

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
CÂMPUS DE BAURU

ALEX PIFER COLEONE

CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA APLICADOS AO ESTUDO DE
SENSORES QUÍMICOS BASEADOS EM DERIVADOS DE POLIPIRROL

Bauru
2020

ALEX PIFER COLEONE

CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA APLICADOS AO ESTUDO DE
SENSORES QUÍMICOS BASEADOS EM DERIVADOS DE POLIPIRROL

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto

Bauru
2020

Coleone, Alex Pifer.

Cálculos de estrutura eletrônica aplicados ao estudo de sensores químicos baseados em derivados de polipirrol / Alex Pifer Coleone, 2020
79 f. : il.

Orientador: Augusto Batagin Neto

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2020

1. Sensores químicos. 2. Derivados de polipirrol. 3. Teoria do funcional de densidade. 4. Cálculos de estrutura eletrônica. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALEX PIFER COLEONE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 13 dias do mês de março do ano de 2020, às 14:00 horas, no(a) FC/BAURU, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO - Orientador(a) do(a) Câmpus Experimental de Itapeva / UNESP, Prof. Dr. RAFAEL PLANA SIMÕES do(a) Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia / FCA/Botucatu - Unesp, Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ALEX PIFER COLEONE, intitulada **Cálculos de Estrutura Eletrônica Aplicados ao Estudo de Sensores Químicos Baseados em Derivados de Polipirrol**. Após a exposição, o discente foi arguido *oralmente pelos membros da Comissão Examinadora*, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO

Prof. Dr. RAFAEL PLANA SIMÕES

Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO

Dedicatória

Dedico esse trabalho ao Sagrado Guru Padmasambhava, também conhecido como Bodhisattva Mei Ling. Palavras não são suficientes para expressar minha gratidão.

Agradecimentos

É difícil redigir esta seção porque as ajudas dadas não são somente informações para complementar e enriquecer esse trabalho, mas também conselhos, incentivos e boa conversa que fazem com que tenhamos inspiração e força para seguirmos em frente. Portanto se aqui deixei de agradecer alguém, peço desculpas antecipadas.

Agradeço a Deus por tudo e por todas as bênçãos dadas que permitiram que eu sempre seguisse em frente.

Agradeço aos meus professores espirituais Lord Bodhisattva Mei Ling e Grand Master Choa Kok Sui por suas técnicas, bênçãos e ensinamentos que têm feito toda a diferença ao longo desses últimos anos.

Agradeço a meus pais Paulo e Zelinda por toda a ajuda e apoio ao longo de todos os anos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Augusto Batagin Neto por toda a ajuda, paciência, auxílio, conselhos, discussões científicas e oportunidades que me foram dadas.

Aos meus amigos Pedro Kuroda e Welken Charlois, agradeço pela amizade, bom convívio durante a graduação do curso de Física e por toda a ajuda que me deram, e, sempre que podem, continuam dando.

À minha amiga Débora Bertoz (*in memoriam*) que sempre disse que um dia eu ia fazer pós na área de Física Quântica. Mal sabia eu que um dia você teria razão.

Aos meus amigos de laboratório Leonardo Lascane e Rosângela Maia pela ajuda e paciência ao me ensinarem alguns comandos necessários que foram utilizados para realizar esse trabalho.

Aos amigos Gustavo Ubeda e Gabriel Pires por dicas, conselhos e contribuições para esse trabalho.

A Todos vocês deixo aqui o meu humilde “Muito Obrigado”

“O mundo observado é apenas uma aparência; na realidade, nem sequer existe. A filosofia dos Vedas tentou ilustrar este seu dogma fundamental através de várias metáforas.”

(Erwin Schrödinger)

“In modern science the methods of analysis are principally applied to investigating the nature of material entities. Thus, the ultimate nature of matter is sought through a reductive process and the macroscopic world is reduced to the microscopic world of particles. Yet, when the nature of these particles is further examined, we find that ultimately their very existence as objects is called into question.”

(Guru Padmasambhava, The tibetan book of the death)

Resumo

Polímeros orgânicos conjugados são considerados materiais de grande relevância para aplicações tecnológicas variadas, principalmente devido às suas propriedades optoeletrônicas únicas e métodos utilizados em sua síntese. Nesse contexto, os derivados de polipirrol (PPy) têm sido amplamente empregados. A grande variabilidade de síntese desse material permite a produção de uma série de derivados com propriedades distintas, permitindo sua aplicação em diversas áreas. Neste trabalho, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados para avaliar a influência de grupos laterais nas propriedades estruturais, ópticas, eletrônicas e de reatividade de derivados de PPy, em especial para aplicações como sensores químicos. Os cálculos foram feitos para sistemas oligoméricos aplicando a teoria do funcional da densidade. Estudos de preliminares foram conduzidos utilizando dois funcionais distintos para otimização de geometria e avaliação de propriedades optoeletrônicas. Estudos comparativos da alternância de comprimento de ligação, distribuição espacial e energética dos orbitais de fronteira, *gaps* eletrônicos, energias de ligação de éxcitons, espectros de absorção óptica, densidade eletrônica de estados e reatividade local foram conduzidos para cada derivado e a influência dos grupos laterais foi discutida em termos de suas propriedades de inserção/retirada de elétrons. Um conjunto de regras simples (equações lineares) foi proposto para a predição de propriedades optoeletrônicas de derivados de PPy. Em particular, os resultados mostraram que os parâmetros de Hammett dos grupos laterais são suficientes para permitir o *design* de materiais adaptados para diferentes aplicações. Dados de reatividade indicam os sistemas PPy-CCH e PPy-CN como derivados promissores para aplicação em sensores químicos, contudo estudos de adsorção sugerem uma resposta sensorial bastante similar destes derivados em relação ao PPy não modificado. De modo geral os derivados PPy, PPy-CCH e PPy-CN permitem a detecção dos analitos Cl_2 e SO_2 , principalmente no que tange possíveis respostas elétricas.

Palavras-Chave: sensores químicos, derivados de polipirrol, teoria do funcional da densidade, cálculos de estrutura eletrônica.

Abstract

Conjugated organic polymers have been considered interesting materials for varied technological applications, mainly due to their unique optoelectronic properties and variety of methods employed in their synthesis. In this context, polypyrrole (PPy) derivatives have been widely employed. The great versatility of synthesis of this material allows the production of a number of derivatives with distinct properties, allowing their application in several areas. In this report, aiming to guide the design of compounds with specific features, electronic structure calculations were conducted to evaluate the influence of side groups in the structural, optical and electronic properties of PPy derivatives, specially for application in chemical sensors. The calculations were carried out for oligomeric systems in the framework of the density functional theory. Preliminary benchmark studies were conducted by employing two distinct functionals for geometry optimization and evaluation of optoelectronic properties. Comparative studies of the bond length alternation, spatial and energetic distribution of the frontier orbitals, electronic gaps, exciton binding energies, optical absorption spectra, electronic density of states and local reactivity were conducted for each derivative and the influence of the side groups was discussed in terms of their electron donation/withdrawing properties. A set of simple rules (linear equations) was proposed for the prediction of optoelectronic properties of PPy derivatives. In particular, the results have shown that simple Hammett parameters of side groups are sufficient to enable the design of improved materials. The reactivity study indicates PPy-CCH and PPy-CN as promising derivatives for chemical sensor application, however adsorption studies suggest a sensory response quite similar for these derivatives in relation to unmodified PPy. In general, the derivatives PPy, PPy-CCH and PPy-CN allow the detection of the analytes Cl_2 and SO_2 , especially regarding possible electrical responses.

Keywords: chemical sensors, polypyrrole derivatives; density functional theory, electronic structure calculations.

Lista de Figuras

Figura 1. Ligações σ e π do etileno (C_2H_4).....	18
Figura 2. Ilustração da estrutura de um polímero semicristalino.....	18
Figura 3. Representação da relação entre a formação de bandas e <i>gaps</i> e o número de unidades de repetição de um polímero.....	19
Figura 4. Representação esquemática do Polipirrol (PPy).....	21
Figura 5. Exemplificação do processo de oxidação do pirrol para a formação do PPy.....	22
Figura 6. Estrutura básica de repetição comum aos derivados de PPy a serem estudados.....	25
Figura 7. Estruturas dos gases utilizados nos estudos de adsorção: a) AsH_3 (Arsina), b) Cl_2 (gás clorídrico), c) H_2S (gás sulfídrico), d) HF (fluoreto de hidrogênio), e) $C_4H_8Cl_2S$ (gás Mostarda), f) NH_3 (gás amoníaco), g) PH_3 (Fosfina), h) $C_4H_{10}FO_2P$ (gás Sarin) e i) SO_2 (dióxido de enxofre).....	26
Figura 8. Saturação do <i>gap</i> eletrônico e propriedades ópticas dos oligômeros de PPy: a) abordagem de MK e b) aproximação de Meier. Os retângulos em cinza definem a faixa de valores experimentais.....	34
Figura 9. a) Comprimentos das ligações carbono-carbono ao longo da cadeia principal dos oligômeros de PPy-R; b) comprimentos médios da ligação para cada derivado.....	36
Figura 10. Influência das cadeias laterais na energia dos a) orbitais de fronteira e b) <i>gaps</i> eletrônicos.....	37
Figura 11. Correlação entre as energias dos orbitais de fronteira dos derivados e os parâmetros de Hammett dos ligantes: (a, c e e) E_{HOMO} e (b, d e f) E_{LUMO}	39
Figura 12. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira na estrutura dos derivados de PPy: HOMO (H) e LUMO (L).....	40
Figura 13. a) Sobreposição espacial dos orbitais de fronteira dos derivados em relação ao PPy não modificado (valores normalizados); b) energias estimadas de ligação do éxciton em cada sistema.....	41
Figura 14. a) Espectros de absorção óptica teórica de derivados de PPy e b) correlação entre as posições dos picos principais e os parâmetros de Hammett dos ligandos. PPy- NH_2 não é considerado na regressão.....	42
Figura 15. TDOS de derivados em relação ao PPy não modificado e PDOS	

associada a grupos laterais e as cadeias principais: a) PPy-CCH, b) PPy-CH ₃ , c) PPy-C ₆ H ₅ , d) PPy-CN, e) PPy-F, f) PPy-NH ₂ , g) PPy-NO ₂ ,h) PPy-OCH ₃ ,e i) Ppy-OH.....	45
Figura 16. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy puro: estrutura (linha 1) f ⁺ (linha 2), f (linha 3) e f ⁰ (linha 4).....	46
Figura 17. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-CCH: estrutura (linha 1) f ⁺ (linha 2), f (linha 3) e f ⁰ (linha 4).....	47
Figura 18. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-CH ₃ : estrutura (linha 1) f ⁺ (linha 2), f (linha 3) e f ⁰ (linha 4).....	47
Figura 19. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-C ₆ H ₅ : estrutura (linha 1) f ⁺ (linha 2), f (linha 3) e f ⁰ (linha 4).....	48
Figura 20. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-CN: estrutura (linha 1) f ⁺ (linha 2), f (linha 3) e f ⁰ (linha 4).....	48
Figura 21. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-F: estrutura (linha 1) f ⁺ (linha 2), f (linha 3) e f ⁰ (linha 4).....	49
Figura 22. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-NH ₂ : estrutura (linha 1) f ⁺ (linha 2), f (linha 3) e f ⁰ (linha 4).....	49
Figura 23. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-NO ₂ : estrutura (linha 1) f ⁺ (linha 2), f (linha 3) e f ⁰ (linha 4).....	50
Figura 24. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-OCH ₃ : estrutura (linha 1) f ⁺ (linha 2), f (linha 3) e f ⁰ (linha 4).....	50
Figura 25. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-OH: estrutura (linha 1) f ⁺ (linha 2), f (linha 3) e f ⁰ (linha 4).....	51
Figura 26. Representação gráfica dos índices de Hammett dos grupos considerados no presente trabalho. As colorações definem diferentes grupos de reatividade.....	52
Figura 27. Energias médias de ligação.....	53
Figura 28. Espectros de absorção óptica do PPy isolado e na presença dos gases: a) AsH ₃ , b) Cl ₂ , c) H ₂ S, d) HF, e) Mostarda, f) NH ₃ , g) PH ₃ , h) Sarin e i) SO ₂ . d ₁ , d ₂ e d ₃ representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.....	55
Figura 29. Espectros de absorção óptica do PPy-CCH isolado e na presença dos gases: a) AsH ₃ , b) Cl ₂ , c) H ₂ S, d) HF, e) Mostarda, f) NH ₃ , g) PH ₃ , h) Sarin e i) SO ₂ . d ₁ , d ₂ e d ₃ representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.....	56
Figura 30. Espectros de absorção óptica do PPy-CN isolado e na presença dos	

gases: a) AsH_3 , b) Cl_2 , c) H_2S , d) HF , e) Mostarda, f) NH_3 , g) PH_3 , h) Sarin e i) SO_2 . d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.....	57
Figura 31. Densidade de estados total (TDOS) do PPy isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.....	58
Figura 32. Densidade de estados total (TDOS) do PPy-CCH isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.....	58
Figura 33. Densidade de estados total (TDOS) do PPy-CN isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.....	58
Figura 34. Exemplificação do transporte de portadores carga em um material polimérico: a) desordem espacial; b) desordem energética; c) panorama geral resultante.....	60
Figura 35. Densidade de estados total (TDOS) relativa às moléculas isoladas dos gases. Regiões em cinza e em branco representam estados eletrônicos ocupados e desocupados, respectivamente.....	61
Figura A1. PPy-CN com 3 analitos de gás Cl_2 : a) antes e b) após otimização de geometria.....	75
Figura A2. PPy-CN com 3 analitos de gás SO_2 : a) antes e b) após otimização de geometria.....	75
Figura B1. Energia média de ligação obtidos numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d): valores corrigidos e não corrigidos pela aproximação CP.....	76
Figura B2. Energia média de ligação obtidos numa abordagem DFT/M06HF/6-31G(d): valores corrigidos e não corrigidos pela aproximação CP.....	76
Figura C1. Densidade de estados total (TDOS) do PPy isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente (abordagem DFT/M06HF/6-31G(d)).....	77
Figura C2. Densidade de estados total (TDOS) do PPy-CCH isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente (abordagem DFT/M06HF/6-31G(d)).....	77
Figura C3. Densidade de estados total (TDOS) do PPy-CN isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente (abordagem DFT/M06HF/6-31G(d)).....	78

Lista de Tabelas

Tabela 1. Grupos laterais considerados no presente trabalho e parâmetros de Hammett associados a efeitos de ressonância (σ_R) e indutivos (σ_I).....	26
Tabela 2. Dados de absorção óptica associados às principais transições de derivados de PPy (abordagem TD-DFT/M06HF/6-31G (d)).....	43
Tabela 3. Variações percentuais dos valores de energia média dos sistemas baseados em PPy-CCH e PPy-CN em relação aos contendo o PPy não modificado.....	54
Tabela 4. Sumário das respostas observadas na TDOS dos sistemas adsorvidos	59

Lista de símbolos

B3LYP: funcional de troca híbrido de 3 parâmetros de Becke e de correlação de Lee-Yang-Parr

BLA: alternância dos comprimentos de ligação (do inglês *bond length alternation*)

BSSE: erro de superposição de base (do inglês *basis set superposition error*)

CEE: cálculo de estrutura eletrônica

db: ligações duplas (do inglês *double bonds*)

DFT: teoria do funcional da densidade (do inglês *density functional theory*)

EA: afinidade eletrônica (do inglês *electron affinity*)

ERG: grupos que inserem elétrons (do inglês *electron releasing groups*)

EWG: grupos que retiram elétrons (do inglês *electron withdrawing groups*)

GD3: versão D3 da correção de dispersão de Grimme com a função de amortecimento original

HF: abordagem Hartree-Fock

IP: potencial de ionização (do inglês *ionization potential*)

HOMO: orbital ocupado de maior energia (do inglês *highest occupied molecular orbital*)

KS: Kohn-Sham (abordagem empregada nos cálculos DFT)

LUMO: orbital desocupado de menor energia (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*)

M06HF: funcional híbrido global Minnesota 06 com troca 100% Hartree-Fock

MK: abordagem modificada de ajuste de curvas de saturação de propriedades ópticas de polímeros proposta por Kuhn (do inglês *modified Kuhn*)

PM6: Hamiltoniano semiempírico, método paramétrico número 6 (do inglês *parametric method 6*)

PPy: polipirrol

PDOS: densidade de estados parcial (do inglês *partial density of states*)

TDOS: densidade de estados total (do inglês *total density of states*)

TDDFT: teoria do funcional da densidade dependente do tempo (do inglês *time dependent density functional theory*)

Sumário

1. Introdução.....	14
1.1. Motivação do estudo.....	14
1.2. Sensores químicos.....	16
1.3. Polímeros orgânicos conjugados.....	17
1.4. Polipirrol (PPy).....	20
2. Objetivos.....	24
2.1. Objetivos gerais.....	24
2.2. Objetivos específicos.....	24
3. Material e Metodologia.....	25
3.1. Material.....	25
3.2. Estudos de benchmark e de saturação de propriedades optoeletrônicas.....	27
3.3. Índices de reatividade.....	30
3.4. Estudos de adsorção e influência de analitos.....	31
3.4.1. Seleção, confecção e otimização dos sistemas adsorvidos.....	31
3.4.2. Análise das energias médias de ligação.....	31
3.4.3. Análise de propriedades ópticas e densidade de estados eletrônicos.....	32
4. Resultados e Discussão.....	34
4.1. Estudo de benchmark para o PPy não modificado.....	34
4.2. Propriedades optoeletrônicas de derivados de PPy.....	35
4.3. Índices de Reatividade.....	46
4.4. Estudos de adsorção.....	52
5. Conclusões.....	63
Referências Bibliográficas.....	64
Apêndices.....	75
Apêndice A.....	75
Apêndice B.....	76
Apêndice C	77

1. Introdução

1.1. Motivação do estudo

Cerca de 99,98% do ar seco terrestre é composto dos gases nitrogênio, oxigênio e argônio (78%, 21% e 0,98% respectivamente), contudo, apesar da grande concentração destes gases, comumente eles apresentam pouca influência em fenômenos associados ao clima. De fato, a relevância de gases e aerossóis em tais fenômenos não está correlacionada à abundância relativa destes. O dióxido de carbono (CO_2), o vapor de água (H_2O) e o ozônio (O_3) são exemplos típicos de compostos gasosos que, apesar de naturalmente apresentarem baixa concentração na atmosfera, costumam desempenhar papéis centrais em fenômenos meteorológicos e associados à vida no planeta, sendo os principais responsáveis pelo efeito estufa natural e absorção de radiações (OLIVEIRA, 2005).

De fato, diversos outros compostos gasosos tipicamente encontrados em baixas concentrações podem interferir significativamente em fenômenos atmosféricos e processos produtivos industriais. Por exemplo, reações fotoinduzidas envolvendo os gases NO_x e compostos voláteis de carbono são geralmente responsáveis pela formação de ozônio na Troposfera, onde é considerado um grave poluente. Compostos SO_2 e NO_x , por sua vez, são tipicamente associados à fenômenos de chuva ácida. Particulados finos, advindos de processos de queima ou reações fotoinduzidas, podem interferir de forma apreciável na umidade e espalhamento de luz na atmosfera, além de estarem comumente associados à origem de sérios problemas respiratórios em seres vivos (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Dentro desse contexto, o monitoramento da concentração destes componentes gasosos (bem como outros) na atmosfera é de grande importância em atividades de análise e controle presentes em diversos ramos da economia: agricultura, engenharia civil, medicina, telecomunicações, segurança, meteorologia, transporte, automobilismo, monitoramento ambiental, etc (LIU et al., 2012); sendo comumente realizado através do uso de sensores químicos.

De modo geral, sensores químicos são dispositivos que permitem a determinação, identificação e quantificação de espécies químicas presentes em fase líquida ou gasosa de uma determinada amostra. Tais dispositivos são comumente

constituídos por uma camada quimicamente seletiva, cuja função é interagir com um determinado composto, a fim de permitir a sua identificação. A camada ativa de sensores químicos, por sua vez, pode ser baseada em distintos materiais, apresentando variados métodos de detecção, sensibilidades e mecanismos de resposta (BATZILL, 2006; CHEN; LU, 2005; LIU et al., 2012).

Dentre as diferentes classes de materiais atualmente usados na confecção de sensores químicos, o uso de polímeros é bastante promissor, principalmente devido ao baixo custo e versatilidade destes materiais (BAI; SHI, 2007; MANDÚ; BATAGINETO, 2018; ZENG et al., 2007). Materiais poliméricos, além de apresentarem notáveis propriedades opto-eletrônicas e estruturais, as quais permitem o seu uso em diferentes aplicações tecnológicas, contam com uma grande variabilidade de síntese, que possibilita a obtenção de derivados com propriedades diferenciadas de forma relativamente fácil (BAI; SHI, 2007). Tal característica é de grande relevância no que tange à fabricação de sensores químicos de alta seletividade, uma vez que um grande número de substituições e funcionalizações pode ser testado a fim de ajustar a interação destes materiais com moléculas a serem adsorvidas.

Apesar das características promissoras de materiais poliméricos como componentes da camada ativa de sensores químicos, frequentemente o mecanismo de interação das espécies a serem detectadas com estes materiais é bastante complexo e de difícil descrição. A fim de melhor compreender tais interações, estudos teóricos são de grande relevância, permitindo não somente acessar detalhes acerca do processo de adsorção, como também avaliar o efeito promovido pela espécie adsorvida na resposta do sistema (RYAN; TAYLOR, 2010). Com base nestas informações, pode-se frequentemente direcionar o estudo experimental de novos materiais e propor estruturas/funcionalizações capazes de melhorar a eficiência dos dispositivos a serem confeccionados (MANDU, 2018).

De fato um número crescente de trabalhos acerca deste tema tem sido publicado (KUMAR et al., 2013; OUBAL et al., 2013; SHOKUHI RAD et al., 2016a, 2016b; ZHANG et al., 2009), contudo, frequentemente tais estudos são realizados considerando-se um número limitado de funcionalizações e não contam com uma análise preliminar da influência destas nas propriedades dos polímeros, em especial em sua reatividade. Deste modo os detalhes acerca da seletividade dos sistemas são, em geral, pouco discutidos.

1.2. Sensores químicos

O mecanismo da detecção de um determinado elemento se dá por meio da adsorção deste sobre a camada ativa do sensor, o que leva à alteração de algumas propriedades do material detector, como por exemplo, ópticas, eletrônicas, magnéticas, entre outras. Neste processo, pode ocorrer reações químicas e também transferência de cargas entre a camada ativa do sensor e os compostos a serem detectados (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2004).

Para avaliar a interação entre o sensor e os elementos químicos externos, alguns indicadores são extremamente relevantes, como: sensibilidade (mínimo de concentração passível de detecção), seletividade (capacidade de detectar um determinado analito), tempo de resposta, consumo de energia, reversibilidade (capacidade do sensor voltar ao seu estado original após a detecção), capacidade de adsorção e custo relativo (LIU et al., 2012).

Para a detecção de um determinado analito, é necessário o monitoramento das propriedades do sensor e a compreensão do padrão de alteração associado à interação deste como o material sendo detectado. Dentre as diferentes propriedades comumente avaliadas, destaca-se o monitoramento das propriedades elétricas.

Diversos são os materiais e metodologias utilizados em sensores baseados em respostas elétricas, os quais apresentam vantagens e desvantagens. Por exemplo, semicondutores baseados em óxidos metálicos são comumente usados como sensores químicos em aplicações industriais e civis, principalmente devido ao seu baixo custo relativo, curto tempo de resposta e razoável tempo de vida útil; contudo geralmente apresentam um gasto de energia relativamente alto, possuindo também baixas sensibilidade e seletividade relativas. Polímeros semicondutores, por outro lado, apresentam alta sensibilidade, rápida resposta e baixo custo, sendo geralmente utilizados no monitoramento do ar em ambientes internos, indústrias químicas e ambientes de armazenamento de produtos sintéticos, contudo apresentam desvantagens intrínsecas associadas a irreversibilidade e baixa seletividade. Materiais mais avançados, como os nanotubos de carbono, tem despertado grande interesse, principalmente em se tratando de aplicações de alta tecnologia, no entanto, a maioria das técnicas de obtenção são de alto custo, o que dificulta a sua aplicação em larga escala (ZHANG et al., 2020).

Métodos baseados na variação de outras propriedades também podem ser

utilizados em sensores químicos, sendo eles:

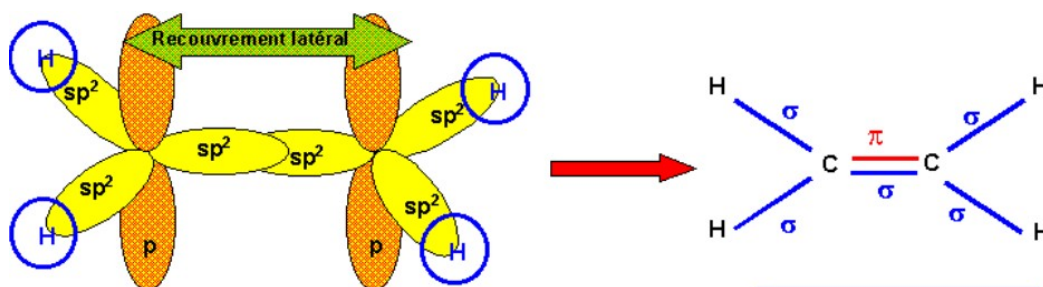
- Métodos ópticos: método de alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, que, no entanto, apresenta problemas de miniaturização e tem custos consideráveis;
- Métodos Calorimétricos: métodos interessantes para aplicações industriais que apresentam boa estabilidade à temperatura ambiente, baixo custo relativo e sensibilidade razoável. Contudo envolvem riscos de envenenamento e explosão;
- Métodos cromatográficos: comumente empregados em análises laboratoriais, apresentando alta sensibilidade e seletividade, contudo, estão associados a um alto custo relativo e a dificuldade de miniaturização;

Com base nessas informações, os polímeros orgânicos conjugados definem-se como materiais de grande potencial na confecção de sensores químicos, uma vez que, dada a profunda influência das características químicas e conformacionais nas suas propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas quase todos os métodos acima mencionados podem ser explorados no sentido de se estabelecer sistemas com respostas otimizadas.

1.3. Polímeros orgânicos conjugados

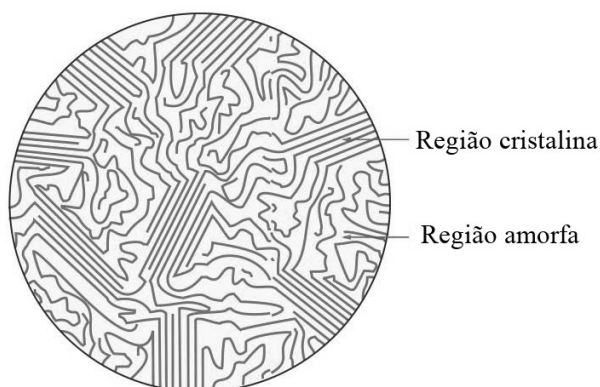
Polímeros orgânicos conjugados são materiais que aliam as propriedades opto-eletrônicas intrínsecas de semicondutores com as propriedades mecânicas e de processamento de polímeros. A característica principal destes materiais é o fato de apresentarem uma cadeia principal composta por ligações simples e duplas alternadas (SCHWARTZ, 2003).

Esses materiais conjugados são constituídos de subestruturas aproximadamente planares, formadas devido à hibridização sp^2 dos orbitais atômicos dos átomos de carbono dos quais são compostos. Cada um destes orbitais forma uma ligação σ com os átomos vizinhos, a quarta ligação, representada pela ligação dupla, é formada pela sobreposição dos orbitais não hibridizados (p_z) e é chamada de ligação π (COMPANION; GUIMARÃES, 1999). A Figura 1 exemplifica a formação das ligações σ e π no etileno (C_2H_4), para fins de ilustração.

Figura 1. Ligações σ e π do etileno (C_2H_4)

Fonte: <http://www.chimie-briere.com/molq/molq.htm>

As ligações duplas alternadas localizadas na cadeia principal são responsáveis pela formação do orbital molecular π (sistema π), os quais são os principais responsáveis pela delocalização de elétrons ao longo da cadeia. *A priori*, tal condição permitiria que o sistema π se estendesse ao longo de toda a cadeia polimérica, no entanto, em sistemas reais há a ocorrência de defeitos físicos aleatórios na cadeia principal, os quais produzem torções que limitam tais orbitais a somente algumas unidades de repetição (SCHWARTZ, 2003). Para fins de exemplificação, a Figura 2 ilustra a conformação de um polímero semicristalino, onde grandes domínios planares são esperados. Sistemas π muito menos estendidos são esperados em polímeros amorfos.

Figura 2. Ilustração da estrutura de um polímero semicristalino.

Fonte: Adaptado de (WAŁĘSA; MALUJDA; TALAŚKA, 2018)

Com a formação dos orbitais moleculares, surgem os orbitais de fronteira da molécula: o orbital ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) e o orbital desocupado de menor energia (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) (LEVINE, 1999). Em sistemas conjugados, tais orbitais são geralmente formados pela combinação dos orbitais atômicos do tipo p_z , estando

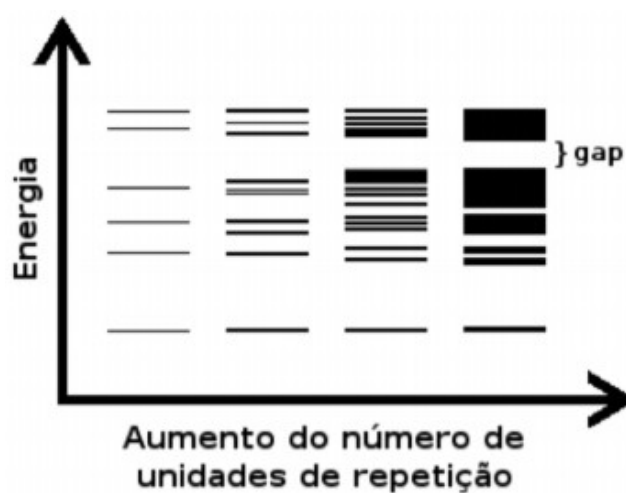
associados ao sistema π molecular.

Em geral, as propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais conjugados estão diretamente relacionadas à existência desses orbitais de fronteira, pois é normalmente entre esses níveis de energia que ocorrem as transições eletrônicas, transporte de carga, recombinação e dissociação de éxcitons (BATAGIN-NETO, 2009).

Em se tratando de um oligômero, ao se conectar unidades com uma estrutura eletrônica similar, notam-se desdobramentos dos estados eletrônicos das unidades monoméricas, com isso faixas de energia são formadas a partir dos níveis de energia quantizados das unidades. Tal configuração define intervalos permitidos (bandas) e proibidos (*gaps*) de energia. A Figura 3 ilustra a relação entre o aumento do número de unidades de repetição e a formação das bandas de energia. De forma geral, com o aumento do número de unidades nota-se um estreitamento do *gap*.

As bandas de energia ocupadas são geralmente denominadas “bandas de valência” e as bandas de energias não preenchidas são conhecidas como “bandas de condução”. Com base na posição relativa entre estas bandas e a delocalização de elétrons é possível caracterizar um material como sendo semicondutor, condutor ou isolante (BATAGIN-NETO, 2009).

Figura 3. Representação da relação entre a formação das bandas (e *gaps*) e o número de unidades de repetição de um polímero.



Fonte: (BATAGIN-NETO, 2009)

No que tange às características ópticas de polímeros conjugados, quando ocorre a incidência de luz com energia $h\nu$ idêntica à diferença de energia entre

níveis ocupados e desocupados, há a probabilidade de ocorrer a transição de elétrons dos níveis de menor energia para os de maior energia. A probabilidade de absorção da luz depende da sobreposição espacial entre os orbitais envolvidos (entre outros fatores), sendo, em geral, mais efetiva entre os níveis de fronteira (os quais, por sua vez, frequentemente estão associados ao sistema π do polímero).

Considerando a Figura 3, quanto maior o comprimento da cadeia principal de um polímero, maior será o estreitamento do *gap*, permitindo, assim, que ocorra a fotoexcitação em frequências menores. No entanto, em sistemas reais observa-se um limite de saturação, a partir do qual não há variação apreciável do *gap* com o aumento do número de meros (MEIER; STALMACH; KOLSHORN, 1997). Esta situação define um comprimento efetivo de conjugação, o qual é associado à saturação das propriedades opto-eletrônicas dos polímeros. Tal limite possibilita o estudo das propriedades de sistemas ditos infinitos (polímeros) a partir de unidades de tamanho reduzido (oligômeros), as quais carregam relevantes informações acerca do sistema real.

1.4. Polipirrol (PPy)

O polipirrol (PPy) pertence a uma classe de polímeros orgânicos conjugados bastante conhecidos por possuírem boas propriedades ópticas e elétricas. Seu baixo custo relativo, facilidade de processamento e versatilidade de síntese o define como um material promissor para aplicações em dispositivos (YUSSUF et al., 2018).

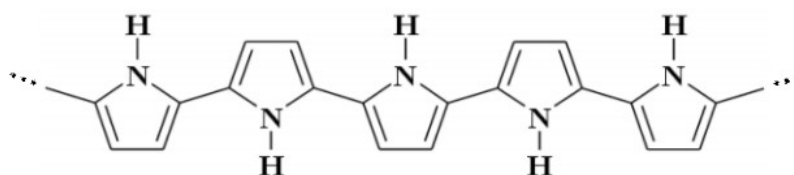
Em especial, tais características são de grande relevância no que tange à fabricação de sensores químicos de alta seletividade, uma vez que um grande número de substituições e funcionalizações pode ser testado, a fim de se ajustar a interação destes materiais com os analitos (JAIN; JADON; PAWAIYA, 2017; RAMANAVIČIUS; RAMANAVIČIENĖ; MALINAUSKAS, 2006).

O PPy é bastante utilizado em sensores de detecção de gás, sendo um dos polímeros conjugados mais aplicados para esse tipo de finalidade, principalmente devido às suas relevantes propriedades elétricas. Em particular, apresenta respostas elétricas precisas e rápidas mediante a interação com analitos (BIBI et al., 2015; GHOORCHIAN; ALIZADEH, 2018).

De forma geral, o PPy é um polímero orgânico que se origina a partir da polimerização de unidades pirrol (composto aromático C_4H_4NH), sendo facilmente

obtido através da polimerização por oxidação química ou eletroquímica (CHOUGULE et al., 2011).

Figura 4. Representação esquemática do Polipirrol (PPy)



Fonte: (SILVA, 2010)

Um dos primeiros relatos acerca da síntese de PPy se deu por volta de 1916, por meio da oxidação do pirrol em água oxigenada (H_2O_2). Tal procedimento dá origem a um pó amorfo chamado “pirrol negro” (*black pyrrole*). Posteriormente, em 1968, o PPy foi sintetizado eletroquimicamente em solução de ácido sulfúrico. Contudo, somente em 1979, com a obtenção de filmes através de síntese eletroquímica, que este polímero passou a receber grande atenção, principalmente devido à melhoria considerável de sua condutividade, estabilidade e aderência (DA COSTA BATALHA, 2016).

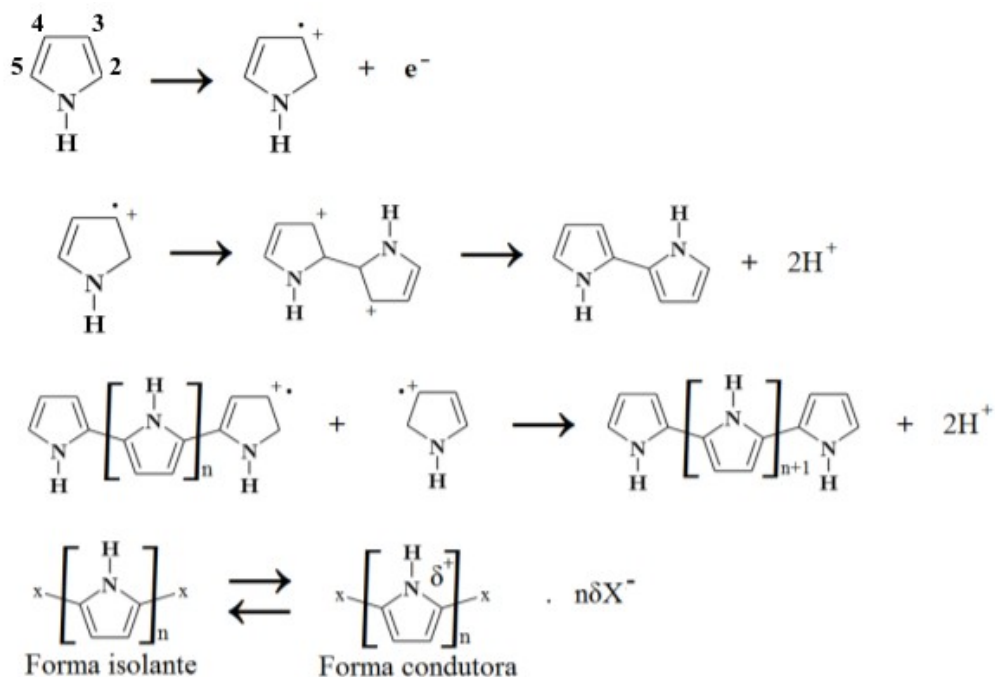
O PPy é incolor e torna-se escuro quando fica em contato com o ar, tendo suas propriedades preservadas sob refrigeração. Apresenta pouca solubilidade em água e compostos alcalinos aquosos, porém é bastante solúvel em álcool, benzeno e éter etílico. Quando submetido a temperaturas entre 300 e 350°C não se funde e se decompõe. A presença de átomos de nitrogênio na cadeia principal ajuda a aumentar a condutividade do material. Em especial, quando dopado nota-se um aumento expressivo de condutividade (em média de mil vezes) (TEIXEIRA, 2014).

A síntese do PPy pode ser feita através de uma técnica de polimerização oxidativa química, com o uso de monômeros pirrol. Nessa rota de síntese, origina-se uma substância oxidada (pirrol) e uma substância reduzida, a qual pode ser $FeCl_3$, Br_2 , I_2 , $CuCl_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$ (NOGUEIRA, 2010; SANTIM, 2011). O processo é exemplificado na Figura 5.

Dessa forma, cadeias de oligômeros vão se formando sucessivamente por acoplamentos nas posições 2 e 5. Há também a possibilidade de formação de defeitos nas posições 1 e 5. Com a oxidação da cadeia polimérica, surge o processo de dopagem, o que leva à formação de um polícatión carregado que é equilibrado

pela inserção de um contra ânion dopante (X^-). Em geral, o PPy na forma oxidada é condutor e na forma reduzida isolante (DA COSTA BATALHA, 2016).

Figura 5. Exemplificação do processo de oxidação do pirrol para a formação do PPy.



Fonte: Adaptado de (DA COSTA BATALHA, 2016)

O PPy também apresenta boa estabilidade frente a modificações químicas, levando a derivados com propriedades modificadas que geralmente não apresentam expressiva degradação de suas características ópticas e elétricas (ALMEIDA et al., 2014; DING et al., 2008; REYNOLDS et al., 1994).

Nesse contexto, diversos derivados modificados deste material foram sintetizados por meio de métodos distintos, incluindo as funcionalizações nas posições 3 ou 3-4 (PPy 3 ou 3-4 substituídos) (BENINCORI et al., 2000; HAVINGA et al., 1989; KON; FOOS; ROSE, 1992; MIZERA et al., 2019) e sobre o nitrogênio (PPy N-substituído) (GURSOY; UYGUN (GOK); TILKI, 2010; ISHII et al., 2019; LALLEMAND et al., 2007), bem como a copolimerização/co-oligomerização (AK et al., 2008; CAMURLU, 2014; WANG; LI; YANG, 2001). Historicamente, a funcionalização do PPy tem sido comumente realizada por N-substituição, entretanto, tais abordagens levam a materiais com condutividade reduzida (até 3 ordens de magnitude inferior ao PPy) (BENINCORI et al., 2000; CAMURLU, 2014; HAVINGA et al., 1989; KON; FOOS; ROSE, 1992) apesar de apresentarem maior

simetria e planaridade (GURSOY; UYGUN (GOK); TILKI, 2010). Neste contexto, materiais 3 e 3-4 substituídos têm sido apontados como candidatos promissores para aplicações em optoeletrônica, apesar das dificuldades associadas à sua síntese (LO et.al.,2020; SANTOS et.al.,2019; MIZERA et.al.,2019; SARDARI et.al.,2018 ;BENINCORI et al., 2000; WANG; LI; YANG, 2001).

Devido aos desafios intrínsecos associados à obtenção de derivados de PPy 3-substituídos, o uso de técnicas de modelagem molecular pode ser considerado uma forma interessante de se obter/propor materiais com propriedades específicas para cada aplicação. De fato, cálculos de estrutura eletrônica têm sido extensivamente empregados para identificar novos materiais com propriedades melhoradas para áreas variadas (ALVES et al., 2018; IRFAN; ASSIRI; AL-SEHEMI, 2018; JIN et al., 2018; JIN; IRFAN, 2017; MANDÚ; BATAGIN-NETO, 2018; WAZZAN; EL-SHISHTAWY; IRFAN, 2018), incluindo derivados de PPy (ARADILLA; ESTRANY; ALEMÁN, 2013; GOCLON; WINKLER, 2018; MA; LI; JIANG, 2002; MIZERA et al., 2019; SALZNER, 1999; TOUFIK et al., 2012; VU et al., 2018). No entanto, em geral, o estudo das substituições não é realizado de forma sistemática, o que dificulta a definição de padrões/regras para o desenvolvimento de compostos otimizados.

Neste contexto, na presente monografia, apresenta-se uma série de resultados de cálculos de estrutura eletrônica na análise da influência de grupos laterais nas propriedades estruturais, ópticas eletrônicas e de reatividade de derivados de PPy 3-substituídos, visando prioritariamente a aplicação em sensores químicos. Para este propósito, os substituintes empregados foram selecionados com base em suas propriedades de doação/retirada de elétrons em relação cadeia principal (CAREY; SUNDBERG, 2007).

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Obter informações a nível molecular que permitam o desenvolvimento de novos derivados de PPy para a utilização em sensores químicos para detecção de gases.

2.2. Objetivos específicos

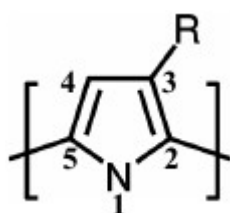
Utilizar cálculos de estruturas eletrônicas (CEE) para analisar as propriedades, ópticas, eletrônicas e de reatividade de diferentes derivados de PPy, a fim de se identificar compostos com potencialidade para o uso em sensores químicos.

3. Material e Metodologia

3.1. Material

A Figura 6 apresenta a estrutura básica comum a todos os derivados de PPy avaliados no presente estudo. Em particular, diferentes funcionalizações foram consideradas com base em distintos grupos laterais (**R**), fixados na posição 3 da unidade de repetição do PPy.

Figura 6. Estrutura básica de repetição comum aos derivados de PPy estudados.



Fonte: o autor

Os grupos laterais foram selecionados de acordo com seus índices de Hammett, que indicam a tendência destes substituintes em inserir ou retirar elétrons da cadeia principal de sistemas ressonantes (CAREY; SUNDBERG, 2007; MANDÚ; BATAGIN-NETO, 2018).

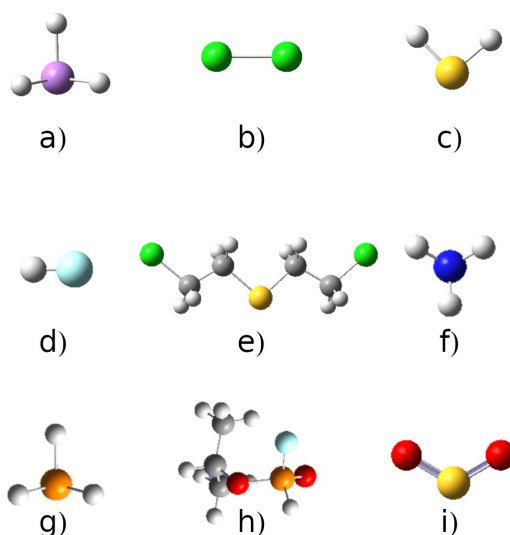
Tem sido relatado que as propriedades de transferência de elétrons dos substituintes ligados na posição 3 dos pirróis são praticamente idênticas àquelas observadas nos derivados de benzeno monossustituídos (ZBOROWSKI et al., 2017), o que valida a análise aqui apresentada. Os valores positivos de σ_I e σ_R sugerem que o substituinte atua como um grupo retirador de elétrons (EWG, do inglês *electron withdrawing groups*), enquanto valores negativos estão associados a grupos que inserem elétrons no sistema (ERG, do inglês *electron releasing groups*) por meio de efeitos indutivos (σ_I) e ressonantes (σ_R). A Tabela 1 ilustra os substituintes utilizados, seguidos pelos seus parâmetros ressonantes e indutivos de Hammett (CAREY; SUNDBERG, 2007).

Tabela 1. Grupos laterais considerados no presente trabalho e parâmetros de Hammett associados a efeitos de ressonância (σ_R) e indutivos (σ_I) (CAREY; SUNDBERG, 2007).

ID	R	σ_I	σ_R
1	H	0.00	0.00
2	CCH	0.29	-0.04
3	CH ₃	-0.01	-0.16
4	C ₆ H ₅	0.12	-0.11
5	CN	0.57	0.08
6	F	0.54	-0.48
7	NH ₂	0.17	-0.80
8	NO ₂	0.67	0.10
9	OCH ₃	0.30	-0.58
10	OH	0.24	-0.62

Nos estudos de adsorção foram considerados como analitos as espécies gasosas: AsH₃ (arsina), Cl₂ (gás clorídrico), H₂S (gás sulfídrico), HF (fluoreto de hidrogênio), NH₃ (gás amoníaco), C₄H₁₀FO₂P (gás Sarin), C₄H₈Cl₂S (gás Mostarda), SO₂ (dióxido de enxofre) e PH₃ (fosfina) que estão representados na Figura 7.

Figura 7. Estruturas dos gases utilizados nos estudos de adsorção: a) AsH₃ (Arsina), b) Cl₂ (gás clorídrico), c) H₂S (gás sulfídrico), d) HF (fluoreto de hidrogênio), e) C₄H₈Cl₂S (gás Mostarda), f) NH₃ (gás amoníaco), g) PH₃ (Fosfina), h) C₄H₁₀FO₂P (gás Sarin) e i) SO₂ (dióxido de enxofre).



Fonte: o autor

De forma geral o Cl₂, HF, NH₃, SO₂, PH₃, H₂S são exemplos de gases usados e/ou advindos de processos industriais ou associados à agricultura, enquanto que os gases Sarin e Mostarda são compostos extremamente tóxicos empregados para fins

bélicos e em ataques terroristas. Estas espécies gasosas foram selecionadas devido a suas elevadas toxicidades, podendo levar diversos problemas fisiológicos como falhas renais severas, sérios problemas respiratórios, danos pulmonares, convulsões, vômitos, paralisia, cegueira, danos ao sistema nervoso, queimaduras de segundo e terceiro grau ou mesmo a morte (FOWLER; WEISSBERG, 1974; DAS; BLANC, 1993; GUIDOTTI, 1996; TOMAZ et al., 2003; RYER-POWDER, 1991; NISHIWAKI et al., 2001; GHABILI et al., 2010; AMÂNCIO; NASCIMENTO, 2012; FLORÃO et al., 2004), o que evidencia o interesse no estudo de sistemas sensíveis à sua presença.

3.2. Estudos de *benchmark* e de saturação de propriedades optoeletrônicas

Visando obter um sistema oligomérico representativo, capaz de descrever as principais propriedades optoeletrônicas do PPy, estudos preliminares de saturação para o sistema não modificado foram realizados. Estruturas oligoméricas contendo de 2 a 14 unidades de repetição foram confeccionadas com o auxílio do pacote computacional Molden 5.0 (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000) e pré-otimizadas em uma abordagem Hartree-Fock (HF) usando método semiempírico PM6 (*parametric method 6*) (STEWART, 2007), implementado no pacote computacional MOPAC2016 (STEWART, 1990, 2018).

As estruturas foram então re-otimizadas em uma abordagem DFT, usando dois funcionais híbridos de correlação e troca: i) funcional de troca de 3 parâmetros de Becke e de correlação de Lee-Yang-Parr (B3LYP) (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988; STEPHENS et al., 1994; VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980) e ii) funcional global Minnesota 06 com troca 100% HF (M06HF) (ZHAO; TRUHLAR, 2006). O conjunto de funções de base 6-31G (d) foi utilizado para todos os átomos, em ambos os casos.

Todas as otimizações foram conduzidas bloqueando-se as estruturas principais dos oligômeros em configurações planares. Tal abordagem visa representar de forma apropriada subestruturas planarizadas presentes no polímero, as quais geralmente dominam suas propriedades optoeletrônicas em filmes finos (ROLDÃO et al., 2018; SCHWARTZ, 2003). Os cálculos foram realizados com o auxílio do pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009).

A fim de identificar padrões de saturação das propriedades do PPy, cálculos

dos espectros de absorção óptica foram conduzidos para se estimar a posição dos picos principais e energias de transição vertical dos oligômeros. Para tanto, foi utilizada uma abordagem DFT dependente do tempo (TDDFT). Os funcionais B3LYP e M06HF foram considerados nos cálculos do TDDFT, uma vez que vários estudos apontam algumas limitações do B3LYP na predição de energias eletrônicas de transição de polímeros em função do tamanho dos oligômeros (KÖRZDÖRFER et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2016; WYKES; MILIÁN-MEDINA; GIER SCHNER, 2013). De fato, algumas dessas limitações foram superadas com o uso de funcionais com correção de longo alcance ou com aumento da contribuição de troca exata de Hartree-Fock, o que justifica o uso do funcional M06HF no presente estudo (AL-SEHEMI; AL-MELFI; IRFAN, 2013; JIN et al., 2018; KÖRZDÖRFER et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2016; WYKES; MILIÁN-MEDINA; GIER SCHNER, 2013). Novamente foi utilizado o conjunto de funções de base 6-31G (d) para todos os átomos, em ambos os casos. Os limites de saturação foram estimados pelas abordagens de Meier (Eq. 1) (MEIER; STALMACH; KOLSHORN, 1997) e Kuhn modificada (MK, Eq. 2) (GIER SCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007).

$$\lambda(n) = \lambda_{\infty} - \Delta \lambda \cdot e^{-a(n-1)} \quad (1)$$

$$E(n_{db}) = E_1 \sqrt{1 - D_k \cos\left(\frac{\pi}{n_{db} + 1}\right)} - A \cdot e^{-B \cdot n_{db}} \quad (2)$$

na Eq. 1 (equação de Meier), n representa o número de unidades de repetição presentes no oligômero, $\Delta \lambda = \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda(n) - \lambda(1)$ representa a mudança total do pico principal de absorção devido ao aumento da conjugação, e o parâmetro a indica a rapidez com que o limite de uma cadeia infinita é alcançado (BATAGIN-NETO et al., 2013a). A Eq. 2 (abordagem de MK) é composta de dois termos, o primeiro define um modelo físico (baseado em mecânica clássica) para a descrição de um conjunto de osciladores acoplados (representando as ligações duplas), enquanto o termo exponencial define um fator de correção, associado a efeitos de terminação. Em geral, E representa a energia de transição do oligômero, n_{db} representa o número de ligações duplas (db, do inglês *double bonds*) ao longo das cadeias de oligômeros, E_1 define a energia de transição associada a cada db e D_k indica quão fortemente as db são acopladas (GIER SCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007; OLIVEIRA et al., 2016).

Em particular, da Eq. 1 é possível prever o comprimento de conjugação efetivo do polímero (n_{ef}), assumindo um limite de detecção para λ_{max} (tipicamente considerado como 1 nm, isto é, $\lambda_{max}(n \rightarrow \infty) - \lambda_{max}(n_{ef}) = 1 \text{ nm}$) (BATAGIN-NETO et al., 2013a).

Uma vez definido o modelo oligomérico, todos os derivados (Tabela 1) foram confeccionados, otimizados e seus descritores optoeletrônicos avaliados empregando-se a abordagem mais adequada, identificada a partir dos estudos de saturação. Dado o uso controverso de autovalores de Kohn-Sham (KS) para estimar as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) (STOWASSER; HOFFMANN, 1999), as energias dos orbitais E_{HOMO} e E_{LUMO} foram estimadas a partir dos potenciais de ionização (IP) e afinidades eletrônicas (EA) considerando as energias totais das configurações neutra (M), catiônica (M^+) e aniônica (M^-) dos derivados (estimados por cálculos *single point* - sem otimização de geometria - considerando a geometria otimizada de M):

$$E_{HOMO} = -IP = E(M) - E(M^+) \quad (3)$$

$$E_{LUMO} = -EA = E(M^-) - E(M) \quad (4)$$

Em geral, as energias de ionização estimadas por meio das Eqs. 3 e 4 são mais precisas e menos sensíveis ao tamanho das moléculas do que as obtidas das energias dos orbitais de KS (da espécie M), especialmente para os funcionais com grande quantidade de troca exata, como o M06HF (MCKECHNIE et al., 2015). As energias de excitação foram avaliadas a partir da diferença dos *gaps* eletrônicos ($E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) e a energia do menor estado singleto excitado (E_{vert}), provenientes dos cálculos TDDFT (ALVES et al., 2018; ROLDAO et al., 2018; ZHU et al., 2008):

$$E_{BX} = E_{gap} - E_{vert} \quad (5)$$

Regressões e análises estatísticas de possíveis relações quantitativas entre os parâmetros de Hammett (dos grupos laterais) e propriedades optoeletrônicas dos derivados foram também avaliadas com o auxílio de um software projetado especificamente em Fortran 90 (BATAGIN-NETO; LAVARDA, 2014).

3.3. Índices de reatividade

O estudo de reatividade local sobre a estrutura dos derivados foi realizado por meio da análise dos Índices de Fukui Condensados sobre os átomos (IFCA) (YANG; MORTIER, 1986). Tais índices descrevem como a densidade eletrônica varia quando o número de elétrons de um dado sistema é alterado, permitindo avaliar quais regiões da molécula são mais propensas à entrada ou retirada de elétrons. Tal informação é especialmente relevante na previsão da reatividade de sistemas, e tem sido utilizada com bastante sucesso na previsão de sítios reativos de polímeros (BATAGIN-NETO, 2013; BATAGIN-NETO et al., 2013b; MANDÚ; BATAGIN-NETO, 2018).

Os IFCA apresentam uma dependência com o tipo de reação a ser observada: com a inserção, retirada ou sem alteração do número de elétrons do sistema. Para um sistema M, cuja reatividade se deseja estudar, com N elétrons, M^- conterá (N+1) elétrons (ânion) e M^+ conterá (N-1) elétrons (cátion). Neste caso os IFCA são expressos por:

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (6)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (7)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N+1) - q_k(N-1)] \quad (8)$$

sendo que $q_k(N+1)$, $q_k(N)$ e $q_k(N-1)$ representam as populações eletrônicas sobre o átomo k, respectivamente, nas espécies M^- , M e M^+ . Os índices f^+ , f^- e f^0 são usados para a análise de reações que envolvem, respectivamente, a interação de M com agentes nucleofílicos, eletrofílicos ou radicais livres.

Os IFCA foram calculados para todas as estruturas oligoméricas estudadas por meio de uma abordagem DFT, utilizando-se o funcional de correlação e troca advindo do estudo preliminar de saturação de propriedades opto-eletrônicas do PPy não modificado. O conjunto de funções de base 6-31G(d) foi utilizado para todos os átomos. As populações eletrônicas foram estimadas por meio do particionamento de carga de Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977). Tal abordagem, em geral, permite evitar a obtenção de índices negativos, os quais seriam de difícil interpretação (DE PROFT et al., 2002; ROY; PAL; HIRAO, 1999).

Os cálculos foram feitos com o auxílio do pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009).

3.4. Estudos de adsorção e influência de analitos

3.4.1. Seleção, confecção e otimização dos sistemas adsorvidos

Com base nos resultados de reatividade selecionou-se os sistemas mais promissores para os estudos de adsorção de analitos. Para fins de comparação o PPy não alterado também foi considerado. Como analitos foram consideradas as espécies: AsH_3 , Cl_2 , H_2S , HF , NH_3 , gás Sarin, gás Mostarda, SO_2 e PH_3 .

Visando avaliar possíveis propriedades sensoriais quantitativas dos sistemas, diferentes densidades relativas de analitos foram consideradas (1, 2 e 3 moléculas por oligômero). Os compostos gasosos foram posicionados nas proximidades das regiões identificadas como mais reativas dos oligômeros e os sistemas resultantes foram otimizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d). Dada a necessidade de correção de estados não ligados empregou-se a versão D3 da correção de dispersão de Grimme com a função de amortecimento original (GD3). Durante as otimizações as cadeias principais dos oligômeros foram mantidas bloqueadas no plano, tal abordagem foi realizada visando atingir dois objetivos principais: i) mimetizar condições típicas de sistemas poliméricos em filmes finos e ii) evitar que alterações estruturais, advindas do processo de otimização de geometria, se sobrepusessem aos efeitos eletrônicos da interação polímero-analito.

Para fins de ilustração, algumas estruturas adsorvidas antes e após a otimização são apresentadas no Anexo A.

3.4.2. Análise das energias médias de ligação

A fim de analisar quão efetiva era a interação entre as espécies gasosas e a cadeia polimérica, buscou-se avaliar a energia de ligação média ($E_{\text{lig-med}}$) de cada molécula de analito com os derivados poliméricos nas diferentes densidades.

Para tanto, o método de correção de “counterpoise” foi utilizado. Tal abordagem é muito útil no sentido de se obter valores de energia de ligação analito-polímero mais próximos aos reais, pois leva em consideração o erro de

superposição de base (*basis set superposition error*, BSSE) (BOYS; BERNARDI, 1970).

O BSSE pode ser definido como um erro matemático associado ao cálculo da energia de interação de sistemas diméricos não ligados quimicamente. Supondo, por exemplo dois constituintes não ligados A e B, quando o constituinte A é capaz de acessar funções adicionais de B (em distâncias intermoleculares curtas) para descrever a sua distribuição eletrônica, a espécie A é estabilizada artificialmente diante de B e vice versa. Tal estabilização, no entanto, é artificial tratando-se de um fenômeno matemático cuja correção é essencial para uma descrição apropriada do sistema.

Visando ilustrar como as energias de ligação foram estimadas, a Equação 9 descreve os valores não corrigidos, associados com a diferença entre a energia total do sistema polímero + n analitos (PPy-X/nY) com a energia dos seus constituintes isolados ($E_{\text{lig}}^{(\text{NC})}$). $E_{\text{A}}(\text{B})$ representa a energia total calculada para a espécie B (descrita em parêntesis) considerando as funções de base associadas com o sistema A. Os valores $\Delta E_{\text{BSSE}}(\text{A})$ ($E_{\text{AB}}(\text{A}) - E_{\text{A}}(\text{A})$), ilustrados nas Equações 10 e 11, representam a energia associada com o BSSE, associadas à estabilização artificial do componente A devido ao uso das funções de base (extras) do componente B. As energias corrigidas pelo método CP ($E_{\text{lig}}^{(\text{CP})}$) são então obtidas pela Equação 12.

$$E_{\text{lig}}^{(\text{NC})}(\text{PPy-X/nY}) = E_{\text{PPy-X/nY}}(\text{PPy-X/nY}) - [E_{\text{PPy-X}}(\text{PPy-X}) + E_{\text{nY}}(\text{nY})] \quad (9)$$

$$\Delta E_{\text{BSSE}}(\text{PPy-X}) = E_{\text{PPy-X/nY}}(\text{PPy-X}) - E_{\text{PPy-X}}(\text{PPy-X}) \quad (10)$$

$$\Delta E_{\text{BSSE}}(\text{nY}) = E_{\text{PPy-X/nY}}(\text{nY}) - E_{\text{nY}}(\text{nY}) \quad (11)$$

$$E_{\text{lig}}^{(\text{CP})}(\text{PPy-X/nY}) = E_{\text{lig}}^{(\text{NC})}(\text{PPy-X/nY}) - [\Delta E_{\text{BSSE}}(\text{PPy-X}) + \Delta E_{\text{BSSE}}(\text{nY})] \quad (12)$$

Os valores de energia de ligação por analitos foram obtidos dividindo-se $E_{\text{lig}}^{(\text{CP})}$ pelo número de analitos (n), e a partir destes valores foi estimada a energia de ligação média para cada sistema ($E_{\text{lig-med}}$).

3.4.3. Análise de propriedades ópticas e densidade de estados eletrônicos

A fim de avaliar a influência da presença dos diferentes analitos nos níveis de energia ao redor dos níveis de fronteira dos sistemas isolados, representações gráficas das densidades de estados totais dos sistemas foram confeccionadas com

o auxílio do pacote computacional Gabedit (ALLOUCHE, 2011).

Cálculos teóricos dos espectros de absorção dos sistemas também foram realizados. Para tanto foi empregada uma abordagem TD-DFT (time dependent - density functional theory) com funcional de correlação e troca M06HF e funções de base 6-31G(d) sobre cada átomo. Foram consideradas 5 (cinco) transições considerando apenas primeiras excitações (singles).

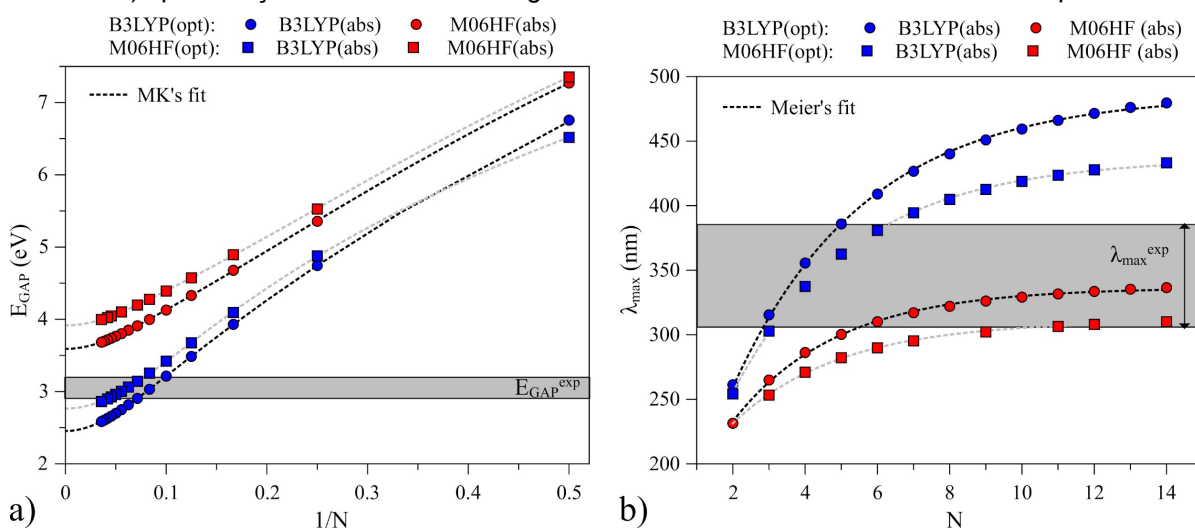
A extração de dados e a confecção dos gráficos foram realizadas empregando-se os pacotes computacionais Gabedit e Qtiplot (VASILEF, 2011).

4. Resultados e Discussão

4.1. Estudo de *benchmark* para o PPy não modificado

A Figura 8 mostra os principais resultados advindos do estudo da saturação das propriedades optoeletrônicas do PPy não modificado. Intervalos contendo os valores experimentais relatados na literatura são destacados para comparação (ABDULLA; ABBO, 2012; AK et al., 2008; ALMUNTASER et al., 2017; BOF BUFON et al., 2005; LE; KIM; YOON, 2017; SALZNER, 1999; SHIIGI et al., 2002).

Figura 8. Saturação do *gap* eletrônico e propriedades ópticas dos oligômeros de PPy: a) abordagem de MK e b) aproximação de Meier. Os retângulos em cinza definem a faixa de valores experimentais.



Fonte: o autor

De fato, há vários trabalhos experimentais sobre as características ópticas do PPy. Em geral, sabe-se que o espectro de absorção óptica deste polímero é composto por um conjunto de transições, cuja dominância é dependente do método de síntese e do nível de dopagem do material (ABDULLA; ABBO, 2012; BOF BUFON et al., 2005; SALZNER et al., 1998; SHIIGI et al., 2002). Em geral, é relatado que as principais transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do PPy não dopado (caso de interesse no presente estudo) são observadas entre 305 e 386 nm (ABDULLA; ABBO, 2012; AK et al., 2008; ALMUNTASER et al., 2017). Bandas adicionais também são relatadas em torno de 420-450 nm e 650-750 nm, contudo são comumente atribuídas a transições de bandas polaron e bipolaron, as quais são principalmente observadas em materiais dopados (ABDULLA; ABBO, 2012; ALMUNTASER et al.,

2017). Com relação ao *gap* eletrônico, valores entre 2,85 e 3,20 são reportados para o PPy não dopado (CAMURLU, 2014; LE; KIM; YOON, 2017; SALZNER et al., 1998; TOUFIK et al., 2012; ULLAH et al., 2014).

A partir da Figura 8 percebe-se que a abordagem que foi usada na otimização de geometria dos oligômeros tem uma influência menos significativa nas propriedades óticas e eletrônicas do sistema. Por outro lado, cálculos de TDDFT usando funcionais distintos levam a valores extrapolados diferentes. Maiores desvios em relação ao λ_{max} experimental são observados quando a abordagem TDDFT/B3LYP é aplicada, geralmente levando a uma superestimação desses parâmetros, o que já foi observado em outros trabalhos (ABDULLA; ABBO, 2012). Nossos resultados sugerem que o uso da abordagem TDDFT/M06HF permite uma melhor descrição das propriedades óticas desses sistemas. Em particular, percebe-se que a combinação de DFT/B3LYP/6-31G (d) (para otimização de geometria) e TDDFT/M06HF/6-31G (d) (para cálculo de absorção óptica) leva a uma melhor descrição das propriedades óticas do PPy, com erros de 2,6% em relação ao valor médio do $\lambda_{\text{máx}}$ experimental. Diante desses resultados, no presente trabalho uma abordagem TDDFT/M06HF foi selecionada para a avaliação das propriedades óticas dos sistemas baseados em PPy. Cálculos de otimização de geometria foram realizados em uma abordagem DFT/B3LYP uma vez que vários trabalhos mostram que o uso deste funcional permite uma descrição razoável dos aspectos estruturais do PPy (ALMUNTASER et al., 2017; LEE et al., 2018; MIZERA et al., 2019).

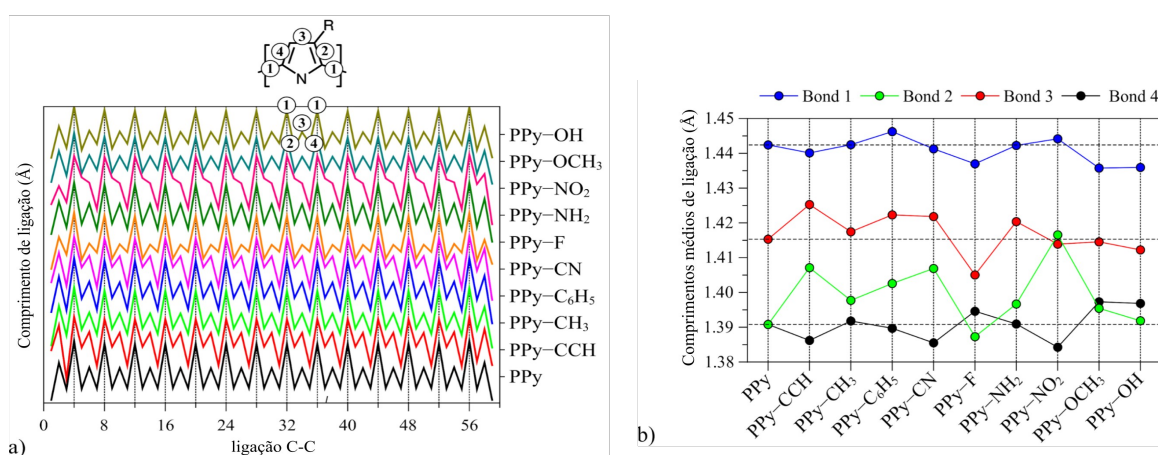
Considerando a aproximação DFT/B3LYP/6-31G (d) (opt)/TDDFT/M06HF/6-31G (d) (abs), comprimentos de conjugação efetivos de 15,3 meros foram obtidos a partir de ajustes de Meier (considerando mudanças de 1 nm no λ_{max}), os quais são compatíveis com outros trabalhos teóricos (KAYA, 2018). Por essa razão, sistemas oligoméricos com 15 unidades foram considerados para o estudo de derivados de PPy.

4.2. Propriedades optoeletrônicas de derivados de PPy

Para avaliar a influência de grupos laterais e identificar relações relevantes para o *design* de materiais baseados em PPy para aplicações variadas, propriedades estruturais, eletrônicas e óticas dos derivados de PPy foram inicialmente analisadas.

A Figura 9 apresenta a evolução dos comprimentos das ligações carbono-carbono ao longo das cadeias principais dos oligômeros. Valores maiores estão associados às ligações simples enquanto que valores menores definem ligações duplas. A partir dessa análise, é possível identificar a amplitude da alternância dos comprimentos de ligação (BLA, do inglês *bond length alternation*), que geralmente têm profunda influência na estrutura eletrônica e nas propriedades de transferência de carga dos sistemas conjugados (BRÉDAS, 1985; DEL ZOPPO et al., 1998; JACQUEMIN; ADAMO, 2011).

Figura 9. a) Comprimentos das ligações carbono-carbono ao longo da cadeia principal dos oligômeros de PPy-R; b) comprimentos médios da ligação para cada derivado.



Fonte: o autor

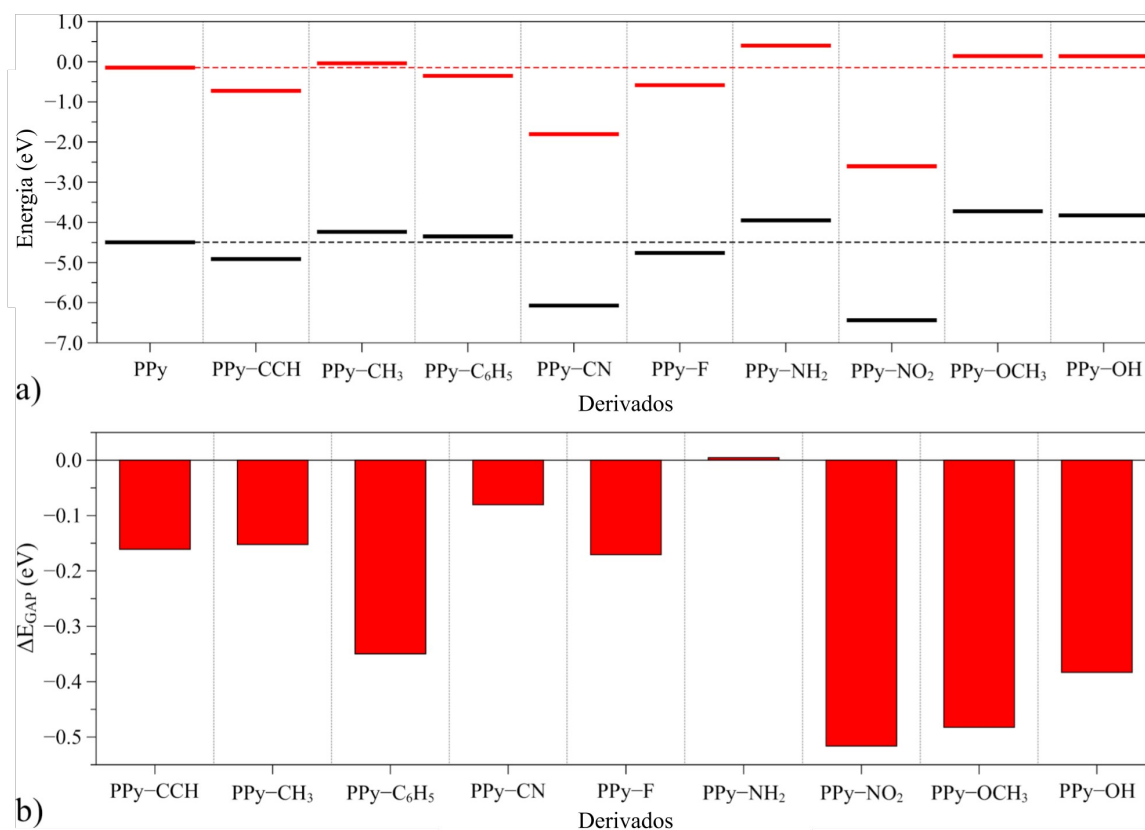
Note que o PPy não modificado apresenta anéis com ligações alternadas (ligações 2, 3 e 4 apresentam valores médios de 1,39, 1,42 e 1,39 Å, respectivamente) ligados por ligações simples (comprimento médio de 1,44 Å para ligação 1). Em geral, esta tendência é seguida pelos outros derivados, porém com um comportamento menos simétrico das ligações 2 e 4, devido à presença dos grupos laterais.

De fato, como pode ser visto na Figura 9b, devido à incorporação de grupos laterais, o comprimento da ligação 2 apresenta as variações mais expressivas e tende a se afastar dos valores associados à ligação 4, enquanto se aproxima da ligação 3 (exceto para R = F). Os efeitos mais intensos na ligação 2 são induzidos por NO₂, CN, CCH e C₆H₅, os quais apresentam efeitos indutivos positivos e fracos efeitos de ressonância no sistema (ou seja, são EWG com $\sigma_I \geq 0.12$ com $|\sigma_R| \leq 0.11$). Os demais derivados apresentam mudanças menos significativas. Características

quinoidais expressivas não são observadas nos sistemas (ou seja, não há a tendência de formação de ligações duplas unindo os anéis).

A Figura 10 apresenta a distribuição energética dos orbitais de fronteira (E_{HOMO} e E_{LUMO}) dos sistemas. As mudanças induzidas nos *gaps* eletrônicos (ΔE_{GAP}) em relação ao oligômero não modificado (PPy) também são apresentadas.

Figura 10. Influência das cadeias laterais na energia dos a) orbitais de fronteira e b) *gaps* eletrônicos.



Fonte: o autor

Como se pode notar, variações nas energias do HOMO e LUMO são observadas para a maioria dos sistemas. Em particular, nota-se que a presença dos grupos laterais NO₂, CN, CCH e F leva a uma melhoria da estabilidade química do polímero, reduzindo as energias do nível HOMO para valores abaixo de 5 eV (TAKIMIYA; OSAKA; NAKANO, 2014), com efeitos mais proeminentes em PPy-NO₂ e PPy-CN. De fato, esta característica é bastante relevante, uma vez que uma das maiores desvantagens dos derivados PPy 3-substituídos em relação aos seus análogos N-substituídos é a sua maior sensibilidade à degradação quando expostos ao ar (BENINCORI et al., 2000). Nossos resultados sugerem que tal dificuldade

poderia ser (em parte) superada por uma escolha apropriada de ligantes. Por outro lado, os sistemas PPy-OCH₃, PPy-OH, PPy-NH₂ e PPy-CH₃ apresentam aumento (não tão expressivo) das energias do HOMO. Em geral, as energias LUMO seguem as mesmas tendências qualitativas dos HOMOs.

Para a maioria dos sistemas, percebe-se uma redução dos *gaps* eletrônicos em relação ao sistema não modificado, com exceção do PPy-NH₂. As alterações mais proeminentes de E_{gap} estão associadas aos grupos NO₂, OCH₃, OH e C₆H₅. Tendências qualitativas similares de E_{HOMO} , E_{LUMO} e E_{gap} foram relatadas para derivados de PPy em outros trabalhos (GAPONIK et al., 2000; GURSOY; UYGUN (GOK); TILKI, 2010). Em particular, a grande variação do *gap* em PPy-OCH₃ e PPy-OH é compatível com a observada em derivados contendo calcogênios ligados à posição 3-4 (BOF BUFON et al., 2005) e seguem as tendências esperadas para a família dos poli 3,4-alquilenos dioxi pirróis (PXDOPs) (CAMURLU, 2014).

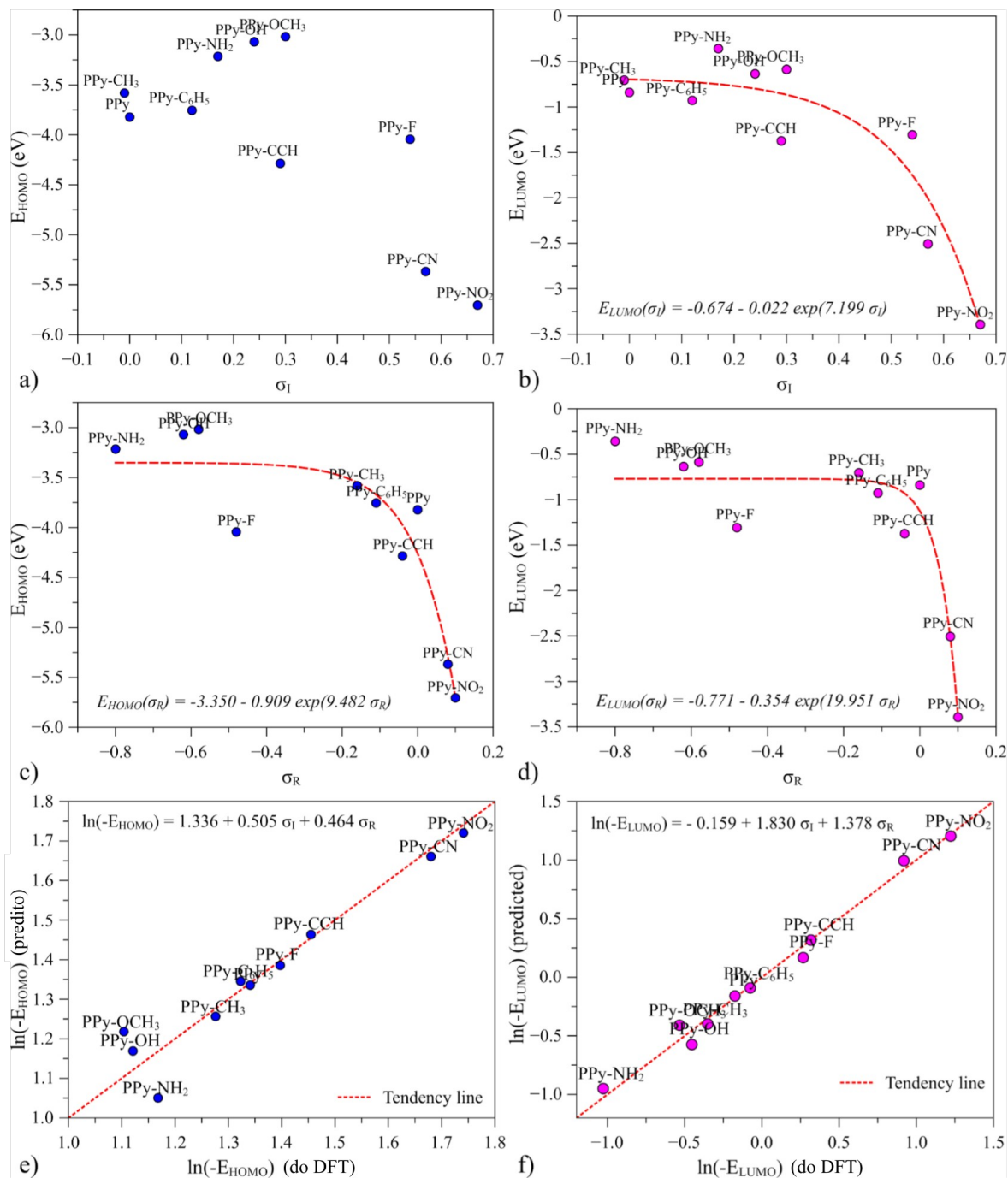
Visando fornecer um conjunto mais quantitativo de informações, avaliou-se também possíveis correlações entre os níveis calculados de HOMO e LUMO com os descritores dos grupos laterais. A Figura 11 mostra as correlações mais representativas obtidas entre os níveis de energia de fronteira (E_{HOMO} e E_{LUMO}) dos derivados e os parâmetros de Hammett indutivos (σ_I)/ressonante (σ_R) dos ligantes. Regressões exponenciais e regressões lineares múltiplas foram avaliadas.

Como pode ser notado, os valores E_{HOMO} e E_{LUMO} são inversamente proporcionais a ambos os descritores, σ_I e σ_R . Em particular, as relações exponenciais podem ser identificadas considerando apenas um descritor; com exceção de E_{HOMO} vs σ_I , onde uma maior dispersão é observada. Os melhores ajustes foram obtidos para as regressões múltiplas considerando o logaritmo natural do negativo das energias. Para essas regressões foram obtidos parâmetros de correlação de 0,96 e 0,99 entre os valores previstos e calculados para HOMO e LUMO, respectivamente. Possíveis regressões considerando E_i , $1/E_i$ e $\log(E_i)$ como variáveis dependentes (para $i = \text{HOMO}$ ou LUMO) também foram avaliadas, as quais resultaram em correlações menos expressivas, sendo aqui omitidas por simplicidade.

Para todos os resultados, observa-se que tanto E_{HOMO} como E_{LUMO} são reduzidas quando fortes EWG são ligados à estrutura do PPy. Neste contexto, considerando apenas os parâmetros de Hammett dos grupos laterais empregados, novos derivados de PPy com propriedades optoeletrônicas ajustadas podem ser

identificados através do conjunto simples de equações apresentadas nos detalhes da Figura 11.

Figura 11. Correlação entre as energias dos orbitais de fronteira dos derivados e os parâmetros de Hammett dos ligantes: (a, c e e) E_{HOMO} e (b, d e f) E_{LUMO} .

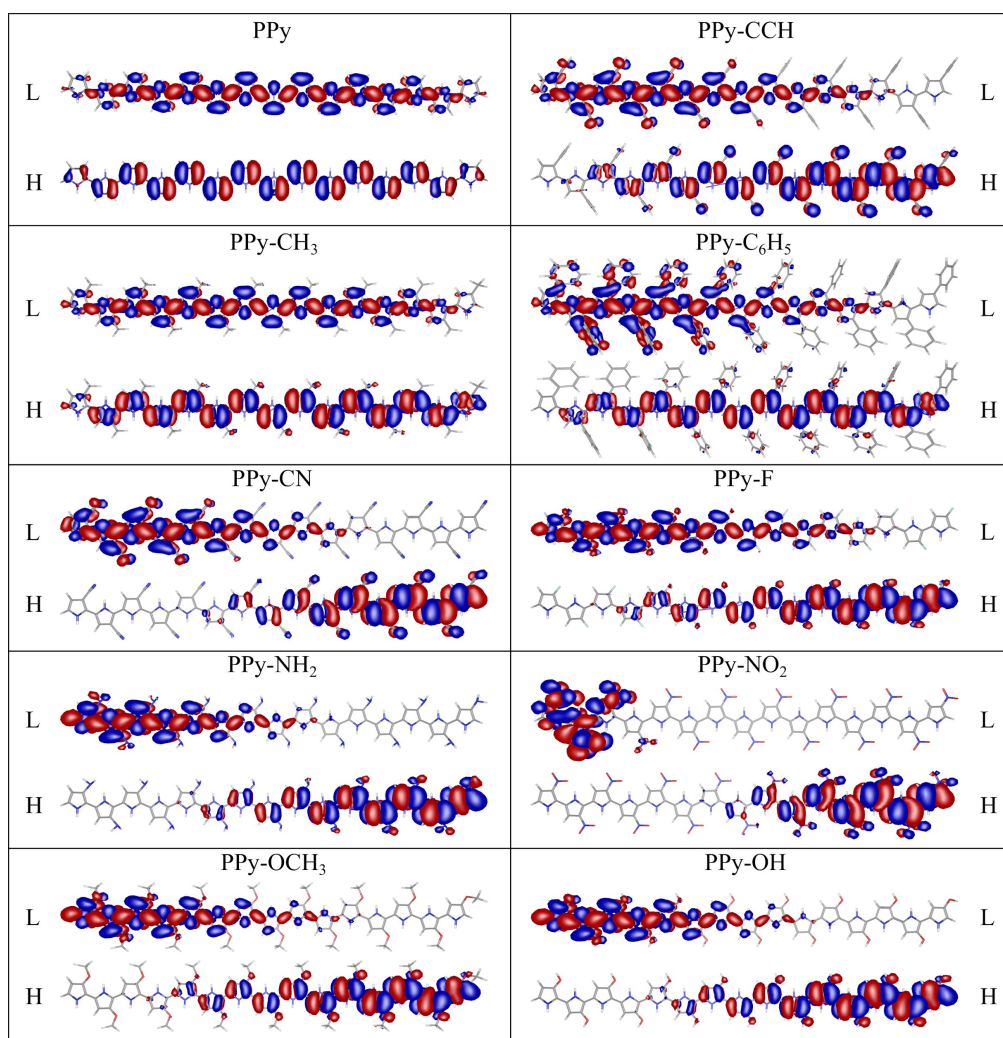


Fonte: o autor

Além da distribuição energética dos níveis de HOMO e LUMO, outra informação relevante que deve ser fornecida para interpretar o desempenho

optoeletrônico dos sistemas é a distribuição espacial desses estados. A Figura 12 apresenta as principais características espaciais dos orbitais de fronteira de Kohn-Sham sobre a estrutura dos oligômeros.

Figura 12. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira na estrutura dos derivados de PPy: HOMO (H) e LUMO (L).



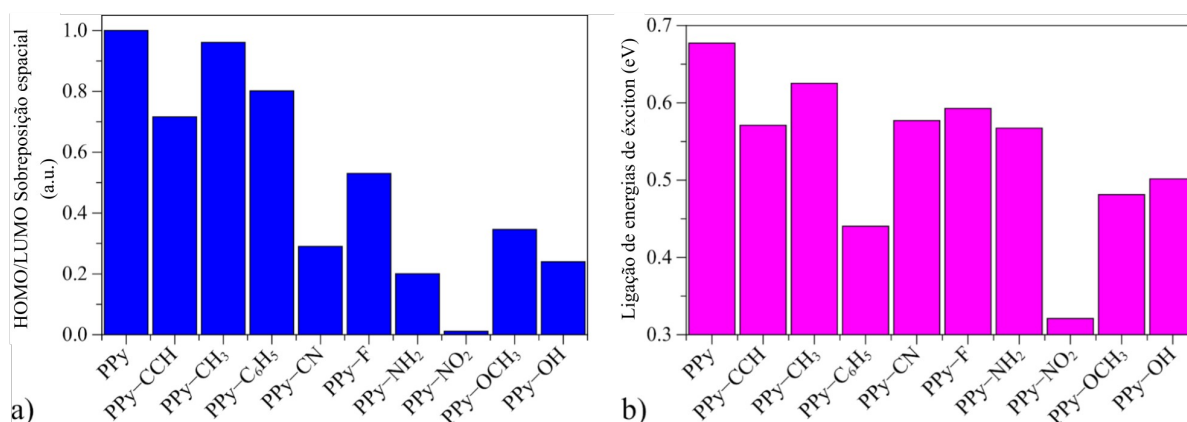
Fonte: o autor

Como pode ser notado, em geral a presença dos ligantes leva a uma restrição espacial dos orbitais, o que evidencia uma redução na sobreposição entre o HOMO e o LUMO. Outra característica relevante observada na Figura 12 é a contribuição relativa dos grupos laterais para a composição dos orbitais de fronteira, a qual é efetiva em alguns casos. De modo geral, nota-se que uma parte significativa do LUMO do polímero está localizada nos grupos laterais C₆H₅ e NO₂; tal efeito também é observado para o CCH e CN com uma intensidade reduzida. É interessante notar que estes grupos levaram às alterações mais significativas nos BLA dos oligômeros

(ver Figura 9) e podem ser considerados EWG com um fraco efeito ressonante.

Para quantificar a redução das sobreposições H/L, na Figura 13a são apresentados os elementos da matriz de sobreposição espacial $\langle |\phi_{\text{HOMO}}| | |\phi_{\text{LUMO}}| \rangle$ (ALVES et al., 2018; PEACH et al., 2008) computados para cada derivado. Como pode ser visto, a seguinte ordem crescente é obtida $\text{NO}_2 < \text{NH}_2 < \text{OH} < \text{CN} < \text{OCH}_3 < \text{F} < \text{CCH} < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3 < \text{H}$. Este resultado, a princípio, sugere uma eficiência reduzida de transições HOMO-LUMO para todos os derivados em relação ao PPy não modificado, o que pode ser considerado uma característica interessante para aplicações em células solares orgânicas (ou seja, materiais absorvedores com reduzido decaimento radiativo). Para melhor avaliar esta propriedade, as energias de ligação do éxciton (E_{BX}) foram estimadas para cada sistema. Conforme ilustrado na Figura 13b, é interessante notar que, como esperado, todos os derivados apresentam valores E_{BX} reduzidos em relação ao PPy não modificado. Os menores valores estão associados aos derivados PPy- NO_2 e PPy- C_6H_5 , o que provavelmente está associado à contribuição significativa desses grupos laterais para o LUMO dos oligômeros (Figura 12). Tal característica é um indicativo de uma maior facilidade de dissociação dos éxcitons após a fotoexcitação destes derivados.

Figura 13. a) Sobreposição espacial dos orbitais de fronteira dos derivados em relação ao PPy não modificado (valores normalizados); b) energias estimadas de ligação do éxciton em cada sistema.

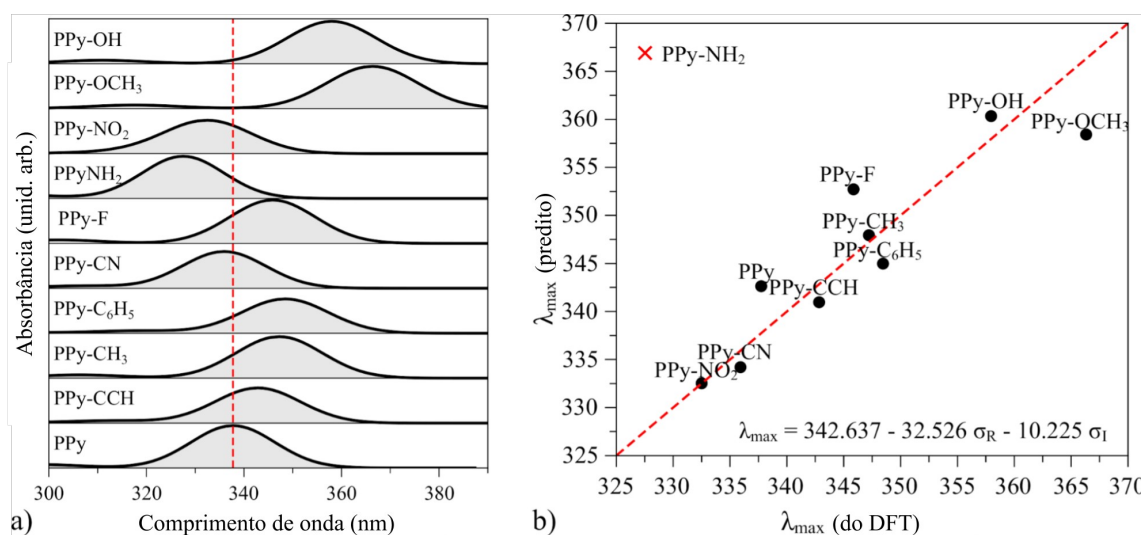


Fonte: o autor

A Figura 14 apresenta os espectros de absorção ópticos dos derivados e a relação entre as posições dos picos principais e os parâmetros de Hammett dos grupos laterais (com $R \sim 0,91$). Para facilitar a visualização, todas as transições calculadas são apresentadas considerando uma curva Gaussiana com largura total

máxima à meia altura de 17 nm e amplitudes relativas proporcionais às forças de oscilador. Esses ajustes foram realizados com o auxílio do pacote computacional Gabedit (ALLOUCHE, 2011).

Figura 14. a) Espectros de absorção óptica teórica de derivados de PPy e b) correlação entre as posições dos picos principais e os parâmetros de Hammett. PPy-NH₂ não é considerado na regressão.



Fonte: o autor

A Tabela 2 resume as energias de transição vertical, as posições dos picos principais, as forças do oscilador (intensidade da absorção), bem como os principais orbitais envolvidos nas transições e sua contribuição percentual ($c_i^2 \times 100$). H e L indicam HOMO e LUMO, respectivamente, enquanto H_n e L_m representam os orbitais moleculares HOMO-n e LUMO+m, localizados *n* níveis abaixo do HOMO e *m* níveis acima do LUMO, respectivamente. As contribuições mais intensas são destacadas.

Como pode ser visto, todos os derivados apresentam o pico principal de absorção óptica na região do UV, uma característica que geralmente prejudica a aplicação do PPy em células solares (na verdade, devido à sua boa condutividade, o PPy é empregado principalmente como dopante nestes sistemas) (ALMUNTASER et al., 2017; WANG et al., 2019). No entanto, como pode ser observado na Figura 14, uma escolha apropriada de substituintes pode levar a desvios para vermelho e azul no espectro ($\Delta\lambda_{\max}$ de -10,22 a +28,58 nm). Em particular, a seguinte ordem crescente é observada no que tange os desvios para o vermelho: PPy-CCH < PPy-F < PPy-CH₃ < PPy-C₆H₅ < PPy-OH < PPy-OCH₃. Os deslocamentos para o azul (*blueshift*) são observados para três sistemas, na seguinte ordem: PPy-CN < PPy-

$\text{NO}_2 < \text{PPy-NH}_2$.

Tabela 2. Dados de absorção óptica associados às principais transições de derivados de PPy (abordagem TD-DFT/M06HF/6-31G(d)).

Derivado	E_{vert} (eV)	λ_{max} (nm)	f_{osc}	Orbitais	c_i^2 $\times 100$	Derivado	E_{vert} (eV)	λ_{max} (nm)	f_{osc}	Orbitais	c_i^2 $\times 100$
PPy	3,67	337,7	6,61	$H_3 \rightarrow L_3$	3,2	PPy-F	3,58	345,9	6,70	$H_3 \rightarrow L_2$	2,5
				$H_2 \rightarrow L_2$	5,8					$H_2 \rightarrow L_1$	4,8
				$H_1 \rightarrow L_1$	10,1					$H_1 \rightarrow L$	9,8
				H $\rightarrow$ L	22,1					$H_1 \rightarrow L_2$	3,0
				$H \rightarrow L_1$	15,1					H $\rightarrow$ L	11,5
PPy-CCH	3,62	342,8	5,48	$H_2 \rightarrow L_1$	3,2	PPy-NH ₂	3,79	327,5	6,58	$H \rightarrow L_1$	7,3
				$H_{22} \rightarrow L$	2,6					$H_1 \rightarrow L$	8,0
				$H_1 \rightarrow L$	5,2					$H_1 \rightarrow L_1$	4,0
				$H_1 \rightarrow L_1$	4,0					$H_1 \rightarrow L_2$	2,5
				H $\rightarrow$ L	15,0					H $\rightarrow$ L₁	10,4
PPy-CH ₃	3,57	347,2	6,48	$H \rightarrow L_1$	4,7	PPy-NO ₂	3,73	332,5	5,16	$H \rightarrow L_2$	2,8
				$H_3 \rightarrow L_3$	3,1					H₁ $\rightarrow$ L₅	3,3
				$H_2 \rightarrow L_2$	5,6					$H_1 \rightarrow L_6$	2,8
				$H_1 \rightarrow L_1$	10,0					$H_2 \rightarrow L_1$	3,7
				H $\rightarrow$ L	22,6					H₁ $\rightarrow$ L	9,8
PPy-C ₆ H ₅	3,56	348,5	5,35	$H_2 \rightarrow L_2$	3,3	PPy-OCH ₃	3,38	366,3	6,59	$H_1 \rightarrow L_2$	4,0
				$H_1 \rightarrow L$	2,5					$H \rightarrow L$	5,9
				$H_1 \rightarrow L_1$	5,8					H $\rightarrow$ L₁	11,8
				H $\rightarrow$ L	17,4					$H_2 \rightarrow L_1$	3,2
				$H \rightarrow L_1$	3,4					$H_1 \rightarrow L$	10,0
PPy-CN	3,69	335,9	5,73	$H_3 \rightarrow L_2$	3,5	PPy-OH	3,46	358,0	6,61	$H_1 \rightarrow L_2$	2,9
				$H_2 \rightarrow L_1$	5,4					$H \rightarrow L$	4,0
				H₁ $\rightarrow$ L	11,7					H $\rightarrow$ L₁	10,8
				$H \rightarrow L$	3,1						
				$H \rightarrow L_1$	7,2						
				$H \rightarrow L_2$	3,1						

Os deslocamento para o vermelho (*redshift*) observados são qualitativamente compatíveis com os ΔE_{gap} apresentados na Figura 10b, porém não é o caso dos *blueshifts*. A maioria dos sistemas (exceto PPy-NH₂) apresenta uma redução de ΔE_{gap} , que deve estar associada a um desvio para o vermelho nos espectros, em particular PPy-NO₂ apresenta a maior redução de *gap*, entretanto seu espectro é deslocado para comprimentos de onda menores.

As discrepâncias associadas aos sistemas de PPy-NO₂ e PPy-CN podem ser entendidas a partir da avaliação da Figura 13a, indicando uma sobreposição espacial HOMO/LUMO reduzida, o que sugere que as transições ópticas envolvendo HOMO-LUMO não são dominantes (como de fato observado na Tabela 2). Um comportamento anômalo é observado para PPy-NH₂.

A avaliação das possíveis correlações entre os parâmetros de Hammett e as posições principais dos picos dos derivados assinala o derivado PPy-NH₂ como um *outlier*, o que sugere que as alterações observadas nos seus espectros não são

simplesmente relacionadas com a natureza do grupo lateral. Para todas as outras estruturas um ajuste razoável é obtido, os quais são descritos pela equação de regressão apresentada no detalhe da Figura 14b. Em geral, percebe-se que valores negativos de σ_R e σ_I levam a um desvio para o vermelho dos espectros, sugerindo a relevância do uso de ERGs na obtenção de derivados com absorção aprimorada na faixa do visível. Em particular, a partir da equação de regressão é possível notar que os deslocamentos observados são dominados pelo efeito ressonante dos grupos laterais (sendo o coeficiente de σ_R 3 vezes maior que o de σ_I).

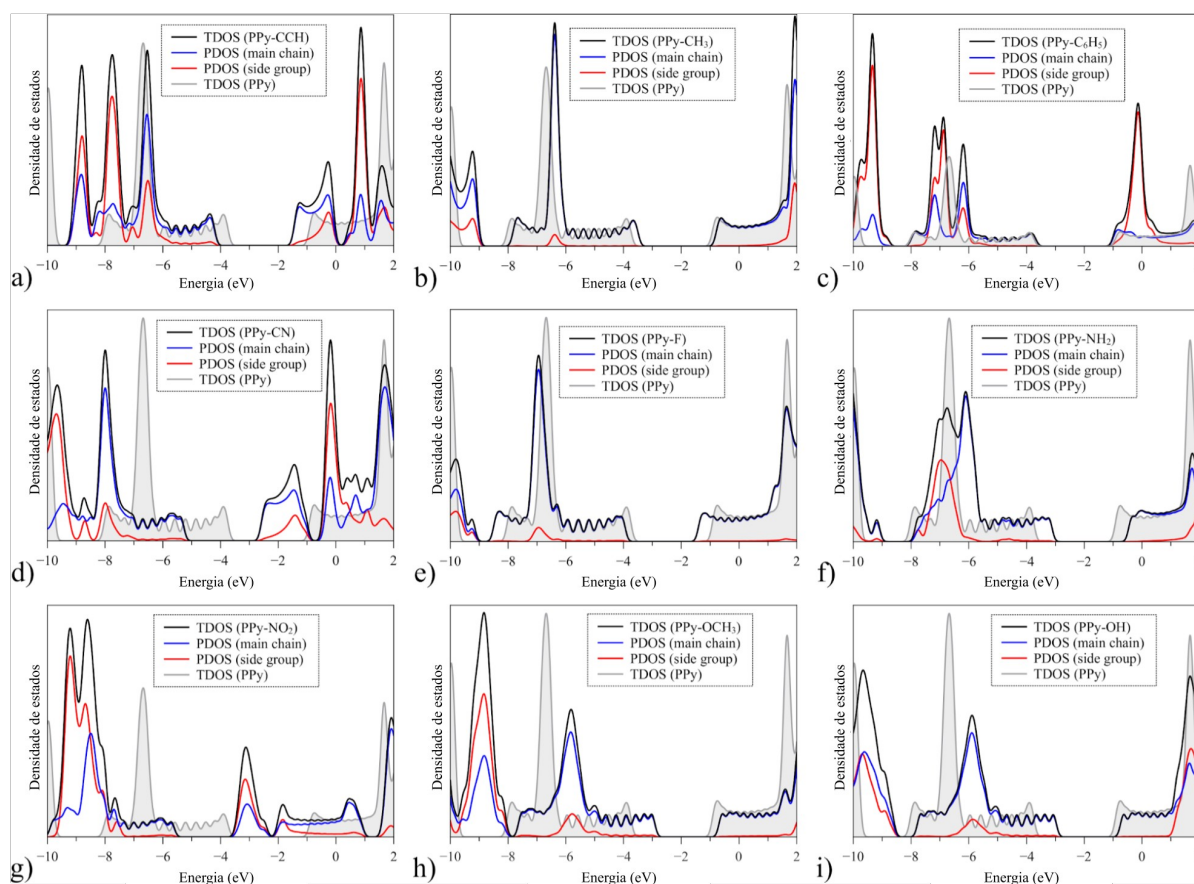
Considerando a estabilização ressonante de pirróis (GUPTA; KUMAR; GUPTA, 1999), quando os ERGs (principalmente devido a efeitos ressonantes) estão localizados na posição 3, a densidade eletrônica nos sítios 2 e 5 (ver Figura 6) deve aumentar, elevando a densidade de carga efetiva sobre a cadeia principal do polímero e, deste modo, levando a um desvio para o vermelho no espectro. Um efeito oposto é notado quando o EWG é incorporado ao sistema, com a estabilização de cargas negativas nas posições 3 e 4. Estas observações são de fato reforçadas pelos resultados apresentados na Figura 9.

Na Tabela 2 é possível notar que as transições ópticas principais envolvem vários orbitais. Em geral, percebe-se que as contribuições mais significativas estão associadas a orbitais de fronteira e/ou níveis em torno deles ($H \rightarrow L$, $H_1 \rightarrow L$, $H \rightarrow L_1$, etc). Uma exceção interessante é o sistema PPy-NO₂, cuja principal transição é composta por uma ampla combinação de níveis eletrônicos. Como esperado, sistemas com reduzida sobreposição espacial HOMO/LUMO apresentam outras transições como as mais relevantes, o que sugere que seus níveis de fronteira não são (totalmente) opticamente ativos, provavelmente devido à localização espacial ilustrada nas Figuras 12 e 13a.

Para melhor investigar a estrutura eletrônica dos derivados e a influência dos grupos laterais em suas propriedades elétricas, as densidades de estados total (TDOS, do inglês *total density of states*) e parcial (PDOS, do inglês *partial density of states*) foram avaliadas. Os TDOS e PDOS foram calculados com o auxílio do pacote MultiWFN (LU; CHEN, 2012) usando uma função de alargamento Gaussiana com largura a meia altura máxima de 0,25 eV (LU, 2012). O método de partição de Mulliken foi empregado para calcular as contribuições dos diferentes fragmentos para a formação da PDOS (LU, 2012). A Figura 15 apresenta uma análise comparativa dos TDOS e PDOS associados aos átomos da cadeia principal e dos

grupos laterais. O PPy não modificado também é apresentado para fins de comparação (curvas sombreadas).

Figura 15. TDOS de derivados em relação ao PPy não modificado e PDOS associada a grupos laterais e as cadeias principais: a) PPy-CCH, b) PPy-CH₃, c) PPy-C₆H₅, d) PPy-CN, e) PPy-F, f) PPy-NH₂, g) PPy-NO₂, h) PPy-OCH₃, e i) PPy-OH.



Fonte: o autor

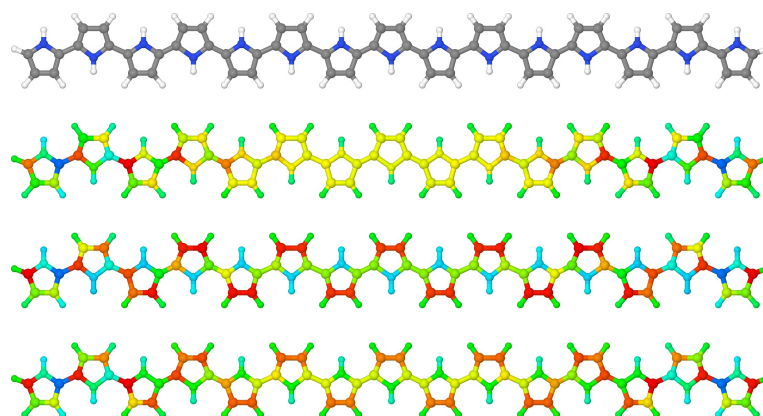
Em geral, a presença dos grupos laterais leva a mudanças significativas na estrutura eletrônica dos sistemas. Em especial, percebe-se uma alta contribuição dos grupos C₆H₅, NO₂, CCH e CN para a formação dos orbitais de fronteira, o que é compatível com a análise da Figura 12. Entre esses derivados vale ressaltar que a presença do NO₂ leva à formação de um estado localizado em torno do LUMO, o qual não é opticamente ativo (Figura 14a), contudo pode desempenhar um papel relevante na dissociação de excitons (Figura 13b) e/ou transporte de carga. Este efeito também é observado para o PPy-CCH e o PPy-CN. Em particular, a localização significativa do LUMO nos grupos laterais (mais acessíveis) também apontam estes materiais como candidatos interessantes para aplicação em sensores

químicos e/ou processos catalíticos.

4.3. Índices de Reatividade

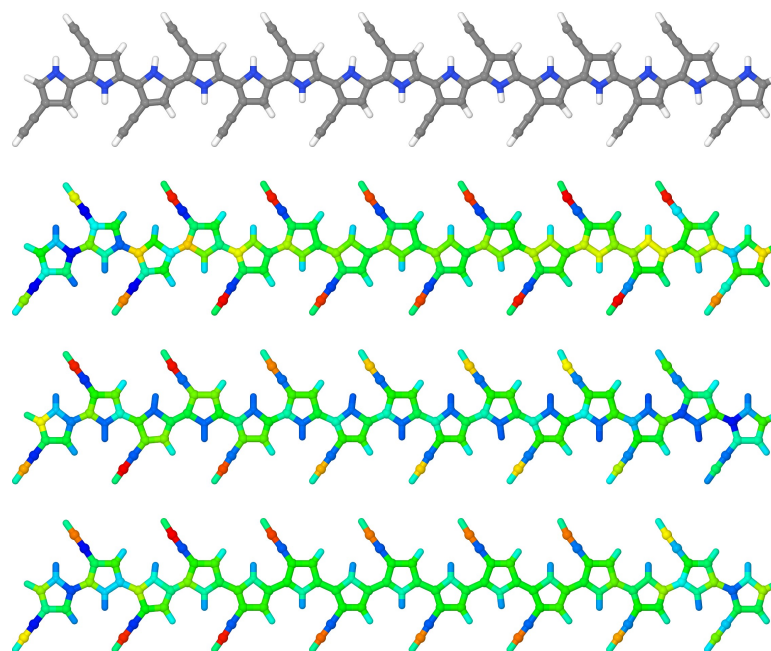
Para identificar as regiões mais reativas, ou seja, mais propícias a interação com os analitos a serem detectados, optou-se por se avaliar os IFCA's. As Figuras 16-25 ilustram os resultados obtidos para cada derivado. As regiões em vermelho são as mais reativas e as azuis as menos reativas. As demais cores representam valores intermediários, seguindo uma escala RGB (vermelho - laranja - amarelo - verde - azul). Os sítios com altos valores de f^+ são regiões que possuem uma maior afinidade com agentes nucleofílicos, ou seja, tendem a interagir com centros doadores de elétrons. Já as regiões com altos valores de f^- , definem sítios que tendem a interagir com agentes externos eletrofílicos, ou seja, sistemas aceptadores de elétrons. Altos valores de f^0 definem regiões susceptíveis a interação com espécies radiculares.

Figura 16. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy puro: estrutura (linha 1) f^+ (linha 2), f^- (linha 3) e f^0 (linha 4).



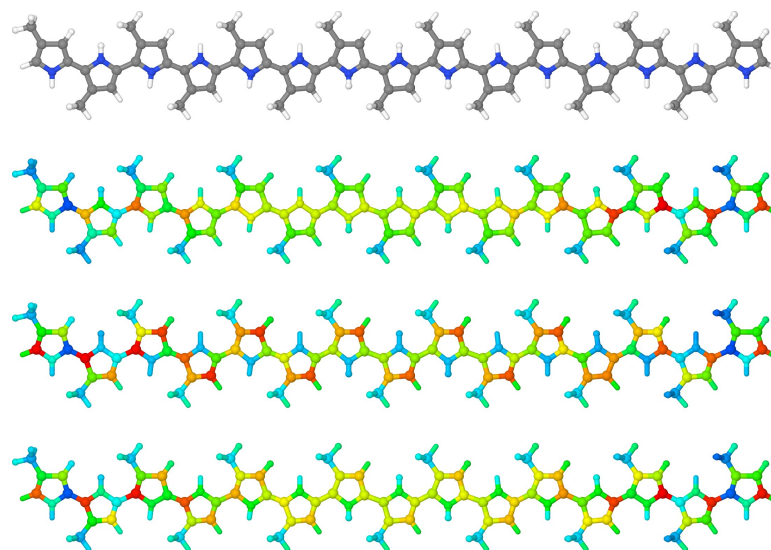
Fonte: o autor

Figura 17. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-CCH: estrutura (linha 1) f^+ (linha 2), f (linha 3) e f^0 (linha 4).



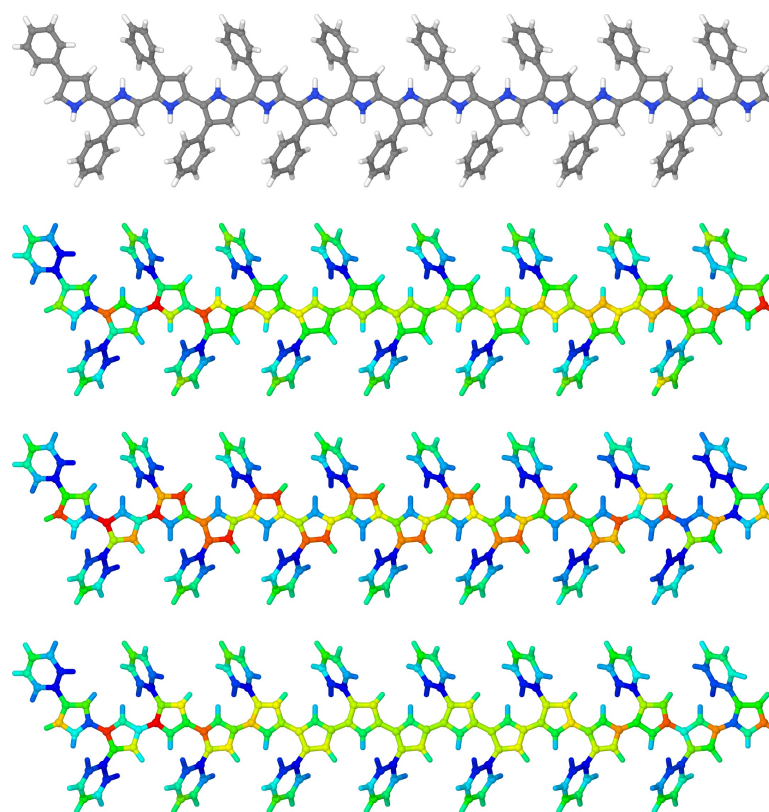
Fonte: o autor

Figura 18. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-CH₃: estrutura (linha 1) f^+ (linha 2), f (linha 3) e f^0 (linha 4).



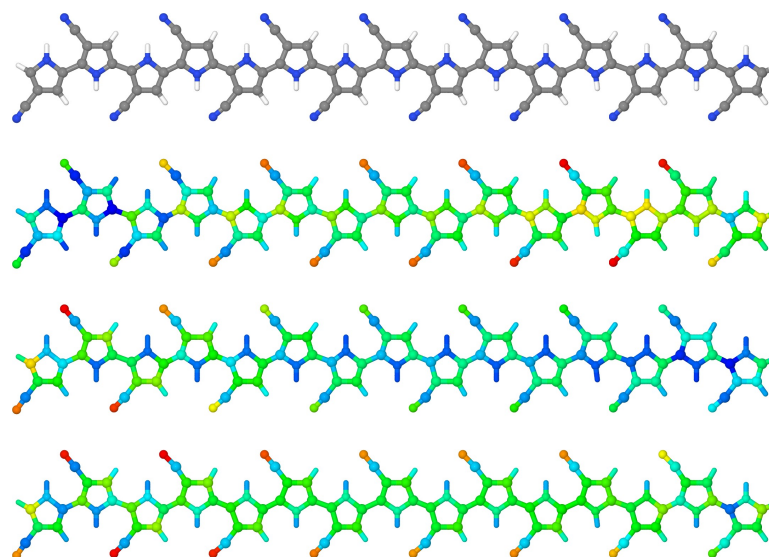
Fonte: o autor

Figura 19. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-C₆H₅: estrutura (linha 1) f⁺ (linha 2), f⁻ (linha 3) e f⁰ (linha 4).



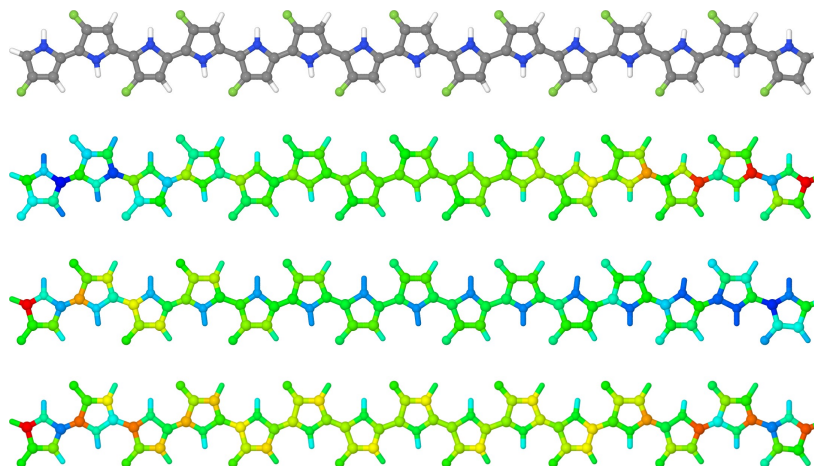
Fonte: o autor

Figura 20. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-CN: estrutura (linha 1) f⁺ (linha 2), f⁻ (linha 3) e f⁰ (linha 4).



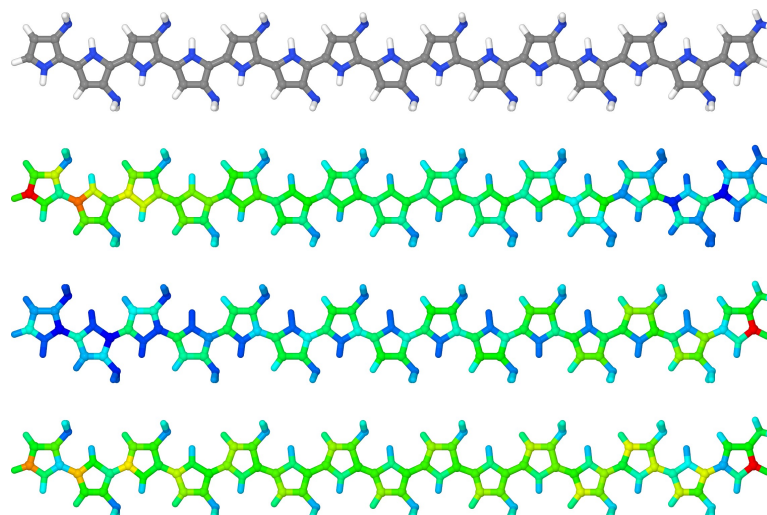
Fonte: o autor

Figura 21. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-F: estrutura (linha 1) f^+ (linha 2), f (linha 3) e f^0 (linha 4).



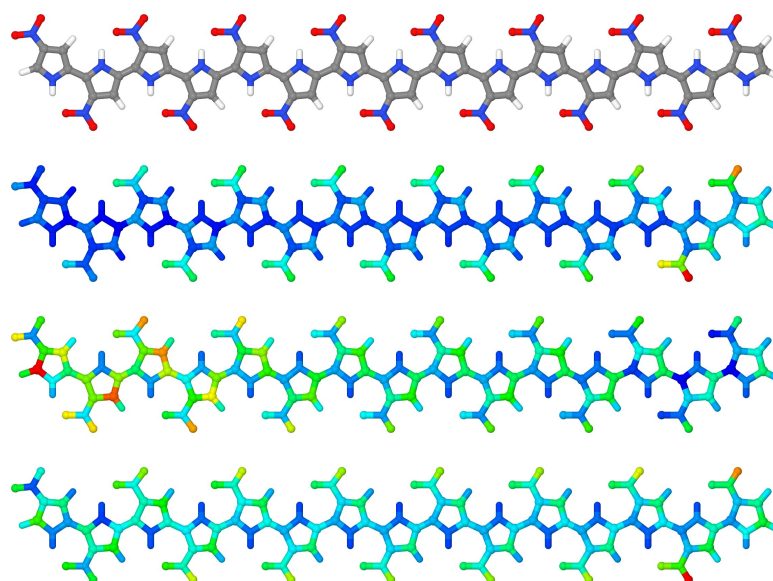
Fonte: o autor

Figura 22. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-NH₂: estrutura (linha 1) f^+ (linha 2), f (linha 3) e f^0 (linha 4).



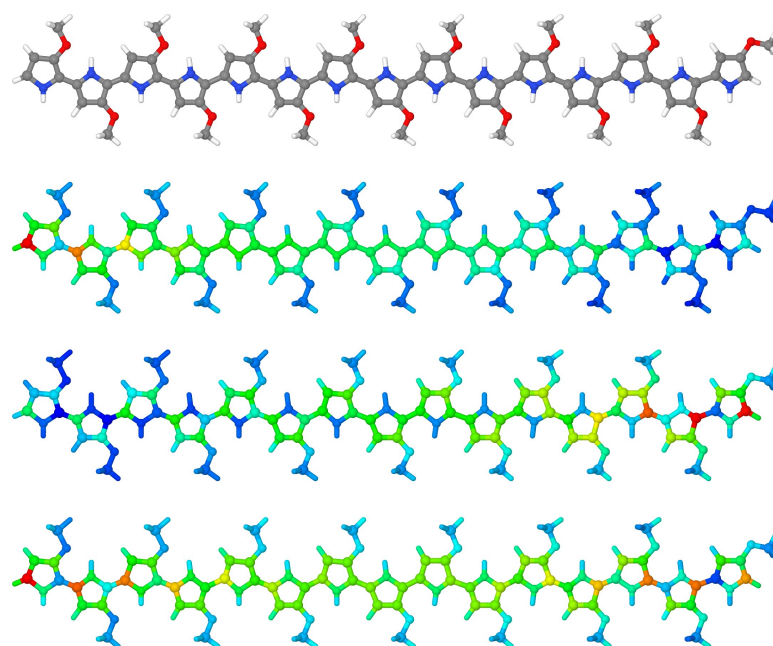
Fonte: o autor

Figura 23. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-NO₂: estrutura (linha 1) f⁺ (linha 2), f⁻ (linha 3) e f⁰ (linha 4).



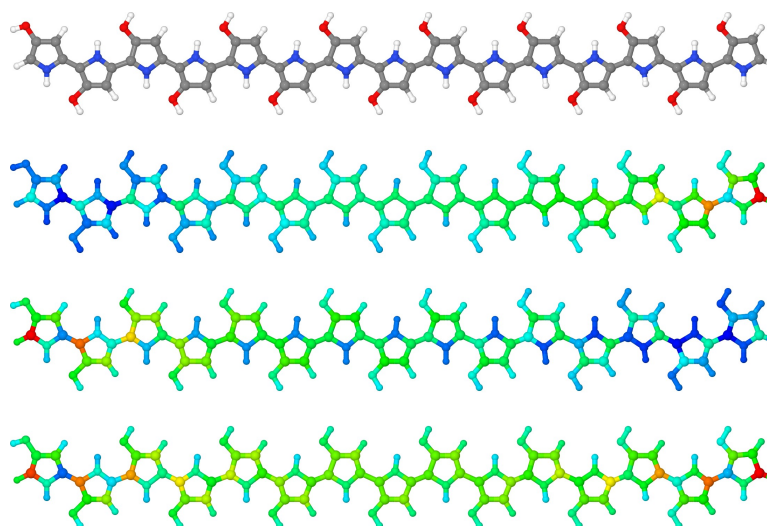
Fonte: o autor

Figura 24. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-OCH₃: estrutura (linha 1) f⁺ (linha 2), f⁻ (linha 3) e f⁰ (linha 4).



Fonte: o autor

Figura 25. Representação gráfica dos IFCA obtidos para o PPy-OH: estrutura (linha 1) f^+ (linha 2), f^- (linha 3) e f^0 (linha 4).



Fonte: o autor

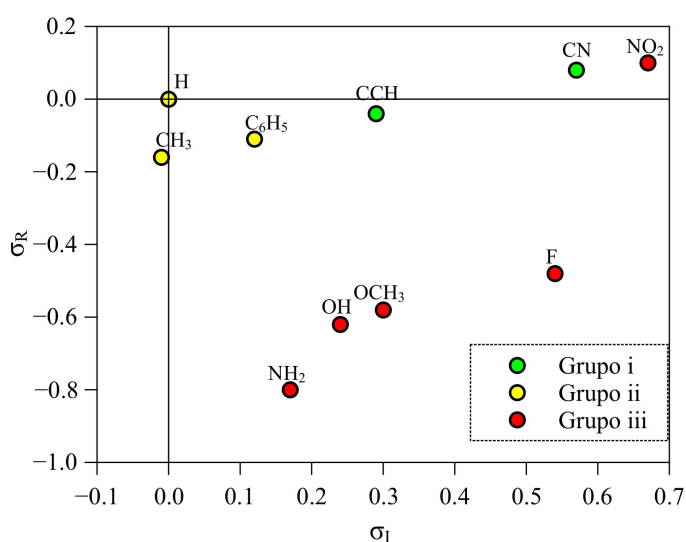
Analisando os IFCA obtidos para o PPy puro é possível verificar que a maior reatividade situa-se sobre os carbonos 3 e 4 da cadeia principal. Com relação aos outros derivados, nota-se que a inserção de grupos substituintes leva a variações nas posições das regiões reativas. De modo geral, o efeito das substituições pode ser dividido em 3 casos:

- iii) Substituições que resultam em derivados mais inertes que o PPy puro, nos quais a propriedade de eletropolimerização é intensificada, ou seja, os derivados obtidos apresentam maior reatividade em regiões terminais da cadeia polimérica;
- ii) Substituições que levam a derivados com reatividade intermediária, similares ao PPy puro, que possuem suas regiões reativas sobre os anéis da cadeia, e/ou em regiões estericamente protegidas;
- i) Substituições que levam a derivados com maior reatividade nas ramificações laterais do polímero, característica, *a priori*, desejável em materiais a serem empregados na camada ativa de sensores. De fato, é de se esperar que as ramificações estejam mais expostas à interação com agentes externos (analitos) do que a cadeia principal do polímero, em especial em filmes finos. Tal interação, por sua vez pode levar a variações significativas nas propriedades opto-eletrônicas dos polímeros, viabilizando a detecção ou mesmo a quantificação de analitos específicos (MANDÚ; BATAGIN-NETO, 2018).

De acordo com os resultados apresentados, os derivados que se encaixam no terceiro grupo (derivados mais inertes) são: PPy-F, PPy-NH₂, PPy-NO₂, PPy-OCH₃ e PPy-OH. No segundo grupo (derivados com reatividade intermediária) temos: PPy puro, PPy-C₆H₅ e PPy-CH₃. Por fim, no primeiro grupo, como derivados mais promissores temos o PPy-CCH e o PPy-CN.

A Figura 26 ilustra os valores dos índices de Hammett associados a cada ramificação (Tabela 1). É interessante notar que os substituintes dos derivados de maior interesse (grupo i) compartilham valores positivos (intermediários) de σ_I e baixos valores absolutos de σ_R . Uma observação simples da Figura 26 indica que a característica que domina a reatividade do sistema está mais associada aos baixos efeitos ressonantes do que aos altos valores de σ_I , o que é evidenciado pelo resultado negativo obtido para o PPy-NO₂ e resultados intermediários obtidos para o PPy, PPy-CH₃ e PPy-C₆H₅.

Figura 26. Representação gráfica dos índices de Hammett dos grupos considerados no presente trabalho. As colorações definem diferentes grupos de reatividade.



Fonte: o autor

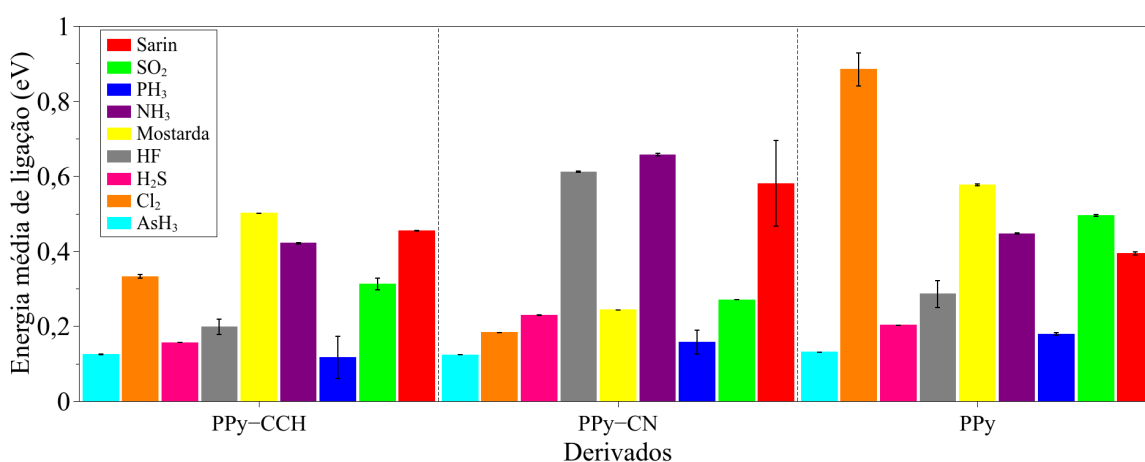
4.4. Estudos de adsorção

Com base nos resultados de reatividade, os sistemas PPy-CCH e PPy-CN foram selecionados para estudos de adsorção de analitos. Para fins de comparação o PPy não alterado também foi avaliado. Foram considerados 9 analitos: AsH₃ (arsina), Cl₂ (gás clorídrico), H₂S (gás sulfídrico), HF (fluoreto de hidrogênio), NH₃

(gás amoníaco), Sarin, Mostarda, SO_2 (dióxido de enxofre) e PH_3 (fosfina). As estruturas que ilustram os sistemas antes e após as otimizações são apresentadas no Anexo A.

A Figura 27 apresenta os valores de $E_{\text{lig-med}}$ corrigidas em relação ao BSSE (dados associados aos valores corrigidos e não corrigidos são apresentados no Anexo B). Tal análise visa para evidenciar a intensidade com que cada gás interage com o polímero.

Figura 27. Energias médias de ligação



Fonte: o autor

Primeiramente é interessante salientar a importância da utilização da correção do BSSE na análise das interações polímero analito (vide Anexo B). Em geral nota-se um decréscimo médio de aproximadamente 57% (variando entre 7,07% e 255,8%) dos valores associado a sobreposição de bases. Desvios padrão relativamente baixos são obtidos em relação à densidade de analitos (com exceção para o sistema PPy-CN_Sarin).

Os resultados mostram que todos os derivados apresentam forte interação com os analitos, com energias de ligação médias, no mínimo, 10 vezes superiores à energia térmica (0.025 eV). De forma geral, interações menos expressivas são observadas para os analitos AsH_3 , H_2S e PH_3 com relação a todos os derivados.

Dentre os compostos avaliados, o PPy não modificado apresenta as maiores energias de interação com relação aos gases mostarda, SO_2 e Cl_2 . Uma leve redução da maioria dos valores de $E_{\text{lig-med}}$ é observada para o derivado PPy-CCH em relação ao PPy. Aumentos expressivos da energia de ligação são observados

apenas para o derivado PPy-CN com relação aos gases Sarin, NH_3 e HF.

A Tabela 3 apresenta as variações percentuais associadas à intensificação ou redução da energia média de ligação em relação ao PPy não modificado. Valores positivos (representados em azul) indicam um aumento na energia de ligação, enquanto valores negativos (representados em vermelho) indicam que o sistema em questão apresentou uma redução da energia de ligação em relação ao PPy não modificado.

Tabela 3. Variações percentuais dos valores de energia média dos sistemas baseados em PPy-CCH e PPy-CN em relação aos contendo o PPy não modificado.

Derivados	Variação percentual dos valores de $E_{\text{lig-med}}$ referente aos diferentes analitos								
	Sarin	SO_2	PH_3	NH_3	Most.	HF	H_2S	Cl_2	AsH_3
PPy-CCH	15,2	-37,0	-34,7	-5,7	-13,0	-30,8	-22,6	-62,4	-4,8
PPy-CN	47,2	-45,3	-12,0	47,0	-58,0	114,0	13,1	-79,3	-5,7

As tendências acima apontadas são também observadas ao se empregar uma abordagem DFT/M06HF/6-31G(d) nos cálculos de energia de ligação, como ilustrado na Figura B2 (Anexo B).

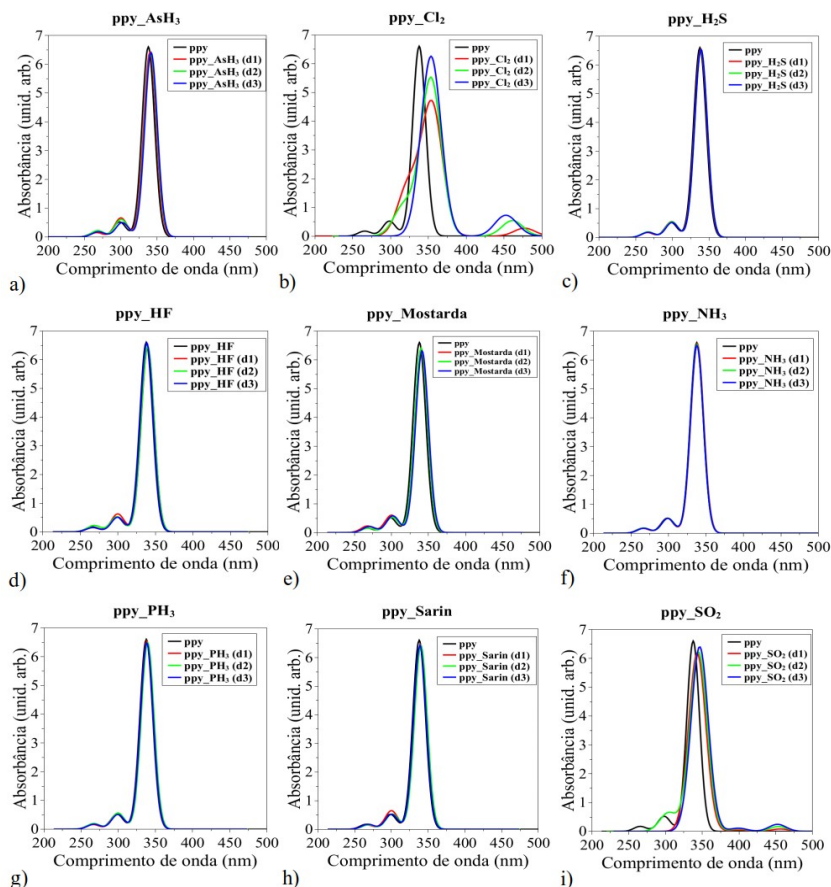
Apesar dos interessantes resultados acima apresentados, é importante ressaltar que os valores de energia de ligação média, em si, não podem ser diretamente associados à capacidade de detecção e quantificação de analitos, para tanto é necessário avaliar a influência da presença dos compostos em alguma propriedade mensurável dos derivados, como por exemplo características ópticas e/ou eletrônicas. Contudo é interessante também ressaltar que, apesar da dificuldade de aferição direta, os valores representados na Figura 27 indicam quão efetiva é a interação polímero-analito, de modo que sistemas com altos valores de E_{lig} devem apresentar alterações estruturais mais significativas após as adsorções.

De fato, no presente trabalho as estruturas dos oligômeros foram mantidas bloqueadas no plano durante o processo de otimização de geometria, no sentido de impedir que as cadeias principais apresentassem distorção estrutural que pudessem se sobrepor às alterações eletrônicas induzida pelos analitos. Contudo, mesmo em filmes finos certa relaxação estrutural é esperada após a interação polímero-analito, as quais, devido à profunda correlação estrutura-propriedade típica dos polímeros, certamente deve resultar em alterações significativas das suas propriedades opto-

eletrônicas. Neste sentido, pode-se considerar que sistemas com valores elevados de $E_{\text{lig-med}}$ podem ser considerados interessantes sistemas polímero-analito para confecção de sensores. Tal resultado é compatível com dados recentemente reportados por Shokuhi Rad e colaboradores que indicam alta capacidade de detecção de NH_3 por trímeros de PPy (SHOKUHI RAD et al, 2015).

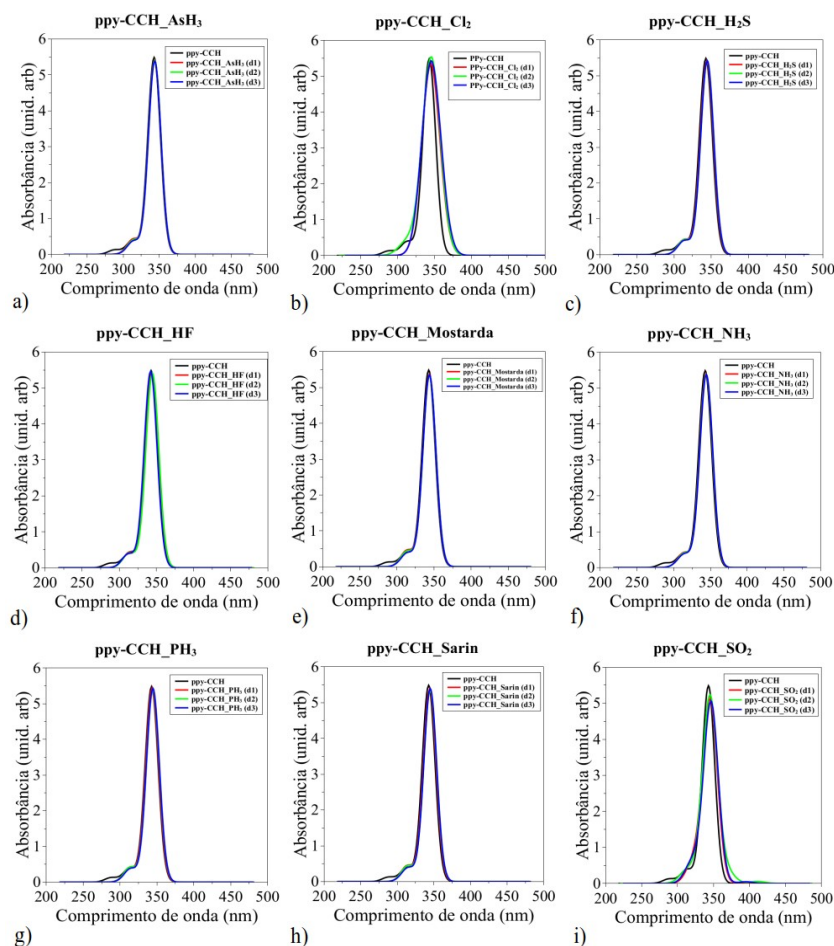
Com o objetivo de melhor interpretar possíveis alterações em respostas optoeletrônicas dos sistemas após as adsorções, procurou-se avaliar a influência da presença das espécies na resposta óptica e nos níveis de energia ao redor dos orbitais de fronteira dos derivados avaliados. As Figuras 28-30 apresentam os espectros de adsorção teóricos associados aos sistemas PPy, PPy-CCH, e PPy-CN, respectivamente, antes e após as adsorções com as diferentes espécies químicas (AsH_3 , Cl_2 , H_2S , HF, Mostarda, NH_3 , PH_3 , Sarin e SO_2), com distintas densidades $d_1 = 1$ analito (vermelho), $d_2 = 2$ analitos (verde) e $d_3 = 3$ analitos (azul).

Figura 28. Espectros de absorção óptica do PPy isolado e na presença dos gases: a) AsH_3 , b) Cl_2 , c) H_2S , d) HF, e) Mostarda, f) NH_3 , g) PH_3 , h) Sarin e i) SO_2 . d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.



Fonte: o autor

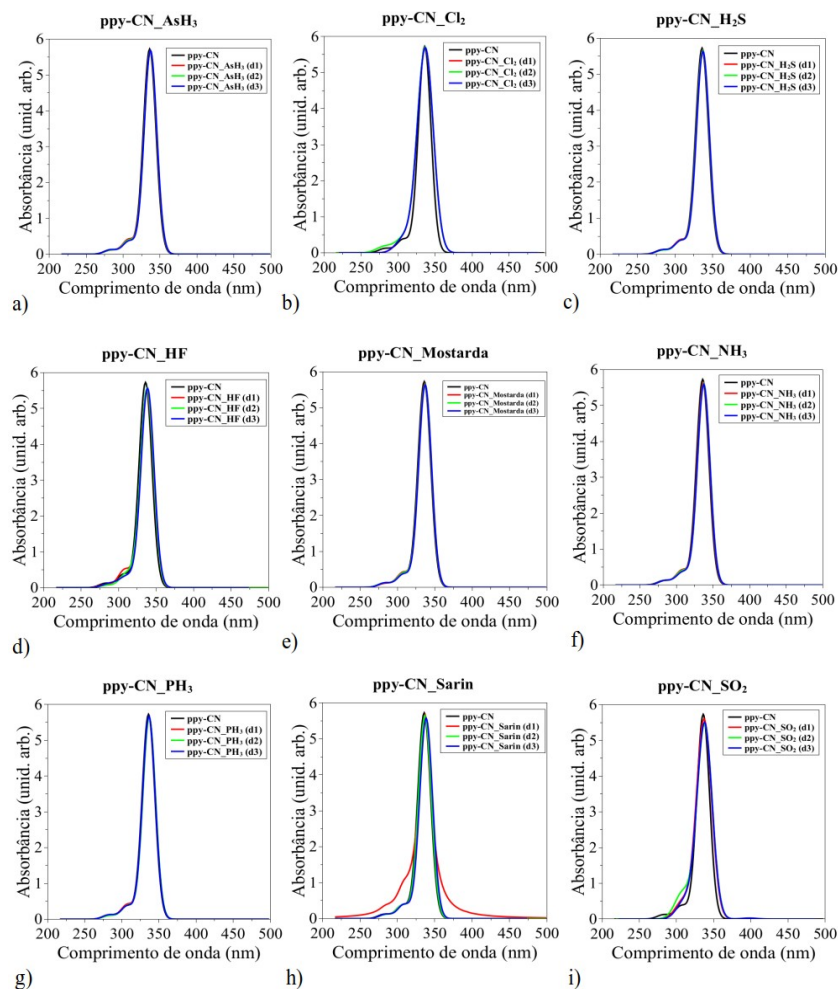
Figura 29. Espectros de absorção óptica do PPy-CCH isolado e na presença dos gases: a) AsH_3 , b) Cl_2 , c) H_2S , d) HF , e) Mostarda, f) NH_3 , g) PH_3 , h) Sarin e i) SO_2 . d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.



Fonte: o autor

De forma geral, não se pode notar alterações significativas nas propriedades ópticas do PPy e dos derivados na presença da maioria dos analitos, em especial para o AsH_3 , H_2S , HF , Mostarda, NH_3 , PH_3 e Sarin. Resultados promissores são observados apenas para os analitos Cl_2 e SO_2 , os quais mostram leves alterações na amplitude e leves mudanças na posição do pico principal. Os resultados mais promissores do ponto de vista de resposta óptica quantitativa são obtidos para o PPy não modificado, sendo observada uma dependência da amplitude do pico principal com a densidade de analitos.

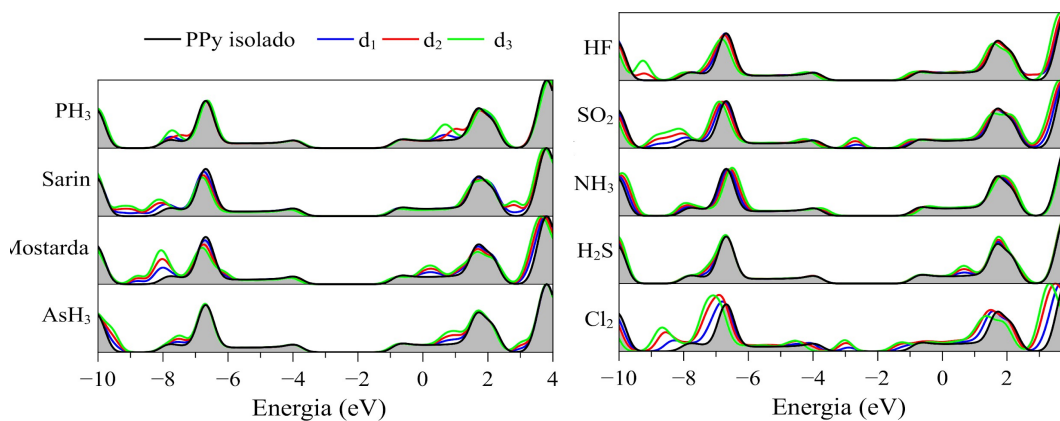
Figura 30. Espectros de absorção óptica do PPy-CN isolado e na presença dos gases: a) AsH_3 , b) Cl_2 , c) H_2S , d) HF , e) Mostarda, f) NH_3 , g) PH_3 , h) Sarin e i) SO_2 . d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.



Fonte: o autor

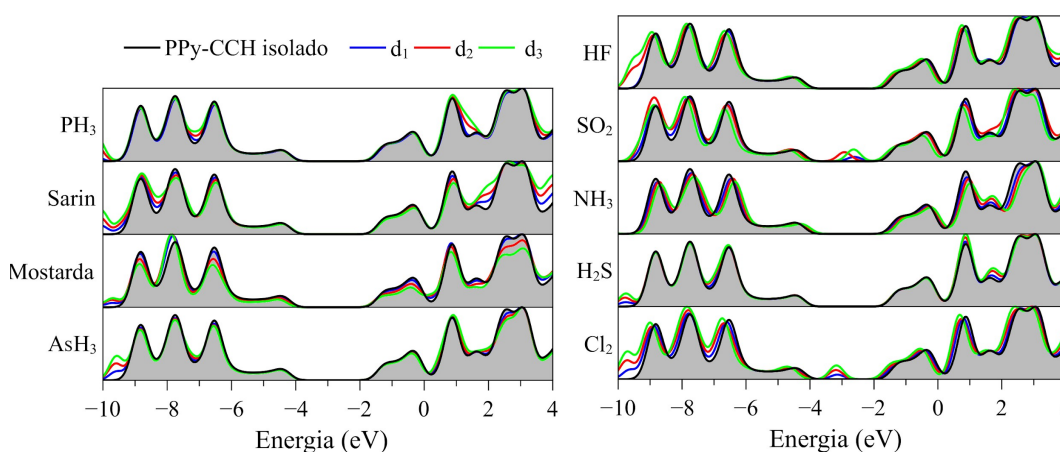
Visando aprofundar as análises dos possíveis observáveis associados à resposta sensorial dos derivados, a influência dos analitos nas densidades de estados eletrônicos (DOS) dos sistemas adsorvidos foi avaliada. As Figuras 31-33 representam a densidade de estados total (TDOS) ao redor dos níveis de fronteira (HOMO e LUMO) associados aos sistemas PPy, PPy-CCH e PPy-CN, bem como as suas alterações após os processos de adsorção. A região cinza representa a TDOS do polímero isolado, enquanto que as linhas azul, vermelho e verde representam, respectivamente, as densidades relativas d_1 , d_2 e d_3 .

Figura 31. Densidade de estados total (TDOS) do PPy isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.



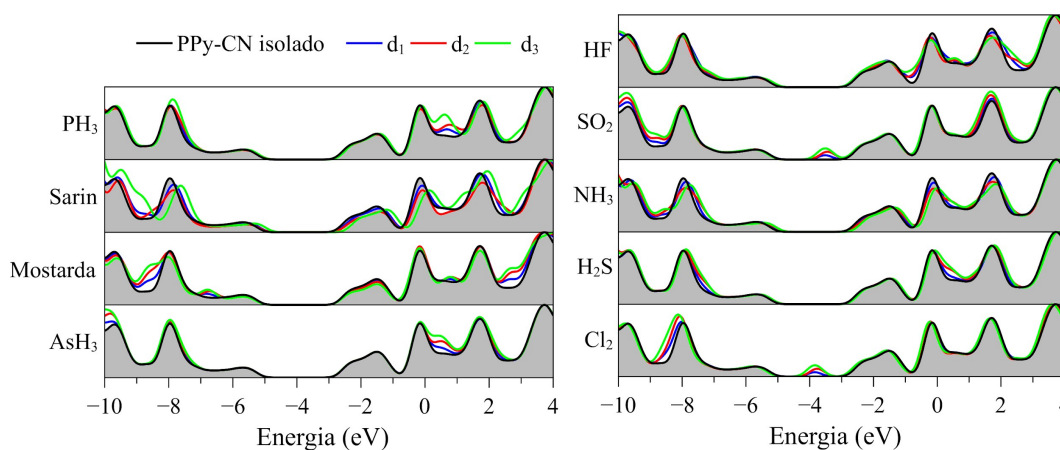
Fonte: o autor

Figura 32. Densidade de estados total (TDOS) do PPy-CCH isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.



Fonte: o autor

Figura 33. Densidade de estados total (TDOS) do PPy-CN isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente.



Fonte: o autor

De forma geral, é sabido que a resposta elétrica de dispositivos baseados em

materiais orgânicos depende do alinhamento de níveis de energia de seus componentes. Em particular, em se tratando de dispositivos poliméricos de uma camada, a proximidade entre os níveis de energia fronteira dos polímeros (HOMO e LUMO) e a função trabalho dos eletrodos acaba influenciando apreciavelmente a injeção de carga e por conseguinte a resposta optoeletrônica dos dispositivos. Neste contexto o uso de diferentes eletrodos podem levar a distintas respostas nos sistemas avaliados. Na presente discussão, a fim de inferir possíveis variações nas propriedades elétricas de dispositivos baseados nestes materiais foi analisado o efeito induzido pela adsorção considerando que inicialmente o sistema apresentava uma injeção ôhmica (perfeito alinhamento entre os eletrodos e os níveis de fronteira). Tais análises, obviamente são dependentes do alinhamento inicial existente entre os níveis (e outros fatores mais complexos envolvendo o *bending* de bandas) (LANGE et al, 2011; BLAKESLEY; GREENHAM, 2009).

Dentro do contexto acima apresentado, os resultados demonstrados permitem estimar a influência dos analitos na resposta elétrica dos sistemas baseados em PPy. Em geral nota-se que as alterações observadas são dependentes do número de analitos considerados. Em geral os resultados podem ser divididos em 3 classes: i) alterações pouco expressivas ao redor dos níveis de fronteira; ii) formação de novos estados eletrônicos relativamente distantes do *gap* mas com certa influência nos níveis de fronteira; e iii) formação de novos níveis eletrônicos no interior do *gap* dos derivados. Além destas classes de resposta, nota-se também uma resposta anômala para os sistema PPy-CN_Sarin, a qual não é diretamente dependente da densidade de analitos. A Tabela 4 sumariza as respostas observadas para os diferentes derivados, os asteriscos indicam sistemas classificados em i e ii que apresentam certa variação nos níveis de fronteira.

Tabela 4. Sumário das respostas observadas na TDOS dos sistemas adsorvidos

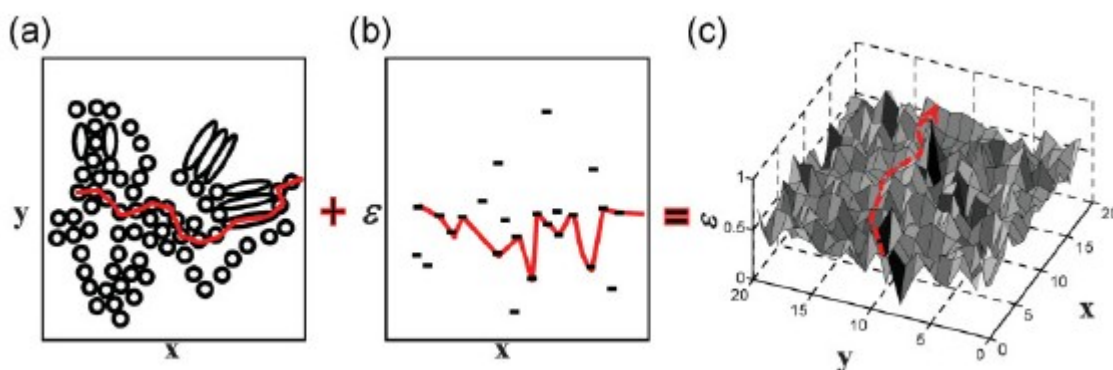
Derivado	Tipo de resposta			
	i	ii	iii	Anômala
PPy	PH ₃ , AsH ₃ , H ₂ S	Sarin, Mostarda, HF, NH ₃	SO ₂ , Cl ₂	---
PPy-CCH	PH ₃ , AsH ₃ , H ₂ S	Sarin, Mostarda, HF, NH ₃	SO ₂ , Cl ₂	---
PPy-CN	AsH ₃ , H ₂ S	PH ₃ , Mostarda, HF, NH ₃	SO ₂ , Cl ₂	Sarin

Como se pode notar todos os sistemas apresentam a formação de novos

níveis no *gap* quando considerados os analitos SO_2 e Cl_2 , o que sugere uma alta capacidade de detecção destes analitos pelos derivados de PPy avaliados. Tal característica foi anteriormente identificada na resposta óptica dos sistemas. No caso do PPy não modificado, nota-se a formação de uma variação mais expressiva ao redor de ambos os níveis de fronteira, o que permite compreender as maiores variações da posição do pico principal no espectro de absorção do sistema PPy em relação aos demais derivados.

Do ponto de vista de transporte eletrônico, tal resultado sugere que estes analitos podem interferir apreciavelmente na condutividade dos sistemas. De modo geral, a condução de elétrons em sistemas poliméricos é governada por processos denominados *hopping* de elétrons, onde portadores eletrônicos, impulsionados por um campo elétrico externo, percorrem o material por meio de “saltos” entre níveis de energia espacial e energeticamente distribuídos (associados a subsegmentos planares presentes na cadeia polimérica) de forma similar a uma caminhada em meio a um terreno montanhoso (vide Figura 34).

Figura 34. Exemplificação do transporte de portadores carga em um material polimérico: a) desordem espacial; b) desordem energética; c) panorama geral resultante.



Fonte: (TESSLER et al, 2009)

Dada este contexto, a formação de níveis no interior do gap e nas proximidades dos níveis de fronteira sugerem que a presença dos analitos Cl_2 e SO_2 levam a um aumento da capacidade de aprisionamento (*trapeamento*) de portadores eletrônicos nos materiais. Tal efeito seria observado em medidas de condutividade, capacitância ou impedância elétrica dos sistemas, sugerindo uma possível aplicação deste compostos como sensores químicos efetivos destes analitos.

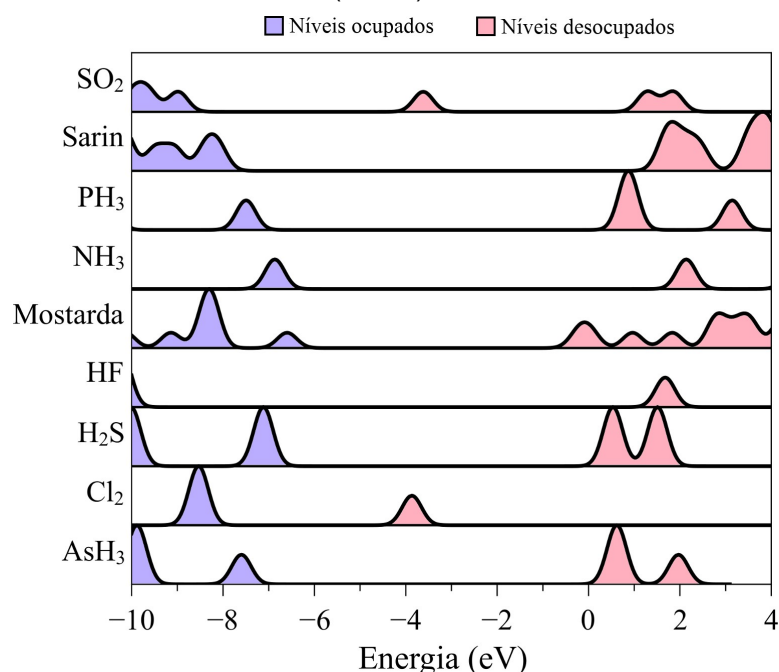
É interessante também mencionar a existência das alterações entre os gases

NH_3 e Sarin com o PPy-CN. Tais mudanças, apesar de serem relativamente pequenas, se consideradas em conjunto com os dados advindos do estudo de energia de ligação podem sugerir certa sensibilidade.

No sentido de melhor compreender o efeito dos diferentes analitos na composição da TDOS dos sistemas adsorvidos, as densidades de estados das espécies gasosas isoladas foram computadas, empregando a mesma abordagem do estudo dos sistemas adsorvidos. A Figura 35 ilustra os resultados obtidos.

Da análise comparativa entre as Figuras 31-33 e 35 é interessante notar que o gráfico de TDOS dos sistemas adsorvidos pode ser compreendido como a sobreposição aproximada dos níveis dos oligômeros e dos gases. Tal fato sugere que sistemas eficientes de detecção possam ser *a priori* identificados por meio da análise de níveis de fronteira dos componentes envolvidos. Esta observação permite considerar que estudos de engenharia de *gap* poderiam ser de grande contribuição na identificação de sistemas polímero-analito mais eficientes para a confecção de sensores químicos, podendo guiar estudos posteriores de adsorção de analitos. Neste sentido, os resultados apresentados nas Figura 11 e 15 desta dissertação podem indicar interessantes formas de se identificar sistemas derivado-analito para aplicação em sensores gasosos.

Figura 35. Densidade de estados total (TDOS) relativa às moléculas isoladas dos gases.



Fonte: o autor

Outra informação relevante da análise da Figura 35 diz respeito ao fato de que a maioria dos gases não devem atuar como dopantes para os derivados avaliados, apresentando níveis ocupados e desocupados com energia menor e maior, respectivamente, ao HOMO e LUMO dos polímeros. Como exceção tem-se os analitos Cl_2 e SO_2 , os quais inserem níveis desocupados no *gap*, os quais podem atuar como trapeadores de portadores eletrônicos.

5. Conclusões

Um conjunto de nove novos derivados de PPy 3-substituídos foi proposto e avaliado através de cálculos de estrutura eletrônica para identificar materiais otimizados para aplicações variadas, em especial em sensores químicos.

Estudos preliminares sobre a saturação de propriedades ópticas apontaram a plausibilidade de empregar a abordagem TDDFT/M06HF/6-31G(d) para o estudo de tais propriedades de PPy.

Os resultados permitem estimar um pequeno conjunto de regras simples baseadas em parâmetros de Hammett que podem ajudar no desenvolvimento de novos materiais baseados em PPy para diversas aplicações. As influências específicas dos grupos laterais nas propriedades optoeletrônicas dos derivados também foram avaliadas e discutidas. Em geral, observou-se que a incorporação de fortes EWG na posição 3 do PPy pode levar a uma estabilização significativa dos compostos obtidos, enquanto que ERG levam a derivados com propriedades ópticas aprimoradas.

Os resultados também apontam o derivado PPy-NO₂ como um material promissor para o transporte de carga e dissociação de excitons. Por outro lado, o PPy-OCH₃ e o PPy-OH demonstraram ser os derivados mais interessantes para aplicações ópticas, apresentando um desvio para o vermelho superior a 20 nm em relação ao PPy.

Análises de reatividade apontam os sistemas PPy-CN e PPy-CCH como os mais promissores para aplicações em sensores químicos, apresentando uma maior reatividade sobre as cadeias laterais, as quais são mais acessíveis a possíveis analitos. Em particular, uma análise inicial aponta que sistemas com reatividade centrada sobre regiões mais acessíveis apresentam grupos laterais com um fraco efeito ressonante.

Os resultados advindos do estudo de adsorção indicam o PPy, PPy-CCH e PPy-CN como bons detectores dos gases Cl₂ e SO₂, em especial no que tange respostas elétricas. Respostas mais expressivas no espectro de absorção óptica foram obtidas apenas para o PPy não modificado. A análise das energias de ligação sugerem que o derivado PPy-CN apresente uma interação mais efetiva com os gases Sarin, NH₃ e HF em relação ao PPy não modificado, o que pode indicar este derivado como uma opção interessante para aplicações em sensores químicos.

Referências Bibliográficas

- ABDULLA, H. S.; ABBO, A. I. Optical and Electrical Properties of Thin Films of Polyaniline and Polypyrrole. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 11, p. 10666–10678, 2012.
- ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 7, p. 699–766, 2004.
- AK, M. et al. Enhancing electrochromic properties of polypyrrole by silsesquioxane nanocages. **Polymer**, v. 49, n. 9, p. 2202–2210, 2008.
- ALLOUCHE, A.-R. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 2011.
- ALMEIDA, A. K. A. et al. Synthesis and spectroscopic characterization of a fluorescent pyrrole derivative containing electron acceptor and donor groups. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 128, p. 812–818, 2014.
- ALMUNTASER, F. M. A. et al. Synthesis and characterization of polypyrrole and its application for solar cell. **Applied Physics A**, v. 123, n. 8, p. 555, 2017.
- AL-SEHEMI, A. G.; AL-MELFI, M. A. M.; IRFAN, A. Electronic, optical, and charge transfer properties of donor–bridge–acceptor hydrazone sensitizers. **Structural Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 499–506, 2013.
- ALVES, G. G. B. et al. Molecular modeling of low bandgap diblock co-oligomers with π -bridges for applications in photovoltaics. **Computational Materials Science**, v. 152, p. 12–19, 2018.
- AMÂNCIO, C. T.; NASCIMENTO, L. F. C. Asthma and air pollutants: a time series study. **Revista da Associação Médica Brasileira (English Edition)**, v. 58, n. 3, p. 302-307, 2012.
- ARADILLA, D.; ESTRANY, F.; ALEMÁN, C. Polypyrrole derivatives as solvent vapor sensors. **RSC Advances**, v. 3, n. 43, p. 20545, 2013.
- BAI, H.; SHI, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. **Sensors**, v. 7, n. 3, p. 267–307, 2007.
- BATAGIN-NETO, A. **Estrutura eletrônica do polímero orgânico conjugado MEH-PPV em solução sob radiação ionizante**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Bauru/SP: Universidade Estadual Paulista “Julio

- de Mesquita Filho” - UNESP, 2009.
- BATAGIN-NETO, A. **Simulação de propriedades espectroscópicas e estruturais de materiais orgânicos para a aplicação em dispositivos**. (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Bauru/SP: Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” - UNESP, 2013.
- BATAGIN-NETO, A. et al. Modelling polymers with side chains: MEH-PPV and P3HT. **Molecular Simulation**, v. 39, n. 4, p. 309–321, 2013a.
- BATAGIN-NETO, A. et al. Gamma-Ray Dosimetric Properties of Conjugated Polymers in Solution. **Current Physical Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 431–440, 31 nov. 2013b.
- BATAGIN-NETO, A.; LAVARDA, F. C. **MODMATSTAT**. Bauru/SP, 2014.
- BATZILL, M. Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO₂. **Sensors**, v. 6, n. 10, p. 1345–1366, 2006.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.
- BENINCORI, T. et al. Steric and Electronic Effects in Methyl-Substituted 2,2'-Bipyrroles and Poly(2,2'-Bipyrrole)s: Part I. Synthesis and Characterization of Monomers and Polymers. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 5, p. 1480–1489, 2000.
- BIBI, S. et al. Molecular and Electronic Structure Elucidation of Polypyrrole Gas Sensors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 28, p. 15994–16003, 2015.
- BOF BUFON, C. C. et al. Relationship between Chain Length, Disorder, and Resistivity in Polypyrrole Films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 41, p. 19191–19199, 2005.
- BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v. 19, n. 4, p. 553–566, 1970.
- BLAKESLEY, J. C.; GREENHAM, N. C. Charge transfer at polymer-electrode interfaces: The effect of energetic disorder and thermal injection on band bending and open-circuit voltage. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 3, p. 034507, 2009.
- BRÉDAS, J. L. Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 8,

- p. 3808–3811, 1985.
- CAMURLU, P. Polypyrrole derivatives for electrochromic applications. **RSC Advances**, v. 4, n. 99, p. 55832–55845, 2014.
- CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. Structural Effects on Stability and Reactivity. In: **Advanced Organic Chemistry**. Advanced Organic Chemistry. Springer US, 2007. p. 253–388.
- CHEN, Z.; LU, C. Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms. **Sensor Letters**, v. 3, n. 4, p. 274–295, 2005.
- CHOUGULE, M. A. et al. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. **Soft Nanoscience Letters**, v. 01, n. 01, p. 6–10, 2011.
- DA COSTA BATALHA, A. A. C. **Deposição química de filmes de polipirrol em superfícies de aço 316**. Trabalho de conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – São José dos Campos/SP: Universidade do Vale do Paraíba, 2016.
- DAS, R.; BLANC, P. D. Chlorine gas exposure and the lung: a review. **Toxicology and industrial health**, v. 9, n. 3, p. 439–455, 1993.
- DE PROFT, F. et al. Atomic charges, dipole moments, and Fukui functions using the Hirshfeld partitioning of the electron density. **Journal of Computational Chemistry**, v. 23, n. 12, p. 1198–1209, 2002.
- DEL ZOPPO, M. et al. Effect of bond length alternation and of bond length alternation oscillations on the molecular nonlinear optical response of push pull polyenes. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 15, n. 1, p. 308, 1998.
- DING, S.-N. et al. Electrochemical fabrication of novel fluorescent polymeric film: Poly(pyrrole–pyrene). **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 10, p. 1423–1426, 2008.
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications**. San Diego: Academic Press, 2000.
- FLORÃO, A. et al. Fosfina: Riscos. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 2, 2004.
- FOWLER, B. A.; WEISSBERG, J. B. Arsine poisoning. **New England Journal of Medicine**, v. 291, n. 22, p. 1171–1174, 1974.
- FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
- GAPONIK, N. P. et al. Electrochemical synthesis of CdTe nanocrystal/polypyrrole composites for optoelectronic applications. **Journal of Materials Chemistry**,

- v. 10, n. 9, p. 2163–2166, 2000.
- GHABILI, K. et al. Mustard gas toxicity: the acute and chronic pathological effects. **Journal of applied toxicology**, v. 30, n. 7, p. 627–643, 2010.
- GHOORCHIAN, A.; ALIZADEH, N. Chemiresistor gas sensor based on sulfonated dye-doped modified conducting polypyrrole film for high sensitive detection of 2,4,6-trinitrotoluene in air. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 826–835, 2018.
- GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; EGELHAAF, H.-J. Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. **Advanced Materials**, v. 19, n. 2, p. 173–191, 2007.
- GOCLON, J.; WINKLER, K. Band Gap Tuning in Composites of Polypyrrole Derivatives and $C_{60}Pd_3$ Polymer as Models for *p-n* Junction: A First Principle Computational Study. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 2, p. 373–383, 2018.
- GUIDOTTI, T. L. Hydrogen sulphide. **Occupational Medicine**, v. 46, n. 5, p. 367–371, 1996.
- GUPTA, R. R.; KUMAR, M.; GUPTA, V. Five-Membered Heterocycles with One Heteroatom. In: GUPTA, R. R.; KUMAR, M.; GUPTA, V. (Eds.). **Heterocyclic Chemistry**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999. p. 3–179.
- GURSOY, S. S.; UYGUN (GOK), A.; TILKI, T. Synthesis and Characterization of Some N-substituted Polypyrrole Derivatives: Towards Glucose Sensing Electrodes. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 47, n. 7, p. 681–688, 2010.
- HAVINGA, E. E. et al. Water-soluble self-doped 3-substituted polypyrroles. **Chemistry of Materials**, v. 1, n. 6, p. 650–659, 1989.
- HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica chimica acta**, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977.
- IRFAN, A.; ASSIRI, M.; AL-SEHEMI, A. G. Exploring the optoelectronic and charge transfer performance of diaza[5]helicenes at molecular and bulk level. **Organic Electronics**, v. 57, p. 211–220, 2018.
- ISHII, K. et al. Highly porous polymer dendrites of pyrrole derivatives synthesized through rapid oxidative polymerization. **Polymer Journal**, v. 51, n. 1, p. 11–18, 2019.
- JACQUEMIN, D.; ADAMO, C. Bond Length Alternation of Conjugated Oligomers: Wave Function and DFT Benchmarks. **Journal of Chemical Theory and**

- Computation**, v. 7, n. 2, p. 369–376, 2011.
- JAIN, R.; JADON, N.; PAWAIYA, A. Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 363–373, 2017.
- JIN, R. et al. Rational design of diketopyrrolopyrrole-based multifunctional materials for organic light-emitting diodes and organic solar cells. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 137, n. 11, p. 145, 2018.
- JIN, R.; IRFAN, A. Molecular design of organic small molecules based on diindole–diimide with fused aromatic heterocycles as donors for organic solar cells. **RSC Advances**, v. 7, n. 63, p. 39899–39905, 2017.
- KAYA, A. Theoretical studies of structural, optic and electronic properties of polypyrrole (PPy) oligomer. **Turkish Computational and Theoretical Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 49–56, 2018.
- KON, A. B.; FOOS, J. S.; ROSE, T. L. Synthesis and properties of poly(3-hydroquinonylpyrrole). **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 2, p. 416–424, 1992.
- KÖRZDÖRFER, T. et al. Long-range corrected hybrid functionals for π -conjugated systems: Dependence of the range-separation parameter on conjugation length. **The Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 20, p. 204107, 2011.
- KUMAR, B. et al. The Role of External Defects in Chemical Sensing of Graphene Field-Effect Transistors. **Nano Letters**, v. 13, n. 5, p. 1962–1968, 2013.
- LALLEMAND, F. et al. Electrochemical synthesis and characterization of N-substituted polypyrrole derivatives on nickel. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 13, p. 4334–4341, 2007.
- LANGE, I. et al. Band Bending in Conjugated Polymer Layers. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 21, p. 216402, 2011.
- LE, T.-H.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 150, 2017.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
- LEE, C.-J. et al. Structure-function study of poly(sulfobetaine 3,4-ethylenedioxythiophene) (PSBEDOT) and its derivatives. **Acta Biomaterialia**, v. 75, p. 161–170, 2018.
- LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5. ed. Prentice Hall, 1999.

- LU, T. **Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. Software Manual.** Disponível em: <http://sobereva.com/multiwfn/Multiwfn_manual.html>.
- LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012.
- LO, M. et al. Polypyrrole-Wrapped Carbon Nanotube Composite Films Coated on Diazonium-Modified Flexible ITO Sheets for the Electroanalysis of Heavy Metal Ions. **Sensors**, v. 20, n. 3, p. 580, 2020.
- MA, J.; LI, S.; JIANG, Y. A Time-Dependent DFT Study on Band Gaps and Effective Conjugation Lengths of Polyacetylene, Polyphenylene, Polypentafulvene, Polycyclopentadiene, Polypyrrole, Polyfuran, Polysilole, Polyphosphole, and Polythiophene. **Macromolecules**, v. 35, n. 3, p. 1109–1115, 2002.
- MANDÚ, L. O.; BATAGIN-NETO, A. Chemical sensors based on N-substituted polyaniline derivatives: reactivity and adsorption studies via electronic structure calculations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 24, n. 7, 2018.
- MCKECHNIE, S. et al. On the accuracy of density functional theory and wave function methods for calculating vertical ionization energies. **The Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 19, p. 194114, 2015.
- MEIER, H.; STALMACH, U.; KOLSHORN, H. Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers. **Acta Polymerica**, v. 48, n. 9, p. 379–384, 1997.
- MIZERA, A. et al. A study of the optical, electrical and structural properties of poly(pyrrole-3,4-dicarboxylic acid). **Polymer**, v. 164, p. 142–153, 2019.
- NISHIWAKI, Y. et al. Sarin Health Effects Study Group: Effects of sarin on the nervous system in rescue team staff members and police officers 3 years after the Tokyo subway sarin attack. **Environ Health Perspect**, v. 109, n. 11, p. 1169-73, 2001.
- NOGUEIRA, F. A. R. **Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos.** Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Maceió/AL: Universidade Federal de Alagoas, 2010.
- OLIVEIRA, E. F. et al. Calculation of low bandgap homopolymers: Comparison of TD-DFT methods with experimental oligomer series. **Chemical Physics Letters**, v. 645, p. 169–173, 2016.
- OLIVEIRA, G. S. **Meteorologia e ciências ambientais**, Associação Aeroespacial Brasileira, , 2005. Disponível em:

- <http://educacaoespacial.files.wordpress.com/2010/10/ijespacial_10_meteorologia.pdf>. Acesso em: 1 mar. 2014
- OUBAL, M. et al. Adsorption of atmospheric oxidants at divacancy sites of graphene: A DFT study. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1016, p. 22–27, 2013.
- PEACH, M. J. G. et al. Excitation energies in density functional theory: An evaluation and a diagnostic test. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 4, p. 044118, 2008.
- RAMANAVIČIUS, A.; RAMANAVIČIENĖ, A.; MALINAUSKAS, A. Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 27, p. 6025–6037, 2006.
- REYNOLDS, J. R. et al. Poly[1,4-bis(pyrrol-2-yl)phenylene]: A New Electrically Conducting and Electroactive Polymer Containing the Bipyrrole-Phenylene Repeat Unit. **Macromolecules**, v. 27, n. 24, p. 7225–7227, 1994.
- ROLDAO, J. C. et al. Effects of Mechanical Stretching on the Properties of Conjugated Polymers: Case Study for MEH-PPV and P3HT Oligomers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 56, n. 20, p. 1413–1426, 2018.
- ROY, R. K.; PAL, S.; HIRAO, K. On non-negativity of Fukui function indices. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 17, p. 8236–8245, 1999.
- RYAN, M. et al. **Computational Methods for Sensor Material Selection**. Dordrecht: Springer, 2010.
- RYER-POWDER, J. E. Health effects of ammonia. **Plant/operations progress**, v. 10, n. 4, p. 228-232, 1991.
- SALZNER, U. et al. Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene. **Synthetic Metals**, v. 96, n. 3, p. 177–189, 1998.
- SALZNER, U. Density Functional Theory Investigation of Substituent Effects on Building Blocks of Conducting Polymers. **Synthetic Metals**, v. 101, n. 1–3, p. 482–483, 1999.
- SANTIM, R. H. **Síntese e caracterização de polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Ilha Solteira/SP: Universidade Estadual Paulista

- “Julio de Mesquita Filho” - UNESP, 2011.
- SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 14, n. 2, p. 123–134, 2000.
- SCHWARTZ, B. J. Conjugated polymers as molecular materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 141–172, 2003.
- SHIIGI, H. et al. Highly Selective Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole Colloids: One-Step Preparation Technique. **Analytical Sciences**, v. 18, n. 1, p. 41–44, 2002.
- SHOKUHI RAD, A. et al. Ab-initio study of interaction of some atmospheric gases (SO₂, NH₃, H₂O, CO, CH₄ and CO₂) with polypyrrole (3PPy) gas sensor: DFT calculations. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 220, p.641-651, 2015.
- SHOKUHI RAD, A. et al. First-principles DFT study of SO₂ and SO₃ adsorption on 2PANI: a model for polyaniline response. **Journal of Sulfur Chemistry**, p. 1–10, 2016a.
- SHOKUHI RAD, A. et al. The polythiophene molecular segment as a sensor model for H₂O, HCN, NH₃, SO₃, and H₂S: a density functional theory study. **Journal of Molecular Modeling**, v. 22, n. 6, 2016b.
- SILVA, A. O. **Materiais nanoestruturados baseados em polímeros condutores: estudo teórico/experimental da obtenção do material polipirrol com o 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona, PPy/[(CH₂COO)₂DMIT]₂**. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Itajubá/MG: Universidade Federal de Itajubá, 2010.
- STEPHENS, P. J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.
- STEWART, J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 4, n. 1, p. 1–103, 1990.
- STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, p. 1173–1213, 2007.

- STEWART, J. J. P. **MOPAC2016**. Colorado Springs, CO, USA: Stewart Computational Chemistry, 2018.
- STOWASSER, R.; HOFFMANN, R. What Do the Kohn–Sham Orbitals and Eigenvalues Mean. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 14, p. 3414–3420, 1999.
- SARDARI, M.; FOTOOH, F. K.; NATEGHI, M. R. A DFT study of the structural and electronic properties of periodic forms of aniline and pyrrole polymers and aniline–pyrrole copolymer. **Journal of molecular modeling**, v. 24, n. 7, p. 148, 2018.
- SANTOS, E. S. et al. Molecular wires formed from native and push-pull derivatives polypyrroles and β -cyclodextrins: A HOMO-LUMO gap theoretical investigation. **Chemical Physics Letters**, v. 730, p. 141-146, 2019.
- TAKIMIYA, K.; OSAKA, I.; NAKANO, M. π -Building Blocks for Organic Electronics: Revaluation of “Inductive” and “Resonance” Effects of π -Electron Deficient Units. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 587–593, 2014.
- TEIXEIRA, A. O. **Polímeros Condutores: Polipirrole**. Dissertação (Mestrado Integrado de Engenharia Química) - Porto/Portugal: Universidade do Porto, 2014.
- TESSLER, N. et al. Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review. **Advanced Materials**, v. 21, n. 27, p. 2741–2761, 2009.
- TOMAZ, A. et al. Intoxicação auto-agressiva por ingestão de ácido fluorídrico—um caso clínico de evolução desfavorável. **Medicina Interna**, v. 10, n. 3, p. 162, 2003.
- TOUFIK, H. et al. Opto-electronic properties and molecular design of new materials based on pyrrole studied by DFT. **Research on Chemical Intermediates**, v. 38, n. 7, p. 1375–1388, 2012.
- ULLAH, H. et al. Doping and Dedoping Processes of Polypyrrole: DFT Study with Hybrid Functionals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 31, p. 17819–17830, 2014.
- VASILEF, I. **QtiPlot - Data Analysis and Scientific Visualisation**. Utrecht, Netherlands: Universiteit Utrecht, 2011.
- VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.

- Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, ago. 1980.
- VU, K. B. et al. Conjugated polymers: A systematic investigation of their electronic and geometric properties using density functional theory and semi-empirical methods. **Synthetic Metals**, v. 246, p. 128–136, 2018.
- WAŁĘSA, K.; MALUJDA, I.; TALAŚKA, K. Hot plate butt welding of thermoplastic drive belts. **Journal of Mechanical and Transport Engineering**, v. 70, n. 2, p. 73–90, 2018.
- WANG, L.-X.; LI, X.-G.; YANG, Y.-L. Preparation, properties and applications of polypyrroles. **Reactive and Functional Polymers**, v. 47, n. 2, p. 125–139, 2001.
- WANG, Y. et al. Photoelectric engineering of bifacial dye-sensitized solar cells beyond sunny days. **Electrochimica Acta**, v. 297, p. 660–668, 2019.
- WAZZAN, N.; EL-SHISHTAWY, R. M.; IRFAN, A. DFT and TD-DFT calculations of the electronic structures and photophysical properties of newly designed pyrene-core arylamine derivatives as hole-transporting materials for perovskite solar cells. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 137, n. 1, p. 9, 2018.
- WYKES, M.; MILIÁN-MEDINA, B.; GIERSCHNER, J. Computational engineering of low bandgap copolymers. **Frontiers in Chemistry**, v. 1, 2013.
- YANG, W.; MORTIER, W. J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 19, p. 5708–5711, 1986.
- YUSSUF, A. et al. Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties. **International Journal of Polymer Science**, v. 2018, p. 1–8, 2018.
- ZBOROWSKI, K. K. et al. Towards physical interpretation of substituent effects: the case of N- and C3-substituted pyrrole derivatives. **Structural Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 1223–1227, 2017.
- ZENG, W. et al. Conductive polymer composites as gas sensors with size-related molecular discrimination capability. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 124, n. 1, p. 118–126, 2007.
- ZHANG, Y.-H. et al. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. **Nanotechnology**, v. 20, n. 18, p. 185504, 2009.

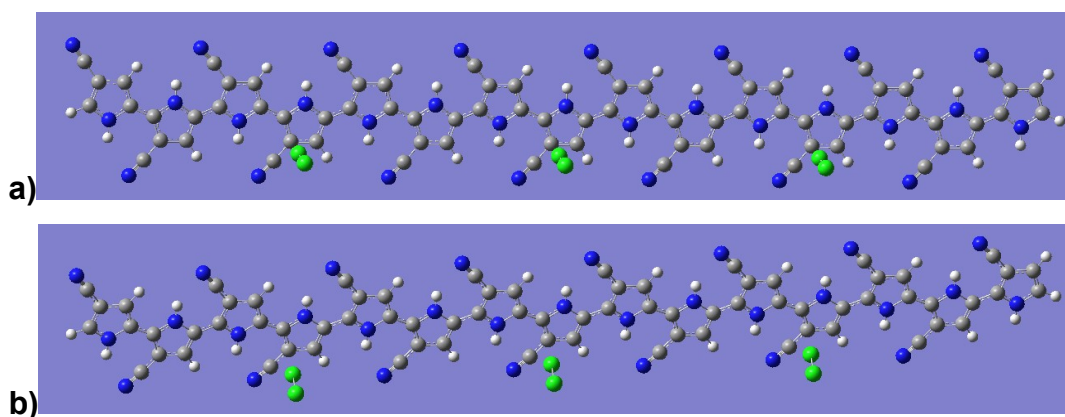
- ZHANG, W. et al. Laccase-Carbon nanotube nanocomposites for enhancing dyes removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, p. 118425, 2020.
- ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 49, p. 13126–13130, 2006.
- ZHU, L. et al. Exciton binding energy of electronic polymers: a first principles study. **Journal of Theoretical and Computational Chemistry**, v. 07, n. 4, p. 517–530, 2008.

APÊNDICES

Apêndice A: Exemplo de confecção e otimização de geometria das estruturas adsorvidas

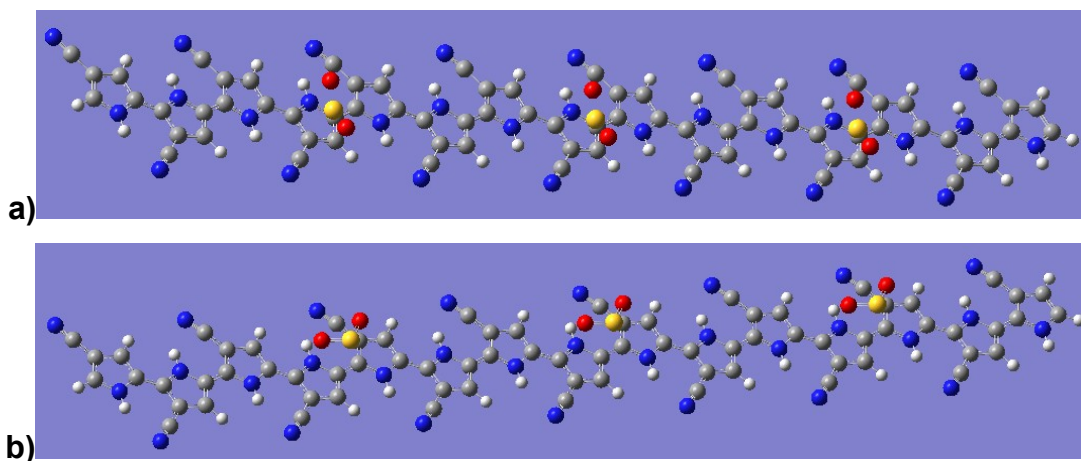
As Figuras A1 e A2 ilustram alguns exemplos de otimizações de geometria que foram utilizadas. Conforme já citado, foram utilizados pacotes computacionais para confeccionar as estruturas e depois otimizá-las.

Figura A1. PPy-CN com 3 analitos de gás Cl_2 : a) antes e b) após otimização de geometria



Fonte: o autor

Figura A2. PPy-CN com 3 analitos de gás SO_2 : a) antes e b) após otimização de geometria



Fonte: o autor

Apêndice B: Influência da correção de *counterpoise* nos valores de energia de ligação

As Figuras B1 e B2 ilustram as energias médias de ligação com valores corrigidos e não corrigidos do BSSE pela abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d) e DFT/M06HF/6-31G(d), respectivamente. Barras mais claras indicam valores não corrigidos enquanto que barras mais escuras representam dados corrigidos pela aproximação CP. As barras de erro definem o desvios padrão obtidos em considerando os três valores de $E_{\text{lig-med}}$ obtidos para os sistemas com diferentes densidades de analitos.

Figura B1. Energia média de ligação obtidos numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d): valores corrigidos e não corrigidos pela aproximação CP.

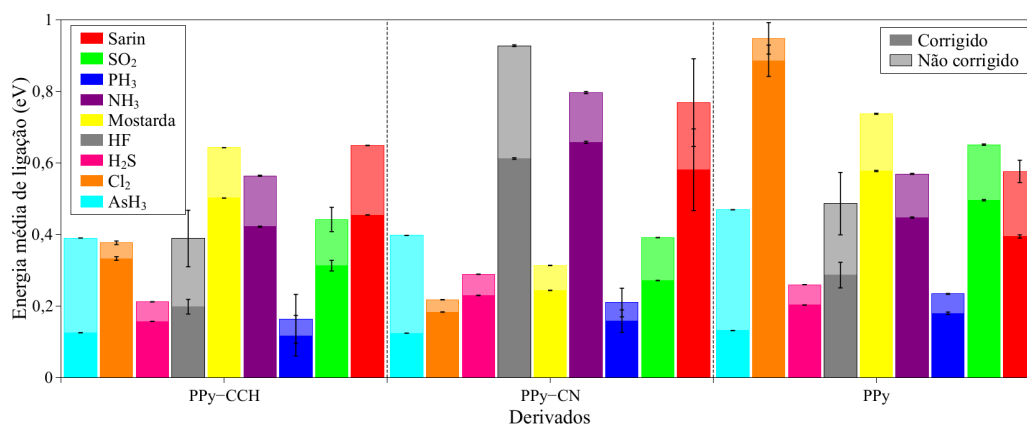
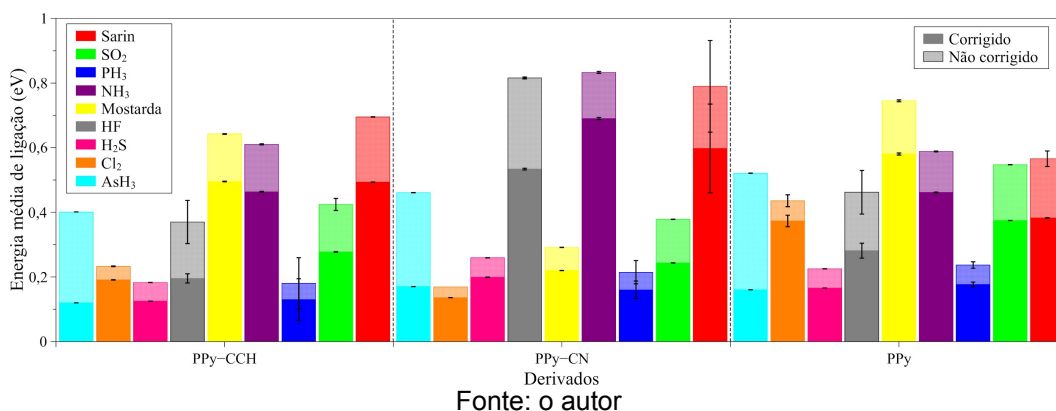


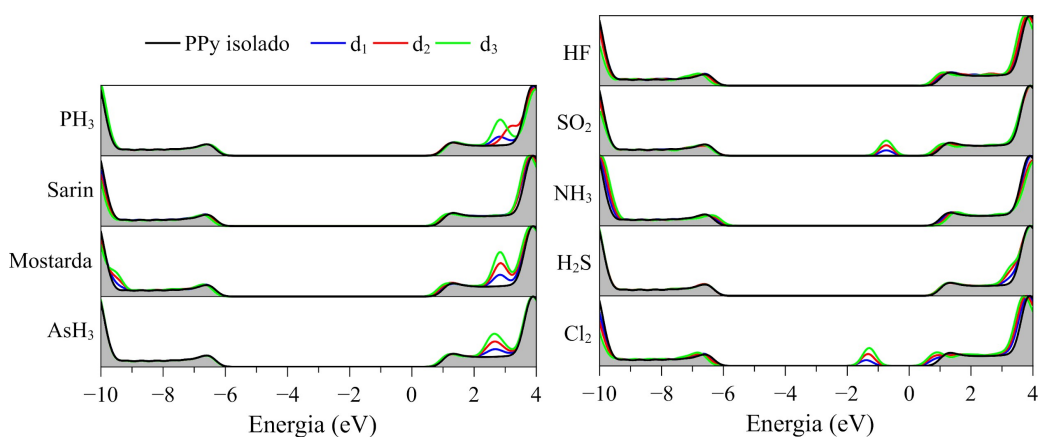
Figura B2. Energia média de ligação obtidos numa abordagem DFT/M06HF/6-31G(d): valores corrigidos e não corrigidos pela aproximação CP.



Apêndice C: Resultados obtidos empregando-se o funcional de correlação e troca M06HF

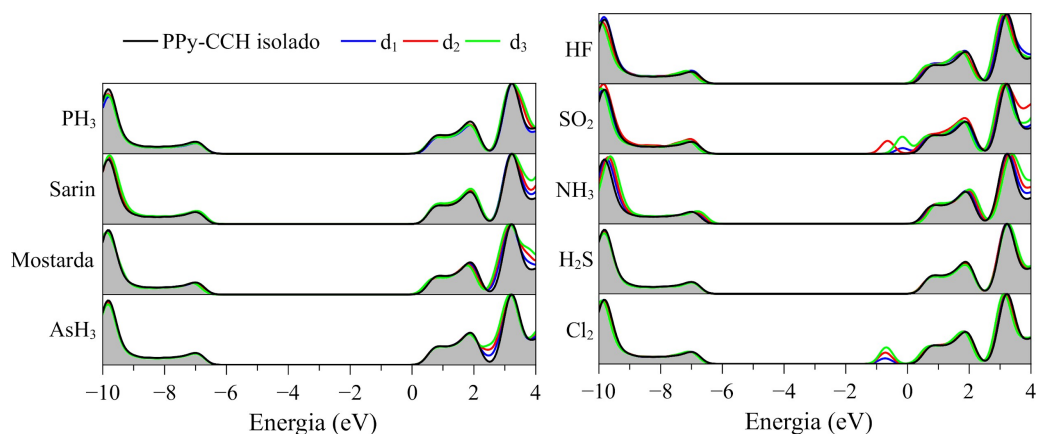
Além das energias médias de ligação apresentadas na Figura B2, outros cálculos da influência dos analitos nas propriedades dos sistemas foram também conduzidos empregando o funcional M06HF. As Figuras C1-C3 ilustram dados associados à análise de TDOS obtidos numa abordagem DFT/M06HF/6-31G(d). De forma geral, resultados compatíveis aos discutidos no texto principal podem ser identificados.

Figura C1. Densidade de estados total (TDOS) do PPy isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente (abordagem DFT/M06HF/6-31G(d)).



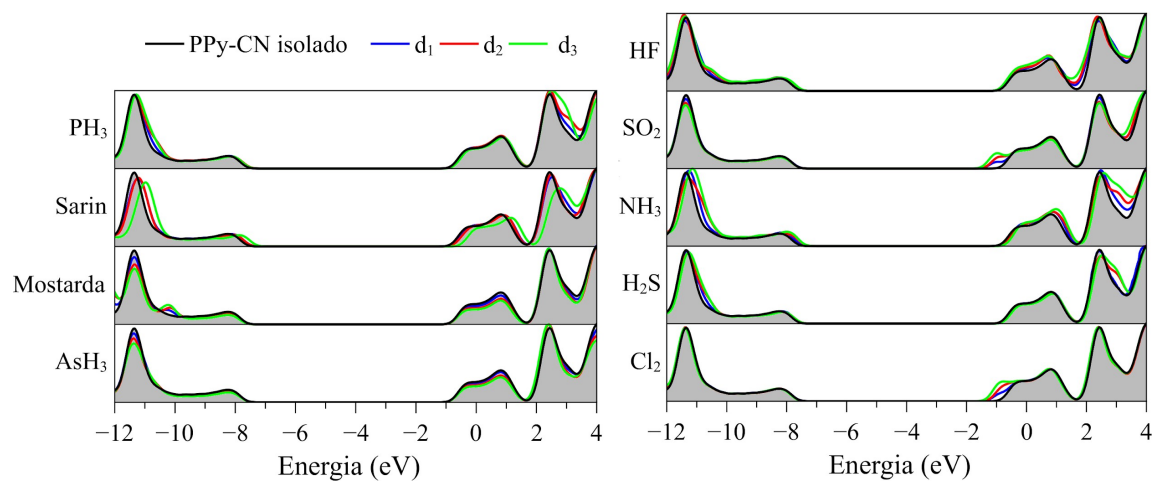
Fonte: o autor

Figura C2. Densidade de estados total (TDOS) do PPy-CCH isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente (abordagem DFT/M06HF/6-31G(d)).



Fonte: o autor

Figura C3. Densidade de estados total (TDOS) do PPy-CN isolado e na presença dos gases. d_1 , d_2 e d_3 representam sistemas com 1, 2 e 3 analitos, respectivamente (abordagem DFT/M06HF/6-31G(d)).



Fonte: o autor