UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Relação entre Estrutura e Propriedade
Condutora na Polidifenilamina (PDFA).

Henrique de Santana
Tese de Doutorado

-S. Paulo-
1995

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Relação entre Estrutura e Propriedade
Condutora na Polidifenilamina (PDFA).

Henrique de Santana
Tese de Doutorado

ORIENTADORA:- Prof^a, Dr^a. Marcia Laudelina A. Temperini

-S. Paulo-
1995

*As palavras do Senhor são palavras puras, como
prata refinada em forno de barro, purificada sete vezes.*

Salmos 12:6

Má
Dou graças ao meu Deus todas as vezes que me lembro de vós,
Fazendo sempre com alegria oração por vós em todas as minhas
súplicas.

Filipenses 1: 3 e 4

Agradecimentos

A Profa. Dra. Marcia L. A. Temperini pela confiança depositada durante a realização deste trabalho,

Ao Prof. Dr. Joel C. Rubim pelo auxílio na execução dos espectros de reflectância,

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala pela leitura e correções sugeridas,

Ao Prof. Dr. Jonas Gruber pela auxílio na montagem do condutivímetro,

A Márcia D. Zambon do Laboratório de Físico-Química Orgânica da USP de São Carlos pelos cromatogramas de permeação em gel (CPG),

Ao Prof. Dr. Jivaldo R. Matos do Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito da USP pelos termogramas,

Ao Prof. Dr. Henrique Toma pelo uso do espectrofotômetro Guided Wave,

Aos amigos do Laboratório de Espectroscopia Molecular,

Aos diretores e funcionários do IQUSP e COSEAS,

Ao CNPq pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho.

"RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADE CONDUTORA NA
POLIDIFENILAMINA (PDFA)"

HENRIQUE DE SANTANA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini
IQ-USP
(Orientadora e Presidenta)

Prof. Dr. Jonas Gruber
IQ-USP

Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli
IQ-UNICAMP

Prof. Dr. Francisco Carlos Nart
IQSC-USP

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
EMBRAPA

SÃO PAULO
03 DE MARÇO DE 1995

CONTEÚDO	página
Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Capítulo 1 - Introdução aos Polímeros Condutores.....	001
1.1 - Transporte de Cargas em Polímeros.....	001
1.2 - Métodos de Preparação.....	012
1.3 - Caracterização Vibracional do PA Dopado.....	013
1.4 - Descrição e Caracterização Espectroscópica da Polianilina (PANI).....	021
1.5 - Descrição e Caracterização Espectroscópica da Polidifenilamina (PDFA).....	040
1.6 - Referências.....	042
Capítulo 2 - Caracterização dos Primeiros Estágios de Oxidação da Difenilamina (DFA).....	045
2.1 - Introdução.....	045
2.2 - Experimental.....	045
2.3 - Estruturas e Siglas.....	049
2.4 - Resultados e Discussão.....	049
2.5 - Conclusões.....	063
2.6 - Referências.....	064
Capítulo 3 - Caracterização Espectroscópica da Polidifenilamina Gerada Eletroquimicamente.....	065
3.1 - Introdução.....	065
3.2 - Experimental.....	066
3.3 - Resultados e Discussão.....	068
3.3.1 - Espectroscopia Eletrônica.....	068
3.3.2 - Espectroscopia Raman.....	078
3.3.3 - Espectroscopia Infravermelho.....	094
3.4 - Conclusões.....	106
3.5 - Referências.....	107

Capítulo 4 - Caracterização da Polidifenilamina por Outras Técnicas.....	109
4.1 - Introdução.....	109
4.2 - Experimental.....	110
4.3 - Resultados e Discussão.....	117
4.3.1 - Cromatografia de Permeação em Gel (CPG).....	117
4.3.2 - Espectroscopia Infravermelho.....	126
4.3.3 - Espectroscopia Eletrônica.....	129
4.3.4 - Espectroscopia Raman.....	132
4.3.5 - Termogravimetria (TA).....	134
4.3.6 - Condutividade.....	157
4.4 - Conclusões.....	158
4.5 - Referências.....	160
Capítulo 5 - Comentários Finais.....	161
5.1 - Etapas a Serem Realizadas Futuramente.....	162
5.1.1 - Introdução.....	163
5.1.2 - Desenvolvimento do Trabalho Experimental.....	165
5.1.3 - Referências.....	165
Curriculum Vitae.....	166

Resumo

A oxidação eletroquímica da difenilamina (DFA) foi monitorada por voltametria cíclica acoplada com métodos espectroscópicos Raman ressonante (RR), espectroscopia Raman intensificada pela superfície (SERS), reflectância e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Os polímeros, sintetizados em diferentes condições eletroquímicas, foram caracterizados pelas espectroscopias RR *in situ* e *ex situ*, infravermelho (FTIR) e reflectância. Com o intuito de se conhecer a natureza do material formado, foram utilizados as técnicas cromatografia de permeação em gel (CPG) e termogravimetria (TG). Este estudo foi finalizado pela medida das variações nas propriedades elétricas das polidifenilaminas por um condutivímetro construído no laboratório.

Utilizando os recursos oferecidos pelas espectroscopias RR e reflectância *in situ*, identificamos as espécies presentes após a oxidação eletroquímica da DFA e determinamos as principais reações que ocorrem na interface metal-solução.

Preparou-se duas formas diferentes de filmes da polidifenilamina (PDFA) de alto peso molecular e a PDFA de baixo peso molecular.

Os resultados de condutividade elétrica e de espectroscopia eletrônica permitiram concluir que a presença de níveis eletrônicos no "gap" não é condição necessária para a condução.

Foi verificado que a potência do laser para a excitação Raman e o pH do meio induzem a reação de desproporcionamento dos segmentos de DFB^+ na matriz polimérica.

As variações de intensidade no espectro infravermelho das PDFAs, com a temperatura, mostraram a instabilidade térmica dos segmentos de DFB^+ e a ruptura das ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas.

Abstract

The electrochemical oxidation of diphenylamine (DPA) has been monitored by cyclic voltammetry coupled with spectroscopic methods resonance Raman (RR), surface-enhanced Raman scattering (SERS), reflectance and electronic spin resonance (ESR). The polymers, synthesized at different electrochemical conditions, were characterized by means of *in situ* and *ex situ* RR, *ex situ* Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and reflectance measurements. In order to support the spectroscopic results, complementary techniques were also employed (gel permeation chromatography (GPC) and thermogravimetry (TG). In final studies, the changes in the electrical properties of the polydiphenylamines were measured with a homemade conductivimeter.

After the electrochemical oxidation, the formed species were identified and the main reaction at the electrode/solution interface was determined by *in situ* RR and reflectance spectroscopy.

Two different forms of the polydiphenylamine (PDPA) films were prepared with high molecular weight and one sample of PDPA of low molecular weight.

It was concluded from the conductivity measurements and absorption electronic spectra that the presence of some energy levels in the gap is not a necessary condition for conduction.

It was noticed that the laser power and the pH of the medium induced the disproportionation reaction of fragments of $\text{DFB}^{\cdot+}$ in the polymeric matrix.

The intensity changes in the FTIR spectrum of PDPA caused by an increase of temperature, showed the thermal instability of $\text{DPB}^{\cdot+}$ fragments and the rupture of the interchain hydrogen bonding.

Capítulo 1 - Introdução aos Polímeros Condutores

Um dos objetivos principais deste trabalho é uma caracterização mais detalhada da polidifenilamina (PDFA) por espectroscopia vibracional. Dado o interesse nos polímeros condutores, também a atribuição das propriedades destes materiais torna o problema relevante.

Nesse sentido a espectroscopia vibracional foi utilizada na identificação dos primeiros estágios de oxidação eletroquímica da difenilamina, comprovação das reações importantes na formação do dímero e seus derivados e na caracterização das espécies presentes na PDFA, e em alguns casos sendo auxiliada por outras técnicas complementares, que são naturalmente utilizadas na caracterização de polímeros.

1.1 - Transporte de Cargas em Polímeros Condutores

Quando um polímero, tendo em sua estrutura ligações duplas conjugadas, é sujeito a um tratamento físico (fotoexcitação) ou químico (dopagem química ou eletroquímica), este adquire propriedades singulares. Uma destas propriedades é a condutividade elétrica.

Antes de se discutir um modelo para explicar essa propriedade nos polímeros condutores, serão expostos alguns conceitos básicos usuais aos cristais semicondutores, de forma a inferir sobre a aquisição da condutividade nestes materiais.

Em um semicondutor intrínseco o "gap" é tão pequeno que a distribuição de Fermi-Dirac resulta em alguns elétrons populando a banda superior (Fig. 1.1). Estes ocupam a banda de condução introduzindo transportadores de cargas negativos para o nível mais alto e transportadores positivos nos mais baixos, e como resultado o sólido é condutor [1].

Fig. 1.1 - Distribuição de Fermi para um semicondutor intrínseco [1].

Em um semiconductor extrínseco o número de transportadores de elétrons pode ser aumentado se átomos com mais elétrons do que o elemento original for introduzido por um processo chamado dopagem. De forma notável, baixas concentrações de dopantes são necessárias para o processo (somente 1 átomo por 10^9 do material hospedeiro).

Se átomos de As são introduzidos no cristal de silício, um elétron adicional será disponível para cada átomo de Si que for substituído. Verifica-se que a dopagem é uma substituição onde o átomo dopante toma o lugar de um átomo de Si. Se os átomos doadores, As, estão distantes uns dos outros, seus elétrons estarão localizados na região do "gap" e a banda doadora será muito estreita (Fig. 1.2). A banda preenchida do dopante é geralmente próxima à banda de condução.

Fig. 1.2 - Estrutura de bandas em um semiconductor do tipo n [1].

Para $T > 0$, algum destes elétrons serão termicamente promovidos para a banda de condução vazia. Em outras palavras, a excitação térmica comandará a transferência de um elétron de um átomo de As para os orbitais vazios no átomo de Si mais próximo. Este será habilitado a migrar através dos interstícios dos orbitais moleculares formados pelo recobrimento Si-Si. Este processo dará lugar a um semiconductor do tipo n, onde n indica que os transportadores de carga são elétrons.

Um processo alternativo de substituição é a dopagem do Si com átomos de um elemento com poucos elétrons de valência, tal como o gálio. Um átomo dopante deste tipo introduz transportadores positivos no sólido.

Mais formalmente, os átomos dopantes formam uma banda aceptora vazia que se localiza acima da banda de valência do Si (Fig. 1.3).

Fig. 1.3 - Estrutura de bandas em um semiconductor do tipo p [1].

Em $T > 0$ esta banda pode aceitar elétrons excitados termicamente, provenientes da banda de valência do Si. Por fazendo isto, introduzindo buracos nesta banda, permitindo assim que os elétrons restantes sejam móveis. Os transportadores de carga são agora efetivamente positivos e este tipo de semiconductor é chamado tipo p.

No caso dos polimeros condutores, a transferência de elétrons está associada aos modelos de sólitons e polarons, que é a terminologia da física do estado sólido para estes materiais [2]. Na Figura 1.4 é apresentado o modelo de sólito para o trans-poliacetileno (PA), na qual as setas indicam a reorganização eletrônica.

Fig. 1.4 - Representação de um defeito sólito para o trans-PA [2].

No modelo do sólito, essencialmente um radical é móvel ao longo da cadeia. Uma simples reorganização na distribuição dos elétrons π , envolvendo os átomos de carbono próximos ao centro do defeito, permite o seu deslocamento para uma nova configuração equivalente à original.

A questão de indução da condutividade por dopagem pode ser entendida em termos da estrutura eletrônica. O elétron desemparelhado do radical gera um nível semipreenchido. A ação do dopante consiste então, em transferir um elétron para completar o nível localizado, quando se usam agentes doadores, ou quando se usa um dopante receptor, o elétron desemparelhado é transferido para a impureza. Em qualquer destes casos, o sólito torna-se carregado e o sistema passa a apresentar portadores de cargas livres.

Na Figura 1.5 é apresentada a estrutura de um polaron para o trans-PA. A formação de polarons se deve à interação entre um sólito neutro e outro carregado, que forma uma estrutura estável. São possíveis algumas reorganizações eletrônicas para o polaron (Fig. 1.6)

Fig. 1.5 - Representação de um defeito polaron para o trans-PA [2].

A dopagem é descrita quimicamente como a formação de um complexo de transferência de carga entre um sítio deficiente de elétron da cadeia e o contra-íon. Estas novas estruturas são cátion (ânion), radical cátion (ânion) e/ou dicátion (diânion) [3].

Na Figura 1.6 são demonstrados as duas terminologias, onde são enumerados vários defeitos possíveis para o PA.

Fig. 1.6 - Defeitos nas cadeias de trans-poliacetileno: (a) sólton neutro ou radical livre; (a') sólton carregado positivamente ou cátion; (a'') sólton carregado negativamente ou ânion; (b) polaron carregado positivamente ou radical cátion ; (b') polaron carregado negativamente ou radical ânion; (c) bipolaron positivo ou dicátion e (c') bipolaron negativo ou diânion [3].

Roth *et al.* [4] estudaram o efeito do nível de dopagem, da temperatura e da frequência de alternância do campo elétrico na condutividade elétrica do Poliacetileno (PA). Na Figura 1.7 a condutividade c.c. (corrente contínua) do trans-PA é apresentada em função da concentração do dopante. A concentração do dopante é dada em mol %, tomando um mol de unidades CH. Verificou-se que aumentando o nível de dopagem a condutividade aumenta por algumas ordens de magnitude, mas não há uma transição definida de um estado isolante para um estado condutor. Entretanto pequenos níveis de dopagem, abaixo de 0,1%, têm um efeito drástico sobre a condutividade.

Fig. 1.7 - Dependência da condutividade do poliacetileno com o nível de dopagem [4].

A Figura 1.8 apresenta a dependência da condutividade c.c. com a temperatura para uma série de amostras de PA dopadas com I_3^-/I_5^- . Para amostras altamente dopadas a condutividade varia muito pouco com a temperatura, enquanto que para baixos níveis de dopagem a dependência com a temperatura é acentuada. Entretanto, em nenhum limite, foi observado um

comportamento típico de metal, como por exemplo, um coeficiente de temperatura negativo. As amostras altamente dopadas comportam-se como ligas metálicas desordenadas, em que a condutividade é quase independente da temperatura.

Fig. 1.8 - Dependência da temperatura da condutividade c.c. do PA para uma série de amostras dopadas com I_3^-/I_5^- [4].

Em materiais desordenados a condutividade elétrica pode geralmente ser decomposta em uma parte c.c., independente da frequência, e uma contribuição c.a. (corrente alternada), que aumenta mais ou menos linearmente com a frequência. Este comportamento é também observado em polímeros condutores. Na Figura 1.9 é apresentado o comportamento da condutividade do poliacetileno não-dopado em função da frequência para várias temperaturas. Para cada temperatura existe um certo limiar de frequência acima da qual a contribuição c.a. é dominante.

Em amostras dopadas a condutividade c.c. é algumas ordens de grandeza maior que a c.a. e a dependência com a frequência da condutividade total aparece somente se o experimento for feito em frequências muito altas. Na Figura 1.10 as condutividades c.c. e c.a., em frequência de microondas de 9,9 GHz, são comparadas para duas amostras de poliacetileno dopadas com 3 e 4,5% de I_3^-/I_5^- . Novamente se verifica o domínio da contribuição c.a. em temperaturas onde a parte c.c. é suficientemente desprezível.

Fig. 1.9 - Dependência da condutividade do PA não-dopado em várias temperaturas com a frequência [4].

Fig. 1.10 - Comparação da condutividade c.c. e microondas do PA dopado com I_3^-/I_5^- como uma função da temperatura. (a) $\text{trans}-(\text{CHI}_{0.045})_x$, (b) $\text{cis}-(\text{CHI}_{0.030})_x$. $\circ$, 30 Hz; $\bullet$, 9,9 GHz [4].

Watanabe *et al.* [5] obtiveram uma boa correlação entre a condutividade e a densidade de spin, obtida pelo sinal de Ressonância de Spin Eletrônico (RSE), em função do potencial aplicado ao eletrodo de platina revestido com um filme de polianilina. Na Figura 1.11 a densidade de spin atinge um máximo no potencial de pico anódico de formação do radical cátion e decai para maiores potenciais de oxidação, sugerindo a formação de espécies diamagnéticas. A correlação com a condutividade foi justificada pelo modelo polaron, onde níveis polarônicos dos radicais cátions (defeitos) na estrutura organizada do polímero viabilizam a condução.

Fig. 1.11 - Dependência da condutividade e da densidade de spin com os potenciais aplicados. A polianilina foi preparada em uma solução aquosa 0,1 M anilina + 0,2 M HClO_4 e então polarizada em uma solução 0,1 M LiClO_4 - H_3CCN [5].

McManus *et al.* [6] verificaram que a dopagem da polianilina (PANT) origina três formas poliméricas, com características distintas espectroscópica e eletroquimicamente. Na Figura 1.12(a) a condutividade é apresentada em função do potencial aplicado. A condutividade é maior para um intervalo intermediário de oxidação. Esta decresce em pelo menos 4 ordens de grandeza para potencial de oxidação em 0,4 V ou para o de redução em -0,3 V. As absorvâncias em 800, 420 e 580 nm variam com o potencial aplicado, Figura 1.12(b). A intersecção das curvas em 0,2-0,3 V significa a transformação da forma mais oxidada para a forma intermediária. O decréscimo da banda em 420 nm no intervalo entre -0,15 a -0,3 V é relacionado à transformação da forma intermediária para a forma reduzida. Estas transformações espectrais ocorrem em potenciais coincidentes com as mudanças na condutividade.

Fig. 1.12 - (a) Condutividade da polianilina gerada eletroquimicamente em função da extensão da dopagem eletroquímica. (b) Mudanças na absorvância em 800(x), 580(●) e 420 nm(o), em função da extensão da dopagem eletroquímica [6].

De acordo com dados estruturais, os derivados dopados do poliacetileno (PA) são compostos iônicos [7]. Portanto, a dopagem pode ser imaginada como uma reação redox. O passo principal da dopagem seria a oxidação ou redução da molécula neutra de PA a polications ou poliânions.

Os chamados íons dopantes podem ser formados durante a reação de transferência eletrônica ou podem ser componentes originais do sistema.

A concentração de dopantes na matriz de PA é geralmente dada pela relação dopante/moles de carbono e simbolizada por y . Na Tabela 1.1 são dados os valores saturados de y para diferentes derivados do PA dopados. O valor saturado de y é limitado provavelmente pela densidade de cargas possíveis na cadeia do PA [8].

Tabela 1.1 - Método de preparação e composição dos derivados do Poliacetileno dopado [8].

Reagente	condições de reação	dopante	y
I_2	vapor	I_3^- , I_5^-	0,25
AsF_5	vapor	AsF_6^-	0,14
WF_6	vapor	WF_6^-	0,087
UF_6	vapor	UF_6^-	0,19
ReF_6	vapor	ReF_6^-	0,21
OsF_6	vapor	OsF_6^-	0,10
$FeCl_3$	CH_3NO_2	$FeCl_4^-$	0,092
$FeCl_3$	tolueno		0,009
InI_3	CH_3NO_2		0,10
$SnCl_4$	CH_3NO_2		0,12
TiI_4	CH_3NO_2	TiI_4^-	0,03
$ZrCl_4$	CH_3NO_2		0,12
$Fe(ClO_4)_3$	tolueno	ClO_4^-	0,065

1.2 - Métodos de Preparação

Os filmes poliméricos condutores gerados eletroquimicamente, resultam de intermediários, radicais cátions, com grande estabilidade que favorecem as reações de acoplamento. Muitos destes radicais cátions irão reagir indiscriminadamente com o solvente e outros nucleófilos na dupla camada, minimizando a reação de formação do polímero. As espécies mais estáveis difundem para fora da superfície do eletrodo e geram produtos solúveis [9].

Admitindo que a reação de polimerização procede via radical cátion, este torna-se sensível a nucleofilicidade do meio na região próxima ao

eletrodo. A consequência prática é que se deve limitar o emprego de certos solventes e eletrólitos. O solvente aprótico mais utilizado para este fim é a acetonitrila. Outros solventes podem ser usados (ex: dimetilformamida), desde que a nucleofilicidade seja reduzida pela combinação com ácidos próticos.

A escolha do eletrólito suporte baseia-se na sua solubilidade em solventes apróticos, no seu grau de dissociação e na sua nucleofilicidade. Neste sentido o sal de Et_4NBF_4 foi utilizado. Os eletrólitos mais utilizados são os sais de tetratilamônio. Embora alguns sais de lítio sejam solúveis em solventes apróticos, em geral, estes são altamente agregados. Diversos ânions podem ser associados ao cátion tetratilamônio. Bons filmes não são produzidos quando o ânion é um haleto, porque haletos são muito nucleófilos e facilmente oxidados. Os melhores nucleófilos como: hidróxido, alcóxido, cianeto, acetato e benzoato, não produzem filmes de boa qualidade; ao invés disso produtos solúveis são gerados colorindo a solução de reação.

1.3 - Caracterização Vibracional do PA Dopado

As contribuições das técnicas Raman e Infravermelho serão comentadas para um melhor entendimento dos fenômenos de condutividade nos polímeros condutores.

Os espectros vibracionais de polímeros policonjugados em seus estados dopado e não-dopado apresentam algumas peculiaridades. Por exemplo, uma dificuldade provém do fato do material polimérico ser composto de fibras orientadas ao acaso. Portanto, não se pode utilizar medidas de polarização e por consequência não se tem idéia sobre a natureza dos modos vibracionais observados. Devido a este problema, os espectros vibracionais dos polímeros condutores são analisados sem esta informação. Mesmo assim, alguns autores tem apresentado regras gerais na interpretação dos espectros [10,11].

Entre os polímeros condutores, o trans-poliacetileno (trans-PA) é o caso mais simples para um estudo espectroscópico.

O espectro Raman do trans-PA apresenta três bandas principais: ν_1 (ca. 1500 cm^{-1}), ν_2 (ca. 1300 cm^{-1}) e ν_3 (ca. 1100 cm^{-1}) (Figura 1.13). O primeiro passo na análise é discutir a dependência da frequência vibracional com a radiação excitante (chamada de dispersão Raman) e com a natureza da amostra [10]. A Figura abaixo ilustra essas dependências.

Fig. 1.13 - Espectros Raman do trans-PA: (a) $(\text{CH})_x$; (b) $(^{13}\text{CH})_x$; (c) $(\text{CD})_x$. A mesma amostra foi examinada com três diferentes radiações excitantes [10].

É geralmente aceito que a dispersão Raman pode ser correlacionada com o comprimento da conjugação. Este último é entendido como o comprimento do segmento do polieno, no caso do trans-PA, no qual se tem uma delocalização. A delocalização é interrompida por um defeito sp^3 (tipo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), por um segmento cis-PA ou por algum outro defeito químico ou estrutural que dificulte o recobrimento dos orbitais p_z .

As evidências da correlação entre a frequência vibracional e o comprimento da conjugação são:

- (i) os espectros Raman dos polienos apresentam um aumento na frequência dos modos de estiramento (C-C) com o decréscimo da cadeia da molécula (Figura 1.14) [11].
- (ii) o aumento dos defeitos sp^3 [12] ou a presença de fragmentos cis na cadeia [13] causam o aparecimento de bandas em frequências maiores.

Fig. 1.14 - Espectros Raman dos polienos ($N = 3-12$ é o nº. de ligações $C=C$). $\lambda_{exc.} = 647,1$ nm. O espectro mais acima é do di(t-butil), com $N = 0$ [11].

Ao contrário do que ocorre nos espectros Raman, os espectros infravermelho do PA e de seus oligômeros (Tabela 1.2) são quase similares, com exceção das bandas características dos grupos terminais, demonstrando uma independência da frequência vibracional com o comprimento da conjugação [14].

Tabela 1.2 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) no infravermelho de pequenos polienos e poliacetileno [14(a-d)]

Modo	Butadieno ^a	Hexatrieno ^b	Octatetraeno ^c	Poliacetileno ^d
$\beta(CH)$	1022	1012	1011	1015
$\beta(HCC)$	1297	1298	1303	1292
$\nu(CH)_a$	3062	3043	3030	3013

obs.: $\nu()$ _a = estiramento anti-simétrico e β = deformação de ângulo

O espectro infravermelho do PA dopado apresenta novas bandas em relação ao espectro do PA não-dopado (Figura 1.15). As intensidades destas bandas são extremamente fortes e aumentam com a concentração do dopante [10,15].

Fig. 1.15 - Comparação dos espectros infravermelho dos PA não-dopado (em cima) e levemente dopado (0,0017% I_3^-/I_5^-) (abaixo). As bandas do PA não-dopado são marcadas com um asterisco e as setas indicam as bandas devido a dopagem [10,15].

Alguns aspectos importantes dos espectros infravermelho do PA dopado são enumerados abaixo:

(i) as novas bandas têm número de onda independentes do dopante; isto foi verificado para vários dopantes N e P [16].

obs.: os dopantes N (doadores) são: Na^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Li^+ , etc... e os dopantes P (receptores) são: I_3^-/I_5^- , AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , $FeCl_4^-$, etc...

(ii) as novas bandas deslocam para frequências vibracionais menores por substituição de C^{12} por C^{13} ou de H por D, deste modo consideramos que elas são de origem vibracional, não sendo assim atribuídas a transições eletrônicas [10,17].

Os espectros Raman, Figura 1.16, de amostras dopadas apresentam uma situação justamente oposta à observada nos espectros infravermelho do PA dopado. Algumas bandas novas podem ser vistas só quando a concentração da espécie dopante é alta, caso contrário, o espectro observado é aquele da cadeia não-dopada, ou melhor, dos segmentos não perturbados na cadeia. Estes segmentos diminuem com o aumento da concentração do dopante [18].

Fig. 1.16 - Espectros Raman do PA dopado: (a) pristina, $\lambda_{exc.} = 458$ nm, $T = 78$ K; (b) 2% de dopagem com I_3^-/I_5^- , $\lambda_{exc.} = 458$, $T = 78$ K; (c) 7% de dopagem com ClO_4^- , $\lambda_{exc.} = 458$ nm, $T = 78$ K; (d) altamente dopado com Li^+ , $\lambda_{exc.} = 458$ nm, $T = 295$ K; (e) 13% de dopagem com $FeCl_4^-$, $\lambda_{exc.} = 413$ nm, $T = 295$ K [18].

Para complementar estes dados, na Figura 1.17 são apresentados os espectros Raman de uma amostra dopada com 6% de K^+ , um nível baixo de dopagem, obtidos em três diferentes radiações excitantes. As bandas em 1565 e 1270 cm^{-1} se tornam dominantes para radiação excitante de menor energia. A condição de ressonância observada com $\lambda = 604,0 \text{ nm}$ é devido a segmentos dopados em concentrações baixas ou defeitos moleculares localizados [19].

Fig. 1.17 - Espectros Raman do PA dopado (6% de K^+) para diferentes radiações excitantes [19].

Analisando os espectros Raman da Figura 1.16, apresentados anteriormente, verificou-se os chamados picos primários e bandas satélites; estes são notados principalmente em amostras não-homogêneas [20]. Na Figura 1.18 é mostrado este comportamento em uma amostra não-homogênea do trans-PA (não-dopado).

Os picos primários, em frequências menores, podem ser observados mesmo se a concentração de cadeias longas é baixa e quando as condições de ressonância não são favoráveis para cadeias curtas, principalmente como demonstrado na Figura 1.18(a). As bandas satélites, em frequências vibracionais maiores, aparecem quando a probabilidade de achar cadeias curtas é grande e a frequência excitante usada é adequada para alcançar ressonância, como na Figura 1.18(b) e 1.18(c).

Quando as condições de ressonância são muito favoráveis para cadeias longas, são observados somente os picos primários, como na Figura 1.19 [21].

Fig. 1.18 - Espectros Raman de amostras não-homogêneas de trans-PA apresentando os picos primários e as bandas satélites, em diferentes condições de ressonância [20].

Fig. 1.19 - Espectro Raman de uma provável amostra não-homogênea de trans-PA apresentando somente picos primários na radiação excitante igual a 1064 nm [21].

Somente quando a probabilidade de achar cadeias longas na amostra é desprezível, os picos primários desaparecem, como demonstrado na Figura 1.20 [20].

Fig. 1.20 - Espectro Raman do PA altamente dopado com Na^+ apresentando somente cadeias muito pequenas (bandas em 1134 e 1593 cm^{-1}) e defeitos (1274 cm^{-1}) [20].

Resumindo, o defeito estrutural gerado pela dopagem pode ser considerado como uma perturbação das propriedades da cadeia polimérica e não uma interação entre o polímero e o dopante. As evidências experimentais que levam a esta conclusão são:

- (i) os espectros dos filmes de PA preparados com diferentes dopantes são semelhantes.
- (ii) os espectros de amostras fotoexcitadas apresentam as mesmas características das amostras dopadas. As amostras fotoexcitadas são preparadas com uma radiação de energia maior do que a energia entre as bandas de valência e condução, o "gap". Em alguns fentosegundos o sistema relaxará a um novo estado, na região do "gap", que pode ser de um sóliton ou um polaron.

1.4 - Descrição e Caracterização Espectroscópica da Polianilina (PANI)

Dos vários trabalhos existentes na literatura tratando da geração eletroquímica de polímeros condutores e a caracterização destes produtos poliméricos formados, a polianilina (PANI) é o polímero condutor que mais se aproxima do polímero por nós estudado, a polidifenilamina. Apresentaremos uma análise dos trabalhos mais relacionados com o desenvolvido nesta tese.

Os estágios iniciais da eletrooxidação da anilina foram analisados por Weaver *et al.* [22] sobre o eletrodo de ouro, em meios aquoso ácido e básico, com o auxílio da espectroscopia Raman intensificada pela superfície (SERS), conjugada à voltametria cíclica. Os mecanismos de eletrooxidação foram relacionados à formação inicial do radical cátion da anilina, que se acopla para originar dímeros por três diferentes caminhos de reação:

Quando o monômero é adsorvido previamente no eletrodo, os autores observaram que na ausência do mesmo na solução eletrolítica, o dímero predominantemente formado foi a benzidina. Entretanto, na presença da anilina (10^{-3} M) em solução, o acoplamento cabeça-cauda ocorre formando a FFDA e benzidina. A espécie FFDA se torna predominante com o aumento da concentração de anilina em solução e em meios fortemente ácidos. Em solução de KOH 10^{-1} M a espécie azobenzeno foi predominante.

Em termos de polímeros condutores, a PANI pode ser descrita como uma combinação de unidades repetitivas idealizadas, dependendo das condições experimentais em que o polímero foi gerado. Os filmes poliméricos da anilina têm sido sintetizados através de reações de oxidação química do composto monomérico, dando origem a algumas formas quando estes são submetidos a diferentes agentes oxidantes [23]. A PANI pode conter duas unidades principais: (i) a forma completamente reduzida de uma unidade repetitiva contendo dois anéis benzênicos (Figura 1.21a) e (ii) a forma completamente oxidada de uma unidade repetitiva contendo um anel benzênico e um anel quinônico (Figura 1.21b). Em iguais casos os átomos de nitrogênio, na unidade repetitiva, podem ser protonados, dependendo do pH da solução a que o polímero foi exposto. A leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina são os vários estados de oxidação da PANI, e estão apresentados na Figura 1.22 (a,b,c), respectivamente.

(a)

(b)

Fig. 1.21 - Estruturas químicas da Polianilina (PANI) [23].

Fig. 1.22 - (a) base leucoesmeraldina (LEB); (b) base esmeraldina; (c) base pernigranilina [23].

A conversão da forma completamente reduzida para o estado completamente oxidado envolve a perda de elétrons e prótons, como ilustrado na Figura 1.23.

Fig. 1.23 - Conversão entre as estruturas químicas da PANI [23].

O estado eletrônico da PANI pode ser controlado através da variação no número de elétrons e no número de prótons por unidade repetitiva, como apresentado na Figura 1.24.

Estrutura	Abreviatura
NH-NH
NH-N ⁺
⁺ NH ₂ -NH
⁺ NH ₂ - ⁺ NH ₂
⁺ NH ₂ -N ⁺

(continua)

Fig. 1.24 - Estruturas moleculares na PANI [23].

Os espectros de absorção da PANI nas formas leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, em solução de N-metilpirolidinona (NMP), são apresentados na Figura 1.25 com os respectivos comprimentos de onda das bandas associadas à cada espécie [24].

Fig. 1.25 - Espectros de absorção da base leucoesmeraldina (curva sólida), base esmeraldina (curva tracejada) e base pernigranilina (curva pontilhada) em N-metil-pirrolidinona (NMP). Estão indicados os valores dos picos em nm [24].

Foi observado que o espectro de absorção da forma esmeraldina muda drasticamente após a protonação, formando o sal da esmeraldina (Figura 1.26). A banda em ≈ 2 eV (620 nm) da forma esmeraldina, associada ao anel quinônico, desaparece e surgem no espectro do sal da esmeraldina as bandas centradas em 1,4 e 3,0 eV (836 e 404 nm, respectivamente) [25]. Estas foram interpretadas, por cálculos de estruturas de bandas, pelo modelo polarônico.

Fig. 1.26 - Espectro de absorção eletrônico do filme da esmeraldina-HCl [25].

Nos espectros infravermelho da PANI nas formas leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, que são apresentados na Figura 1.27, o aumento monotônico na intensidade da banda em 1590 cm^{-1} , da EB para a PN, foi atribuído ao crescimento contínuo no número de anéis quinônicos na cadeia

polimérica [26-28]. O espectro da forma esmeraldina apresenta fortes absorções em 1591, 1501, 1320, 1150 e 827 cm^{-1} [29].

Fig. 1.27 - Espectros de absorção infravermelho da base leucoesmeraldina (curva acima), base esmeraldina (curva no meio) e base pernigranilina (curva abaixo) em pastilha de KBr. O pico adicional em 1630 cm^{-1} no espectro da PN é devido a traços de água na pastilha de KBr [29].

A protonação de EB dando ES ocasiona um aumento na força do oscilador e as bandas em 1501 e 1591 cm^{-1} apresentam um deslocamento para frequências menores, sendo observadas em 1486 e 1568 cm^{-1} , como apresentado na Figura 1.28 [27].

Fig. 1.28 - Espectros infravermelho de um filme fino de EB e ES sobre uma rede de platina [27].

Uma dopagem do tipo P com receptor de elétrons, por exemplo a da forma leucoesmeraldina com Cl_2 , forma a esmeraldina-HCl [27]. O resultado é observado no espectro infravermelho, apresentado na Figura 1.29, onde surge uma nova banda em 1150 cm^{-1} e as bandas em 1500 e 1591 cm^{-1} mudam de intensidades e/ou deslocam de frequência. Estas mesmas mudanças são observadas no espectro infravermelho para o EB após passagem de EB para ES, como discutido no parágrafo anterior. É sabido que a LEB apresenta no espectro Raman bandas intensas em 1188 e 1623 cm^{-1} [30,31], uma quebra de simetria pela introdução de grupos carregados no LEB tornariam ativas essas bandas no espectro infravermelho da EB.

Fig. 1.29 - Espectros infravermelho da leucoesmeraldina em pastilha de KBr para os níveis de dopagem: (a) 0% e (b) 14% [27]

O espectro infravermelho da LEB pode ser descrito em termos de bandas devidas aos modos normais do benzeno para-disubstituído, enquanto que o EB apresenta modos adicionais associados à presença de grupos quinônicos [24,32]. As bandas em 816, 1284, 1497 e 1613 cm^{-1} para a LEB são atribuídas, respectivamente, a uma deformação de ângulo ($\beta\text{C-H}$) fora-do-plano, estiramento ($\nu\text{N-anel}$) e estiramentos ($\nu\text{C-C}$) do anel.

Para o EB, as duas bandas novas em 1150 e 1591 cm^{-1} correspondem a duas bandas intensas no Raman da LEB em 1188 e 1623 cm^{-1} [31]. A banda em 1150 cm^{-1} foi atribuída à deformação de ângulo ($\beta\text{C-H}$) no-plano. Estes modos inativos no infravermelho, no benzeno, se tornam ativos quando diferentes substituintes (átomos de N amina ou imina) são posicionados na posição 1 e 4 do benzeno para-disubstituído [33], resultando na quebra de simetria ao longo da cadeia. O modo em 1591 cm^{-1} tem duas contribuições: estiramento ($\nu\text{C-C}$) do anel quinônico e o estiramento ($\nu\text{C-C}$) do anel benzênico.

Shacklette *et al.* [34] sintetizaram e estudaram por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) alguns oligômeros e polímeros da PANI, em vários estágios de oxidação.

Uma comparação da forma leuco (amina) dos oligômeros e polímero é apresentada nos espectros FTIR da Figura 1.30. Foi observada uma boa correspondência nos três materiais para os modos $\nu(\text{C-C})$ do anel benzênico próximos de 1600 e 1500 cm^{-1} , para um possível modo $\nu(\text{N-anel})$ em 1300 cm^{-1} e para o modo (βCH) do benzeno para-disubstituído ao redor de 800 cm^{-1} . As vibrações em 750 e 700 cm^{-1} nos oligômeros, são devidas ao modo (βCH) do anel benzênico mono-substituído.

Fig. 1.30 - Espectros Infravermelho das formas amina (leuco) do dímero, tetrâmero e polímero. Os espectros dos oligômeros foram obtidos de uma dispersão em KBr, enquanto o espectro do polímero foi obtido por transmitância através de um filme fino crescido sobre o eletrodo de platina. Orientações preferenciais da cadeia polimérica podem afetar a intensidade relativa das bandas [34].

Os espectros FTIR de espécies carregadas do tetrâmero (na forma dication) e do polímero (na forma dopada) da PANI são apresentados na Figura 1.31. Uma nova banda aparece em 1590 cm^{-1} nestes espectros, das formas de sais carregados, em comparação com os das formas amina neutras (Figura 1.30). Estas mudanças espectrais, segundo os autores, são

consistentes com o aumento do caráter quinônico dos anéis (aumento das contribuições dos modos $-C=C-$ e $-C=N-$). As bandas próximas a 1150 cm^{-1} podem ser devidas ao fato de que os ânions perclorato e as moléculas de acetonitrila, presentes nestas amostras, possuem vibrações nesta região.

Fig. 1.31 - Espectros infravermelho do tetrâmero-sal de perclorato e do polímero-sal de cloreto. As bandas de absorção devido a acetonitrila incorporada são indicadas por pontos. Igualmente, as bandas influenciadas pelo perclorato são indicadas pelo sinal de mais (+) [34].

Quando o sal do polímero ou o sal do tetrâmero (I) foi lavado com uma solução básica (hidróxido de amônio), estas estruturas se tornam deprotonadas, produzindo materiais com uma mistura neutra (não carregadas) de estados de oxidação (amina + imina). Se o polímero na forma sal é originalmente 50% oxidado então, este depois de ser tratado pode tornar-se

uma forma comumente referida como esmeraldina. Esta forma é teoricamente composta de um igual número de nitrogênios amina e imina. Segundo os autores esta previsão teórica é confirmada experimentalmente pois o espectro infravermelho da forma EB é muito parecido com o tetrâmero oxidado e neutralizado, que necessariamente contém o mesmo número de nitrogênio amina e imina, Fig. 1.32.

Fig. 1.32 - Espectros infravermelho para as formas base do tetrâmero e do polímero [34].

O decréscimo na intensidade relativa da banda próxima a 1600 cm⁻¹ é consistente com a perda do caráter quinônico na conversão da forma carregada para a neutra. Pode-se notar que a delocalização nas quinonas,

característica da forma sal, irá concentrar-se para um anel quinona entre quatro anéis benzênicos para o polímero [um em quatro para o tetrâmero (II)]:

O espectro da forma totalmente imina, que pode ser obtida do dímero e do tetrâmero via oxidação por PbO_2 , é apresentado na Figura 1.33. As bandas intensas em 1580 e 853 cm^{-1} , nos espectros FTIR da forma completamente imina dos dois oligômeros (Figura 1.33), não são encontradas no espectro das formas imina-amina (Figura 1.32), para o tetrâmero na forma base.

Fig. 1.33 - Espectros infravermelho das formas imina do dímero e tetrâmero [34].

Segundo os autores, não foi possível obter as formas totalmente oxidadas (puro imina) do polímero com espectro semelhante ao da Figura 1.33. Aparentemente, o polímero se decompõe nestas condições experimentais.

Furukawa *et al.* [35] estudaram as várias espécies formadas na matriz da PANI e as atribuíram por espectroscopia vibracional, baseando-se em frequências conhecidas derivadas da análise por substituição isotópica e o estudo de compostos similares. As espécies químicas, como apresentadas na Figura 1.34, geradas em diferentes condições de formação do filme polimérico, foram analisadas como existindo em misturas no filme da PANI.

Fig. 1.34 - Diferentes espécies químicas formadas na matriz da PANI [35].

As maiores contribuições verificadas nos espectros Raman são das bandas relacionadas ao anel benzênico para-disubstituído, observadas em todas as formas da PANI. Exceto para as amostras contendo as formas B e BQ, duas bandas fortes são observadas nos intervalos entre 1626-1621 cm^{-1} , atribuídas ao modo 8a e 1197-1181 cm^{-1} (modo 9a), devido a ausência de estruturas quinônicas. Para as amostras contendo as formas B e BQ, as bandas nas regiões de 1618-1614 cm^{-1} (modo 8a), 1596-1595 cm^{-1} (modo 8b) e 1164-1162 cm^{-1} (modo 9a) indicam a coexistência das estruturas de anéis benzênicos para-disubstituído e quinônico.

O estiramento CN também muda sua frequência Raman para as diferentes formas. A presença adicional de uma unidade B⁺ induz um deslocamento para frequências maiores, por exemplo, para a amostra contendo apenas a forma B observa-se a banda em 1221 cm^{-1} , que em

comparação com a amostra com as formas B e B⁺ ocorre em 1233 cm⁻¹ e para a amostra com as formas B e B⁺, a banda em 1251 cm⁻¹ desloca-se para 1263 cm⁻¹ no espectro de um filme com as formas B, B⁺ e B⁺. Embora as diferenças entre B e B⁺ não sejam aparentes nos espectros Raman, estas duas estruturas podem ser diferenciadas nos espectros infravermelho.

O estiramento NH, no espectro dos filmes que apresentaram indicações das espécies B e B⁺, é observado no intervalo entre 3400-3100 cm⁻¹, atribuído à espécie B e entre 3000-2200 cm⁻¹, relacionado à espécie B⁺. Aqueles filmes formados contendo indicações das espécies B, B⁺ e B⁺ não apresentaram bandas nesta região do espectro infravermelho. Já para os filmes apresentando as espécies B e BQ foi observado nos espectros uma banda em 3384 cm⁻¹.

Voltando ao modo vibracional de estiramento (vC-N), verificou-se que as estruturas quinônicas dão lugar a fortes bandas Raman entre 1485 - 1471 cm⁻¹ e as semi-quinônicas (cátion radical) apresentam as bandas entre 1344 - 1312 cm⁻¹. Para uma amostra com estas duas formas, estes modos normais são atribuídos as bandas entre 1513 - 1484 cm⁻¹.

Foram atribuídas por infravermelho, com auxílio da substituição isotópica das amostras, as bandas em 1614, 1497, 1283 e 811 cm⁻¹, para a amostra com a forma B, aos modos 8a de estiramento do anel benzênico, 19a/19b estiramento do anel, v(CN) + β(CH) e β(CH) fora-do-plano, respectivamente. Um ombro por volta de 1587 cm⁻¹ foi relacionado ao modo 8b de estiramento do anel benzênico. Nas amostras contendo as espécies B e BQ são observadas duas bandas ao redor de 1590 e 1500 cm⁻¹, relacionadas aos anéis benzênico e quinônico, respectivamente. Nesta mesma amostra ocorre um decréscimo na intensidade da banda em 3380 cm⁻¹, atribuída ao v(NH), em comparação com a amostra contendo apenas espécies B. Este fato se deve à perda de ligações NH, devido a formação das estruturas quinônicas.

Segundo os autores, em amostras contendo as espécies B, B⁺ e B⁺, observa-se nos espectros infravermelho uma predominância das bandas relacionadas à estrutura semi-quinônica (radical cátion). Estas foram observadas em 1597(ombro), 1561, 1481-1472, 1301-1298, 1242, 1120, 880-877, 804-800, 700, 594-585 e 501 cm⁻¹.

1.5 - Descrição e Caracterização Espectroscópica da Polidifenilamina (PDFA)

A difenilamina pode ser considerada como um análogo da anilina, em que um hidrogênio é trocado por um anel benzênico. Esta substituição, entretanto, faz com que o polímero gerado tenha uma estrutura diferente daquela em que todos os anéis benzênicos são acoplados através do nitrogênio, como é sugerido para a polianilina.

A formação eletroquímica da polidifenilamina sobre o eletrodo de platina, em solução de $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-CH}_3\text{CN}$, encontra-se relatada na literatura [36]. Neste trabalho os autores observaram a formação de um filme condutor polimérico por volta de 1 V (ECS), sendo que este filme muda a cor de verde (forma oxidada) para marron (forma reduzida) com a variação do potencial. O polímero pode ser exposto entre 25 a 200 °C, em condições ambientes, sem qualquer evidência de degradação na sua condutividade.

Pater *et al.* [37] obtiveram a condutividade elétrica c.c. e os espectros Raman e infravermelho dos produtos obtidos em diferentes sínteses eletroquímicas da polidifenilamina (PDFA), em uma mistura de solução aquosa de HClO_4 e metanol, sobre o eletrodo de platina. O eletrodo foi retirado da solução no potencial de oxidação da difenilamina.

Os produtos formados, de coloração verde escuro, foram removidos da superfície do eletrodo, lavados com metanol em um aparelho de Soxhlet por aproximadamente 20 h e secado ao ar. As medidas de condutividade e os espectros Raman foram obtidos de amostras prensadas na forma de pastilhas. Os contatos elétricos para as medidas de condutividade foram adaptados, fixando os fios na pastilha com cola de prata. Os espectros infravermelho foram obtidos de amostras prensadas em KBr.

Os valores de condutividade obtidos foram entre 10^{-6} a 10^{-2} S/cm. Na Figura 1.35 é apresentado a dependência da condutividade elétrica com a temperatura, quando medida para uma amostra da PDFA. Segundo os autores, foi observado um comportamento termicamente ativo com duas regiões de distintas energias de ativação. Foi mencionado no trabalho que a PDFA apresenta um forte sinal EPR.

Fig. 1.35 - Típica dependência da condutividade elétrica em uma amostra da PDFA com a temperatura [37].

Nas Figuras 1.36 e 1.37 são apresentados os espectros infravermelho e Raman, respectivamente, dos produtos eletroquimicamente gerados da PDFA, obtidos por Pater *et al.* [37]. O espectro infravermelho do polímero exibe pouca transmitância na faixa de $1650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ e é mencionado que ocasionalmente uma banda em 3400 cm^{-1} foi observada devido ao grupamento N-H que não reagiu. O espectro Raman exibe uma banda em 1530 cm^{-1} cuja atribuição é devida a uma mistura dos estiramentos C=N- e -CH=CH- do segmento quinônico, em analogia à atribuição dessa banda na PANI. Os autores sugerem a estrutura da diiminaquinona para a DFA polimerizada eletroquimicamente.

Fig. 1.36 - Espectro infravermelho do polímero [37].

Fig. 1.37 - Espectro Raman do polímero obtido na radiação 514,5 nm [37].

Akyüz *et al.* [38] estudaram por FTIR a adsorção da benzidina em um mineral argiloso (sepiólito). A benzidina reage com o mineral, em presença de água, para produzir um material de coloração azul, que reversivelmente dá um material de coloração amarelo ou verde sob desidratação. A coloração azulada do mineral é atribuída ao radical cátion da benzidina e a amarelada é relacionado ao dicátion da benzidina.

As frequências observadas em 1572 e 1560 cm^{-1} foram atribuídas ao ν (N-anel) do radical cátion da benzidina quimicamente adsorvido, e a banda em 1460 cm^{-1} ao correspondente modo vibracional do dicátion.

1.6 - Referências

- 1 - D. F. Shriver, P. W. Atkins e C. H. Langford, "Inorganic Chemistry", segunda edição, Oxford University Press, 1994.
- 2 - C. P. de Melo, *Ciência Hoje*, 6(36), (1987)39.
- 3 - M. Gussoni, C. Castiglioni e G. Zerbi, R. J. H. Clark e R. E. Hester (Eds.), "Spectroscopy of Advanced Materials", Cap. 5, vol. 19, John Wiley e Sons, Chichester, (1991)313.
- 4 - S. Roth, H. Bleier e W. Pukacki, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88(1989)223.
- 5 - A. Watanabe, K. Mori, M. Mikumi, Y. Nakamura e M. Matsuda, *Macromolecules*, 22(1989)3323.

- 6 - P.M. McManus, S.C. Yang e R.J. Cushman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985)1556.
- 7 - A.F. Diaz e J. Bargon, T.A. Skotheim (Ed.), Vol. 1, "Handbook of conducting polymers", Dekker, New York, (1986)82.
- 8 - H. Shirakawa e T. Kobayashi, *J. Phys. Paris*, C3:3 (1983).
- 9 - A.F. Diaz e J. Bargon, T.A. Skotheim (Ed.), vol. 1, "Handbook of conducting polymers", Dekker, New York, (1986)84.
- 10 - I. Harada, Y. Furukawa, M. Tasumi, H. Shirakawa e S. Ikeda, *J. Chem. Phys.*, 73(1980)4736.
- 11 - M. Gussoni, C. Castiglioni e G. Zerbi, R.J.H. Clark e R.E. Hester (Eds.), "Spectroscopy of Advanced Materials", Cap. 5, vol. 19, John Wiley e Sons, Chichester, (1991)265.
- 12 - Y. Furukawa, T. Arakawa, H. Takenchi, I. Harada e H. Shirakawa, *J. Chem. Phys.*, 81(7), (1984)2907.
- 13 - S. Lefrant, E. Faulques, G.P. Brivio e E. Mulazzi, *Solid State Commun.*, 53(7), (1985)583.
- 14 - (a) Y. Furukawa, H. Takeuchi, I. Harada e M. Tasumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 56(1983)392.
(b) Y. Furukawa, H. Takeuchi, I. Harada e M. Tasumi, *J. Molec. Struct.*, 100(1983)341.
(c) H. Yoshida e M. Tasumi, *J. Chem. Phys.*, 88(1988)2803.
(d) M. Gussoni, C. Castiglioni, M. Miragoli, G. Lugli e G. Zerbi, *Spectrochim. Act.*, 41A(1985)37.
- 15 - C.R. Fincher, M. Ozaki, A.J. Heeger e A.G. McDiarmid, *Phys. Rev. B*, 19(1979)4140.
- 16 - Y. Furukawa, I. Harada, M. Tasumi, H. Shirakawa e S. Ikeda, *Chem. Lett.*, (1981)1489.
- 17 - D.M. Hoffman, H.W. Gibson, A.J. Epstein e D.B. Tanner, *Phys. Rev. B*, 27(1983)1454.
- 18 - M. Gussoni, C. Castiglioni e G. Zerbi, R.J.H. Clark e R.E. Hester (Eds.), "Spectroscopy of Advanced Materials", Cap. 5, Vol. 19, John Wiley e Sons, Chichester, (1991)278.
- 19 - H. Eckhardt, L.W. Schaklette, J.S. Szobota e R.H. Baughman, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, 117(1985)401.
- 20 - S. Lefrant, *J. Phys.*, 44(1983)C3-247.
- 21 - M. Gussoni, C. Castiglioni e G. Zerbi, R.J.H. Clark e R.E. Hester (Eds.), "Spectroscopy of Advanced Materials", Cap. 5, vol. 19, John Wiley e Sons, Chichester, (1991)310.
- 22 - P. Gao, D. Gosztola e M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 93(1989)3753.

- 23 - M. Hedayatullah, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7(1972)2957.
- 24 - R.P. McCall, J.M. Ginder, J.M. Leng, H.J. Ye, S.K. Manohar, J.G. Masters, G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Phys. Rev. B*, 41(1990)5202.
- 25 - S. Stafström, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang e A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 59(1987)1464.
- 26 - G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, R.P. McCall e A.J. Epstein, *Synth. Metals*, 29(1989)E157.
- 27 - R. P. McCall, M. G. Roe, J. M. Ginder, T. Kusumoto, A. J. Epstein, G.E. Asturias, E.M. Schen e A.G. MacDiarmid, *Synth. Metals*, 29(1989)E433.
- 28 - F. Wudl, R.O. Argus, Jr., F.L. Lu, P.M. Allemand, D.J. Vachon, M. Nowak, Z.X. Liu e A.J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, 109(1987)3677.
- 29 - J. Yue, Z. H. Wang, K. R. Cormack, A.J. Epstein e A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.*, 113(1991)2665.
- 30 - M. Ohira, T. Sakai, M. Takeuchi, Y. Kobayashi e M. Tsuji, *Synth. Metals*, 18(1987)347.
- 31 - Y. Furukawa, T. Hara, Y. Hyodo e I. Harada, *Synth. Metals*, 16(1986)189.
- 32 - R.P. MacCall, J.M. Ginder, M.G. Roe, G.E. Asturias, E.M. Schen, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Phys. Rev. B*, 39(1989)10174.
- 33 - G. Varsányi, "Vibrational Spectra of benzene derivatives", Academic Press, New York (1969).
- 34 - L.W. Shacklette, J. F. Wolf, S. Gould e R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 88(6), (1988)3955.
- 35 - Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima e T. Kawagoe, *Macromolecules*, 21(1988)1297.
- 36 - U. Hayat, P.N. Bartlett e G.H. Dodd, *J. Eletroanal. Chem.*, 220(1987)287.
- 37 - E. Pater, M. Samoc, R. Zuzok e P. Drozdowski, *Springer Ser. Solid-State Sci.*, 76(Electron. Prop. Conjugated Polym.)(1987) 266.
- 38 - S. Akyüz, T. Akyüz e J.E.D. Davies, *J. Molec. Struct.*, 293(1993)279.

Capítulo 2 - Caracterização dos Primeiros Estágios de Oxidação da Difenilamina (DFA)

2.1 - Introdução

O comportamento eletroquímico da difenilamina (DFA) em solventes orgânicos tem sido objeto de um número de investigações visando o entendimento de sua eletropolimerização [1-3]. Recentemente, Yang e Bard [3] estudaram o mecanismo de dimerização da DFA em acetonitrila e sugeriram que a reação ocorre por um acoplamento do radical cátion da difenilamina ($\text{DFA}^{+\cdot}$) seguido por perda de próton e adicional reação de transferência de elétrons. Eles sugeriram que a N,N'-Difenilbenzidina (DFB) é o único produto da dimerização.

A oxidação eletroquímica da DFA foi investigada por técnicas espectroscópicas. Cauquis *et al.* [4] identificaram os produtos da eletrólise da DFA, a potenciais controlados, por meio das espectroscopias UV-Vis e EPR e Debrodt e Heusler [5] monitoraram os produtos de oxidação da DFB usando a espectroscopia UV-Vis. A espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) também tem sido usada no estudo da eletrodimerização da DFA. Gray e Dao [6] sugeriram que esta reação segue via um acoplamento 4,4' C-C-fenil-fenil.

Entretanto, as técnicas espectroscópicas tem sido aplicadas de tal forma que os resultados indicam o que ocorre nos processos de oxidação e menos atenção foi dada aos processos de redução.

O objetivo deste capítulo é apresentar uma caracterização concisa dos produtos formados durante a oxidação da DFA, baseado nos dados espectroeletroquímicos. Os processos de redução destes produtos serão investigados para uma melhor compreensão das reações químicas que ocorrem próximas à superfície do eletrodo. A caracterização destas espécies foi obtida pelas técnicas espectroscópicas Raman ressonante (RR) e reflectância UV-Vis *in situ*.

Foi dado ênfase também a experimentos utilizando a espectroscopia SERS (efeito Raman intensificado pela superfície), onde a espécie espalhadora está adsorvida na superfície do eletrodo.

2.2 - Experimental

Os eletrodos de trabalho utilizados foram construídos com ouro policristalino puro e com platina (99,99%), tendo $0,13 \text{ cm}^2$ de área metálica exposta. Estes eletrodos foram revestidos com "Heat Shrinkable Tubing" da

Alpha Wire Corporation. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado, e como eletrodo auxiliar foi utilizado um eletrodo de platina.

Utilizamos uma cela eletroquímica de vidro com capacidade máxima de 20 ml, com tampa e suportes dos eletrodos de Teflon. O ângulo de incidência foi de 60° e a luz espalhada observada perpendicularmente ao feixe incidente. O arranjo experimental é ilustrado na Figura 2.1.

Fig.2.1 - Arranjos experimentais de uma cela espectroeletroquímica (a) e do sistema eletroquímico (b) utilizados

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com um potenciostato-galvanostato (Modelo PAR 273 da EG&G).

Os espectros Raman foram adquiridos em um aparelho Spex triplomocromador com um detector multicanal OMA-III (EGG) tendo cerca de 900 canais intensificados. As radiações excitantes foram 457,9, 514,5 e 647,1 nm dos lasers de Ar^+ e Kr^+ (Spectra Physics modelos 2025 e 2020). A resolução espectral foi cerca de 8 cm^{-1} .

Como eletrólito suporte foi utilizado o tetrafluorborato de tetrametilamônio (Et_4NBF_4) (PA-Merck) e como solvente acetonitrila (H_3CCN) HPLC (Merck). A difenilamina (DFA) foi previamente recristalizada duas vezes com éter de petróleo (PA-Merck).

A cela espectroeletroquímica usada para o experimento de reflectância *in situ* está descrita na referência [7].

O espectrógrafo usado para obter os espectros de reflectância *in situ* foi um CP-200 (Jobin-Yvon) com uma rede de difração holográfica com 200 linhas/mm. O detector foi uma matriz de fotodiodos da Spectroscopy Instruments (700-SB). A fonte de excitação foi uma lâmpada de tungstênio, operando a uma tensão de 12 V. A região ativa do detector permitiu cobrir uma faixa espectral de 300 a 720 nm, com uma resolução de 0,6 nm/fotodiodo. Outros detalhes da instrumentação podem ser encontrados na referência [7].

Os espectros SER foram obtidos na condição de formação de uma monocamada do monômero ou do dímero no eletrodo que era colocado numa solução eletrolítica sem a espécie. Esses eletrodos foram aqueles obtidos após mergulhar o eletrodo de trabalho em uma solução eletrolítica contendo 10^{-3} M da espécie, com potencial aplicado de -0,5 V por 5 min. O eletrodo foi retirado da solução com aplicação de potencial, desconectado e lavado com acetonitrila.

O procedimento experimental adotado antes do experimento SERS constou das seguintes etapas:

- 1- o eletrodo de trabalho foi polido com lixa 600 "mesh", lavado com água bidestilada e colocado em uma solução eletrolítica de $\text{KCl } 10^{-1}$ M, desaerada por borbulhamento de N_2 , e aplicado um potencial de -0,20 V.
- 2- o eletrodo foi ativado por 30 ciclos de óxido-redução, numa faixa de potencial programada com seus respectivos tempos de permanência, conforme procedimento descrito em Weaver *et al.* [8].
- 3- o eletrodo ativado foi retirado da solução, lavado com água bidestilada e em seguida com uma solução de acetonitrila.

Os espectros SERS foram obtidos no espectrógrafo Jarrell-Ash, duplo monocromador, com detetor monocanal, utilizando a radiação 647,1 nm de um laser de íons Kr e fenda espectral de 10 cm^{-1} . A duração deste espectro foi de aproximadamente 20 minutos.

A preparação química da N,N'-difenilbenzidina (dímero) foi feita segundo o procedimento proposto por Sarver e Johnson [9] com algumas modificações.

Uma solução de DFA (1,66 g) em ácido acético glacial (16 ml) foi adicionada a uma solução aquosa contendo ácido sulfúrico concentrado (33 ml) e ácido acético glacial (66 ml) perfazendo um volume de aproximadamente 400 ml. Esta solução foi aquecida a aproximadamente 50 °C até solubilização total da DFA. Foi adicionada uma solução de dicromato de potássio (0,024 g) em água (16 ml) e deixado reagir por 5 min. O dicromato de potássio em excesso foi eliminado pela adição de bissulfito de sódio (0,33 g). O precipitado esverdeado formado foi filtrado em placa porosa e adicionado a solução de bissulfito de sódio concentrada, por 20 min. Esta solução foi filtrada à vácuo e o produto verde escuro lavado com água quente e seco em um dessecador à vácuo. A difenilbenzidina foi extraída do produto verde escuro com uma solução de xileno levemente aquecida. Esta solução foi evaporada e o sólido formado foi lavado várias vezes com etanol e seco a 60 °C após cada lavagem. O produto final foi recristalizado em tolueno.

Devido ao baixo rendimento da síntese descrita acima foi utilizado neste estudo a difenilbenzidina comercial, que foi recristalizada duas vezes em tolueno.

A pureza das difenilbenzidinas preparada e a comercial foi verificada através do ponto de fusão, igual a 245-247° C. Apresentamos na Tabela 2.1 a microanálise obtida para a amostra comercial.

Tab. 2.1 - Valores da microanálise (C, H e N%) obtida para a DFB comercial comparado ao valor teórico calculado.

Elemento	Valor Obtido (%)	Valor Teórico (%)
carbono	85,51	85,60
hidrogênio	6,01	5,95
nitrogênio	7,86	8,30

2.3 - Estruturas e Siglas

Difenoquinonediimina (DFQ)

Radical Cátion da DFB ($\text{DFB}^{\bullet+}$)

Dicátion da DFB (DFB^{2+})

Difenilamina (DFA)

2.4 - Resultados e Discussão

Na Figura 2.2 é apresentado o voltamograma cíclico de um eletrodo de platina em solução de DFA 10^{-3} M + Et_4NBF_4 10^{-1} M. Na primeira varredura no sentido positivo um pico é observado em 1,0 V. Durante a varredura no sentido reverso dois picos são observados em 0,68 e 0,80 V. No segundo e ciclos subseqüente, dois picos de oxidação aparecem em 0,70 e 0,85 V, com correspondentes picos de corrente catódica em 0,68 e 0,80 V. De acordo com Yang e Bard [3] estes são voltamogramas típicos da DFA sobre o eletrodo de platina quando pequenas quantidades de água estão presentes na solução eletrolítica + acetonitrila.

Fig. 2.2 - Voltamograma cíclico de um eletrodo de platina numa solução de acetonitrila contendo 10^{-3} M DFA + 10^{-1} M Et_4NBF_4 ; (---) primeiro e (—) ciclos subsequentes, ambos a 100 mV/s.

Os espectros Raman apresentados na Figura 2.3 foram excitados com a radiação 514,5 nm. Durante a primeira varredura de potencial, Figura 2.3(a), o sinal Raman dos produtos de oxidação são observados somente para potenciais mais positivos do que 1,0 V. As intensidades relativas e as frequências das bandas Raman não dependem do potencial aplicado durante a varredura na direção positiva de potencial. Entretanto, algumas mudanças pronunciadas nas intensidades relativas ocorrem para a varredura na direção negativa para potenciais menos positivos do que 0,85 V, Figura 2.3(b). Por exemplo, na região de potenciais entre 0,75-0,63 V as bandas Raman em 1572 , 1486 , 1475 , 1419 , 1363 , 1219 e 1180 cm^{-1} não são mais observadas. Estas mudanças ocorrem na região de potencial onde ondas de redução são observadas nos voltamogramas da Figura 2.2 e indicam que pelo menos duas espécies diferentes são formadas quando DFA é oxidada. O mesmo comportamento espectral é observado para ciclos subsequentes de potencial.

A boa relação sinal/ruído nos espectros Raman *in situ* indica a presença de um mecanismo de intensificação do espalhamento Raman. Este mecanismo pode ser o efeito Raman ressonante desde que o eletrodo de platina não foi tratado eletroquimicamente, para dar atividade SERS [10].

Fig. 2.3 - Espectros Raman ressonantes da interface Pt/ 10^{-3} M DFA + 10^{-1} M Et₄NBF₄ em acetonitrila para os potenciais indicados durante (a) oxidação e (b) redução. Os espectros foram obtidos durante o primeiro ciclo do voltamograma a 25 mV/s, para um tempo de integração de 5 s e utilizando a radiação excitante 514,5 nm.

Para se encontrar a melhor condição de ressonância para cada espécie apresentada no espectro Raman da Figura 2.3, é necessário conhecer seus espectros de absorção. Na Figura 2.4 são apresentados os espectros de reflectância do eletrodo de platina em DFA 10^{-3} M e solução Et_4NBF_4 10^{-1} M + acetonitrila. Na primeira varredura e para potenciais mais positivos do que 0,80 V são observadas as bandas em 588 e 475 nm. A última representa uma estrutura não definida próxima de 450 e 490 nm. Durante varredura na direção negativa a estrutura de absorção em 588 nm diminui de intensidade em 0,80 V e desaparece para potenciais menores. A banda de absorção em 475 nm começa a decrescer em intensidade para potenciais menos positivos do que 0,70 V. Note que para o completo desaparecimento da estrutura em 475 nm um tempo de polarização de 20 min em 0,0 V é necessário.

A identificação das espécies foi baseada nos trabalhos de Cauquis *et al.* [4] e Debrodt e Heusler [5]. A banda em 475 nm com $\epsilon = 2,25 \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [5] tem sido atribuído a DFB^+ , também caracterizada por EPR [4]. A banda em 588 nm foi atribuída ao dication DPB^{2+} . Esta espécie, quando obtida quimicamente, apresenta uma banda de forte absorção em 575 nm ($\epsilon = 5,85 \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) [5]. É importante mencionar que os espectros de reflectância da Fig. 2.4 são iguais aos espectros de absorção obtidos por Debrodt e Heusler [5].

Fig. 2.4 - Espectros de reflectância da interface Pt/ 10^{-3} M DFA + 10^{-1} M Et_4NBF_4 em acetonitrila para os potenciais indicados. As marcas da margem direita indicam o valor zero de absorbância.

Os espectros de reflectância do eletrodo de platina em DFA 10^{-4} M e solução Et_4NBF_4 10^{-1} M/acetonitrila em diferentes potenciais aplicados são apresentados na Figura 2.5. Duas bandas de absorção aparecem em 588 e 475 nm durante o processo de oxidação, Figura 2.5(a). A banda em 475 nm é mais intensa do que a banda em 588 nm para os valores de potencial investigados. Mas quando DFA é oxidado em 1,0 V a banda em 588 nm tem aproximadamente a mesma intensidade da banda em 475 nm (veja Figura 2.4).

Para se entender estes resultados é necessário considerar que na solução de DFA após a formação do radical $\text{DFA}^{\cdot+}$ ocorre a reação de

acoplamento entre dois desses radicais com liberação de próton e formação do dímero DFB.

A diminuição do pH da interface eletrodo/solução favorece, por sua vez, a formação de DFB^{2+} segundo a reação de desproporcionamento:

Note que esta reação não acontece em solução de DFB pois a reação de acoplamento da $\text{DFA}^{\cdot+}$ não ocorre. A reação (1) pode então explicar a diferença para as intensidades relativas das bandas em 475 e 588 nm, vistas nas Figs. 2.4 e 2.5.

O comportamento do espectro de reflectância na solução de DFB durante o processo de redução, Fig. 2.5(b), é similar ao da DFA. Por exemplo a banda de absorção em 588 nm desaparece para potenciais abaixo de 0,80 V, enquanto que a banda em 475 nm é observada até 0,0 V.

Desde que DFB^{2+} (588 nm) é um produto de oxidação solúvel pode-se esperar que este fosse difundir para o seio da solução e para uma varredura na direção negativa seu sinal de absorção iria desaparecer muito lentamente, desde que sua redução é controlada por difusão [3]. Ao invés disto, este comportamento foi observado para o $\text{DFB}^{\cdot+}$ (474 nm) e não para o DFB^{2+} . O desaparecimento rápido da banda em 588 nm e a persistência da banda em 475 nm mesmo em potencial de 0,0 V indica que outra reação química está ocorrendo na interface eletrodo-solução.

Debrodt e Heusler [5] verificaram que durante a oxidação do DFB em solução de acetonitrila a seguinte reação de sinproporcionamento ocorre:

Esta reação pode explicar o consumo de DFB^{2+} e a permanência de $\text{DFB}^{\cdot+}$ mesmo em potenciais mais negativos.

Note que durante o processo de redução as bandas observadas em 1572, 1486, 1475, 1448, 1419, 1363, 1219 e 1180 cm^{-1} desaparecem para potenciais abaixo de 0,75 V e que os sinais Raman em 1607, 1581, 1542, 1331, 1209, 998 e 884 cm^{-1} não desaparecem. Portanto, foi atribuído o grupo de bandas Raman primeiramente citado ao DFB^{2+} e para as bandas Raman citadas no final à espécie $\text{DFB}^{\cdot+}$.

Fig. 2.5 - Espectros de reflectância da interface Pt/ 10^{-4} M DFB + 10^{-1} M Et_4NBF_4 em acetonitrila para os potenciais indicados. As marcas da margem direita indicam o valor zero de absorbância.

Como mencionado acima, se a reação (1) participa na oxidação da DFA a adição de ácido durante sua oxidação pode favorecer a formação de DFB^{2+} . Na Figura 2.6 é apresentado o espectro Raman *in situ* do eletrodo de platina em solução de DFA 10^{-3} M + 10^{-1} M $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-H}_3\text{CCN}$ + 10% HClO_4 . Note que durante a oxidação, Figura 2.6(a), e redução, Figura 2.6(b), as bandas Raman observadas são aquelas atribuídas no espectro da Figura 2.3 ao DFB^{2+} .

Fig. 2.6 - Espectros Raman ressonantes da interface Pt/ 10^{-3} M DFA + 10^{-1} M Et_4NBF_4 + 10% HClO_4 em acetonitrila para os potenciais indicados durante (a) oxidação e (b) redução. Os espectros foram obtidos durante o primeiro ciclo do voltamograma a 25 mV/s, para um tempo de integração de 5 s e utilizando a radiação excitante 514,5 nm.

Para provar estas atribuições as espécies formadas durante a oxidação eletroquímica da DFA, foram excitadas seletivamente através de dois comprimentos de onda diferentes.

Na Figura 2.7 são apresentados os espectros Raman ressonante *in situ* da DFA 10^{-3} M em solução 10^{-1} M $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-H}_3\text{CCN}$ para diferentes potenciais aplicados ao eletrodo de platina e para duas diferentes radiações excitantes, 457,9 e 647,1 nm, respectivamente.

A condição de ressonância para o DFB^+ é obtida usando a excitação 457,9 nm, Figura 2.7(a). Os sinais Raman detectados são os mesmos observados na Figura 2.3(b) em 0,63 V e excitação 514,5 nm, que foram atribuídas ao DFB^+ . Como naquele caso, estas bandas desaparecem para potenciais menos positivos do que 0,60 V. Estes resultados comprovam que a atribuição para a estrutura não bem definida da banda em 475 nm (450 e 490 nm) é o cátion radical DFB^+ .

Já o espectro Raman *in situ*, excitado com a radiação 647,1 nm no potencial de 1,0 V, Figura 2.7(b), tem as mesmas estruturas Raman que desaparecem para as regiões de potenciais entre 0,75-0,63 V quando a excitação é 514,5 nm, Figura 2.3. Note que com a excitação 647,1 nm estas bandas já não são observadas para o potencial de 0,90 V na Figura 2.7(b).

Fig. 2.7 - Espectros Raman ressonantes da interface Pt/ 10⁻³ M DFA + 10⁻¹ M Et₄NBF₄ em acetonitrila durante a redução. (a) 457,9 nm; (b) 647,1 nm.

É bem conhecido que a benzidina [11] e seus compostos N,N'- metil substituídos [11,12], etil [12] e fenil [13], quando oxidados, apresentam as suas espécies radical cátion e dicátion. As frequências Raman, que apresentam um grande deslocamento com a oxidação, são todas atribuídas aos modos de estiramento entre anéis $\nu\text{C-C}$, estiramento $\nu\text{C-N}$, estiramento do anel $\nu\text{C-C}$ e deformação de ângulo no plano $\beta\text{C-H}$. A Tabela 2.2 lista os valores de frequências destes modos observados nos espectros Raman da benzidina e substituintes benzidínicos para comparação com os nossos resultados. A boa correlação dos valores de frequência e atribuições do DFB^+ e DFB^{2+} com os compostos similares comprovam as atribuições das bandas Raman observadas na Fig. 2.3 para estas duas espécies.

Tab. 2.2 - Frequências Raman do cátion radical da benzidina (BZ) [11], N,N,N',N'-tetrametilbenzidina (TMB) [11,12], N,N'-dimetil-N,N'-difenilbenzidina (MPB) [13], N,N'-difenilbenzidina (DFB) e dos dicátions do TMB [12], MPB [13] e DFB

Atribuição	ν/cm^{-1}						
	BZ^+	TMB^+	MPB^+	DFB^+	TMB^{2+}	MPB^{2+}	DFB^{2+}
$\nu\text{C-C}$ anel	1656	1627	1610	1607	-	-	-
$\nu\text{C-C}$ anel	1618	1602	1591	1582	1590	1582	1572
$\nu\text{N-anel}$	1548	1496	1539	1538	1420	1415	1416
$\nu\text{C-C e-anéis}$	1338	1343	1340	1329	1372	1375	1362
$\beta\text{C-H}$	1214	1241	1224	1205	1239	1241	1218
$\beta\text{C-H}$	1189	1179	-	-	1182	1224	1204
$\beta\text{C-H}$	-	-	-	-	-	1129	1177

^a Descrição aproximada, listado somente a maior contribuição obs: e-anéis = entre-anéis.

Na Figura 2.8(a) e 2.8(b) são apresentados os espectros SER da DFB e DFA, respectivamente, previamente adsorvidas em eletrodo de ouro.

Nesta condição de obtenção dos espectros SER, com o dímero ou monômero formando uma monocamada na superfície do eletrodo, é suposto existir uma grande probabilidade da formação dos produtos oxidados do dímero na superfície do eletrodo com o potencial aplicado ou de oligômeros com n pequenos formando cadeias lineares ou ramificadas, mas nunca polímeros. Este procedimento foi adotado por Weaver e col. [14] no estudo da caracterização, por SERS, dos estágios iniciais da polimerização da anilina resultando na observação de bandas devidas aos dímeros dos tipos cauda-cabeça e cabeça-cabeça.

Comparando os espectros SER nos potenciais de -0,50 e -0,10 V, Figura 2.8(a), com o espectro do dímero no estado sólido, Figura 2.9, pois não esperaríamos a oxidação do dímero nestes potenciais, podemos notar que as bandas em 1610 e 1595 cm^{-1} (estiramentos CC do anel benzênico) e 1285 (estiramento CC inter-anel benzênico), mais intensas no espectro Raman do sólido, apresentam-se deslocadas e pouco intensas no espectro da espécie adsorvida.

Fig. 2.9 - Espectro Raman normal da DFB sólida. Radiação excitante: 647,1 nm.

A banda mais intensa no espectro do dímero adsorvido em 1006 cm^{-1} é atribuída à respiração do anel benzênico. Esta desloca de frequência e diminui de intensidade para os potenciais entre $-0,1$ a $0,45\text{ V}$, indicando uma maior adsorção da molécula nestes potenciais para uma orientação paralela a superfície.

Outro fato apreciado no espectro SER é que as vibrações fora-do-plano, que são observadas no espectro do sólido, se tornam bastante intensas no espectro SER para os potenciais $\geq -0,1\text{ V}$, variando suas intensidades relativas com o potencial aplicado. Dos dados obtidos por infravermelho, que serão discutidos no Capítulo seguinte, as frequências em 836 , 769 , 640 , 580 e 483 cm^{-1} são atribuídas a esta classe de vibrações.

A banda centrada em 1170 cm^{-1} , atribuída ao modo de deformação CH no plano para benzenos para-substituídos, foi observada no espectro SER em $-0,10\text{ V}$ com intensidade mais fraca que a observada no espectro Raman normal da DFB, indicando também que a molécula adsorve paralelamente ao eletrodo.

Este comportamento nos leva a concluir que a molécula interage com a superfície através dos elétrons π do anel benzênico, conforme trabalho de Gao e Weaver sobre o benzeno adsorvido em eletrodo de ouro [15].

Analisando os espectros da DFB adsorvida, temos que no potencial de $0,45\text{ V}$ as frequências e intensidades relativas das bandas em 1330 (estiramento CC inter-anel), 1173 (deformação CH no plano) e 994 cm^{-1} são diferentes das observadas em 1324 , 1170 e 1006 cm^{-1} entre potenciais de $-0,5\text{ V}$ a $-0,1\text{ V}$. Observa-se também o aparecimento em $-0,10\text{ V}$ da banda em 1497 (estiramento N-anel) cm^{-1} e esta desloca-se para 1505 cm^{-1} e aumenta de intensidade no espectro em $0,45\text{ V}$. As atribuições apresentadas são características dos derivados oxidados da benzidina adsorvida [16].

Por outro lado, as frequências e intensidades relativas observadas no potencial de $0,8\text{ V}$ em 1580 , 1440 , 1360 e 1169 cm^{-1} são diferentes das observadas no potencial de $0,45\text{ V}$ podem ser atribuídas à espécie DFB^{2+} .

As diferenças observadas nos espectros em diferentes potenciais sugerem que o dímero pode estar sendo oxidado entre $0,10$ a $0,60\text{ V}$ ao radical cátion DFB^+ e acima de $0,7\text{ V}$ ao dicátion DFB^{2+} . Porque as frequências atribuídas ao dímero adsorvido em 1006 , 1150 e 1185 cm^{-1} , decaem de intensidade, enquanto que da mesma forma as bandas em 1505 , 1332 e 1173 cm^{-1} , que intensificam, são relacionadas ao radical cátion.

No espectro SER do monômero previamente adsorvido, Fig. 2.8(b), para potenciais mais negativos que $0,0\text{ V}$ observa-se as bandas em 997 (respiração do anel benzênico), 1162 (deformação CH no plano), 1215

(estiramento CN) e 1595 (estiramento CC) cm^{-1} , características do monômero adsorvido. Provavelmente as bandas em 837, 671 e 573 cm^{-1} são atribuídas aos modos fora-do-plano, devido a intensificação no espectro SER. Observamos que somente em 0,5 V ocorre a intensificação da banda em 1168 cm^{-1} e a diminuição de intensidade e deslocamento da frequência em 997 cm^{-1} .

Estes resultados podem indicar que o dímero é oxidado em duas etapas e o monômero em uma única etapa ao dicátion DFB^{2+} na superfície do eletrodo. Este resultado está de acordo com a acidez da camada de difusão, que no caso de uma solução que contém monômero é ácida, devido à reação de acoplamento, e favorece a reação $\text{DFB}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{DFB} + \text{DFB}^{2+}$, sendo só observadas as frequências Raman do DFB^{2+} . No caso do dímero não ocorre reação de acoplamento e o meio é neutro, não ocorrendo a reação de desproporcionamento do DFB^+ , sendo então possível observar as bandas Raman devidas ao radical cátion.

Como o espectro final do monômero e do dímero oxidados são iguais e o SERS em ouro na região do visível só se faz sentir para a radiação em 647,1 nm, estamos na condição de Raman ressonante para o DFB^{2+} , podemos afirmar que um dos produtos de oxidação da DFA que permanece no eletrodo é DFB^{2+} , confirmando que uma das reações de acoplamento na superfície do eletrodo é do tipo cauda-cauda.

A variação brusca nas intensidades relativas dos espectros acima de 0,70 V, onde não foram observadas as bandas relacionadas ao solvente, pode ser interpretado como um aumento das espécies DFB^{2+} na superfície do eletrodo nestes potenciais, possibilitando uma maior contribuição do efeito Raman ressonante nos espectros.

2.5 - Conclusões

Uma forma de interpretação do mecanismo de eletrogeração da PDFA seria considerar os resultados obtidos por voltametria cíclica [3]. Após a formação eletroquímica de radicais cátions da DFA, ocorre uma etapa química de dimerização, seguida por perda de prótons e reações consecutivas de transferência de elétrons.

Mas, com os resultados obtidos neste Capítulo pode-se complementar o mecanismo, considerando que as reações de desproporcionamento e sinproporcionamento tem um papel importante na estabilidade das espécies em solução que participam das etapas de crescimento do polímero, na superfície do eletrodo ou na interface eletrodo/solução.

Entre o monômero e o dímero adsorvidos na superfície do eletrodo, somente o dímero forma a espécie DFB^+ com o potencial aplicado. Para o monômero oxidado somente a espécie DFB^{2+} é favorecida devido à acidez da camada de difusão.

2.6 - Referências

- 1 - D. Serve, *Electrochim. Acta*, 21(1976)1171.
- 2 - U. Hayat, P.N. Bartlett E G.H. Dodd, *J. Electroanal. Chem.*, 220(1987)287.
- 3 - H. Yang e A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 306(1991)87.
- 4 - G. Cauquis, J. Cognard E D. Serve, *Tetrahed. Lett.*, 48(1971)4645.
- 5 - H. Debrodt e K.E. Heusler, *Electrochim. Acta*, 27(1982)189.
- 6 - J. Guay e L.H. Dao, *J. Electroanal. Chem.*, 274(1989)135.
- 7 - J.C. Rubim, *J. Electrochem. Soc.*, 6, 140(1993)1601.
- 8 - M.J. Weaver e J. Desilvestro, *J. Eletroanal. Chem.*, 209(1986)377.
- 9 - L.A. Sarver e J.H. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 57(1935)329.
- 10 - S. Bilmes, J.C. Rubim, A. Otto e A.J. Arvia, *Chem. Phys. Lett.*, 159(1989)89.
- 11 - R.E. Hester e K.P.J. Williams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 77(1981)541.
- 12 - S.M. Beck e L.E. Brus., *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983)110-16.
- 13 - M. Oyama, S. Okazaki e T. Nagamura, *Vibr. Spectrosc.*, 1(1991)329.
- 14 - P. Gao, D. Gosztola e M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 93(1989)3753.
- 15 - P. Gao e M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 89(1985)5040.
- 16 - P. Gao, D. Gosztola e M.J. Weaver, *Anal. Chim. Acta*, 212(1988)201.

Capítulo 3 - Caracterização Espectroscópica da Polidifenilamina Gerada Eletroquimicamente

3.1 - Introdução

A espécie DFB^+ gerada em solução durante a síntese eletroquímica da polidifenilamina (PDFA), foi identificada por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e UV-Vis.

Com o objetivo de sintetizar e caracterizar outras espécies oxidadas da difenilbenzidina (DFB), que provavelmente devam fazer parte da matriz polimérica da PDFA sintetizada eletroquimicamente, obteve-se o espectro UV-Vis de uma solução de difenoquinonadiimina (DFQ). Devido a decomposição da espécie, na condição ambiente, não foi possível obter as frequências Raman relacionadas a essa espécie.

O filme polimérico obtido em condições adequadas para a formação de cadeias longas foi caracterizado utilizando-se as espectroscopias Raman, infravermelho e absorção eletrônica.

Com os espectros de reflectância *in situ* do eletrodo em solução de difenilamina (DFA) 10^{-3} M + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila e *ex situ* do polímero aderido ao eletrodo, foi possível constatar que o material polimérico apresenta níveis de energias na região entre as bandas de valência e de condução, que não é o caso de um material formado somente de estruturas benzênicas.

Observou-se que existem espectros eletrônicos característicos das PDFAs preparadas em diferentes condições eletroquímicas, que foram chamados de PDFA nos estados parcialmente oxidado PDFA(Ox) e reduzido PDFA(Red).

Pelos espectros Raman ressonante *ex situ* foi possível verificar que as espécies presentes na PDFA(Ox) são diferentes das espécies na PDFA(Red). Foi verificado, por esta técnica, algumas características do sistema estudado em função da potência do laser, do tempo de exposição das amostras à radiação excitante e do pH.

As transformações ocorridas durante um ciclo de óxido-redução da PDFA(Red) foram monitoradas pelos espectros Raman ressonante *in situ* em diferentes potenciais aplicados ao eletrodo de platina.

A caracterização por FTIR teve como objetivo comprovar que na matriz da PDFA(Red) coexistem espécies quinônicas e benzênicas e que na PDFA(Ox), além destas espécies, tem-se o DFB^+ e o íon dopante.

3.2 - Experimental

O espectro EPR da PDFA gerada em solução foi obtido no equipamento Bruker (modelo ER 200D-SRC). Registrou-se também o espectro UV-vis desta amostra, no espectrofotômetro da Beckman (modelo DU70).

A preparação química da difenoquinonediiimina (DFQ) seguiu o seguinte procedimento: 2 mg de PbO_2 foi adicionado a solução de 2 mg de DFB/acetonitrila (5 ml). Após agitação por 15 min a solução foi filtrada.

A polidifenilamina foi sintetizada quimicamente pela oxidação com persulfato de potássio da difenilamina 10^{-1} M (2:1) em uma solução de H_2SO_4 4,0 M + etanol 50% (v/v). O etanol foi utilizado para aumentar a solubilidade da difenilamina. A solução foi agitada por 12 hs, filtrada e neutralizada com excesso de NH_4OH . Após a filtração o precipitado foi lavado com água destilada e seco a vácuo por 3 hs.

A eletrosíntese da PDFA em uma condição favorável à formação de um polímero de cadeia longa sobre o eletrodo de platina, foi conduzida segundo as etapas:

1. polimento do eletrodo de platina com CeO .
2. limpeza desse eletrodo através de 30 ciclos de óxido-redução em uma solução de H_2SO_4 1 M, entre os potenciais de 0,0 a 1,5 V(ECS).
3. ciclagem do eletrodo numa solução 10^{-1} M de DFA + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila, entre os potenciais de 0,0 a 1,5 V. Quando se alcançou a carga de 25 C.cm^{-2} o eletrodo foi retirado da solução num potencial de 1,0 V (a variação de carga foi acompanhada no potenciostato PAR 273 da EG&G).
4. eliminação das espécies solúveis presentes no filme polimérico aderido ao eletrodo, por agitação do eletrodo em acetonitrila (5 min).
5. secagem do filme por 3 h em um dessecador a vácuo.

Os espectros de absorção (UV-Vis) das amostras da DFB e PDFA preparada quimicamente foram obtidos da dispersão em Nujol, no espectrofotômetro da Beckman (modelo DU70).

Preparou-se várias amostras de filmes poliméricos da PDFA, em soluções de difenilamina (DFA) 10^{-1} M + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila, depositadas sobre o eletrodo de ITO (área exposta = $0,3 \text{ cm}^2$) sob diferentes cargas aplicadas. Estas amostras foram separadas em duas classes, a forma oxidada (Ox) e forma reduzida (Red) da PDFA.

Para a forma Ox (coloração verde), os filmes poliméricos foram gerados durante ciclos de óxido-redução (0,0 a 1,5 V), controlando a carga aplicada ao eletrodo de ITO. Após alcançada a carga desejada, o eletrodo de

trabalho foi retirado da solução no potencial de 1,5 V. Os filmes poliméricos foram lavados com acetonitrila e secos pela passagem de N_2 .

As amostras da forma Red (coloração marron) foram preparadas também por ciclos de óxido-redução e após alcançando a carga desejada os eletrodos foram deixados por 30 minutos no potencial de 0,0 V. A lavagem e secagem dos filmes seguiram o procedimento adotado para a forma oxidada.

Os espectros de reflectância *in situ* do eletrodo em solução de DFA 10^{-3} M + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila e *ex situ* da PDFAs Ox e Red aderido ao eletrodo, foram obtidos no espectrofotômetro Guided Wave (modelo 260), equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio com detectores de silício e de germânio, acoplado a um microcomputador PC-AT 286. Foi utilizado o acessório com feixe múltiplo de fibras óticas que permite a obtenção dos espectros por reflectância. Os gráficos foram plotados no Lotus 123.

Os espectros Raman ressonante *ex situ* das amostras de PDFA Ox e Red, geradas em diferentes cargas sobre o eletrodo de ITO, foram obtidos no aparelho Spex-OMA III, com resolução 7 cm^{-1} . As radiações excitantes utilizadas foram 514,5 e 457,9 nm.

Os espectros Raman ressonante *ex situ* da PDFA(Ox) foram também obtidos com a radiação excitante 647,1 nm, com potencia entre 10 a 30 mW e resolução espectral da ordem de 10 cm^{-1} . O polímero foi gerado por varredura de potencial (0,0 a 1,5 V) sobre o eletrodo de ITO em 10^{-1} M DFA + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila, após a passagem de $7,5\text{ C.cm}^{-2}$.

Obteve-se os espectros Raman ressonante *in situ* da forma Red para diferentes potenciais aplicados ao eletrodo. Este filme foi gerado sob o eletrodo de platina em solução de DFA 10^{-1} M + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila após a passagem de $2,5\text{ C.cm}^{-2}$.

Registrou-se os voltamogramas das formas Ox e Red do filme depositado sobre ITO ($3,3\text{ C.cm}^{-2}$), em solução de 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila.

O procedimento empregado para preparação das amostras poliméricas em diferentes pH consistiu em imergir o filme polimérico adsorvido em eletrodo de ITO na solução de determinado pH por 30 min. Após este tempo, o eletrodo era retirado da solução e seco pela passagem de N_2 . Os polímeros foram preparados sobre o eletrodo de ITO em 10^{-1} M DFA + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila, após a passagem de $7,5\text{ C.cm}^{-2}$. Foram obtidos os espectros Raman *ex situ* destas amostras com a radiação excitante 514,5 nm e potencia do laser de 30 mW, utilizando o espectrômetro Spex.

Os espectros infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das seguintes amostras: DFB, PDFA preparada quimicamente e as PDFAs (Ox) e (Red), para diferentes cargas aplicadas durante a formação do filme sobre o eletrodo de ITO, e do sal Et_4NBF_4 , foram obtidos da pastilha de KBr, no espectrômetro interferométrico FT-Bomem (DA 3.16), com resolução de 4 cm^{-1} .

3.3 - Resultados e Discussão

3.3.1 - Espectroscopia Eletrônica

Após aplicação de $1,0\text{ V}$ no eletrodo de platina em solução 10^{-3} M de DFA + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila por 30 min foram obtidos os espectros EPR e UV-Vis da espécie gerada em solução. Na Figura 3.1 pode-se constatar a presença de uma estrutura ativa no ESR e no espectro UV-Vis, Figura 3.2, a banda larga entre $450\text{-}490\text{ nm}$ é característica da $\text{DFB}^{+\cdot}$, que é estável em solução durante a síntese eletroquímica da PDFA. A banda mais intensa em 340 nm foi atribuída a DFB, que é gerada em grande quantidade em solução.

Fig. 3.1 - Espectro EPR da espécie gerada em solução, após aplicar um potencial de $1,0\text{ V}_{(\text{ECS})}$ ao eletrodo de Pt, numa solução 10^{-3} M de DFA + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila.

Fig. 3.2 - Espectro UV-Vis da espécie gerada em solução, após aplicar um potencial de 1,0 V(ECS) ao eletrodo de Pt, imerso em solução 10^{-3} M de DFA + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila.

O espectro de absorção da difenoquinonadiimina (DFQ) preparada quimicamente (Figura 3.3), pela oxidação da DFB por PbO_2 , apresentou uma banda intensa em 429 nm e uma banda menos intensa e larga centrada em 550 nm. Este resultado está de acordo com os de Debrodt e Heusler [1], que atribuíram a banda em 430 nm a esta espécie como o único produto de oxidação formado em solução. Porém, o espectro Raman da DFQ na radiação excitante 457,9 nm (Figura 3.4) foi semelhante ao espectro da $\text{DFB}^{+\cdot}$, devido a presença desta espécie em pequena quantidade na solução, formada pela reação de sinproporcionamento descrita na equação 1.

Fig. 3.3 - Espectro UV-Vis de uma solução diluída de difenononadiimina (DFQ) em acetonitrila.

Fig. 3.4 - Espectro Raman da solução diluída de difenononadiimina (DFQ) em acetonitrila. Radiação excitante = 457,9 nm.

O espectro UV-Vis da DFQ acusou a presença de DFB^+ em equilíbrio somente após 15 min de reação em condições ambiente. A intensidade da banda em 429 nm, que era forte no espectro da Figura 3.5(a), diminuiu drasticamente de intensidade no espectro da Figura 3.5(b), e observou-se uma banda pouco intensa em ≈ 490 nm, característica da espécie DFB^+ .

Fig. 3.5 - Espectro UV-Vis da solução diluída de DFQ em acetonitrila (a); Espectro após 15 min em condições ambientes (b).

Adicionando-se 2 gotas de HClO_4 concentrado à solução decomposta, espectro (b) da Figura 3.5, obteve-se o espectro da Figura 3.6 que apresenta bandas em 493 e 569 nm. Essas bandas foram atribuídas às espécies DFB^+ e DFB^{2+} , respectivamente.

Fig. 3.6 - Espectro UV-Vis da solução decomposta da DFQ após a adição de gotas de HClO_4 concentrado.

Adicionando mais algumas gotas de HClO_4 concentrado a solução torna-se de coloração azulada, cujo espectro da Figura 3.7 indica a presença da espécie DFB^{2+} como única na solução.

Fig. 3.7 - Espectro UV-Vis de uma solução mais ácida que na Figura 3.6.

Com a adição de 3 gotas de uma solução NaOH 6 M à solução anterior, o espectro de absorção da solução (Figura 3.8) confirma a espécie DFB^+ isolada nesta solução, devido a presença das bandas características desta espécie entre 450-490 nm.

Fig. 3.8 - Espectro UV-Vis da solução após a adição de três gotas de NaOH 6 M à solução do espectro anterior.

Para a solução ácida ocorre a reação de desproporcionamento:

A adição de base desloca o equilíbrio favorecendo a espécie DFB^+ em solução. Estes resultados confirmam a existência de diferentes espécies envolvidas na oxidação da difenilamina nessas condições.

No Capítulo 2 foram analisados os espectros de reflectância com o potencial na região de 400-800 nm de um eletrodo de Pt em solução DFA 10^{-1} M + 10^{-1} M de Et_4NBF_4 /acetonitrila. Foram atribuídos as bandas em 475 nm ao cátion-radical DFB^+ e a 588 nm ao dicátion DFB^{2+} . Com o interesse de comparar os espectros dos dímeros na região de 1000 nm com os dos polímeros, as medidas foram estendidas para uma região espectral maior, de 400 - 1400 nm. Nesta região são observadas transições eletrônicas que caracterizam um polímero condutor [2].

Nas Figuras 3.9(a) e 3.9(b) são apresentados os espectros de reflectância em função do potencial aplicado ao eletrodo de platina em solução de difenilamina 10^{-3} M + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila. A banda em 1120 nm está relacionada com a espécie DFB^+ , pois tem o mesmo

comportamento com o potencial que o apresentado pela banda em 450-490 nm.

Fig. 3.9 - Espectros de reflectância *in situ* de um eletrodo de platina em solução de DEA 10^{-1} M + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila, durante os processos de oxidação (a) e redução (b).

Fig. 3.10 - Espectro de reflectância *ex situ* da PDFA preparada eletroquimicamente.

Comparando o espectro do polímero da PDFA, apresentado na Figura 3.10, com o espectro das espécies DFB^+ e DFB^{2+} pode-se relacionar as transições em 478 e 960 nm do espectro do polímero à banda larga em 450-490 nm e à banda em 1120 nm, respectivamente, observadas no espectro da DFB^+ . Da mesma forma a banda em 700 nm foi relacionada à banda em 588 nm atribuída a espécie DFB^{2+} . Considerou-se que a banda em 400 nm seja atribuída ao DFB^{2+} , baseado nos resultados de literatura [3]. Desta forma teremos diferentes espécies estáveis na matriz de um polímero condutor, como a polaron e a bipolaron, observados também no polipirrol [4].

Na Figura 3.11 são apresentados os espectros UV-Vis da DFB e da PDFA preparada quimicamente. A comparação desses espectros indica que a banda em 340 nm, observada para a DFB e atribuída a transição interbandas (π - π^*) dos anéis benzênicos, decresce de intensidade e muda seu formato no espectro da PDFA preparada quimicamente. Este fato é explicado supondo a absorção dos segmentos não-dopados permanentes na cadeia polimérica [5].

Fig. 3.11 - Espectros UV-Vis da DFB (—) e PDFA preparada quimicamente (--).

Nas Figuras 3.12 e 3.13 são apresentados os espectros de reflectância *ex situ* das PDFA's (Ox) e (Red), respectivamente, sintetizadas eletroquimicamente pela passagem de diferentes cargas. As sínteses foram reprodutíveis para cada preparação.

Observou-se diferenças nos espectros da PDFA(Ox). Com 1 C ainda são observadas bandas bem definidas. Para uma maior carga aplicada na formação do filme o espectro perde as bandas bem definidas levando a regiões de absorção contínua, que indicam um maior número de níveis formados na região do "gap". Para a PDFA(Red) não se verificou o efeito das cargas aplicadas durante a formação do polímero.

Estes resultados indicaram que existe um espectro característico para cada PDFA nos estados parcialmente oxidado e reduzido. O espectro do filme da PDFA(Ox) apresenta transições eletrônicas com energia menor que no do filme parcialmente reduzido.

Considerando, para a polianilina, que a dopagem da esmeraldina (EB) produz o deslocamento das bandas no espectro de absorção desta para transições eletrônicas com energia menor [6], é convincente considerar para a forma Ox a estrutura PDFA-BF₄, semelhante ao sal de EB.

Deve-se ressaltar que uma mudança no estado de oxidação do polímero acarretaria no deslocamento das bandas no sentido de energia maior no espectro UV-Vis [2], ao contrário do que foi discutido acima.

Fig. 3.12 - Espectros de reflectância das PDFA(Ox), para duas diferentes cargas aplicadas na geração do polímero.

Fig. 3.13 - Sequência dos espectros de reflectância das PDFA(Red). As cargas aplicadas para geração do polímero são indicadas.

3.3.2 - Espectroscopia Raman

Na Figura 3.14 são apresentados os espectros Raman ressonante *ex situ* dos polímeros da PDFA gerados quimica e eletroquimicamente, juntamente com os espectros da DFB. Como pode ser notado, há grande semelhança entre os espectros da DFB e o espectro do polímero preparado quimicamente, indicando a predominância das estruturas benzênicas neste polímero. No espectro da preparação eletroquímica as bandas em 1572 , 1396 e 1160 cm^{-1} são características de segmentos do tipo DFB^{2+} na estrutura polimérica, enquanto as bandas em 1320 e 1202 cm^{-1} indicam a existência do DFB^{+} na matriz polimérica. Também segmentos da DFB estão presentes neste polímero, pois as bandas em 1280 e 1003 cm^{-1} são características dessa espécie.

Fig. 3.14 - Espectros Raman *ex situ* da DFB (a), PDFAs preparadas química (b) e eletroquimicamente (c). Radiação excitante = 514,5 nm; potência do laser 100 mW.

Não foram observadas bandas Raman do eletrólito suporte no espectro da PDFA preparada eletroquimicamente. Os espectros Raman das amostras de Et_4NI e NaBF_4 são apresentados na Figura 3.15.

Fig. 3.15 - Espectros Raman normal dos sólidos Et_4NI e NaBF_4 .

A influência da potência do laser de excitação e do tempo de irradiação na estrutura do filme polimérico foram estudadas através do seguinte experimento. Os espectros da Figura 3.16 foram obtidos em diferentes tempos com uma potência de excitação de 30 mW. Não observou-se as bandas acima citadas, dos segmentos DFB^{2+} e do DFB, e o espectro pode ser atribuído à estrutura semi-quinônica da difenilbenzidina ($\text{DFB}^{\cdot+}$). Em outro espectro (Figura 3.17) foi verificado que para uma potência do laser de 80 mW ocorre variações no espectro Raman em função do tempo de exposição à radiação laser. As bandas em 1390, 1280 e 737 cm^{-1} são observadas após 50-100 segundos de aquisição dos espectros, sendo que suas intensidades aumentam com o tempo. Já as bandas em 1204 e 1322 cm^{-1} tem suas intensidades reduzidas com o tempo de exposição da amostra à radiação laser.

No esquema a seguir é apresentado uma simulação deste efeito. A luz incidente arranca um elétron de uma molécula da $\text{DFB}^{\cdot+}$, levando a formação

da espécie DFB^{2+} e este elétron encontra outra molécula da DFB^{+} , reduzindo esta a espécie DFB.

Fig. 3.16 - Espectros Raman *ex situ* da PDFA(Ox) em função do tempo de exposição à radiação excitante 514,5 nm. Potência do laser 30 mW.

Fig. 3.17 - Espectros Raman *ex situ* da PDFA(Ox) em função do tempo de exposição à radiação excitante 514,5 nm. Potência do laser 80 mW.

Com uma potência de 300 mW após 5 segundos de aquisição foi observado o espectro Raman da Figura 3.18, que mostra alteração. É importante ressaltar que somente no ponto de incidência do laser a amostra sofre o efeito fotoquímico, não destruindo a amostra como um todo.

Fig. 3.18 - Espectro Raman *ex situ* da PDFA(Ox) após 5 segundos de acúmulo do espectro com uma potencia de 300 mW. A Radiação excitante foi 514,5 nm.

O espectro Raman *ex situ* do polímero sobre o eletrodo de ITO para a radiação excitante 457,9 nm não variou com o tempo, como pode ser observado na Figura 3.19.

Fig. 3.19 - Espectros Raman *ex situ* da PDFA(Ox) em função do tempo de exposição à Radiação excitante 457,9 nm. Potencia do laser 30 mW.

Assim, para potências da ordem de 30 mW para as radiações excitantes 514,5 e 457,9 nm não foi detectada nenhuma variação nos espectros Raman *ex situ*, portanto, a utilização dessa potência de laser na obtenção dos espectros da PDFA não devem causar alteração da amostra.

O efeito da potência do laser no espectro do polímero na forma Ox foi testado para a radiação excitante 647,1 nm. Excitando a amostra com uma potência de 10 mW, Figura 3.20(a), as frequências do espectro Raman são características da espécie DFB^{2+} , por estar em ressonância com esta radiação. Com uma potência de 30 mW, Figura 3.20(b), o espectro apresenta um aumento na linha base e o desaparecimento das bandas.

É importante ressaltar que ao contrário da espécie DFB^+ , que com a radiação laser em 514,5 nm sofre desproporcionamento, a espécie DFB^{2+} decompõe quando absorve a radiação 647,1 nm.

Constatou-se com este experimento a presença de espécies DFB^{2+} na matriz polimérica da PDFA(Ox).

Fig. 3.20 - Espectros Raman *ex situ* das PDFA(Ox) na radiação excitante 647,1 nm. Potência do laser igual a 10 mW (a) e 30 mW (b). A PDFA(Ox) foi gerada sobre o eletrodo de ITO em solução 10^{-1} M DFA + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila, após a aplicação de $7,5 \text{ C.cm}^{-2}$.

A caracterização através da espectroscopia Raman ressonante *ex situ* dos filmes poliméricos, formados em diferentes condições de síntese eletroquímica, é mostrada nas Figuras 3.21 e 3.22. As PDFAs parcialmente oxidada e reduzida, respectivamente, foram preparadas com diferentes cargas aplicadas ao eletrodo de ITO.

Fig. 3.21 - Espectros Raman *ex situ* das PDFA(Ox) aderida em eletrodo de ITO (área = 0,3 cm²), geradas com diferentes cargas aplicadas. Radiação excitante 514,5 nm; Potência do laser 30 mW.

Fig. 3.22 - Espectros Raman *ex situ* das PDFA(Red) adsorvidas em eletrodo de ITO (área = 0,3 cm²), geradas com diferentes cargas aplicadas. Radiação excitante 514,5 nm. Potência do laser 30 mW.

Observa-se em ambas Figuras, que diferentes cargas aplicadas ao eletrodo não produzem variações espectrais. Entretanto, às espécies predominantes na PDFA(Ox) em relação ao polímero parcialmente reduzido são diferentes, sendo as frequências em 1609, 1584, 1531, 1320, 1202, 999 e 888 cm⁻¹ observadas no espectro da PDFA(Ox) características da DFB⁺, e às bandas em 1390 e 1287 cm⁻¹, observadas no PDFA(Red), são relacionadas às espécies DFB²⁺ e DFB, respectivamente.

A frequência observada em 1618 cm⁻¹, no espectro da forma Red, não pode ser relacionada as espécies já conhecidas.

Furukawa *et al.* [7] atribuíram a banda na região de 1618 cm⁻¹ no espectro da PANI a estruturas de anéis benzênicos e quinômicos, como representado abaixo:

Já que na PDFA(Red) há maior probabilidade de apresentar estruturas difenilica e difenoquinona, o deslocamento observado para a banda em 1618 cm^{-1} no espectro da PDFA(Red) em relação à banda em 1610 cm^{-1} , característica no espectro da DFB, é perfeitamente compatível com o observado por Furukawa.

Devido à grande sensibilidade da técnica Raman ressonante para as espécies DFB^+ , podemos inferir que o filme da PDFA(Red) está isento dos segmentos DFB^+ , devido à ausência das bandas relacionadas a esta espécie.

O espectro Raman *ex situ* da forma Red para a radiação excitante $457,9\text{ nm}$, na Figura 3.23, mostrou-se semelhante ao obtido com a radiação $514,5\text{ nm}$, Figura 3.22, com exceção dos deslocamentos de frequência observados. Estes deslocamentos seriam relacionados a pequenos segmentos de defeitos, formados por estruturas quinônicas presentes na matriz da PDFA em concentrações mais baixas [8].

Fig. 3.23 - Espectros Raman *ex situ* das PDFA(Red), geradas com diferentes cargas aplicadas. A radiação excitante foi $457,9\text{ nm}$ e potência do laser de 25 mW . p = plasmas.

Os voltamogramas cíclicos das PDFAs (Ox) e (Red) são apresentados nas Figuras 3.24 e 3.25, respectivamente. No voltamograma da PDFA parcialmente reduzida, para uma varredura anódica é observado um pico, bem definido, de oxidação em 1,35 V e na varredura catódica um pico em 0,53 V. No voltamograma da PDFA parcialmente oxidada um pico de redução foi observado em 0,15 V e durante o ciclo reverso não se observou um pico de oxidação definido. Este comportamento foi atribuído à presença de segmentos oxidados neste filme. Em ambos voltamogramas foi observado uma queda ôhmica muito grande, própria do ITO + polímero adsorvido.

Fig. 3.24 - Voltamograma cíclico da PDFA(Ox) sobre o eletrodo de ITO em solução 10^{-1} M de Et_4NBF_4 /acetonitrila.

Fig. 3.25 - Voltamograma cíclico da PDFA(Red) sobre o eletrodo de ITO em solução 10^{-1} M de Et_4NBF_4 /acetonitrila.

As transformações ocorridas durante a varredura dos potenciais aplicados a um eletrodo de platina recoberto com a PDFA(Red), foram monitorados através da espectroscopia Raman ressonante (RR) *in situ*, Figura 3.26.

O espectro RR *in situ* entre 0,4 a 0,6 V é diferente do espectro RR *ex situ* para a PDFA(Red) da Figura 3.22, por causa do fraco espalhamento Raman da amostra da PDFA. Assim, as bandas do solvente (*), na Figura 3.26(a), se sobrepõem as da PDFA(Red) no espectro Raman *in situ*. A banda em 1195 cm^{-1} foi atribuída ao sal Et_4NBF_4 e as em 1613 e 1510 cm^{-1} foram atribuídas ao polímero. O deslocamento observado deve-se a forte interação da espécie neste meio.

Para o potencial de 0,8 V, durante a oxidação, ocorre uma intensificação das bandas Raman. As frequências observadas são da espécie DFB^+ ($1607, 1583, 1540, 1330, 1208\text{ cm}^{-1}$) e da DFB^{2+} ($1571, 1489, 1451, 1422, 1368, 1223, 1180\text{ cm}^{-1}$). Em 0,9 V ocorre uma variação brusca nas intensidades relativas, sendo que as bandas relacionadas à espécie DFB^{2+} intensificam. Em 1,0 V o espectro da espécie DFB^{2+} é predominante.

Durante a redução, Figura 3.26(b), observou-se que em 0,6 V o espectro apresentou as frequências características do DFB^+ ($1604, 1587, 1321, 1208\text{ cm}^{-1}$) e para potenciais abaixo de 0,4 V, o espectro se torna semelhante ao obtido inicialmente no intervalo de 0,0-0,6 V, durante a varredura anódica.

Os experimentos Raman ressonante *in situ* são de difícil reprodução quando gerados sobre o eletrodo de platina. Alguns filmes da forma Red são pouco aderentes a esta superfície.

Fig. 3.26 - Sequência de espectros Raman *in situ* da PDFA(Red) sobre o eletrodo de platina, em solução 10^{-1} M de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{acetomitrila}$, durante os processos de oxidação (a) e redução (b). Radiação excitante 514,5 nm; potencia do laser 30 mW.

O espectro Raman *ex situ* do polímero gerado, por aplicação do potencial de 1,1 V ao eletrodo de platina durante 30 min., na solução de DFA 10^{-3} M + 10^{-3} M Et_4NBF_4 /acetonitrila é apresentado na Figura 3.27(a). As bandas Raman em 1470, 1450, 1412, 1362, 1307, 1072, 1032, 1000 cm^{-1} podem ser atribuídas à espécie Et_4N^+ e a banda em 769 cm^{-1} à BF_4^- considerando os espectros Raman dos sais Et_4NI e NaBF_4 , apresentados anteriormente na Figura 3.15. Aparentemente ocorre uma forte intercalação do cátion Et_4N^+ na matriz do polímero. Esta afirmação é reforçada se considerarmos que a banda em 1446 cm^{-1} apresenta duas componentes em 1470 e 1450 cm^{-1} na matriz polimérica. As outras bandas observadas no espectro da Figura 3.27(a) são atribuídas à espécie DFB^+ presente na matriz do polímero.

Fig. 3.27 - Espectros Raman *ex situ* de um eletrodo de platina após aplicação do potencial de 1,1 V por 30 minutos numa solução de DFA 10^{-3} M + 10^{-1} M Et_4NBF_4 /acetonitrila (a); mesmo eletrodo de (a) após tratamento com H_2SO_4 10^{-1} M por 5 minutos (b).

O eletrodo de platina contendo este polímero foi tratado com solução de H_2SO_4 10^{-1} M por 5 min. O espectro Raman *ex situ* da superfície do eletrodo após esse tratamento é mostrado na Figura 3.20(b). O desaparecimento das frequências atribuídas à espécie Et_4N^+ e a permanência da frequência em 769 cm^{-1} , relacionada à BF_4^- , indicam que somente íons BF_4^- estão fortemente ligados ao polímero em meio ácido.

Nas Figuras 3.28 e 3.29 são apresentados uma sequência de espectros Raman *ex situ* dos polímeros da PDFA(Ox) e (Red), respectivamente, submetidos à diferentes pHs.

O polímero como preparado, isto é, como obtido na síntese eletroquímica, apresentou no seu espectro Raman bandas que indicam a existência no polímero de segmentos semi-difenilquinônicas, difenilquinônicas e difenilbenzidinas.

Quando esse polímero é tratado numa solução aquosa de pH 12, sendo a amostra deixada por 30 minutos em solução o espectro apresenta um ombro em 1280 cm^{-1} , relacionado à segmentos DFB, e um aumento de intensidade relativa da banda ao redor de 1390 cm^{-1} , atribuído aos segmentos DFB^{2+} . Para pH 5 ocorreu no espectro a diminuição das intensidades relativas das bandas em 1320 e 1200 cm^{-1} , que são relacionadas aos segmentos DFB^+ . Este fato indica que os segmentos das espécies DFB e DFB^{2+} são predominantes em pH 5. Ao submeter-se esta amostra a uma solução de pH 3 e após a uma solução de pH 1, o espectro se torna reversivelmente semelhante ao observado para a amostra como preparada da PDFA(Ox), restabelecendo os segmentos DFB^+ na matriz polimérica. Deve-se ressaltar que este comportamento é anômalo ao observado para estas espécies em solução, onde em pH ácido a espécie DFB^{2+} é predominante e em pH básico tem-se a espécie DFB^+ .

Os dados experimentais levam a considerar que esteja ocorrendo uma reação redox interna entre os segmentos DFB^+ , dando origem aos segmentos DFB^{2+} e DFB em pH próximo de 5. Para outros pHs básico ou ácido os segmentos DFB^+ são restabelecidos, como uma transição de fase da espécie isolante $\rightarrow$ para a condutora [9].

Para o espectro da amostra de PDFA(Red), Figura 3.29, temos uma baixa relação sinal/ruído, mas observou-se, após deixar esta em pH 1 por 30 min., que o espectro apresenta a banda em 1320 cm^{-1} e um aumento de intensidade da banda em 1200 cm^{-1} , ambas atribuídas à espécie DFB^+ . Com o tratamento em pH 5, o espectro se torna semelhante ao da amostra de PDFA(Red) como preparada.

Fig. 3.28 - Sequência dos espectros Raman *ex situ* da PDFa(Ox), tratada em soluções de diferentes pHs, como indicado. Radiação excitante 514,5 nm; potência do laser 30 mW.

Fig. 3.29 - Sequência dos espectros Raman *ex situ* da PDFa(Red), tratada em soluções de diferentes pHs, como indicado. Radiação excitante 514,5 nm; potência do laser 30 mW.

3.3.3 - Espectroscopia Infravermelho

Não foram observados variações significativas nos espectros FTIR da forma Ox em função da carga em que os filmes foram gerados, como apresentado na Tabela 3.1 e Figura 3.30, com exceção da intensidade relativa da banda em 1084 cm^{-1} , no espectro da amostra gerada com 10 C, em relação as outras preparações. Esta banda foi atribuída ao dopante (BF_4^-) indicando que o processo de eliminação do excesso de eletrólito de suporte preso na matriz polimérica não foi eficiente. A eliminação do eletrólito de suporte foi feita por lavagens sucessivas do polímero adsorvido ao eletrodo em diferentes soluções de acetonitrila. Esses resultados indicam que não foi possível diferenciar e quantificar o BF_4^- como dopante ou como impureza (excesso). O espectro FTIR do sal Et_4NBF_4 é apresentado na Fig. 3.32.

Os espectros FTIR da forma Red, apresentados na Figura 3.31, apresentaram variações para as amostras preparadas com diferentes cargas (Tabela 3.2). Na região de 3400 cm^{-1} são observadas variações na intensidade relativa das bandas. A banda em 3385 cm^{-1} , atribuída ao estiramento (N-H), tem sua intensidade relativa aumentada com o aumento da carga. Voltaremos a este ponto na discussão sobre as atribuições do espectro FTIR. Da mesma forma, as bandas em 1311 e 820 cm^{-1} , atribuídas a $\nu(\text{N}-\text{C})$ do anel benzênico e $\beta(\text{CH})$ do benzeno para-disubstituído, aumentam de intensidade. Pode-se relacionar este resultado com o aumento no grau de polimerização.

Fig. 3.30 - Sequência dos espectros FTIR das PDFA(Ox), geradas com diferentes cargas.

Fig. 3.31 - Sequência dos espectros FTIR das PDFA(Red), geradas com diferentes cargas.

Tab. 3.1 - Valores de frequências infravermelho (em cm^{-1}) das PDFA na forma Ox geradas com diferentes cargas.

5 C	10 C	20 C
3054(sh)	3054(sh)	3056(sh)
3033(w)	3034(w)	3037(w)
1611(sh)	1611(sh)	1611(sh)
1596(s)	1596(s)	1596(s)
1560(sh)	1556(sh)	1562(sh)
1496(s)	1493(s)	1496(s)
1444(s)	1444(s)	1444(s)
1378(m)	1378(m)	1381(m)
1311(mw)	1311(mw)	1311(mw)
1290(w)	1290(w)	1287(w)
1241(mw)	1238(mw)	1241(mw)
1186(mw)	1187(mw)	1187(mw)
1123(mw)	1123(mw)	1123(mw)
1084(m)	1084(mw)	1084(m)
1026(mw)	1023(mw)	1026(mw)
999(w)	999(w)	999(w)
917(w)	914(w)	917(w)
860(w)	865(w)	865(w)
823(mw)	823(mw)	820(mw)
760(mw)	762(mw)	762(mw)
698(m)	695(m)	696(m)
661(w)	661(w)	661(w)
604(w)	604(w)	604(w)
501(w)	501(w)	501(w)

obs.: (s) = forte, (ms) = média forte, (m) = média,
 (mw) = média fraca e (w) = fraca.
 (sh) = ombro.

Tab. 3.2 - Valores de frequências infravermelho (em cm^{-1}) das PDFA na forma Red geradas com diferentes cargas.

5 C	10 C	20 C	30 C
-	3385(ww)	3385(ww)	3385(w)
3056(sh)	3056(sh)	3056(sh)	3052(sh)
3028(w)	3028(w)	3028(w)	3029(w)
1611(sh)	1611(sh)	1611(sh)	1615(sh)
1596(s)	1596(s)	1596(s)	1596(s)
1499(s)	1499(s)	1496(s)	1496(s)
1444(s)	1444(s)	1444(s)	1444(s)
1384(mw)	1387(mw)	1384(mw)	1380(mw)
1311(w)	1311(mw)	1311(mw)	1311(m)
1288(w)	1288(w)	1290(w)	1288(sh)
1238(w)	1238(w)	1235(w)	1238(w)
1187(ms)	1187(ms)	1187(ms)	1184(ms)
1080(w)	1088(w)	1088(w)	1088(mw)
1023(w)	1023(w)	1023(w)	1023(w)
1000(w)	1000(w)	1000(w)	1000(w)
920(w)	920(w)	920(w)	920(w)
859(w)	859(w)	859(w)	859(w)
823(w)	823(w)	820(w)	820(w)
759(m)	753(m)	750(m)	750(m)
698(ms)	696(ms)	696(ms)	696(ms)
647(w)	647(w)	647(w)	647(w)
501(mw)	501(mw)	501(mw)	500(mw)

obs: (ww) = muito fraco.

Fig. 3.32 - Espectro FTIR do sal Et_4NBF_4 .

Na Tabela 3.3 é apresentada uma atribuição tentativa para a DFB, baseada principalmente no livro de Varsanyi [10], onde é utilizada a notação de Wilson [11], para os modos vibracionais do benzeno e seus derivados. Foram utilizados também os trabalhos de Comisso *et al.* [12], Guay e Dao [13], Quillard *et al.* [14] e Tang *et al.* [15] sobre a atribuição do espectro infravermelho da PDFA, PANI e difenilamina, respectivamente. A correlação entre os modos vibracionais do benzeno e dos anéis semi-quinônicos e quinônicos, apresentados na Tabela 3.3, foi feita através da comparação entre os espectros da DFB (Figura 3.33), PDFA preparada quimicamente (Figura 3.34) e dos polímeros na forma Ox e Red. Os dados descritos para a PANI na revisão bibliográfica do Capítulo 1 foram utilizados para complementar a Tabela, relacionando as diferenças observadas nos espectros das formas Ox e Red.

Fig. 3.33 - Espectro FTIR do dímero (DFB).

Fig. 3.34 - Espectro FTIR da PDFa preparada quimicamente.

Tab. 3.3 - Valores de frequências infravermelho (em cm^{-1}) das espécies indicadas. Uma atribuição tentativa é apresentada.

DFB	PDFA (química)	PDFA Red(30 C)	PDFA Ox(20 C)	atribuição
3385(m)	3388(w)	3385(w)	-	$\nu(\text{NH})$
3055(w)	3053(sh)	3052(sh)	3056(sh)	$\nu(\text{CH})$
3035(w)	3030(mw)	3029(w)	3037(w)	$\nu(\text{CH})$
		1611(sh)	1611(sh)	$\nu\text{C}=\text{Caq}$
1595(s)	1597(s)	1596(s)	1596(s)	$\nu_{8a}(\text{C}=\text{C})$
			1562(sh)	$\nu\text{N}-\text{C}(\text{asq})$
1507(s)				$\nu_{19a}(\text{C}=\text{C})$
	1498(s)	1496(s)	1496(s)	$\nu_{19a}(\text{aq})$
1437(mw)	1450(sh)			$\nu_{19b}(\text{C}=\text{C})$
		1444(s)	1444(s)	$\nu_{19b}(\text{aq}) + \text{Et}_4\text{NBF}_4$
1400(w)	1396(w)			$\beta(\text{NH})$
		1380(mw)	1381(m)	$\nu\text{N}-\text{C}(\text{aq})$
1340(m)	1340(sh)	-	-	$\nu\text{N}-\text{C}(\text{anel})$
1319(s)	1317(m)	1311(m)	1311(mw)	$\nu\text{N}-\text{C}(\text{anel})$
1275(mw)	1279(sh)			$\nu\text{C}-\text{C}$ entre anéis
		1288(sh)	1287(w)	$\nu\text{C}-\text{C}$ entre aq
1235(m)	1234(mw)	1238(w)	1241(mw)	$\nu\text{N}-\text{C}(\text{anel})$
1171(m)	1176(m)			$\nu_{9a}/\beta\text{CH}$ ip p-subst.
		1184(ms)	1187(mw)	$\nu_{9a}/\beta\text{CH}$ ip aq
			1123(mw)	βCH asq
	1109(mw)			$\nu_3 \text{SO}_4^{2-}$
1077(mw)	1077(sh)			$\nu_{18b}/\beta\text{CH}$ ip m-sub.
		1088(mw)	1084(m)	$\nu_{18b}/\beta\text{CH}$ ip m-sub. aq + BF_4^-
1029(mw)	1029(w)	1023(w)	1026(mw)	$\nu_{18a}/\beta\text{CH}$ ip
995(mw)	992(w)	1000(w)	999(mw)	$\nu_{12}/\text{resp. anel}$
938(w)	895(w)	920(w)	917(mw)	$\nu_{12}/\text{resp. anel}$
876(mw)	877(w)			$\nu_{10a}/\beta\text{CH}$ op p-disub.
			865(w)	$\nu_{10a}/\beta\text{CH}$ op (asq)
		859(w)		$\nu_{10a}/\beta\text{CH}$ op (aq)
830(m)	820(m)	820(mw)	820(mw)	$\nu_{11}/\beta\text{CH}$ op p-disub.
789(w)	-	-	-	?
750(ms)	750(m)	750(mw)	762(mw)	$\nu_{11}/\beta\text{CH}$ op m-sub.
695(m)	697(m)	696(ms)	696(m)	$\nu_{11}/\beta\text{CH}$ op m-sub.
659(w)	-	647(w)	661(w)	$\nu_{6b}/\text{resp. anel}$
628(w)	-	-	-	?
	620(w)			$\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$
565(w)	-	-	-	?
	585(w)	-	604(w)	?
509(mw)	510(mw)	500(mw)	501(w)	$\nu_{16b}/\text{esq. op p-disub.}$

obs.: intensidades relativas dados por: (s) = forte, (ms) = média forte, (m) = média, (mw) = média fraca e (w) = fraca - (sh) = ombro.

símbolos - ip = no plano; op = fora do plano; β = deformação de ângulo; p = para e m = mono;

aq = anel quinônico; asq = anel semi-quinônico; resp. anel = respiração do anel e esq. = esqueleto.

As diferenças significativas observadas nas várias regiões dos espectros infravermelho são as seguintes:

1. Região de 1600 - 1450 cm^{-1}

Os modos de estiramento ($\text{C}=\text{C}$) do anel aromático, deformação N-H e estiramento $\text{C}=\text{N}$ absorvem nesta região do espectro. Em geral, a banda de deformação N-H é muito fraca enquanto que as bandas em 1600-1580 e 1510-1500 cm^{-1} são fortes e relacionadas ao benzeno 1,4-disubstituído.

A banda em 1611 cm^{-1} nos espectros da forma Ox e Red foi atribuída ao modo ν_{8a} ($\text{C}=\text{C}$) em comparação à atribuição da banda em 1595 cm^{-1} a este modo na DFB.

O modo ν_{19a} ($\text{C}=\text{C}$) do anel benzênico no espectro da DFB em 1507 cm^{-1} corresponde à banda em 1496 cm^{-1} do anel quinônico nos espectros da PDFA(Ox) e (Red) e da PDFA preparada quimicamente.

Os modos ν_{19b} ($\text{C}=\text{C}$) do anel benzênico atribuído à banda em 1437 cm^{-1} no espectro da DFB corresponde à banda em 1444 cm^{-1} do anel quinônico nos espectros da PDFA(Ox) e (Red).

Foi atribuído a banda em 1400 cm^{-1} ao modo $\beta(\text{NH})$ de aminas secundárias aromáticas [13,14].

O estiramento N-C(anel) da forma semi-quinônica da DFB pode ser atribuída à banda em 1562 cm^{-1} no espectro da PDFA(Ox) [7,16].

Pode-se também relacionar a banda em 1556 cm^{-1} , observada para a forma Ox, com uma estrutura quinônica protonada. Esta afirmativa é baseada nos dados da literatura [17], onde observou-se para a PANI na forma esmeraldina-HCl uma banda nesta região do espectro. Na forma Red tem-se uma estrutura quinônica, mais isenta de cargas, que por isso não deve apresentar uma banda nesta região do espectro infravermelho. Iremos discutir esta atribuição de forma mais criteriosa no Capítulo posterior.

2. Região de 1275 - 1288 cm^{-1}

A frequência de estiramento ($\text{C}-\text{C}$) entre anéis benzênicos, atribuída a banda em 1275 cm^{-1} no espectro da DFB, baseado no trabalho da n,n',n'-tetrametilbenzidina (TMB) [18], corresponde à banda em 1288 cm^{-1} da estrutura quinônica nos espectros da forma Ox e Red.

3. Região de 1400 - 1240 cm^{-1}

Esta é a região de estiramento N-C(anel) de aminas aromáticas.

A frequência de estiramento do N-C(anel), quando este carbono pertence a uma estrutura benzênica, é atribuída no dímero (DFB) à banda intensa em 1319 cm^{-1} . Nos espectros das preparações eletroquímicas dos polímeros, as bandas em 1311 cm^{-1} são observadas com intensidades relativas fracas. O mesmo ocorre com as bandas em 1340 e 1235 cm^{-1} , onde a primeira banda não aparece no espectro das PDFAs Ox e Red e a segunda aparece com uma intensidade relativa fraca. Para a PDFA, preparada quimicamente, a banda em 1317 cm^{-1} foi observada com uma intensidade relativa menor que para a observada no espectro da DFB. O mesmo número de bandas relacionados ao estiramento N-C(anel), para a PDFA, observou-se para a PANI [15].

A forma Ox e Red apresentam a banda em 1380 cm^{-1} que foi relacionado a este modo para uma estrutura quinônica, considerando a banda em 1416 cm^{-1} observado no espectro Raman da DFB^{2+} [19].

4. Região de $1220 - 650\text{ cm}^{-1}$

Esta é a região das frequências de deformação no plano e fora do plano das ligações C-H dos anéis aromáticos.

O modo $\nu_{9a}\beta\text{CH}$ no plano do anel benzênico para-dissubstituído atribuído à banda em 1171 cm^{-1} corresponde à banda em 1187 cm^{-1} do anel quinônico.

Por analogia à atribuição da banda em 1077 cm^{-1} ao modo $\nu_{18b}\beta\text{CH}$ no plano no espectro da DFB, é atribuído a esse modo a banda em 1088 cm^{-1} nos espectros da forma Ox e Red.

Os modos 11, guarda chuva dos H do anel benzênico, são observados em todos os espectros infravermelho da DFB e PDFAs. As bandas em 750 e 695 cm^{-1} são características do grupo terminal, ou seja, um grupo benzeno monosubstituído enquanto que a banda em 830 cm^{-1} é característica de um grupo para-disubstituído do benzeno.

O modo 10a foi atribuído baseado na frequência característica de βCH para anéis p-disubstituídos [18], sendo as bandas em 865 e 859 cm^{-1} atribuídas a este modo para as estruturas semi-quinônicas e quinônicas, respectivamente.

Baseado nos dados Raman que indicaram a presença da espécie DFB^{+} na matriz polimérica da forma Ox, as bandas em 1123 e 865 cm^{-1} , podem ser atribuídas aos modos βCH da espécie DFB^{+} no espectro FTIR da forma Ox.

Esta região pode também ser característica de modos de respiração do anel (ν_{12} e ν_{6b}) e baseado na atribuição da n,n',n' -TMB [18], ao modo ν_{16b} , esqueleto fora do plano para benzeno.

5. Região de 3100 - 2800 cm^{-1}

Esta é a região onde são encontradas bandas dos modos de estiramento C-H. As bandas no espectro da DFB são fracas, observadas em 3055 e 3035 cm^{-1} . A intensidade relativa da banda em 3055 cm^{-1} decresce para as PDFAs, indicando que o número de átomos de H ligados ao anel benzênico foi reduzido.

6. Região de 3500 - 3100 cm^{-1}

Esta é a região das frequências de estiramento N-H. As absorções da PDFA nesta região são fracas.

A banda em 3385 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{NH})$ no espectro do dímero é observada no espectro da PDFA preparada quimicamente, com intensidade relativa menor do que no espectro do dímero. Este fato nos leva a pensar em uma protonação do grupo NH com a formação de sais de amônio, acarretando uma carga positiva localizada sobre o átomo de N (no caso, se esta carga fosse delocalizada pela cadeia do polímero, esperava-se não verificar alterações no espectro infravermelho). Os sais de amônio apresentam uma banda ao redor de 2900 cm^{-1} [20], mas esta não é observada no espectro da PDFA preparada quimicamente. Outra hipótese seria a formação de grupos $\text{Q} = \text{NH}$ (onde Q significa grupo quinônico). Para este grupamento a frequência de estiramento NH poderia ser encontrada por volta de 3000 cm^{-1} [7, 15 e 20], que também não foi observado. Essa mesma banda não é observada nos espectros das PDFAs geradas eletroquimicamente.

Este último argumento é consistente com o trabalho de Furukawa *et al.* [7], que consideraram a presença de grupos (B) e (B^+) na matriz polimérica da PANI

Estas espécies apresentaram, nos espectros infravermelho, as frequências entre 3400-3100 cm^{-1} , atribuído à espécie B e entre 3000-2200 cm^{-1} , relacionado à espécie B^+ .

Na amostra da forma Red o decréscimo na intensidade da banda em 3385 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{NH})$, em comparação com o $\nu(\text{NH})$ no espectro da DFB, se deve provavelmente à perda de ligações NH, caracterizando a formação de uma estrutura quinônica.

Furukawa *et al.* [7] observaram que filmes contendo, além das espécies B e B^+ a espécie B^{2+} , não apresentaram bandas nas regiões do espectro relacionadas ao estiramento NH e ao estiramento NH de sais de amônio, devido a uma diminuição considerável na relação sinal/ruído dos espectros infravermelho.

No espectro da forma Ox, apesar de se ter um espectro FTIR de boa qualidade, não foi observado o estiramento NH. Isto pode indicar que a dopagem ocorre sobre o átomo de N imínico ou considerando os dados Raman, onde se observa um espectro característico da espécie DFB^+ , o fato de se formar esta espécie talvez afete a ligação NH.

Nossos resultados FTIR comprovam que na forma Ox o íon dopante participa na neutralização das cargas nesta estrutura, enquanto que o filme na forma Red sua estrutura não é predominantemente carregada.

A banda observada em 1084 cm^{-1} neste espectro, está associada ao íon dopante (BF_4^-) , comparado com as frequências do sal Et_4NBF_4 .

3.4 - Conclusões

As frequências Raman ressonante (RR) observadas para as espécies DFB^{2+} e DFB^+ em solução, próximas ao eletrodo, são as mesmas observadas no experimento RR *in situ* para os segmentos destas espécies na matriz polimérica, que nos leva a concluir que não é possível observar o efeito do aumento do tamanho das cadeias nos polímeros condutores por RR.

A ocorrência da seguinte reação de sinproporcionamento

favorece a presença das espécies $\text{DFB}^{+\cdot}$ em solução durante a síntese da PDFA, verificado por EPR e UV-Vis.

A alta estabilidade dos segmentos de $\text{DFB}^{+\cdot}$ na matriz polimérica, caracterizado pelas técnicas Raman ressonante e infravermelho, se deve provavelmente as interações que ocorrem entre essas cadeias poliméricas. Assim, as propriedades observadas dos filmes da PDFA (Ox) com a radiação excitante e pH devem ser explicadas em termos do enfraquecimento destas interações.

3.5 - Referências

- 1 - H. Debrodt e K.E. Heusler, *Electrochim. Acta* 27(2), (1982)189-195.
- 2 - J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi e G. B. Street, *Phys. Rev. B*, 30(2), (1984)1023.
K. Yakushi, L. J. Lauchlan, T. C. Clarke e G. B. Street, *J. Chem. Phys.*, 79(10), (1983)4774.
- 3 - G. Cauquis, J. Cognard e D. Serve, *Electrochim. Act.*, 20(1975)1011.
- 4 - J. L. Brédas, J.C. Scott, K. Yakushi e G.B. Street, *Phys. Rev. B*, 30(1984)1023.
- 5 - I. Harada, Y. Furukawa, M. Tasumi, H. Shirakawa e S. Ikeda, *J. Chem. Phys.*, 73(1980)4736.
- 6 - S. Stafström, J.L. Brédas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang e A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 59(1987)1464.
- 7 - Y. Furukawa, T. Hara, Y. Hyodo e I. Harada, *Synth. Metals*, 16(1986)189.
- 8 - H. Eckhardt, L.W. Schaklette, J.S. Szobota e R.H. Baughman, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, 117(1985)401.
- 9 - M. Bartonek e H. Kuzmany, *Synth. Metals*, 37(1990)57.
- 10 - G. Varsányi, "Vibrational spectra of benzene derivatives", Academic Press, N.Y., 1969, p. 141.
- 11 - E. B. Wilson, J. C. Decius e P. C. Cross, "Molecular vibrations", McGraw-Hill, 1955.
- 12 - N. Comisso, S. Daolio, G. Mengoli, R. Salmaso, S. Zecchin e G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.*, 255(1988)97.
- 13 - J. Guay e L.H. Dao, *J. Electroanal. Chem.*, 274(1989)135.
- 14 - S. Quillard, G. Louarn, J.P. Buisson, S. Lefrant, J. Masters e A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 49-50(1992)525.

- 15 - J. Tang, X. Jing, B. Wang e F. Wang, *Synth. Met.*, 24(1988)231.
- 16 - S. Akyüz, T. Akyüz e J.E.D. Davies, *J. Molec. Struct.*, 293(1993)279.
- 17 - R. P. McCall, J. M. Ginder, J. M. Leng, H. J. Ye, S. K. Manohar, J. G. Masters, G. E. Asturias, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, 41(1990)5202.
- 18 - R.E. Hester e K.P.J. Willians, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 77(1981)541.
- 19 - H. de Santana, M.L.A. Temperini e J.C. Rubim, *J. Electroanal. Chem.*, 356(1993)145.
- 20 - Y. Cao, S. Li, Z. Xue e D. Guo, *Synth. Met.*, 16(1986)305.

Capítulo 4 - Caracterização da Polidifenilamina por Outras Técnicas

4.1 - Introdução

Além da investigação espectroscópica da PDFA foram utilizadas outras técnicas para complementar o conhecimento da natureza desses polímeros.

A cromatografia de permeação em gel (CPG) foi utilizada para verificar o grau de polimerização da PDFA e a Termogravimetria (TG) forneceu informações sobre o comportamento térmico do polímero.

Tentou-se obter a distribuição de peso molecular e a dispersividade do polímero utilizando a técnica CPG. Mas devido a insolubilidade característica destes materiais, passou-se a fracionar a massa polimérica obtida na síntese e foram caracterizadas apenas as frações compostas de oligômeros. Foram obtidas a distribuição de peso molecular e a polidispersividade dessas frações.

Obteve-se os espectros FTIR das PDFAs (Ox) e (Red) em diferentes temperaturas. Os resultados demonstraram que em 400° C o espectro da PDFA(Ox) é semelhante ao da PDFA(Red), sugerindo uma transição de um polímero condutor para um isolante nesta temperatura.

Foi sintetizado a PDFA(Ox) com um baixo peso molecular e comprovado por Raman a presença das espécies DFB⁺, e com os resultados de infravermelho pode-se propor um modelo que explique a transferência de carga em polímeros condutores.

Estudou-se o comportamento térmico dos polímeros da PDFA nas formas Ox e Red e de uma fração de baixo peso molecular da PDFA(Ox) através das técnicas TG/DTG e DSC (Calorimetria de varredura diferencial). Os produtos resultantes do processo de termodecomposição das PDFAs foram caracterizados pela espectroscopia infravermelho.

Este estudo teve origem na investigação por espectroscopia Raman e infravermelho de uma transição de fase do polímero condutor para um polímero isolante, onde as diferentes espécies da DFB estão presentes na matriz polimérica da PDFA [1].

Foi construído um condutivímetro para as medidas de condutividade elétrica (c.c.) das PDFAs (Ox) e (Red), pelo método de duas pontas, com o objetivo de verificar os valores de condutividade característicos das PDFAs condutora e isolante, respectivamente, sintetizadas em diferentes condições eletroquímicas.

4.2 - Experimental

A cromatografia de permeação em gel (CPG) foi realizada no Laboratório de Físico-Química Orgânica da USP de São Carlos. Utilizamos para as PDFAs preparadas química e eletroquimicamente um cromatógrafo da Waters Associates, acoplado a um espectrofotômetro de comprimento de onda fixo em 254 nm (detector) (modelo 440), um integrador (modelo 730-150C) e um injetor (modelo U6K). As amostras foram injetadas no cromatógrafo utilizando-se uma bomba modelo 6000 A, em um fluxo de 1,00 ml/min, passando por uma pré-coluna de tamanho de partícula de 5 μm e por três colunas em série PLGel 10³ Å, 500 Å e 100 Å de tamanho de partícula de 10 μm . O solvente utilizado foi THF e o volume de injeção de 20 μl em temperatura ambiente (23 °C).

A CPG das várias frações de PDFA extraídas no aparelho de Soxlet foi realizada utilizando-se um cromatógrafo da Shimadzu, acoplado a um espectrofotômetro de comprimento de onda fixo em 254 nm. As colunas utilizadas foram PLGel + PLGel 10⁴ Å + 10³ Å + 500 Å.

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) das PDFAs preparadas química e eletroquimicamente foram obtidas no Laboratório de Análise Térmica do IQ-USP em um equipamento de TG da Perkin-Elmer, série delta (modelo TGA-7). As amostras dos polímeros eram colocadas no porta-amostra de platina do aparelho, devidamente fechado para evitar eventual perda de sólido por arraste do ar comprimido. A massa inicial da amostra (m_0) corresponde ao valor 100 % na ordenada da curva TG. Utilizou-se uma razão de aquecimento de 10°/minuto sob atmosfera dinâmica de ar comprimido.

As curvas TG e DTG das PDFA(Ox) e (Red) e da PDFA(Ox) de baixo peso molecular foram obtidas numa Termobalança TGA 7 (Perkin-Elmer) e/ou da TGA 50 (Shimadzu) sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, com uma razão de aquecimento de 10 e 20 °C/min, empregando cadinho de platina com massa de amostra entre 1,5 e 3,5 mg.

As curvas DSC das mesmas amostras referidas no parágrafo anterior e da PDFA preparada quimicamente, foram obtidas numa célula DSC 25 da Mettler sob atmosfera dinâmica de N₂, com razão de aquecimento de 10 e 20 °C/min, empregando cápsula de Alumínio com massa de amostra entre 2 e 3 mg. Algumas amostras após aquecidas até próximo de 100 °C, foram resfriadas e reaquecidas nas mesmas condições a fim de testar a reversibilidade do evento nesta faixa de temperatura.

A PDFA(Ox) e (Red) preparadas, como descrito no Capítulo anterior, foram utilizadas para obtenção dos espectros infravermelho (FTIR) em diferentes temperaturas. As pastilhas de PDFA + KBr foram colocadas na mufla em diferentes temperaturas, por 15 minutos. Após resfriamento da amostra em dessecador obteve-se os espectros FTIR. Foram obtidos também os espectros FTIR do Et_4NBF_4 em diferentes temperaturas, seguindo o mesmo procedimento. Os espectros FTIR dos polímeros e da amostra do sal foram obtidos no espectrômetro interferométrico FT-Bomem (DA 3.16).

Preparou-se várias amostras de polímeros da PDFA(Ox) da seguinte forma:

Gerou-se o polímero após a passagem de 11 C.cm^{-2} sobre o eletrodo de platina em solução de $10^{-1} \text{ M DFA} + 10^{-1} \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$ -acetonitrila. O polímero adsorvido no eletrodo foi seco com a passagem de N_2 por 5 min. Após retirar o polímero do eletrodo este foi seco sob vácuo. A fração polimérica solúvel da síntese eletroquímica foi obtida pela evaporação do solvente utilizando um fluxo de ar quente.

As duas amostras, assim preparadas, foram denominadas como: amostra de eletrodo, aquela aderida à superfície do eletrodo e amostra da solução, aquelas espécies de PDFA solúveis durante a síntese eletroquímica.

Ambas as amostras foram submetidas ao seguinte tratamento:

1 - extração em água no aparelho de Soxhlet, por uma hora. Este tratamento visou a remoção do excesso de Et_4NBF_4 .

2 - extração com acetonitrila, por uma hora.

3 - secagem das frações solúvel e insolúvel em acetonitrila sob vácuo dinâmico por 12 horas.

A seguir é apresentado um fluxograma de preparação para as amostras citadas, com o objetivo de ilustrar o procedimento descrito anteriormente.

A caracterização por infravermelho das amostras foram feitas em pastilhas de KBr na relação 1:100, no equipamento da Perkin-Elmer (mod. 180).

Foi sintetizado também a PDFA(Ox) em solução de 0,3 M DFA + 1 M NaClO₄-H₃CCN, com o objetivo de termos uma quantidade maior das amostras para um posterior estudo por análise térmica. Estas amostras foram preparadas como descrito anteriormente em solução de Et₄NBF₄ - acetonitrila, mas com a passagem de 18 C.cm⁻². Este polímero sofreu o mesmo tratamento descrito acima.

Com as mesmas pastilhas das amostras utilizadas para os espectros infravermelho, foram registrados os espectros de absorção UV-Vis, no aparelho da Beckman DU70. Foram obtidos os espectros em solução de acetonitrila e THF da amostra polimérica insolúvel em água, proveniente da fração solúvel da síntese eletroquímica.

Os espectros Raman ex situ foram obtidos no espectrômetro da Spex com radiação excitante 514,5 nm e potência de laser 30 mW.

Os espectros infravermelho da PDFA(Ox) de baixo peso molecular foram registrados no espectrômetro interferométrico FT-Michelson da Bomem para acompanhar os processos de termodecomposição, mantendo-se a temperatura de registro acima daquela em que ocorre os eventos térmicos sem variação de massa. Isto foi possível devido a utilização de uma cela de aquecimento conectada a uma fonte de tensão variável da Perkin-Elmer (modelo 124).

O aparelho para as medidas de condutividade elétrica (c.c.), construído neste laboratório, tem o esquema elétrico apresentado abaixo.

Fig. 4.1 - Diagrama eletrônico da fonte de alimentação

Lista de componentes da Figura 4.1:

T1 - Transformador.

F1 - Fusível 0,5 A.

CH1 - Chave liga-desliga 2 x 2.

PR - Ponte retificadora da corrente.

R1 - Resistor.

L1 - LED 5 mm (vermelho).

C1 e C2 - Capacitores eletrolíticos.

IN4002 - Diodo.

Fig. 4.2 - Diagrama eletrônico do estabilizador de tensão

Lista de componentes da Figura 4.2:

R2, R3, R4 e R5 - Resistores.

LM317 - Circuito integrado.

IN4002 - Diodo.

P1 - Potenciômetro linear.

Z1 - Diodo zener.

C3 e C4 - Capacitores eletrolíticos.

CH2 - Chave 1 x 2.

Fig. 4.3 - Diagrama eletrônico da chave seletora com o arranjo mecânico para pastilha

Lista de componentes da Figura 4.3:

R6, R7, R8, R9, R10, R11 e R12 - Resistores

CH3 - Chave seletora 1 x 7.

CH4 - Chave 2 x 2.

* arranjo mecânico para pastilha.

Obteve-se a condutividade através das seguintes relações:

$$R_{pol.} = V_{pol.} \cdot R_{ref.} / V_{ref.}$$

$$\sigma = 1 / R_{pol.} \times L / s$$

onde os símbolos e os respectivos índices são:

σ	condutividade (S/cm)
R	resistência (ohm)
V	voltagem (V)
L	espessura da pastilha (cm)
s	área de contato (cm ²)
ref.	referência
pol.	polímero

Foi verificada a resposta do aparelho em relação a resistências eletrônicas com valores conhecidos, medidas em um voltímetro comercial

com resistência de entrada alta. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1, sendo V_{ref} e R_{ref} a voltagem medida e a resistência conhecida, respectivamente, de referência do aparelho e V_{pol} , neste caso, representa a voltagem do resistor comercial e R_{medido} a resistência calculada. A diferença entre o valor da R medida e o valor de R real é praticamente insignificante, devendo ser considerado dentro dos erros experimentais.

Tab. 4.1 - Resposta do Condutímetro para medidas de resistência elétrica em relação a resistências elétricas conhecidas.

Posição	V_{ref}	V_{pol}	R_{ref}	R_{medido}	R_{real}	$\Delta R(\%)$
1	1,24	0,71	10^1	5,75	5,70	0,88
2	0,98	0,81	10^2	83,00	82,50	0,59
3	0,99	0,81	10^3	$8,2 \times 10^2$	$8,13 \times 10^2$	0,63
4	1,00	0,80	10^4	$8,07 \times 10^3$	$8,16 \times 10^3$	1,05
5	1,06	0,72	10^5	$6,82 \times 10^4$	$6,80 \times 10^4$	0,28
6	0,95	0,77	10^6	$8,09 \times 10^5$	$8,10 \times 10^5$	0,18
7	0,67	0,56	10^7	$8,34 \times 10^6$	$8,16 \times 10^6$	2,21

4.3 - Resultados e Discussão

4.3.1 - Cromatografia de permeação em gel (CPG)

O modo 11 de deformação de ângulo fora do plano dos hidrogênios do anel benzênico é utilizado na determinação do grau de polimerização de polímeros contendo anel benzênico [2,3]. Desta forma foi obtido a seguinte relação de intensidade entre as bandas no espectro infravermelho da DFB e das PDFAs:

$$\frac{X}{Y} = \frac{I_t^{\text{dim.}}(750)}{I_p^{\text{dim.}}(825)} \times \frac{I_p^{\text{pol.}}(825)}{I_t^{\text{pol.}}(750)}$$

obs.: t = grupo terminal e p = grupo para-disubstituído do benzeno.

onde X é a relação de intensidades entre as bandas 750 e 825 para o dímero e Y é a relação de intensidades dessas bandas no polímero. A banda em 750 cm^{-1} é característica do grupo terminal, ou seja, um grupo benzeno monosubstituído enquanto que a 825 cm^{-1} é característica de um grupo para-disubstituído do benzeno.

Esta relação, normalizada pelos valores de intensidade da banda em 750 cm^{-1} que não deve variar com o aumento da cadeia de um polímero linear, nos daria o número de grupos difenil na estrutura polimérica. Pelo valores de intensidades medidos, o número de grupos difenil nas estruturas das PDFAs preparadas química e eletroquimicamente são: 3 e 4, respectivamente. Este valor pode indicar que tetrâmeros são mais obtidos na síntese química e pentâmeros são preferencialmente na síntese eletroquímica.

Para termos uma confirmação do grau de polimerização da PDFA formada em uma síntese química e eletroquímica, foram obtidos os cromatogramas CPG, mas sem sucesso devido ao problemas de insolubilidade das amostras.

Tentou-se minimizar o problema de insolubilidade das amostras, passando a fracionar a PDFA preparada sobre a superfície do eletrodo de platina e trabalhando também com a PDFA gerada em solução.

Os fluxogramas abaixo apresentados, de preparação e extração, visam ilustrar e numerar as diferentes frações das PDFAs analisadas por CPG.

Das amostras de PDFA(Ox) preparadas em solução de 0,3 M DFA + 1 M NaClO₄ - H₃CCN, as frações analisadas estão numeradas no fluxograma à seguir.

O mesmo procedimento foi empregado para as amostras de PDFA(Ox) preparadas em solução 10⁻¹ M DFA + 10⁻¹ M Et₄NBF₄ - H₃CCN. Foram apenas analisadas as frações numeradas no fluxograma apresentado à seguir.

Os resultados obtidos pela cromatografia CPG são apresentados nas Figuras de 4.4 a 4.7. Para comparação é colocado o cromatograma do dímero (DFB).

Estes foram analisados em termos dos dados de diferenciação e integração das curvas, que deram os valores de peso molecular, dispersividade e as frações em peso apresentados na Tabela 4.2. Os valores de peso molecular calculados considerando uma curva de calibração, que utiliza como padrão o poliestireno monodisperso, foram corrigidos pelo valor de peso molecular do dímero.

Tabela 4.2 - Resultados obtidos pela cromatografia de permeação em gel para as diferentes amostras da PDFA.

Amostra	peso molecular	dispersividade	fração em peso(%)	atribuição
1	336	1,00619	100	dímero
2	945	1,10955	6,7	hexâmero
	625	1,00272	7,8	tetrâmero
	503	1,00425	8,5	trimero
	336	1,00609	65,5	dímero
	-	-	11,5	eletrólito
3	765	1,06643	5,4	pentâmero
	496	1,01387	11,6	trimero
	336	1,00910	27,0	dímero
	-	-	56,0	eletrólito
4	502	1,10944	15,0	trimero
	336	1,01265	10,0	dímero
	-	-	75,0	eletrólito
*5	959	1,07518	11,0	hexâmero
	637	1,00955	9,2	tetrâmero
	336	1,00634	77,5	dímero
	-	-	2,3	eletrólito
*6	-	-	-	-
*7	639	1,04796	4,6	tetrâmero
	498	1,00289	3,8	trimero
	336	1,00925	12,2	dímero
	-	-	79,4	eletrólito
*8	1710	1,31766	30,6	undecâmero
	940	1,05381	47,0	hexâmero
	336	1,00781	21,2	dímero
	-	-	1,2	eletrólito
9	943	1,09395	3,2	hexâmero
	628	1,00342	2,6	tetrâmero
	336	1,00815	67	dímero
	-	-	27,2	eletrólito
10	666	1,12938	23	tetrâmero
	513	1,00469	20	trimero
	336	1,02348	38	dímero
	-	-	19	eletrólito

obs.: * = parcialmente solúvel.

Fig. 4.4 - Cromatograma CPG da DFB (1) e das frações poliméricas de solução: (2) fração insolúvel da extração em água; (3) fração insolúvel da extração em acetonitrila e (4) fração solúvel da extração em acetonitrila. Polímero obtido eletroquimicamente em solução de NaClO_4 - acetonitrila.

Fig. 4.5 - Cromatograma CPG da DFB (1) e das frações poliméricas de eletrodo: (5) fração solúvel da extração em acetonitrila e (6) fração insolúvel da extração em acetonitrila. Polímero obtido eletroquimicamente em solução de NaClO_4 - acetonitrila.

Fig. 4.6 - Cromatograma CPG da DFB (1) e das frações poliméricas de eletrodo: (7) fração solúvel da extração em acetonitrila e (8) fração insolúvel da extração em acetonitrila. Polímero obtido eletroquimicamente em solução de Et_4NBF_4 - acetonitrila.

Fig. 4.7 - Cromatograma CPG da DFB (1) e das frações poliméricas de solução: (9) fração insolúvel da extração em acetonitrila e (10) fração solúvel da extração em acetonitrila. Polímero obtido eletroquimicamente em solução de Et_4NBF_4 - acetonitrila.

O cromatograma da DFB, amostra de n°. 1, apresenta um pico de eluição em 27 min. como observado nas Figuras. As outras amostras tem além deste pico outras estruturas definidas pelo cromatograma.

Na Tabela 4.2 é verificado que a amostra de n°. 2 apresenta uma polidispersividade igual a quatro, pois dos cinco picos observados no cromatograma, quatro são relacionados ao material polimérico e um pico atribuído ao eletrólito. Desse material, que se dissolveu totalmente em THF, 6,7% era devido as frações de hexâmeros, 7,8% de tetrâmero, 8,5% de trîmero e 65,5% de dímero. O pico negativo observado no cromatograma $\approx$ em 32,0 min., deve-se a compensação do sinal do solvente.

Analisando as amostras de n°. 3 e 4 podemos considerar que foi extraído da amostra n°. 2, 15% de trîmeros e 10% de dímeros, restando na amostra insolúvel 5,4 % de pentâmeros, 11,6% dos trîmeros e 27% de dímeros. A quantidade de eletrólito extraído nas duas amostras foi grande, como monstado na Tabela 4.2. Acredita-se que ocorreu uma distorção dos resultados, pois esperávamos que a fração da amostra n°. 2 de hexâmeros fosse observada pela técnica na amostra insolúvel ao tratamento e apenas o sinal de CPG de pentâmeros foi verificado para esta amostra.

Das demais amostras as de n°. 5 e 9 têm uma maior contribuição em massa da espécie dimérica, a de n°. 10 possui uma fração em peso de tetrâmero e trîmero comparável ao do dímero e a de n°. 8 apresenta uma quantidade maior das espécies undecâmero (30,6 %) e hexâmero (47%) em relação a espécie dimérica (21,2%).

Como as amostras de n°. 5 a 8 tiveram uma solubilidade baixa em THF, os resultados para elas obtidos não são confiáveis.

Desta forma não foi possível comparar os resultados das frações de PDFA que dissolveram parcialmente em THF, considerando que a técnica CPG não é quantitativa para analisar o polímero, conforme Watanabe *et al.* [4,5]. Contudo, o sinal CPG das frações de oligômeros da PDFA que foram totalmente dissolvidos em THF podem nos dar uma idéia da faixa de peso molecular e polidispersividade obtida nas extrações. À seguir comparou-se os resultados com os de infravermelho.

As semelhanças nas frequências e intensidades relativas entre os espectros infravermelho das diferentes frações da PDFA e o da DFB foram atribuídas ao valor da fração em peso do dímero nas amostras, que é maior em quase todas estas. Devido as semelhanças nos espectros constatou-se que o valor da polidispersividade observado na Tabela 4.2 para as várias amostras não influência nos espectros infravermelho.

As únicas variações observadas nos espectros das várias amostras foram nas intensidades relativas dos modos vibracionais atribuídos a deformação de ângulo CH do benzeno mono-substituído e para-disubstituído, relacionado analiticamente ao grau de polimerização das PDFAs. Entretanto, com os resultados mais completos observados com a técnica CPG não nos parece um dado confiável.

4.3.2 - Espectroscopia Infravermelho

Os espectros infravermelho das frações de PDFA obtidas nas diversas extrações, são apresentados na Figura 4.8. Para efeito de comparação é apresentado na Figura 4.8(1) o espectro infravermelho da DFB, onde as bandas mais intensas em 3390, 1590, 1500, 1430 e 1315 cm^{-1} são características de estrutura benzênica.

Fig. 4.8 - Espectros infravermelho da DFB(1) e de diferentes frações da PDFa; (2) fração insolúvel da extração em água. Polímero de solução, obtido eletroquimicamente em solução de NaClO_4 - acetonitrila; (3) e (4) fração insolúvel e solúvel da extração da amostra (2) em acetonitrila; (5) e (6) fração solúvel e insolúvel da extração em acetonitrila. Polímero de eletrodo; (7) e (8) fração solúvel e insolúvel da extração em acetonitrila. Polímero de eletrodo obtido eletroquimicamente em solução de Et_4NBF_4 - acetonitrila.

O espectro infravermelho da PDFA(Ox), amostra de n°. 2, obtida em solução durante a síntese eletroquímica e extraída em água, é apresentado na Figura 4.8(2). Este é semelhante ao da DFB, com exceção do ombro observado em 1490 cm^{-1} , do deslocamento e diminuição de intensidade da banda em 3390 cm^{-1} , características essas da presença de espécies quinônicas na PDFA.

Da amostra n°. 2 foram extraídas com acetonitrila duas amostras, uma insolúvel, n°. 3, e outra solúvel, n°. 4. Os espectros são apresentados na Figura 4.8(3) e 4.8(4), respectivamente. Estes espectros são semelhantes, com exceção de algumas intensidades relativas. Desta forma referiu-se ao espectro de somente uma amostra, no caso o da amostra solúvel.

O espectro da amostra n°. 4 apresentou um desdobramento notável na região de 1500 cm^{-1} , dando as bandas em 1510 e 1490 cm^{-1} . Estas últimas bandas se devem a presença de estruturas semi-quinônicas na matriz polimérica, responsável pelo desdobramento observado. As frequências observadas em 1140 , 1105 , 1080 e 620 cm^{-1} são características do ClO_4^- .

Comparando-se este espectro com o da DFB, existem ainda algumas diferenças nos espectros, além das já citadas. São observados os deslocamentos das bandas em 1430 e 1390 cm^{-1} , presentes no espectro da DFB, para 1450 e 1410 cm^{-1} , com aumento de intensidade. Ocorre também a diminuição de intensidade das bandas em 1330 , 1315 e 1168 cm^{-1} . Por analogia com os dados discutidos no Capítulo anterior, pode-se concluir que estas variações se devem a presença da estrutura quinônica juntamente com a benzênica na matriz polimérica da estrutura composta por oligômero, de baixo peso molecular.

Observou-se uma banda em 3400 cm^{-1} , que foi relacionada ao estiramento NH, devido a presença de espécies semi-quinônicas na matriz polimérica [6].

Os espectros infravermelho das amostras solúvel e insolúvel em acetonitrila, da fração adsorvida no eletrodo, são apresentados na Figura 4.8(5) e 4.8(6), respectivamente. O espectro da amostra solúvel é semelhante ao da Figura 4.8(2). As frequências em 2930 e 2850 cm^{-1} são provenientes da contaminação do óleo da bomba de vácuo, durante a secagem sob vácuo dinâmico.

A amostra insolúvel apresentou no espectro infravermelho as bandas em 1550 , 1310 e 1280 cm^{-1} , que são características das estruturas semi-quinônicas em amostras de alto peso molecular. A presença dos anéis semi-quinônicos é o motivo porque o estiramento NH não é observado em 3390

cm^{-1} nestas amostras, como discutido no Capítulo anterior. A amostra apresenta uma banda larga e intensa na região de frequências do ClO_4^- .

Os espectros infravermelho das amostras de n.º 7 e n.º 8 são apresentados na Figuras 4.8(7) e 4.8(8), respectivamente. O espectro da amostra solúvel apresentou as frequências relacionadas ao BF_4^- , em 1120, 1080 e 1030 cm^{-1} . A observação no espectro de um ombro em 1490 cm^{-1} e da banda em 3390 cm^{-1} deve-se a uma maior presença de espécies benzênicas na matriz polimérica. Para a amostra insolúvel temos um espectro sem as bandas atribuídas ao BF_4^- e semelhante ao espectro anterior.

4.3.3 - Espectroscopia Eletrônica

Os espectros de absorção UV-vis de algumas amostras de PDFA(Ox) de baixo peso molecular foram analisados.

Comparando-se o espectro de absorção da DFB, Figura 4.9(1), e o da amostra de n.º 2, Figura 4.9(2), este último espectro mostrou-se semelhante ao da DFB, com a exceção que este último apresentou uma banda em 305 nm, ausente no espectro da DFB.

A banda de absorção em 305 nm é predominante nas amostras insolúveis e solúveis, como podemos verificar nos espectros da Figura 4.9(3) e 4.9(4), respectivamente. No espectro de absorção da amostra insolúvel é observado ainda um ombro em 340 nm, que no espectro da amostra solúvel não é tão pronunciado.

Assim, baseado nos dados de infravermelho das amostras (3) e (4), conclui-se que a banda em 305 nm é relacionada à perturbação dos anéis benzênicos pela presença de uma maior quantidade de espécies quinônicas.

Um deslocamento maior para o UV foi observado nos espectros UV-Vis das PDFAs Ox e Red para 286 nm, apresentado na Figura 4.10(a) e (b). Nestes espectros também não foi observado a banda em 340 nm.

A razão dos desdobramentos nos espectros infravermelhos da banda 1500 cm^{-1} em 1510 e 1490 cm^{-1} e da banda observada em 3400 cm^{-1} , para as amostras de n.º 3 e 4, se deve a uma maior estabilização das espécies DFB^+ , como será constatado nos espectros Raman obtidos para estas amostras.

Fig. 4.9 - Espectros de Absorção UV-vis da DFB(1) e das diferentes frações da PDFA: (2) fração insolúvel da extração em água. Polímero de solução, obtido eletroquimicamente em solução de NaClO_4 - acetonitrila; (3) e (4) fração insolúvel e solúvel da extração da amostra (2) em acetonitrila.

Fig. 4.10 - Espectros de Absorção UV-vis das PDFA Ox (a) e Red (b).

4.3.4 - Espectroscopia Raman

Os espectros Raman, obtidos com o objetivo de se identificar as espécies predominantes nas amostras de PDFA(Ox), são apresentados na Figura 4.11.

Para efeito de comparação é apresentado na Figura 4.11(1) o espectro Raman da DFB, onde as bandas em 1610, 1535, 1514, 1285 e 1200 cm^{-1} são características da estrutura benzênica. O espectro Raman da fração de PDFA apresentado na Figura 4.11(2), amostra de nº. 2, tem as mesmas bandas observadas no espectro da DFB, com exceção da banda pouco intensas em 1328 cm^{-1} , atribuída ao DFB^{+} , e as bandas em 1360 e 1430 cm^{-1} , que podem ser relacionadas ao DFB^{2+} .

Fig. 4.11 - Espectros Raman da DFB(1) e das diferentes frações da PDFA; (2) fração insolúvel da extração em água. Polímero de solução, obtido eletroquimicamente em solução de NaClO_4 - acetonitrila; (3) e (4) fração insolúvel e solúvel da extração da amostra (2) em acetonitrila; (5) e (6) fração solúvel e insolúvel da extração em acetonitrila. Polímero de eletrodo; (7) e (8) fração solúvel e insolúvel da extração em acetonitrila. Polímero de eletrodo obtido eletroquimicamente em solução de Et_4NBF_4 - acetonitrila. Radiação excitante 514,5 nm.

A extração em acetonitrila desta amostra apresentou duas frações, uma insolúvel (nº. 3) e outra solúvel (nº. 4). O espectro da fração insolúvel, Figura 4.11(3), apresentou as bandas em 1328, 1360 e 1540 cm^{-1} com intensidades relativas maiores que o espectro da Figura 4.11(2). Já a fração solúvel apresentou um espectro, Figura 4.11(4), mais característico da DFB^{+} e um desaparecimento das bandas relacionadas ao DFB.

Os espectros Raman das frações de PDFA de eletrodo, solúvel (nº. 5) e insolúvel (nº. 6) em acetonitrila, Figura 4.11(5) e 4.11(6), respectivamente, apresentaram as mesmas frequências observadas para o espectro da Figura 4.11(4), indicando que a espécie DFB^{+} é estabilizada numa estrutura de alto peso molecular. Foi observado um alargamento da linha base e uma contagem de fundo alta indicando a decomposição da amostra. O mesmo foi observado nos espectros Raman das frações solúvel (nº. 7) e insolúvel (nº. 8), apresentado na Figura 4.11(7) e 4.11(8), respectivamente.

4.3.5 - Termogravimetria

As curvas termogravimétricas TG e DTG das preparações química e eletroquímica da PDFA são apresentadas na Figura 4.12(a) e 4.12(b), respectivamente, onde se observa os processos degradativos. Embora para cada preparação eletroquímica da PDFA, as curvas TG não fossem rigorosamente reprodutíveis, colocou-se nas Figuras uma curva média dessas preparações.

Fig. 4.12 - Curvas termogravimétricas TG (a) e DTG (b) das preparações química (---) e eletroquímica (—) da PDFA.

Para a PDFA preparada eletroquimicamente ($m = 1,1$ mg) os processos ocorreram em três etapas principais, sendo estas de 26 a 234 °C ($\Delta m = 13\%$), de 234 a 400 °C ($\Delta m = 36\%$) e de 400 a 730 °C ($\Delta m = 50\%$), restando 1,35% do material. Para a PDFA preparada quimicamente ($m_0 = 1,7$ mg) o processo ocorreu em duas etapas, de 26 a 310 °C ($\Delta m = 7,5\%$) e de 310 a 664 °C ($\Delta m = 92\%$), restando 0,82% do material.

Pela Figura nota-se que a PDFA preparada quimicamente inicia sua decomposição térmica em uma temperatura mais alta que a PDFA preparada eletroquimicamente. Analisando de forma qualitativa, os estágios térmicos podem ser relacionados em função da temperatura de decomposição, pois ocorre quebra generalizada das ligações covalentes e transformação da matéria orgânica em produtos voláteis. A sublimação desses materiais voláteis era comprovada pela solidificação de espécies coloridas nas partes mais frias das paredes do aparelho de termoanálise.

Na Figura 4.13(a) e 4.13(b) são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG e DTG) das PDFA(Ox) e (Red), respectivamente, as quais mostram inicialmente pequena perda de massa até aproximadamente 100 °C, que pode ser atribuídas à eliminação do solvente.

No entanto, as curvas DSC para as duas amostras (Figura 4.14(a) e 4.14(b), respectivamente) mostram entre 60 e 70 °C uma endoterma que pode estar relacionada a uma transição cristalina, uma vez que essa endoterma reaparece quando amostras aquecidas até ≈ 90 °C e resfriadas à temperatura ambiente são reaquecidas com a mesma programação de temperatura. É observado na Figura 4.15(a) uma endoterma entre 20 e 40° C durante o aquecimento da PDFA(Ox), que com o reaquecimento desaparece, Figura 4.15(b), indicando um processo de eliminação de solvente.

Como observado nas curvas TG e DTG (Figura 4.13), após 100 °C ambas as amostras se decompõem em três etapas com diferentes percentuais de variação de massa mostrando se tratar de formas distintas. Porém, as sequências de espectros FTIR de ambas as amostras, que será apresentado posteriormente, indicam que a mesma espécie é obtida após o tratamento térmico da PDFA(Ox) e (Red) a 400 °C.

Fig. 4.13 - Curvas TG e DTG da PDFa(Ox) (a) e da PDFa(Red) (b).

Fig. 4.14 - Curvas DSC da PDFA(Ox) (a) e PDFA(Red) (b).

Fig. 4.15 - Curvas DSC da PDFA(Ox) durante um aquecimento (a) e reauecimento (b).

Os espectros FTIR das amostras de PDFA(Ox) e (Red) em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 4.16(a) e 4.16(b), respectivamente. Foi observado nos espectros da PDFA(Ox), Figura 4.16(a), que até 170° C poucas mudanças são observadas nas intensidades relativas dos espectros, com exceção da banda em 1381 cm^{-1} cuja intensidade relativa é reduzida pela metade. Estas variações são melhor acompanhadas na Tabela 4.3, apresentada à seguir.

Fig. 4.16 - Sequência dos espectros FTIR da PDFa(Ox) (a) e PDFa(Red) (b), nas diferentes temperaturas indicadas.

Tab. 4.3 - Valores de frequência e variação das intensidades relativas da PDFA(Ox) submetida à diferentes temperaturas.

Frequência/cm ⁻¹	Intensidades relativas			
	T amb.	100° C	170° C	400° C
1611	-	(sh.)	(sh.)	(sh.)
1596	(s)	(s)	(s)	(s)
1562	(sh)	(sh)	(sh)	-
1496	(s)	(s)	(s)	(s)
1444	(s)	(s)	(s)	(s)
1381	(m)	(mw)	(mw)	(w)
1350	-	-	-	(w)
1311	(mw)	(mw)	(mw)	(w)
1241	(m)	(mw)	(mw)	(w)
1187	(mw)	(mw)	(mw)	(m)
1123	(mw)	(mw)	(mw)	(m)
1084	(m)	(mw)	(mw)	(vs)
1026	(mw)	(mw)	(mw)	(w)
999	(w)	(w)	(w)	-
917	(w)	(w)	(w)	-
865	(w)	(w)	(w)	(w)
820	(m)	(m)	(m)	(mw)
762	(m)	(m)	(m)	(m)
696	(m)	(m)	(m)	(m)
661	(w)	(w)	(w)	(w)
501	(w)	(w)	(w)	(w)

obs.: vs= muito forte, s=forte, ms=média forte, m=média, mw=média fraca e w=fraca.

À medida que a temperatura é aumentada, observa-se nos espectros da PDFA(Ox) as seguintes variações: intensificação das bandas em 1611, 1596, 1444 e 1187 cm^{-1} que foram atribuídas a modos vibracionais da estrutura quinônica; diminuição da intensidade relativa das bandas em 1562, 1381 e 1241 cm^{-1} , atribuídas a modos do radical cátion e observação da banda em 1350 cm^{-1} atribuída à estrutura benzênica.

As bandas em 1123 e 1084 cm^{-1} são atribuídas ao sal Et_4NBF_4 . Devido à perda de composto volátil durante o aquecimento, as intensidades relativas dessas bandas são aumentadas.

O monitoramento por infravermelho do comportamento térmico da PDFA(Red) é mostrado na Figura 4.16(b) e Tabela 4.4.

Verifica-se que as variações espectrais com a temperatura da forma Red são menos pronunciadas que as observadas para a forma Ox.

O espectro da PDFA(Ox) tratada até a temperatura de 400° C é semelhante ao espectro da PDFA(Red). Este resultado indica que ocorreu uma mudança da estrutura presente na forma Ox para uma estrutura existente em maior quantidade na forma Red. Esta transformação consiste no desproporcionamento de segmentos de DFB^{+} à segmentos de DFB^{2+} e DFB, que foi denominado de transição de fase condutor - isolante [7].

Tab. 4.4 - Valores de frequência e variação das intensidades relativas da PDFA(Red) submetida à diferentes temperaturas.

Frequência/cm ⁻¹	Intensidades relativas		
	T amb.	170° C	400° C
1611	(sh.)	(sh.)	(sh.)
1596	(s)	(s)	(s)
1496	(s)	(s)	(s)
1444	(s)	(s)	(s)
1380	(m)	(m)	(m)
1350	(w)	(w)	(w)
1311	(mw)	(mw)	(mw)
1238	(w)	(w)	(w)
1184	(ms)	(ms)	(ms)
1088	(m)	(m)	(m)
1023	(w)	(w)	(w)
859	(w)	(w)	(w)
820	(m)	(m)	(m)
750	(m)	(m)	(m)
696	(ms)	(ms)	(ms)
647	(w)	(w)	(w)
500	(w)	(w)	(w)

Na Figura 4.17 é apresentado os espectros da forma Ox e Red após aquecimento a 600° C. Os espectros são semelhantes, ver Tabela 4.5, com exceção da banda em 1084 cm^{-1} , atribuído ao sal Et_4NBF_4 .

Fig. 4.17 - Espectros FTIR das PDFAs indicadas. Temperatura de 600°C.

Tab. 4.5 - Valores de frequência e variação das intensidades relativas das bandas PDFAs submetidas à 600° C.

Frequência\cm ⁻¹	Intensidades relativas	
	PDFa(Ox)	PDFa(Red)
1608	(s)	(s)
1447	(m)	(m)
1347	(sh.)	(sh.)
1305	(m)	(m)
1208	(w)	(w)
1156	(w)	(w)
1126	(w)	-
1084	(m)	-
859	(w)	(w)
808	(w)	(w)
741	(w)	(w)

Considerando que as amostras das PDFAs são decompostas à esta temperatura, baseado nos dados de TG e DTG, outras espécies mais estáveis presentes na matriz polimérica devem ser observadas, como o sal Et₄NBF₄. As frequências em 1126 e 1084 cm⁻¹, no espectro da PDFa(Ox), são atribuídas ao íon BF₄⁻, presente na matriz polimérica mesmo nesta temperatura. Na Figura 4.18 é apresentado o espectro FTIR do sal Et₄NBF₄ em diferentes temperaturas. Verificou-se que em 600° C, nas mesmas condições do espectro da Figura 4.17, a amostra do sal é totalmente decomposta. Não temos uma justificativa para a alta estabilidade térmica do íon BF₄⁻ na matriz polimérica.

Fig. 4.18 - Sequência dos espectros FTIR do sal Et_4NBF_4 , nas diferentes temperaturas indicadas.

Não foi possível atribuir o espectro a 600°C a nenhuma espécie. O espectro infravermelho do grafite apresenta bandas largas e centradas em 1588 e 1250 cm^{-1} . Este último espectro foi obtido mas não será apresentado.

Não pode ser observado por DSC (Figura 4.14(a)) qualquer indicação da transição de fase observada na sequência de espectros FTIR da PDFA(Ox), sendo que os eventos térmicos centrados em ≈ 210 e 410°C , valor este observado nos dois DSCs, são relacionados a eventos de perda de massa, conforme observado nos TG/DTG relativo a estas amostras.

Para se constatar que o processo térmico que ocorre entre 60 e 70°C é inerente ao material polimérico, foi obtido a curva DSC da polidifenilamina preparada quimicamente. As curvas da Figura 4.19 demonstram que ocorre um evento térmico na mesma faixa de temperatura em 60°C . Como os resultados Raman e infravermelho desse material indicaram a predominância da estrutura benzênica neste polímero não seria possível observar uma transição de fase condutor-isolante neste material, devido este já ser isolante. Assim pode-se, em primeira aproximação, atribuir este evento térmico à destruição da interação entre as cadeias poliméricas na matriz complexa da PDFA(Ox). Este evento por sua vez não afeta a PDFA(Red), devido talvez a ausência de ligações entre cadeias, que existem na estrutura da PDFA(Ox) e participam do processo de condução eletrônica.

Fig. 4.19 - Curvas DSC da PDFA preparada quimicamente.

O transporte elétrico em polímeros condutores é melhor entendido considerando que o filme deve ter uma boa mobilidade de cargas [8]. Existem três elementos que contribuem para a mobilidade das cargas: transporte intramolecular, transporte intercadeia e contatos interpartículas. Estes três compõem uma complicada rede resistiva (Figura 4.20), que determina a mobilidade efetiva dos transportadores de cargas.

Fig. 4.20 - Esquema da condutividade de um polímero condutor com A indicando o transporte de carga intracadeia, B o transporte intercadeia e C o transporte interpartícula, e as setas apresentam o caminho de uma carga migrando através do material [8].

As propriedades de transporte de cargas do poliacetileno (PA) tem sido extensivamente estudadas. É utilizado o termo condutividade macroscópica para os contatos entre as partículas. Como os filmes de PA são compostos de feixes de fibras com aproximadamente 50% do volume vazio, para um transporte de cargas contínuo estes vazios devem ser percorridos (Figura 4.20, processo C). Para uma condutividade microscópica (transportes intramolecular e intercadeia) a cadeia de PA é interrompida por defeitos (ligações cruzadas ou outras impurezas químicas) aproximadamente em cada 100 átomos de carbono, assim há necessidade das cargas saltarem de uma

cadeia para outra (Figura 4.20, processo B). Estes dados obtidos em PA confirmam que os transportes intercadeia e interpartículas são os fatores limitantes da condutividade.

Com estes resultados foi proposto que as reações de sinproporcionamento $\text{DFB} + \text{DFB}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{DFB}^+$ e de desproporcionamento $2\text{DFB}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{DFB} + \text{DFB}^{2+}$ podem ocorrer entre segmentos das cadeias da PDFA, sintetizada eletroquimicamente. Estas reações devem ocorrer devido o equilíbrio dinâmico de transporte de cargas intercadeia, como esquematizado abaixo:

O comportamento térmico e concomitante acompanhamento por infravermelho da amostra de n°. 4, de baixo peso molecular, será descrito abaixo com o objetivo de estudar as interações verificadas para as amostras de alto peso molecular. Esta amostra é relativa a fração da PDFA(Ox) de solução extraída em acetonitrila e foi escolhida devido aos resultados confiáveis de GPC, infravermelho e Raman.

Na Figura 4.21 são apresentadas as curvas TG e DTG da PDFA(Ox) de baixo peso molecular, proveniente da fração solúvel da síntese eletroquímica, após tratamento em acetonitrila. Observa-se que o material é termooestável até aproximadamente 100 °C. No entanto, a curva DSC da Figura 4.22 mostra uma endoterma com pico em 49 °C. Amostras aquecidas, resfriadas e reaquecidas permanecem apresentando o mesmo evento com o valor de ΔH praticamente constante (Figura 4.23(a) e 4.23(b)), neste caso observou-se, visualmente, que o material sofre um processo de fusão, diferentemente dos casos discutidos anteriormente para amostras geradas sobre o eletrodo de ITO.

Fig. 4.21 - Curvas TG e DTG da PDFA(Ox) de baixo peso molecular

Fig. 4.22 - Curva DSC da PDFA(Ox) de baixo peso molecular

Fig. 4.23 - Curvas DSC da PDFa(Ox) de baixo peso molecular durante um aquecimento (a) e reaquecimento (b)

Foram obtidos os espectros infravermelho da amostra mantendo-se a temperatura de registro acima daquela em que ocorre o evento térmico sem variação de massa. Esses espectros, apresentados na Figura 4.24, são comparados àqueles do material de partida e àqueles de amostras resfriadas a temperatura ambiente, após terem sido aquecidas até ≈ 70 °C. Os espectros FTIR apresentaram as seguintes variações com a temperatura, conforme mostrado na Tabela 4.6.

Tab. 4.6 - Variação das frequências na região do infravermelho (em cm^{-1}) e intensidades relativas no espectro da PDF(AOx), de baixo peso molecular, submetida a diferentes tratamentos térmicos. A temperatura indicada era mantida durante os espectros.

Temperat. ambiente	Aquecido a 50 °C	Aquecido a 70 °C	Resfriado a T. amb.	Reaquecido a 70° C
3400(mw)	3400(mw)	-	-	-
3380(m)	3380(m)	3388(m)	3388(m)	3388(m)
3090(w)	3090(w)	3082(w)	3082(w)	3082(w)
3040(mw)	3040(mw)	3040(mw)	3040(mw)	3040(mw)
		3017(mw)	3017(mw)	3017(mw)
1590(s)	1590(s)	1590(s)	1590(s)	1590(s)
1510(s)	1510(s)	1504(sh.)	1504(s)	1504(ms)
1490(s)	1490(s)	1490(s)	1490(s)	1490(s)
1450(m)	1450(m)	1450(w)	1450(w)	1450(w)
1410(m)	1410(m)	1410(mw)	1410(mw)	1410(mw)
1310(ms)	1310(ms)	1310(ms)	1310(ms)	1310(ms)
1235(mw)	1235(mw)	1237(mw)	1237(mw)	1237(mw)
1215(mw)	1215(mw)	1215(sh.)	1215(sh.)	1215(sh.)
1167(m)	1167(m)	1167(mw)	1167(mw)	1167(mw)
1140(mw)	1140(mw)	1140(w)	1140(w)	1140(w)
1105(mw)	1105(mw)	1105(w)	1105(w)	1105(w)
1080(m)	1080(m)	1080(mw)	1080(mw)	1080(mw)
1015(mw)	1015(mw)	1015(mw)	1015(mw)	1015(mw)
985(mw)	985(mw)	985(mw)	985(mw)	985(mw)
870(m)	870(m)	870(mw)	870(mw)	870(mw)
810(w)	810(w)	810(w)	810(w)	810(w)
740(s)	740(s)	740(ms)	740(ms)	740(ms)
680(s)	680(s)	680(ms)	680(ms)	680(ms)
620(w)	620(w)	620(w)	620(w)	620(w)

Fig. 4.24 - Espectros FTIR da PDFA(Ox) de baixo peso molecular após diferentes tratamentos térmicos. Síntese eletroquímica em acetonitrila + 1 M NaClO_4 .

Quando aquecido pela primeira vez até 50° C, não houve qualquer variação significativa no espectro, mas para 70° C ocorrem algumas variações no espectro IR e este passa a ser semelhante ao espectro da DFB e de algumas amostras da PDFA geradas em solução, como discutido no Capítulo anterior.

As variações mais significativas são o desaparecimento da banda em 3400 cm^{-1} e o deslocamento da banda em 3380 para 3388 cm^{-1} . Na região média observa-se o deslocamento e diminuição de intensidade da banda em 1510(s) para 1504(sh.) cm^{-1} e a diminuição de intensidade das bandas em 1450, 1410, 1215, 1167, 1140, 1105, 1080, 870, 740 e 680 cm^{-1} .

Antes da discussão destes resultados, é interessante considerar primeiro o trabalho de Garcia *et al.* [9], que acompanharam por FTIR o processo de quebra das pontes de hidrogênio pelo aquecimento do nylon 66, próximo ao seu ponto de fusão ($\approx 257^\circ \text{C}$). Os espectros IR do nylon 66 nas diferentes temperaturas são apresentados na Figura 4.25.

Fig. 4.25 - Espectros IR do nylon 66 em 27, 200 e 260° C.

Em 27° C, o espectro IR não revela a presença de uma absorção acima de 3400 cm^{-1} , indicativo da presença de grupos amida não-ligados por pontes de hidrogênio. O modo de estiramento NH é observado em 3300 cm^{-1} . Quando a temperatura é elevada a banda em 3300 cm^{-1} torna-se progressivamente larga, deslocando para números de onda maiores.

As mudanças descritas são interpretadas como um processo de quebra das pontes de hidrogênio intermolecular, onde para o nylon é bastante conhecido que a estrutura das cadeias em três dimensões do polímero são altamente ordenadas, estabilizada por pontes de hidrogênio envolvendo interações intercadeias [10], como demonstrado na Figura 4.26(a).

Fig. 4.26 - Esquemas de uma estrutura por pontes de H no nylon 66 (a) e uma estrutura sem pontes de H do complexo nylon 66- GaCl_3 (b).

banda em 1555 cm^{-1} , que foi atribuída à deformação angular (δ) NH do sal de amina.

Desta forma foi possível concluir que a estrutura condutora da PDFA leva a fortes interações intermoleculares envolvendo a ligação NH e na PDFA isolante, estas estruturas não são predominantes apesar da estrutura quinônica estar presente em alguns segmentos da matriz polimérica.

Após a temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ há uma rápida perda de massa de aproximadamente 84% no TG e finalmente há completa termodecomposição entre 400 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.6 - Condutividade

Com o objetivo de se verificar as características condutora e isolante das PDFAs, as medidas de condutividade foram efetuadas como discutido na parte experimental.

A amostra de PDFA(Ox) preparada em solução de DFA 10^{-1} M + $10^{-1}\text{ M Et}_4\text{NBF}_4\text{-H}_3\text{CCN}$ apresentou uma condutividade da ordem de $\approx 10^{-3}\text{ S/cm}$ medido pelo método de duas pontas. Não foi possível preparar uma grande quantidade de amostra da PDFA(Red) sobre o eletrodo de platina, alguma camada polimérica acima da superfície talvez não seja reduzida, devido aos estágios iniciais de redução que bloqueiam a transferência de elétrons quando se trabalha com filmes muito espessos.

O espectro Raman da amostra, Figura 4.27, aparentemente tendo características idênticas à da PDFA(Red), apresentou as frequências relacionadas à espécie DFB^+ , desta forma pode-se utilizar a espectroscopia Raman Ressonante para monitorar uma amostra ainda com características condutoras. A condutividade desta amostra foi da ordem de $\approx 10^{-5}\text{ S/cm}$, que nos induziu a pensar que uma amostra com as características da PDFA(Red) seja isolante. Mesmo que fosse possível conseguir obter a amostra de PDFA(Red) em grande quantidade ou com a PDFA preparada quimicamente, que basicamente apresenta estruturas benzênicas, o aparelho por nós construído não seria confiável para valores menores do que 10^{-7} S/cm .

Foi obtida a condutividade da amostra de PDFA(Ox) de baixo peso molecular. Esta apresentou uma condutividade da ordem de 10^{-6} S/cm .

Fig. 4.27 - Espectro Raman da amostra de PDFA, que foi preparada seguindo o procedimento para gerar a forma Red sob o eletrodo de platina, indicando-se as bandas devido ao DFB^+ .

4.4 - Conclusões

Obteve-se no Capítulo 3 os espectros de reflectância das espécies na solução próxima ao eletrodo de trabalho e foram atribuídas a banda larga em 450-490 nm (2,75 - 2,53 eV) e a banda em 1120 nm (1,10 eV) ao DFB^+ , e a banda em 588 nm (2,11 eV) ao DFB^{2+} . Destes resultados foi possível construir os diagramas simplificados de níveis de energia moleculares para as duas espécies, que são apresentados abaixo. O valor 340 nm (3,64 eV) da transição π - π^* foi obtido do espectro UV-Vis da DFB.

* transições não observadas para a DFB^+ em 850 nm (1,44 eV) e para DFB^{2+} em 800 nm (1,53 eV).

Foi observado, neste Capítulo, nos espectros UV-Vis da PDFA(Ox) de baixo peso molecular e em ambas formas Ox e Red as bandas em 305 nm (4,06 eV) e 286 nm (4,33 eV), respectivamente. O deslocamento dessas bandas em relação a banda em 340 nm (DFB), atribuída a transição interbandas dos anéis benzênicos, foi causado pela presença de anéis quinônicos. Desta forma os diagramas de níveis de energia para os polímeros da PDFA pode ser representado como:

Conclui-se que elétron desemparelhado e presença de uma quantidade de níveis no "gap" são condições necessárias para a condução, como obtida pelas medidas de condutividade da forma Ox.

Esta condição deve ser obtida pela presença de segmentos DFB⁺ na matriz polimérica, que participam na formação de uma estrutura organizada semelhante a um metal. As diferenças de energia entre PDFA(Ox) e (Red) são devidas a dopagem da forma Ox.

4.5 - Referências

- 1 - H. de Santana e M.L.A. Temperini, "Caracterização espectroscópica de filmes de Polidifenilamina gerados eletroquimicamente", XI CIBAE/IX SIBEE, II-23, (1994)349.
- 2 - G., Varsanyi, "Vibrational spectra of benzene derivatives", Academic Press, N.Y., (1969)141.
- 3 - N. Comisso, S. Daolio, G. Mengoli, R. Salmaso, S. Zecchin e G. Zotti, J. Electroanal. Chem., 255(1988)97.
- 4 - A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki e Y. Nakamura, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987)3.
- 5 - A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki, S. Murakami e Y. Nakamura, J. Polym. Sci: Part. A, Polym. Chem., 27(1989)4431.
- 6 - Y. Furukawa, T. Hara, Y. Hyodo e I. Harada, Synth. Metals, 16(1986)189.
- 7 - H. de Santana, M.L.A. Temperini e J.R. Matos, "Estudo do comportamento térmico da Polidifenilamina sintetizada eletroquimicamente", 17ª. Reunião Anual da SBQ, QA - 137, 1994.
- 8 - H. F. Mark, W. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer and Engineering", 2nd. ed., John Wiley e Sons, N.Y., 5(1986)462.
- 9 - D. Garcia, H. W. Starkweather, Jr., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 23(1985)537.
- 10 - M.F. Roberts e S.A. Jenekhe, Macromolecules, 24(1991)3142.
- 11 - J. Guay, R. Paynter e L.H. Dao, Macromolecules, 23(1990)3598.

Capítulo 5 - Comentários Finais

O filme polimérico da polidifenilamina (PDFA) obtido na superfície do eletrodo foi caracterizado utilizando-se as espectroscopias Raman, infravermelho e absorção eletrônica.

Observou-se que existem diferentes espécies estáveis na matriz de um polímero condutor e os espectros eletrônicos são característicos das PDFAs preparadas em diferentes condições eletroquímicas, que foram chamados de PDFA nos estados parcialmente oxidado PDFA(Ox) e reduzido PDFA(Red). Ambas estruturas apresentaram níveis de energia no "gap" e o espectro do filme da PDFA(Ox) apresenta transições eletrônicas com energia menor que no do filme parcialmente reduzido. As diferenças de energia entre PDFA(Ox) e (Red) foram relacionadas a dopagem da forma Ox.

Pelos espectros Raman ressonante *ex situ* foi possível verificar que as espécies presentes na PDFA(Ox) são diferentes das espécies na PDFA(Red). Foram verificados por esta técnica algumas características do sistema estudado em função da potência do laser, do tempo de exposição das amostras e do pH. A luz incidente no material polimérico é capaz de promover a saída de um elétron de uma molécula da DFB⁺, levando a formação da espécie DFB²⁺ e este elétron encontra outra molécula da DFB⁺, reduzindo esta a espécie DFB. Os experimentos em diferentes pHs levaram a considerar que esteja ocorrendo uma reação redox interna entre os segmentos DFB⁺, dando origem aos segmentos DFB²⁺ e DFB em pH próximo de 5, que para outros pHs básico ou ácido os segmentos DFB⁺ são restabelecidos, como uma transição de fase da espécie isolante → para a condutora.

As transformações ocorridas durante um ciclo de óxido-redução da PDFA(Red) foram monitoradas pelos espectros Raman ressonante *in situ* em diferentes potenciais aplicados ao eletrodo de platina. As frequências Raman ressonante (RR) observadas para as espécies DFB²⁺ e DFB⁺ em solução, próximas ao eletrodo, são as mesmas observadas no experimento RR *in situ* para os segmentos destas espécies na matriz polimérica, que nos leva a concluir que não é possível observar o efeito do aumento do tamanho das cadeias nos polímeros condutores por RR.

A caracterização por FTIR teve como objetivo comprovar que na matriz da PDFA(Red) coexistem espécies quinônicas e benzênicas e que na PDFA(Ox), além destas espécies, tem-se o DFB⁺ e o íon dopante.

Isolou-se a PDFA(Ox) com um baixo peso molecular e foi caracterizada pelas técnicas espectroscópicas. Estes resultados foram importantes para propor um modelo que explique a transferência de carga em polímeros condutores, baseado na observação experimental que a estrutura condutora da PDFA leva a fortes interações intermoleculares via pontes de hidrogênio e na PDFA isolante, estas estruturas não são predominantes apesar da estrutura quinônica estar presente em alguns segmentos da matriz polimérica.

Foi medido a condutividade elétrica (c.c.) da PDFA (Ox), pelo método de duas pontas, com o objetivo de verificar o valor de condutividade característico para a PDFA condutora, da ordem de $\approx 10^{-3}$ S/cm. O espectro Raman de uma amostra aparentemente tendo características idênticas à da PDFA(Red), apresentou as frequências relacionadas à espécie DFB^{+} ; desta forma pode-se utilizar a espectroscopia Raman Ressonante para monitorar uma amostra ainda com características condutoras. A condutividade desta amostra foi da ordem de $\approx 10^{-5}$ S/cm, que nos induziu a pensar que uma amostra com as características da PDFA(Red) seja isolante.

Verificamos nesta tese a importância da utilização de técnicas espectroscópicas como ferramenta na caracterização dos polímeros condutores, visto a seletividade e sensibilidade obtida principalmente por Raman ressonante para a espécie DFB^{+} .

Mas queremos destacar que estas técnicas não foram quantitativas, ou seja, não conseguimos observar pelas intensidades relativas das bandas uma relação que pode ser aproveitada para, juntamente com as medidas de condutividade elétrica, atribuir o quanto a PDFA é condutora pela quantidade de segmentos de DFB^{+} permitidas na cadeia polimérica. Acreditamos que com a espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR) seja possível esta análise para diferentes materiais poliméricos, em uma condição de síntese eletroquímica devidamente padronizada.

5.1 - Etapas a Serem Realizadas Futuramente

Dos resultados espectroscópicos obtidos para a PDFA(Ox), gerada eletroquimicamente, a espécie DFB^{+} é responsável pela condutividade neste material, devido a uma estrutura organizada na matriz polimérica, que de certa forma depende também das espécies quinônicas presentes.

Entretanto, a polimerização via métodos eletroquímicos gera materiais praticamente desordenados, que não permite obter-se informações detalhadas da estrutura da PDFA(Ox) pelas técnicas vibracionais.

Esta tese é a pioneira na área de síntese eletroquímica e na caracterização de polímeros condutores realizada no Laboratório de Espectroscopia Molecular (L.E.M.). Devido ao tempo que foi consumido para realização deste trabalho não pudemos preparar filmes de Langmuir-Blodgett (LB) por ser uma técnica trabalhosa e não termos familiaridade com a mesma.

A seguir é proposto um estudo por métodos espectroscópicos, auxiliado pela técnica LB na formação de filmes da PDFA(Ox) ordenados em camadas sobre superfícies.

5.1.1- Introdução

É verificado nos trabalhos da literatura [1,2], utilizando a técnica LB na deposição de camadas poliméricas múltiplas sobre substratos sólidos, que a técnica LB é muito útil na preparação de sistemas orgânicos altamente ordenados com arquitetura molecular e espessura facilmente controladas a nível molecular.

Os materiais assim preparados fornecem os requisitos necessários para a obtenção de altos valores de condutividade e propriedades óticas observáveis, que podem ser monitorados a nível molecular.

Um dos problemas encontrados na preparação destes filmes com uma boa qualidade e uniformidade está relacionado a técnica de deposição. Foi demonstrado que é possível fabricar filmes de alta qualidade, para uma variedade de politiofenos alquil-substituídos, por uma simples dispersão do polímero com porções adequadas de ácido esteárico [1].

Filmes finos da polianilina foram com sucesso depositados pela técnica LB sobre uma variedade de substratos [2]. A condutividade c.c. no plano do material como depositado foi da ordem de 10^{-8} S/cm e esta aumentou para um valor de 0,1 S/cm depois da dopagem com vapor de HCl. O filme foi caracterizado usando a espectroscopia UV-Vis.

Em termos de caracterização, a espectroscopia Raman ressonante tem sido uma ferramenta importante para avaliar a correlação entre a condutividade e a concentração de defeitos na matriz do trans-PA. Os defeitos causam uma variação na conjugação eletrônica do trans-PA [3].

Fig. 5.1 - Relação entre condutividade e a concentração de defeitos para o trans-PA dopado com I_3^-/I_5^-

Para explicar o efeito RR de diferentes segmentos no polímero, utiliza-se o mesmo modelo para moléculas menores, onde a integral de recobrimento entre a função de onda do oscilador harmônico nos estados fundamental e excitado é expressa em termos do parâmetro de acoplamento vibrônico, que é função do deslocamento da curva poço de energia potencial [4].

O perfil de excitação Raman (intensidade Raman pela frequência de excitação) para um modo vibracional em um polímero contendo uma desordem moderada apresenta um único simples máximo em E_0 , energia da transição eletrônica, que depende do comprimento da molécula (L). Podemos considerar aqui que um polímero mais conjugado deve absorver na região espectral mais para o visível, com frequência vibracional deslocando para valores de frequência menores, enquanto que um polímero menos conjugado e consequentemente contendo elétrons condensados em menores áreas, vai absorver mais para o ultravioleta, deslocando a frequência vibracional para valores maiores.

Um polímero desordenado pode ser considerado como uma coleção de segmentos de comprimento de conjugação variável, cada um com sua própria energia, $E_0(L)$. O segmento contendo um intervalo de comprimento de conjugação irá assim ter um espectro Raman em que as frequências são uma

função do comprimento de onda da radiação excitante (Dispersão Raman). Este fenômeno foi observado em cristais que foram previamente deformados.

Em filmes Langmuir-Blodgett (LB) de polidiacetileno contendo propriedades cristalinas, em que as cadeias poliméricas estão posicionadas paralelamente, foram observadas insignificantes dispersões Raman, desta forma foi possível obter o perfil de excitação.

5.1.2- Desenvolvimento do Trabalho Experimental

Serão preparados os filmes, pela técnica LB, utilizando as amostras das polidifenilaminas de baixo peso molecular, geradas em solução durante a síntese eletroquímica.

Serão obtidos e analisados os espectros Raman ressonante e FT-IR, por reflectância especular, das amostras. Todos os filmes terão sua condutividade determinada.

Vamos neste estágio de trabalho verificar a possibilidade de uma caracterização tanto por SERRS (surface-enhanced resonant Raman scattering) como por FT-IR, do comportamento eletroquímico do filme LB da PDFA adsorvido no eletrodo.

5.1.3-Referências

- 1 - I. Watanabe, K. Hong e M.F. Rubner, *Langmuir*, 6(1990)1164.
- 2 - N.E. Agbor, M.C. Petty, A.P. Monkman e M. Harris, *Synth. Met.*, 55-57(1993)3789.
- 3 - D. Schäfer-Siebert e S. Roth, *Synth. Met.*, 28(1989)D369.
- 4 - *Optical Techniques to Characterize Polymer Systems*, ed. H. Brässler, 1989; *Resonance Raman Spectroscopy of Conjugate Polymers*, D.N. Batchelder, pg. 393.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome: Henrique de Santana.

Filiação: Nelson J. de Santana e Maria E. de Santana.

R.G. nº. 3.524.965/6 (SSP-PR).

Data de Nascimento: 31 de Agosto de 1966.

Nacionalidade: brasileira.

Natural de Londrina (PR).

Descrição das Atividades Acadêmicas

1. Publicações

- H. de Santana e M.L.A. Temperini, "Spectroelectrochemical study of iodide, iodate and periodate on a silver electrode in alkaline aqueous solution", J. Electroanal. Chem., 316(1991)93-105.
- H. de Santana, M.L.A. Temperini e J.C. Rubim, "In Situ Resonance Raman and Reflectance Spectroscopic study of the Electrochemical Oxidation of Diphenylamine", J. Electroanal. Chem., 356(1993)145-155.

2. Participação em Reuniões Científicas

- Trabalho apresentado na 41ª. Reunião da SBPC sob o tema: Espectros Raman de óxido de prata adsorvido em eletrodo de prata na presença de haletos, 1989 [anais - 107/D.2.4 - pg. 477].
- Trabalho apresentado na 14ª. Reunião da SBQ sob o tema: Monitoramento por Espectroscopia Raman de processos de oxidação na superfície de eletrodo de prata, 1991 [resumos - FQ 050].
- Trabalho apresentado na VIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SiBEE) sob o tema: Estudos espectroeletroquímicos do iodeto, iodato e periodato em eletrodo de prata numa solução aquosa alcalina, 1992 [anais - p. 279-85].
- Trabalho apresentado na 16ª. Reunião anual da SBQ sob o tema: Estudo por espectroscopia Raman ressonante e reflectância "in situ" da oxidação eletroquímica da difenilamina, 1993 [resumos - FQ 049].
- Trabalho apresentado no XI Congresso Iberoamericano de Eletroquímica/ IX SiBEE sob o tema: Caracterização espectroscópica de filmes de polidifenilamina gerados eletroquimicamente, 1994.
- Trabalho apresentado na 17ª. Reunião anual da SBQ sob o tema: Estudos preliminares sobre o comportamento térmico da polidifenilamina sintetizada eletroquimicamente, 1994.

3. Títulos Acadêmicos

- Bacharelado e Licenciatura em Química: Universidade Estadual de Londrina (UEL), 1984-1988.
- Mestrado em Química (Área: Físico-Química): USP, ago/1988 a jan/1991, bolsista da CNPq.

4. Estágios

- Controle de qualidade do processo de produção de álcool. Departamento de Química da UEL (640 hs), 1985 -86.
- Estágio na área de solos na Fundação Instituto Agrônômico do Paraná (IAPAR), (1248 hs), 1987-88.

5. Cursos Complementares

- Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier, Dr. R. Spragg (Perkin Elmer).
- Iniciação profissional em Química: SENAI, 1984.
- Fundamentos de Polarografia, Prof. Dr. G. Tremiliosi F. (USP São Carlos).
- Descoberta Através da Técnica do Problema, Prof. Ms. Dilson Norio Ishikawa.
- Quimiometria - métodos matemáticos e estatística multivariada aplicados à química, Profa. Ms. Ieda Spacino Scarminio.