capture with ionic liquids: overview and progress. *Energy Environ. Sci.* **5**, 6668–6681 (2012).
29. Huang, K. *et al.* Dicarboxylic acid salts as task-specific ionic liquids for reversible absorption of SO₂ with a low enthalpy change. *RSC Adv.* **3**, 16264 (2013).
30. Yang, B. *et al.* Biodegradable betaine-based aprotic task-specific ionic liquids and their application in efficient SO₂ absorption. *Green Chem.* **17**, 3798–3805 (2015).
31. Tian, S., Hou, Y., Wu, W., Ren, S. & Qian, J. Hydrophobic task-specific ionic liquids: Synthesis, properties and application for the capture of SO₂. *J. Hazard. Mater.* **278**, 409–416 (2014).
32. Koel, M. Ionic liquids in chemical analysis. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **35**, 177–192 (2005).
33. Visser, A. E. *et al.* Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: Synthesis, characterization, and extraction studies. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2523–2529 (2002).
34. Okuno, M., Hamaguchi, H. O. & Hayashi, S. Magnetic manipulation of materials in a magnetic ionic liquid. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 20–22 (2006).
35. Balasubramanian, R., Wang, W. & Murray, R. W. Redox ionic liquid phases: Ferrocenated imidazoliums. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9994–9995 (2006).
36. Weaver, J. E. F. *et al.* Electrochemistry of ferrocene-functionalized phosphonium ionic liquids. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19379–19385 (2011).
37. Kavanagh, A., Fraser, K. J., Byrne, R. & Diamond, D. An electrochromic ionic liquid: Design, characterization, and performance in a solid-state platform. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 55–62 (2013).
38. Lee, S. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. *Chem. Commun.* **0**, 1049–1063 (2006). doi:10.1039/b514140k
39. Dong, K. & Zhang, S. Hydrogen bonds: A structural insight into ionic liquids. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 2748–2761 (2012).

40. Rosol, Z. P., German, N. J. & Gross, S. M. Solubility, ionic conductivity and viscosity of lithium salts in room temperature ionic liquids. *Green Chem.* **11**, 1453-1457 (2009).
41. Olschewski, M., Gustus, R., Marschewski, M., Höfft, O. & Endres, F. Spectroscopic characterization of the interaction of lithium with thin films of the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 25969–25977 (2014).
42. Monteiro, M. J., Camilo, F. F., Ribeiro, M. C. C. & Torresi, R. M. Ether-bond-containing ionic liquids and the relevance of the ether bond position to transport properties. *J. Phys. Chem. B* **114**, 12488–94 (2010).
43. Yuan, J., Mecerreyes, D. & Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: An update. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1009–1036 (2013).
44. Yuan, J. & Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. *Polymer (Guildf)*. **52**, 1469–1482 (2011).
45. Chen, X. *et al.* Bis-imidazolium based poly(ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* **22**, 18018-18024 (2012).
46. Illescas, J. *et al.* Poly(ionic liquid)s derived from 3-octyl-1-vinylimidazolium bromide and N-isopropylacrylamide with tunable properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **52**, 3521–3532 (2014).
47. Kim, J. Y., Kim, T. H., Kim, D. Y., Park, N. G. & Ahn, K. D. Novel thixotropic gel electrolytes based on dicationic bis-imidazolium salts for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **175**, 692–697 (2008).
48. Wang, L., Duan, X., Xie, W., Li, Q. & Wang, T. Highly chemoresistive humidity sensing using poly(ionic liquid)s. *Chem. Commun.* **52**, 8417–8419 (2016).
49. Cordella, D. *et al.* One-Pot Synthesis of Double Poly(Ionic Liquid) Block Copolymers by Cobalt-Mediated Radical Polymerization-induced Self-Assembly (CMR-PISA) in Water. *Macromol. Rapid. Commun.* **37**, 1181–1187 (2016).
50. Dong, Y., Yin, J., Yuan, J. & Zhao, X. Microwave-assisted synthesis and high-performance anhydrous electrorheological characteristic of monodisperse poly(ionic liquid) particles with different size of cation/anion parts. *Polym.* **97**, 408–417 (2016).
51. Grygiel, K., Lee, J. S., Sakaushi, K., Antonietti, M. & Yuan, J. Thiazolium Poly(ionic liquid)s: Synthesis and Application as Binder for Lithium-Ion Batteries. *ACS Macro Lett.* **4**, 1312–1316 (2015).
52. Zhou, T., Gao, X., Dong, B., Sun, N. & Zheng, L. Poly(ionic liquid) hydrogels exhibiting superior mechanical and electrochemical properties as flexible electrolytes. *J. Mater. Chem. A* **4**, 1112–1118 (2016).
53. Shaplov, A. S. *et al.* Design and synthesis of new anionic “polymeric ionic liquids” with high charge delocalization. *Polym. Chem.* **2**, 2609 (2011).
54. Zhang, W. *et al.* Internal Morphology-Controllable Self-Assembly in Poly(Ionic Liquid) Nanoparticles. *ACS Nano* **10**, 7731–7737 (2016).
55. Zhang, J. *et al.* CO₂ Responsive Imidazolium-Type Poly(Ionic Liquid) Gels. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 1194–1199 (2016).
56. Zheng, Z. *et al.* Structure-Antibacterial Activity Relationships of Imidazolium-Type Ionic Liquid Monomers, Poly(ionic liquids) and Poly(ionic liquid) Membranes: Effect of Alkyl Chain Length and Cations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 12684–12692 (2016).
57. Fan, X. *et al.* Forward-Osmosis Desalination with Poly(Ionic Liquid) Hydrogels as Smart Draw Agents. *Adv. Mater.* **28**, 4156–4161 (2016).

58. Okafuji, A., Kohno, Y. & Ohno, H. Thermoresponsive Poly (Ionic Liquid) s in Aqueous Salt Solutions : Salting-Out Effect on Their Phase Behavior and Water Absorption / Desorption Properties. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 1130–1134 (2016).
59. Isik, M. *et al.* Innovative Poly(Ionic Liquid)s by the Polymerization of Deep Eutectic Monomers. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 1135–1142 (2016).
60. Ikeda, T., Moriyama, S. & Kim, J. Imidazolium-based poly(ionic liquid)s with poly(ethylene oxide) main chains: Effects of spacer and tail structures on ionic conductivity. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **54**, 2896–2906 (2016).
61. Steinkoenig, J. *et al.* Controlled radical polymerization and in-depth mass-spectrometric characterization of poly(ionic liquid)s and their photopatterning on surfaces. *Polym. Chem.* **7**, 451–461 (2016).
62. Shaplov, A. S. *et al.* Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide based ‘polymeric ionic liquids’: Synthesis, purification and peculiarities of structure-properties relationships. *Electrochim. Acta* **57**, 74–90 (2011).
63. Yuan, J., Giordano, C. & Antonietti, M. Ionic liquid monomers and polymers as precursors of highly conductive, mesoporous, graphitic carbon nanostructures. *Chem. Mater.* **22**, 5003–5012 (2010).
64. Döbbelin, M. *et al.* Synthesis of pyrrolidinium-based poly(ionic liquid) electrolytes with poly(ethylene glycol) side chains. *Chem. Mater.* **24**, 1583–1590 (2012).
65. Shaplov, A. S., Ponkratov, D. O. & Vygodskii, Y. S. Poly(ionic liquid)s: Synthesis, properties, and application. *Polym. Sci. Ser. B* **58**, 73–142 (2016).
66. Chen, S. M., Wang, T. L., Chang, P. Y., Yang, C. H. & Lee, Y. C. Poly(ionic liquid) prepared by photopolymerization of ionic liquid monomers as quasi-solid-state electrolytes for dye-sensitized solar cells. *React. Funct. Polym.* **108**, 103–112 (2016).
67. Shi, T.-Y. *et al.* Efficient fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by hydroxyl-functionalized poly(ionic liquids). *RSC Adv.* **3**, 3726–3732 (2013).
68. He, W. *et al.* Facilitated Separation of CO₂ by Liquid Membranes and Composite Membranes with Task-Specific Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 12616–12631 (2016).
69. Shaplov, A. S., Marcilla, R. & Mecerreyes, D. Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s. *Electrochim. Acta* **175**, 18–34 (2015).
70. Shaplov, A. S. *et al.* Truly solid state electrochromic devices constructed from polymeric ionic liquids as solid electrolytes and electrodes formulated by vapor phase polymerization of 3 , 4-ethylenedioxythiophene. *Polym.* **55**, 3385–3396 (2014). doi:10.1016/j.polymer.2014.04.013
71. Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 1629–1648 (2011).
72. Mortimer, R. J. Electrochromic materials. *Chem. Soc. Rev.* **26**, 147–156 (1997).
73. Somani, P. R. & Radhakrishnan, S. Electrochromic materials and devices: present and future. *Mater. Chem. Phys.* **77**, 117–133 (2003).
74. Karyakin, A. A. Prussian blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications. *Electroanalysis* **13**, 813–819 (2001).
75. June, I. & Neff, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 886–887 (1978).
76. Itaya, K., Ataka, T. & Toshima, S. Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4767–4772 (1982).

77. Shaplov, A. S. *et al.* Truly solid state electrochromic devices constructed from polymeric ionic liquids as solid electrolytes and electrodes formulated by vapor phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene. *Polym.* **55**, 3385–3396 (2014).
78. Lu, H. C. *et al.* Achieving Low-Energy Driven Viologens-Based Electrochromic Devices Utilizing Polymeric Ionic Liquids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 30351–30361 (2016).
79. Michaelis, L. The Viologen Indicators. *J. Gen. Physiol.* **16**, 859–873 (1933).
80. Bird, C. L. & Kuhn, A. T. Electrochemistry of the viologens. *Chem. Soc. Rev.* **10**, 49–82 (1981).
81. Monk, P. M. S., Rosseinsky, D. R. & Mortimer, R. J. Electrochromic Materials and Devices Based on Viologens. in *Electrochromic Materials and Devices* 57–90 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015). doi:10.1002/9783527679850.ch3
82. Lee, D.-Y., Kafi, A. K. M., Park, S.-H., Qian, D.-J. & Kwon, Y.-S. Influence of Anions on Electrochemical Redox Reactions and Electrical Properties using a Viologen Derivative. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 3772–3775 (2006).
83. Benedetti, T. M. *et al.* All solid-state electrochromic device consisting of a water soluble viologen dissolved in gelatin-based ionogel. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **132**, 101–106 (2015).
84. Kavanagh, A., Fraser, K. J., Byrne, R. & Diamond, D. An electrochromic ionic liquid: Design, characterization, and performance in a solid-state platform. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 55–62 (2013).
85. Bhowmik, P. K., Xu, W. & Han, H. Thermotropic liquid crystalline main-chain viologen polymers: Homopolymer-of 4,4'-bipyridyl with ditosylate of trans-1,4-cyclohexanedimethanol and its copolymers with ditosylate of 1,8-octanediol. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **32**, 3205–3209 (1994).
86. Gao, X., Chen, Y., Johnson, L. & Bruce, P. G. Promoting solution phase discharge in Li–O₂ batteries containing weakly solvating electrolyte solutions. *Nat. Mater.* **15**, 882–888 (2016).
87. Li, O. *et al.* Solvating additives drive solution-mediated electrochemistry and enhance toroid growth in non-aqueous Li–O₂ batteries. *Nat. Chem.* **7**, 50–56 (2015). doi:10.1038/nchem.2132
88. Liu, T. *et al.* Cycling Li–O₂ batteries via LiOH formation and decomposition. *Science*. **350**, 530–533 (2015).
89. Chen, Y., Freunberger, S. A., Peng, Z., Fontaine, O., Bruce, P. G. Charging a Li–O₂ battery using a redox mediator. *Nat. Chem.* **5**, 489–494 (2013).
90. Yang, L., Frith, J. T., Garcia-Araez, N. & Owen, J. R. A new method to prevent degradation of lithium–oxygen batteries: reduction of superoxide by viologen. *Chem. Commun.* **51**, 1705–1708 (2015).
91. Pedersen, C. Cyclic polyether and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495–2496 (1967).
92. Gokel, G. W., Leevy, W. M. & Weber, M. E. Crown ethers: Sensors for ions and molecular scaffolds for materials and biological models. *Chem. Rev.* **104**, 2723–2750 (2004).
93. Dang, L. X. Mechanism and Thermodynamics of Ion Selectivity in Aqueous-Solutions of 18-Crown-6 Ether - a Molecular-Dynamics Study. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6954–6960 (1995).
94. Chun, S., Dzyuba, S. V. & Bartsch, R. A. Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether. *Anal. Chem.* **73**, 3737–3741 (2001).
95. Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Griffin, S. T. & Rogers, R. D. Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids [†]. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 3596–3604 (2000).

96. Wang, J., Liang, Y., Zhou, D., Ma, J. & Jing, H. New crown ether complex cation ionic liquids with N-heterocycle anions: preparation and application in CO₂ fixation. *Org. Chem. Front.* **5**, 741–748 (2018).
97. Liang, Y., Wang, J., Cheng, C. & Jing, H. Lewis acidic ionic liquids of crown ether complex cations: preparation and applications in organic reactions. *RSC Adv.* **6**, 93546–93550 (2016).
98. Patil, D. *et al.* Novel crown ether functionalized imidazolium-based acidic ionic liquid catalyzed synthesis of pyrazole derivatives under solvent-free conditions. *Res. Chem. Intermed.* **41**, 6843–6858 (2015).
99. Shavaleev, N. M. & Nazeeruddin, M. K. Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of ionic hosts for organic electronics. *J. Mol. Struct.* **1081**, 244–247 (2015).
100. Vitz, J., Mac, D. H. & Legoupy, S. Ionic liquid supported tin reagents for Stille cross coupling reactions. *Green Chem.* **9**, 431 (2007).
101. Pozdeeva, N. N. & Denisov, E. T. Mechanism of hydroquinone-inhibited oxidation of acrylic acid and methyl methacrylate. *Kinet. Catal.* **52**, 506–512 (2011).
102. Li, R. & Joseph Schork, F. Modeling of the inhibition mechanism of acrylic acid polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 3001–3008 (2006).
103. Dupont, J., Consorti, C. S., Suarez, P. A. Z. & de Souza, R. F. Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids. in *Organic Syntheses* **79**, 236-243 (2003).
104. Bazito, F. F. C., Kawano, Y. & Torresi, R. M. Synthesis and characterization of two ionic liquids with emphasis on their chemical stability towards metallic lithium. *Electrochim. Acta* **52**, 6427–6437 (2007).
105. Gottlieb, H. E., Kotlyar, V. & Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.* **62**, 7512–7515 (1997).
106. Voronov, V. K., Ushakov, I. A. & Dambinova, A. S. Peculiarities of molecular structure of 1-vinylimidazole: High resolution NMR study. *J. Mol. Struct.* **1048**, 210–213 (2013).
107. Remsing, R. C., Wildin, J. L., Rapp, A. L. & Moyna, G. Hydrogen bonds in ionic liquids revisited: ³⁵/37Cl NMR studies of deuterium isotope effects in 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *J. Phys. Chem. B* **111**, 11619–11621 (2007).
108. Shi, W. *et al.* High Sensitivity Viologen for a Facile and Versatile Sensor of Base and Solvent Polarity in Solution and Solid State in Air Atmosphere. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 14493–14500 (2015).
109. Saielli, G. Ion-pairing of octyl viologen diiodide in low-polar solvents: An experimental and computational study. *J. Phys. Chem. A* **112**, 7987–7995 (2008).
110. Casella, G., Causin, V., Rastrelli, F. & Saielli, G. Viologen-based ionic liquid crystals: induction of a smectic A phase by dimerisation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5048–51 (2014).
111. Bonchio, M. *et al.* Thermal behaviour and electrochemical properties of bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and dodecatungstosilicate viologen dimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2710–2717 (2012).
112. Lin, B., Qiu, L., Lu, J. & Yan, F. Cross-linked alkaline ionic liquid-based polymer electrolytes for alkaline fuel cell applications. *Chem. Mater.* **22**, 6718–6725 (2010).
113. Santanarishnan, S. & Hutchinson, R. A. Free-Radical Polymerization of N - Vinylimidazole and Quaternized Vinylimidazole in Aqueous Solution. *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 1140–1146 (2013).
114. Li, L., Cheng, C., Schürings, M. P., Zhu, X. & Pich, A. Aqueous microgels modified by wedge-shaped amphiphilic molecules via acid-base interaction: Effect of alkyl chain length. *Polym.* **53**, 3117–3123 (2012).

115. Henrichs, P. M., Whitlock, L. R., Sochor, A. R. & Tan, J. S. Conformational Behavior of Poly(N-vinylimidazole). Potentiometric Titration, Viscosity, and Proton Nuclear Magnetic Resonance Studies. *Macromolecules* **13**, 1375–1381 (1980).
116. Talu, M., Demiroğlu, E. U., Yurdakul, Ş. & Badoğlu, S. FTIR, Raman and NMR spectroscopic and DFT theoretical studies on poly(N-vinylimidazole). *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **134**, 267–275 (2015).
117. Amajjahe, S. & Ritter, H. Anion complexation of vinylimidazolium salts and its influence on polymerization. *Macromolecules* **41**, 716–718 (2008).
118. Cui, Y. *et al.* Improved performance using a plasticized polymer electrolyte for quasi-solid state dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **74**, 194–200 (2012).
119. Mortimer, R. J. Electrochromic Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **41**, 241–268 (2011).
120. Cea, P., Lafuente, C., Urieta, J. S., López, M. C. & Royo, F. M. Langmuir and Langmuir–Blodgett Films of a Viologen Derivative. *Langmuir* **14**, 7306–7312 (1998).
121. Park, J. W., Choi, N. H. & Kim, J. H. Facile Dimerization of Viologen Radical Cations Covalently Bonded to β -Cyclodextrin and Suppression of the Dimerization by β -Cyclodextrin and Amphiphiles. *J. Phys. Chem.* **100**, 769–774 (1996).
122. Argun, A. a. *et al.* Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chem. Mater.* **16**, 4401–4412 (2004).
123. Tahara, H., Baba, R., Iwanaga, K., Sagara, T. & Murakami, H. Electrochromism of a bipolar reversible redox-active ferrocene–viologen linked ionic liquid. *Chem. Commun.* **53**, 2455–2458 (2017).
124. Sun, X. W. & Wang, J. X. Fast switching electrochromic display using a viologen-modified ZnO nanowire array electrode. *Nano Lett.* **8**, 1884–1889 (2008).
125. Rong, Y., Kim, S., Su, F., Myers, D. & Taya, M. New effective process to fabricate fast switching and high contrast electrochromic device based on viologen and Prussian blue/antimony tin oxide nano-composites with dark colored state. *Electrochim. Acta* **56**, 6230–6236 (2011).
126. Taberna, P. L., Mitra, S., Poizot, P., Simon, P. & Tarascon, J.-M. High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications. *Nat. Mater.* **5**, 567–573 (2006).
127. Alamer, F. A., Otley, M. T., Ding, Y. & Sotzing, G. A. Solid-state high-throughput screening for color tuning of electrochromic polymers. *Adv. Mater.* **25**, 6256–6260 (2013).
128. Bisquert, J. & Vikhrenko, V. S. Analysis of the kinetics of ion intercalation. Two state model describing the coupling of solid state ion diffusion and ion binding processes. *Electrochim. Acta* **47**, 3977–3988 (2002).
129. de Albuquerque Maranhão, S. L. & Torresi, R. M. Electrochemical and chromogenics kinetics of lithium intercalation in anodic niobium oxide films. *Electrochim. Acta* **43**, 257–264 (1998).
130. Oskan, I., Bildirir, H. & Ozturk, T. Electrochromic behavior of poly(3,5-bis(4-bromophenyl)dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene). *Thin Solid Films* **519**, 7707–7711 (2011).
131. Xu, L. *et al.* Electrosynthesis and characterization of an electrochromic material from poly(1,4-bis(2-thienyl)-benzene) and its application in electrochromic devices. *Electrochim. Acta* **56**, 2815–2822 (2011).
132. Fernandes, M. *et al.* Eco-friendly sol-gel derived sodium-based ionic liquids for electrochromic devices. *Electrochim. Acta* **232**, 484–494 (2017).
133. Arslan, A., Türkarslan, Ö., Tanyeli, C., Akhmedov, I. M. & Toppare, L. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole).

Mater. Chem. Phys. **104**, 410–416 (2007).

134. Leones, R. *et al.* Polymer electrolytes for electrochromic devices through solvent casting and sol-gel routes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **169**, 98–106 (2017).
135. Ak, M., Ak, M. S., Kurtay, G., Güllü, M. & Toppare, L. Synthesis and electropolymerization of 1,2-bis(thiophen-3-ylmethoxy)benzene and its electrochromic properties and electrochromic device application. *Solid State Sci.* **12**, 1199–1204 (2010).
136. Deng, J., Fu, X., Wang, G., Wu, L. & Huang, J. The synthesis and electrochemical study of new electrochromic materials vinylbipyridinium derivatives. *Electrochim. Acta* **85**, 195–202 (2012).
137. Lin, C. F. *et al.* A complementary electrochromic system based on a Prussian blue thin film and a heptyl viologen solution. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 3074–3080 (2011).
138. Kim, H. J. *et al.* Formation of ultrafast-switching viologen-anchored TiO₂electrochromic device by introducing Sb-doped SnO₂nanoparticles. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 2108–2112 (2009).
139. Mortimer, R. J. & Varley, T. S. Electrochromic devices based on surface-confined Prussian blue or Ruthenium purple and aqueous solution-phase di-n-heptyl viologen. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **109**, 275–279 (2013).
140. Chang, T. H., Lu, H. C., Lee, M. H., Kao, S. Y. & Ho, K. C. Multi-color electrochromic devices based on phenyl and heptyl viologens immobilized with UV-cured polymer electrolyte. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **177**, 75–81 (2018).
141. Sydam, R., Ghosh, A. & Deepa, M. Enhanced electrochromic write-erase efficiency of a device with a novel viologen: 1,1'-bis(2-(1H-indol-3-yl)ethyl)-4,4'-bipyridinium diperchlorate. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **17**, 33–43 (2015).
142. Thorneley, R. N. F. A convenient electrochemical preparation of reduced methyl viologen and a kinetic study of the reaction with oxygen using an anaerobic stopped-flow apparatus. *BBA - Bioenerg.* **333**, 487–496 (1974).
143. Clark, C. D., Debad, J. D., Yonemoto, E. H., Mallouk, T. E. & Bard, A. J. Effect of oxygen on linked Ru(bpy)-viologen species and methylviologen: A reinterpretation of the electrogenerated chemiluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10525–10531 (1997).
144. Winkler, E., Etchegoin, P., Fainstein, A. & Fainstein, C. Luminescence and resonant Raman scattering of color centers in irradiated crystalline L-alanine. *Phys. Rev. B* **57**, 13477–13484 (1998).
145. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Phys.* **155**, 206–222 (1959).
146. McCubbin, G. A. *et al.* QCM-D fingerprinting of membrane-active peptides. *Eur. Biophys. J.* **40**, 437–446 (2011).
147. Zhang, G. & Wu, C. Quartz Crystal Microbalance Studies on Conformational Change of Polymer Chains at Interface. *Macromol. Rapid Commun.* **30**, 328–335 (2009).
148. Liu, G. & Zhang, G. Reentrant Behavior of Poly(N -isopropylacrylamide) Brushes in Water–Methanol Mixtures Investigated with a Quartz Crystal Microbalance. *Langmuir* **21**, 2086–2090 (2005).
149. Dixon, M. C. Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring: Enabling real-time characterization of biological materials and their interactions. *J. Biomol. Tech.* **19**, 151–158 (2008).
150. Liu, G. & Zhang, G. Collapse and Swelling of Thermally Sensitive Poly(N -isopropylacrylamide) Brushes Monitored with a Quartz Crystal Microbalance. *J. Phys. Chem. B* **109**, 743–747 (2005).
151. Zhang, G. Study on conformation change of thermally sensitive linear grafted poly(N-isopropylacrylamide) chains by quartz crystal microbalance. *Macromolecules* **37**, 6553–6557 (2004).

152. Yang, H. & Kwak, J. Mass Transport Investigated with the Electrochemical and Electrogravimetric Impedance Techniques. 1. Water Transport in PPy/CuPTS Films. *J. Phys. Chem. B* **101**, 774–781 (1997).
153. Schwikal, K., Heinze, T., Ebringerová, A. & Petzold, K. Cationic xylan derivatives with high degree of functionalization. *Macromol. Symp.* **232**, 49–56 (2006).
154. Dincer, S., Rzaev, Z. M. O. & Piskin, E. Synthesis and characterization of stimuli-responsive poly(N-isopropylacrylamide-co-N-vinyl-2-pyrrolidone). *J. Polym. Res.* **13**, 121–131 (2006).
155. Lesage, A. & Emsley, L. Through-bond heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy in solid-state NMR, and comparison to other through-bond and through-space experiments. *J. Magn. Reson.* **148**, 449–454 (2001).
156. Samuel, R. *et al.* HSQC (heteronuclear single quantum coherence) ¹³C-¹H correlation spectra of whole biomass in perdeuterated pyridinium chloride-DMSO system: An effective tool for evaluating pretreatment. *Fuel* **90**, 2836–2842 (2011).
157. Field, L. D., Li, H. A. & Magill, A. M. Organic Structures from 2D NMR Spectra. Wiley, **5th**, (2015).
158. Glanzer, S. & Zangger, K. Visualizing unresolved scalar couplings by real-time J-upscaled NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 5163–5169 (2015).
159. Lee, S. *et al.* Carbon isotopomer analysis with non-uniform sampling HSQC NMR for cell extract and live cell metabolomics studies. *Anal. Chem.* **89**, 1078–1085 (2017).
160. Kim, Y. & Prestegard, J. H. Measurement of vicinal couplings from cross peaks in COSY spectra. *J. Magn. Reson.* **84**, 9–13 (1989).
161. Lyčka, A., Doleček, R., Šimůnek, P. & Macháček, V. 15N NMR spectra of some ionic liquids based on 1,3-disubstituted imidazolium cations. *Magn. Reson. Chem.* **44**, 521–523 (2006).
162. Marek, R. & Kab, A. L. 15N NMR spectroscopy in structural analysis. *Curr. Org. Chem.* **6**, 35–66 (2002).
163. Cabaço, M. I. *et al.* Understanding chemical reactions of CO₂ and its isoelectronic molecules with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate by changing the nature of the cation: The case of CS₂ in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium acetate studied by NMR spectroscopy and density functional theory. *J. Chem. Phys.* **140**, 2–10 (2014).
164. Sadhu, K. K., Bag, B. & Bharadwaj, P. K. A multi-receptor fluorescence signaling system exhibiting enhancement selectively in presence of Na(I) and Tl(I) ions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **185**, 231–238 (2007).
165. Maeda, H., Furuyoshi, S., Nakatsuji, Y. & Okahara, M. Synthesis of monoaza crown ethers from N,N-di(oligo(oxyalkylene))amines and oligoethylene glycol di(p-toluenesulfonates) or corresponding dichlorides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **56**, 212–218 (1983).
166. Fallouh, F., Bernier, D., Virieux, D., Cristau, H. J. & Pirat, J. L. Synthesis of N-(bisphosphonomethyl)-aza-15-Crown-5 and N-(bisphosphonomethyl)-aza-18-crown-6 ethers as artificial ion channels: An approach to channel-type molecular structures. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **181**, 219–225 (2006).
167. Li, C., Law, G. L. & Wong, W. T. Luminescent Tb³⁺ complex with pendant crown ether showing dual-component recognition of H⁺ and K⁺ at multiple pH windows. *Org. Lett.* **6**, 4841–4844 (2004).
168. Gokel, G. W. & Garcia, B. J. Crown-cation complex effects. III. Chemistry and complexes of monoaza-18-crown-6. *Tetrahedron Lett.* **18**, 317–320 (1977).
169. Marek, R., Lyčka, A., Kolehmainen, E., Sievänen, E. & Tousek, J. 15N NMR Spectroscopy in structural analysis: An update (2001 - 2005). *Curr. Org. Chem.* **11**, 1154–1205 (2007).

170. Giernoth, R., Bankmann, D. & Schlörer, N. High performance NMR in ionic liquids. *Green Chem.* **7**, 279–282 (2005).
171. Markevich, E. *et al.* In situ FTIR study of the decomposition of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquid during cathodic polarization of lithium and graphite electrodes. *Electrochim. Acta* **55**, 2687–2696 (2010).
172. Salminen, J. *et al.* Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* **261**, 421–426 (2007).
173. Fedorov, M. V. & Kornyshev, A. A. Ionic liquids at electrified interfaces. *Chem. Rev.* **114**, 2978–3036 (2014).
174. Borgel, V., Markevich, E., Aurbach, D., Semrau, G. & Schmidt, M. On the application of ionic liquids for rechargeable Li batteries: High voltage systems. *J. Power Sources* **189**, 331–336 (2009).
175. Mahony, A. M. O., Silvester, D. S., Aldous, L., Hardacre, C. & Compton, R. G. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *J. chem. Eng Data* **53**, 2884–2891 (2008).

Anexo I

Figura A1: RMN ^1H do CDCl₃ impuro da central analítica da Universidade de São Paulo (500 MHz), utilizado para as análises do **Licoróa**[Tf₂N] e dos materiais de partida dessa reação.

Súmula Curricular

Cíntia Marques Corrêa

Nascida em Osasco no dia 06 de maio de 1988

EDUCAÇÃO

- 2014** Doutorado em Química.
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil
Orientador: Roberto Manuel Torresi
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Projeto: **NOVOS LÍQUIDO IÔNICO E POLI(LÍQUIDO IÔNICO) PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS.**
- 2011 - 2013** Mestrado em Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade.
Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema, UNIFESP-DIADEMA, Diadema, Brasil
Título: **PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E SEUS COMPÓSITOS COM POLÍMEROS CONDUTORES EM MOLDES FLEXÍVEIS LÍQUIDOS IÔNICOS**, Ano de obtenção: 2013
Orientador: Fernanda Ferraz Camilo
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2007 - 2011** Graduação em Química.
Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, São Paulo, Brasil
Título do TCC: **NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA SINTETIZADOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS**
Orientador: Fernanda Ferraz Camilo

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- 2017** Curso de curta duração em Treinamento de configuração, instalação e operação do Autolab RHD. (Carga horária: 24h).
Metrohm Pensalab Instrumentação Analítica, METROHM, São Paulo, Brasil
- 2017** Curso de curta duração em Curso de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Interprise Brasil. (Carga horária: 3h).

Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil

2008 Curso de curta duração em II Escola de Verão em Química Verde do IQ USP. (Carga horária: 20h).
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil

OCUPAÇÃO

Doutoranda do programa de pós graduação do Instituto de Química da USP

PUBLICAÇÕES

1. Direct synthesis of SILVER nanoparticles and polyaniline into the MESOPORES of SBA-15. De Abreu Rosa, A. C.; Correa, C. M.; Faez, R.; Bizeto, M. A.; Da Silva Martins, T.; Camilo, F. F. JOURNAL OF POLYMER RESEARCH, 2018.

2. Viologen-functionalized poly(ionic liquids): Spectroelectrochemical and QCM-D studies. CORRÊA, CÍNTIA MARQUES; CÓRDOBA DE TORRESI, SUSANA I.; BENEDETTI, TÂNIA MACHADO; Torresi, Roberto M. JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, v.819, p.365 - 373, 2018. doi:10.1016/j.jelechem.2017.11.016

3. Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition.

Wolfart, F.; Hryniewicz, B. M.; Góes, M. S.; Corrêa, C. M.; Torresi, R.; Minadeo, M. A. O. S.; Córdoba de Torresi, S. I.; Oliveira, R. D.; Marchesi, L. F.; Vidotti, M. JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY, v.21, p.2489 - 2515, 2017. doi:10.1007/s10008-017-3556-9

Citações: 13

4. Direct synthesis of silver nanoparticles in ionic liquid.

CORRÊA, CÍNTIA M.; BIZETO, MARCOS A.; CAMILO, FERNANDA F. Journal of Nanoparticle Research, v.18, p.132 - , 2016. doi:10.1007/s11051-016-3436-8

Citações: 03

5. A one-pot synthesis of a ternary nanocomposite based on mesoporous silica, polyaniline and silver.

ROSA, ANA CLÁUDIA DE ABREU; CORREA, C.; FAEZ, R.; Faez, Roselena; Bizeto, Marcos Augusto; Camilo, Fernanda Ferraz. RSC Advances, v.3, p.26142 - 26148, 2013.

Citações: 08

6. One-pot synthesis of a polyaniline/silver nanocomposite prepared in ionic liquid.

CORREA, C.; CAMILO, F.F; FAEZ, R.; BIZETO, M. A.; CAMILO, F.F. RSC Advances, v.2, p.3088 - 3093, 2012.

Citações: 30

Capítulos de livros publicados

1. Tailoring Transport Properties Aiming for Versatile Ionic Liquids and Poly(Ionic Liquids) for Electrochromic and Gas Capture Applications.

Torresi, R. M.; Corrêa, C. M.; Benedetti, T. M.; Martins, V. L. In: Polymerized Ionic Liquids. 13 ed. London: Royal Society of Chemistry, 2017, p. 342-380. *doi: 10.1039/9781788010535-00342*

Citações: 01

TOTAL DE CITAÇÕES: 55