

Artigo

Materiais Eletrocromicos Orgânicos: Uma Breve Revisão de Viológenos, Ftalocianinas e Alguns Complexos de Metais de Transição

Oliveira, R. S.;* Oliveira, M. R. S.; Oliveira, S. C.; Ponzio, E. A.

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (4), 596-629. Data de publicação na Web: 14 de agosto de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

Organic Electrochromic Materials: A Brief Review of Viologens, Phthalocyanines and Some Complexes of Transition Metals

Abstract: An electrochromic material is one that has the ability to change its color reversibly to undergo redox reactions when stimulated by an electrical current or by an adequate potential difference. The electrochromic materials can be classified as transition metal oxides, intercalation materials or organic materials. This work has proposed to do a brief review of the class of organic electrochromic materials, giving greater emphasis to subclasses of viologens, phthalocyanines and transition metal complexes. These materials have a wide technological application, such as windows controllable transmittance (smart window) displays, rear-view mirrors for vehicles, among other applications.

Keywords: Electrochromism; viologen; organometallic; phthalocyanine.

Resumo

Um material eletrocromico é aquele que possui a capacidade de alterar sua coloração reversivelmente ao sofrer reações redox quando estimulado por uma corrente elétrica ou por uma diferença de potencial adequada. Os materiais eletrocromicos podem ser classificados como óxidos de metais de transição, materiais de intercalação ou materiais orgânicos. O presente trabalho busca fazer uma breve revisão sobre a classe dos materiais eletrocromicos orgânicos, especificamente às subclasses dos viológenos, ftalocianinas e complexos de metais de transição. Tais materiais apresentam uma vasta aplicação tecnológica, como em janelas de transmitância controlável, ou janela inteligente, mostradores e visores, espelhos retrovisores para veículos, dentre outras aplicações.

Palavras-chave: Eletrocromismo; viológeno; organometálico; ftalocianina.

* Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Rua Outeiro de São João Batista s/n, tel. +55-21-26292132, CEP 24020-141, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

✉ rsoareso@vm.uff.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130044](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130044)

Materiais Eletrocromicos Orgânicos: Uma Breve Revisão de Viológenos, Ftalocianinas e Alguns Complexos de Metais de Transição

Renato S. de Oliveira,^{*,a} Márcio Roberto S. Oliveira,^b Silvio Cesar de Oliveira,^b Eduardo A. Ponzio^a

^a Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Rua Outeiro de São João Batista s/n, tel. +55-21-26292132, CEP 24020-141, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Instituto de Química, Av. Senador Filinto Müller, 1555 – Cidade Universitária CEP: 79074-460 – Campo Grande -MS – Caixa Postal 549.

* rsoareso@vm.uff.br

Recebido em 28 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 2 de agosto de 2013

1. Introdução ao eletrocromismo

1.1. Classificação dos materiais eletrocromicos

1.2. Materiais eletrocromicos orgânicos

2. Viológenos

3. Ftalocianinas e derivados

4. Complexos de metais de transição (organometálicos)

5. Outros

6. Considerações finais

1. Introdução ao eletrocromismo

O homem moderno geralmente passa cerca de 80 a 90% do seu tempo dentro de edifícios e veículos, o que torna de grande importância a qualidade desses ambientes. Cada vez mais, a energia é usada para manter estes ambientes a um nível confortável e saudável.

Na Europa, cerca de 40% do fornecimento de energia é, atualmente, utilizado para

aquecimento, arrefecimento, ventilação e iluminação de edifícios, bem como para os aparelhos elétricos.¹ No Brasil, o setor residencial é o segundo maior consumidor de energia elétrica, com participação na ordem de 23% do consumo nacional em 2011, perdendo somente para o setor industrial.²

Claramente, existe muito a se ganhar com o desenvolvimento de tecnologias para regular os fluxos de energia solar e luminosidade, com gasto energético mínimo, por meio da implementação de sensores eficientes de qualidade do ar, da utilização da

energia solar para a limpeza e desinfecção do ar, da utilização de janelas inteligentes, as quais possam regular a luminosidade e o calor dentro de ambientes, entre outros.

Em um projeto multidisciplinar, a Universidade de Berkeley construiu um prédio utilizando janelas inteligentes, ou eletrocromáticas, e janelas convencionais com o intuito de verificar o desempenho das janelas inteligentes a respeito da diminuição do consumo de energia.³ Segundo o relatório apresentado, ocorreu uma redução diária do consumo de energia para iluminação de 6% a 25% para as janelas inteligentes. Também se produziu uma redução de 19% a 26% no consumo de energia por demanda por refrigeração, ou seja, estas janelas têm uma grande importância na redução do consumo de energia elétrica. Esses estudos sugerem que a utilização de janelas inteligentes pode reduzir o consumo de energia de grandes edifícios entre 15 e 25% por ano.³

Grandes economias de energia são inerentes também em outros estudos, os quais destacaram, ainda, uma série de fatores importantes desta tecnologia em uma janela eletrocromática com transmitância regulável entre 3-60% em comparação com uma janela de transmitância fixa. Análises similares podem ser feitas no que diz respeito aos veículos.⁴ É interessante fazer uma comparação entre janelas inteligentes e as melhores células solares, de hoje, com o mesmo tamanho e orientação: as células solares podem gerar certa quantidade de energia, que é semelhante à poupança de energia que as janelas inteligentes podem proporcionar.⁵

Os materiais responsáveis, aplicados na tecnologia, que possibilitam a economia de energia nas janelas inteligentes, são chamados de cromógenos e são conhecidos pela sua capacidade de mudar suas propriedades ópticas, em resposta a uma mudança nas condições do meio. Estes materiais possuem a propriedade de mudar sua coloração de forma reversível a partir de algum estímulo físico, seja quando expostos à luz visível ou ultravioleta, seja quando sofrem uma variação de temperatura, uma variação

de pressão ou por meio de algum estímulo elétrico. A já referida propriedade de mudança de coloração do material é chamada de cromismo, e de acordo com a origem do estímulo físico que a ocasiona, recebe nomes característicos, tais como fotocromismo,⁶ termocromismo,⁷ barocromismo⁸ ou eletrocromismo.⁹

O eletrocromismo é a propriedade que tem o maior interesse tecnológico, pois sua manipulação é realizada por meio de um potencial elétrico que pode ser controlado com maior facilidade quando comparado aos outros tipos de cromismos. Os materiais que apresentam esta característica são chamados de eletrocromáticos.¹⁰

Um material eletrocromático é definido como aquele que tem sua coloração alterada de maneira persistente, mas reversível, por uma reação eletroquímica de oxirredução. Dentre os materiais eletrocromáticos mais estudados, pode-se citar os filmes de óxidos de metais de transição, compostos de coordenação, alguns derivados de cianinas, viológenos e os polímeros condutores.¹¹ A tecnologia do eletrocromismo é de interesse de mercados não só de janelas inteligentes, como também do automobilístico, do aeroespacial, do militar, do de diversão, entre outros, que podem possibilitar grande movimentação financeira.¹⁰

1.1. Classificações dos materiais eletrocromáticos

Os materiais eletrocromáticos têm sido diferentemente classificados na literatura. Donnadieu,¹² além de Ziegler e Howard,¹³ classificam estes materiais com base em seu mecanismo de coloração como sendo de dois tipos:

i) materiais de inserção de íons, os quais são filmes finos que mudam de cor via inserção rápida e reversível de íons e elétrons dentro do material.

ii) sistemas de eletrodeposição reversível nos quais, como o próprio nome implica, trata-se de uma mudança de cor efetiva via

deposição e dissolução de filmes finos sobre um substrato condutor transparente. Exemplos notáveis destes materiais são os viológenos,¹⁴ a prata,¹⁵ e o bismuto,¹⁶ entre outros.

Em outra classificação, dada por Lampert,¹⁷ os materiais eletrocromicos estão agrupados em três classes gerais:

- i) a dos óxidos de metais de transição;
- ii) a dos materiais de intercalação;
- iii) a dos materiais orgânicos.

Levando em consideração as três classes gerais destacadas anteriormente, o presente trabalho discutirá o estado da arte dos materiais eletrocromicos orgânicos, especificamente às subclasses dos viológenos, ftalocianinas e complexos de metais de transição.

1.2. Materiais eletrocromicos orgânicos

Os materiais eletrocromicos orgânicos são compostos que possuem a propriedade de mudar a sua coloração ao se aplicar um estímulo elétrico externo, ou seja, essa propriedade visual traduz-se em uma mudança de alguma região do seu espectro de absorção UV-Vis-NIR, devido à mudança de seus respectivos estados redox. Tais mudanças podem promover o surgimento e/ou desaparecimento de bandas no espectro de absorção destes materiais.^{18,19}

As alterações de coloração dos materiais

podem estar associadas à mudança de um estado de coloração transparente para um estado colorido, ou entre dois estados coloridos. Quando o material orgânico eletrocromico possui mais de dois possíveis estados redox e exibe várias cores, pode ser chamado de material polieletrrocromico.

Materiais eletrocromicos de todos os tipos têm atraído a atenção da comunidade científica. A pesquisa a seguir mostra o elevado acréscimo no número de publicações relacionadas a materiais eletrocromicos, especificamente materiais eletrocromicos orgânicos. Isto pode ser comprovado por meio de pesquisas realizadas utilizando-se a base de dados do *SciFinder*, em março de 2013.

Na primeira pesquisa utilizaram-se as palavras-chaves "electrochromism" e "electrochromic", sem refinamentos. Foram encontradas, respectivamente, 4644 e 12385 publicações contendo as palavras-chave. A figura 1(a) mostra o histograma obtido usando como palavra-chave "electrochromic", com publicações de 1980 a 2012, demonstrando uma tendência crescente de publicações nesta área.

Na segunda pesquisa, conforme a figura 1(b), utilizou-se a palavra "electrochromic" e foi feito um refinamento com a palavra "organic". Nela, foram encontradas 2706 publicações. Nota-se que o número de publicações segue uma tendência crescente, especificamente a partir do final da década de 90.

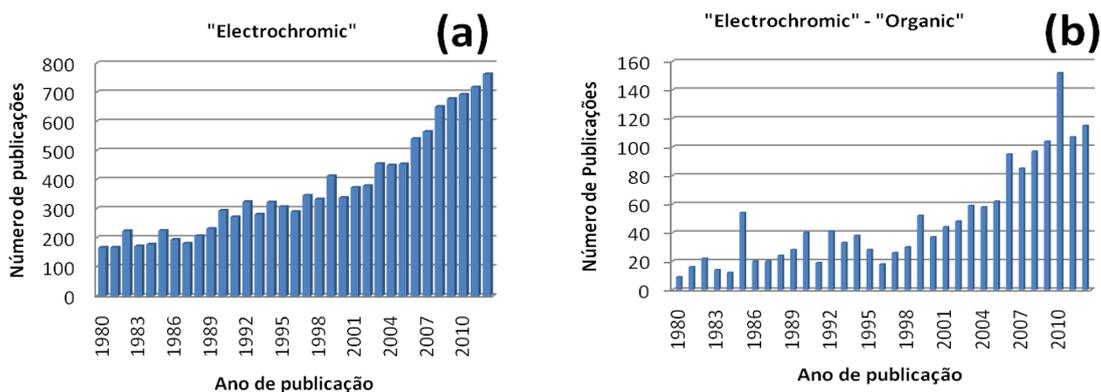


Figura 1. Histogramas realizados a partir dos dados extraídos do *SciFinder*, em março de 2013: (a) utilizando-se a palavra “electrochromic” e (b) utilizando-se as palavras “electrochromic” e “organic”

Realizou-se outra pesquisa para verificar a quantidade de artigos brasileiros a respeito de materiais eletrocromáticos (figura 2(a)). Neste caso, a palavra “electrochromic” foi utilizada e foi realizado um refinamento com a palavra “Brazil” no campo *Company-Organization*. A pesquisa revelou que os centros de pesquisa brasileiros publicaram 261 artigos. É possível verificar, na figura 2(a), que o número de publicações oscilou entre 1 (no ano de 1984) e 17 (no ano de 2003), tendo, como média, 10 artigos por ano.

Também foi realizada outra pesquisa para

verificar a quantidade de artigos brasileiros a respeito de materiais eletrocromáticos orgânicos (figura 2(b)), utilizando a palavra “electrochromic”, refinando a busca com a palavra “Brazil” no campo *Company-Organization* e, por último, foi utilizado um refinamento com a palavra “organic”. Neste gráfico, nota-se um comportamento similar ao anterior, com um total de 24 publicações, e uma publicação média de 1,7 artigos/ano. É importante destacar que, nesta pesquisa, no período entre 1980 a 1989, não foi encontrada nenhuma publicação.

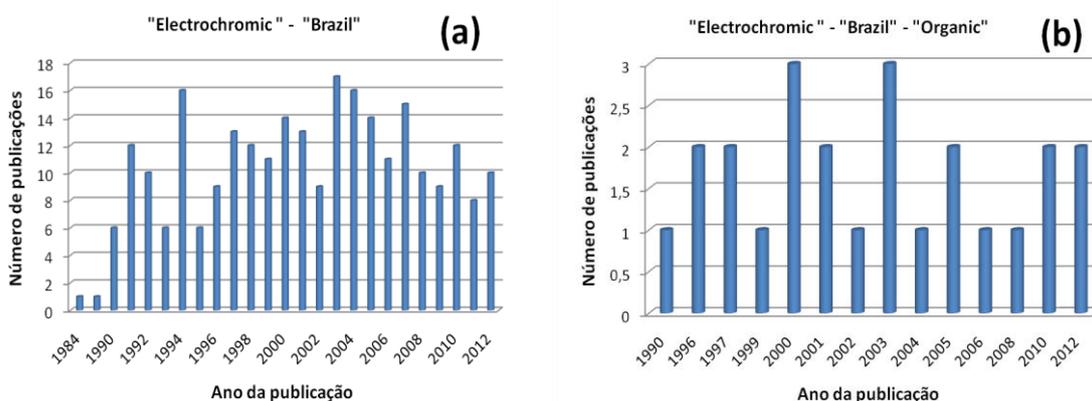


Figura 2. Histogramas realizados a partir dos dados extraídos do *SciFinder*, em março de 2013, a partir da década de 1980: (a) utilizando a palavra “electrochromic” e “Brazil” – no campo *Company-Organization* – e (b) utilizando as palavras “electrochromic”, “Brazil” – no campo *Company-Organization* – e “organic”

A pesquisa no Brasil, voltada a sistemas eletrocromicos orgânicos, não apresenta um desenvolvimento comparável à tendência mundial, o que indica uma necessidade de ampliação de pesquisas para o desenvolvimento destes materiais, estimulando, assim, o avanço tecnológico nacional.

O eletrocromismo é um fenômeno que, por várias décadas, vem despertando o interesse dos pesquisadores. Existem várias aplicações para os materiais eletrocromicos, dentre elas, podem-se destacar a aplicação em mostradores e visores, espelhos retrovisores para carros, viseiras para capacetes, aplicações militares, janelas inteligentes com a transmitância controlável, sensores, telefones celulares, jornais eletrônicos, controladores térmicos de espaçonaves e satélites.¹⁸⁻²⁴ Logo, a aplicação dos materiais eletrocromicos está diretamente relacionada às suas propriedades de mudança de coloração, tais como: tempo de resposta, eficiência eletrocromica, ciclabilidade e durabilidade. Dependendo das suas propriedades físico-químicas, os materiais podem ser utilizados em distintas aplicações.

Existe uma vasta classe de materiais orgânicos eletrocromicos que pode ser dividida em subclasses, tais como, viológenos, ftalocianinas, compostos de coordenação, os organometálicos, e polímeros. Os polímeros eletrocromicos condutores, devido à sua ampla aplicação, podem ser considerados como uma classe específica e não serão alvo desta revisão.

Dentre as subclasses citadas, os viológenos têm atraído uma atenção especial da comunidade científica por serem fortes

candidatos a substituir os dispositivos emissores de luz (*light-emitting diodes* – LED) e os de cristal líquido (*liquid crystal devices* – LCD), devido ao seu comportamento de rápida resposta eletroquímica reversível e mudanças de cores marcantes entre os estados reduzido e oxidado.²⁵ Logo, a primeira subclasse dos materiais orgânicos eletrocromicos que será discutida aqui, por ser muito estudada e bastante relatada pela comunidade científica, é a dos viológenos.

2. Viológenos

A subclasse dos viológenos corresponde aos sais orgânicos 1,1'-dissubstituídos da 4,4'-bipiridina.^{19,26} Essa subclasse possui uma vasta história como indicadora redox em sistemas biológicos, também sendo utilizada como herbicida, catalisadora para produção de hidrogênio a partir de água, mediadora eletrônica e em dispositivos eletrocromicos.

Os viológenos possuem três estados redox conhecidos: o estado dication, o cation-radical e o estado neutro (figura 3). O estado bipolaron ou dication é o mais estável e, normalmente, é colorido. A redução eletrônica do dication forma o estado cation radical, em que a estabilidade é atribuída à completa deslocalização do elétron-radical na estrutura dos núcleos bipiridínicos. Os viológenos cations-radicais são intensamente coloridos e possuem altos coeficientes de absorvidade molar devido às mudanças de transferência entre os estados formais +1 e zero das valências dos nitrogênios bipiridínicos, ou seja, devido a uma intensa transferência de carga intramolecular.

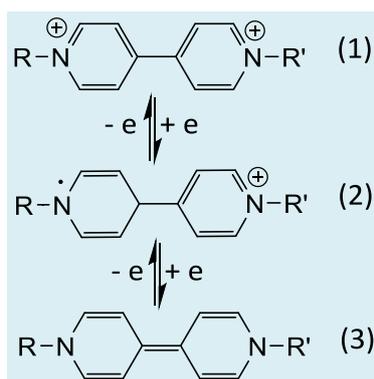


Figura 3. Os três estados redox comuns dos viológenos, mostrando as duas reações de transferências de elétrons reversíveis: (1) dicátion, (2) cátion radical e (3) espécie neutra

Ao se tratar dos viológenos, deve-se dar uma atenção especial aos radicais substituintes dos nitrogênios, pois, dependendo da natureza deles, podem atingir níveis energéticos de orbitais moleculares que, a princípio, provocam diferentes colorações nos cátions-radicais. Grupos substituintes alquilas na 4,4'-bipiridina, por exemplo, possuem cor azul/violeta, enquanto grupos arilas, como o 4-cianofenil, geralmente, dão uma cor verde para o cátion-radical. Já a intensidade de coloração dos viológenos di-reduzidos, ou espécies neutras, é pequena, sendo estes

normalmente incolores.

O mais simples de todos os viológenos, esboçado na figura 4, é o 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina, conhecido como metilviológeno (MV), sendo este um dos viológenos mais estudados para aplicações em eletrodos electrocrômicos. Algumas observações, a respeito dos viológenos, podem ser feitas: a coloração do viológeno é função do substituinte do nitrogênio e as propriedades elétricas do material depositado podem ser feitas pela seleção do ânion, tornando-se, então, condutores ou isolantes eletrônicos.



Figura 4. Estrutura do 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinium, conhecido como metilviológeno (MV)

Dispositivos electrocrômicos, usando diferentes viológenos dissolvidos em carbonato de propileno, foram amplamente estudados. Por exemplo, Ho e colaboradores²⁷ mostraram que o 1,1'-diheptil-4,4'-bipiridina, (HV²⁺) apresentou uma mudança de transmitância de 75% (615 nm) e uma eficiência de coloração de 169

cm² C⁻¹. A figura 5 mostra o voltamograma cíclico do HV(BF₄)₂ em solução de carbonato de propileno em uma janela de potenciais de 0 a -1,5 V (vs. Ag/AgClO₄), a fim de evitar a dimerização irreversível. Estimou-se o potencial de oxidação (HV²⁺/ HV^{•+}) em -1,18 V e o potencial de redução em -1,28 V vs. Ag/AgClO₄.

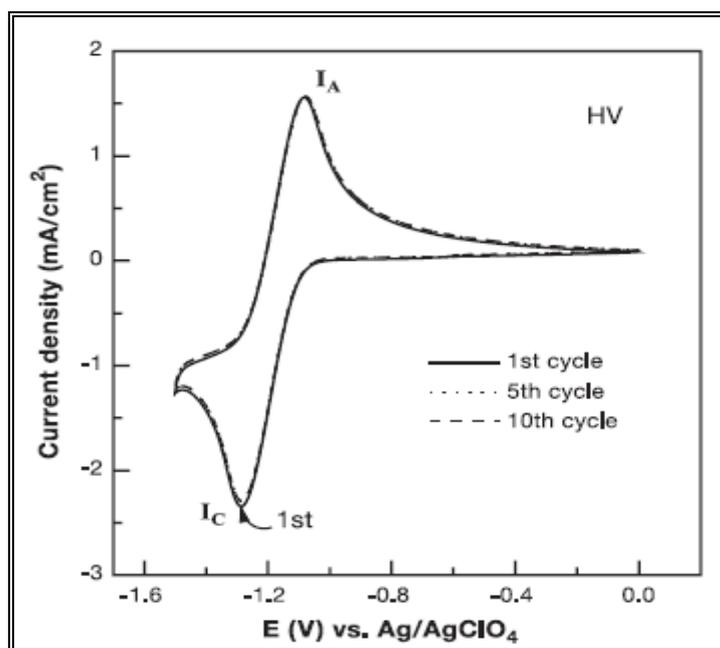


Figura 5. Voltamogramas cíclicos de uma solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{HV}(\text{BF}_4)_2$ em carbonato de propileno em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de TBABF_4 (tetrafluorborato de tetrabutilamônio) como eletrólito suporte. Reprodução da ref. 27 com autorização. Copyright© 2003 Elsevier, U.K

Ge e colaboradores²⁸ observaram uma variação de transmitância de 60% (600 nm) e um tempo de resposta menor que 2 s para um dispositivo eletrocromico baseado em solução de viológeno contendo íons titânio.

Outro dispositivo, baseado num viológeno assimétrico, reportado por Suh e colaboradores²⁹, mostrou um tempo de resposta rápido, em torno de 270 ms, sendo sua estrutura apresentada na figura 6.

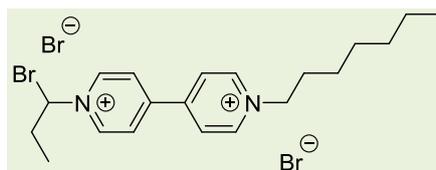


Figura 6. Estrutura do viológeno assimétrico (brometo de 1-(1-bromopropil)-1'-heptil-4,4'-bipiridina)²⁹

Chidichimo e colaboradores³⁰ publicaram um trabalho muito interessante sobre um filme plástico eletrocromico no estado sólido, o qual foi sintetizado a 100°C , por meio da introdução de perclorato de 1,1'-dietil-4,4'-bipiridina e carbonato de propileno, em um polímero termoplástico, o polivinil formal. Segundo os autores, o filme é de fácil manuseio e sua aplicação em larga escala é

relativamente fácil. O dispositivo eletrocromico foi submetido a até 10^5 ciclos em que processos de coloração e descoloração mostraram alta reversibilidade com um tempo de resposta, entre os estados coloridos, de 10-20 segundos. A figura 7 mostra a estrutura do viológeno usado no trabalho de Chidichimo e colaboradores.³⁰

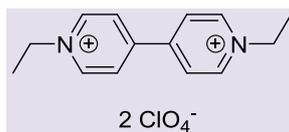


Figura 7. Estrutura do perclorato de 1,1'-dietil-4,4'-bipiridina.³⁰

Estudos têm sido feitos de modo a explorar a eletrocromicidade dos viológenos, principalmente da utilização destes com cadeias alquila substituintes longas. Os viológenos do tipo heptilviológenos (HV), na forma de sais de bromo, foram bastante estudados.³¹ O dicátion HV possui uma coloração amarela intensa quando sólido, devido à transferência de carga com o ânion brometo. Já em solução, sua coloração torna-se amarelo pálido ou incolor quando muito diluído. Os viológenos substituídos com grupos alquila, geralmente, possuem o cátion radical de coloração azul.

Vergaz e colaboradores³² mostraram o desempenho e os parâmetros físico-químicos para a caracterização óptica e eletroquímica de um dispositivo eletrocromico recentemente patenteado,³³ usando uma solução eletrocromica de um viológeno. A figura 8 (a) mostra um diagrama de

cromaticidade em que se nota uma simetria na resposta do dispositivo ao se aplicar potenciais negativos e positivos; a figura 8 (b) mostra os espectros de transmitância na região de 300 a 900 nm para o dispositivo eletrocromico proposto, sendo estes aferidos nos potenciais de 0 V a 2,5 V, com intervalo de 0,1 V entre cada espectro. Vale ressaltar que os espectros de 0 V a 1 V são idênticos. Nota-se, ainda, que, dependendo da diferença de potencial aplicada, ocorre uma mudança significativa no espectro de transmitância do dispositivo eletrocromico indicando a mudança de coloração do dispositivo em diferentes potenciais. Segundo os autores, esse dispositivo eletrocromico teve uma variação de transmitância de 80% para 15% em 600 nm e tempos de resposta entre 5 e 15 segundos para a coloração (2 V) e descoloração (0 V) para um dispositivo de 8,5 cm² de área.

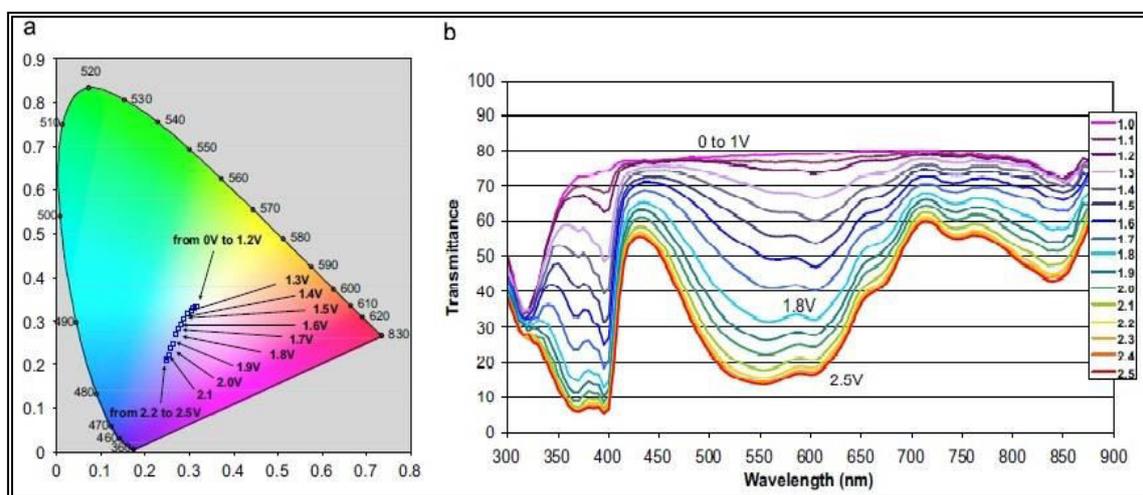


Figura 8. (a) Diagrama de cromaticidade; (b) espectros de transmitância do dispositivo eletrocromico. Reprodução da ref. 32 com autorização. Copyright© 2009 Elsevier, U.K.

A figura 9 mostra um gráfico em três dimensões, no qual é apresentado o comportamento da transmitância (600 nm),

da corrente e do potencial para o dispositivo baseado no viológeno, citado anteriormente. Por meio do gráfico, foi observada uma

estabilidade dos processos redox e das mudanças de coloração. No plano A – transmitância versus voltagem –, observa-se uma curva em V com histerese característica das propriedades químicas do material. Ainda nesta mesma face, observa-se que a velocidade de varredura empregada, a saber, 100 mV s^{-1} , foi adequada para as mudanças entre os estados colorido e descolorido. Os autores relatam que um leve efeito memória foi constatado, porém, afirmaram que é necessário um maior estudo a fim de relacionar este tipo de comportamento às características químicas do material.

No plano B – corrente versus voltagem –, observa-se um voltamograma típico. Uma coloração, que não tem origem nos processos redox, aparece em baixos potenciais, quando é aplicado 0 V ao dispositivo montado. Um segundo processo similar toma lugar quando a voltagem atinge 1,2 V. A primeira reação, perto 0 V, não causa mudança óptica na faixa visível devido ao mediador utilizado na fabricação da emulsão. O segundo processo, que se inicia em 1,2 V, é o que causa a mudança de coloração, uma vez que a reação e os processos de mudança de cor iniciam-se com a aplicação da mesma tensão de entrada. Assim, este processo redox pode ser identificado como a mudança da espécie dicatión para cátion radical. A reação de formação das espécies dicatiônica e neutra, que produzem duas moléculas de cátion radical, é chamada de comproporção,³⁴ mas não aparece no voltamograma quando todos os picos ocorrem simetricamente. Assim, pode-se concluir que, para valores de potencial, a espécie neutra não é formada. São necessárias tensões mais elevadas, próximas a 2,2 V, a fim de se obter

colorações mais intensas.

No plano C – corrente versus transmitância –, observa-se que, para correntes entre 0 e 4 mA para a varredura positiva, por exemplo, a corrente, que flui através do dispositivo, leva ao escurecimento do filme, o que é comprovado pela variação de transmitância de 80% para menos de 30%, em 600 nm. Aumentando a corrente até 8 mA, a zona, que é destacada no gráfico com uma elipse de cor ciano, indica que o dispositivo não apresenta uma mudança apreciável de coloração. A partir deste ponto, a varredura da voltametria cíclica provoca o aumento da transmitância, ou seja, volta para o estado claro, isto é, a transmitância atinge seu valor máximo e a corrente, que passa através do dispositivo, é igual a zero. Este comportamento do dispositivo é reversível tanto na varredura anódica quanto na catódica – as setas tracejadas no plano C.

Apesar de alguns obstáculos na utilização dos viológenos em dispositivos eletrocromicos, tais como os processos de envelhecimento dos filmes eletrocromicos, muitos protótipos desses dispositivos foram fabricados, incluindo um mostrador alfanumérico com tempo de resposta de 10-50 ms e com ciclo de vida maior que 10^5 .³¹

Khodorkovsky e colaboradores,³⁵ em um trabalho recente, sintetizaram três novos tipos de viológenos e os aplicaram sobre uma superfície porosa de óxido de titânio, preparado por deposição eletroforética, sob um eletrodo de vidro, recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (*fluorine tin oxide* – FTO). A figura 10 mostra um esquema com as estruturas dos materiais usados pelos pesquisadores.³⁵

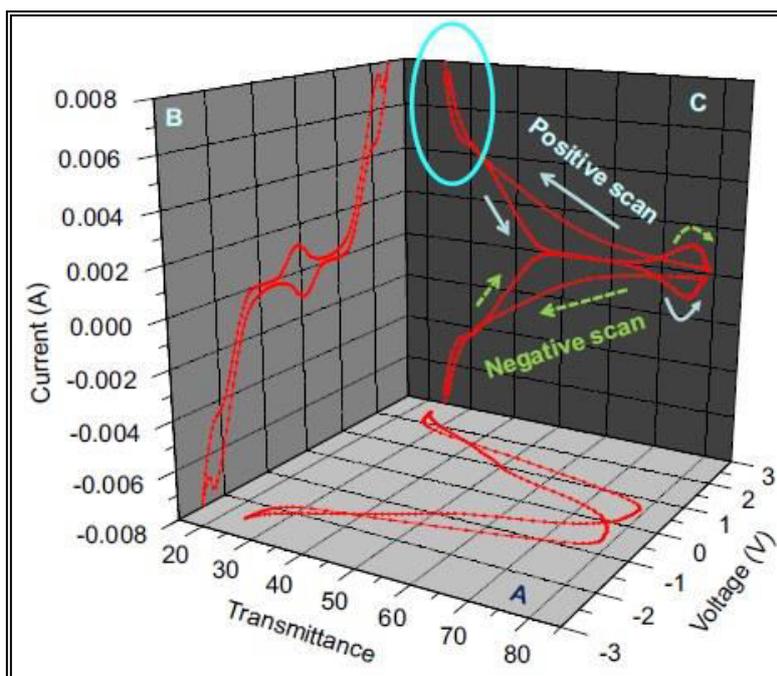


Figura 9. Gráfico em três dimensões considerando a corrente, transmitância e voltagem triangular aplicada com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . O plano B representa o voltamograma cíclico. A zona superior assinalada mostra uma sobrecorrente, que é ineficaz do ponto de vista da coloração. Reprodução da ref. 32 com autorização. Copyright© 2009 Elsevier, U.K.

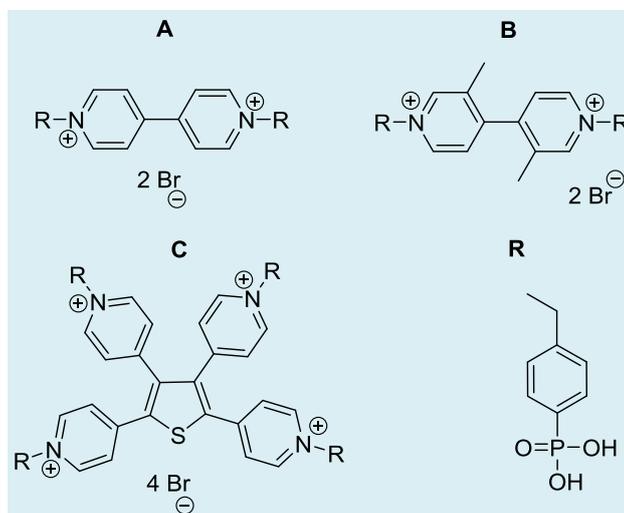


Figura 10. Três tipos de viológenos electrocrômicos usando o grupamento R = ácido benzilfosfônico. O viológeno A é o cromóforo azul, B é o cromóforo verde e C é o cromóforo vermelho³⁵

A figura 11 mostra os voltamogramas cíclicos dos três viológenos, citados anteriormente na figura 10, e seus respectivos espectros de transmitância, apresentando suas variações de

transmitância no espectro de 400 a 900 nm. A aplicação de uma tensão de $-1,5 \text{ V}$ promoveu absorções máximas em 550 nm para o viológeno vermelho, 400 nm para o viológeno verde e 400 e 600 nm para o azul.

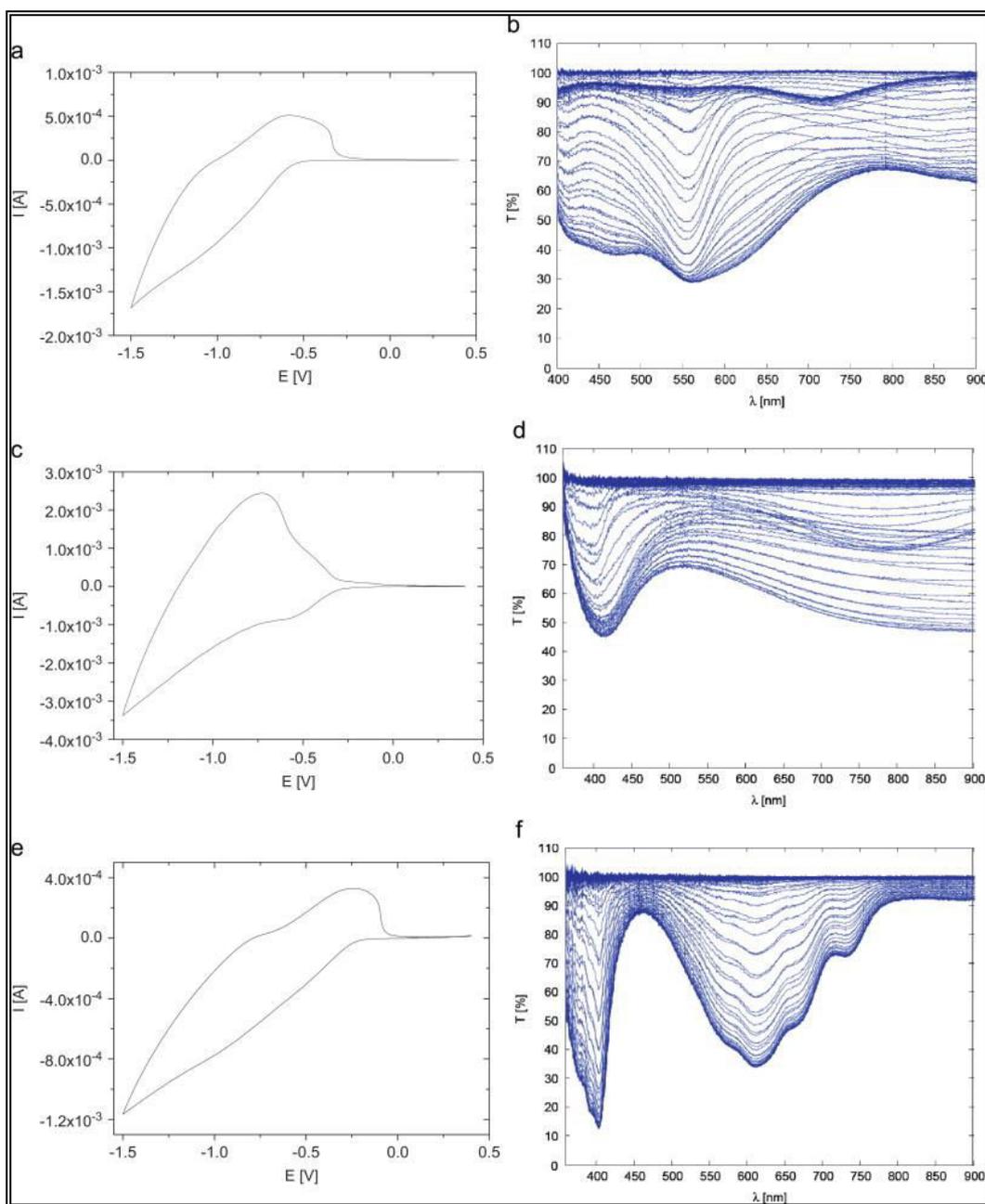


Figura 11. Voltamogramas cíclicos em (a), (c) e (e) e espectros de transmissão (b), (d) e (f) para os três compostos: vermelho (a, b), verde (c, d) e azul (e, f). Eletrólito: 0,1 M LiClO_4 em Carbonato de Propileno; Eletrodo de referência Ag/AgCl 3M; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Reprodução da ref. 35 com autorização. Copyright© 2009 Elsevier, U.K.

Os três viológenos sintetizados, A, B e C, apresentaram as cores vermelho, verde e azul, respectivamente. Tais cores fazem parte do sistema RGB e, por isso, foram utilizadas

em uma janela eletrocromática exibindo alto contraste óptico, conforme mostra a figura 12.

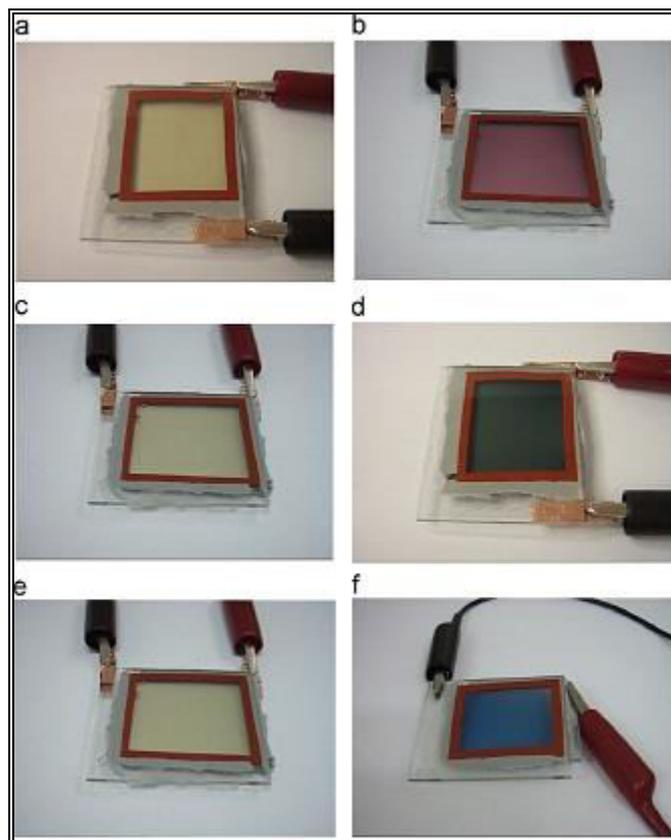


Figura 12. Células fechadas mostrando os estados coloridos e descoloridos. (a) e (b) mostram a janela vermelha com a aplicação de $-5,0$ V e a janela descolorida ao se aplicar $+2,0$ V; (c) e (d) mostram a janela verde ao se aplicar $+10$ V, que possui um tempo de resposta de alguns segundos, e a janela descolorida ao se aplicar $+2$ V; (e) e (f) mostram a janela azul com a aplicação de $-6,0$ V e a janela descolorida ao se aplicar $+1,0$ V. Reprodução da ref. 35 com autorização. Copyright© 2009 Elsevier, U.K.

Komatsu e colaboradores³⁶ investigaram as propriedades electrocromicas de dois viológenos, o 1,1'-dibenzil-4,4'-bipiridina (BV^{2+}) e o 1,1'-diheptil-4,4'-bipiridina (HV^{2+}) em presença de sais de bromo. Na figura 13, são mostrados dois voltamogramas cíclicos do BV^{2+} , realizados em duas janelas de potenciais e seus respectivos brancos. Observa-se a presença de um pico de redução em $-0,6$ V (vs. eletrodo de calomelano sat.), na curva a, correspondente à redução de BV^{2+} para BV^+ que, por sua vez, pode sofrer dimerização e se cristalizar como um filme violeta sobre o óxido de estanho dopado com índio (ITO).

O filme foi parcialmente descolorido em $-0,25$ V na varredura reversa e a sua completa descoloração foi verificada em $+1,1$ V, na qual se observou uma pequena onda de oxidação

que pode ser atribuída à oxidação das espécies diméricas BV^+ residuais a BV^{2+} . Quando a janela se estendeu até $+1,5$ V, o formato do voltamograma cíclico mudou drasticamente – curva c da figura 13. Um aumento da corrente de oxidação em $+1,3$ V e a aparição de um pico de corrente catódica em $-0,1$ V foram observadas. Estas ondas foram, ainda, encontradas nos voltamogramas para o sistema LiBr ($0,1$ M) usado como branco – curva d na figura 13.

Ao se analisar a curva c, na figura 13, observa-se que a completa descoloração ocorreu em $+1,1$ V, durante a varredura de potencial na direção anódica. A superfície tornou-se incolor e transparente. No entanto, isso foi seguido pela formação de uma película branca sobre a superfície do eletrodo de ITO em potenciais mais anódicos do que

+1,3 V. A película branca desapareceu em -0,1 V quando a direção da varredura de potencial foi revertida em 1,5 V e o potencial foi varrido na direção catódica. Na faixa de potenciais entre -0,25 V a -0,5 V, a superfície do ITO tornou-se novamente

incolor/transparente.

Já na figura 14, são apresentadas fotografias dos eletrodos contendo o 1,1'-dibenzil-4,4'-bipiridina e seus respectivos espectros de absorção UV-Vis.

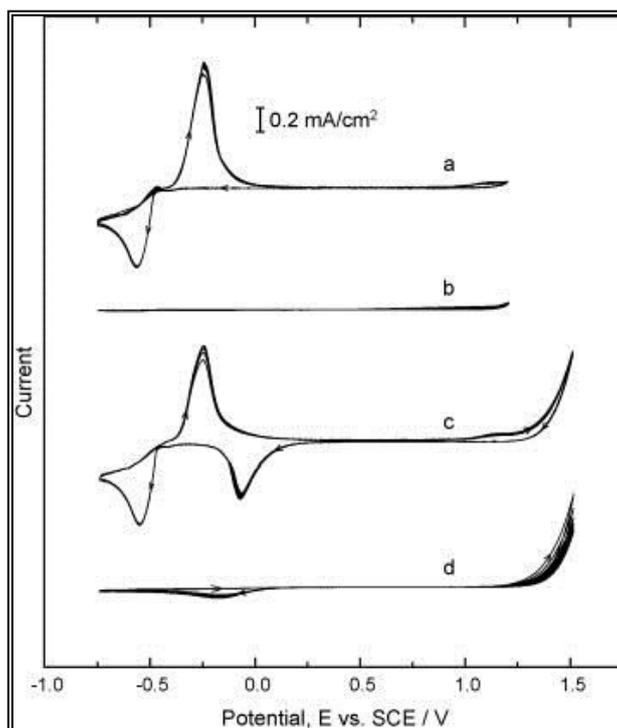


Figura 13. Voltamogramas cíclicos do BV^{2+} (7 mM) em solução aquosa de LiBr (0,1 M), usando eletrodo de ITO na janela de potenciais de -0,75 a +1,2 V em (a) e -0,75 V a +1,5 V em (c). Os voltamogramas nas curvas b e d são os brancos das curvas a e c, respectivamente. Velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Reprodução da ref. 36 com autorização. Copyright© 2009 Elsevier, U.K.

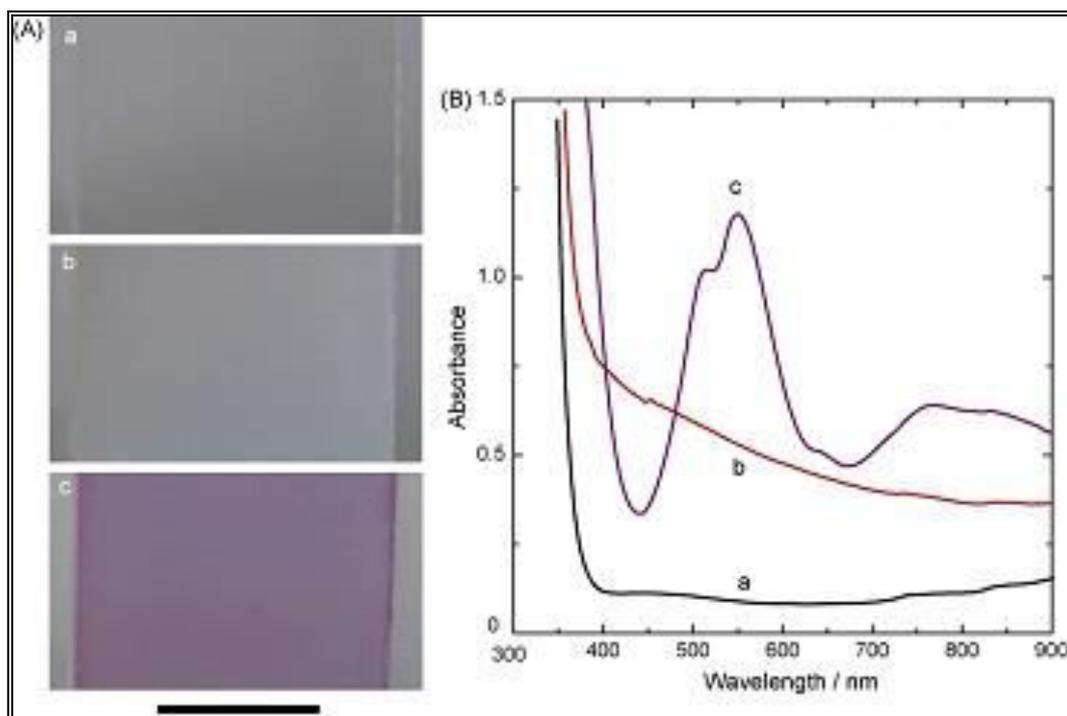


Figura 14. Fotografias e espectros de absorção UV-Vis mostrando as várias cores do sistema eletrocromico $BV^{2+}/LiBr$. (A) Fotografias da superfície do eletrodo de ITO, ao se aplicar $-0,3$ V em (a), $+1,4$ V em (b), e $-0,75$ V em (c), em um sistema aquoso contendo 7 mM de BV^{2+} , em uma solução $0,1$ M de $LiBr$. (B) Espectros de absorção de UV-Vis *in situ* do eletrodo de ITO, ao se aplicar $-0,3$ V em (a), $+1,4$ V em (b) e $-0,75$ V em (c). Reprodução da ref. 36 com autorização. Copyright© 2009 Elsevier, U.K.

Yang e colaboradores,³⁷ recentemente, sintetizaram um poliviólógeno. O processo de cura, utilizando radiação ultravioleta, propiciou uma excelente adesão do filme sobre o eletrodo de ITO com boa resistência a solventes, boa estabilidade química, excelentes propriedades ópticas e eletroquímicas, além daquele poder ser utilizado para a produção de dispositivos com grande área. O poliviólógeno apresentou fotocromismo e eletrocromismo. A figura 15 (a) mostra os espectros de absorção no UV-Vis, ao se aplicar uma série de potenciais de 0 a $-2,5$ V, na qual observa-se as variações de absorvância do poliviólógeno, em que as absorções máximas em 400 nm e 610 nm são

obtidas devido ao monocátion radical do poliviólógeno, enquanto suas espécies associadas ou formas diméricas absorvem cerca de 550 nm.

A figura 15 (b) mostra os espectros de absorção e o tempo de resposta de um dispositivo eletrocromico que utiliza um poliviólógeno. Fixou-se o comprimento de onda de 610 nm para se observar a variação de transmitância do dispositivo, o qual apresentou tempos de resposta na ordem de 10 s e variações de transmitância da ordem de 60% . Já a figura 15 (c) mostra a estrutura do viológeno funcionalizado com acrilato (ACV^{2+}).

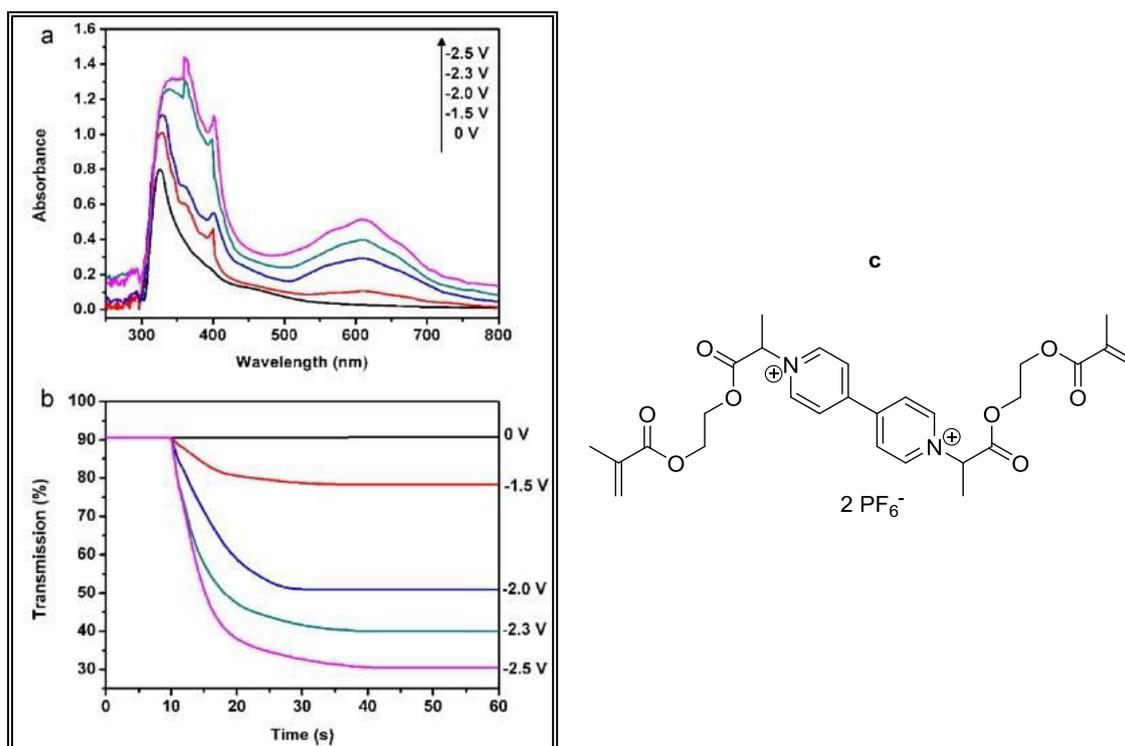


Figura 15. (a) espectros de absorção do filme de polivirológeno, (b) comportamento dos tempos de reposta do dispositivo eletrocromático, que utiliza o polivirológeno e (c) estrutura do virológeno funcionalizado com acrilato (ACV^{2+}). Reprodução da ref. 37 com autorização. Copyright© 2011 Elsevier, U.K.

Outra subclasse dos materiais eletrocromáticos orgânicos é a das ftalocianinas e seus derivados, que será discutida a seguir.

3. Ftalocianinas e derivados

As ftalocianinas (Pc) são compostos orgânicos que possuem propriedades muito interessantes, tais como propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas, que podem ser úteis em várias aplicações tecnológicas.³⁸⁻⁴⁵ Esses materiais podem ser depositados na forma de filmes finos, e isso os torna importantes para o desenvolvimento

de dispositivos eletrocromáticos.⁴⁶⁻⁴⁸ Existem vários métodos que são utilizados para a deposição das ftalocianinas, é o caso da evaporação em ultra-alto vácuo, recobrimento por imersão, impressão em tela, dentre outros.⁴⁹

Um grande número de filmes, de diferentes metaloftalocianinas, foi estudado com uma variedade de átomos centrais, ligantes axiais, substituintes periféricos, etc. Essa variedade de possibilidades pode ser explorada na fabricação de dispositivos eletrocromáticos utilizando como base esses materiais.⁵⁰⁻⁵² A figura 16 mostra algumas estruturas de ftalocianinas.

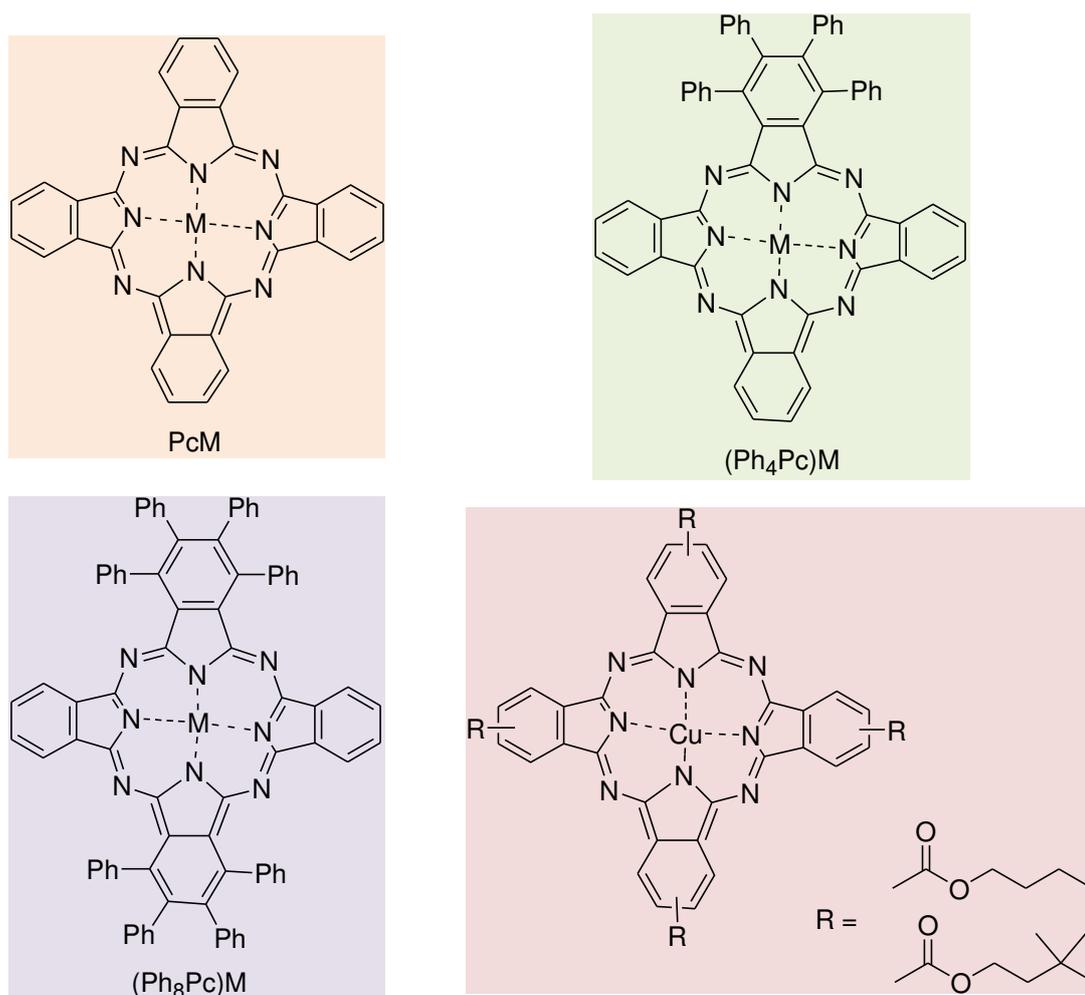


Figura 16. Estruturas de ftalocianinas utilizadas em dispositivos eletrocromáticos⁵⁰⁻⁵²

Muitos trabalhos na literatura^{39,43,53} utilizam o tipo sanduíche de ftalocianinas, o qual, por sua vez, utiliza um íon lantanídeo, coordenado a dois anéis de ftalocianinas, formando um complexo de coordenação com elementos terras raras do tipo (LnPc₂). Os complexos LnPc₂ são espécies radicais neutras em que o estado de oxidação do íon metálico é 3+. Além de tudo, a neutralidade eletrônica implica em que ao menos um dos anéis da Pc não esteja no seu estado de oxidação usual na forma Pc²⁻. O radical é, essencialmente, localizado como espécies Pc⁻ em um dos anéis. Cada complexo, usualmente, exibe fortes interações π-π, resultando em interessantes propriedades eletrônicas e ópticas. Esses derivados de dois anéis de Pc apresentam um interesse adicional por possuírem notáveis

propriedades de semicondutores, redox e eletrocromáticas.

Muitos esforços foram feitos para se estudar as propriedades eletroquímicas e sensitivas dos filmes de LnPc₂. Demonstrou-se por meio desses estudos que a oxidação e a redução reversíveis dos filmes finos de LnPc₂ foram acompanhadas por mudanças também reversíveis de colorações, que puderam ser observadas visualmente. Desde a primeira referência sobre os filmes finos de bisftalocianina de lutécio ([Lu(Pc)₂]), com propriedades eletrocromáticas, relatada em 1970, um grande número de metaloftalocianinas foi investigado devido às suas promissoras propriedades eletrocromáticas.

Os filmes de bisftalocianinas de lutécio possuem uma gama de colorações, desde o

laranja até o violeta, e são de fácil preparação^{11,54}. Os filmes de $[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$ são, geralmente, formados com uma coloração verde na sublimação a vácuo. Moskalev e Kirin⁵⁴ foram os primeiros a reportarem os espectros das bisftalocianinas de lutécio na região do visível, usando um eletrólito aquoso de 0,1 M de KCl. Este material apresentou cores verde, azul e laranja.

Embora os filmes de bisftalocianinas de lutécio possam apresentar cinco diferentes colorações – laranja-amarelo, vermelho, verde, azul e violeta –, somente a transição azul-verde é utilizada na maioria dos protótipos de dispositivos eletrocromicos.¹¹ Problemas mecânicos, como a adesão dos filmes no substrato e a entrada e a saída de ânions durante as mudanças de coloração, são observados nestes materiais. Apesar dessas dificuldades, os dispositivos eletrocromicos, baseados nas $[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$, com boa reversibilidade, rápidos tempos de resposta e baixa degradação maior de 5×10^6 ciclos de vida, foram descritos.

Os filmes de $[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$ são, normalmente, preparados por sublimação a vácuo e isto é um problema prático-técnico encontrado ao se estender esta tecnologia para a fabricação de dispositivos eletrocromicos manufaturados, porque, além da baixa taxa de deposição, há a decomposição parcial das $[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$ sob condições de sublimação e há a presença de sítios inacessíveis eletroquimicamente nos filmes resultantes.¹¹

Zhang e colaboradores⁵⁵ estudaram o eletrocromismo das bisftalocianinas de lutécio ($[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$), na região do infravermelho próximo em solução, e na forma de filmes finos depositados em vácuo. Segundo eles, a ($[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$), no estado neutro, possui uma absorção na região do infravermelho próximo (NIR) de 1100 a 1600 nm, no estado oxidado, a ($[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$) possui um pico de absorção em 880 nm, porém, no estado reduzido, ela não apresenta absorção na região do NIR. A atenuação, em 1300 nm, do dispositivo baseado na solução e nos filmes finos de ($[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$) também foi estudada e os resultados mostraram que ($[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$) é um

material eletrocromico, que tem um grande potencial de aplicação como atenuador da radiação do NIR.

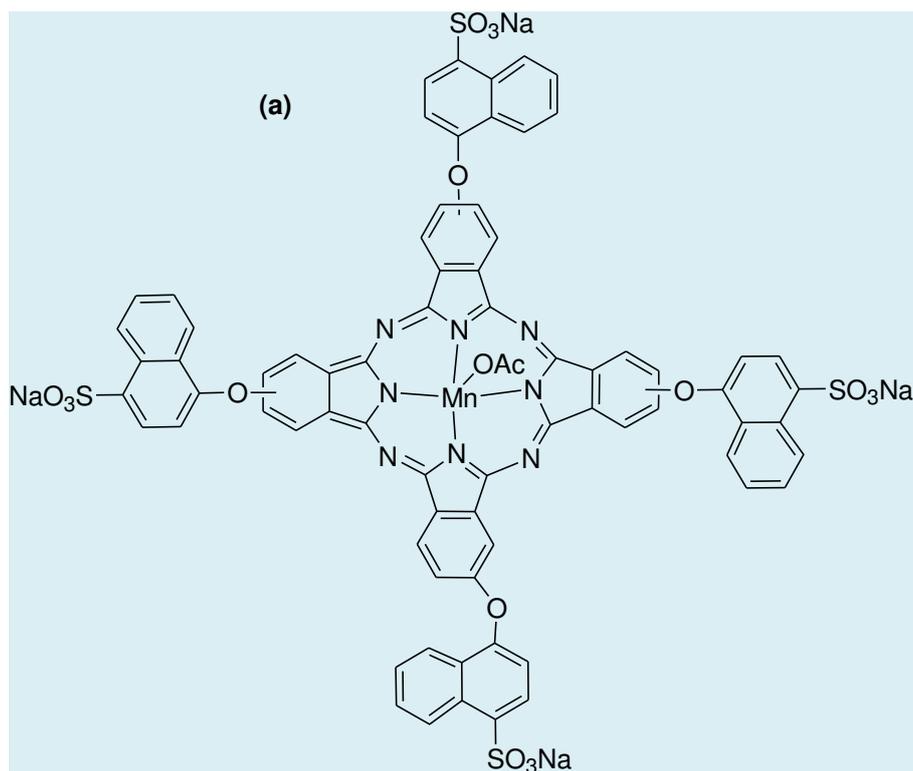
Rodriguez-Mendez e colaboradores⁵⁶ realizaram estudos espectroeletróquímicos do complexo de bisftalocianina de Praseodímio (PrPc_2), cuja fórmula molecular é $[\text{Pr}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)_2]$. Este material foi utilizado para construir um dispositivo eletrocromico, o qual mostrou uma mudança da cor azul para a cor verde, passando pelas cores amarela e vermelha. Outra característica interessante foi a memória óptica, pois os filmes mantiveram a sua coloração na forma oxidada, quando o circuito estava aberto. Mais de 10^5 ciclos de mudanças de colorações foram realizados no dispositivo, sem que ocorressem mudanças significativas no espectro de absorção. O dispositivo ficou na coloração vermelha por seis meses em circuito aberto, sendo ciclado novamente por 10^3 vezes sem mudanças significativas no seu comportamento.

Gaffo e colaboradores⁵⁷ estudaram as suas propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e microgravimétricas de filmes de ftalocianinas de paládio (PdPc). Os filmes analisados espectroeletróquimicamente mostraram que, sem a aplicação de tensão, o material encontrava-se no estado neutro. Ao se aplicar 1,17 V vs QRE-Ag – eletrodo de quase-referência de Ag –, o material oxidava-se. Ao se aplicar 0 V vs QRE-Ag, observaram-se duas bandas de absorção em 620 e 660 nm e o filme apresentou uma coloração azulada. Após a aplicação de potenciais mais positivos (0,95 e 1,17 V vs QRE-Ag), o filme mudou a coloração de azul para púrpura, apresentando uma redução de intensidade da banda em 620 nm. O filme retornou à coloração azul após aplicar 0,3 V vs QRE-Ag. Em um trabalho anterior⁵⁸, o mesmo grupo de pesquisa estudou uma bisftalocianina de itérbio (YbPc_2), que apresentou coloração azul, verde e laranja, entretanto, apenas o estado com a coloração verde apresentou estabilidade com a aplicação de potenciais no eletrodo.

Outra propriedade importante, além do eletrocromismo, é a adsorção ou dessorção de gases pelas ftalocianinas, uma vez que isto modifica as propriedades espectroscópicas, ópticas, semicondutoras e redox dos filmes finos das ftalocianinas, o que abre a possibilidade de utilização destes compostos como materiais sensíveis em sensores de gás e líquido.^{39,59,60} As propriedades sensitivas dos filmes finos de ftalocianinas permitiram o desenvolvimento de sensores resistivos, ópticos e eletroquímicos, que foram utilizados para a construção de narizes eletrônicos – sensores resistivos. Cada sistema foi utilizado para estimar a qualidade de uma faixa de alimentos e bebidas.³⁹

Na literatura, são apresentados diversos trabalhos de ftalocianinas, que contêm como íon metálico os íons Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{2+} , Mn^{3+} , entre outros.^{54,61-64} Yilmaz⁶²

investigou a espectroeletroquímica dos filmes finos da ftalocianina de manganês (+3) $[\text{NhtMn}(3+)\text{PcL}]$ em solução de dimetilsulfóxido (DMSO). Este estudo mostrou que o material possui três processos redox, sendo dois reversíveis e um, irreversível. Verificou-se, ainda, que o anel da ftalocianina e o íon metálico complexado apresentaram atividade redox e estes processos são os responsáveis pelas mudanças de coloração. A figura 17 (a) mostra a estrutura da ftalocianina sintetizada e caracterizada espectroeletroquimicamente na forma de filme fino com o íon manganês (III). A figura 17 (b) mostra os processos de oxidação e redução da $[\text{NhtMnPcL}]$ e suas respectivas colorações. Vale ressaltar que o último processo de redução é um processo irreversível, no qual é formada a espécie $[\text{NhtMn}(2+)\text{Pc}(4-)\text{L}]$.³



(b)

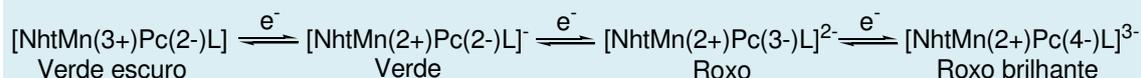


Figura 17. (a) Estrutura da ftalocianina proposta por Yilmaz⁶² com o íon manganês (III) e (b) esquema dos processos de oxidação e redução da $[\text{NhtMnPcL}]$ com suas respectivas colorações

Bekaroglu e colaboradores⁶⁵ sintetizaram um derivado trinuclear de ftalocianina e s-triazina que apresentou comportamento eletrocromico bem definido e mudanças de coloração entre verde-azul e azul-roxo. O material apresentou três processos de redução e um processo de oxidação, que são responsáveis pelas alterações de coloração dos filmes do derivado de ftalocianina investigado.

Outra subclasse de materiais eletrocromicos orgânicos é a dos complexos de metais de transição que utilizam compostos orgânicos como ligantes. São conhecidos, também, como organometálicos, e serão discutidos na próxima seção.

4. Complexos de metais de transição (organometálicos)

As espécies moleculares já foram, consideravelmente, exploradas devido às suas propriedades eletrocromicas. Dentre os primeiros exemplos, destacam-se os sistemas baseados nos viológenos de Fitzmaurice e colaboradores,⁶⁶ que, quando ancorados em um substrato condutor, mudam da coloração azul para a verde por meio de processos de oxirredução reversíveis. Alguns compostos de coordenação também apresentam propriedades eletrocromicas interessantes. Esta seção busca exemplificar alguns destes compostos, suas propriedades eletrocromicas e suas potenciais aplicações.

Alguns complexos de metais de transição ativos eletroquimicamente podem apresentar grandes mudanças no espectro de absorção, na região do infravermelho próximo (NIR) e, por isso, possuem um atrativo para os setores de telecomunicações ópticas, pois podem ser utilizados como atenuadores ópticos. Os compostos de coordenação de rutênio(II)-dioxoleno, tris(pirazolil)borato-molibdênio (V) e complexos de rutênio de valência mista Ru(II)-Ru(III) mostram fortes absorções na região do NIR e têm sido utilizados em

protótipos de dispositivos como atenuadores ópticos variáveis.⁶⁷

Segundo Ward,⁶⁷ poucos grupos de pesquisa têm demonstrado interesse nas propriedades eletrocromicas dos complexos de metais de transição, na região do NIR tipicamente de 800 a 2000 nm. Esta, no entanto, é uma região de muito interesse devido à janela de telecomunicação que corresponde aos comprimentos de onda, nos quais a sílica das fibras ópticas é, em sua maioria, transparente. Consequentemente, ela é utilizada para a propagação dos sinais nas fibras ópticas das redes de telecomunicações – admissível na região de 1300 a 1550 nm. Os materiais utilizados nos dispositivos eletrocromicos, que atuam nesta região de comprimentos de onda, são de grande interesse, haja vista que podem ser usados para a modulação da transmitância da luz com estes comprimentos de onda através de um estímulo elétrico. Um dispositivo, que pode ser construído usando estes princípios, é um atenuador óptico,⁶⁸⁻⁷⁰ os quais são, por sua vez, importantes em redes de telecomunicação ópticas, uma vez que podem ser usados para compensar as variações de sinais geradas por outros componentes do circuito.

Os complexos de metais de transição têm sido estudados por diversos grupos de pesquisa devido à sua possível aplicação neste campo por algumas razões, tais como: característica comum dos complexos de metais de transição de mostrarem reversibilidade eletroquímica; alguns complexos são fortemente eletrocromicos na região do NIR, devido às transições de transferência de carga com mudanças no coeficiente de extinção de zero a dezenas de milhares, com um simples processo de redução eletrônico; é possível modificar a estrutura dos complexos de tal forma que a absorção espectroscópica pode ser controlada e, em muitos casos, é possível funcionalizar os complexos com substituintes, os quais permitam ser incorporados nos filmes finos, tanto por polimerização ou adsorção em uma

superfície nanocrystalina de um óxido de metal.⁶⁷

Lever e colaboradores⁷¹ descreveram o complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{cat})]$; $\text{bipy} = 2,2'$ – bipyridina possuindo dois estados de oxidação reversíveis que são referentes às duplas ligante central cat/sq e sq/q , onde 'cat', 'sq' e 'q' são abreviações de catecolato, 1,2-benzoemiquinona monoânion e 1,2-benzoquinona, respectivamente. As duplas cat/sq e sq/q apresentaram comportamentos eletrocromáticos insatisfatórios na região do

NIR com a interconversão entre os estados $\text{Ru}(\text{II})/\text{cat}$ e $\text{Ru}(\text{II})/\text{sq}$, mostrando o aparecimento/desaparecimento de uma absorção em 890 nm.⁷¹ Yellowlees e colaboradores⁷² salientaram que as transições do NIR são mais significativas quando dois ou mais destes cromóforos são ligados por um ligante ponte conjugado, como mostrado na figura 18, na qual o complexo possui cinco possíveis estados de oxidação.

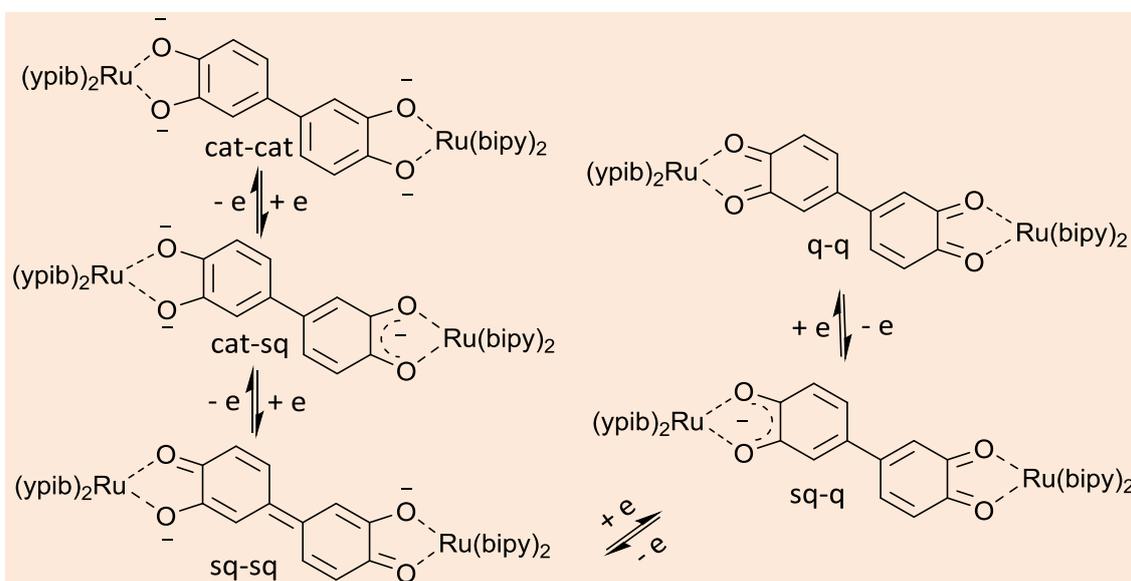


Figura 18. A natureza das espécies ligantes pontes em cada estado de oxidação. Yellowlees e colaboradores⁷²

Similarmente, o complexo dinuclear $[2]^{n+}$ ($n=0-4$), em que o ligante é uma unidade de tri-hidroxifluorona com dois sítios de dioxoleno quelados – a figura 19 mostra a estrutura deste complexo para $n = +1$ –, apresenta três processos de oxirredução reversíveis e a oxidação dos ligantes resultam em buracos (*holes*) de baixa energia no sistema π , resultando, ainda, em transições do tipo transferência de carga metal-ligante (MLCT) nas espécies oxidadas.⁷³ A forma do

complexo $[2]^+$, ligante totalmente reduzido, não possui absorções em comprimentos de onda maiores que 900 nm. A espécie $[2]^{2+}$ possui máxima absorção em 1650 nm e a espécie $[2]^{3+}$ possui máxima absorção em 1230 nm. Este complexo, mostrado na figura 19, é polieletrócrômico com vários estados de oxidação acessíveis e com absorções máximas na região do NIR devido ao MLCT envolvendo as formas oxidadas dos ligantes.

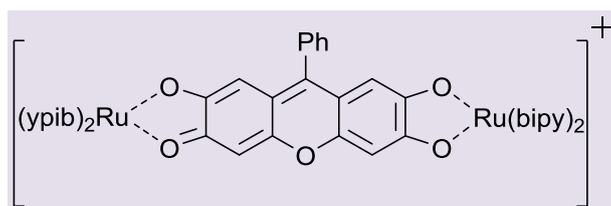


Figura 19. Estrutura do complexo dinuclear $[2]^{n+}$ ($n=1$)⁷³

O complexo trinuclear $[3]^{n+}$ ($n=3-6$), com o ligante hexa-hidroxitriifenileno, também é polieletrocromico,⁷⁴ possuindo quatro estados redox estáveis baseados na interconversão redox do ligante, a partir de sq-sq-sq para q-q-q, de acordo com a figura 20, onde sq = unidade semiquinona e q =

unidade quinona. A transferência de carga metal ligante, (MLCT do Ru(II) para o ligante, movimenta as bandas de absorção no espectro UV-Vis-NIR de 1170 nm (sq-sq-sq) para 759 nm (q-q-q), com intensidades maiores que $70000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, com as etapas de oxidação do ligante.

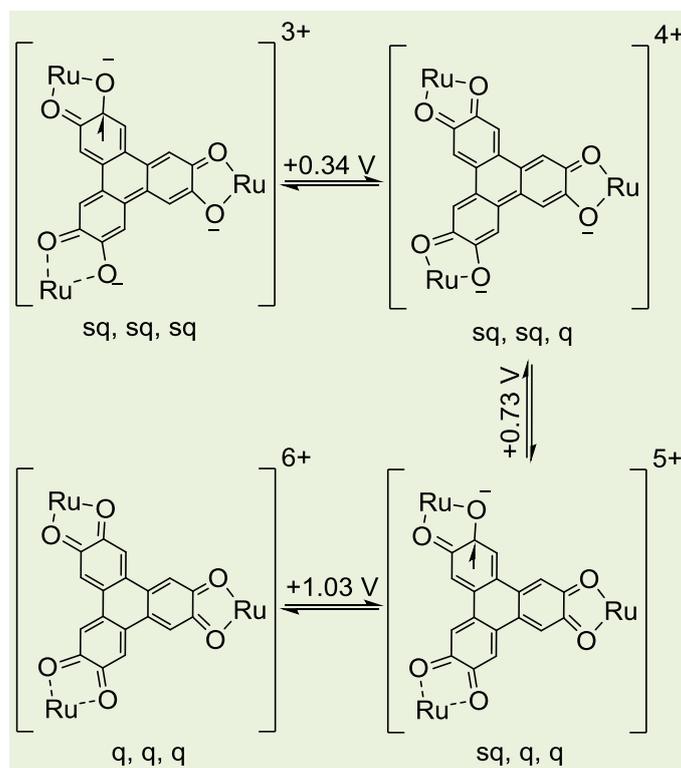


Figura 20. Interconversões redox para o complexo trinuclear $[3]^{n+}$ ($n=3-6$)⁷⁴

Nogueira e colaboradores⁷⁵ efetuaram estudos eletrocromicos para eletrodos nanocristalinos de TiO_2 , modificados pelo cromóforo complexo $\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{6-}$ ((BPEB = 1,4-bis[2(4-piridil)etenil]benzeno)), encontrando um eletrodo eletrocromico, que apresenta um alto contraste e uma alta eficiência

eletrocromica ($109 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ em 633 nm), além de poder ser utilizado em dispositivos de armazenamento de energia solar, apresentando uma eficiência de conversão de fotocorrente (IPCE, *Photon-to-electron conversion efficiency*) maior que 70%.

Outro tipo de material híbrido, o

TiO₂/complexo, foi estudado por Toma e colaboradores.⁷⁶ Este híbrido é composto por TiO₂ nanoporoso e clusters de trirutênio [Ru₃O(OOCCH₃)₆(py)₂(BPEB)]PF₆ (dispositivo formado por FTO/TiO₂/Complexo/Eletrólito/FTO) e apresentou um tempo de resposta para mudança de cor na ordem dos milissegundos e uma excelente estabilidade espectroeletroquímica quando ciclado acima de cem ciclos entre 0,5 e 1 V – eletrólito 0,1 M CF₃SO₃Li e 0,05 M de ferroceno em acetonitrila. Outro trabalho semelhante⁷⁷ foi apresentado, anteriormente, pelo mesmo grupo de pesquisa. Nele, os autores descreveram o comportamento espectroeletroquímico do complexo hexanuclear [Ru₃O(Ac)₆{(pz)Fe(CN)₅}₃]⁹⁻ (ac: acetato; pz: pirazina) em eletrodos modificado de níquel. Os eletrodos mostraram uma resposta reversível por mais de 50 ciclos, entre 0 e 1V vs Ag/AgCl, utilizando-se como eletrólito um tampão de acetato e NaCl.

Outro grupo de complexos electrocrômicos é o que possui o molibdênio como átomo central. O complexo mononuclear [Mo(Tp*)(O)Cl(OPh)], onde [Tp* = hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato], reportado por Enemark e colaboradores,⁷⁸ possui mudanças de estado de oxidação reversíveis de Mo(VI) para Mo(V) e Mo(V) para Mo(IV) em potenciais facilmente alcançados, que alteram o espectro de absorção deste material.^{79,80}

Ainda dentro da classe dos complexos electrocrômicos, há, também, os complexos dinucleares de valência mista. Foi descoberto que complexos dinucleares, onde há um significativo acoplamento eletrônico metal-metal, podem mostrar um estado de valência mista, uma transição de transferência de carga inter-valência (IVCT), a partir do metal mais rico eletronicamente para o mais pobre.⁸¹ Em um grande número de casos, estas transições ocorrem na região do NIR e são muito intensas. Embora não ocorram nos estados isovalentes, cada complexo é um excelente candidato à preparação de materiais, os quais podem ser usados em

dispositivos electrocrômicos.⁸² Esta característica só foi explorada por War⁶⁷ em um trabalho de 2005.

Wang e colaboradores⁸³ mostraram que a unidade do complexo dinuclear de Ru(II) apresentou uma intensa transição IVCT, quando oxidado para o estado Ru(II)-Ru(III), podendo ser incorporado dentro de filmes poliméricos.

Muitos ligantes de cadeia curta são ideais para propiciarem um forte acoplamento eletrônico entre os centros metálicos e, conseqüentemente, uma intensa transição IVCT que pode propiciar uma transição na faixa de 1350 a 1650 nm que é exatamente a faixa de interesse das empresas de telecomunicações.

Bignozzi e colaboradores⁸⁴ prepararam complexos dinucleares assimétricos, que continham uma unidade carboxilato, ligada ao terminal do ligante piridinium e, que, também, possuíam propriedades electrocrômicas muito interessantes, além de possuírem intensas mudanças de coloração visíveis, nos diferentes estados de oxidação.

Alves e colaboradores,⁸⁵ em um recente trabalho, investigaram as propriedades electrocrômicas de filmes finos derivados de tetra-2-piridil-1,4-pirazina e hexacianoferrato, em filmes de multicamadas polieletrólíticas adsorvidas, sendo essa a primeira descrição desse processo na literatura. A macromolécula foi depositada sobre substrato de ITO por meio de automontagem e a morfologia dos eletrodos modificados foi estudada usando-se microscopia de força atômica, que mostrou a homogeneidade dos eletrodos. Os eletrodos modificados apresentaram comportamento electrocrômico excelente com coloração intensa e persistente, e com um contraste cromático de aproximadamente 70%. Além disso, este sistema atingiu eficiência electrocrômica elevada, mais de 70 cm² C⁻¹ a 630 nm, e um tempo de resposta que pode ser medido em milissegundos e alta estabilidade na ciclabilidade, 10³ ciclos. A figura 21(a) mostra a montagem do sistema; a estrutura do polímero é mostrada na Figura

21(b); e a imagem esquemática da 2(c).
montagem do eletrodo é mostrada na figura

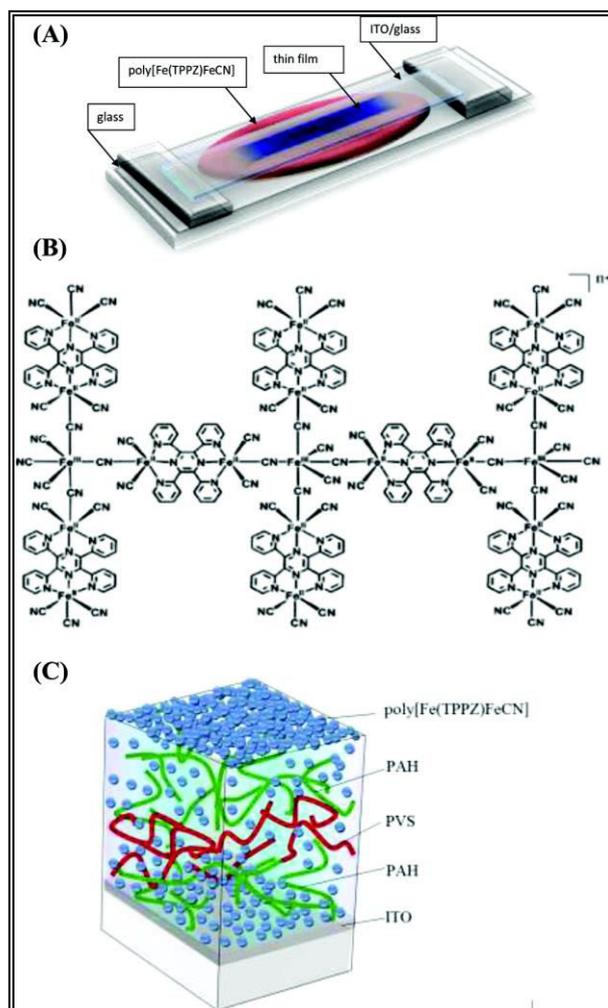


Figura 21. (a) Funcionalização redox *in situ* de PAH/PVS/PAH/ITO pelas espécies $[\text{Fe}_2(\text{TPPZ})(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ na modificação sequencial da superfície do eletrodo por processos covalente. (b) Estrutura polimérica supramolecular do filme de poli[Fe(TPPZ)FeCN]. (c) Estrutura idealizada dos filmes de poli[Fe(TPPZ)FeCN]/PAH/PVS/PAH em um eletrodo de ITO. Reprodução da ref. 85 com autorização. Copyright© 2012 American Chemical Society, E.U.A.

A figura 22 mostra os voltamogramas cíclicos, o perfil da variação de transmitância ao longo do ciclo e a curva potenciodinâmica para o sistema estudado de poli[Fe(TPPZ)FeCN]/PAH/PVS/PAH em um eletrodo de ITO. Observa-se, na figura 22 (a), que os picos redox foram ampliados e deslocados para potenciais catódicos ao se mudar o eletrólito, no entanto, a resposta eletroativa manteve-se e não foram

observadas alterações drásticas na variação de transmitância (figura 22 (b)), conforme esperado. Esta é a grande diferença deste filme supramolecular, quando comparado com o azul da Prússia, visto que o tppz promove um aumento da cavidade dentro da estrutura cristalina e facilita a inserção e retirada dos íons de sódio. Já a figura 22 (c), mostra, na curva da diferencial $|d\%T/dE|$, que o estado transparente é recuperado

totalmente depois da redução, indicando que as reações são altamente reversíveis de acordo com os processos eletroquímicos e modulação de cores.

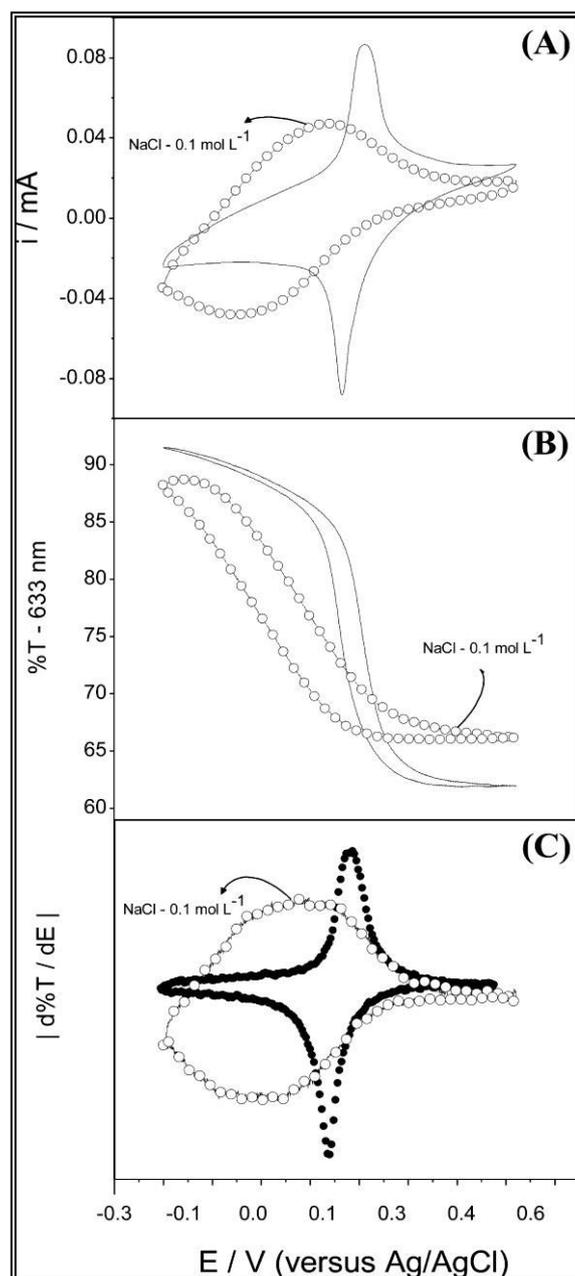


Figura 22. (a) Voltamogramas cíclicos, (b) %T em 633 nm e (c) Perfil potenciodinâmico ($d\%T/dE$) de poli[Fe(TPPZ)FeCN]/PAH/PVS/PAH em um eletrodo de ITO. A solução eletrolítica em (a) foi de 0,1 M de KCl e em (b) foi de 0,1 M de NaCl. A velocidade de varredura foi de 10 mV s^{-1} . Reprodução da ref. 85 com autorização. Copyright© 2012 American Chemical Society, E.U.A.

A figura 23 mostra o dispositivo electrocrômico, fabricado por Alves e colaboradores,⁸⁵ e uma foto das colorações ao se aplicarem os potenciais 0 e +1,6 V. O

dispositivo apresentou estabilidade química, estabilidade nas variações de colorações, por mais de 30 dias, e tempo de resposta da ordem de milissegundos.

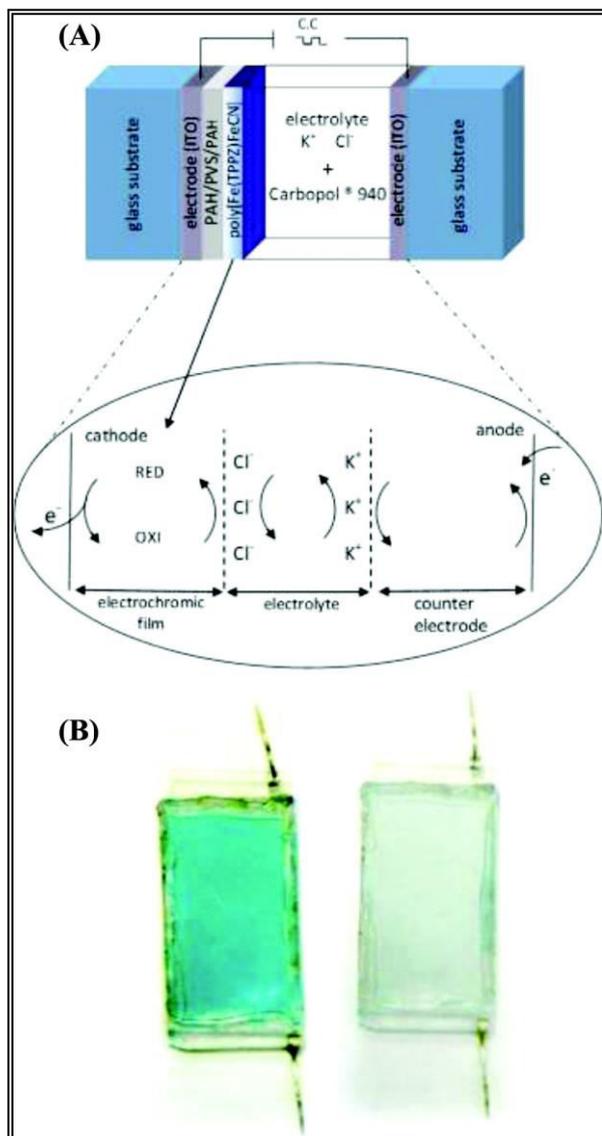


Figura 23. (a) Representação esquemática do dispositivo eletrocromico e em (b) Aparência do dispositivo eletrocromico ao se aplicarem os potenciais de 0 e +1,6 V. Reprodução da ref. 85 com autorização. Copyright© 2012 American Chemical Society, E.U.A.

O azul da Prússia e seus análogos, têm sido amplamente investigados devido a sua potencial aplicação em dispositivos eletrocromicos.⁸⁶ Torresi e colaboradores⁸⁷ sintetizaram e caracterizaram espectroscópica e eletroquimicamente nanopartículas de hexacianoferrato de cobre. As nanopartículas foram imobilizadas sobre ITO, por meio da deposição eletrostática, camada por camada. Esses eletrodos modificados apresentaram interessantes propriedades eletrocromicas, mudanças de

coloração, de marrom para laranja, quando oxidado e apresentaram alta estabilidade. A eficiência eletrocromica calculada ($\Delta A/\Delta Q$), para um eletrodo com 20 bicamadas, foi de $3,8 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, em 540 nm.

Zarbin e colaboradores,⁸⁸ em um trabalho recente, sintetizaram um nanocompósito, baseado em nanotubos de carbono (CNT) e azul da Prússia (PB), com aplicação em eletrodos eletrocromicos. Os filmes produzidos apresentaram eficiência

coulômbica entre 91 e 94%, eficiência electrocrômica entre 61,1 e 138,6 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$, tempo de resposta entre 1,1 e 3,2 segundos e razão de carga de oxidação/redução entre

0,17 e 0,69 mC cm^{-2} . A figura 24 mostra a diferença das imagens de MEV de filmes do compósito, comparado ao filme de azul da Prússia.

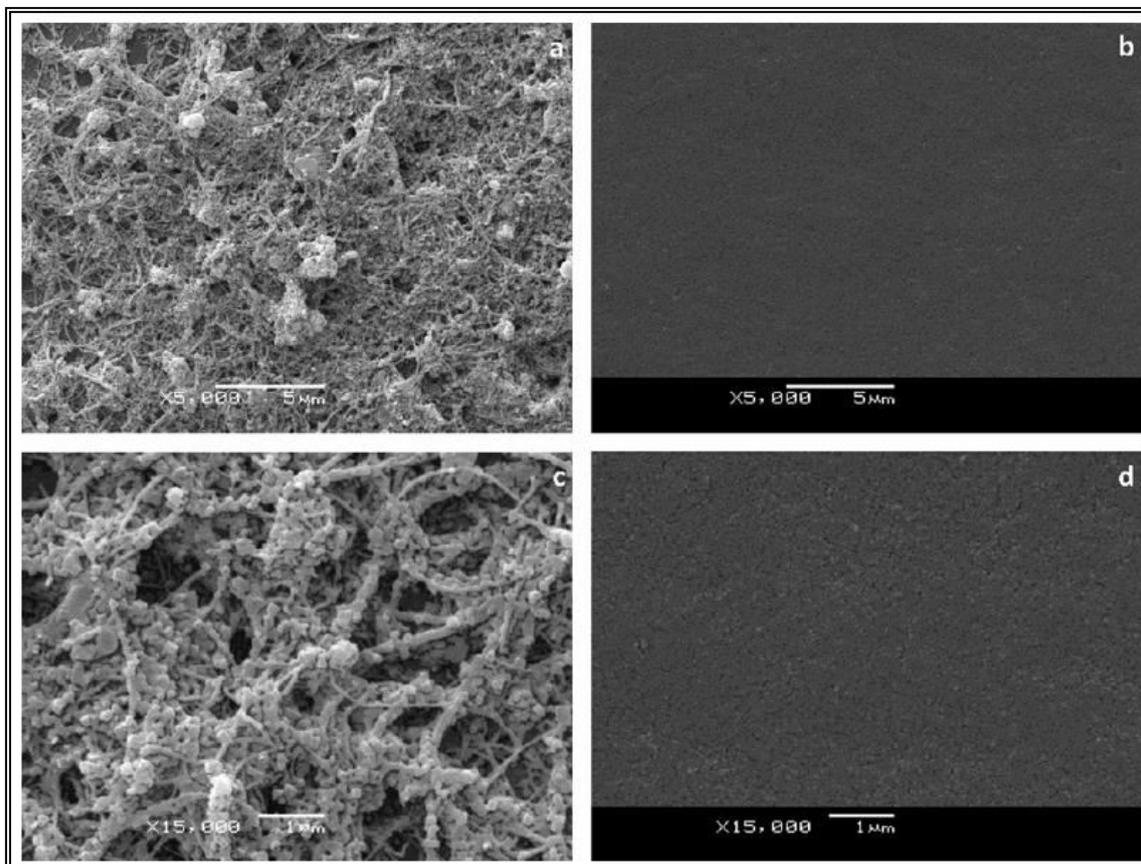


Figura 24. Imagens e MEV de filmes ITO/CNTs/PB em (a) e (c) e o filme convencional de PB em (b) e (d). Reprodução da ref. 88 com autorização. Copyright© 2013 Elsevier, U.K.

Uma série de complexos de azul da Prússia, derivados do complexo pentacianoferrato (II), com o ligante isonicotinamida, foram estudados por Toma e colaboradores.⁸⁹ Os materiais apresentaram propriedades electrocrômicas reversíveis interessantes para aplicações em mostradores e visores e também em canais seletivos a íons em sistemas aquosos. Em outro trabalho, Bueno e colaboradores⁹⁰ estudaram o mecanismo electrocrômico de mudança de coloração de compostos moleculares de hexacianoferratos de ferro, os quais são chamados de FeHCF. Neste trabalho, é feito um estudo das mudanças cristalográficas, as quais ocorrem na estrutura do FeHCF, e que são decorrentes da

alteração de coloração do material electrocrômico.

A seção a seguir mostra, de modo geral, algumas outras classes de compostos orgânicos electrocrômicos.

5. Outros

Em 1987, foi reportada uma série de derivados de ftalatos, que mostrou intensas mudanças de cor, causadas por estímulos elétricos e para os quais o processo de coloração dependia de suas estruturas moleculares e de sua temperatura.⁹¹ Todavia,

nessa investigação, não houve focalização no sistema de mudanças de cores e na eletroquímica destes materiais. O mecanismo de mudança de coloração destes materiais e as estruturas químicas das espécies coloridas ainda não são bem conhecidos, entretanto, Kobayashi e colaboradores⁹² investigaram as características eletroquímicas dos derivados de tereftalatos, de modo a estimar o mecanismo de mudança de coloração destes materiais em um protótipo de dispositivo eletrocromico. As propriedades eletroquímicas dos derivados de tereftalatos apresentaram mudanças de colorações

reversíveis a partir das três cores primárias, por meio de um estímulo eletroquímico. O dispositivo não apresentou perdas significativas no espectro de absorção após 1000 ciclos de mudanças de coloração. O protótipo do dispositivo eletrocromico fabricado possuiu as cores primárias ciano, magenta e amarelo, – a figura 25 mostra as colorações e os espectros de absorção do dispositivo eletrocromico, proposto por Kobayashi e colaboradores⁹² – e pode ser aplicado em jornais eletrônicos devido ao seu alto potencial de mudança de coloração.

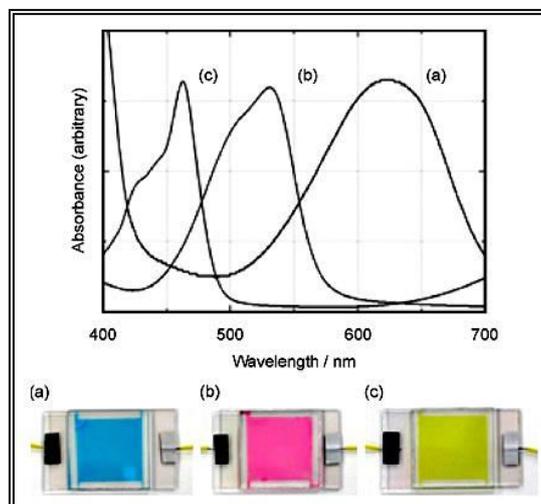


Figura 25. Espectros de absorção e cores dos dispositivos eletrocromicos, propostos por Kobayashi e colaboradores,⁹² onde DAB = diacetilbenzeno; DEB = dietil ester bifenil ácido dicarboxílico e DMT = dimetiltereftalato. Reprodução da ref. 92 com autorização. Copyright© 2007 Elsevier, U.K.

A figura 26 reproduz uma imagem, obtida com uma câmera digital, do dispositivo eletrocromico (ECD), anteriormente discutido, mostrando oito cores diferentes: preto (B), magenta (M), ciano (C), amarelo (Y), azul (B), vermelho (R), verde (G) e branco (W), da esquerda para a direita e, ainda, mostra como esse dispositivo eletrocromico de 3 camadas foi montado. Uma cor deste

ECD de três camadas foi baseada no processo de mistura de cores. Os autores confirmaram que é possível controlar um tom de cor em cada camada, por meio da variação da tensão aplicada. Esses fatos indicam claramente que o dispositivo eletrocromico proposto é um potente candidato a ser aplicado em papéis eletrônicos multicoloridos.

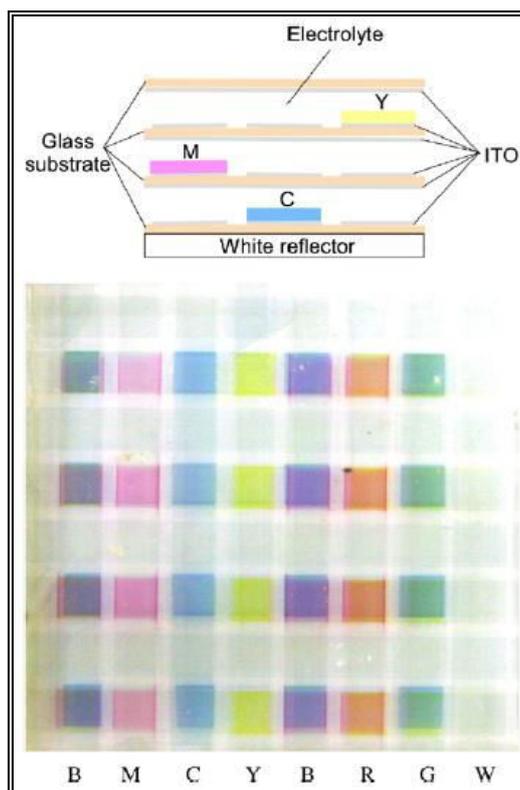


Figura 26. Imagem de uma câmera digital do dispositivo electrocromico fabricado em três camadas, com resolução de 8x8 pixels e unidade de matriz passiva. Reprodução da ref. 92 com autorização. Copyright© 2007 Elsevier, U.K.

A síntese, eletropolimerização e caracterização espectroeletróquímica de um novo tertiofeno, foram reportadas por Berridge e colaboradores,⁹³ a fim de se mostrarem as mudanças no espectro de absorção UV-Vis-NIR do material ao se realizar a voltametria cíclica na janela de +1,0 a +1,7 V. A figura 27 mostra a estrutura do polímero. O espectro de absorção do

monômero e do polímero mostrou um valor máximo de absorção para o monômero em 357 nm, correspondendo à transição $\pi-\pi^*$ da unidade de tertiofeno conjugada. Este valor é deslocado batocromicamente no polímero com um pico máximo em 467 nm e um ombro em 544 nm. A eficiência da coloração foi de $381 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ a 650 nm.

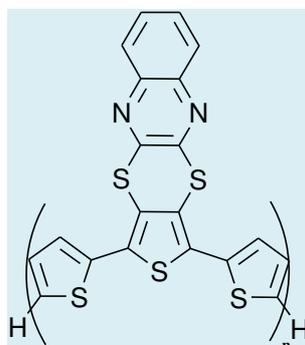


Figura 27. Estrutura do polímero sintetizado por Berridge e colaboradores⁹³

Yin e colaboradores⁹⁴ sintetizaram dois materiais eletrocromicos orgânicos derivados de oligotiofenos, 5,5''-biformil-2,2':5',2'' -tertiofeno (OHC-3T-CHO) e 2,3,4,5-tetratiofenil-tiofeno (X-T), e fabricaram três dispositivos eletrocromicos com esses materiais e analisaram suas propriedades eletrocromicas. Um dispositivo foi formado por ITO/OHC-3T-CHO/solução com eletrólito/ITO exibindo reversibilidade, mudanças claras de coloração de amarelo para verde azulado na

dopagem/desdopagem eletroquímica, enquanto os dispositivos ITO/OHC-3T-CHO/gel condutor/ITO e ITO/OHC-3T-CHO/filtro de papel/ITO apresentaram mudanças de coloração de amarelo para verde. O dispositivo ITO/XT/solução com eletrólito/ITO mostrou reversibilidade, claras mudanças de coloração entre laranja amarelado e cinza na dopagem/desdopagem eletroquímica. A figura 28 mostra as estruturas do OHC-3T-CHO e do X-T.

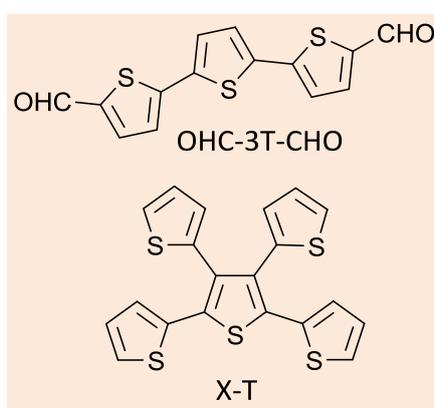


Figura 28. Estrutura dos compostos OHC-3T-CHO e X-T⁹⁴

Sharmoukh e colaboradores⁹⁵ sintetizaram uma série de derivados de isoftalatos,

conforme a figura 29, e estudaram as propriedades eletrocromicas dos mesmos.

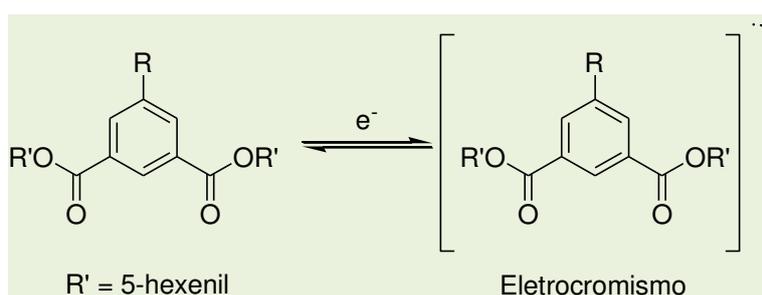


Figura 29. Eletrocromismo de derivados 5-substituídos isoftalatos⁹⁵

Os grupos funcionais, na posição 5 do isoftalato, têm uma influência significativa sobre a cor observada. Em particular, um grupo nitro eletroquimicamente ativo, provoca multicoloração, indicando que as propriedades eletrocromicas podem ser manipuladas, modificando-se a posição 5 do

isoftalato, podendo, deste modo, criar novos derivados com cores que podem ser amarelo, vermelho, roxo, laranja, azul, entre outras.

6. Considerações finais

O campo do eletrocromismo vem se desenvolvendo bastante ao longo dos anos, o que pode ser observado e constatado pelo crescente número de publicações relacionadas a este tema. Um dos principais motivos de estímulo, nesta área, reside no fato de que estes materiais podem vir a ser utilizados em sofisticados dispositivos tecnológicos com diversas aplicabilidades. No presente artigo de revisão, foram apresentados alguns dos materiais eletrocromáticos orgânicos e algumas de suas subclasses com o intuito de mostrar, de modo amplo, uma área de pesquisa muito interessante e a possibilidade de novos materiais orgânicos serem sintetizados e utilizados em dispositivos eletrocromáticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (PNPD-CAPES 007145/2011-71), CNPq, PROPPI-UFF e FAPERJ (Processo E-26/102.971/2012) pelo auxílio financeiro. Renato Soares de Oliveira agradece a CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

Referências Bibliográficas

- ¹ Sítio do Ministério Público federal. Disponível em: <<http://pga.pgr.mpf.gov.br/licitacoes-verdes/sustentabilidade-e-compras-publicas/eficiencia%20energetica%20em%20edificios.pdf>>. Acesso em: 19 de março 2013.
- ² Sítio do Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/2_-_BEN_-_Ano_Base/1_-_BEN_Portugues_-_Inglxs_-_Completo.pdf>. Acesso em: 19 de março 2013.

- ³ Sítio do Department of Energy National Laboratory Operated by the University of California. Disponível em: <http://www.http://windows.lbl.gov/comm_perf/electrochromic/refs/CEC-500-2006-052_FinalReport.pdf>. Acesso em: 10 agosto 2012.
- ⁴ Jaksic, N. I.; Salahifar, C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *79*, 409. [CrossRef]
- ⁵ Azens, A.; Granqvist, C. G. *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 64. [CrossRef]
- ⁶ Laptev, A. V.; Belikov, N. E.; Lukin, A. Y.; Barachevskii, V. A.; Alfimov, M. V.; Demina, O. V.; Varfolomeev, S. D.; Shvets, V. I.; khodonov, A. A. *High Energy Chem.* **2008**, *42*, 601. [CrossRef]
- ⁷ Hayami, S.; Urakami, D.; Sato, S.; Kojima, Y.; Inoue, K.; Ohba, M. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 490. [CrossRef]
- ⁸ Okamoto, M.; Hirayama, S.; Steer, R. P. *Can. J. Chem.* **2007**, *85*, 432. [CrossRef]
- ⁹ Mane, R. S.; Cai, G.; Hoeil, C.; Lokhande, C. D.; Han, S. *Phys. E* **2009**, *41*, 1263. [CrossRef]
- ¹⁰ De Oliveira, S. C.; Torresi, R. M.; De Torresi, S. I. C. *Quim. Nova* **2000**, *23*, 79. [CrossRef]
- ¹¹ Somani, P. R.; Radhakrishnan, S. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *77*, 117. [CrossRef]
- ¹² Donnadieu, A. *Mater. Sci. Eng. B* **1989**, *3*, 185. [CrossRef]
- ¹³ Ziegler, J. P.; Howard, B. M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *39*, 317. [CrossRef]
- ¹⁴ Sítio do China Papers. Disponível em: <<http://mt.china-papers.com/?p=116992>>. Acesso em: 12 de agosto 2013.
- ¹⁵ Song, Y.; Cui, K.; Wang, L.; Chen, S. *Nanotechnol.* **2009**, *20*, 105501. [CrossRef]
- ¹⁶ Nunes, L. M. S.; Faria, R. C. *Electroanalysis* **2008**, *20*, 2259. [CrossRef]
- ¹⁷ Lampert, C. M. *Sol. Energy Mater.* **1984**, *11*, 1. [CrossRef]
- ¹⁸ Mortimer, R. J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 147. [CrossRef]

- ¹⁹ Monk, P. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. *R. J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *118*, 10678. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Rosseinsky, D. R.; Mortimer, R. J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 783. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Mortimer, R. J.; Rowley, M. N. *Comprehensive Coordination Chem.* **2003**, *9*, 581. [[CrossRef](#)]
- ²² Pages, H.; Topart, P.; Lemordant, D. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2137. [[CrossRef](#)]
- ²³ Cui, H. N.; Costa, M. F.; Teixeira, V.; Porqueras, I.; Bertran, E. *Surf. Sci.* **2003**, *532*, 1127. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Chandrasekhar, P.; Zay, B. J.; McQueeney, T.; Scara, A.; Ross, D.; Birur, G. C.; Haapanen, S.; Kauder, L.; Swanson, T.; Douglas, D. *Synth. Met.* **2003**, *135*, 23. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Garcia-Cañadas, J.; Fabregat-Santiago, F.; Kapla, J.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Mora-Seró, I.; Edwards, M. O. M. *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 745. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Bird, C. L.; Kuhn, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Ho, K.; Fang, Y.; Hsu, Y.; Chen, L. *Solid State Ion.* **2003**, *165*, 279. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Ge, W.; Li, Y.; Yu, X.; Yang, Q. *J. Inorg. Mater.* **2006**, *21*, 503. [[Link](#)]
- ²⁹ Ryu, J.; Lee, J.; Han, S.; Suh, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1156. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Chidichimo, G.; Benedittis, M.; Lanzo, J.; Simone, B. C.; Imbardeli, D.; Gabriele, B.; Veltri, L.; Salerno, G. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 353. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Schoot, C. J.; Ponjee, J. J.; van Dam, H. T.; van Doorn, R. A.; Bolwijn, P. T. *Appl. Phys. Lett.*, **1973**, *23*, 64. [[CrossRef](#)]
- ³² Vergaz, R.; Barrios, D.; Sánchez-Pena, J.; Pozo-Gonzalo, C.; Salsamendi, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 2125. [[CrossRef](#)]
- ³³ Pozo-Gonzalo, C.; Garcia, R. M.; Telleria, M. S.; Alonso, A. P.; Telleria, H.; *United States Patent Application Publication* 427 458, 252, **2008**. (US 2011/0003070 A1) [[Link](#)]
- ³⁴ Monk, P. M. S.; *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridin*, P.M.S. Monk, eds.; John Wiley and sons: New York, 1998, cap. 9.
- ³⁵ Bar, G.; Larina, N.; Grinis, L.; Lokshin, V.; Gvishi, R.; Kiryushev, I.; Zaban, A.; Khodorkovsky, V. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *99*, 123. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Hoshino, K.; Oikawa, Y.; Sakabe, I.; Komatsu, T. *Electrochim. Acta* **2009**, *55*, 165. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Gao, L.; Ding, G.; Wang, Y.; Yang, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258*, 1184. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ de la Torre, G.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2007**, *20*, 2000. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Rodriguez-Mendez, M.L. Em *The Encyclopedia of Sensors*; Grimes, C. A.; Dickey, E. C.; Pishko, M. V., eds.; Stevenson Ranch: California, 2006, cap.2. [[Link](#)]
- ⁴⁰ Jiang, J.; Kasuga, K.; Arnold, D. P. *Supramol. Photosensit. Electroact. Mater.* **2001**, *1*, 113. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Armstrong, N. R. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 414. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Bouvet, M.; Bassoul, P.; Simon, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1994**, *252*, 31. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Bouvet, M.; Pauly, A. Em *The Encyclopedia of Sensors*; Grimes, C. A.; Dickey, E. C.; Pishko, M. V., eds.; Stevenson Ranch: California, 2006, cap. 4. [[Link](#)]
- ⁴⁴ de la Torre, G.; Nicolau, M.; Torres, T. *Supramol. Photosensit. Electroact. Mater.* **2001**, *1*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Claessens, C. G.; Hahn, U.; Torres, T. *Chem. Rec.* **2008**, *8*, 75. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁶ Rella, R.; Serra, A.; Siciliano, P.; Tepore, A.; Valli, L.; Zocco, A. *Langmuir* **1997**, *13*, 6562. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Valli, L. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *116*, 13. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- ⁴⁸ Tredgold, R. H.. *Order in Thin Organic Films*, 1a. ed., Cambridge University Press: Cambridge, 1994. [CrossRef]
- ⁴⁹ Rodriguez-Mendez, M. L.; Saja, J. A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 606. [CrossRef]
- ⁵⁰ Tomilova, L. G.; Gorbunova, Y. G.; Rodriguez-Mendez, M. L.; Saja, J. A. *Mendeleev Commun.* **1994**, *4*, 127. [CrossRef]
- ⁵¹ Rodriguez-Mendez, M. L.; Aroca, R.; Saja, J. A. *Spectrochim. Acta Part A* **1993**, *49*, 965. [CrossRef]
- ⁵² Rousseau, R.; Aroca, R.; Rodriguez-Mendez, M. L. *J. Mol. Struct.* **1995**, *356*, 49. [CrossRef]
- ⁵³ Collins, G. C. S.; Schiffrin, D. *J. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, *139*, 335. [CrossRef]
- ⁵⁴ Moskalev, P. N.; Kirin, I. S. *Opt. Spektrosk.* **1970**, *29*, 414. [Link]
- ⁵⁵ Zhang, J.; Lu, F.; Huang, H.; Wang, J.; Yu, H.; Jiang, J.; Yan, D.; Wang, Z. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 123. [CrossRef]
- ⁵⁶ Rodriguez-Mendez, M. L.; Souto, J.; Saja, A. A.; Aroca, R. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 639. [CrossRef]
- ⁵⁷ Gaffo, L.; Gonçalves, D.; Faria, R. C.; Moreira, W. C.; Jr, O. N. O. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2005**, *9*, 16. [CrossRef]
- ⁵⁸ Gaffo, L.; Gonçalves, D.; Dhanabalan, A.; Moreira, W. C.; Jr. O. N. O. *Synth. Met.* **2001**, *124*, 351. [CrossRef]
- ⁵⁹ Saja, J. A.; Rodriguez-Mendez, M. L. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *116*, 1. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁰ Rodriguez-Mendez, M. L. *Comments Inorg. Chem.* **2000**, *22*, 227. [CrossRef]
- ⁶¹ Gaffo, L.; Rinaldi, A. W.; Santos, M. J. L.; Giroto, E. M. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, *11*, 618. [CrossRef]
- ⁶² Yilmaz, I. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 37. [CrossRef]
- ⁶³ Kahl, J. L.; Faulkner, L. R.; Dwarakanath, K.; Tachikawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5434. [CrossRef]
- ⁶⁴ Green, J. M.; Faulkner, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2950. [CrossRef]
- ⁶⁵ Sen, P.; Dumladag, F.; Salih, B.; Ozkaya, A. R.; Bekaroglu, O. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 1245. [CrossRef]
- ⁶⁶ Cummins, D.; Boschloo, G.; Ryan, M.; Corr, D.; Rao, S. N.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11449. [CrossRef]
- ⁶⁷ Ward, M. D. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 778. [CrossRef]
- ⁶⁸ Barber, B.; Giles, C. R.; Askyuk, V.; Ruel, R.; Stulzl, L.; Bishop, D. *Photo. Technol. Lett.* **1998**, *10*, 1262. [CrossRef]
- ⁶⁹ Kawai, T.; Koga, M.; Okuno, M.; Kitoh, T. *Electron. Lett.* **1998**, *34*, 264. [CrossRef]
- ⁷⁰ Jin, Y.; Lee, S.; Son, Y. *Electron. Lett.* **1998**, *35*, 916. [CrossRef]
- ⁷¹ Haga, M.; Dodsworth, E. S.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 447. [CrossRef]
- ⁷² Joulie, L. F.; Schatz, E.; Ward, M. D.; Weber, F.; Yellowlees, L. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, *6*, 799. [CrossRef]
- ⁷³ Barthram, A. M.; Ward, M. D. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 501. [CrossRef]
- ⁷⁴ Barthram, A. M.; Cleary, R. L.; Kowallick, R.; Ward, M. D. *Chem. Commun.* **1998**, *24*, 2695. [CrossRef]
- ⁷⁵ Nogueira, A. F.; Toma, S. H.; Vidotti, M.; Formiga, A. L. B.; Torresi, S. I. C.; Toma, H. E. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 320. [CrossRef]
- ⁷⁶ Toma, S. H.; Toma, H. E. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1628. [CrossRef]
- ⁷⁷ Toma, H. E.; Matsumoto, F. M.; Cipriano, C. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *346*, 261. [CrossRef]
- ⁷⁸ Cleland, W. E.; Barnhart, K. M.; Yamanouchi, K.; Collison, D.; Mabbs, F. E.; Ortega, R. B.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1017. [CrossRef]
- ⁷⁹ Ung, V. A.; Bardwell, D. A.; Jeffery, J. C.; Maher, J. P.; McCleverty, J. A.; Ward, M. D.;

- Williamson, A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5290. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁰ Harden, N. C.; Humphrey, E. R.; Jeffery, J. C.; Lee, S.; Marcaccio, M.; McCleverty, J. A.; Rees, L. H.; Ward, M. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, *15*, 2417. [[CrossRef](#)]
- ⁸¹ Creutz, C.; Taube, H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086. [[CrossRef](#)]
- ⁸² Ward, M. D. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 121. [[CrossRef](#)]
- ⁸³ Qi, Y.; Desjardins, P.; Wang, Z. Y. *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **2002**, *4*, S273. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁴ Biancardo, M.; Schwab, P. F.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3966. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸⁵ da Silva, C. A.; Vidotti, M.; Fiorito, P. A.; Torresi, S. I. C.; Alves, W. A. *Langmuir* **2012**, *28*, 3332. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸⁶ DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 224. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁷ Baioni, A. N.; Vidotti, M.; Fiorito, P. A.; Ponzio, E. A.; Torresi, S. I. C. *Langmuir* **2007**, *23*, 6796. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸⁸ Nossol, E.; Zarbin, A. J. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *109*, 40. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁹ Matsumoto, F. M.; Temperine, M. L. A.; Toma, H. E. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 385. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁰ Bueno, P. R.; Giménez-Romero, D.; Ferreira, F. F.; Setti, G. O.; Garcia-Jareño, J. J.; Agrisuelas, J.; Vicente, F. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9916. [[CrossRef](#)]
- ⁹¹ Nakamura, K.; Oda, Y.; Sekikawa, T.; Sugimoto, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, *26*, 931. [[CrossRef](#)]
- ⁹² Kobayashi, N.; Miura, S.; Sishimura, M.; Urano, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 136. [[CrossRef](#)]
- ⁹³ Berridge, R.; Wright, S. P.; Skabara, P. J.; Dyer, A.; Steckler, T.; Argun, A. A.; Reynolds, J. R.; Harrington, R. W.; Clegg, W. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 225. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁴ Yin, B.; Jiang, C.; Wang, Y.; La, M.; Liu, P.; Deng, W. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 432. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁵ Sharmoukh, W.; Ko, K. C.; Ko, J. H.; Nam, H. J.; Jung, D.; Noh, C.; Lee, J. Y.; Son, S. U. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4408. [[CrossRef](#)]