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

DANIELA COLEVATI FERREIRA

**Caracterização Espectroscópica dos Produtos
da Polimerização da Anilina – Correlação entre
Estrutura Química e Morfologia**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

08/10/2010

Daniela Colevati Ferreira

**“Caracterização Espectroscópica dos Produtos da
Polimerização da Anilina – Correlação entre Estrutura
Química e Morfologia”**

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

Orientadora: Profa. Dra. Marcia Laudelina
Arruda Temperini

São Paulo

2010

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

F383c Ferreira, Daniela Colevati
Caracterização espectroscópica dos produtos da polimerização
da anilina – correlação entre estrutura química e morfologia /
Daniela Colevati Ferreira. -- São Paulo, 2010.
125p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Temperini, Marcia Laudelina Arruda.

1. Espectroscopia raman ressonante 2. Polímeros: Condutor
I. T. II. Temperini, Marcia Laudelina Arruda, orientador.

543.08584 CDD

Daniela Colevati Ferreira

“Caracterização Espectroscópica dos Produtos da Polimerização da Anilina – Correlação entre Estrutura Química e Morfologia”

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

Aprovado em: __ / __ / ____

Banca Examinadora

Profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini
(Universidade de São Paulo – Instituto de Química)
Orientadora

Prof. Dr.
(Instituição)

Prof. Dr.
(Instituição)

A photograph of a hand holding a large bouquet of white chrysanthemums. Several other white chrysanthemums are shown floating in the air around the bouquet, creating a dreamy, ethereal effect. The background is a soft, out-of-focus blue.

Para os meus pais

*João e Marcia
com todo amor.*

Agradecimentos

Agradeço a minha família: meus pais João e Marcia e meu irmão Eduardo e ao Rômulo por sempre estarem ao meu lado, me compreenderem e apoiarem em todos os momentos de minha vida. Às minhas avós Olinda e Tereza por compreenderem minha ausência para dedicação aos estudos.

À professora Marcia Temperini minha orientadora desde minha infância científica pela dedicação e ensinamentos que vão muito além da ciência.

Ao prof. Oswaldo Sala pelo exemplo de comprometimento e amor ao ensino e à pesquisa. Ao prof. Yoshio sempre disposto a nos ajudar e aconselhar. E aos demais professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM): Dalva L. A. de Faria, Mauro C. C. Ribeiro, Paola Corio, Paulo Sérgio Santos e Rômulo, pela agradável convivência.

Aos amigos do LEM (em ordem alfabética): Carlão, Celly, Claudio, Fabiana, Fernanda Bombonato, Guilherme, Gustavo Andrade, Leandro, Leonardo, Marcelo Morlotti, Pedro e Yuri pela ajuda, discussões e por tornarem as inúmeras horas de trabalho no laboratório mais fáceis e animadas.

Aos colegas do LEM (em ordem alfabética desde 2003): Antônio Carlos, Ary Cavalcante, Bruno Nicolau, Cecília Vásquez, Celso de Oliveira Jr., Cíntia Petroni, Claudio Padilha, Daniel David, Daniel Rodrigues, Daniela Tristão, Denise Cordeiro, Diego dos Santos, Edson de Souza, Elízete Batista, Fabio Rodrigues, Gustavo Morari, Ivanía Ferreira, Jean Costa, Laércio Lage,

Luciano Costa, Luíz Pelaes, Marcelo Abreu, Michele de Souza, Nathália Bernadino, Patrícia Barbosa, Ricardo Sestrem, Ricardo Honda, Ricardo Millen, Sérgio Eduardo, Sérgio Urahata, Solange, Tatiana Penna e Thiago Puglieri, obrigada pela companhia.

Aos novos colegas do Laboratório de Papel e Celulose do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo): Andréia, Carol, Dani P, Dani Youn, Denise, Juliana, Karina, Leosmar, Luíz, Lurdes, Marcia, Patrícia, Regina, Toninho e Vilma pelo carinho com que me receberam e pelos ensinamentos. Em especial, agradeço à Maria Luíza pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório e pelo apoio para eu terminar esta dissertação. E à Mariza por todo o carinho e dedicação que tem me dispensado.

Ao Paulinho, Nivaldo e Dona Elzita, técnicos do LEM, sem os quais o trabalho no laboratório seria muito mais difícil, senão impossível.

Aos funcionários do IQ-USP (parte administrativa, central analítica, secretarias, manutenção e biblioteca) aqui representados pelos funcionários da seção de pós-graduação Cibele, Milton, Emiliano e Marcelo.

Ao prof. Luíz Henrique Catalani (IQ-USP) e suas alunas Janaína A. G. Barros e Vânia Bueno pelas medidas de cromatografia por permeação em gel e cromatografia líquida de alto desempenho.

Ao prof. José Ricardo M. Pires (UFRJ) pelos espectros e discussões de RMN.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) pela bolsa concedida (Processo 07/56636-0).

Resumo

Neste trabalho foi realizado o estudo espectroscópico (UV-VIS-NIR, FTIR, Raman e RMN) dos produtos de polimerização da anilina com persulfato de amônio em condições de síntese diferentes da utilizada na síntese padrão da polianilina (pH inicial = 1). A reação foi realizada em meio de HCl (pH inicial = 3) e em meio tamponado (pH = 3). No primeiro caso foi observada a formação majoritária de oligômeros de anilina tipo cabeça-cauda, enquanto que em meio tamponado são formadas macromoléculas com segmentos do tipo 1,4 de Michael de anilina e benzoquinona monoimina com diferentes graus de hidrólise/oxidação, além de unidades tipo fenazina. Esta caracterização está de acordo com as propostas distintas de dois grupos (Surwade *et al.* e Stejskal *et al.*), que a princípio pareciam contraditórias. Ainda com relação aos produtos obtidos em meio tamponado (pH = 3), é observada a formação de microesferas com diâmetro entre 3-7 μm . A microscopia Raman juntamente com a espectroscopia Raman ressonante revelou uma correlação entre estrutura tipo fenazina e a formação das microesferas.

Abstract

In this work it was performed the spectroscopic study (UV-VIS-NIR, FTIR, Raman e NMR) of the polymerization products of aniline and ammonium persulfate using different reaction conditions in relation to the standard polyaniline synthesis (initial pH = 1). The reaction was performed in HCl medium (initial pH = 3) and in buffered medium (pH = 3). In the first case it was observed the major formation of aniline oligomers with head-to-tail coupling, while in buffered medium macromolecules with 1,4 Michael-type segments between aniline and benzoquinone monoimine with different hydrolysis/oxidation ratio of iminic groups are formed, in addition to phenazine-like units. This characterization is in accordance to the distinct proposals of two groups (Surwade *et al.* e Stejskal *et al.*), which at first seemed contradictory. Again, relative to the products obtained in buffered solution (pH = 3), it is observed the formation of microspheres whose diameter range is 3-7 μm . The use of Raman microscopy and resonance Raman spectroscopy revealed a correlation between phenazine-like structure and the microspheres formation.

Índice

Índice de Figuras.....	xii
Índice de Tabelas.....	xvi
Lista de Abreviações e Símbolos.....	xvii
Contextualização.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1 – Reação de Adição de Michael.....	33
1.2 – Caracterização Espectroscópica da PANI.....	36
1.2.1 – Espectroscopia eletrônica de absorção no UV-VIS-NIR.....	36
1.2.2 – Espectroscopias Vibracionais.....	38
1.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	46
2. OBJETIVOS.....	52
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	53
3.1 – Reagentes	53
3.2 – Polimerização Oxidativa da Anilina.....	54
3.2.1 – Síntese em meio de HCl – “Falling pH Method”.....	54
3.2.2 – Síntese em meio de HCl – “Larga Escala”.....	55
3.2.3 – Síntese em meio tamponado em pH 3.....	56
3.2.4 – Síntese da anilina-benzoquinona.....	57
3.3 – Instrumentação	58
3.3.1 – Espectroscopia Raman.....	58
3.3.2 – Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	59
3.3.3. – Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR.....	60
3.3.4 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	60
3.3.5 – Análise elementar.....	61
3.3.6 – Espectrometria de massa (MALDI-TOF-MS).....	61
3.3.7 – Espectrometria de massa com ionização por electrospray (ESI-TOF-MS).....	61
3.3.8 – Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).....	62
3.3.9 Microscopia eletrônica e varredura.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
4.1 – Caracterização dos produtos da polimerização da anilina em meio de HCl 0,01 molL ⁻¹	63

4.2 – Caracterização dos produtos da polimerização da anilina em meio de citrato/fosfato tamponado em pH 3.....	80
4.3 – Correlação entre estrutura molecular e morfologia dos produtos de polimerização da anilina em meio de citrato/fosfato tamponado em pH 3...	104
5. CONCLUSÕES.....	108
5.1 – Perspectivas Futuras.....	109
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110
ANEXO I – Modos vibracionais do benzeno, segundo numeração de Wilson.....	120
ANEXO II – Atribuição dos picos da curva MALDI-TOF-MS dos oligômeros isolados após 171 h de reação em HCl 0,01 molL ⁻¹	121
SÚMULA CURRICULAR.....	123

Índice de Figuras

Figura 1. Representação esquemática da interconversão entre as diferentes formas da PANI e do mecanismo de dopagem protônica ^[12]	24
Figura 2. Representação esquemática do mecanismo de polimerização oxidativa da anilina ^[13]	26
Figura 3. Estruturas propostas para os produtos de polimerização da anilina utilizando APS como agente oxidante em diferentes condições reacionais estrudadas por (A) Venancio <i>et al.</i> ^[27] ; (B) Sapurina e Stejskal ^[30] ; (C) Křiz <i>et al.</i> ^[37] ; (D) Zujovic <i>et al.</i> ^[31] ; (E) Surwade <i>et al.</i> ^[32] e (F) Ding <i>et al.</i> ^[33]	29
Figura 4. Representação esquemática do mecanismo de reação proposto por Surwade <i>et al.</i> entre anilina e persulfato de amônio ^[32] . As reações apresentadas consideram apenas acoplamentos na posição <i>orto</i>	31
Figura 5. (A) Centros para ataques nucleofílicos de compostos carbonílicos α,β -insaturados; (B) mecanismo esquemático para uma adição nucleofílica direta; (C) mecanismo esquemático para uma adição nucleofílica conjugada.....	34
Figura 6. Esquema do mecanismo de uma reação de Michael ^[41]	35
Figura 7. Espectros de absorção no UV-VIS-NIR da base de esmeraldina (PANI-EB), da base de pernigranilina (PANI-PB) e do sal de esmeraldina (PANI-ES) em solução de NMP ^[12]	37
Figura 8. Esquema do processo físico envolvido na (A) espectroscopia de absorção no IR (B) espectroscopia Raman e (C) Espectroscopia Raman ressonante. Q_i = coordenada do i -ésimo modo normal de vibração da molécula.....	39
Figura 9. Esquema representativo dos espalhamentos elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes).....	40
Figura 10. Espectros Raman para diferentes radiações excitantes da PANI-EB, -PB e -ES ^[12]	44
Figura 11. Esquema da separação dos níveis de energia de spin nuclear de um átomo de ^1H em função da intensidade do campo magnético aplicado, B_0 ^[64]	46
Figura 12. Espectro ^{13}C -APT de um oligômero de anilina sintetizado em meio tamponado em pH 3. Os picos de intensidade positiva correspondem aos carbonos presentes nos grupos CH e CH_3 , enquanto que os picos de intensidade negativa correspondem aos carbonos dos grupos CH_2 e C.....	49

Figura 13. (A) e (B) Espectros ^1H -RMN e (C) Espectros 2D ^1H - ^1H TOCSY do produto de reação da anilina e APS isolado após 5,5 h de reação em solução de citrato/fosfato tamponado em pH 3. A seta em azul passa sobre os picos da diagonal enquanto que a elipse em verde indica a região dos picos cruzados. As linhas tracejadas em preto indicam o acoplamento dos picos a, b' e c.....	50
Figura 14. (A) Espectros ^1H -RMN, (B) Espectro ^{13}C -APT e (C) Espectro ^1H - ^{13}C HMQC do produto de reação da anilina e APS isolado após 5,5 h de reação em solução de citrato/fosfato tamponado em pH 3.....	51
Figura 15. Espectros UV-VIS-NIR das soluções em NMP dos produtos de polimerização oxidativa da anilina em meio de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em volume total de reação de 20 mL (hX).....	64
Espectro 18. Espectros Raman ressonante para as radiações excitantes (A) 632,8 nm e (B) 1064 nm dos produtos de polimerização da anilina em meio de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e volume de reação de 20 mL (hX).....	67
Figura 17. Imagens de microscopia eletrônicas dos oligômeros h22 (A-D) e h171 (E-H). Diâmetro médio das esferas em ambos os casos é <i>ca.</i> 2 – 3 μm	69
Figura 18. Imagens de microscopia eletrônica dos produtos H5,5 (A-B) e H171 (C-D).....	70
Figura 19. Espectros UV-VIS-NIR das soluções em NMP dos produtos da polimerização oxidativa da anilina em meio de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em volume total de reação de 400 mL (HX).....	71
Figura 20. Espectros Raman ressonante para as radiações excitantes 632,8 e 1064 nm dos produtos da polimerização oxidativa da anilina em meio de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em volume total de reação de 400 mL (HX).....	73
Figura 21. Curva MALDI-TOF-MS do produto H171. Matriz: ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico (peso molecular 189).....	75
Figura 22. Variação do pH do meio reacional em função do tempo de polimerização da anilina para dois volumes de solução reacional: 20 e 400 mL. $[\text{anilina}] = [(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = [\text{HCl}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Cada ponto representa uma média do pH medido em três sínteses.....	77
Figura 23. Imagens de microscopia eletrônicas das amostras (A) T5,5 e (B) T171.....	81
Figura 24. (A) Cromatogramas das soluções em THF e (B) Curvas ESI-TOF-MS das amostras T5,5 e T171 e do AnBzq.....	82
Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica do AnBzq em duas ampliações diferentes (A) 250x e (B) 2000x.....	83

Figura 26. Espectros UV-VIS-NIR das soluções em NMP dos produtos obtidos em solução tampão pH 3 em cinco diferentes tempos de reação (TX) e do AnBzq.....	85
Figura 27. Espectros FTIR de pastilhas de KBr dos produtos obtidos em solução tampão pH 3 em cinco diferentes tempos de reação (TX) e do AnBzq.....	87
Figura 28. Espectros Raman ($\lambda_0 = 413$ nm) dos produtos obtidos em solução tampão (pH 3) em cinco diferentes tempos de reação (TX) e do AnBzq. As bandas Raman identificadas por * se referem aos ânions SO_4^{2-} (amostra/ $\text{K}_2\text{SO}_4 = 1:50$).....	89
Figura 29. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) das amostras sobre filme de ouro de 80 nm. (A) amostra T5,5 com padrão espectral do produto de reação entre anilina e benzoquinona monoimina; (B) amostra T5,5 com padrão espectral tipo fenazina, em ponto da amostra diferente de A; (C) amostra T171 com padrão espectral tipo fenazina; (D) AnBzq e (E) O-safranina. Os espectros Raman foram tratados utilizando-se o software Grams/AI 7.0 (Thermo Galactic) para eliminar o fundo de fluorescência residual.....	91
Figura 30. Espectros ^1H -RMN em DMSO-d_6 a 298 K das amostras T5,5 (vermelho), T171 (azul) e AnBzq (verde). Na parte inferior, superposição dos espectros 2D DOSY das mesmas amostras.....	92
Figura 31. Análise por RMN das amostras T5,5 (vermelho), T171 (azul) e AnBzq (verde) utilizando espectroscopia de correlação homo e heteronuclear. Espectros RMN na região de hidrogênios aromáticos (A) ^1H ; (B) ^{13}C -APT; (C) ^1H - ^1H TOCSY e (D) ^1H - ^{13}C HMQC.....	96
Figura 32. Análise por RMN das amostras T5,5 (vermelho), T171 (azul) e AnBzq (verde) utilizando espectroscopia de correlação heteronuclear. Espectros RMN na região de hidrogênios alcênicos (A) ^1H ; (B) ^{13}C -APT; (C) ^1H - ^{13}C HMQC.....	98
Figura 33. Representação esquemática da reação de anilina e APS em meio tamponado em pH 3 por citrato/fosfato. No topo, esquema adaptado da referência 32 do rearranjo de Boyland-Sims entre anilina e APS resultando em unidades de <i>p</i> -benzoquinona monoimina. A numeração dos átomos de hidrogênio e carbono (entre colchetes) corresponde à atribuição feita para os espectros de RMN.....	100
Figura 34. Estruturas moleculares propostas para os compostos constituintes da amostra AnBzq. A numeração dos átomos de hidrogênio e carbono (entre colchetes) corresponde à atribuição feita para os espectros de RMN.....	101
Figura 35. Espectros Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm) dos produtos de reação da anilina e APS obtidos em solução tampão (pH 3) em cinco diferentes tempos de reação (TX) e do AnBzq.....	103

Figura 36. (A) Imagem Óptica (ampliação de 100x) da amostra T5,5 sobre filme de ouro de 80 nm de espessura; (B) Microscopia Raman ($\lambda_0 = 633$ nm) construída a partir do monitoramento da intensidade das bandas Raman em *ca.* 1370 cm^{-1} (regiões verdes) e em *ca.* 1680 cm^{-1} (regiões vermelhas)..... 105

Figura 37. (A) imagem óptica (ampliação de 100x) da amostra T171 sobre filme de ouro de 80 nm de espessura; (B) microscopia Raman para radiação excitante em 632,8 nm monitorando as bandas Raman em *ca.* 1370 cm^{-1} (região verde) e em *ca.* 1680 cm^{-1} (região vermelha). Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) (C) com padrão espectral de segmentos tipo fenazina; (D) do padrão espectral dos segmentos tipo fenazina e tipo AnBzq e (E) com elevado fundo de fluorescência encontrado na região de aglomerados de esferas..... 107

Índice de Tabelas

Tabela 1. Atribuição das bandas Raman (λ_0 indicado) da PANI-EB, -PB e -ES.....	45
Tabela 2. Reagentes utilizados nas sínteses realizadas.....	53
Tabela 3. Atribuição dos picos da curva MALDI-TOF-MS dos oligômeros isolados após 171 h de reação em HCl 0,01 molL ⁻¹	76
Tabela 4. Dados de análise elementar das macromoléculas obtidas em meio tamponado em pH 3.....	88

Lista de Abreviações e Símbolos

$\overset{\rightarrow}{\alpha}$	Polarizabilidade eletrônica
β	Modo de vibração molecular de dobramento angular da ligação fora do plano da molécula
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda de máxima absorção no espectro UV-VIS-NIR
λ_0	Comprimento de onda da radiação excitante utilizada para obter os espectros Raman
$\overset{\rightarrow}{\mu}$	Momento de dipolo elétrico da molécula
ν	Modo de vibração molecular de estiramento de ligação
E_{red}	Potencial de redução
$J_{i,j}$	Constante de acoplamento spin-spin entre os núcleos i e j
AnBzq	Amostra obtida pela reação da anilina e <i>p</i> -benzoquinona em meio de HCl 1,0 molL ⁻¹
APS	Persulfato de amônio
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
ESI-TOF-MS	Espectrometria de massa com ionização por <i>electrospray</i> e detecção por tempo de voo
<i>o</i>-FDA	<i>orto</i> -fenilenodiamina
<i>p</i>-FDA	<i>para</i> -fenilenodiamina
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com aquisição do espectro por transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IR	Infravermelho
LEM	Laboratório de Espectroscopia Molecular
LUMO	Orbital molecular desocupada de menor energia
hX	Amostra obtida na reação de anilina e APS em 20 mL de HCl 0,01 molL ⁻¹ . O X corresponde ao tempo de reação que pode ser 5,5; 22; 49; 102 e 171 h

HX	Amostra obtida na reação de anilina e APS em 400 mL de HCl 0,01 molL ⁻¹ . O X corresponde ao tempo de reação que pode ser 5,5; 22; 49; 102 e 171 h
MALDI-TOF-MS	Espectrometria de massa com dessorção/ionização assistida por laser e detecção por tempo de voo
MCM-41	Sílica mesoporosa utilizada na obtenção de nanocompósitos de PANI
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	Argila montmorillonita utilizada na obtenção de nanocompósitos de PANI
NMP	N-metil-pirrolidona
PANI	Polianilina
PANI-EB	Base de Esmeraldina – forma isolante da PANI parcialmente oxidada
PANI-ES	Sal de Esmeraldina – forma condutora da PANI
PANI-LB	Base de Leucoesmeraldina – forma isolante da PANI totalmente reduzida
PANI-PB	Base de Pernigranilina – forma isolante da PANI totalmente oxidada
RMN	Espectroscopia de ressonância nuclear magnética
2D DOSY	<i>Diffusion ordered spectroscopy</i> – espectroscopia 2D-RMN que permite a determinação dos coeficientes de difusão
¹H-RMN	Espectroscopia de ressonância nuclear magnética de prótons
¹H-¹³C HMQC	<i>Heteronuclear correlation through multiple quantum coherence</i> – espectroscopia 2D-RMN para determinação do acoplamento entre núcleos de ¹ H e ¹³ C
¹H PFG-RMN	Espectroscopia de ¹ H-RMN com gradiente de campo magnético pulsado – utilizado para determinação do coeficiente de difusão
¹H-¹H TOCSY	<i>Total correlation spectroscopy</i> – espectroscopia 2D-RMN para determinação do acoplamento entre núcleos de ¹ H
¹³C-APT	<i>Attached Proton test</i> – espectroscopia de ¹³ C-RMN editado pelo padrão de substituição do átomo de hidrogênio
THF	Tetrahidrofurano
TX	Amostra obtida na reação de anilina e APS em 400 mL de solução de citrato/fosfato tamponada em pH 3. O X corresponde ao tempo de reação que pode ser 5,5; 22; 49; 102 e 171 h
UV-VIS-NIR	Espectroscopia de absorção na região no UV-VIS-NIR (ultravioleta-visível-infravermelho próximo)
XRD	Difração de raios-X

Contextualização

O estudo de polímeros condutores pelo Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) teve início na década de 90 com o monitoramento da eletropolimerização de difenilamina em eletrodo de platina ^[i,ii,iii] e, mais tarde, com a caracterização por espectroscopia Raman da dopagem secundária da polianilina (PANI) ^[iv,v,vi].

A partir do ano 2000, nosso grupo iniciou a caracterização espectroscópica de vários nanocompósitos de PANI empregando principalmente a espectroscopia Raman ressonante. Por meio destes estudos verificou-se que o mecanismo de polimerização da anilina e de seus nanocompósitos com matrizes inorgânicas é muito sensível ao meio reacional escolhido para a síntese ^[vii,viii,ix]. A PANI, obtida pela polimerização no espaço interlamelar da argila montmorillonita (MMT), possui em sua cadeia anéis tipo fenazina, ligações azo e segmentos benzidina que não são observados na cadeia do polímero sintetizado em solução ^[viii]. A polimerização da anilina *in situ* na sílica mesoporosa MCM-41 utilizando persulfato de amônio (APS) como agente oxidante leva à PANI-ES (sal de esmeraldina; forma condutora da PANI); por outro lado, um polímero contendo PANI-ES e unidades tipo fenazina é formado quando o complexo acetato de cobre(II) encapsulado na MCM-41 é usado como agente oxidante ^[ix].

Este último trabalho levou ao estudo da polimerização da anilina em meio livre realizado por Izumi *et al.* ^[ix]. Utilizando-se íons Cu(II) como oxidante em meio aquoso ácido, obtém-se PANI-ES através do mecanismo usual de polimerização “cabeça-cauda”. Em meio de acetonitrila/água, uma cadeia polimérica contendo unidades de anéis tipo fenazina e quinonadiimina e/ou fenilenodiamina é obtida. Estudos sobre a

interação da PANI-EB (base de esmeraldina, forma isolante semi-oxidada da PANI) com os íons metálicos Cu(II), Fe(III) e Zn(II) em solução de N-metil-pirrolidona (NMP) mostraram que para soluções diluídas, a formação de segmentos totalmente oxidados (PANI-PB) ocorre preferencialmente à formação de segmentos semiquinônicos (PANI-ES) ^[x]. Este trabalho originou outro estudo, onde tive oportunidade de participar, sobre a influência do oxigênio na interação dos íons metálicos Cu(II) e Fe(III) com a PANI-EB ^[xi]. Neste estudo verificou-se que em soluções diluídas, PANI-EB é dopada via pseudo-protonação por Fe(III) levando à formação de PANI-ES, quando na presença de oxigênio. Por outro lado, sob atmosfera de nitrogênio, Fe(III) leva à PANI-PB (oxidação) e PANI-ES (pseudo-protonação). Os íons Cu(II) por sua vez, interagem com a PANI-EB via oxidação (PANI-PB) tanto na presença quanto ausência de oxigênio.

Outro estudo em que pude participar ainda como bolsista de iniciação científica (IC) foi a caracterização de polímeros derivados de *orto*- e *para*-fenilenodiamina (*o*-FDA, *p*-FDA) ^[xii,xiii]. Estes estudos mostraram que a polimerização da *o*-FDA em meio de HCl e utilizando APS como agente oxidante leva a formação apenas de trímeros, em desacordo com a proposta da literatura. Para a obtenção de um polímero de estrutura do tipo escada (*ladder*), com anéis fenazínicos, é necessário realizar a polimerização em meio de ácido acético glacial ^[xii]. Enquanto que a polimerização da *p*-FDA, nas mesmas condições de síntese mencionadas para *o*-FDA, leva à formação de um polímero tipo PANI-ES com anéis quinônicos e semiquinônicos ^[xiii].

No ano de 2006, ainda como aluna de IC, discutimos no laboratório um trabalho onde o Prof. Alan MacDiarmid, ganhador do Prêmio Nobel de Química (2000), e seus colaboradores propunham a partir das técnicas espectroscópicas de

absorção no UV-VIS-NIR, absorção no infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de prótons (^1H -RMN), que a polimerização da anilina em condições de síntese diluídas (HCl 0,01 M, razão molar monômero:oxidante 1:1) resultava na formação de uma nova classe de polímeros contendo ligações N-N (poliazanos) que se auto-organizavam em microesferas ocas ^[xiv]. A proposição de um polímero de anilina de estrutura tão incomum despertou nosso interesse para caracterizá-lo, uma vez que a técnica de espectroscopia Raman ressonante é muito eficiente para a caracterização dos diferentes segmentos formados na polimerização da anilina como comprovado nos parágrafos anteriores, e originou o tema deste trabalho de mestrado.

Em linhas gerais, neste trabalho de mestrado, os produtos de polimerização da anilina nas mesmas condições experimentais utilizadas por Venancio, Wang e MacDiarmid (HCl 0,01 M e tampão citrato/fosfato – pH 3.0) ^[xiv] foram sintetizados e caracterizados empregando-se as espectroscopias UV-VIS-NIR, FTIR, Raman ressonante e RMN. Técnicas de determinação de massa (MALDI-TOF-MS e ESI-TOF-MS) e as microscopias óptica, eletrônica de varredura (MEV) e Raman também foram empregadas.

-
- i. de Santana H, Temperini MLA, Rubim JC. In situ resonance Raman and reflectance spectroscopic study of the electrochemical oxidation of diphenylamine. *J. Electroanal. Chem.* (Lausanne) 1993; 359(1-2): 145-155.
 - ii. de Santana H, Temperini MLA. The spectroscopic characterization of polydiphenylamine and one of its oligomeric fractions. *J. Brazil. Chem. Soc.* (São Paulo) 1996; 7(6): 485-490.
 - iii. de Santana H, Matos JD, Temperini MLA. Characterization of polydiphenylamine electrochemically synthesized by spectroscopic and thermal techniques. *Polymer J.* (Tokio) 1998; 30(4): 315-321.

- iv. da Silva JEP, de Faria DLA, Torresi SIC, Temperini ML. A. influence of thermal treatment on doped polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy. *Macromolecules* (Washington) 2000; 33(8): 3077-3083.
- v. da Silva JEP, de Torresi SIC, Temperini MLA. Polyaniline conformational studies in conductive blends using resonance Raman spectroscopy. *Synth. Met.* (Lausanne) 2001; 119(1-3): 331-332.
- vi. do Nascimento GM, da Silva JEP, de Torresi SIC, Temperini MLA. Comparision of secondary doping and thermal treatment in poly(diphenylamine) and polyaniline monitored by resonance Raman spectroscopy. *Macromolecules* (Washington) 2002, 35(1): 121-125.
- vii. do Nascimento GM, da Silva JEP, de Torresi SIC, Santos PS, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of the inclusion compound formed by polyaniline and beta-cyclodextrin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (Oxon) 2002, 374: 53-58.
- viii. do Nascimento GM, Constantino VRL, Landers R, Temperini MLA. Aniline polymerization into montmorillonite clay: A spectroscopic investigation of the intercalated conducting polymer. *Macromolecules* (Washington) 2004; 37(25): 9373-9385.
- ix. Izumi CMS, Constantino VRL, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of polyaniline formed by using copper(II) in homogeneous and MCM-41 molecular sieve media. *J. Phys. Chem. B* (Washington) 2005, 109(47): 22131-22140.
- x. Izumi CMS, Constantino VRL, Ferreira AMDC, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. *Synth. Met.* (Lausanne) 2006, 156(9-10): 654-663.
- xi. Izumi CMS, Ferreira DC, Ferreira AMDC, Temperini MLA. The role of oxygen in the interaction of emeraldine base polyaniline with Cu(II) or Fe(III) ions in NMP solution. *Synth. Met.* (Lausanne) 2009, 159(12): 1165-1173.
- xii. Sestrem RH, Ferreira DC, Landers R, Temperini MLA, do Nascimento GM. Structure of chemically prepared poly(para-phenylenediamine) investigated by spectroscopic techniques. *Polymer* (Oxon) 2009, 50(25): 6043-6048.
- xiii. Sestrem RH, Ferreira DC, Landers R, Temperini MLA, do Nascimento GM. Synthesis and spectroscopic characterization of polymer and oligomers of ortho-phenylenediamine. *Eur. Polym. J.* (Oxford) 2010, 46(3): 484-493.
- xiv. Venancio EC, Wang PC, MacDiarmid AG. The azanes: A class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline. *Synth. Met.* (Lausanne) 2006, 156(5-6):357-369.

1. INTRODUÇÃO

Dos polímeros condutores, a polianilina (PANI) é um dos mais empregados devido à sua estabilidade química em condições ambientais e à sua facilidade de síntese e dopagem frente aos outros polímeros ^[1-3]. Devido a essas propriedades, a PANI tem despertado o interesse para aplicações tecnológicas em baterias recarregáveis ^[4], inibidores de corrosão ^[5,6], catalisadores ^[7] e sensores ^[8,10]. Visando uma maior aplicação desse polímero, grande esforço tem sido feito no sentido de melhorar suas propriedades condutoras, principalmente por meio da busca de PANI nano/microestruturada que deve exibir propriedades elétricas, ópticas e químicas melhores que a PANI de morfologia granular ^[8-9].

A PANI pode ser sintetizada pela oxidação do monômero (anilina) utilizando métodos eletroquímico ou químico. A síntese química mais empregada, doravante denominada padrão, utiliza concentração absoluta de anilina e persulfato de amônio (APS) *ca.* 0,42 e 0,097 molL⁻¹ (razão molar monômero/oxidante *ca.* 4/1), respectivamente e meio aquoso ácido ^[11]. Em geral, pH próximo de zero é obtido utilizando-se ácidos minerais tais como ácido sulfúrico ou clorídrico. A reação é realizada entre 0 – 5 °C até que ocorra a precipitação de um pó verde de morfologia granular ^[11]. Este produto é a forma condutora da PANI, chamada sal de esmeraldina (PANI-ES), que é resultado de uma polimerização do tipo cabeça-cauda proveniente de um acoplamento na posição *para*. A condutividade deste material depende do número e conjugação dos segmentos semiquinônicos (Figura 1), também chamados radicais cátions ou *polarons*, presentes nas cadeias.

Tratando-se a PANI-ES com solução alcalina obtém-se uma das formas isolantes da PANI, a base de esmeraldina (PANI-EB), onde o número de segmentos

quinônicos e benzênicos é *ca.* 1:1. As outras formas isolantes de PANI são a base de leucoesmeraldina (PANI-LB), forma totalmente reduzida e a base de pernigranilina (PANI-PB), forma totalmente oxidada. Na Figura 1 é apresentado um esquema da interconversão das diferentes formas da PANI e do mecanismo da dopagem protônica.

Figura 1. Representação esquemática da interconversão entre as diferentes formas da PANI e do mecanismo de dopagem protônica ^[12].

Na Figura 2A estão representados os mecanismos simultâneos, de polimerização da anilina livre ^[13]. A primeira etapa de polimerização é a formação do cátion nitrênio ($C_6H_5NH^+$) da anilina. Este cátion possui estruturas de ressonância que se acoplam dando origem a dímeros. Nas condições da síntese química padrão, há preferencialmente um acoplamento na posição *para* formando o dímero *p*-aminodifenilamina (ou N-fenil-1,4-benzenodiamina). Os dímeros são oxidados formando diiminas e o crescimento da cadeia ocorre através de uma reação de substituição eletrofílica aromática. Em meio ácido, prevalece o acoplamento em *para* resultando no polímero com estrutura cabeça-cauda ^[2,13]. Porém, o acoplamento na posição *para* não é exclusivo. Acoplamentos em *orto*, entre os átomos de nitrogênio e entre átomos de carbono dos anéis benzênicos também podem ocorrer levando à formação dos dímeros: *o*-aminofenilamina (ou N-fenil-1,2-benzenodiamina), *N-N'*-difenilhidrazina, benzidina, respectivamente ^[14]. A formação de *N-N'*-difenilhidrazina (Figura 2B) é favorecida em meio básico enquanto que em meio ácido observa-se apenas a benzidina e seu dicátion, isto porque nestas condições a *N-N'*-difenilhidrazina sofre um rearranjo formando a benzidina ^[13]. Bacon ^[15] e Wawzonek ^[16] observaram que a oxidação da anilina em meio alcalino resulta na formação de azobenzeno (Figura 2B). Gospodinova ^[14] afirma que a formação de ligações tipo azo em meio ácido inibiriam a polimerização e esta seria a causa para não se observar estas ligações na estrutura do polímero obtido nestas condições.

Figura 2. Representação esquemática do mecanismo de polimerização oxidativa da anilina

[13]

Com o intuito de obter material nano/microestruturado, modificações no método padrão de polimerização oxidativa da anilina devem ser realizadas. Neste sentido, diversas rotas sintéticas foram desenvolvidas, sendo que a polimerização química da anilina por APS na presença de matrizes inorgânica ou em meio micelar [23-23] e a polimerização em interface aquosa-orgânica [24-26] são as mais utilizadas. Outra maneira de se obter PANI de morfologia nano/micrométrica é através da mudança do pH do meio reacional. Todavia, foi mostrado que em pH elevado são formados oligômeros com baixo peso molecular, onde sua natureza química depende das mudanças de pH que ocorrem ao longo do curso de polimerização [27-34].

Um grande volume de trabalhos tem sido feito com o intuito de entender a origem de PANI nano/microestruturada [27-40]. Desses estudos pode-se chegar a um consenso de que concentração absoluta dos reagentes, suas razões molares, temperatura, pHs do meio reacional inicial e final, período de indução da polimerização e tempo de polimerização são parâmetros experimentais que podem afetar a morfologia e a natureza química do material formado.

No ano de 2006, com o objetivo de estudar o efeito do pH na morfologia do produto de polimerização da anilina, Venacio *et al.* realizaram uma síntese utilizando soluções tampão de citrato/fosfato nos pH 3,0 e 4,0 concentração de anilina e APS de $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ e razão molar de anilina/APS igual a 1 [27]. Os autores obtiveram microesferas ocas como produto e a partir de dados de análise elementar, UV-VIS, FTIR e ^1H -RMN eles propuseram que as microesferas seriam formadas por uma nova classe de polímeros de anilina, chamada de poliazanos, onde unidades de anilina estão conectadas via ligações simples N-N (Figura 3A).

A proposição de uma estrutura tão incomum para um polímero de anilina despertou o interesse de diversos grupos de pesquisa, inclusive o nosso. Após a publicação de Venancio *et al.* um grande volume de trabalhos buscando caracterizar os produtos da polimerização da anilina em meios de pH elevado podem ser encontrados na literatura.

Stejskal e colaboradores realizaram a polimerização da anilina com APS em uma grande variedade de condições experimentais e monitoraram morfologia e estrutura química dos produtos formados em função do tempo de reação ^[28-30,35,36]. Este grupo verificou que o perfil de pH da polimerização muda de pH 8 (início da reação) para próximo de pH 1 no final da reação. Em pH elevado, moléculas de anilina estão neutras ($pK_a = 4,6$) e são facilmente oxidadas formando oligômeros de anilina resultantes de acoplamentos em posições *orto* e *para* (Figura 3B). Em 2006, Trchová *et al.* mostrou que unidades de anilina acopladas na posição *orto* são posteriormente convertidas a fenazina via ciclização oxidativa intramolecular. Esses segmentos foram identificados através da espectroscopia no infravermelho (FTIR) pela presença das bandas em 1414, 1208, 1148, 1136 e 1108 cm^{-1} . Os autores propuseram que unidades de fenazina podem se auto-organizar, sendo as responsáveis pela formação de nanotubos de polianilina ^[28]. A presença de unidades tipo fenazina nas cadeias dos produtos formados nestas mesmas condições experimentais também foi provada via espectroscopia Raman em 2008 ^[36]. Em 2009, o mesmo grupo caracterizou por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C e ^{15}N em 1D e 2D e ^1H PFG-RMN oligômeros de anilina. A estrutura proposta apresenta unidades de quinona mono- e diaminas (Figura 3C), mas de acordo com os autores os dados de RMN não detectaram segmentos tipo fenazina ou fenil-fenazina ^[37].

Figura 3. Estruturas propostas para os produtos de polimerização da anilina utilizando APS como agente oxidante em diferentes condições reacionais estudadas por (A) Venancio *et al.* ^[27], (B) Sapurina e Stejskal ^[30], (C) Křiz *et al.* ^[37], (D) Zujovic *et al.* ^[31], (E) Surwade *et al.* ^[32] e (F) Ding *et al.* ^[33].

Sujovic *et al.* caracterizaram nanoestruturas auto-organizadas formadas pela oxidação de anilina por APS na presença do aminoácido alanina em 2008 ^[31]. A concentração dos reagentes é *ca.* 0,3 M e razão molar entre monômero/oxidante próximo a 1. O pH inicial empregado foi de 7 – 8 e durante a reação o pH do meio foi variado sem controle externo, denominada polimerização “*Falling pH*”. Técnicas de FTIR e ¹³C e ¹⁵N RMN de estado sólido foram utilizadas para estudar os produtos obtidos após 1 e 20 h de reação. A partir dos dados de RMN não foi possível diferenciar as duas amostras, mas picos referentes a uma estrutura molecular diferente da PANI padrão foram encontrados. Devido à sobreposição dos picos presentes no espectro de ¹⁵N-RMN, não foi possível determinar indubitavelmente se unidades tipo fenazina estão ou não presentes na amostra. Estruturas químicas apresentando ligações N-N, grupos terminais de quinona monoimina e segmentos de tipo PANI padrão (acoplamento cabeça-cauda) tendo uma extensa rede de ligações de hidrogênio foram propostas como constituintes da estrutura polimérica (Figura 3D).

Surwade *et al.* (2009) propuseram um novo mecanismo de reação para a polimerização da anilina e APS em meio aquoso tamponado em pH entre 2,5 e 10 ^[32]. As sínteses foram realizadas exatamente como descrito por Venancio *et al.* ^[27], porém diferentes soluções tampão foram empregadas. Eles concluíram que os produtos são uma mistura de adutos de anilina e benzoquinona monoimina do tipo 1,4 de Michael em vários graus de hidrólise (Figura 3E). De acordo com esses autores, em meio tamponado em pH entre 2,5 e 10, APS não reagiria com a anilina pela via oxidativa que leva à formação de produtos tipo PANI-ES, mas por um ataque nucleofílico do par de elétrons isolado do nitrogênio da anilina ao persulfato resultando unidades de aminofenil-sulfato. Este último sofre hidrólise formando

benzoquinona monoimina, que reage com a anilina em uma série de acoplamentos constituídos de adição conjugada 1,4 tipo de Michael/reoxidação levando a oligoanilinas, como esquematizado na Figura 4. O mecanismo proposto foi confirmado espectroscopicamente (UV-VIS e FTIR) utilizando um produto similar obtido por polimerização da anilina utilizando 1,4-benzoquinona como agente oxidante.

Figura 4. Representação esquemática do mecanismo de reação proposto por Surwade *et al.* entre anilina e persulfato de amônio ^[32]. As reações apresentadas consideram apenas acoplamentos na posição *orto*.

Recentemente (2010), Ding *et al.* investigaram os produtos intermediários da polimerização da anilina em baixa razão $[H^+]/[anilina]_0$. (≤ 1) formados no início da reação ^[33]. Utilizando UV-VIS, cromatografia de permeação em gel (GPC), espectrometria de massa, RMN, FTIR e difração de raios-X (XRD) eles propuseram que os produtos intermediários isolados após 10 minutos de reação são compostos de tetrâmeros de anilina altamente simétricos apresentando anéis fenazínicos e fenil-fenazínicos (Figura 3F).

Todos os estudos discutidos acima enfatizam que novos trabalhos são necessários a fim de se obter mais informações a respeito da estrutura e morfologia dos produtos da polimerização da anilina. As principais técnicas utilizadas na caracterização destes sistemas são as espectroscopias UV-VIS, FTIR e RMN, além de técnicas de análise elementar e massa. Apenas um trabalho reportado na literatura ^[36] utiliza a espectroscopia Raman como ferramenta de caracterização da estrutura dos produtos de polimerização da anilina em meio reacional diferente da síntese padrão. Como nosso grupo possui grande experiência na caracterização dos diferentes segmentos formados na polimerização da anilina e seus derivados, acreditamos que a espectroscopia Raman pode contribuir para a elucidação das estruturas dos produtos de polimerização da anilina em meio levemente ácido. Desta forma, o objetivo deste trabalho é obter, principalmente através da espectroscopia Raman ressonante, informação a respeito dos produtos de anilina obtidos exatamente como descrito por Venancio *et al.* ^[27]. Técnicas espectroscópicas de UV-VIS-NIR, FTIR, RMN, juntamente com medidas de análise elementar, espectrometria de massa e as microscopias eletrônica de varredura, óptica e Raman também foram utilizadas para auxiliar na caracterização os produtos obtidos.

1.1 – Reação de Adição de Michael

De acordo com o mecanismo de polimerização da anilina proposto por Surwade *et al.* a anilina reage com a benzoquinona monoimina via uma reação tipo 1,4 de Michael (Figura 4) ^[32]. Como ao longo deste trabalho será utilizada esta referência para explicação de nossos resultados é interessante apresentar uma breve explicação a respeito da reação de Michael.

Reação de Michael ou adição de Michael é uma das reações mais utilizadas na formação de ligações C-C. Ela é um caso particular (nucleófilo = enolato) das reações de adição nucleofílicas a compostos carbonílicos (cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos) α,β -insaturados ^[41].

Os compostos carbonílicos α,β -insaturados possuem dois centros para o ataque nucleofílico (Figura 5A): o carbono carbonílico e o carbono β insaturado. Quando a adição do nucleófilo ocorre no carbono da carbonila, a reação de adição é chamada de adição direta ou adição 1,2 (Figura 5B). Por outro lado, quando adição do nucleófilo ocorre no carbono β , a reação recebe o nome de adição conjugada ou adição 1,4 (Figura 5C).

(A) Centros nucleofílicos dos compostos carbonílicos α,β -insaturados

(B) Adição direta ou do tipo 1,2

(C) Adição conjugada ou do tipo 1,4

Figura 5. (A) Centros para ataques nucleofílicos de compostos carbonílicos α,β -insaturados; (B) mecanismo esquemático para uma adição nucleofílica direta; (C) mecanismo esquemático para uma adição nucleofílica conjugada.

O mecanismo para a reação de Michael envolve basicamente três etapas [41,42] (Figura 6):

1. Abstração de um próton do nucleófilo por uma base, formando um carbânion (ou outro nucleófilo) ou um enolato (quando o doador é um composto carbonílico);
2. Ataque nucleofílico ao carbono β do aceptor (etapa lenta da reação), formando um intermediário aniônico;
3. Abstração de um próton do meio reacional pelo intermediário aniônico, formando o aduto de Michael.

Figura 6. Esquema do mecanismo de uma reação de Michael [41].

1.2 – Caracterização Espectroscópica da PANI

Como neste trabalho será discutida a caracterização espectroscópica dos produtos da polimerização da anilina em condições diferentes da síntese padrão, achou-se importante apresentar uma breve discussão a respeito das características espectroscópicas das diferentes formas da PANI. Juntamente com esta discussão será feita uma breve introdução teórica sobre as técnicas de espectroscopia Raman ressonante e de RMN que foram fundamentais para a identificação, respectivamente, dos segmentos cromofóricos e estrutura molecular dos produtos sintetizados.

1.2.1 – Espectroscopia eletrônica de absorção no UV-VIS-NIR

Uma importante característica da PANI é a sua variação de coloração com a variação do estado de oxidação e dopagem. Por este motivo uma das principais técnicas de caracterização da PANI é a espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR. Os espectros UV-VIS-NIR das soluções em N-metil-pirrolidona (NMP) das três formas mais usuais da PANI são mostrados na Figura 7. Para todas as formas da PANI é observada uma absorção no UV que é atribuída à transição π - π^* do anel benzênico. Para as formas isolantes, PANI-EB e PANI-PB, esta banda apresenta máximo de absorção em ca. 330 nm. Porém, para forma condutora, PANI-ES, o máximo de absorção da banda π - π^* do benzeno ocorre em ca. 380 nm.

Figura 7. Espectros de absorção no UV-VIS-NIR da base de esmeraldina (PANI-EB), da base de pernigranilina (PANI-PB) e do sal de esmeraldina (PANI-ES) em solução de NMP [12].

O espectro eletrônico da PANI-EB possui uma banda em ca. 630 nm que é atribuída à transferência de carga do nível ocupado de maior energia (HOMO) dos anéis benzênicos para o nível desocupado de menor energia (LUMO) dos anéis quinônicos. Esta banda de transferência de carga pode ser utilizada para se estimar o estado de oxidação da PANI, pois quanto mais oxidada estiver a cadeia polimérica (maior quantidade de segmentos quinônicos), maior será o deslocamento desta banda para menores comprimentos de onda [43]. Para o estado mais oxidado, PANI-PB, a banda de transferência de carga é observada em ca. 535 nm.

O espectro da PANI-ES (forma condutora) possui uma banda em *ca.* 420 nm, característica dos radicais cátions (segmentos semiquinônicos). A absorção que se inicia na região de 600 nm e se estende até o NIR é atribuída à presença de radicais cátions livres [44,45]. Em condições de dopagem brandas, tais como pseudo-protonação por cátions de metais de transição, a banda eletrônica referente aos portadores de carga apresenta um máximo de absorção em *ca.* 800 nm, indicando a presença de radicais cátions localizados [43,46,47].

1.2.2 – Espectroscopias Vibracionais

Para a caracterização vibracional da PANI são utilizadas as técnicas espectroscópicas de absorção no infravermelho (IR) e Raman. Estas técnicas são complementares e fornecem além de informações sobre a natureza das ligações químicas presentes na molécula (mais propriamente, a constante de força das ligações), informações sobre geometria molecular, conformação e interações intermoleculares. Apesar de ambas as técnicas fornecerem o mesmo tipo de informação, os fenômenos físicos envolvidos nestas duas técnicas são diferentes. O princípio detalhado destas técnicas pode ser encontrado em diversas fontes na literatura [48-50].

A espectroscopia de absorção no IR envolve essencialmente a interação ressonante entre fótons na região do IR e os auto-estados vibracionais da molécula, sendo que a energia do fóton absorvido deve ser igual à diferença de energia entre dois auto-estados particulares: $h\nu = E_2 - E_1$ (Figura 8A). Numa molécula poliatômica, com N átomos, nem todos os modos normais de vibracionais ($3N-6$) dão origem a transições vibracionais no espectro IR. De acordo com a regra de seleção específica, apenas os modos vibracionais que causem variação do momento de

dipolo elétrico da molécula ($\vec{\mu}$) é que possibilitarão o acoplamento com o campo elétrico da radiação eletromagnética possibilitando a ocorrência da transição.

Figura 8. Esquema do processo físico envolvido na (A) espectroscopia de absorção no IR (B) espectroscopia Raman e (C) espectroscopia Raman ressonante. Q_i = coordenada normal do i -ésimo modo normal de vibração da molécula.

A espectroscopia Raman, por sua vez, envolve o fenômeno de espalhamento inelástico de fótons. Quando um fóton de luz visível interage com uma molécula ele pode ser espalhado de três maneiras distintas (Figura 9): elasticamente, ou seja, a

energia do fóton incidente é a mesma do fóton espalhado, chamado espalhamento Rayleigh; ou inelasticamente, com energia maior (anti-Stokes) ou menor (Stokes) que a do fóton incidente.

Na espectroscopia Raman, normalmente, se utiliza o espalhamento Stokes. Neste caso, deve-se considerar a participação de dois fótons sendo que a conservação de energia implica que a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado deva ser igual à diferença de energia entre dois auto-estados vibracionais. Desta forma, uma transição vibracional Raman pode ser representada de acordo com o esquema mostrado na Figura 8B. O fóton incidente de energia $h\nu_0$ leva a molécula para um estado virtual, e então há um decaimento para um nível vibracional excitado de energia e_v . Desta forma o fóton espalhado terá uma energia de $h\nu_0 - e_v$, que é menor que do fóton incidente. O estado virtual (ou intermediário) recebe este nome, pois este estado não corresponde a nenhum dos estados estacionários da molécula, na verdade, ele corresponde a um auto-estado do sistema molécula+radiação.

Figura 9. Esquema representativo dos espalhamentos elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes).

Por envolver fenômeno físico diferente da espectroscopia no IR, a espectroscopia Raman também apresenta regras de seleção diferentes para a observação de transições vibracionais. No caso da espectroscopia Raman, o que vai determinar que um dado modo normal de vibração seja ativo é que a interação com a radiação incidente cause uma variação na distribuição da nuvem eletrônica molecular, ou seja, induza um momento de dipolo na molécula. Uma medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica molecular na presença de um campo elétrico é dada pela polarizabilidade eletrônica ($\vec{\alpha}$). Portanto, a atividade no Raman está associada à variação da polarizabilidade eletrônica da molécula com o modo normal de vibração.

O efeito Raman descrito até o momento é chamado normal ou ordinário, esta denominação é utilizada para diferenciá-lo do efeito Raman ressonante ou pré-ressonante. Nesses últimos casos a energia do fóton excitante é comparável ou mesmo coincidente com a energia de transição eletrônica da molécula em estudo (Figura 8C) [51-54].

No efeito Raman ressonante, a intensidade das bandas associadas aos modos vibracionais relacionados ao cromóforo (parte da estrutura do polímero responsável pela transição eletrônica) pode ser intensificada por um fator de 10^5 . Portanto, a espectroscopia Raman ressonante permite o estudo isolado de diferentes cromóforos através da escolha de linhas de excitação adequadas. Estas características tornam esta técnica adequada para a caracterização da PANI, já que esta é um polímero multicromofórico.

Furukawa *et al.* apresentaram uma atribuição de bandas Raman e IR características das formas PANI-ES, -EB e -PB sintetizadas eletroquimicamente. Para a atribuição vibracional foram utilizadas PANIs substituídas com ^{15}N ,

deuteradas e compostos modelo derivados do N,N'-difênil-1,4-benzenodiamina [55,56]. Um estudo vibracional utilizando uma série de oligômeros da PANI em diferentes estados de oxidação foi realizado por Boyer e colaboradores que permitiu a atribuição dos modos vibracionais característicos da PANI-LB, -EB e -PB [57,58]. Nosso grupo realizou a caracterização vibracional para diferentes radiações excitantes das formas PANI-EB e -ES sintetizadas utilizando-se um mesmo procedimento experimental [21].

Na Figura 10 são mostrados os espectros Raman ressonante da PANI-EB, -PB e -ES. Para a forma PANI-EB, utilizando-se a radiação excitante 632,8 nm é satisfeita a condição de ressonância entre a radiação excitante e a banda de transferência de carga entre anéis benzênicos e quinônicos ($\lambda_{\text{máx.}} = 630 \text{ nm}$). Desta forma, as bandas mais intensas observadas no espectro Raman ressonante da PANI-EB para esta radiação excitante são características dos segmentos quinônicos: 1160 ($\beta\text{C-H}$), 1219 ($\nu\text{C-N}$), 1470 ($\nu\text{C=N}$) e 1586 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$). Este mesmo padrão espectral é observado nos espectros Raman para as radiações excitantes 514,5 e 488,0 nm. O espectro Raman com excitação em 1064 nm apresenta novas bandas em aproximadamente 1328, 1376 e 1503 cm^{-1} . Estas bandas podem ser atribuídas, respectivamente, ao $\nu\text{C-N}$, $\nu\text{C=C}$ e $\nu\text{C-N/C=C}$ de segmentos semiquinônicos, característicos da forma PANI-ES. A presença destes segmentos na cadeia da PANI-EB é residual e deve-se a desprotonação incompleta da PANI-ES durante o tratamento com NH_4OH , utilizado para obtenção da PANI-EB. Essas bandas só são observadas para esta radiação excitante devido à ressonância entre a radiação excitante e a banda de absorção dos segmentos radicais cátions (banda de absorção que se inicia em *ca.* 600 nm e se estende até o NIR, Figura 7).

Os espectros Raman da PANI-PB para as quatro radiações excitantes mostradas na Figura 10 apresentam um padrão espectral semelhante ao da PANI-EB, porém as bandas vibracionais atribuídas ao $\nu\text{C}=\text{N}$ ($\sim 1470\text{ cm}^{-1}$) estão deslocadas para números de ondas maiores enquanto que as bandas relacionadas com o $\nu\text{C}=\text{C}$ ($\sim 1585\text{ cm}^{-1}$) estão deslocadas para números de ondas menores quando comparadas com as da PANI-EB. De acordo com Quillard *et al.* o deslocamento para maior número de onda da banda referente ao $\nu\text{C}=\text{N}$ ocorre, pois, na PANI-EB esta banda tem contribuição tanto de ligações C-N (segmentos benzênicos) quanto C=N (segmentos quinônicos). Na PANI-PB há apenas a contribuição das ligações C=N de maior constante de força levando a uma maior frequência de vibração [59]. Por outro lado, a maior conjugação da cadeia polimérica da PANI-PB em relação à PANI-EB, faz com que a frequência de vibração das ligações C=C do anel benzênico diminua.

A forma condutora da PANI, PANI-ES, pode ser obtida tratando-se a PANI-EB com ácidos, transformando os segmentos quinônicos em semiquinônicos através de uma reação redox interna (Figura 1). As principais mudanças espectrais em relação ao espectro Raman da PANI-EB ($\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$) após a dopagem são o surgimento de um dubleto em $1317/1336\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao $\nu\text{C}-\text{N}^{*+}$ dos segmentos semiquinônicos, a diminuição da banda em $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C}=\text{N}$), característico do segmento quinônico, e o deslocamento das bandas em 1586 ($\nu\text{C}=\text{C}$) e 1219 ($\nu\text{C}-\text{N}$) cm^{-1} para 1580 e 1250 cm^{-1} , respectivamente. Como mencionado acima, para a radiação excitante em 1064 nm a condição de ressonância com a banda de absorção dos radicais cátions é satisfeita e as bandas Raman observadas em 1171 ($\beta\text{C}-\text{H}$), 1364 ($\nu\text{C}-\text{N}^{*+}$), 1505 ($\nu\text{C}-\text{N}/\text{C}=\text{C}$) e 1594 ($\nu\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} são características dos

segmentos semiquinônicos. A atribuição das bandas Raman da PANI-EB, -PB e -ES é resumida na Tabela 1.

Figura 10. Espectros Raman para diferentes radiações excitantes da PANI-EB, -PB e -ES [12].

Tabela 1. Atribuição das bandas Raman (λ_0 indicado) da PANI-EB, -PB e -ES.

Base de Esmeraldina (PANI-EB)				Base de Pernigranilina (PANI-PB)				Sal de Esmeraldina (PANI-ES)				Atribuição
488,0 nm	514,5 nm	632,8 nm	1064 nm	488,0 nm	514,5 nm	632,8 nm	1064 nm	488,0 nm	514,5 nm	632,8 nm	1064 nm	
1159	1157	1160		1162	1158	1160 ²	1165		1156			β C-H(Q)
			1170					1193 ³				β C-H(B)
									1180	1163 ^{4,5}	1171 ⁶	β C-H(SQ)
1210	1213	1219 ¹	1221	1216	1213	1215 ²		1259 ^{3,4}	1250 ⁴	1250 ⁴		ν C-N(B)
			1328					1313	1317 ³	1317		ν C-N(SQ)
										1336 ⁴		
			1376				1379				1364 ⁷	ν C-N(SQ)
	1416	1422 ¹		1417	1413	1418 ²	1379					ν C-C (Q)
1481	1480	1470 ¹	1472			1485 ²		1485	1475	1485		ν C=N
			1503	1494	1488	²	1500				1505 ⁶	ν C-N + Q19a
									1580	1580 ⁴		ν C-C + β C-H(SQ)
1572	1582	1586	1595	1577	1579	1580 ²	1589				1594 ⁶	ν C=C (Q)
								1620 ^{3,4}	1615			ν C-C (B)

B = segmento benzênico, Q = segmento quinônico, SQ = segmento semiquinônico

ν = estiramento da ligação; β = deformação angular; Q 19a = ver modos de vibração do benzeno Anexo I.

¹ = Ref. [57]; ² = Ref. [58]; ³ = Ref. [56]; ⁴ = Ref. [60]; ⁵ = Ref. [61]; ⁶ = [62]; ⁷ = [63].

1.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das técnicas mais utilizadas para determinação da estrutura molecular de compostos orgânicos, inorgânicos e biológicos. Ela também pode fornecer informações sobre mecanismos de reação, velocidade e natureza de trocas de ligantes em moléculas.

Assim como nas espectroscopias eletrônica (UV-VIS-NIR) e vibracional (IR), a espectroscopia de RMN envolve o fenômeno de absorção ressonante de radiação eletromagnética. Nesta técnica, a energia da radiação eletromagnética absorvida está na faixa das radiofrequências e corresponde à diferença de energia entre dois níveis de energia de *spin* nuclear desdobrados pela ação de um campo magnético externo, B_0 . Portanto, a energia da radiação absorvida é proporcional à intensidade do campo magnético externo aplicado, como mostrado na Figura 11.

Figura 11. Esquema da separação dos níveis de energia de spin nuclear de um átomo de ^1H em função da intensidade do campo magnético aplicado, B_0 [64].

A condição fundamental para que ocorra uma transição entre dois níveis de energia de *spin* nuclear é que o núcleo em questão apresente momento angular de spin (I) diferente de zero, ou seja, possua número atômico e/ou número de massa ímpares. O núcleo mais comum com essas propriedades é o de hidrogênio (^1H).

O campo magnético sentido pelo núcleo pode ser levemente afetado pelos campos magnéticos gerados pelos elétrons envolvidos nas ligações químicas (o chamado ambiente químico nas vizinhanças do núcleo estudado). Desta forma, núcleos diferentes do mesmo elemento, sujeitos a campos magnéticos diferentes em função de seus ambientes químicos absorverão radiações com frequências ligeiramente diferentes e características para um dado ambiente químico, o que possibilita a obtenção de informações sobre a estrutura molecular. Por este motivo, é comum expressar a frequência de transição no RMN em termos do deslocamento químico (δ), que é a diferença entre a frequência de ressonância do núcleo na amostra e aquela de um composto de referência e é dado em partes por milhão (ppm). Um composto de referência comum para o espectro RMN de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si é o tetrametilsilano ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, de abreviação TMS).

Núcleos, com momento angular de spin, próximos podem interagir entre si desdobrando uma determinada absorção em várias absorções individuais, resultando em uma estrutura fina no espectro de RMN. Este fenômeno é chamado de acoplamento spin-spin, e sua magnitude é determinada por uma constante de acoplamento spin-spin entre o núcleo i e um núcleo j , denominada J_{ij} , dada em hertz (Hz). O acoplamento entre spins nucleares de mesmo elemento é chamado acoplamento homonuclear, e os acoplamentos entre spins nucleares de elementos distintos é chamado acoplamento heteronuclear. O padrão de desdobramento do

pico de RMN causado pelos acoplamentos spin-spin auxilia na determinação da estrutura molecular.

Técnicas avançadas de espectroscopia RMN bidimensional, utilizadas na caracterização dos compostos estudados neste trabalho de mestrado, exploram o fenômeno de acoplamento spin-spin para fornecer informações importantes para a determinação da estrutura molecular. Uma breve descrição destas técnicas é apresentada a seguir.

⇒ **¹³C-APT (*Attached Proton Test*)**: processo de edição do espectro de ¹³C onde através da utilização de pulsos de energia adequada promove-se o desacoplamento de átomos de carbono e hidrogênio permitindo a determinação do padrão de substituição dos átomos de carbono. Neste tipo de espectro, os picos referentes aos grupos CH e CH₃ possuem intensidade positiva, enquanto que os picos referentes aos grupos CH₂ e C apresentam intensidade negativa. Este tipo de experimento permite a identificação visual do padrão de substituição dos carbonos presentes na molécula em estudo. Na Figura 12 é apresentado um espectro ¹³C-APT do produto de reação da anilina com APS isolado após 5,5 h de reação em solução de citrato/fosfato tamponada em pH 3 ^[65].

Figura 12. Espectro ^{13}C -APT de um oligômero de anilina sintetizado em meio tamponado em pH 3. Os picos de intensidade positiva correspondem aos carbonos presentes nos grupos CH e CH_3 , enquanto que os picos de intensidade negativa correspondem aos carbonos dos grupos CH_2 e C.

⇒ **^1H - ^1H TOCSY** (*Total Correlation Spectroscopy*): experimento de dupla ressonância que permite determinar os acoplamentos entre todos os prótons presentes na molécula em estudo e não apenas entre os prótons diretamente acoplados entre si. O espectro obtido possui duas dimensões (2D), onde os espectros de próton estão posicionados nas direções x e y como mostrado na Figura 13. Estão presentes dois grupos de picos no espectro TOCSY. Um deles está posicionado na diagonal do gráfico 2D e corresponde somente aos deslocamentos químicos dos ^1H (cruzamento entre os mesmos sinais) e não trazem informações adicionais. As informações importantes residem nos picos de correlação ou cruzados que aparecem fora da diagonal e indicam a relação de acoplamento. Os picos cruzados são espelhados em relação aos picos da diagonal e, portanto, somente um lado da diagonal precisa ser analisado ^[65,66].

Figura 13. (A) e (B) Espectros ^1H -RMN e (C) Espectro 2D ^1H - ^1H TOCSY do produto de reação da anilina e APS isolado após 5,5 h de reação em solução de citrato/fosfato tamponado em pH 3. A seta em azul passa sobre os picos da diagonal enquanto que a elipse em verde indica a região dos picos cruzados. As linhas tracejadas em preto indicam o acoplamento dos picos a, b' e c.

⇒ ^1H - ^{13}C **HMQC** (*H*eteronuclear *C*orrelation through *M*ultiple *Q*uantum *C*oherence): a excitação seletiva dos prótons diretamente ligados a cada carbono permite identificar quais prótons e carbonos estão diretamente ligados. O espectro de HMQC também é um espectro 2D, entretanto em um dos eixos é colocado o espectro de ^{13}C e no outro o espectro ^1H (Figura 14). Neste tipo de espectro não há picos na diagonal e nem simetria nos sinais observados. A interpretação dos picos é direta e indica a ligação entre os átomos de carbono e hidrogênio que geraram o sinal ^[65,66].

Figura 14. (A) Espectro ^1H -RMN; (B) Espectro ^{13}C -APT e (C) Espectro ^1H - ^{13}C HMQC do produto de reação da anilina e APS isolado após 5,5 h de reação em solução de citrato/fosfato tamponado em pH 3.

⇒ **DOSY** (**D**iffusion **O**rdere**D** Spectroscopy): metodologia baseada nos ecos de spin com gradiente de campos magnéticos pulsados que permite discriminar e caracterizar os diversos componentes de uma mistura e determinar os seus coeficientes de difusão. Em um espectro DOSY, os deslocamentos químicos são apresentados em um dos eixos do gráfico e os coeficientes de difusão são mostrados no outro. Esta técnica pode detectar qualquer substância que apresente núcleos ativos em RMN. Para moléculas orgânicas monitora-se o núcleo de ^1H [67].

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Caracterizar espectroscopicamente os produtos da polimerização oxidativa da anilina nas condições experimentais empregadas por Venancio, Peng-Cheng e MacDiarmid ^[27].

Objetivos Específicos

- ⇒ Caracterizar espectroscopicamente os produtos da polimerização oxidativa da anilina em meio de HCl 0,01 M utilizando persulfato de amônio.
- ⇒ Caracterizar espectroscopicamente os produtos da polimerização da anilina em meio aquoso tamponado em pH 3 utilizando persulfato de amônio como agente oxidante.
- ⇒ Buscar através das microscopias Raman, óptica e eletrônica de varredura, uma correlação entre estrutura molecular e morfologia

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses realizadas estão listados na Tabela 2. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos com exceção da anilina e da 1,4-benzoquinona que foram purificadas através de destilação à pressão reduzida e sublimação, respectivamente.

Tabela 2. Reagentes utilizados nas sínteses realizadas.

Reagente	Fórmula/Estrutura	Massa molar (g mol ⁻¹)	Teor (%)	Procedência
Acetonitrila	CH ₃ CN	41,05	95	Synth
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	210,14	99	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	36,46	37	Synth
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	93,13	99	Aldrich
1,4-Benzoquinona	C ₆ H ₄ O ₂	108,10	99	Riedel-de-Haën
Dimetilsulfóxido deuterado	(CD ₃) ₂ SO	84,13	99	Merck
Hidrogenofosfato dissódico	Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O	177,99	99,5	Vetec
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	35,05	30	Merck
N-metil-pirrolidona	C ₅ H ₉ NO	99,13	99,5	Merck
O-safranina	C ₂₀ H ₁₉ N ₄ Cl	350,84	>85	Sigma-Aldrich
Persulfato de amônio	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,20	98	Merck
Sulfato de Potássio	K ₂ SO ₄	274,26	99	Cinética Química
Tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O	72,11	99	Vetec

3.2 – Polimerização Oxidativa da Anilina

3.2.1 – Síntese em meio de HCl – “Falling pH Method”

Soluções $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina e persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) em HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas adicionando-se $18 \mu\text{L}$ de anilina ($0,2 \text{ mmol}$) a 10 mL de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; 46 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($0,2 \text{ mmol}$) a 10 mL de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se, rapidamente, a solução de persulfato à solução de anilina, obtendo-se 20 mL de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de persulfato de amônio. Este foi considerado o início da reação ($t = 0 \text{ h}$). A solução obtida foi mantida sob agitação constante e branda (sem formação de vórtice) por 5 minutos em temperatura ambiente. Após este período o pH da solução foi medido utilizando-se papel indicador universal e 5 alíquotas de 4 mL (medidas em proveta) foram transferidas para frascos de vidro fechados com tampa plástica e mantidas em repouso. Após um período de $5,5 \text{ h}$, mediu-se o pH de uma das alíquotas com papel indicador universal (Merck) e foram adicionados 7 mL de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH para parar a reação. O conteúdo do frasco foi transferido para tubos de celulose para diálise (tubo de celulose para diálise de membrana plana, largura 25 mm , Sigma-Aldrich) e mantidos em uma cuba com 1 L de água deionizada com agitação constante e branda. O banho de diálise foi trocado diversas vezes durante o período de 24 h até que o pH da água não mudasse mais. Uma pequena quantidade de um sólido marrom-amarelado foi isolada por centrifugação com velocidade de 13400 rpm (força centrífuga equivalente de $12100 \times g$) em uma centrífuga Eppendorf (modelo 5430, com rotor para recipiente de reação de $1,5 - 2,0 \text{ mL}$ FA-45-24-11HS). O sólido obtido foi seco em dessecador contendo sílica gel e

sob vácuo. Este mesmo procedimento foi realizado para as demais alíquotas após os períodos de 22, 49, 102 e 171 h de reação.

A quantidade de material isolado nesta síntese é extremamente pequena, e aumenta com o tempo de reação. O padrão de coloração do sólido isolado também se modifica com o tempo de reação, sendo marrom-amarelado até 22 h de reação e verde escuro que se torna azul escuro após a adição da base para as alíquotas isoladas após 49 h de reação. Este mesmo comportamento de mudança de cor é observado para a PANI que é verde na sua forma dopada, PANI-ES, e azul na sua forma isolante parcialmente oxidada, PANI-EB.

3.2.2 – Síntese em meio de HCl – “Larga Escala”

Como a quantidade de material isolado na síntese descrita no item 3.2.1 foi muito pequena, o mesmo procedimento foi realizado para um volume de reação de 400 mL. A solução de 0,9 g de persulfato de amônio (4 mmol) em 200 mL de HCl 0,01 molL⁻¹ foi adicionada à solução de 360 µL de anilina (4 mmol) em HCl 0,01 molL⁻¹. A homogeneização da solução reacional foi realizada transferindo-se a solução de um béquer para outro durante aproximadamente 1 minuto. Após este tempo o pH da solução foi determinado utilizando-se papel indicador universal. A solução reacional foi dividida em cinco alíquotas de 80 mL, medidas em proveta e mantidas em repouso em erlenmeyer com tampa por 5,5; 22; 49; 102 e 171 h de reação. Após o período determinado o pH da solução foi medido e adicionou-se à solução reacional 140 mL de solução de NH₄OH 1 molL⁻¹. O sólido obtido em suspensão foi isolado por filtração em funil de Büchner e lavado com solução 1,0 molL⁻¹ de NH₄OH até que a solução de lavagem fosse incolor. Novamente verificou-

se que a quantidade de material isolado aumenta com o tempo de reação e o sólido isolado para todos os tempos de reação apresentou uma coloração verde escura que se tornou azul escuro após a adição da base.

3.2.3 – Síntese em meio tamponado em pH 3

A solução aquosa de citrato/fosfato tamponante em pH 3 foi preparada pela mistura de 80 mL de uma solução aquosa $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de ácido cítrico e 20 mL de uma solução aquosa $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de hidrogenofosfato dissódico. A solução aquosa $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de ácido cítrico foi preparada adicionando-se 3,84 g de ácido cítrico em 200 mL de água destilada. A solução aquosa de hidrogenofosfato dissódico foi preparada adicionando-se 2,84 g de Na_2HPO_4 em 100 mL de água destilada. Após a mistura das duas soluções o pH do tampão foi verificado utilizando-se papel indicador universal.

O procedimento utilizado na polimerização oxidativa da anilina em meio tamponado foi o mesmo descrito no item 3.2.1 exceto que se utilizou solução tampão de citrato/fosfato no lugar de $\text{HCl } 0,01 \text{ molL}^{-1}$. O valor do pH do meio reacional se manteve constante em pH 3 durante todo o período de reação e o produto isolado para todos os tempos de reação apresentou coloração marrom-amarelado.

Também foi realizada a síntese em meio tamponado com volume de reação de 400 mL. O procedimento utilizado foi o mesmo descrito na seção 3.2.2 exceto que se empregou solução tampão de citrato/fosfato no lugar de $\text{HCl } 0,01 \text{ molL}^{-1}$. Os produtos obtidos na síntese em larga escala apresentaram coloração marrom-amarelada e o pH da solução se manteve constante para todos os tempos de reação.

3.2.4 – Síntese da anilina-benzoquinona

A reação da anilina com 1,4-benzoquinona foi realizada de acordo com a literatura.^[32] Em um balão de fundo redondo de 150 mL dissolveu-se, sob agitação constante, à temperatura ambiente, 1,0 mL de anilina (11 mmol) em 100 mL de solução aquosa 1,0 molL⁻¹ de HCl. Em seguida, adicionou-se 0,05 g de 1,4-benzoquinona (4,6 mmol). Após 1 h, um sólido marrom foi isolado por filtração em funil de Büchner e lavado com 500 mL de água destilada. O sólido foi seco em dessecador contendo sílica gel e sob vácuo por 24 h. O produto obtido nesta síntese será chamado de AnBzq. Dados de análise elementar (C₄₂H₂₈N₄O₆; 73,37 %C; 4,68 %H; 8,95 %N^[32]): 72,84 %C; 4,67 %H; 8,79 %N, indicam que foi possível reproduzir a síntese descrita na literatura.

3.3 – Instrumentação

3.3.1 – Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras na forma de pó foram obtidos em um microscópio Raman Renishaw (system 3000) acoplado a um detector CCD. A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada foram feitas através de um microscópio metalúrgico Olympus modelo BH2-UMA e lente objetiva de 100x. Foi utilizada a linha de excitação na região do visível em 632,8 nm de um laser de He-Ne (Coherent, modelo 31-2140-000), 488 e 514,5 nm de um laser de íons Ar⁺ (Melles Griot, modelo 35-LAP-431220). A potência de laser foi mantida abaixo de 0,7 mW para evitar a degradação da amostra.

Os espectros Raman dos oligômeros obtidos em meio tamponado e da AnBzq na forma de pó foram obtidos em um espectrômetro Jobin Yvon T64000 com triplo monocromador e detector CCD. Foram utilizadas as linhas de excitação em 413,1 nm de um laser de Kr⁺ (Coherent INNOVA 90-6), 488,0 e 514,5 nm de um laser de Ar⁺ (Coherent INNOVA 90-6). A potência do laser foi mantida entre 10 e 15 mW para cada radiação excitante e as fendas mecânicas ajustadas para se obter uma resolução espectral de 5 cm⁻¹. Para evitar a degradação da amostra por aquecimento, foram feitas misturas homogêneas da amostra em diferentes proporções de massa amostra/K₂SO₄. Também foi utilizada cela rotatória de teflon para prevenir o aquecimento local da amostra e conseqüentemente sua degradação.

As medidas de imagem Raman dos oligômeros obtidos em meio tamponado (pH 3) sobre filme de ouro foram obtidas em um microscópio Raman Renishaw (inVia) acoplado a um detector CCD (Renishaw, A-9803-0413). A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada foram feitas através de um

microscópio metalúrgico Leica modelo DM2500M Ren. Foi utilizada linha de excitação na região do visível em 632,8 nm com um laser de He-Ne (Renishaw 7N1753). A potência do laser foi mantida abaixo de 0,7 mW para evitar a degradação da amostra. Os espectros foram obtidos utilizando-se uma rede de difração de 1200 linhas/mm e lente de aumento de 100x em modo de rede parada, centrada em 1500 cm^{-1} , tempo de acumulação de 10 s por ponto e passo de $3,5\text{ }\mu\text{m}$ x $3,5\text{ }\mu\text{m}$. As amostras sintetizadas em meio tamponado foram suspensas em água e depositadas sobre placas de vidro, cortadas em tamanho adequado, recobertas com 80 nm de ouro (Plat-lab 99,99%) para eliminar fluorescência das amostras. As amostras foram secas por 24 h em dessecador com sílica gel, sob vácuo. A deposição do ouro sobre as placas de vidro previamente limpas em solução piranha ($3\text{ H}_2\text{SO}_4$ conc. : $1\text{ H}_2\text{O}_2$ 30%), foi feita por *sputtering* utilizando-se um plasma de Ar^+ (Products Air, 99,95%) em um equipamento de *sputtering* Edwards Scancoat Six com microbalança de quartzo Edwards, modelo FTM6, para controle da espessura.

Os espectros FT-Raman foram registrados em um espectrômetro FT-Raman Bruker FRS 100/S utilizando a linha em 1064 nm de um laser de Nd:YAG (Coherent COMPASS 1064-500N) com divisor de feixe de quartzo e detector de Ge refrigerado a nitrogênio líquido.

3.3.2 – Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho, das amostras dispersas em KBr e pastilhadas, foram obtidos em um espectrômetro BOMEM MB-100 com resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.3 – Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR

Os espectros de absorção no UV-VIS-NIR das soluções em NMP foram registrados no espectrofotômetro Shimadzu UV3101PC utilizando-se cela de quartzo (Hellma) de 0,1 cm de caminho ótico.

3.3.4 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros ^1H e ^{13}C -RMN foram adquiridos em um espectrômetro Bruker AVIII 800, com frequência de 800 MHz para prótons e 201,3 MHz para carbono, equipado com uma sonda TXI de tripla ressonância inversa com gradiente-Z. Soluções saturadas em DMSO- d_6 , das amostras foram utilizadas para a análise em 298K. Os espectros adquiridos foram: 1D ^1H -RMN (número de acumulações = 8, tempo de relaxação = 5 s, FID = 1024 x 512 pontos); 2D ^1H , ^{13}C – HMQC ^[68] (número de acumulações = 4, tempo de relaxação = 5s, FID = 1024 x 512 pontos) e 2D DOSY ^[69] (número de acumulações = 8; tempo de relaxação = 5 s; FID = 16384 pontos; comprimento do gradiente de pulso δ = 2 ms, tempo de difusão Δ = 100 ms; gradiente de campo incrementado linearmente em 16 passos de 0,67 a 32 Gcm^{-1}). Os experimentos acima foram realizados para as amostras obtidas após 5,5 h de reação em 400 mL de HCl $0,01 \text{ molL}^{-1}$ e para as obtidas após 5,5 e 171 h de reação em meio tamponado em pH 3. Adicionalmente, para as amostras obtidas após 5,5 h de reação em tampão pH 3 foram obtidos: 1D ^{13}C APT ^[70] (número de acumulações = 8528, tempo de relaxação = 2 s, FID = 65536 pontos) e 2D ^1H - ^1H TOCSY ^[71] (número de acumulações = 40, tempo de relaxação = 5 s, FID = 4096 x 2048 pontos; *spin-lock* = 35 ms)

3.3.5 – Análise elementar

As análises elementares de %C, H e N foram realizadas em uma unidade Perkin-Elmer CHN 2400 da Central Analítica do IQ-USP.

3.3.6 – Espectrometria de massa (MALDI-TOF-MS)

Os espectros de massa (MALDI-TOF-MS) foram obtidos em um espectrômetro de massa MALDI-TOF Amersham Biosciences Ettan na Central Analítica do Instituto de Química da USP. As amostras dissolvidas em acetonitrila ou em NMP foram misturadas na proporção de 1:1 à matriz ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico que se encontrava dissolvida em uma solução 1:1 de água/acetonitrila e 0,5 % de ácido trifluoracético.

3.3.7 – Espectrometria de massa com ionização por electrospray (ESI-TOF-MS)

A massa das amostras obtidas em meio tamponado e da AnBzq foi determinada por ESI-MS com separação prévia por HPLC em um cromatógrafo para cromatografia líquida acoplado a um analisador de massas com analisador tipo íon trap LC-MS – Bruker Daltonic Esquire 3000 Plus da Central Analítica do IQ-USP. As análises foram realizadas pela técnica da Central Analítica do IQ-USP Alessandra de C. Ramalho, utilizando-se uma pressão de 27,0 psi, fluxo de ar 7,0 L/min e fluxo de injeção da amostra de 100 μ L/min.

3.3.8 – Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)

A metodologia de análise para determinação do tempo de retenção das amostras dissolvidas em tetrahidrofurano (THF) foi desenvolvida no laboratório do Prof.o Dr. Luiz Henrique Catalani (IQ-USP) com a ajuda da doutoranda Vânia Aparecida Blasques Bueno. Foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu LC20AT com detector UV-VIS SPD M20A e coluna de sílica (Phenomenex) 250 mm x 4,6 mm, granulometria de 5 µm.

3.3.9 – Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias eletrônicas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM – 7401 F – Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG-SEM) pertencente à Central Analítica do IQ-USP e operado pelos usuários avançados do nosso laboratório: Dr. Gustavo Fernandes de Souza Andrade (pós-doutorando) e Claudio Hanashiro Barbosa Silva (doutorando). As amostras suspensas em água foram gotejadas sobre *stubs* de alumínio (a superfície do *stub* foi previamente polida com alumina até se obter uma superfície espelhada) e secas em dessecador contendo sílica gel para se obter um filme fino da amostra. Para a obtenção das microscopias das amostras estudadas por imagem Raman, as placas de vidro cobertas com ouro contendo as amostras foram coladas no *stub* de alumínio com fita dupla face. O contato entre amostra e *stub* foi feito utilizando-se fita dupla face de cobre (3M).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Caracterização dos produtos da polimerização da anilina em meio de HCl 0,01 molL⁻¹

A polimerização oxidativa da anilina utilizando persulfato de amônio em meio de HCl 0,01 molL⁻¹ e volume reacional de 20 mL foi realizada como descrito por Venâncio *et al.* [27] obtendo-se um sólido marrom amarelado para 5,5 e 22 h de reação e um sólido azul escuro para tempos maiores de reação (49, 102 e 171 h). Os produtos obtidos nesta síntese serão denominados hX, onde X corresponde ao tempo de reação. Na Figura 15 são apresentados os espectros UV-VIS-NIR das soluções em NMP destes produtos e estão em acordo com dados encontrados na literatura [27].

Os espectros eletrônicos dos produtos h5,5 e h22 apresentam bandas intensas em *ca.* 270 e 370 nm. Apesar de estas bandas serem atribuídas a transições π - π^* , o padrão espectral destes compostos é diferente do observado para as três formas de PANI discutidas na seção 1.2.1 (Figura 7), sugerindo que nestas condições de síntese um produto diferente de PANI é obtido.

Venâncio *et al.* sugerem que os espectros eletrônicos dos compostos obtidos para tempos de reação igual ou maiores que 49 h corresponderiam a uma mistura de PANI-EB (bandas em 353 e 573 nm) com o composto obtido em tempos menores de reação (banda em 275 nm) [27]. Contudo, a banda de transferência de cargas entre anéis benzênicos e quinônicos que é observada em 630 nm para a PANI-EB está deslocada para menor comprimento de onda, 573 nm. Este comportamento espectral, deslocamento para menores comprimentos de onda, é característico da oxidação de PANI-EB levando a formação de PANI-PB [44,45]. Portanto, uma primeira

análise dos espectros UV-VIS-NIR dos produtos de polimerização da anilina para tempos de reação igual ou maiores que 49 h sugere a obtenção da forma totalmente oxidada da PANI (PANI-PB) e não PANI-EB, como mencionado na literatura.

Figura 15. Espectros UV-VIS-NIR das soluções em NMP dos produtos da polimerização oxidativa da anilina em meio de HCl $0,01 \text{ molL}^{-1}$ em volume total de reação de 20 mL (hX).

Boyer e colaboradores ^[57] estudaram oligômeros de PANI e verificaram que a banda eletrônica referente à transição de carga entre os anéis benzênicos e quinônicos ($\lambda_{\text{máx.}} \approx 630 \text{ nm}$, no espectro eletrônico da PANI-EB) também é sensível ao tamanho da cadeia e se desloca para o azul tanto quanto menor for a cadeia polimérica. Portanto, esta também poderia ser a razão para o deslocamento para

menor comprimento de onda da banda de transição de carga observada nos espectros UV-VIS-NIR dos compostos obtidos acima de 49 h de reação (Figura 15).

Uma maneira de verificar qual hipótese (formação de PANI-PB ou oligômeros de PANI-EB) para o deslocamento da banda de transição de carga é correta, é através dos espectros Raman, pois o padrão espectral Raman é característico para cada forma da PANI, como discutido na seção 1.2.2. De acordo com Boyer *et al.*, o espectro Raman ($\lambda_0 = 676,8$ nm) do tetrâmero de PANI de estrutura correspondente à forma PANI-EB apresenta o mesmo padrão espectral que o seu respectivo polímero ^[57], portanto a hipótese de formação de oligômeros de PANI-EB, não influenciaria o espectro Raman a ser observado. Na Figura 16 são apresentados os espectros Raman para as radiações excitantes 632,8 nm e 1064 nm das cinco amostras hX.

Os espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) das amostras h5,5 e h22 apresentaram elevada fluorescência, entretanto bandas características de segmentos quinônicos: 1164 ($\beta\text{C-H}$), 1217 ($\nu\text{C-N}$), 1483 ($\nu\text{C=N}$) e 1594 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$) estão presentes nos espectros de todos os compostos isolados. Este conjunto de bandas é característico da forma PANI-EB, indicando que o deslocamento para menores comprimentos de onda observado nos espectros UV-VIS-NIR (Figura 15) se deve à formação de oligômeros de PANI-EB e não à PANI-PB.

A banda em *ca.* 1340 cm^{-1} ($\lambda_0 = 632,8$ nm) é, normalmente, atribuída ao $\nu(\text{C-N}^+)$ de segmentos semiquinônicos, resultantes de uma desprotonação incompleta da amostra. Contudo, a intensidade relativa elevada desta banda nos espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) apresentados na Figura 16, nos faz propor outra atribuição, pois como os segmentos semiquinônicos estariam em baixa concentração na amostra (consequência de uma desprotonação incompleta) e não estão em

ressonância com a radiação incidente, esperava-se uma intensidade relativa baixa para esta banda como foi observado para a PANI-EB na Figura 10. Isto sugere que a banda em $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ se deve à presença de segmentos diferentes dos obtidos por acoplamento cabeça-cauda. A banda em *ca.* 1557 cm^{-1} não pertence a nenhuma das formas de PANI, e também indica a formação de segmentos diferentes dos obtidos pelo acoplamento cabeça-cauda.

Sapurina e Stejskal^[30] estudaram a influência do pH do meio reacional na polimerização oxidativa da anilina e sugerem a formação de anéis fenazínicos como produtos da reação anilina/APS. Esta uma possível explicação para a presença das bandas em *ca.* 1340 e 1557 cm^{-1} observadas no espectro Raman ($\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$) dos oligômeros h5,5 e h22, uma vez que estas bandas podem ser associadas, respectivamente, às bandas em 1360 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}^+$) e em 1556 cm^{-1} ($\nu\text{C=C/C=N}$) da fenazina^[72].

Os espectros Raman para radiação excitante em 1064 nm dos produtos isolados em todos os tempos de reação apresentam bandas em $1173, 1229, 1331, 1374, 1506$ e 1600 cm^{-1} características de semiquinonas. Essas bandas são atribuídas à presença residual de segmentos semiquinônicos, não desprotonados quando do tratamento com NH_4OH , observados pronunciadamente devido à ressonância dos radicais cátions com a radiação excitante em 1064 nm . A não observação, no espectro UV-VIS-NIR (Figura 15), da banda eletrônica acima de 600 nm característica da forma PANI-ES, corrobora a interpretação de que os segmentos semiquinônicos estão presentes na amostra em concentração muito baixa.

Figura 16. Espectros Raman ressonante para as radiações excitantes (A) 632,8 nm e (B) 1064 nm dos produtos de polimerização da anilina em meio de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e volume de reação de 20 mL (hX).

Na Figura 17 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos oligômeros h22 e h171. Os oligômeros se auto-organizam em esferas de 2 – 3 μm de diâmetro. O material h22 é mais rico em esferas que o h171, havendo regiões de grande aglomeração destas estruturas, como mostrado na Figura 17A-C. Para o oligômero h171 verificou-se apenas algumas esferas isoladas numa matriz amorfa, não sendo observada nenhuma região de aglomeração (Figura 17E-G).

Outra diferença marcante é que para o oligômero h22 a superfície da esfera é recoberta por placas como pode ser facilmente observado na Figura 17D e há pouco material amorfo a sua volta (Figura 17B-C). Para h171, a quantidade de material amorfo de aspecto granular é predominante (Figura 17E-F) e aparentemente este material amorfo também recobre a superfície das esferas. O aspecto granular do material amorfo é bastante parecido com o observado para a PANI padrão, sintetizada quimicamente. Na Figura 17H é possível visualizar um pedaço da esfera que ainda permanece recoberto pelas placas sugerindo que o material granular, que deve se formar predominantemente para tempos maiores de reação (171 h), está recobrindo a superfície de placas formadas em tempos menores de reação (5,5 h), reforçando a idéia de Venancio e colaboradores ^[27] de que o material isolado para tempos maiores de reação é uma mistura dos oligômeros formados em tempos curtos (até 22 h) e longos de reação (após 49 h).

Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica dos oligômeros h22 (A-D) e h171 (E-H). Diâmetro médio das esferas em ambos os casos é ca. 2 – 3 μm.

Como mencionado na seção 3.2, a quantidade de material isolado na síntese com 20 mL de solução reacional é muito pequena, por isso foi realizada a síntese em larga escala utilizando-se 400 mL de solução reacional. As amostras obtidas nestas condições de síntese serão denominadas HX, com X correspondendo ao tempo de reação. Independentemente do tempo de reação o sólido isolado apresentou coloração azul escuro após tratamento com base. Na Figura 18 são mostradas as imagens de MEV dos produtos H5,5 e H171. As imagens mostram que independentemente do tempo de reação apenas material granular de aspecto característico da PANI foi obtido. As microesferas obtidas na síntese em 20 mL não foram observadas quando o volume de síntese foi aumentado.

Figura 18. Imagens de microscopia eletrônica dos produtos H5,5 (A-B) e H171 (C-D).

Na Figura 19 são apresentados os espectros eletrônicos das soluções em NMP dos cinco produtos HX. Verifica-se que para os diferentes tempos de reação o mesmo padrão espectral é obtido indicando que em todos os tempos de reação o mesmo produto é formado. Este padrão de absorção observado na Figura 19: duas bandas intensas em 286 e 322 nm e uma banda média em 605 nm – é semelhante ao apresentado na Figura 15 para os produtos obtidos após 49 h de reação (20 mL). Portanto, a síntese em larga escala não permite a reprodução integral dos resultados obtidos para 20 mL de solução reacional. Estes resultados são diferentes daqueles publicados por Venancio *et al.* [27].

Figura 19. Espectros UV-VIS-NIR das soluções em NMP dos produtos da polimerização oxidativa da anilina em meio de HCl $0,01 \text{ molL}^{-1}$ em volume total de reação de 400 mL (HX).

O padrão espectral observado na Figura 19 se assemelha ao de oligômeros de PANI-EB. Como discutido para a Figura 15, a banda de transferência de carga entre anéis benzênicos e quinônicos de oligômeros de PANI-EB é sensível ao tamanho da cadeia oligomérica. Em relação aos espectros dos oligômeros obtidos em 20 mL, os espectros dos oligômeros obtidos em 400 mL de solução reacional apresentam um menor deslocamento para o azul da banda de transferência de carga (605 nm) indicando que os oligômeros obtidos na síntese em larga escala devem ser maiores que os isolados em 20 mL.

Na Figura 20 são apresentados os espectros Raman ressonante para as radiações excitantes 632,8 e 1064 nm dos oligômeros sintetizados em 400 mL de solução reacional. Como observado, os espectros dos oligômeros, para a radiação excitante 632,8 nm apresentam o mesmo padrão espectral da PANI-EB (Figura 10), corroborando os resultados de UV-VIS-NIR. Para a radiação excitante 1064 nm são observadas predominantemente as bandas características de PANI-ES, a aparente incoerência destes resultados e os espectros UV-VIS-NIR foi discutida anteriormente e se deve ao efeito de ressonância entre a transição eletrônica dos radicais cátions (acima de 600 nm) e a radiação excitante utilizada.

É importante ressaltar que as bandas Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) associadas à formação de segmentos tipo fenazina – ~ 1340 e 1557 cm^{-1} – observadas para a síntese em 20 mL de solução reacional (Figura 16), não estão presentes nos espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) da síntese em 400 mL de solução reacional. Estes resultados corroboram os dados de UV-VIS-NIR indicando que não são obtidos os mesmos produtos de síntese quando se aumenta as quantidades de reagentes, mesmo se mantendo as concentrações e proporções entre eles.

Figura 20. Espectros Raman ressonante para as radiações excitantes 632,8 e 1064 nm dos produtos da polimerização oxidativa da anilina em meio de HCl 0,01 molL⁻¹ em volume total de reação de 400 mL (HX).

O peso molecular (ou massa molar relativa) dos compostos H171 foi determinado por MALDI-TOF-MS (Figura 21). A técnica usualmente empregada para a determinação da massa molar da PANI é a cromatografia por permeação em gel (GPC), obtendo-se massa molar média ($\bar{M}_w$) de aproximadamente 90000 (PANI-ES) para a síntese padrão, utilizando-se NMP como eluente ^[21]. Esta técnica foi utilizada para a caracterização dos produtos de polimerização da anilina em meio de HCl 0,01 molL⁻¹, empregando-se THF (tetrahidrofurano) como eluente, contudo a massa molar média dos oligômeros está fora do limite de confiabilidade da curva de calibração, não se obtendo resultados satisfatórios. Por este motivo optou-se pelas medidas de MALDI-TOF-MS.

A curva de MALDI-TOF-MS obtida para o produto H171 é mostrada na Figura 21 e apresenta uma distribuição de pesos moleculares entre 100 e 650. O pico mais intenso possui razão m/z 115, e pode ser atribuído ao *p*-aminofenol monoprotonado (m/z 110). Este segmento deve ter se formado por fragmentação dos oligômeros durante o processo de dessorção/ionização. Os picos de razão m/z maior que 200 apresentam intensidade absoluta baixa e estão organizados em grupos, havendo um pico central mais intenso e picos secundários menos intensos. A distância entre picos centrais consecutivos é de aproximadamente 91 u.m.a., correspondendo à massa dos meros de anilina. Desta forma, se pode atribuir os picos 277, 365, 456, 544, 637 e 727 respectivamente, aos oligômeros de acoplamento cabeça-cauda: trímero, tetrâmero com uma unidade quinônica, pentâmero com uma unidade quinônica, hexâmero com duas unidades quinônicas, heptâmero com uma unidade quinônica e octâmero com duas unidades quinônicas, como mostrado na Tabela 3.

Figura 21. Curva MALDI-TOF-MS do produto H171. Matriz: ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico (peso molecular 189).

Os picos que constituem cada grupo apresentam distância entre 12 e 16 u.m.a. De acordo com Folch *et al.* a presença destes picos indica a fragmentação dos oligômeros nas condições de dessorção/ionização ^[73]. De acordo com estes autores, a observação de grupos de picos de baixa intensidade espaçados entre si por 14 – 16 u.m.a., aparentemente, é uma característica dos polímeros do tipo polianilina. Os picos de m/z -16 em relação ao pico central correspondem às cadeias que perderam um grupo amino ($-NH_2$) enquanto que os picos de m/z +16 em relação ao pico central correspondem à massa de um oligômero com um mero a mais que perdeu um anel benzênico. Uma atribuição para os picos observados na curva do oligômero isolado após 171 h de reação em 400 mL de HCl $0,01 \text{ molL}^{-1}$ é mostrada na Tabela 3. As estruturas químicas dos oligômeros de PANI foram representadas na Tabela 3 utilizando-se B para anéis benzênicos e Q para anéis quinônicos, uma melhor visualização destas estruturas é mostrada no Anexo II.

Tabela 3. Atribuição dos picos da curva MALDI-TOF-MS dos oligômeros isolados após 171 h de reação em 400 mL de HCl 0,01 molL⁻¹.

m/z Observada	m/z Calculada	Estrutura do Oligômero (B=anel benzênico; Q = anel quinônico)
186	185	B-NH-B-NH ₃ ⁺
201	200	H ₂ N-B-NH-B-NH ₃ ⁺
262	261	B-NH-B-NH ₂ ⁺ -B
277	276	B-NH-B-NH-B-NH ₃ ⁺
287	289	H ₂ N-B-N=Q-NH ⁺ -B-NH ₂
351	352	B-NH-B-NH-B-NH ₂ ⁺ -B
365	365	B-NH ⁺ =Q=N-B-NH-B-NH ₂
381	382	H ₂ N-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH ₃ ⁺
444	444	B-NH-B-NH-B-NH-B-NH ₂ ⁺ -B
456	457	B-NH ⁺ =Q=N-B-NH-B-NH-B-NH ₂
471	474	H ₂ N-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH ₃ ⁺
532	535	B-NH-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH ₂ ⁺ -B
544	546	B-N=Q=N-B-NH-B-NH-B-N=Q-NH ₂ ⁺
559	563	H ₂ N ⁺ =Q=N-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH ₂
622	626	B-NH ⁺ =Q=N-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH-B
638	641	B-NH ⁺ =Q=N-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH ₂
651	654	H ₂ N ⁺ =Q=N-B-NH-B-NH-B-N=Q=N-B-NH-B-NH ₂
727	730	B-NH ⁺ =Q=N-B-NH-B-NH-B-N=Q=N-B-NH-B-NH ₂
746	747	H ₂ N-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH ₃ ⁺

Para a atribuição dos picos considerou-se apenas a formação de cargas positivas e unitárias, pois de acordo com Laska *et al.* ^[74] e Murgasova e Hercules ^[75] o processo de ionização empregado nas medidas de MALDI-TOF-MS de polímeros do tipo polianilina ocorre principalmente por protonação, produzindo apenas cargas dessa natureza. Para cadeias que continham anéis quinônicos a protonação foi sugerida como ocorrendo nos nitrogênio imínicos (=N-) devido a sua maior basicidade em relação aos nitrogênios amínicos (-NH-, -NH₂).

A diferença entre os produtos isolados de 20 mL e 400 mL de reação pode estar associada à variação do pH do meio reacional durante o período de síntese. Como observado na Figura 22 o pH do meio reacional diminui ao longo da reação, entretanto esta variação não ocorre de forma similar para os dois volumes de reação empregados, sendo mais brusca quando o volume de reação é maior.

Figura 22. Variação do pH do meio reacional em função do tempo de polimerização da anilina para dois volumes de solução reacional: 20 e 400 mL. $[anilina] = [(NH_4)_2S_2O_8] = [HCl] = 0,01 \text{ molL}^{-1}$. Cada ponto representa uma média do pH medido em três sínteses.

A diminuição do pH do meio reacional ao longo do tempo de reação é esperada uma vez que dois prótons são liberados para cada unidade de monômero

adicionada à cadeia polimérica em crescimento durante a reação de polimerização, Equação 1.

Sapurina e Stejskal ^[30] que estudaram a influência do pH do meio reacional na polimerização oxidativa da anilina (0,025 M de anilina, 0,020 M de persulfato de amônio, pH 1-10) afirmam que o mecanismo de reação é fortemente dependente do pH do meio reacional devido aos diferentes potenciais de oxidação dos grupos amino (primários e secundários) quando protonados ou neutros.

Avaliando a temperatura e o pH do meio reacional em função do tempo de reação, Sapurina e Stejskal verificaram que no intervalo de pH 2,5 – 4 não ocorre variação da temperatura do meio reacional (para outros intervalos de pH a reação é exotérmica) e um rendimento muito baixo foi obtido. Este período foi chamado período de indução. Os autores acreditam que a baixa reatividade no período de indução ocorre, pois grande parte das moléculas de anilina estaria protonada, gerando os cátions anilínio, que por possuírem elevado potencial de oxidação evitariam o crescimento de cadeias poliméricas. Apenas um pequeno número de moléculas de anilina não protonadas reagiriam formando oligômeros com acoplamentos em *orto* e *para* incluindo anéis fenazínicos. A formação lenta destes oligômeros seria a responsável pelo abaixamento do pH do meio reacional até que se atingisse pH 2,5 a partir do qual nitrogênios secundários das cadeias oligoméricas se tornariam protonados. Por apresentarem um potencial de oxidação menor que o dos cátions anilínio, os oligômeros protonados possibilitariam a ocorrência da reação

de polimerização via acoplamento cabeça-cauda, altamente exotérmica e de elevado rendimento ^[30].

Da Figura 22, verifica-se que este pH crítico ($\text{pH} = 2,5$) é atingido mais rapidamente para o volume reacional de 400 mL que para o volume de 20 mL, favorecendo a formação dos oligômeros tipo PANI na síntese em larga escala. Isto deve ocorrer, pois como o número de mols de anilina na síntese em 400 mL de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ é maior que na síntese em 20 mL, a quantidade de moléculas de anilina não protonadas para reagir durante o período de indução também é maior fazendo com que o pH abaixe mais rapidamente até o pH crítico de 2,5.

A sugestão de formação de anéis fenazínicos durante o período de indução foi colocada como uma possível explicação para a observação das bandas em *ca.* 1340 e 1557 cm^{-1} no espectro Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) dos oligômeros obtidos de 20 mL de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Como o período de indução na síntese em 400 mL é menor a quantidade destes segmentos presentes nesta amostra deve ser muito pequena e por isso as bandas de fenazina não foram observadas nos espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) dos oligômeros de PANI-EB sintetizados em 400 mL de solução reacional.

O gráfico de variação do pH do meio reacional mostra que o produto de coloração marrom-amarelado h5,5 e h22 de características espectroscópicas diferentes da PANI e que deve estar associado à formação das microesferas foi isolado em pH próximo de 3,0. Para possibilitar o estudo espectroscópico destes produtos iniciais sem a interferência de oligômeros do tipo PANI, a polimerização oxidativa da anilina utilizando um tampão em pH 3 foi realizada e a caracterização dos produtos obtidos é discutida na seção 4.2.

4.2 – Caracterização dos produtos da polimerização da anilina em meio de citrato/fosfato tamponado em pH 3.

A polimerização oxidativa da anilina em meio ácido utilizando-se condições de síntese mais diluídas ($[\text{HCl}] = [\text{anilina}] = [\text{persulfato}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, anilina:persulfato 1:1) que as empregadas na síntese padrão da PANI ($[\text{HCl}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{anilina}] \approx 0,4 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{persulfato}] \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ anilina:persulfato 4:1 ^[11]) levou à formação de um produto de coloração marrom-amarelada, auto-organizado em microesferas e de características espectroscópicas diferentes das da PANI padrão quando o tempo de reação foi menor que 22 h (20 mL de solução reacional) e pH do meio reacional *ca.* 3,0; como discutido na seção 4.1.

Para investigar espectroscopicamente este “novo” produto, a polimerização oxidativa da anilina foi realizada em meio tamponado em pH 3 por citrato/fosfato, como descrito na seção 3.2.3. Independentemente do tempo (5,5; 22; 49; 102 e 171 h) e volume (20 ou 400 mL) reacional utilizados, um sólido marrom-amarelado foi obtido. O padrão espectral observado para os produtos obtidos em 20 mL e em 400 mL de solução reacional foi o mesmo e por isso será apresentada apenas a caracterização dos produtos isolados de 400 mL de solução reacional, onde se obteve uma quantidade significativa de material para estudo. Estes produtos serão denominados TX, onde X corresponde ao tempo de reação.

Na Figura 23 são mostradas as imagens de MEV das amostras T5,5 e T171. Destas imagens fica clara a formação de microesferas de diâmetro entre 2 – 7 μm (T171 – Figura 23B) a partir do material essencialmente amorfo, T5,5 (Figura 23A). Uma questão que surge após a observação destas imagens é se o material amorfo obtido em tempo curto de reação (5,5 h) tem a mesma identidade química das

microesferas obtidas após 171 h de reação. Esta é uma das questões em que se concentra a caracterização espectroscópica realizada.

Figura 23. Imagens de microscopia eletrônica das amostras (A) T5,5 e (B) T171.

O peso molecular das amostras T5,5 e T171 foi determinado por ESI-TOF-MS. A determinação da massa molar destes produtos também foi feita por GPC (utilizando-se THF como eluente) e por MALDI-TOF-MS (técnicas empregadas para o produto obtido em $\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$), contudo os resultados obtidos estavam abaixo do limite de confiabilidade das técnicas e por isso, optou-se pela técnica de ESI-TOF-MS adequada para compostos de peso molecular reduzido. Para a caracterização por ESI-TOF-MS, as amostras foram previamente separadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) utilizando-se THF como eluente, coluna de sílica e detecção espectrofotométrica em 370 nm.

Os cromatogramas das soluções em THF das amostras T5,5 e T171 são apresentados na Figura 24A. Ambas as amostras apresentaram apenas um pico de

retenção em 3,2 minutos indicando que elas são semelhantes com relação à afinidade coluna/solvente.

Figura 24. (A) Cromatogramas das soluções em THF e (B) Curvas ESI-TOF-MS das amostras T5,5 e T171 e do AnBzq.

Na Figura 24B são apresentadas as curvas de massa das amostras T5,5 e T171 separadas por HPLC com tempo de retenção de 3,2 minutos, onde se verifica que os produtos de polimerização da anilina apresentam peso molecular entre 600 – 1000, em acordo com valores encontrados na literatura ^[31,32]. Ambas as curvas de massa apresentam o mesmo padrão com dois picos principais em 663,5 e 947,5 m/z, indicando que misturas formadas pelos mesmos compostos, mas de composição diferente são obtidas com o passar do tempo de reação. O pico principal

em ambos os tempos de reação apresenta 947,5 m/z, enquanto que se observa uma intensificação do pico de m/z 663,5 sugerindo um aumento da quantidade deste composto no produto obtido após 171 h de reação. O peso molecular do produto formado pela reação de anilina e 1,4-benzoquinona também foi determinado. Este composto, denominado AnBzq, foi sugerido por Surwade *et al.*, como tendo estrutura molecular semelhante aos produtos da reação entre anilina e APS em meio tamponado em pH 3 ^[32]. De fato, a curva de massa do AnBzq é muito semelhante àquela observada para T5,5 e T171 (Figura 24B), sugerindo que produtos similares são obtidos na reação entre anilina e APS e anilina e *p*-benzoquinona.

Na Figura 25 são apresentadas imagens MEV em duas ampliações do AnBzq. As imagens mostram que o AnBzq encontra-se organizado em placas muito similares às observadas na superfície das esferas obtidas em 20 mL de HCl 0,01 molL⁻¹ (Figura 17), contudo nenhuma microesfera foi encontrada.

Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica do AnBzq em duas ampliações diferentes (A) 250x e (B) 2000x.

Na Figura 26 são apresentados os espectros UV-VIS-NIR das soluções em NMP dos produtos obtidos após cinco diferentes tempos de reação em meio tamponado em pH 3. Pode-se verificar que todos os cinco produtos apresentam espectros absorção semelhantes: duas bandas intensas em *ca.* 275 e 370 nm e uma banda muito fraca em *ca.* 510 nm; em acordo com os espectros obtidos por outros pesquisadores que também estudaram a polimerização da anilina em meio pouco ácido ^[27,30-34] e com os espectros dos oligômeros isolados até 22 h em 20 mL de HCl 0,01 molL⁻¹ (Figura 15). É importante ressaltar que uma pequena variação é observada nos espectros eletrônicos com o aumento do tempo de reação. As bandas em *ca.* 275 e 370 nm (T5,5) apresentam um progressivo deslocamento para *ca.* 270 e 380 nm (T171), respectivamente, enquanto é observada uma pequena intensificação da banda em *ca.* 510 nm. Sendo que o espectro UV-VIS-NIR da amostra T171 apresenta grande concordância com o espectro do AnBzq (Figura 26B), indicando que a medida que o tempo de reação aumenta, os produtos de reação se tornam similares ao composto AnBzq.

Figura 26. Espectros UV-VIS-NIR das soluções em NMP dos produtos obtidos em solução tampão pH 3 em cinco diferentes tempos de reação (TX) e do AnBzq.

Os espectros FTIR das amostras TX são mostrados na Figura 27. Analisando-se a região de alta frequência verifica-se que o espectro da amostra T5,5 apresenta duas bandas na região de N-H, indicando a presença de dois grupos N-H diferentes. Conforme o tempo de reação aumenta, a intensidade da banda em $ca. 3265\text{ cm}^{-1}$

atribuída ao $\nu(\text{N-H})$ de grupos imínicos ^[76] diminui até estar ausente no espectro da amostra T171, que apresenta excelente concordância com o espectro FTIR do AnBzq. Concomitantemente, é observada a intensificação da banda em ca. 1640 cm^{-1} atribuída a $\nu(\text{C=O})$. Uma explicação plausível para as mudanças espectrais observadas é que os produtos obtidos inicialmente (T5,5) apresentam unidades de benzoquinona monoimina cujos nitrogênios imínicos sofrem hidrólise/oxidação para grupos carbonila (benzoquinona) conforme o tempo de reação aumenta. Esta hipótese é razoável uma vez que APS está presente em alta concentração no meio reacional.

A banda em ca 1415 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de vibração totalmente simétrico de anéis fenazínicos, e só é observado no espectro FTIR devido à quebra de simetria do anel fenazínico ^[46,77]. Esta banda tem sido amplamente utilizada na literatura como uma evidencia para a formação desses segmentos em oligômeros de anilina ^[27-31] e está presente no espectro FTIR das cinco amostras TX indicando a presença deste segmento nos produtos obtidos após 5,5 h de reação. Estes resultados confirmam a hipótese levantada na seção 4.1 que as bandas Raman em ca. 1340 e 1557 cm^{-1} observadas apenas no espectro dos produtos h5,5 e h22 se deviam à formação de segmentos tipo fenazina.

A banda de fenazina (1415 cm^{-1}) não é observada no espectro FTIR do AnBzq em acordo como os dados de Surwade *et al.* ^[32]. Como enfatizado por esses autores, *p*-benzoquinona é um agente oxidante mais fraco ($E_{\text{red}} = -0,3\text{ V vs EPH}$ ^[78]) que APS ($E_{\text{red}} = 2,010\text{ V vs EPH}$ ^[78]) portanto, a formação de segmentos fenazínicos não é possível nas condições de síntese do AnBzq.

Figura 27. Espectros FTIR de pastilhas de KBr dos produtos obtidos em solução tampão pH 3 em cinco diferentes tempos de reação (TX) e do AnBzq.

Na Tabela 4 são mostrados dados de análise elemental das amostras T5,5, T49 e T171. Resultados de Venancio *et al.* e Surwade *et al.* também são mostrados para fins de comparação. Os conteúdos de CHN dos produtos obtidos na reação em solução tampão são similares aos encontrados por Surwade *et al.* ^[32] quando a polimerização da anilina foi realizada em pH *ca.* 2,5 e 3,0; e um pouco maiores que aqueles encontrados por Venancio *et al.* ^[27].

Como pode ser observado na Tabela 4, a razão C/N dos produtos aumenta de 6,43 (T5,5) para 6,96 (T171). Estes resultados são consistentes com a hidrólise/oxidação dos nitrogênios imínicos e sugerem que isto ocorre em maior extensão conforme o tempo de reação aumenta. Estes resultados corroboram os dados de FTIR.

Tabela 4. Dados de análise elementar das macromoléculas obtidas em meio tamponado em pH 3.

	Amostra	%C	%H	%N	C/N
<i>Teórico</i>	pH 3,0 ¹	67,63	4,52	11,08	7,12
	pH 2,5 ²	69,27	4,69	11,54	7,39
	pH 3,0 ²	70,25	4,13	11,57	7,10
	pH 4,5 ²	67,49	4,82	11,94	6,59
<i>Experimental</i>	T5,5	71,45	5,02	12,96	6,43
	T49	68,21	4,93	11,84	6,72
	T171	68,51	4,91	11,48	6,96

¹ Valores retirados da referência 27. ² Valores retirados da referência 32.

A Figura 28 mostra os espectros Raman dos produtos obtidos em diferentes tempos de reação em tampão pH 3 e do AnBzq para a radiação excitante em 413,1 nm. É importante mencionar que a linha laser em 413,1 nm foi escolhida de maneira a satisfazer as condições de ressonância com a absorção eletrônica em *ca.* 380 nm (Figura 26A). Conforme o tempo de reação aumenta, é observada uma progressiva diminuição da intensidade das bandas Raman em *ca.* 1540 e 1580 cm⁻¹ (Figura 28A). Por outro lado, o espectro Raman da amostra T171 é muito semelhante ao espectro Raman do AnBzq (Figura 28B), onde as bandas Raman em *ca.* 1540 e 1580 cm⁻¹ estão ausentes. Portanto, a diminuição da intensidade destas bandas com o aumento do tempo de reação pode ser relacionada à hidrólise/oxidação das unidades benzoquinona monoimina para benzoquinona, em acordo com os dados de UV-VIS-NIR, FTIR e análise elementar. Os dados Raman indicam que os

produtos obtidos após os cinco tempos de reação em solução tampão de citrato/fosfato (pH 3) apresentam cromóforos formados por reações 1,4 do tipo de Michael entre anilina e benzoquinona monoimina, sendo que as unidades de benzoquinona monoimina apresentam diferentes graus de hidrólise/oxidação dos nitrogênios imínicos com o tempo de reação.

Figura 28. Espectros Raman ($\lambda_0 = 413 \text{ nm}$) dos produtos obtidos em solução tampão (pH 3) em cinco diferentes tempos de reação (TX) e do AnBzq. As bandas Raman identificadas por * se referem aos ânions SO_4^{2-} (amostra/ $\text{K}_2\text{SO}_4 = 1:50$).

É bem conhecido que segmentos tipo fenazina estão em ressonância com a radiação excitante em 632,8 nm ^[13,22,79,80]. Os espectros Raman das cinco amostras TX e do AnBzq para a radiação excitante em 632,8 nm foram obtidos e apresentaram elevado fundo de fluorescência. Com o intuito de suprimir esta fluorescência, os espectros Raman ($\lambda_0 = 633$ nm) das amostras T5,5 e T171 sobre filme de ouro de 80 nm foram coletados e são mostrados na Figura 29A-C. Bandas em *ca.* 610 e 1370 cm⁻¹ são observadas nos espectros das amostras T5,5 e T171 e podem ser relacionadas, respectivamente, às bandas em *ca.* 613 (δ_{anel}) e 1372 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C-N}^+}$) presentes no espectro Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) da O-safranina (Figura 29E). Estas bandas estão ausentes no espectro da AnBzq (Figura 29D) corroborando as dados de FTIR.

Foi observada uma variação do padrão espectral quando diferentes regiões da amostra T5,5 foram examinadas. O fato interessante é que somente dois padrões espectrais foram encontrados ao longo da amostra (Figura 29A e B), e em alguns pontos da amostra há uma mistura destes dois padrões. Em um dos padrões são observadas as bandas Raman em *ca.* 610 e 1370 cm⁻¹ relacionadas aos segmentos tipo fenazina (Figura 29E), enquanto que no outro estão presentes bandas em *ca.* 466 e 1680 cm⁻¹, relacionadas a grupos carbonila e presentes no espectro Raman da AnBzq (Figura 29D). Para a amostra T171 foi observado somente o padrão espectral do tipo fenazina. Estes resultados indicam que segmentos fenazínicos são formados em maior escala em tempos maiores de reação.

Figura 29. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) das amostras sobre filme de ouro de 80 nm. (A) amostra T5,5 com padrão espectral do produto de reação entre anilina e benzoquinona monoimina; (B) amostra T5,5 com padrão espectral tipo fenazina, em ponto da amostra diferente de A; (C) amostra T171 com padrão espectral tipo fenazina; (D) AnBzq e (E) O-safranina. Os espectros Raman foram tratados utilizando-se o software Grams/Al 7.0 (Thermo Galactic) para eliminar o fundo de fluorescência residual.

Para obter mais informações sobre a estrutura dos produtos obtidos em função do tempo de reação em meio tamponado em pH 3 e auxiliar a caracterização vibracional foi utilizada a espectroscopia de RMN. Na Figura 30 são apresentados os espectros 1D ^1H -RMN das amostras T5,5 (vermelho), T171 (azul) e AnBzq (verde), além de uma superposição dos espectros 2D DOSY destas mesmas amostras.

Figura 30. Espectros ^1H -RMN em DMSO-d_6 a 298 K das amostras T5,5 (vermelho), T171 (azul) e AnBzq (verde). Na parte inferior, superposição dos espectros 2D DOSY das mesmas amostras.

Os espectros ^1H -RMN das amostras T5,5 e T171 apresentam ressonância em três regiões: entre 5,4 – 6,4 ppm atribuídos a alcenos como os presentes em segmentos benzoquinona ou benzoquinona monoimina; entre 6,6 – 7,6 ppm atribuídos a anéis aromáticos; e entre 8,5 – 10,5 ppm atribuídos a hidrogênios ligados a nitrogênio.

A partir dos dados de 2D DOSY (Figura 30) determinou-se o coeficiente de difusão entre $4,1 - 3,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ($\log D = -9,38$ a $-9,51$) para o AnBzq; e entre $2,8 - 3,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ($\log D = -9,48$ a $-9,55$) e $2,2 - 2,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ($\log D = -9,55$ a $-9,65$) para as amostras T5,5 e T171, respectivamente. Os espectros DOSY sugerem que devido à constância na ordem de grandeza do coeficiente de difusão apenas pequenas mudanças no tamanho dos compostos ocorrem com o aumento do tempo de reação de 5,5 h para 171 h. Entretanto, a amostra T171 apresentou um coeficiente de difusão menor que a amostra T5,5, que pode ser resultado da

presença de compostos de maior massa molecular ou efeito de agregação. Considerando-se que os dados de massa (Figura 24B) para os compostos T5,5 e T171 são semelhantes e que os coeficientes de difusão encontram-se dispersos uniformemente ao invés de concentrados em regiões discretas referentes a cada um dos dois componentes, acredita-se que a melhor explicação para o menor coeficiente de difusão do produto T171 seja a de agregação.

O AnBzq apresentou um coeficiente de difusão maior que as amostras obtidas em tampão (pH 3), o que poderia estar relacionado com a formação de moléculas menores que as obtidas nas amostras TX. Contudo, os dados de massa mostraram que o AnBzq e as amostras T5,5 e T171 possuem picos de massa semelhantes. Por esse motivo acredita-se que a variação no coeficiente de difusão esteja relacionado com uma maior mobilidade das moléculas de AnBzq, já que estas não possuem os segmentos fenazínicos que podem interagir entre si por *pi-stacking*, presentes em TX.

A comparação dos espectros ^1H -RMN das amostras T5,5 e T171 revela algumas diferenças importantes:

- 1) os sinais alargados presentes em deslocamento químico próximo de 8,5 – 10,5 ppm atribuídos aos hidrogênios ligados a nitrogênio são substituídos por um conjunto de picos finos, este fato está em acordo com o desaparecimento da banda em *ca.* 3266 cm^{-1} atribuída ao estiramento N-H de iminas com o aumento do tempo de reação;
- 2) os sinais de ^1H aromáticos deslocam-se para campos menores com o aumento do tempo de reação, suportando a hipótese de hidrólise dos segmentos benzoquinona monoimina para benzoquinona evidenciada pelo aumento da banda em *ca.* 1640 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) observado no espectro FTIR,

- bem como a formação de segmentos tipo fenazina indicada pelos dados FTIR e Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm). Isto porque, a substituição do N por O nos anéis benzoquinona monoimina e a formação de N^+ nos segmentos tipo fenazina apresentam um efeito sacador de elétrons nos anéis aromáticos conjugados;
- 3) mudanças nos hidrogênios alcênicos sugerem modificações nos segmentos benzoquinona monoimina.

Os sinais relacionados aos hidrogênios aromáticos e alcênicos foram analisados em detalhe utilizando espectroscopia de correlação homonuclear (1H - 1H TOCSY) e heteronuclear (1H - ^{13}C HMQC), apresentados nas Figura 31 e Figura 32. A inspeção na região de hidrogênios aromáticos do espectro 1H -RMN (6,6 – 7,6 ppm) utilizando espectroscopia de RMN de correlação homo e heteronuclear revela um conjunto de anéis aromáticos com diferentes padrões de substituição. Os sinais marcados com 1 na Figura 31 (dois tripletos e um dubleto) podem ser atribuídos a um anel benzênico monossustituído, este sistema é composto de um dubleto (atribuído aos hidrogênios $H_{2,6}$ de anéis aromáticos que estão acoplados com os hidrogênios $H_{3,5}$ resultando em um dubleto de constante de acoplamento $J_{2,3}$ ca. 8 Hz), um tripleto (atribuído aos hidrogênios $H_{3,5}$ do anel aromático que estão acoplados aos $H_{2,6}$ e ao hidrogênio H_4 resultando em constantes de acoplamento $J_{3,2}$ e $J_{3,4}$ de ca. 8 Hz) e um tripleto fraco (atribuído ao hidrogênio H_4 , que está acoplado aos hidrogênios $H_{3,5}$, resultando no tripleto com $J_{4,3}$ e $J_{4,5}$ de ca. 8 Hz). Os sinais identificados por 2 apresentam o mesmo padrão dos sinais denominados 1 e também podem ser atribuídos a anéis benzênicos monossustituídos, porém estariam submetidos a um ambiente químico diferente do anel 1.

Os sinais denominados 3, 4, 5 e 6 apresentam intensidade muito menor em comparação aos sinais denominados 1 e 2 e foram atribuídos a anéis benzênicos

com diferentes padrões de substituição. Os sinais 3, 5 e 6 corresponderiam a anéis triplamente substituídos nas posições 1, 2, 4, enquanto que o sinal 4 corresponderia a anéis bi-substituídos nas posições 1,4 ou 1,2.

A comparação dos espectros obtidos para as amostras T5,5 (Figura 31 – vermelho) e T171 (Figura 31 – azul) revelou algumas diferenças. Os sinais denominados 1 e 2 estão ausentes na amostra T171. Apesar dos sinais denominados por 8, atribuídos a anéis benzênicos monossustituídos, estarem presentes no espectro da amostra T5,5 com intensidade fraca, eles aparecem no espectro do produto T171 com intensidade elevada. O mesmo ocorre para os sinais 3 e 4 que são observados somente na amostra de tempo curto de reação, enquanto que os sinais 5, 6 e 7 se tornam mais intensos na amostra obtida em tempo longo de reação.

Para T171, também é observado o aparecimento de sinais entre 6,6 – 7,6 ppm que pode ser atribuído a hidrogênios ligados a nitrogênio considerando que sinais correspondentes não foram observados no espectro ^{13}C -HMQC.

Figura 31. Análise por RMN das amostras T5,5 (vermelho), T171 (azul) e AnBzq (verde) utilizando espectroscopia de correlação homo e heteronuclear. Espectros RMN na região de hidrogênios aromáticos (A) ^1H ; (B) ^{13}C -APT; (C) ^1H - ^1H TOCSY e (D) ^1H - ^{13}C HMQC.

Os sinais denominados 8 na Figura 31 também estão presentes no espectro do composto AnBzq. Os sinais denominados 9 no espectro do AnBzq apresentam um deslocamento químico muito semelhante aos sinais denominados 1 no espectro da amostra T5,5; sugerindo que os anéis aromáticos 1, 8 e 9 são vizinhos a grupos carbonila de segmentos benzoquinona ou benzoquinona monoimina, enquanto que os anéis aromáticos denominados 2, que estão presentes apenas na amostra T5,5; podem ser atribuídos a anéis aromáticos vizinhos de grupos imina dos segmentos benzoquinona monoimina. Ao longo da reação da anilina com APS verifica-se que as unidades de benzoquinona monoimina formadas inicialmente são convertidas em benzoquinona como sugerido pelo desaparecimento dos picos denominados 2 e pelo surgimento dos sinais denominados 8 e 9.

A região de alcenos, 5,4 – 6,4 ppm (Figura 32), apresenta um conjunto de sinais singletos numerados de 11 a 18. Estes sinais foram atribuídos a segmentos benzoquinona e benzoquinona monoimina. Os sinais 11 e 12 aparecem somente na amostra T5,5 enquanto que os sinais 13 a 18 se tornam mais intensos na amostra T171. Para o AnBzq o sinal 15 e o sinal denominado 20, que são muito semelhantes ao sinal 12, são observados. Os sinais denominados 12, 15 e 20 são atribuídos a hidrogênios vizinhos a grupos carbonila de anéis benzoquinona ou benzoquinona monoimina, enquanto que os sinais 11 são atribuídos a hidrogênios vizinhos a grupos imina da benzoquinona monoimina. Os sinais denominados 10 e 19 presentes respectivamente nas Figura 31 e 28 podem ser atribuídos a hidrogênios de anéis benzoquinona que sofreram adição de apenas uma unidade de anilina.

Figura 32. Análise por RMN das amostras T5,5 (vermelho), T171 (azul) e AnBzq (verde) utilizando espectroscopia de correlação heteronuclear. Espectros RMN na região de hidrogênios alcênicos (A) ^1H ; (B) ^{13}C -APT; (C) ^1H - ^{13}C HMQC.

A partir dos dados espectroscópicos discutidos pode-se concluir que a principal reação que está ocorrendo no meio reacional estudado é aquela onde APS atua como um eletrófilo, reagindo com anilina via rearranjo de Boyland-Sims resultando em unidades de benzoquinona monoimina ^[32]. A formação de poliazanos como sugerido por Venancio *et al.* ^[27], não suporta os dados experimentais obtidos.

Um esquema da reação de anilina em APS em meio tamponado em pH 3 por citrato/fosfato é mostrado na Figura 33.

Considerando os dados vibracionais e de RMN e a reação esquematizada na Figura 33, atribuíram-se os picos de massa presentes na Figura 24B. O pico de m/z 663,5 é consistente com macromoléculas formadas por cinco resíduos de anilina e dois resíduos de *p*-benzoquinona monoimina; e o pico de m/z 974,5 com macromoléculas formadas por sete resíduos de anilina, dois resíduos de *p*-benzoquinona monoimina e um grupo sulfato. As estruturas dessas macromoléculas são mostradas na Figura 33 e os átomos de hidrogênio e carbono (entre colchetes) foram numerados de acordo com a atribuição feita para os espectros de RMN. Em menor tempo de reação (5,5 h) os dois compostos possuem primordialmente o segmento formado pela reação de adição entre anilina e *p*-benzoquinona monoimina (em azul na Figura 33). Com o aumento do tempo de reação as unidades de *p*-benzoquinona monoimina sofrem hidrólise/oxidação resultando em unidades de *p*-benzoquinona. Além disso, anéis fenazínicos (em vermelho na Figura 33) podem se formar pela ciclização interna dos resíduos de anilina acoplados em *orto*, em acordo com a proposta do grupo de Stejskal^[30]. Os produtos isolados em tempos de reação intermediários a 5,5 e 171 h diferem dos produtos discutidos acima apenas no grau de hidrólise/oxidação dos grupos imina e na quantidade de segmentos fenazina. Na Figura 34 são propostas estruturas moleculares para o composto AnBzq, os átomos de hidrogênio e carbono (entre colchetes) foram numerados de acordo com a atribuição feita para os espectros de RMN.

Rearranjo de Boyland-Sims - formação da benzoquinona monoimina

Reação Anilina/ benzoquinona em meio de APS

Figura 33. Representação esquemática da reação de anilina e APS em meio tamponado em pH 3 por citrato/fosfato. No topo, esquema adaptado da referência 32 do rearranjo de Boyland-Sims entre anilina e APS resultando em unidades de *p*-benzoquinona monoimina. A numeração dos átomos de hidrogênio e carbono (entre colchetes) corresponde à atribuição feita para os espectros de RMN.

Figura 34. Estruturas moleculares propostas para os compostos constituintes da amostra AnBzq. A numeração dos átomos de hidrogênio e carbono (entre colchetes) corresponde à atribuição feita para os espectros de RMN.

Para completar a caracterização dos produtos de reação da anilina em meio tamponado em pH 3 foram obtidos os espectros Raman para a radiação excitante em 1064 nm (Figura 35). Esta radiação foi utilizada com o intuito de caracterizar o composto em maior quantidade na amostra uma vez que ela está fora de ressonância com as bandas de absorção eletrônica observadas para as amostras TX (Figura 26). O espectro Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm) do AnBzq apresenta um padrão espectral diferente do observado para os produtos obtidos em tampão, exibindo bandas em 1000, 1528 e 1598 cm^{-1} . As amostras TX apresentam o mesmo padrão espectral com bandas em 1177, 1375, 1508 e 1602 cm^{-1} estas bandas podem ser associadas, respectivamente, às bandas em 1171 ($\beta\text{C-H}$), 1364 ($\nu\text{C-N}^{*+}$), 1505 ($\nu\text{C-N}/\nu\text{C=C}$) e 1594 ($\nu\text{C=C}$) cm^{-1} características dos segmentos semiquinônicos, sugerindo a formação de oligômeros do tipo PANI-ES, resultantes de acoplamentos cabeça-cauda da anilina. Como os espectros UV-VIS-NIR das amostras TX (Figura 26) não apresentam as bandas de absorção características de PANI-ES, acredita-se que os oligômeros de PANI estejam presentes em quantidades muito pequenas na

amostra e só foram identificados devido à intensificação causada pela condição de ressonância entre os segmentos semiquinônicos e a radiação em 1064 nm. Estes resultados sugerem que apesar de não ser favorável devido ao elevado potencial de oxidação dos cátions anilínio, a reação de polimerização da anilina via acoplamento cabeça-cauda ocorre em pequena escala em pH 3.

Os dados de espectroscopia Raman para a radiação excitante em 1064 nm chamam atenção para uma grande vantagem desta técnica, a de que através da escolha da radiação excitante adequada podem-se estudar os diferentes cromóforos, presentes na cadeia polimérica de PANI e outros compostos, de forma isolada. Entretanto, estes resultados também mostram que muito cuidado deve ser tomado ao se utilizar apenas uma radiação excitante para o estudo Raman dos produtos de polimerização da anilina, isto porque, devido ao fenômeno de ressonância o espectro Raman obtido pode corresponder a um produto secundário da síntese e não produto principal, levando a conclusões errôneas.

Figura 35. Espectros Raman ($\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$) dos produtos de reação da anilina e APS obtidos em solução tampão (pH 3) em cinco diferentes tempos de reação (TX) e do AnBzq.

4.3 – Correlação entre estrutura molecular e morfologia dos produtos de polimerização da anilina em meio de citrato/fosfato tamponado em pH 3

A investigação da presença dos segmentos tipo fenazina na estrutura molecular dos polímeros derivados de anilina é importante, pois a sua presença vem sendo relacionada à obtenção de polímeros com diferentes morfologias, tais como fibras, tubos, esferas, bastões, entre outros [22,29,30,39]. É bem conhecido que os segmentos tipo fenazina, por apresentarem uma pequena banda de absorção eletrônica na região de 500-600 nm, estão em ressonância ou pré-ressonância com a radiação excitante 632,8 nm [13,22,79,80]. Com o intuito de encontrar uma relação entre estrutura molecular e morfologia, analisou-se a amostra T5,5 por microscopia Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) associada à microscopia óptica (Figura 36).

Monitorando-se as bandas Raman em *ca.* 1370 e 1680 cm^{-1} presentes nos espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) da amostra T5,5 (Figura 29A-C), foi obtida a imagem microscopia Raman mostrada na Figura 36B. A partir da intensidade da banda Raman em *ca.* 1370 cm^{-1} geraram-se as regiões verdes na Figura 36B, enquanto que a intensidade da banda em *ca.* 1680 cm^{-1} originaram as regiões vermelhas.

Apesar da amostra T5,5 aparentar ser essencialmente amorfa na microscopia eletrônica (Figura 23A) é possível observar na Figura 36A a presença de regiões circulares marrom escuras que podem ser associadas à microesferas. É importante enfatizar que estas regiões são correlacionadas ao padrão espectral de fenazina, (regiões verdes, Figura 36B), enquanto que as regiões marrom claras (Figura 36A), consideradas amorfas, apresentam as bandas referentes aos grupos carbonila associados aos segmentos resultantes da reação 1,4 do tipo de Michael entre anilina

e benzoquinona monoimina (regiões vermelhas, Figura 36B). Estes resultados indicam uma clara relação entre a estrutura molecular e a morfologia e sugerem que segmentos tipo fenazina apresentam uma relação direta com a formação de microesferas. Estes dados de microscopia Raman corroboram o trabalho anterior de nosso grupo onde foi mostrado que a formação de PANI nanoestruturada em fibras está relacionada com a presença de anéis tipo O-safranina ou fenazina na cadeia da PANI ^[22] e com a proposta do grupo de Stejskal de que unidades de fenazina são os responsáveis pela formação de oligo/polianilina nano/microestruturada ^[28-30].

Figura 36. (A) Imagem Óptica (ampliação de 100x) da amostra T5,5 sobre filme de ouro de 80 nm de espessura; (B) Microscopia Raman ($\lambda_0 = 633$ nm) construída a partir do monitoramento da intensidade das bandas Raman em ca. 1370 cm^{-1} (regiões verdes) e em ca. 1680 cm^{-1} (regiões vermelhas).

Para confirmar a correlação entre a formação de cromóforos tipo fenazina e a obtenção de microesferas, foi obtida a imagem de microscopia Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) da amostra T171 onde somente microesferas são encontradas (Figura 23B). A

imagem de microscopia Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) apresentada na Figura 37B foi construída a partir do monitoramento das mesmas bandas em *ca.* 1370 ($\nu\text{C-N}^+$) e 1680 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$).

Comparando-se as microscopias óptica (Figura 37A) e Raman (Figura 37B) verifica-se que o máximo de intensidade das bandas analisadas (regiões verde e vermelha na Figura 37B) foi obtido em regiões onde não estão presentes as microesferas. Analisando-se os diversos espectros obtidos para a construção da microscopia Raman, verificou-se que nas microesferas o fundo de fluorescência não foi suprimido como mostrado na Figura 37E não sendo possível observar as bandas características do composto. Entretanto, nas regiões fora das microesferas e, portanto, mais próximas da superfície de ouro, a supressão ocorreu de forma satisfatória (Figura 37C-D). Acredita-se que a não supressão do fundo de fluorescência na região das microesferas seja resultado da diminuição do efeito da superfície de ouro sobre o composto em decorrência do aumento do diâmetro das microesferas com o aumento do tempo de reação.

De qualquer maneira, a microscopia Raman da macromolécula T171 revela a predominância em toda a amostra da banda referente ao segmento fenazínico (região verde na Figura 37B). Em uma única região foi verificada a presença da banda em *ca.* 1680 cm^{-1} (região vermelha), contudo a análise do espectro obtido neste ponto (Figura 37D) mostra que ambas as bandas Raman monitoradas (1370 e 1680 cm^{-1}) estão presentes, confirmando a presença dos segmentos fenazínicos nesta região. Estes resultados sugerem um aumento na quantidade de cromóforos tipo fenazina com o aumento do tempo de reação.

Figura 37. (A) imagem óptica (ampliação de 100x) da amostra T171 sobre filme de ouro de 80 nm de espessura; (B) microscopia Raman para radiação excitante em 632,8 nm monitorando as bandas Raman em ca. 1370 cm^{-1} (região verde) e em ca. 1680 cm^{-1} (região vermelha). Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) (C) com padrão espectral de segmentos tipo fenazina; (D) do padrão espectral dos segmentos tipo fenazina e tipo AnBzq e (E) com elevado fundo de fluorescência encontrado na região de aglomerados de esferas.

5. CONCLUSÕES

Nesta dissertação de mestrado foi mostrado que quando o pH inicial da reação é 3 são formados principalmente oligômeros de anilina tipo cabeça-cauda, que são favorecidos pela diminuição do pH ao longo da reação.

Entretanto, provou-se que em meio reacional tamponado em pH 3 são formados produtos significativamente diferentes de PANI. Utilizando as técnicas espectroscópicas de absorção no UV-VIS-NIR, FTIR, Raman e RMN foi possível caracterizar estes produtos como sendo macromoléculas de anilina e benzoquinona monoimina com diferentes graus de hidrólise/oxidação dos nitrogênios imínicos como proposto por Surwade *et al.*, além de unidades tipo fenazina em acordo com Stejskal *et al.* A obtenção deste produto indica que a reação da anilina com persulfato de amônio em meio de citrato/fosfato tamponado em pH 3 não ocorre via oxidação clássica da anilina resultando em cadeias do tipo cabeça-cauda, mas sim via ataque nucleofílico da anilina em persulfato que leva à formação de unidades benzoquinona monoimina.

Uma característica interessante desses materiais é a sua auto-organização em microesferas, e dentro deste contexto utilizando a microscopia Raman e o efeito Raman ressonante, verificou-se uma correlação entre uma estrutura tipo fenazina e a morfologia destas microesferas.

5.1 – Perspectivas futuras

Torna-se cada vez mais importante o controle de morfologia em escala nanométrica para as mais diversas aplicações. Desta maneira, é necessário um conhecimento aprofundado do processo de auto-organização e sobre qual seria a correlação entre estrutura molecular e morfologia. No presente trabalho é proposta uma correlação entre a formação de microesferas e a estrutura do tipo fenazina, assim como em outros sistemas já estudados em nosso grupo. Desta forma, uma próxima etapa desse estudo seria estudar detalhadamente a correlação entre estruturas fenazínicas e a morfologia desses materiais para obter eventualmente um maior controle no processo de síntese.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MacDiarmid AG, Epstein AJ. Polyanilines – A novel class of conducting polymers. *Faraday Disc.* (Philadelphia) 1989; 88: 317-332.
2. Genies EM, Boyle A, Lapkowski M, Tsintavis C. Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.* (Lausanne) 1990; 36(2): 139-182.
3. Mattoso LHC. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Quím. Nova* (São Paulo) 1996; 19(4): 388-399.
4. Martin CR. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures. *Acc. Chem. Res.* (Washington) 1995; 28(2): 61-68.
5. Fahlman M, Crispin X, Guan H, Li S, Smallfield JAO, Wei Y, Epstein AJ. Polyaniline-metal interfaces: implications on corrosion protection of steel and aluminum alloys. *Polymer Preprints.* (Washington) 2000; 41(2):1753-1754.
6. Tallman DE, Spinks G, Dominis A, Wallace GG. Electroactive conducting polymers of corrosion control Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals. *J. Solid State Electrochem.* (New York) 2002; 6(2): 73-84.
7. Higuchi M, Ikeda I, Hirao T. A novel synthetic metal catalytic system. *J. Org. Chem.* (Washington) 1997; 62(4): 1072-1078.
8. Virji S, Fowler JD, Baker CO, Huang JX, Kaner RB, Weiller BH. Polyaniline nanofiber composites with metal salts: chemical sensors for hydrogen sulfide. *Small* (Weinheim) 2005; 1(6): 624-627.
9. Virji S, Huang JX, Kaner RB, Weiller BH. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms. *Nano Lett.* (Washington) 2004; 4(3): 491-496.

10. Zhang DH, Wang YY. Synthesis and applications of one-dimensional nano-structured polyaniline: an overview. *Mat. Sci. Eng. B. (Lausanne)* 2006; 134(1): 9-19.
11. MacDiarmid AG, Chiang JC, Richter AF, Somarisi NLD, Epstein AJ. Polyaniline: synthesis and characterization of the emeraldine state by elemental analysis. In: Alcácer L. (Eds.) *Conducting Polymers*. D. Riedel: Dordrecht, 1987; p 105-120.
12. Izumi CMS. Caracterização espectroscópica da polianilina em diferentes ambientes químicos [tese]. São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo; 2006.
13. do Nascimento GM, Constantino VRL, Landers R, Temperini MLA. Aniline polymerization into montmorillonite clay: A spectroscopic investigation of the intercalated conducting polymer. *Macromolecules (Washington)* 2004; 37(25): 9373-9385.
14. Gospodinova N, Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline. *Prog. Polym. Sci. (Oxford)* 1998; 23(8): 1443-1484.
15. Bacon J, Adams RN. Anodic oxidations of aromatic amines. 3. Substituted anilines in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc. (Washington)* 1968; 90(24): 6596-6599.
16. Wawzonek S, McIntyre TW. Electrolytic preparation of azobenzenes. *J. Electrochem. Soc. (Pennington)* 1972; 119(10): 1350-1350.
17. Maia DJ, de Paoli MA, Alves OL, Zarbin AJG, das Neves S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Quím. Nova (São Paulo)* 2000; 23(2): 204-215.
18. Wei ZX, Zhang ZM, Wan MX. Formation mechanism of self-assembled polyaniline micro/nanotubes. *Langmuir (Washington)* 2002; 18(3): 917-921.

19. Wei ZX, Wan MX. Hollow microspheres of polyaniline synthesized with aniline emulsion template. *Adv. Mater.* (Weinheim) 2002; 14(18): 1314-1317.
20. do Nascimento GM, Constantino VRL, Landers R, Temperini MLA. Aniline polymerization into montmorillonite clay: A spectroscopic investigation of the intercalated conducting polymer. *Macromolecules* (Washington) 2004; 37(25): 9373-9385.
21. Izumi CMS, Constantino VRL, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of polyaniline formed by using copper (II) in homogeneous and MCM-41 molecular sieve media. *J. Phys. Chem. B* (Washington) 2005; 109(47): 22131-22140.
22. do Nascimento GM, Silva CHB, Temperini MLA. Electronic structure and doping behavior of PANI-NSA nanofibers investigated by resonance Raman. *Macromol. Rapid Commun.* (Weinheim) 2006; 27(4): 255-259.
23. Ćirić-Marjonović G, Holclajtner-Antunović I, Mentus S, Banjuk-Bogdanović D, Ješić D, Manojlović D, Trifunović S, Stejskal J. Self-assembled polyaniline 1,2-tungstophosphate micro/nanostructures. *Synth. Met.* (Lausanne) 2010; 160(13-14): 1463-1473.
24. Zhang Z, Wei Z, Wan M. Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids. *Macromolecules* (Washington) 2002; 35(15): 5937-5942.
25. Gao HX, Jiang T, Han BX, Wang Y, Du JM, Liu ZM, Zhang JL. Aqueous/ionic liquid interfacial polymerization for preparing polyaniline nanoparticles. *Polym.* (Oxon) 2004; 45(9): 3017-3019.
26. do Nascimento GM, Kobata PYG, Temperini MLA. Structural and vibrational characterization of polyaniline nanofibers prepared from interfacial polymerization. *J. Phys. Chem. B* (Washington) 2008; 112(37): 11551-11557.

27. Venancio EC, Wang P-C, MacDiarmid AG. The azanes: A class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline. *Synth. Met.* (Lausanne) 2006; 156(5-6): 357-369.
28. Trchová M, Šeděnková I, Konyushenko EN, Stejskal J, Holler P, Ćirić-Marjanović G. Evolution of polyaniline nanotubes: The oxidation of aniline in water. *J. Phys. Chem. B* (Washington) 2006; 110(19): 9461-9468.
29. Stejskal J, Sapurina I, Trchová M, Konyushenko EN, Holler P. The genesis of polyaniline nanotubes. *Polym.* (Oxon) 2006; 47(25): 8255-8262.
30. Sapurina I, Stejskal J. The mechanism of the polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline. *Polym. Int.* (Sussex) 2008; 57(12): 1295-1325.
31. Zujovic ZD, Zhang L, Bowmaker GA, Kilmartin PA, Travas-Sejdic J. Self-assembled, nanostructured aniline oxidation products: A structural investigation. *Macromolecules* (Washington) 2008; 41(9): 3125-3135.
32. Surwade SP, Dua V, Manohar N, Manohar SK, Beck E, Ferraris JP. Oligoaniline intermediates in aniline-peroxydisulfate system. *Synth. Met.* (Lausanne) 2009; 159(5-6): 445-455.
33. Ding ZF, Currier RP, Zhao YS, Yang DL. Self-assembled polyaniline nanotubes with rectangular cross-sections. *Macromol. Chem. Phys.* (Weinheim) 2009; 210(19): 1600-1606.
34. Zujovic ZD, Laslau C, Bowmaker GA, Kilmartin PA, Webber AL, Brown SP, Travas-Sejdic J. Role of aniline oligomeric nanosheets in the formation of polyaniline nanotubes. *Macromolecules* (Washington) 2010; 43(2): 662-670.

35. Šeděnková I, Trchová M, Stejskal J, Bok J. Polymerization of aniline in the solutions of strong and weak acids: The evolution of infrared spectra and their interpretation using factor analysis. *Appl. Spectrosc.* (Frederick) 2007; 61(11): 1153-1162.
36. Ćirić-Marjanović G, Trchová M, Stejskal J. The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* (Sussex) 2008; 39(10): 1375-1387.
37. Kříž J, Starovoytova L, Trchová M, Konyushenko EN, Stejskal J. NMR investigation of aniline oligomers produced in the early stages of oxidative polymerization of aniline. *J. Phys. Chem. B* (Washington) 2009; 113(19): 6666-6673.
38. Konyushenko EN, Stejskal J, Šeděnková I, Trchová M, Sapurina I, Cieslar M, Prokš J. Polyaniline nanotubes: conditions of formation. *Polym. Int.* (Sussex) 2006; 55(1):31-39.
39. Stejskal J, Sapurina I, Trchová M, Konyushenko EN. Oxidation of aniline: polyaniline granules, nanotubes and oligoaniline microspheres. *Macromolecules* (Washington) 2008; 41(10):3530-3536.
40. Konyushenko EN, Trchová M, Stejskal J, Sapurina I. The role of acidity profile in the nanotubular growth of polyaniline. *Chemical Papers* (Warsaw) 2010; 64(1): 56-64.
41. Bruice PY. Organic Chemistry. 4th edition. Upper Saddle River: Pearson/Prentice Hall; 2004. p. 769-775; 804 - 805
42. de Mattos MC, Marzorati L. Aspectos mecanísticos da adição de Michael. *Quím. Nova* (São Paulo) 1999; 22(5): 710-714.

43. Albuquerque JE, Mattoso LHC, Balogh DT, Faria RM, Masters JG, MacDiarmid AG. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. *Synth. Met.* (Lausanne) 2000; 113(1-2): 19-22.
44. Kang ET, Neoh KG, Tan KL. A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Prog. Polym. Sci.* (Oxford) 1998; 23(2): 277-324.
45. Huang WS, MacDiarmid AG. Optical-properties of polyaniline. *Polymer* (Oxon) 1993; 34(9):1833-1845.
46. Izumi CMS, Constantino VRL, Ferreira, AMDC, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. *Synth. Met.* (Lausanne) 2006; 156(9-10): 654-663.
47. Izumi CMS, Ferreira DC, Ferreira AMDC, Temperini MLA. The role of oxygen in the interaction of emeraldine base polyaniline with Cu(II) or Fe(III) íons in NMP solution. *Synth. Met.* (Lausanne) 2009; 159(12):1165-1173.
48. Sala O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. São Paulo: Editora da UNESP; 1996.
49. Wilson Jr EB, Decius JC, Cross PC. Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra. New York: Dover Publications; 1980.
50. Harris DC, Bertolucci MD. Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy. New York: Dover Publications; 1989.
51. Clark RJH, Dines TJ. Resonance Raman spectroscopy, and its application to inorganic-chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (London) 1986; 25(2): 131-158.
52. Batchelder DN. Ressonance Raman spectroscopy of conjugated polymers. In: Brässler H. (Ed.) Optical Techniques to Characterize Polymer Systems. Elsevier: Amsterdam, 1987; p.393.

53. Batchelder DN, Bloor D. Ressonance Raman spectroscopy of conjugated macromolecules. In: Clark RJH, Hester RE. (Eds.) *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*. Wiley: Chichester, 1983; p.133.
54. Ribeiro MCC. Cálculo de perfis de excitação Raman pelo método de transformada [dissertação]. São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo; 1992.
55. Furukawa Y, Ueda F, Hyodo Y, Harada I, Nakajima T, Kaeogoe T. Vibrational spectra and structure of polyaniline. *Macromolecules* (Washington) 1988; 21(5): 1297-1305.
56. Furukawa Y, Hara T, Hyodo Y, Harada I. Vibrational spectra of polyaniline and its ^{15}N and ^2H substituted derivatives in as-polymerized, alkali treated and reduced states. *Synth. Met.* (Lausanne) 1986; 16(2): 189-198.
57. Boyer MI, Quillard S, Rebourt E, Louarn G, Buisson JP, Monkman A, Lefrant S. Vibrational analysis of polyaniline: A model compound approach. *J. Phys Chem B.* (Washington) 1998; 102(38): 7382-7392.
58. Quillard S, Louarn G, Buisson JP, Lefrant S, Masters J, MacDiarmid AG. Vibrational analysis of the reduced form of polyaniline - the leucoemeraldine form. *Synth. Met.* (Lausanne) 1992; 50(1-3): 525-530.
59. Quillard S, Louarn G, Lefrant S, MacDiarmid AG. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline bases. *Phys. Rev. B* (Washington) 1994; 50(17): 12496-12508.
60. Cochet M, Louarn G, Quillard S, Buisson JP, Lefrant S. Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II. *J. Raman Spectrosc.* (Sussex) 2000; 31(12): 1041-1049.

61. Boyer M, Quillard S, Louarn G, Frouer G, Lefrant S. Vibrational study of the FeCl_3 – doped dimer of polyaniline: A good model compound of emeraldine salt. *J. Phys Chem. B.* (Washington) 2000; 104(38): 8952-8961.
62. Niaura G, Mazeikiene R, Malinauskas A. Structural changes in conducting form of polyaniline upon ring sulfonation as deduced by near infrared resonance Raman spectroscopy. *Synth. Met.* (Lausanne) 2004; 145(2-3): 105-112.
63. Quillard S, Boyer MI, Cochet M, Buisson J-P, Louarn G, Lefrant S. Spectroelectrochemical measurements of the conducting form of polyaniline and related oligomers. *Synth. Met.* (Lausanne) 1999; 101(1-3): 768-771.
64. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS. Introduction to spectroscopy – A guide for students of organic chemistry. 3rd ed. Belmont: Thomson Learning Academic Resource Center, 2001. p. 102-111.
65. Balci M. Basic ^1H - ^{13}C -NMR Spectroscopy. San Diego: Elsevier, 2001. p.379-399.
66. Lambert JB, Massola EP. Spectroscopy – An introduction to principles, applications, and experimental methods. New Jersey: Pearson, 2003. p. 270-276.
67. de Souza AA, Laverde Jr. A. Aplicação da espectroscopia de ressonância magnética nuclear para estudos de difusão molecular em líquidos: a técnica DOSY. *Quim. Nova* (São Paulo) 2002; 25(6): 1022-1026.
68. Bax A, Subramanian S. Sensitivity-Enhanced two-dimensional heteronuclear shift correlation NMR-spectroscopy. *J. Magn. Reson.* (San Diego) 1986; 67(3): 565-569.
69. Johnson CS. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Prog. NMR Spectrosc.* (Oxford) 1999; 34(3-4): 203-256.

70. Beckmann U, Dietrich W, Radeaglia R. ORSAT and modifications of SEFT and APT. *J. Magn. Reson.* (San Diego) 1999; 137(1): 132-137.
71. Braunschweiler L, Ernst RR. Coherence transfer by isotropic mixing – application to proton correlation spectroscopy. *J. Magn. Reson.* (San Diego) 1983; 53(3): 521-528.
72. Bisset A, Dines TJ. Resonance Raman – spectroscopy of the acid-base indicator neutral red. *J. Raman. Spectrosc.* (Sussex) 1991; 22(2): 101-106.
73. Folch I, Borrós S, Amabilino DB, Veciana J. Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometric analysis of some conducting polymers. *J. Mass Spectrom.* (Sussex) 2000; 35(4): 550-555.
74. Laska J, Widlarz J. Spectroscopic and structural characterization of low molecular weight fraction of polyaniline. *Polymer* (Oxon) 2005; 46(5): 1485-1495
75. Murgasova R, Hercules DM. MALDI of synthetic polymers- an update. *Int. J. Mass Spectrom.* (Amsterdam) 2003; 226(1):151-162
76. Perrier-Datin A, Lebas J-M. Comparative vibration of $(C_6H_5)_2C=NH$, $(C_6H_5)_2C=ND$ and $(C_6H_5)_2C=O$ molecules in solution. *Spectroc. Acta A* (Oxford) 1969; 25A(1): 169-185.
77. Laslau C, Zujovic ZD, Zhang L, Bowmaker GA, Travas-Sejdic J. Morphological evolution of self-assembled polyaniline nanostructures obtained by pH-state chemical oxidation. *Chem Mater.* (Washington) 2009; 21(5): 954-962.
78. CRC Handbook of Chemistry and Physics: ed. David R. Lide, 82nd edition, Boca Raton, Fla London CRC Press LLC, 2001-2002. p.8-25 e 8-33. Condições para determinação do E_{red} da *p*-benzoquinona: ACN, 0,1M TEAP/Pt/CV vs SCE, e convertido para EPH (1 V SCE = 0,244 V EPH).

79. Sestrem RH, Ferreira DC, Landers R, Temperini MLA, do Nascimento GM. Synthesis and spectroscopic characterization of polymer and oligomers of ortho-phenylenediamine. *Eur. Polym. J.* (Oxford) 2010, 46(3): 484-493.
80. do Nascimento GM, Silva CHB, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of the structural changes of polyaniline nanofibers after heating. *Pol. Degrad. Stability.* (Oxon) 2008; 93(1): 291-297.

ANEXO I – Modos vibracionais do benzeno, segundo numeração de Wilson.

Varsanyi G. Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene derivatives. New York: John Wiley & Sons; 1974. p.668.

ANEXO II - Atribuição dos picos da curva MALDI-TOF-MS dos oligômeros isolados após 171 h de reação em 400 mL de HCl 0,01 molL⁻¹.

Peso Molecular	Estrutura do Oligômero
185	
200	
261	
276	
289	
352	
365	
382	
444	
457	
474	
continua na próxima página	

Peso Molecular	Estrutura do Oligômero
535
546
563
626
641
654
730
747

Súmula Curricular

1 – DADOS PESSOAIS

Nome: Daniela Colevati Ferreira

Filiação: João Batista Ferreira e Marcia Mary Colevati Ferreira

Local e data de Nascimento: São Paulo–SP, 02 de outubro de 1983

Nacionalidade: Brasileira

2 – ESCOLARIDADE

Bacharelado em Química

Universidade de São Paulo – São Paulo-SP

Ingresso fev/2003 – Conclusão dez/2007

Licenciatura em Química

Universidade de São Paulo – São Paulo-SP

Ingresso fev/2003 – Conclusão dez/2007

Ensino Médio

Escola São Vicente de Paulo – São Paulo-SP

Ingresso fev/1999 – Conclusão dez/2002

Ensino Fundamental

Escola São Vicente de Paulo – São Paulo-SP

Ingresso fev/1991 – Conclusão dez/1998

3 – Experiência Profissional

Competitividade Ltda

Prestando serviço no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT)

Centro de Tecnologia de Recursos Florestais – Laboratório de Papel e Celulose

Cargo: Pesquisador

Período: ago/2010 – abr/2011 (conforme contrato)

Universidade de São Paulo

Instituto de Química - Laboratório de Espectroscopia Molecular

Função: mestranda

Orientadora: Marcia Laudelina Arruda Temperini

Período: fev/2008 – mar/2010

Bolsista FAPESP – Processo: 07/56636-0: “Caracterização Espectroscópica dos Produtos de Polimerização da Anilina em Diferentes Meios Reacionais”

Universidade de São Paulo

Instituto de Química - Laboratório de Espectroscopia Molecular

Função: iniciação científica

Orientadora: Marcia Laudelina Arruda Temperini

Período: jul/2007 – dez/2007

Bolsista FAPESP – Processo: 07/52173-5: “Estudo Espectroscópico da Base de Esmeraldina com Complexos de Metais de Transição”

Companhia de Saneamento Básico de São Paulo - Sabesp

MSEC - Divisão de Controle Sanitário – Laboratório de Análises Físico-Químicas

Função: estagiária

Período: mai/2006 – fev/2007

Universidade de São Paulo

Laboratório de Espectroscopia Molecular – Instituto de Química

Função: iniciação científica

Orientadora: Marcia Laudelina Arruda Temperini

Período: jul/2003 – abri/2006

Bolsista FAPESP – Processo: 05/56277-4: “Caracterização Vibracional de Nanotubos de Carbono Modificados”; nov/2005 – abri/2006

Bolsista PIBIC/CNPq/USP: “Síntese e Caracterização Espectroscópica de Polímeros Condutores Derivados de Diaminas Aromáticas”, ago/2004 – jul/2005

4 – PUBLICAÇÕES

⇒ Artigos Completos:

Ferreira DC, Pires JR, Temperini MLA.

Spectroscopic characterization of self-assembled oligoaniline microspheres obtained by aniline-persulfate reaction. Em preparação.

Silva CHB, Ferreira DC, Constantino VRL, Temperini MLA.

Ressonance Raman characterization of the products of aniline-peroxydisulfate oligo/polimerization in different pH media. Submetido ao *Journal of Raman Spectroscopy* em 02/09/2010.

Sestrem RH, Ferreira DC, Richard L, Temperini MLA, do Nascimento GM.

Synthesis and spectroscopic characterization of polymer and oligomers of ortho-phenylenediamine. *Eur. Polym. J.* 2010; 46(3): 484-493.

Sestrem RH, Ferreira DC, Richard L, Temperini MLA, do Nascimento GM.

Structure of chemically prepared poly(para-phenylenediamine) investigated by spectroscopic techniques. *Polym.* 2009; 50(25): 6043-6048.

Izumi CMS, Ferreira DC, Costa Ferreira AMD, Temperini MLA. "The Role of

Oxygen in the interaction of emeraldine base polyaniline with Cu(II) or Fe(III) ions in NMP solution. *Synth. Met.* 2009; 159(12): 1165-1173.