

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA – CCT
LABORATÓRIO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS - LCQUI

MONOGRAFIA DO PROJETO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS POLÍMEROS ORGÂNICOS
CONDUTORES DERIVADOS DA POLIANILINA**

NEIDEMAR DE MOURA SANTOS BASTOS

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
SETEMBRO – 2005

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS POLÍMEROS ORGÂNICOS CONDUTORES DERIVADOS DA POLIANILINA

NEIDEMAR DE MOURA SANTOS BASTOS

“Monografia apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia, da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como
parte das exigências para obtenção do
título de Licenciada em Química.”

Orientador: Prof. Paulo Cesar Muniz Lacerda Miranda

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
SETEMBRO – 2005

DEDICATÓRIA

Ao prof. Wilson Antônio Gazotti Jr., o qual, apesar de ausente, o sinto sempre presente. A ele que me iniciou no conhecimento científico. Sentimos falta de seu espírito de liderança, sabedoria e amizade. Meu eterno agradecimento.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que tenho e sou.

Ao meu pai Antônio Luís, minha mãe Neuzeli, minha irmã Aline e minha princesa Alice, pelo carinho e incentivo.

Ao Allan, meu amor e companheiro, que me mostra a cada dia que amar é uma das coisas mais linda da vida.

Aos meus demais familiares pelo afeto e união.

Ao Paulo, pela paciência na orientação e amizade.

Aos professores do Laboratório de Ciências Químicas, em especial à Professora Cristina e Professor Passoni, pela amizade e fundamentação teórica obtidas nas disciplinas por eles ministradas.

Aos colegas dos laboratórios de química:

Thiago, Lindomar, Monique, Carolina, Leonardo, Patrícia e Almir, pela amizade.

Ao Max pela amizade e apoio na parte experimental.

À técnica Maristella, grande cooperadora e amiga.

Às amigas, Elaine, Leisiani e Suelem, pela boa convivência e amizade.

À Patrícia pelo carinho e amizade.

E à Fernanda, amiga, que esteve ao meu lado desde o começo desta graduação.

À FAPERJ e ao Programa de Bolsas de Iniciação Científica da UENF pelo auxílio financeiro desde 2002.

“As a scientist, you’re probably not going to get
rich.

Your friends and relatives probably won’t understand what you’re doing [...] you won’t even have the satisfaction of doing something that is immediately useful, but you can get great satisfaction by recognizing that your work in science is part of history.”

Steven Weinberg, 2003.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	III
ÍNDICE DE FIGURA	IV
ÍNDICE DE TABELA	VI
ÍNDICE DE ESQUEMAS	VII
RESUMO	VIII
OBJETIVOS	IX
JUSTIFICATIVAS	X
CAPÍTULO1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Polímeros condutores	2
2.1.1 Histórico	2
2.1.2 Mecanismo de condução em polímeros	4
2.1.3 Polianilina	7
2.1.4 Dopagem da polianilina	8
2.1.5 Derivados da polianilina	10
2.2 Aplicações	12
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1 Visão geral do trabalho	13
3.2 Metodologia de síntese dos monômeros	14
3.2.1 Síntese das <i>o</i> -alcoxianilinas	14
3.3 Metodologia de síntese química dos polímeros	15
3.4 Caracterização dos polímeros	16
3.4.1 Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas	16
3.4.2 Voltametria cíclica	16
3.4.3 Solubilidade	16
3.5.4 Espectro de absorção no UV-VIS com variação do solvente	17
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
4.1 Síntese dos monômeros	18

4.1.1 Síntese da <i>o</i> -propoxianilina	18
4.1.1.1 Preparo do <i>o</i> -acetaminofenol	18
4.1.1.2 Espectro de IV-TF do <i>o</i> -acetaminofenol	19
4.1.1.3 Preparo da <i>o</i> -propoxiacetanilida	20
4.1.1.4 Espectro de IV-TF do <i>o</i> -propoxianilida	21
4.1.1.5 Preparo da <i>o</i> -propoxianilina	21
4.1.1.6 Espectro de IV-TF do <i>o</i> -propoxianilida	22
4.1.1.7 Espectro de ¹³ C-RMN da <i>o</i> -propoxianilina.	23
4.1.1.8 Espectro de ¹ H-RMN da <i>o</i> -propoxianilina	24
4.1.1.9 Espectro de Massas da <i>o</i> -propoxianilina	25
4.1.2 Síntese da <i>o</i> -octoxianilina	26
4.1.2.1 Preparo da <i>o</i> -octoxiacetanilida	26
4.1.2.2 Espectro de IV-TF do <i>o</i> -octoxiacetanilida	27
4.1.2.3 Preparo da <i>o</i> -octoxianilina	28
4.1.2.4 Espectro de IV-TF da <i>o</i> - octoxianilina	29
4.1.2.5 Espectro de ¹³ C-RMN da <i>o</i> - octoxianilina	30
4.1.2.6 Espectro de ¹ H-RMN da <i>o</i> - octoxianilina	31
4.1.2.7 Espectro de Massas da <i>o</i> -octoxianilina	32
4.2 Mecanismo de polimerização e metodologia de síntese química	33
4.2.1 Mecanismo de polimerização	33
4.2.2 Síntese química da poli(<i>o</i> -propoxianilina)	36
4.2.3 Síntese química da poli(<i>o</i> -octoxianilina)	36
4.3 Caracterização dos polímeros	37
4.3.1 Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas	37
4.3.2 Voltametria Cíclica	39
4.3.3 Solubilidade	40
4.3.4 Espectro de absorção no UV-VIS com variação do solvente	41
4.3.5 Tempo de Síntese	43
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	44
CAPÍTULO 6: SUGESTÕES	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
ANEXO	

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
E_G	Energia de <i>gap</i>
EM	Espectrometria de Massas
IV-TF	Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
NMP	N-Metilpirrolidona
PADPA	<i>p</i> -aminodifenilamina
PAni	Polianilina
PICs	Polímeros intrinsecamente condutor
Pocta	Poli(<i>o</i> -octoxinilina)
PoPRA	Poli(<i>o</i> -propoxinilina)
RMN ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear do Carbono
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio
t.a	Temperatura Ambiente
UV-VIS	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de alguns polímeros condutores intrínsecos	3
Figura 2. Representação dos sólitons do poliacetileno: a) positivo b) neutro, c) negativo	5
Figura 3. Processo de oxi-redução da polianilina	5
Figura 4. Mecanismos de condução em um polímero condutor	6
Figura 5. Fórmula geral das polianilinas	7
Figura 6. Principais formas de oxidação da polianilina	8
Figura 7. Procedimento e metodologia empregada	13
Figura 8. Rota de síntese da <i>o</i> -propoxianilina	14
Figura 9. Rota de síntese da <i>o</i> -octoxianilina	18
Figura 10. <i>o</i> -acetaminofenol	18
Figura 11. Espectro IV-TF do acetaminofenol	19
Figura 12. <i>o</i> -Propoxiacetanilida	20
Figura 13. Espectro IV-TF do <i>o</i> -propoxiacetanilida	21
Figura 14. <i>o</i> -propoxianilina	21
Figura 15. Espectro IV-TF da <i>o</i> -propoxianilina	22
Figura 16. Espectro de ¹³ C-RMN da <i>o</i> -propoxianilina	23
Figura 17. Espectro de ¹ H-RMN da <i>o</i> -propoxianilina	24
Figura 18. Espectro de Massas da <i>o</i> -propoxianilina	25
Figura 19. Mecanismo de formação íon <i>m/z</i> 109	25
Figura 20. Rota de síntese da <i>o</i> -pocloxianilina	26
Figura 21. <i>o</i> -octoxiacetanilida	26
Figura 22. Espectro IV-TF do <i>o</i> -octoxiacetanilida	27
Figura 23. <i>o</i> -octoxianilina	28
Figura 24. Espectro IV-TF da <i>o</i> -octoxianilina	29
Figura 25. Espectro de ¹³ C-RMN da <i>o</i> -octoxianilina	32
Figura 26. Espectro de ¹ H-RMN da <i>o</i> -octoxianilina	33
Figura 27. Espectro de Massas da <i>o</i> -octoxianilina	34
Figura 28. Mecanismo de formação íon <i>m/z</i> 109	34
Figura 29. Fotos durante a síntese da poli(<i>o</i> -propoxianilina)	38
Figura 30. Arranjo experimental utilizado para as medidas de condutividade elétrica	39
Figura 31. Voltamograma cíclico da poli(<i>o</i> -propoxianilina)	41

Figura 32. Solubilidade da PAni, PoPRa e Pocta em alguns solventes	42
Figura 33. Espectro de absorção no UV-VIS variando solvente, poli(<i>o</i> -propoxianilina)	43
Figura 34. Espectro de absorção no UV-VIS variando solvente poli(<i>o</i> -octoxianilina)	44

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Resumo das principais absorções no espectro IV-TF dos compostos de cada etapas da síntese da <i>o</i> -propoxianilina	23
Tabela 2. Resumo das principais absorções observadas no espectro IV-TF dos compostos obtidos em cada uma das etapas da síntese da <i>o</i> -octoxianilina	29
Tabela 3. Valores de tensão e corrente medidos para a PoPRA	37
Tabela 4. Valores de tensão e corrente medidos para a Pocta	38
Tabela 5. Condutividade pelo método de quatro pontas dos polímeros	38
Tabela 6: Primeiro e segundo potenciais de oxidação e redução das Alcoxi-anilinas	39
Tabela 7: Valores de solubilidade da PAni, PoPRA e Pocta em diversos solventes	40
Tabela 8. Percepção da coloração dos polímeros em diferentes solventes	42
Tabela 9. Tempo de síntese dos polímeros	43

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Cátion radical formado e suas formas de ressonância	33
Esquema 2. Segunda etapa da formação dos polímeros	34
Esquema 3. Acoplamento orto: produto secundário formado	34
Esquema 4. Mecanismo proposto para a polimerização da <i>o</i> -alcoxianilina	35

RESUMO

Polímeros condutores são materiais constituídos por anéis aromáticos ou cadeias lineares contendo duplas ligações C = C conjugadas. Esta classe de materiais apresenta algumas propriedades interessantes, tais como: condutividade elétrica, processos eletroquímicos reversíveis, eletrocromismo e comportamento semicondutor que os qualificam para aplicações em baterias, dispositivos eletrocromáticos, capacitores, entre outros.

Neste trabalho, estudou-se a síntese de novos polímeros derivados da polianilina, a poli(*o*-propoxianilina), a PoPRA e a poli(*o*-octoxianilina), a Pocta, obtendo-se rendimento de 65% e 48%, respectivamente. Os polímeros, quando dopado, apresentaram menores condutividades e maiores solubilidades em solventes orgânicos do que a polianilina. Os valores de condutividades dos novos polímeros são menores, porém expressivos quando comparado ao observado para a polianilina não-substituída, visto que a PoPRA e a Pocta apresentam a vantagem de ser solúvel em solventes orgânicos. Tais resultados devem-se, principalmente, aos grupamentos alcoxi, que acarretam distorção nas cadeias poliméricas diminuindo a condutividade e aumentando a solubilidade.

O voltamograma cíclico da PoPRA e da Pocta mostraram que, da mesma forma que as polianilinas, existe um duplo par redox indicando as interconversões leucoesmeraldina / esmeraldina / pernigranilina.

Os espectros de absorção no UV-VIS com a variação do solvente mostraram que os polímeros se encontram não dopado em solventes mais básicos e dopado em solventes mais ácidos.

OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto de monografia é sintetizar *o*-alcoxianilinas com grupos substituintes maiores, e estudar a polimerização destas substâncias para obtenção de polianilinas solúveis.

Os objetivos específicos deste trabalho podem ser destacados da seguinte maneira:

- Preparar os monômeros, a *o*-propoxianilina e a *o*-octoxianilina;
- Caracterizar os monômeros com IV-TF, RMN-¹H, RMN-¹³C e EM;
- Sintetizar quimicamente os polímeros, a poli(*o*-propoxianilina) e a poli(*o*-octoxianilina);
- Avaliar e comparar com a PAni a condutividade elétrica, a voltametria cíclica, solubilidade e absorção no UV-VIS com a variação do solvente dos novos polímeros.

JUSTIFICATIVAS

Até os dias de hoje, a maior dificuldade encontrada na área de polímeros condutores é a obtenção de materiais que possam ser utilizados em escala comercial. Um dos principais entraves na utilização comercial deste tipo de material é a sua obtenção em larga escala, com bom rendimento e facilidade de processamento. Isto consiste na preparação de materiais com boas propriedades mecânicas, solubilidade em solventes orgânicos comumente utilizados na indústria e alta estabilidade térmica.

Embora resultados relevantes tenham sido conseguidos com a poli(*o*-metoxianilina) e poli(*o*-etoxianilina), há poucos estudos na literatura sobre a polimerização de alcoxianilinas com o grupo substituinte contendo 3 ou mais átomos de carbono.

A síntese de *o*-alcoxianilinas com grupos substituintes maiores, acarreta uma distorção na cadeia polimérica, o que contribui para aumentar a solubilidade destes materiais em solventes orgânicos convencionais.

Neste sentido, a principal justificativa do presente trabalho é a obtenção de derivados da polianilina, que exibam, além de condutividade, boa solubilidade em solventes orgânicos quando comparado com a polianilina não substituída.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A partir da década de 70 a pesquisa no campo de materiais poliméricos condutores desenvolveu-se intensamente, principalmente depois que Shirakawa mostrou que materiais poliméricos tratados com determinadas substâncias podiam exibir condutividade eletrônica razoável (Shirakawa et al., 1977). Este trabalho foi o marco inicial na pesquisa de materiais poliméricos com condutividade elétrica. Atualmente os polímeros orgânicos com condutividade intrínseca são uma importante e estudada classe de materiais. Além de sua condutividade elétrica intrínseca, eles apresentam também eletroatividade, eletrocromismo e comportamento semicondutor que os qualificam para várias aplicações como: baterias recarregáveis (Panero et al., 1987), capacitores (Arbizzani et al., 2001), dispositivos eletrocromicos (Gazotti et al., 1999), transistores de efeito de campo (Kuo e Chiou, 1997) (Siringhaus e Tessler, 1999), diodos emissores de luz (Burroughes et al., 1990), células fotovoltaicas (Camaioni et al., 1998) e células fotoeletroquímicas (Yohannes et al., 1998) (Gazotti et al., 2001). Para ser útil para tais aplicações o polímero tem que ter alta estabilidade química em condições ambientais e processabilidade (Conklin et al., 1995).

Vários estudos têm sido realizados sobre a síntese de derivados da polianilina, com o objetivo de aumentar a solubilidade de sua forma protonada e manter as suas propriedades eletroquímicas e condutividade elétrica em níveis aceitáveis (D'Aprano et al., 1995). A insolubilidade da polianilina pode ser atribuída à rigidez de sua cadeia principal, que ocorre devido à existência de um sistema de elétrons π fortemente conjugado. Grupos substituintes nas posições 2 e 5 do anel provocam distorções na cadeia principal, reduzindo a sua conjugação e tornando-a mais flexível. Como consequência, há um aumento da solubilidade e diminuição da condutividade elétrica.

A síntese química desses polímeros consiste da oxidação do monômero com a utilização de um agente oxidante, geralmente em meio ácido.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1: Polímeros condutores

2.1.1: Histórico

A década de 40 foi o marco inicial de consumo de materiais poliméricos. Os variados campos de aplicação têm crescido tão intensamente, que se torna difícil imaginar a vida moderna sem a existência destes materiais. A inserção dos polímeros nas mais diversas áreas deu-se pela grande diversidade de propriedades que podem ser conseguidas por modificações nas suas estruturas e também pelo seu baixo custo e estabilidade ambiental. Um indicador da utilização dos polímeros por todos os segmentos da indústria é o crescimento da sua produção ao longo dos anos: nos Estados Unidos, a industrialização de polímeros sintéticos cresceu a uma taxa anual de 13% entre 1935 e 1987 (Alper e Nelson, 1989). No Brasil, a indústria de polímeros apresentou um faturamento de 3,5 bilhões de dólares em 1994, ou seja, 5% do produto interno bruto brasileiro (Gazotti, 1998).

Quando requeridos para aplicações elétricas, inicialmente os polímeros foram utilizados para substituir materiais isolantes a base de papel, graxas e óleos, devido à sua baixa densidade e características altamente isolantes (De Paoli e Menescal, 1986). Com o crescimento das indústrias automotiva e eletrônica, surgiu a necessidade de materiais que aliassem características plásticas à condutividade elétrica. A alternativa usada foi a adição de cargas condutoras (p.ex., negro de fumo, fibras metálicas ou de carbono) a uma matriz polimérica (Wnek, 1986). Estes compósitos foram chamados de polímeros condutores extrínsecos e, devido ao baixo custo e condutividade elétrica, passaram a ser utilizados para proteção antiestática de circuitos eletrônicos e para blindagem contra radiação eletromagnética.

Na década de 70 do século XX foi descoberta uma nova classe de materiais poliméricos condutores que apresentavam condutividade elétrica sem a adição de cargas e, por isto, foram chamados polímeros condutores intrínsecos (PCIs). Tais materiais já eram conhecidos desde o século XIX, quando Letheby observou a formação de um precipitado a partir da oxidação eletroquímica da anilina (Letheby, 1862). Contudo, as suas propriedades condutoras somente passaram a ser consideradas na década de 70, quando Shirakawa e colaboradores,

observaram que o tratamento do poliacetileno com determinadas substâncias provocava um aumento de várias ordens de grandeza na sua condutividade elétrica (Shirakawa et al., 1977). Desde então, o estudo destes materiais tem expandido intensamente e o reconhecimento da comunidade científica mundial deu-se finalmente em 2000, quando três dos autores do trabalho pioneiro nesta área (Shirakawa, MacDiarmid e Heeger) foram contemplados com o Prêmio Nobel de Química, pela pesquisa realizada em polímeros condutores.

De uma maneira geral, estes polímeros são constituídos por anéis aromáticos ou cadeias lineares contendo duplas ligações C=C conjugadas (De Paoli, 1997). Dentre os sistemas reconhecidamente condutores, os mais estudados são o poliacetileno, o polipirrol, a polianilina e o politiofeno (Figura 1) (Zoppi e De Paoli, 1993).

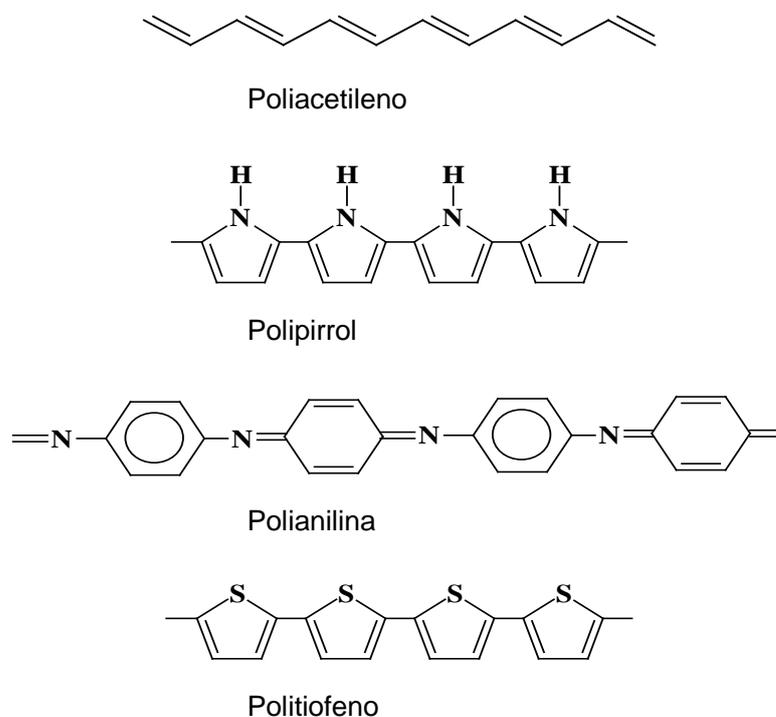


Figura 1. Estrutura de alguns polímeros condutores intrínsecos.

O grande interesse no estudo dos polímeros condutores deriva também das diversas aplicações potenciais que tais materiais podem ter, dentre as quais se destacam: baterias (Somasiri e MacDiarmid, 1988), sensores (Bartlet e Birkin, 1993), dispositivos eletrocrômicos (Gazard, 1986) (Arbizzani et al., 1997), capacitores (Arbizzani et al., 1997), células fotoeletroquímicas, diodos emissores de

luz (Burroughes et al., 1990), agentes para dissipação de eletricidade estática e blindagem contra radiação eletromagnética (Ellis, 1986).

2.1.2: Mecanismo de condução em polímeros

Para explicar a condutividade elétrica em polímeros condutores é utilizado o modelo análogo aos semicondutores inorgânicos: o modelo de bandas (Brédas, 1985 a, b). Assim, o grupo de n níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia é chamada de Banda de Valência (BV) e o grupo de n níveis eletrônicos desocupados de mais baixa energia é a Banda de Condução (BC). Tais bandas podem ser comparadas aos orbitais HOMO e LUMO das moléculas, respectivamente. A diferença de energia entre as duas bandas é uma região proibida, chamada *gap*, e a energia necessária para promover elétrons da banda de Valência para a de Condução é chamada de energia de *gap*, E_g (Morrison, 1980).

Também por analogia aos semicondutores inorgânicos, o processo pelo qual um polímero passa do estado isolante para o condutor é chamado de dopagem, porém, em polímeros a quantidade de dopante é muito maior e há uma reação de oxi-redução. Na dopagem, há a formação de cargas que são contra-balanceadas por íons do dopante. Assim, se o polímero condutor tiver excesso de cargas negativas na sua cadeia, há a entrada de cátions na sua estrutura. Neste caso, a condutividade se dará pela movimentação dos elétrons na banda de condução e o polímero é dopado do tipo -n. De maneira inversa, se os portadores majoritários forem às vacâncias na cadeia polimérica, estas serão contra-balanceadas pela entrada de ânions na sua estrutura e a condução se dará pela movimentação das vacâncias na banda de valência, sendo o polímero dopado do tipo -p.

Em 1979, Su e colaboradores propuseram um modelo para a condutividade do poliacetileno que está baseado na formação de defeitos nas cadeias, os quais levam à formação de níveis permitidos de energia dentro do *gap*. Tais defeitos, os sólitons, nada mais são do que cargas deslocalizadas na cadeia. Por oxidação ou redução (Figura 2), pôde-se produzir sólitons iônicos e constatar que a condução de elétrons envolve somente bandas totalmente preenchidas no estado fundamental (Su et al., 1979).

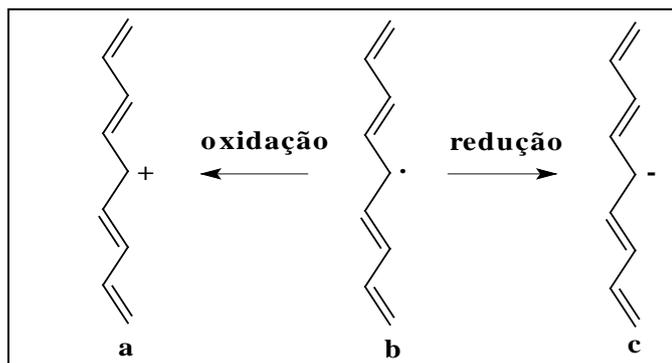


Figura 2. Representação dos sólitons do poliacetileno: a) positivo, b) neutro, c) negativo.

Para outros polímeros, como o polipirrol, politiofeno e polianilina, verificou-se que a condução não podia ser explicada pela formação de sólitons. Isto ocorre porque nestes materiais, as formas de ressonância não possuem a mesma energia.

No caso da polianilina, deve-se considerar ainda, a existência de átomos de nitrogênio entre os anéis fenílicos da cadeia, que aumentam a sua flexibilidade, levando à formação de vários estados isolantes. Além disso, através de dopagem tipo p, a remoção inicial de um elétron da cadeia leva à formação de um estado eletrônico denominado pólaron, ao qual está associada uma distorção da cadeia, da forma aromática para estrutura quinônica (Figura 3) (Ginder e Epstein, 1990).

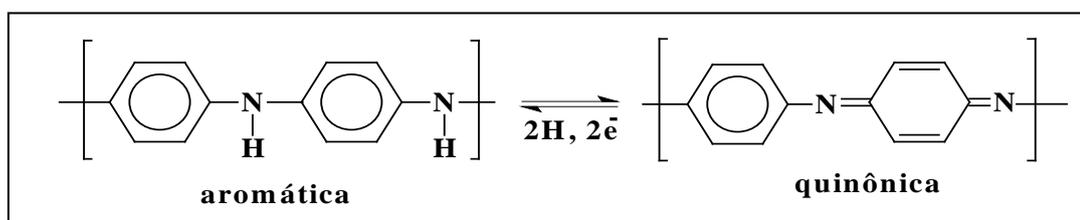


Figura 3. Processo de oxi-redução da polianilina.

As estruturas quinônicas possuem maior afinidade eletrônica e menor energia de ionização que as formas benzênicas; sendo assim, em altos graus de dopagem, há a formação preferencial de bipólarons e para baixos graus de dopagem, há a formação de pólarons (Brédas a, b, 1985). Estes estados de energia criados no *gap* permitem transições eletrônicas que induzem marcantes mudanças de coloração com a dopagem. Logo, este modelo também explica o fenômeno de eletrocromismo em polímeros condutores, onde a mudança de cor provocada pela dopagem e/ou oxidação dos polímeros condutores deve-se as modificações na estrutura eletrônica das bandas,

as quais produzem novos estados eletrônicos no *gap* permitindo novas transições eletrônicas (Mastragostino et al., 1992). Polímeros com $E_g > 3$ eV são transparentes ou levemente coloridos na forma não dopada, e altamente coloridos na forma dopada.

A qualidade principal dos polímeros condutores intrínsecos é a possibilidade de passar, de forma reversível, do estado reduzido-isolante para o estado oxidado-condutor. Durante cada ciclo de repetição deste processo podem-se controlar as propriedades do polímero através da população dos níveis intermediários como se tivéssemos um semiconductor com *gap* de energia variável.

O mecanismo de condutividade não é totalmente esclarecido com o modelo de bandas, pois como pôde ser visto, este se aplica mais ao comportamento de alguns polímeros que a outros. Alguns efeitos não são totalmente compreendidos, como o papel do contra-íon (dopante), uniformidade de dopagem, etc.

O modelo mais recente (Matveeva, 1996) propõe que a condutividade ocorre devido ao salto dos portadores de carga entre as cadeias poliméricas, estes saltos são possíveis devido a três elementos que contribuem para a mobilidade dos portadores: (a) o transporte em uma mesma cadeia, (b) o transporte entre duas cadeias adjacentes e (c) o salto dos portadores entre duas partículas do polímero condutor (Figura 4).

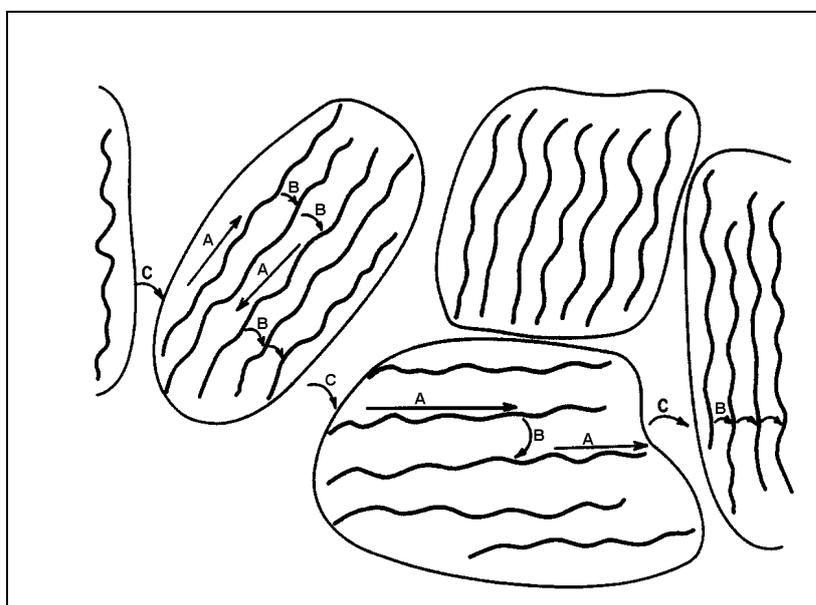


Figura 4. Mecanismos de condução em um polímero condutor.

Neste caso, a condutividade elétrica somente ocorre se o polímero possui um certo grau de dopagem que permita a criação de estados eletrônicos permitidos no *gap*.

2.1.3: Polianilinas

Dentre os polímeros condutores, a polianilina tem merecido grande atenção nos últimos anos. Embora ela seja conhecida desde o século passado, o interesse no estudo da polianilina, PANi, intensificou-se a partir da década de 80, quando Diaz e Logan obtiveram filmes finos e homogêneos de polianilina através da eletropolimerização da anilina em meio ácido e, paralelamente, outros estudos contribuíram para a explicação do fenômeno da condutividade elétrica neste material (Diaz e Logan, 1980).

Desde então, a polianilina e seus derivados têm sido extensivamente estudados e várias revisões já foram publicadas sobre este assunto (Geniès et al., 1990) (Mattoso, 1996). Tal interesse deve-se a algumas características que os destacam, tais como: alta condutividade elétrica, 10^4 S cm^{-1} (Monkman et al., 1995), estabilidade em temperatura ambiente nos estados dopados e não dopados, facilidade de síntese (Bodalia et al., 1993), mudança de cor em função do pH ou potencial elétrico. Atualmente, a polianilina é comercializada por algumas indústrias, como a Neste Chemicals (Finlândia), Uniax Corporation (Estados Unidos), Allied Signal (Estados Unidos) e Applications-Chemie & Technologies (França), para ser usada como carga condutora para polímeros isolantes.

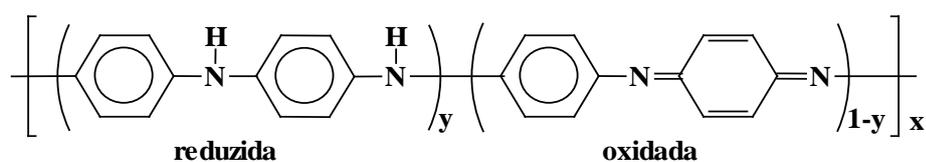


Figura 5. Fórmula geral das polianilinas.

A polianilina refere-se a uma classe de materiais derivados da fórmula apresentada na Figura 5, que contém y unidades repetitivas na forma reduzida e $1 - y$ unidades repetitivas na forma oxidada ($0 < y < 1$). Os principais estados de oxidação da polianilina ocorrem quando $y = 0$, $0,5$ e 1 e são chamados pernigranilina (totalmente oxidada), esmeraldina (50% oxidada) e leucoesmeraldina (totalmente reduzida),

respectivamente, conforme mostra a figura 6 (Chiang e MacDiarmid, 1986) (Faez et al., 2000).

Quando não protonada, a polianilina em qualquer dos seus estados de oxidação é chamada de base, p. ex., quando $y = 0,5$, o polímero é chamado de base esmeraldina (Figura 6).

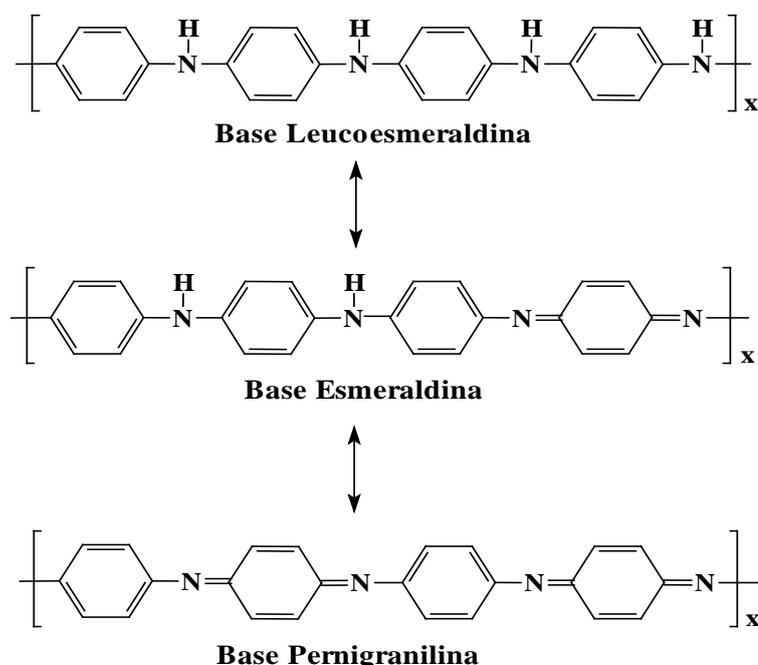


Figura 6. Principais formas de oxidação da polianilina.

Quando a esmeraldina entra em contato com um ácido HX, alguns átomos de nitrogênio são protonados, adquirindo cargas positivas que se deslocalizam pela cadeia polimérica. A forma esmeraldina protonada, chamada de sal esmeraldino, é a forma mais condutora da polianilina. Em princípio, qualquer nitrogênio pode ser protonado, embora se saiba que este processo ocorra preferencialmente nas unidades imínicas (Ray et al., 1989). De maneira inversa, o sal esmeraldino é facilmente desprotonado, tornando-se isolante, quando em contato com uma base de Brönsted.

2.1.4: Dopagem das polianilinas

Na maioria dos polímeros condutores, como o polipirrol e o politiofeno, o processo de dopagem ocorre simultaneamente à oxidação da cadeia. Supondo um destes polímeros dopado do tipo -p, elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e há a entrada de contra-ânions (dopantes) para balancear a carga.

A PANi e seus derivados apresentam um processo de dopagem único onde não há variação do número de elétrons da cadeia polimérica. Nestes materiais, o processo de dopagem geralmente ocorre por protonação dos nitrogênios (preferencialmente os imínicos da cadeia polimérica) (Ray et al., 1989). Como a forma esmeraldina das polianilinas é condutora quando protonada, o uso de diferentes dopantes provoca variações na sua condutividade elétrica e em outras propriedades, como a morfologia e solubilidade. Basicamente, os dopantes podem ser classificados em inorgânicos, orgânicos e poliácidos. Dentre os dopantes inorgânicos, o ácido clorídrico e perclórico são os mais estudados.

Saraswathi e colaboradores estudaram a influência de vários ânions dopantes na condutividade e morfologia do polímero (Saraswathi et al., 1992). Tal estudo foi realizado pela deposição eletroquímica de PANi em presença de vários ácidos: clorídrico, perclórico, sulfúrico, *p*-tolueno sulfônico e trifluoracético. Os resultados obtidos indicam que quanto maior a basicidade do ânion dopante, menor é a condutividade final do material obtido. Os autores associaram estas variações com interações dos pólarons com os dopantes. Diferentes dopantes também alteram significativamente a morfologia superficial da PANi.

Li e cols. obtiveram PANi dopada com os ácidos *p*-tolueno sulfônico e poliestireno sulfônico pela oxidação de solução de anilina com persulfato de amônio em presença desses ácidos (Li et al., 1990). Os materiais obtidos são solúveis em alguns solventes, como DMSO (dimetilsulfóxido) e DMF (N,N-dimetilformamida), e possuem condutividade elétrica comparável a PANi insolúvel, dopada com ácidos inorgânicos.

Por outro lado, Shannon e Fernandez também prepararam PANi dopada com ácido poliestireno sulfônico, por oxidação química com persulfato de amônio e eletroquímica, e obtiveram produto solúvel em água (Shannon e Fernandez, 1994), mas insolúvel em NMP (N-metilpirrolidona) e DMF. A discrepância com os resultados obtidos anteriormente por Li e cols. é, segundo os autores, devido à obtenção de materiais com diferentes massas molares. Ácidos octilbenzeno, dodecilbenzeno e cânforszulfônico também foram utilizados com sucesso para a obtenção de polianilinas solúveis em solventes orgânicos (Cao e Smith, 1992) (Heeger, 1993), sendo que a existência de caudas hidrofóbicas no dopante parece estar totalmente relacionada com o aumento da solubilidade do polímero.

Alguns ácidos inorgânicos também já foram usados para aumentar a estabilidade térmica da PANi, como os heteropoliácidos $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4PMo_{11}FeO_{39}$ e

$H_4PMo_{11}MnO_{39}$ (Pron, 1992). Além do incremento na estabilidade térmica, o uso de tais ácidos incorporados ao polímero possibilitou o seu uso como catalisador para a conversão de isopropanol em propeno e acetona (Lapkowski et al., 1995).

Recentemente, surgiu um novo conceito de dopagem para a polianilina e seus derivados: MacDiarmid e Epstein demonstraram que a evaporação de uma solução de PAni dopada com ácido *d,l*-cânforsulfônico (CSA) em *m*-cresol provoca um aumento na condutividade do polímero de 10 para 200 S.cm⁻¹ (MacDiarmid e Epstein, 1995). Estes autores chamaram este processo de “dopagem secundária” e atribuíram o aumento da condutividade elétrica do polímero a modificações na conformação das cadeias poliméricas. Em outro estudo publicado simultaneamente ao trabalho citado acima, Cao e colaboradores demonstraram que pode-se aumentar a condutividade elétrica da PAni-CSA e da PAni-DBSA pelo tratamento com diversos solventes, dentre os quais o *m*-cresol (Cao et al., 1995).

O conceito inicial de dopagem secundária foi primeiro observado por Chen e Lee, que observaram que o uso de alguns solventes, como a N-metilpirrolidona (NMP), alteram a conformação das cadeias da PAni, tornando possível a obtenção de filmes flexíveis deste material (Chen e Lee, 1993). Os autores associaram este fenômeno a um processo de plastificação do polímero. Na verdade, a dopagem secundária também pode ser entendida como um fenômeno de plastificação pelos motivos acima apresentados, pode-se verificar que o estudo da influência de diferentes dopantes nas propriedades das polianilinas tem suma importância na compreensão das suas propriedades.

2.1.5: Derivados da polianilina

Vários estudos têm sido realizados sobre a síntese de derivados da polianilina, com o objetivo de aumentar a solubilidade de sua forma protonada e manter as suas propriedades eletroquímicas e condutividade elétrica em níveis aceitáveis.

A polimerização dos derivados de anilina envolve os mesmos métodos usados para a polimerização da anilina e já foram sintetizadas e caracterizadas polianilinas contendo diversos grupos substituintes no anel. Entre as tais, as principais as polialquil- (Bodalia et al., 1993) (Geniès e Noel, 1991) (Léger et al., 1994) (Wang 1995) e polialcoxianilinas (D`Aprano et al., 1994) (Macinnes e Funt, 1988) (Mattoso e Bulhões, 1992) (Zotti, 1993) (Storrier et al., 1994).

A síntese química consiste da oxidação do monômero com a utilização de um agente oxidante, geralmente em meio ácido. Muitos tipos de oxidantes já foram usados, e, recentemente, Fong e Schelenoff relataram que o uso simultâneo de diversos agentes oxidantes acelerara a formação do produto final (Fong e Schelenoff, 1995). A relação monômero/oxidante varia desde o uso de excesso de monômero (Geniès et al., 1985) até quantidades equimolares (MacDiarmid et al., 1985) ou excesso de agente oxidante (Hand e Nelson, 1978).

2.2: Aplicações

O grande interesse no estudo dos polímeros condutores deriva das diversas aplicações potenciais que estes materiais podem ter, tais como: baterias, sensores (Bartlet e Birkin, 1993), dispositivos eletrocromáticos (Gazard, 1986), capacitores, células fotoeletroquímicas, diodos emissores de luz (Burroughes et al., 1990), agentes para dissipação de eletricidade estática e blindagem contra radiação eletromagnética (Ellis, 1986). Apesar da vasta lista de aplicações e dos estudos dedicados em compreender as suas propriedades, os polímeros condutores ainda não são largamente explorados comercialmente e poucos são os exemplos de sua utilização comercial, dentre os quais baterias recarregáveis para calculadoras (Matsunaga et al., 1990) e como recobrimento anti-estático em filmes fotográficos.

A descoberta que o poliacetileno podia funcionar como eletrodo ativo em uma bateria secundária (Mac Innes et al., 1981) foi o ponto inicial do desenvolvimento de aplicações para os polímeros condutores. Além de baterias, polímeros condutores são apresentados como materiais potenciais para a fabricação de dispositivos eletrocromáticos (Corradini et al., 1988), coberturas antiestáticas (Heywang e Jonas, 1992), eletrocatalisadores (Billingham e Calvert, 1989), transistores de efeito de campo, células fotovoltaicas (Juliano, 1990), sensores de grandezas mecânicas e eletroquímicos (Dong et al., 1988), proteção contra radiação eletromagnética (Tamamura et al., 1985), membranas de troca iônica (Zhong et al., 1989), como camada emissiva em diodos emissores de luz devido à eletroluminescência (Bradley, 1991), em dispositivos para liberação controlada de medicamentos (Li e Dong, 1992), fibras têxteis (Andreatta et al., 1990), músculos artificiais, protetores anticorrosivos, como tintas, etc.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1: Visão geral do trabalho

A etapa experimental pode ser esquematizada de acordo com o seguinte fluxograma (figura 7) e será detalhada a seguir.

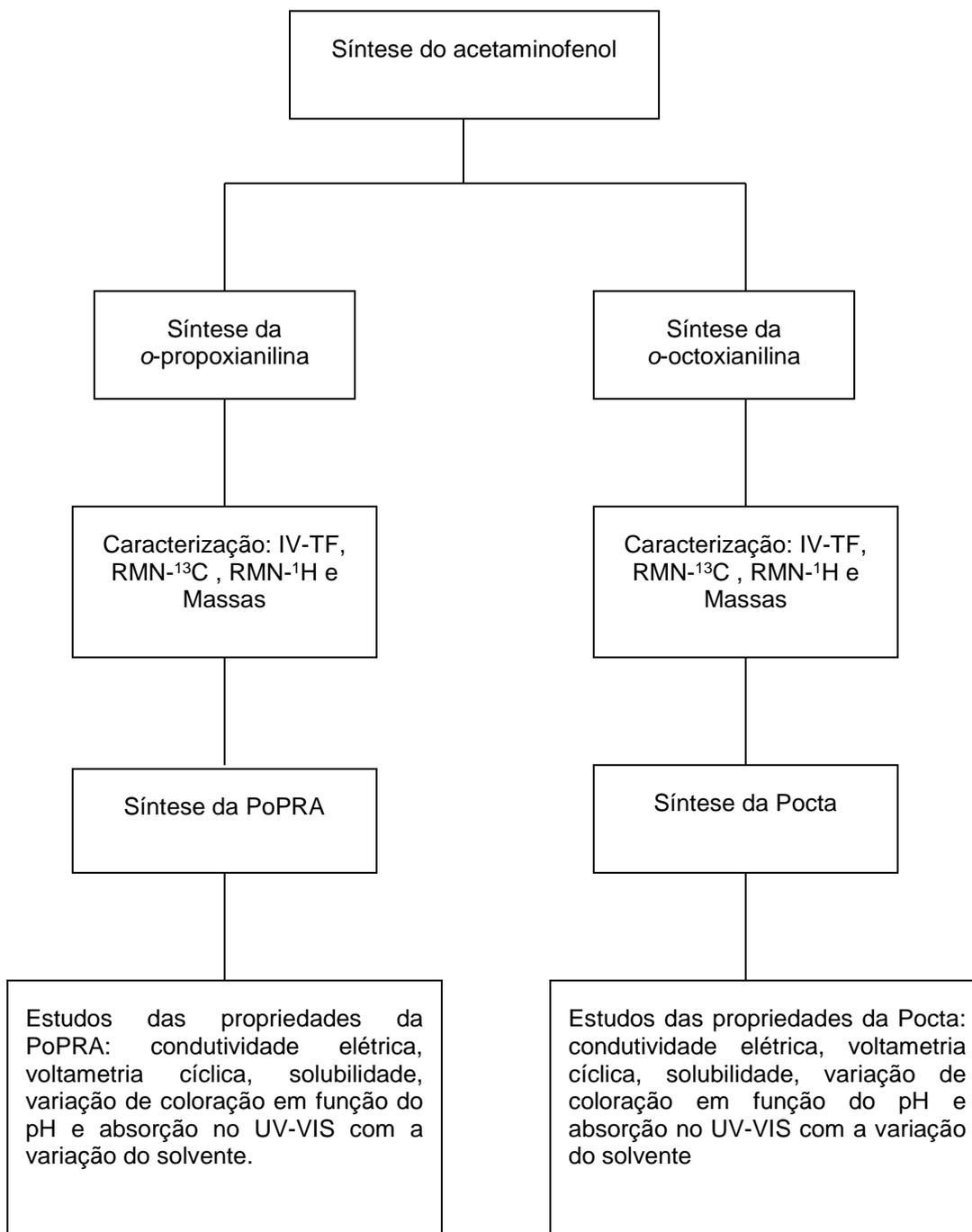


Figura 7. Procedimento e metodologia empregada.

3.2: Metodologia de Síntese dos Monômeros

3.2.1: Síntese das *o*-alcoxianilinas

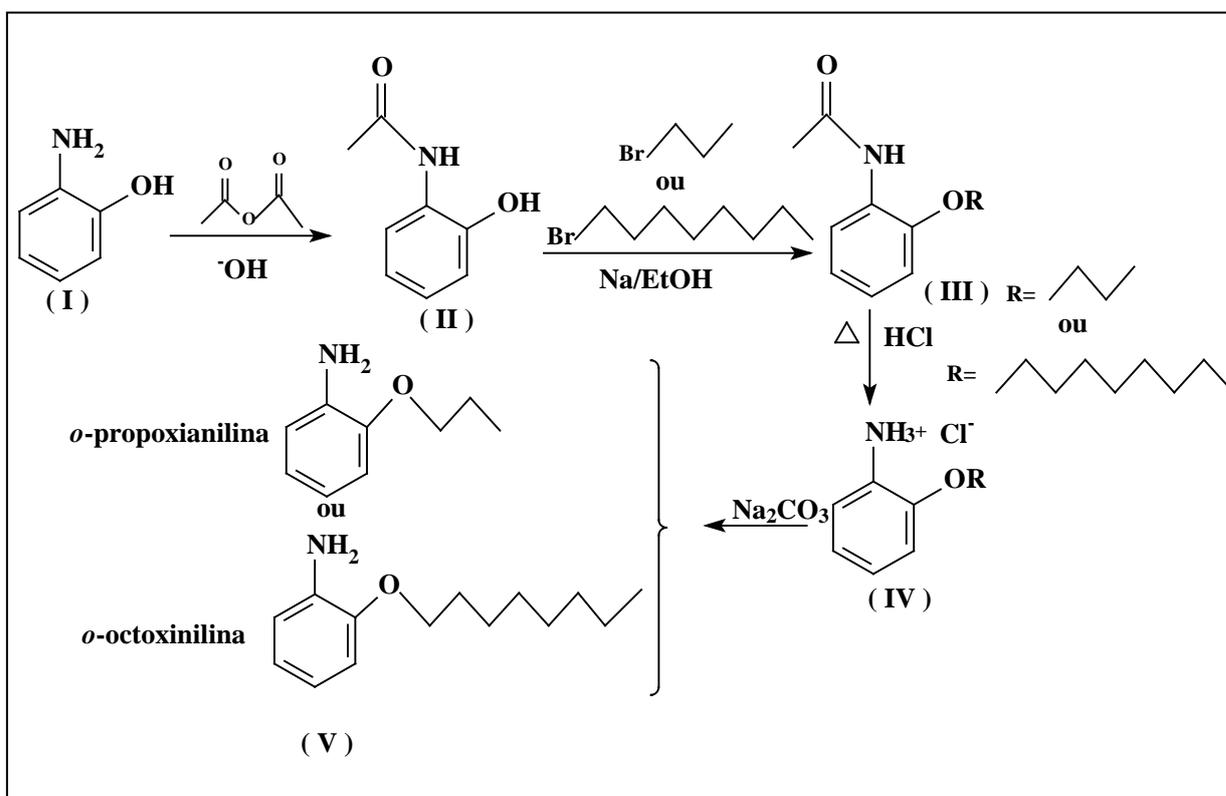


Figura 8. Rota de síntese das *o*-alcoxianilinas.

A figura 8 mostra a síntese dos monômeros (V) que envolveu a preparação do *o*-acetaminofenol (II) a partir da reação do *o*-aminofenol (I) e anidrido acético em meio aquoso, a 80°C. A preparação do *o*-alcoxianilina (III) envolveu a desprotonação de (II) por etóxido de sódio, seguida de alquilação por 1-bromo-alcano. A hidrólise de (III), por refluxo em etanol/HCl conc. (1:1) durante 3 h, forneceu o produto (IV) que, quando submetido à neutralização com Na_2CO_3 , forneceu o composto (V), a *o*-propoxianilina ou a *o*-octoxianilina, dependendo do bromo-alcano utilizado.

Cada etapa da síntese dos monômeros foi caracterizada por: IV-TF (Shimadzu FTIR-8300), RMN- ^{13}C , RMN- ^1H (espectrômetro Jeol modelo eclipse 400+, operando a 400 MHz para ^1H e a 100 MHz para ^{13}C) e EM (cromatógrafo gasoso acoplado espectrometro de massas (CG-MS) SHUMADZU modelo QP5050A).

3.3: Metodologia de síntese química dos polímeros

3.3.1: Poli(*o*-propoxianilina), PoPRA e poli(*o*-octoxianilina), Pocta

1,71 gramas de persulfato de amônio foram dissolvidos em 20 mL de uma solução 1 mol.L⁻¹ de HCl / 2 mol.L⁻¹ de NaCl. Para a poli(*o*-propoxianilina), 0,755 grama da *o*-propoxianilina foram dissolvidas em 50 mL de uma solução 1 mol.L⁻¹ HCl e 2 mol.L⁻¹ de NaCl e para a poli(*o*-octoxianilina) 1,105 gramas da *o*-octoxianilina foram dissolvidas em 50 mL de uma solução contendo 25 mL de 2 mol.L⁻¹ HCl / 4 mol.L⁻¹ de NaCl e 25 mL de dioxano. Ver-teu-se lentamente (gota à gota) a solução do oxidante sobre a solução da anilina bob agitação constante e temperatura de – 10 °C. Por fim, após 7 horas o produto foi lavado com uma solução de HCl 1 mol.L⁻¹., filtrado e seco a temperatura ambiente até massa constante. Para comparação foi preparada a polianilina, a PANi, em condições similares.

3.4: Caracterização dos polímeros

3.4.1: Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas

O teste de condutividade elétrica foi realizado pelo método da sonda quatro pontas (ou de quatro terminais), utilizaram-se uma sonda Cascade C4S-54/50, uma fonte de alimentação de tensão Minipa MPC- 303 DI, um multímetro de bancada Minipa MDM – 8146 e um multímetro Minipa ET-2600, aplicando tensões entre 2,0 e 5,0 V na amostra. Para tanto, foi necessário prensar 0,2 g de cada polímero com uma pressão de 6 ton por 1 min, obtendo pastilha de 1,0 mm de espessura, w , e diâmetro, d , de 12,0 mm.

3.4.2: Voltametria Cíclica

Para este teste, foram obtidos filmes dos polímeros, sobre eletrodos de platina, pela dissolução em DMSO. Utilizou-se um eletrodo de platina, como eletrodo de trabalho; um fio de platina, como o contra eletrodo, um eletrodo de prata/cloreto de prata como eletrodo de referência, um eletrodo de prata como eletrodo de trabalho e como eletrólito utilizou-se uma solução de HCl 0,1 / KCl 0,3 molL⁻¹. A velocidade da varredura foi de 20 mV/s, fizeram-se três ciclos, utilizou-se o segundo para obtenção dos dados.

3.4.3: Solubilidade

Os solventes utilizados neste teste foram os seguintes: N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), diclorometano (DCM), acetonitrila (ACN), acetona (ACE) e dimetilsulfóxido (DMSO). Para tanto, foi necessário misturar 50 mg do polímero em 1 mL de solvente. Em seguida, filtrou-se a solução em funil de placa porosa com filtro de fibras de vidro. Colocou-se o papel de filtro com o polímero não solubilizado em uma estufa para secar. Após duas horas, retirou-se da estufa e calculou-se a solubilidade.

3.4.4: Espectro de absorção no UV-VIS com variação do solvente

Para esta análise, utilizou o espectrômetro UV-VIS, 1601PC da SHIMADZU. Utilizaram-se 6 tubos de ensaio, onde foi diluído em cada tubo, 1 mg de polímero em 3 mL de solvente (diclorometano, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, e acetonitrila). Os tubos foram agitados por 3 minutos utilizando um agitador de tubos. Por fim, utilizou-se uma cubeta de quartzo. O intervalo de comprimento de onda utilizado foi de 110,00 – 250,00.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1: Síntese dos Monômeros

4.1.1: *O*-Propoxianilina

A rota sintética da *o*-propoxianilina (figura 10) será detalhada a seguir.

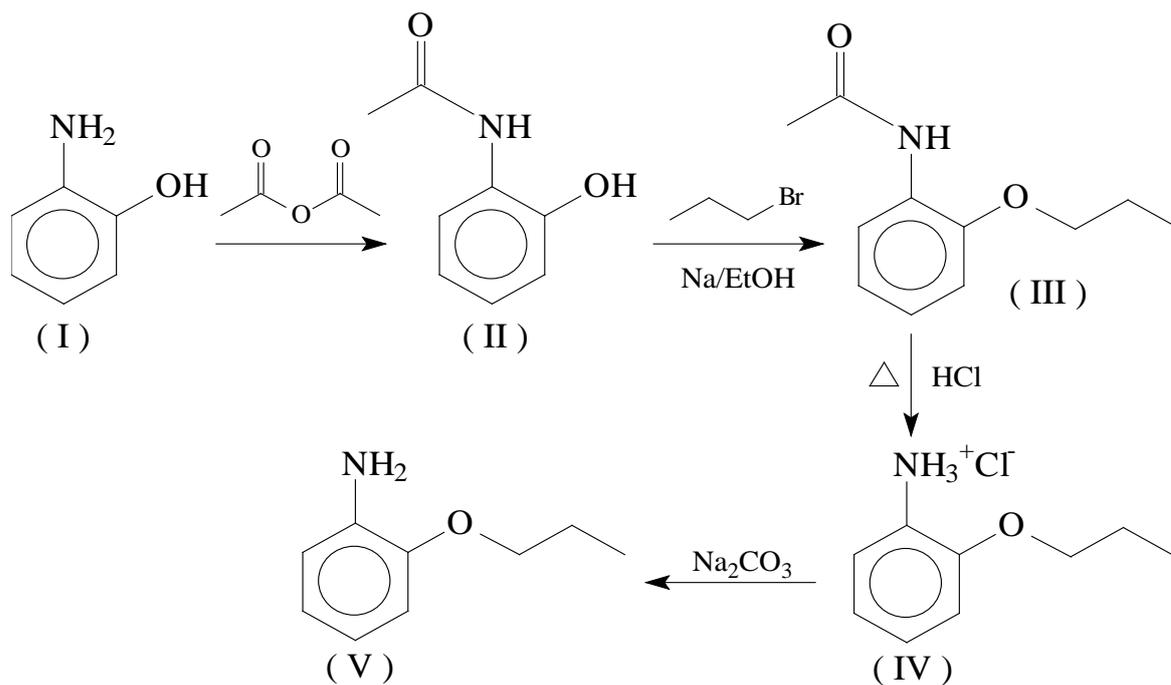


Figura 9. Rota de síntese da *o*-propoxianilina

4.1.1.1: Preparo do *o*-acetaminofenol (etapa II, figura 9)

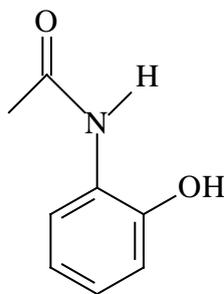


Figura 10. *o*-acetaminofenol

Transferiram-se 11 gramas de *o*-aminofenol para um erlenmeyer contendo 30 mL de água destilada e adicionaram-se 12 mL de anidrido acético, sob agitação e temperatura de 80°C. Após 10 minutos, esfriou-se, filtrou-se o sólido a vácuo e lavou-se com água destilada. Em seguida, recristalizou-se com etanol (95%)/água 1:1, e deixou-se secar sobre um filtro de papel à temperatura ambiente. O *o*-acetaminofenol (figura 10) foi obtido como um pó de coloração rósea em 78% de rendimento e ponto de fusão de 183°C. Para caracterização, além da espectroscopia de IV-TF (figura 11), foram feitas análises de RMN-¹H (Anexo, Figura 1). e RMN-¹³C (Anexo, Figura 2).

4.1.1.2: Espectro de IV-TF do *o*-acetaminofenol

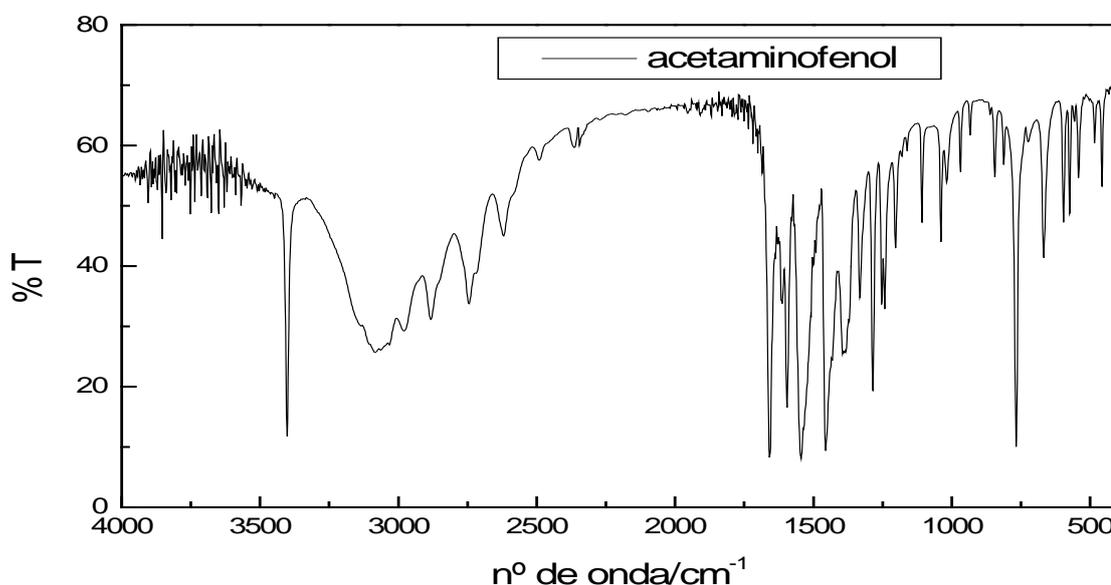


Figura 11. Espectro de IV-TF do acetaminofenol.

Na figura 11, observa-se uma absorção ($\cong 3400 \text{ cm}^{-1}$) do estiramento N-H de amida primária, uma absorção ($\cong 3000 \text{ cm}^{-1}$) da hidroxila, uma absorção ($\cong 1650 \text{ cm}^{-1}$) do estiramento C=O de acetanilidas e uma absorção ($\cong 1550 \text{ cm}^{-1}$) do estiramento C=C de anéis aromáticos.

4.1.1.3: Preparo da *o*-propoxiacetanilida (etapa III, figura 9)

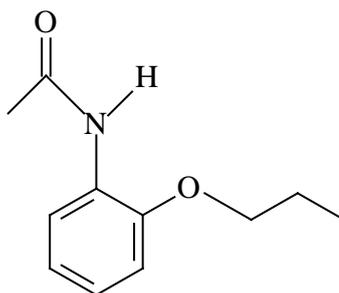


Figura 12. *o*-propoxiacetanilida

Em um balão de 100 mL contendo 16 mL de etanol (99,5%) que se encontrava sob agitação, adicionaram-se cuidadosamente 330 mg de sódio metálico e em seguida 2,46 g de *o*-acetaminofenol. Deixou-se a suspensão sob aquecimento e agitação por 1 h até a completa solubilização. A solução resultante foi levada a refluxo e adicionaram-se lentamente 1,82 mL de 1-bromopropano pelo condensador. O meio foi mantido sob agitação e aquecimento por 2 hs. Em seguida, retirou-se o aquecimento e adicionaram-se lentamente 20 mL de água destilada. Evaporou-se o etanol em roto-evaporador, com cuidado para não evaporar a água. Depois, adicionaram-se 20 mL de diclorometano ao balão, e observou-se a separação de duas fases. Separou-se a fase orgânica e repetiu-se a extração por mais duas vezes. Em seguida, adicionou-se um pouco de sulfato de sódio à fase orgânica. Filtrou-se a solução e evaporou-se o diclorometano em roto-evaporador. Após cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (4:1), a *o*-propoxiacetanilida (figura 12) foi obtida como um óleo alaranjado com 64% de rendimento. Para caracterização desta substância, além da análise de IV-TF (figura 13), foram feitos RMN-¹H (Anexo, Figura 3) e RMN-¹³C. (Anexo, Figura 4).

4.1.1.4: Espectro de IV-TF do *o*-propoxiacetanilida

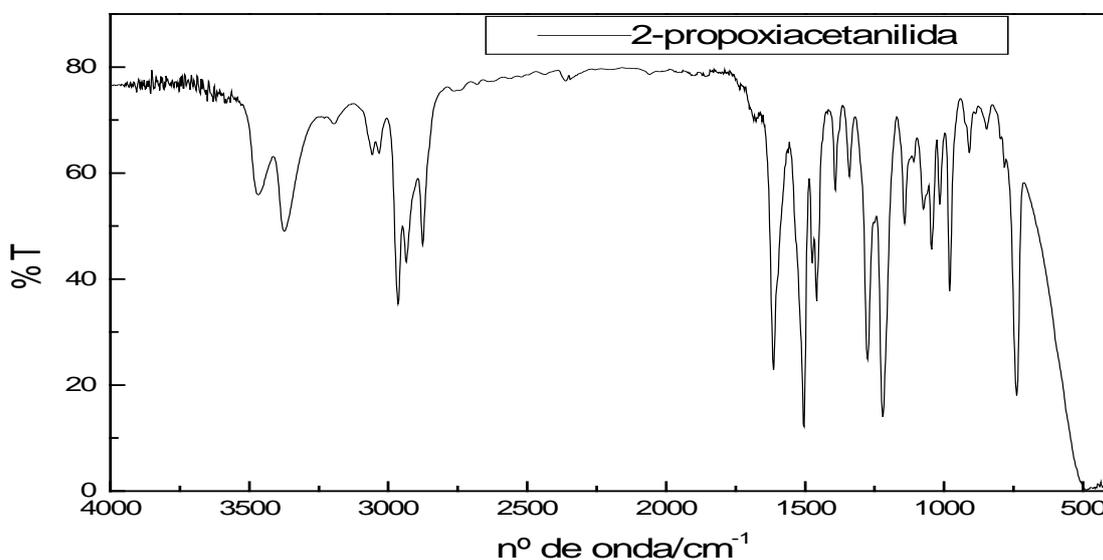


Figura 13. Espectro IV-TF do *o*-propoxiacetanilida

Nesta figura 13, são observados dois sinais (≈ 3500 a 3350 cm^{-1}) do estiramento N-H de amidas primárias, um sinal ($\approx 1600\text{ cm}^{-1}$) do estiramento C=O de acetanilidas, um sinal ($\approx 1500\text{ cm}^{-1}$) do estiramento C=C de anéis aromáticos e um sinal ($\approx 1200\text{ cm}^{-1}$) do estiramento C-O de éteres aromáticos. Além disso, podemos verificar o desaparecimento do estiramento O-H.

4.1.1.5: Preparo da *o*-propoxianilina (etapa IV, figura 10)

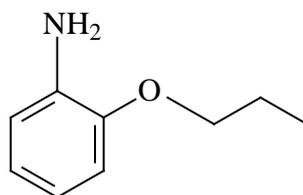


Figura 14. *o*-propoxianilina

Em um balão contendo 3,9 g da *o*-propoxiacetanilida, adicionaram-se 9,5 mL de etanol (95%) e a mesma quantidade de HCl concentrado. Deixou-se a mistura sob refluxo por três horas. Em seguida, adicionou-se carbonato de sódio até que se

cessasse a liberação de CO_2 . Observou-se a precipitação de cloreto de sódio e adicionou-se um pouco de água para dissolver o sólido formado. Adicionaram-se 10 mL de clorofórmio e separou-se a fase orgânica, repetiu-se a lavagem mais três vezes. Em seguida, adicionou-se sulfato de sódio para retirar a água da fase orgânica. Após a cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (7:3), a *o*-propoxianilina (figura 14) foi obtida como um sólido de coloração castanho escuro, com 91% de rendimento. Abaixo pode ser verificado os espectros de IV-TF (figura 15), RMN- ^{13}C (figura 16), RMN- ^1H (figura 17) e Massas (figura 18) da *o*-propoxianilina.

4.1.1.6: Espectro de IV-TF do *o*-propoxianilida

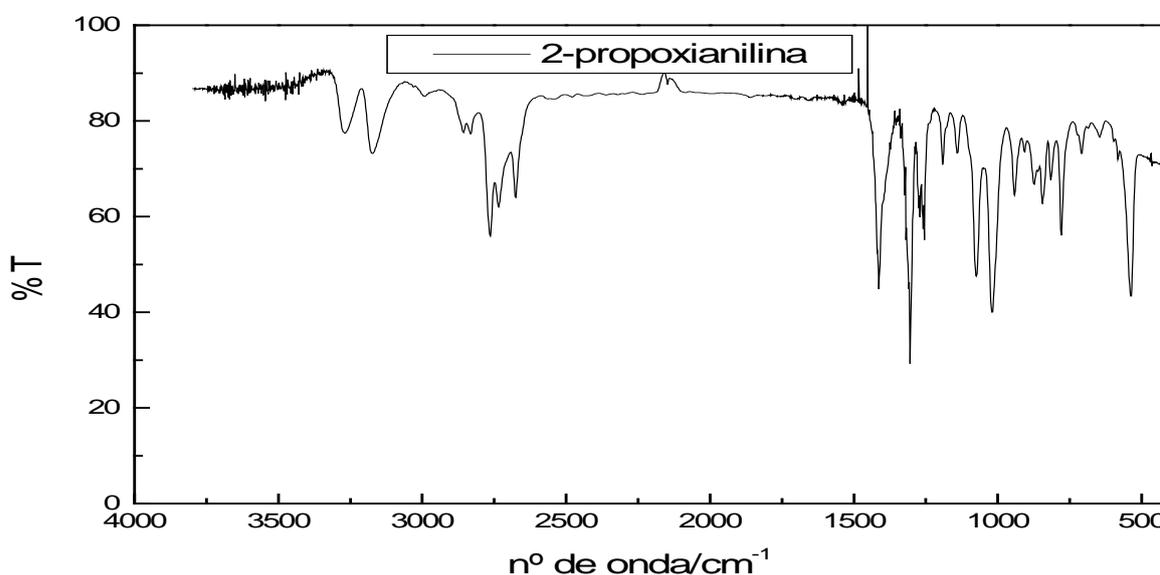


Figura 15. Espectro IV-TF da *o*-propoxianilina

Na figura 15, são observadas duas absorções ($\cong 3300$ e 3200cm^{-1}) do estiramento N-H de amina primária, uma absorção ($\cong 1100\text{ cm}^{-1}$) do estiramento C-O de ésteres aromáticos e uma absorção ($\cong 1400\text{ cm}^{-1}$) do estiramento C=C. A ausência do estiramento C=O de acetanilidas ($\cong 1600-1700\text{cm}^{-1}$) indica que o processo de hidrólise foi um método eficiente para a obtenção da *o*-propoxianilina.

Um resumo das principais absorções observadas nos espectros de IV-TF de todos os compostos obtidos nas diversas etapas da síntese da *o*-propoxianilina é apresentado na tabela 1.

Tabela 1. Resumo das principais absorções no espectro IV-TF dos compostos obtidos em cada uma das etapas da síntese da *o*-propoxianilina

Substância	Grupo funcional				
	C=O	N-H	O-H	C-O	C=C
V	-	3300 e 3200cm ⁻¹	-	1100 cm ⁻¹	1400 cm ⁻¹
II	1650cm ⁻¹	3400cm ⁻¹	3000cm ⁻¹	-	1550cm ⁻¹
III	1600cm ⁻¹	3500 e 3350cm ⁻¹	-	1200cm ⁻¹	1500cm ⁻¹

4.1.1.7: Espectro de ¹³C-RMN da *o*-propoxianilina.

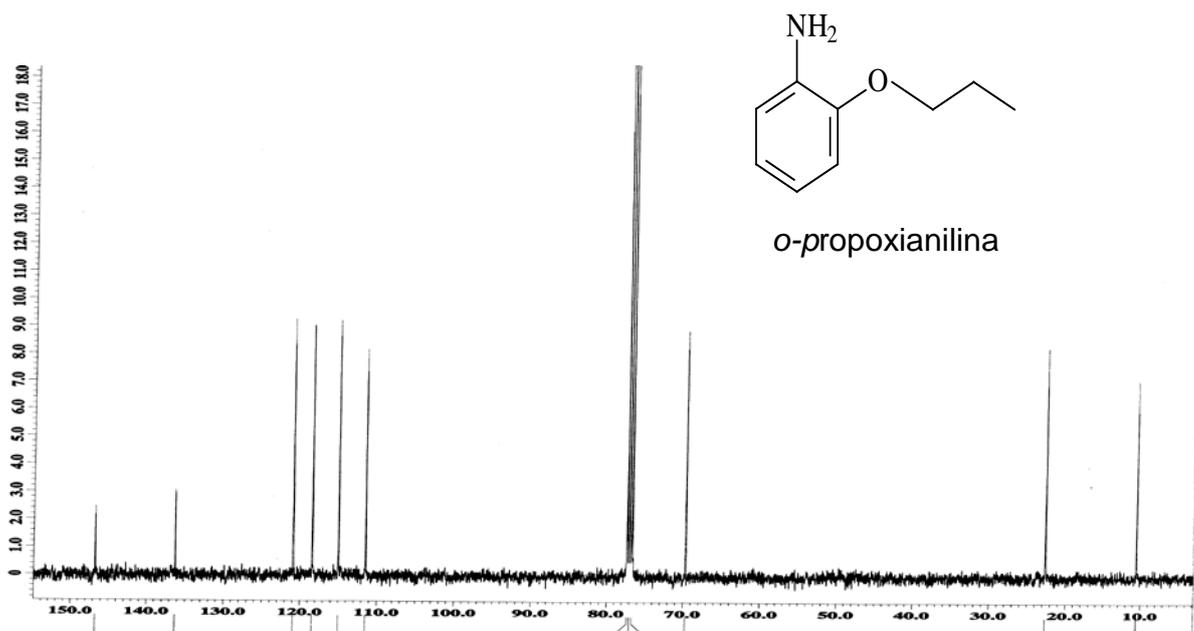


Figura 16. Espectro de ¹³C-RMN da *o*-propoxianilina.

A figura 16 apresenta o espectro de RMN de ¹³C. Neste, podemos identificar os nove átomos de carbono da *o*-propoxianilina. Dentre os quais, seis carbonos do grupo aromático, com deslocamentos químicos δ 147, δ 136, δ 121, δ 118, δ 115, δ 111, respectivamente; e três carbonos do grupo alifático, com deslocamentos químicos δ 69, δ 23 e δ 10, respectivamente.

4.1.1.8. Espectro de ^1H -RMN da *o*-propoxianilina

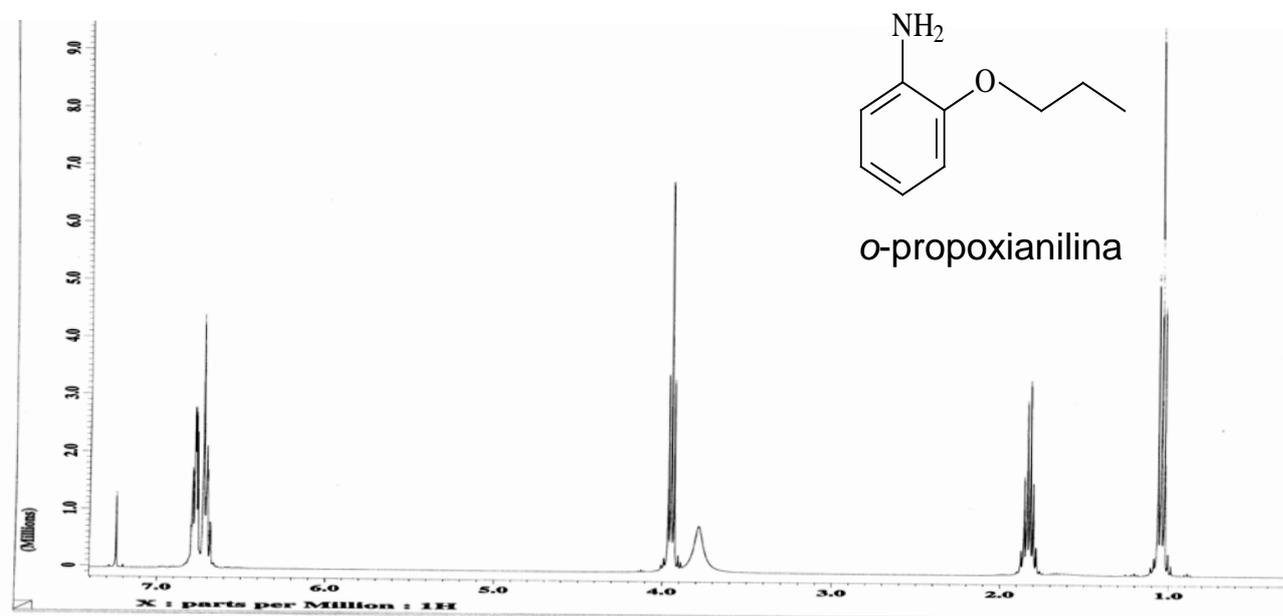


Figura 17- Espectro de ^1H -RMN da *o*-propoxianilina

Na Figura 17, pode-se observar os sinais do hidrogênio da *o*-propoxianilina. Os sinais com deslocamentos químicos δ 1,05 (tripletto) e δ 1,85 (sexteto), correspondem aos hidrogênios mais protegidos. Estes dois sinais mais o tripletto em δ 3,95 pertencem aos hidrogênios da cadeia alifática. Já os sinais em δ 3,80 (singletto largo) e em δ 6,70-6,80 (multipletto) correspondem, respectivamente, aos hidrogênios da amina aromática e do grupo aromático.

4.1.1.9: Espectro de Massas da *o*-propoxianilina

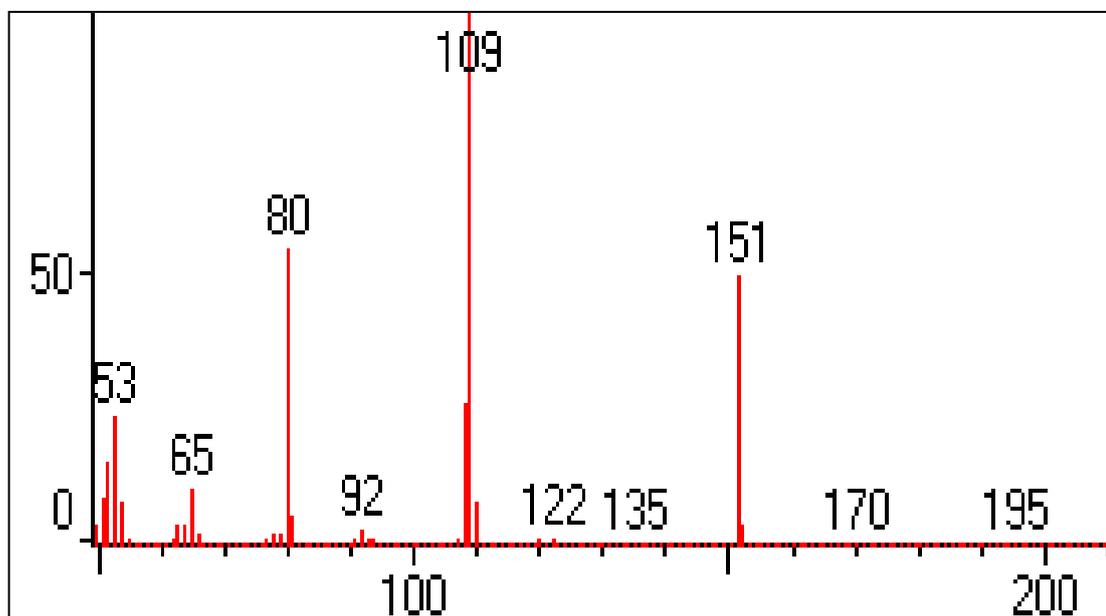


Figura18 - Espectro de Massas da *o*-propoxianilina

Na figura 18, pode-se identificar o íon molecular $m/z = 151$, que através de um rearranjo de McLafferty, perde uma molécula de propeno, dando origem ao sinal $m/z = 109$ (figura 19).

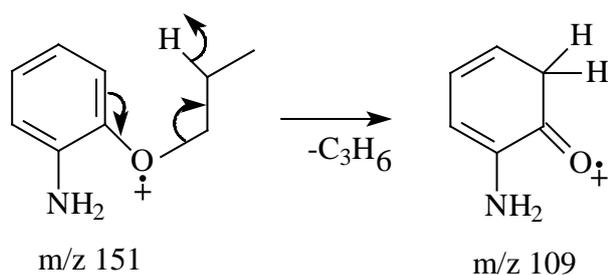


Figura 19. Mecanismo de formação íon $m/z\ 109$

4.1.2: Síntese da *o*-octoxianilina

A rota sintética da *o*-octoxianilina (figura 20) será detalhada a seguir.

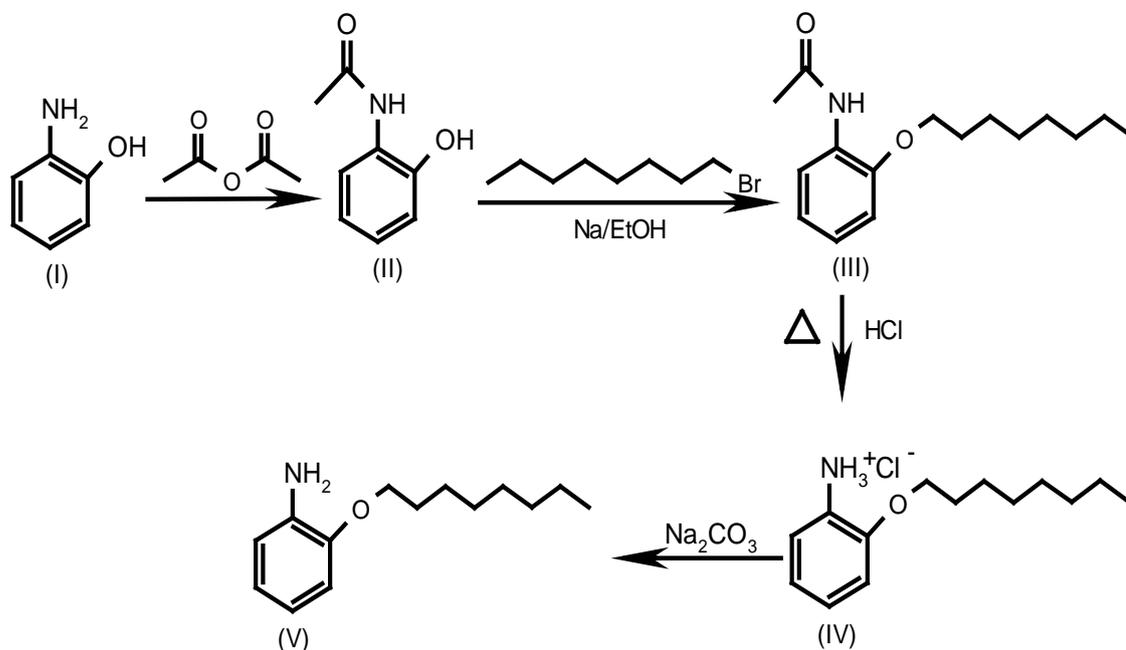


Figura 20. Rota de síntese da *o*-octoxianilina

4.1.2.1: Preparo da *o*-octoxiacetanilida (etapa III, figura 20)

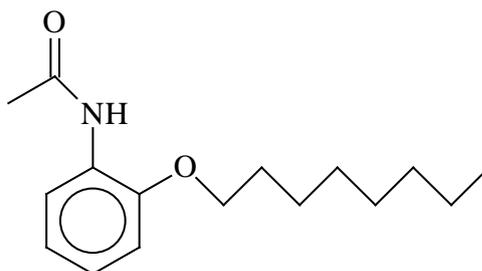


Figura 21. *o*-octoxiacetanilida

Em um balão de 250 mL contendo 80 mL de etanol (99,5%) que se encontrava sob agitação, adicionaram-se cuidadosamente 4,5 g de sódio metálico e em seguida 10 g de 2-acetaminofenol. Deixou-se a suspensão sob aquecimento e agitação por 1 h até a completa solubilização. A solução resultante foi levada a refluxo e adicionaram-se lentamente 13,81 mL de 1-bromooctano pelo condensador. O meio foi mantido sob

agitação e aquecimento por 2 h. Em seguida, retirou-se o aquecimento e adicionaram-se lentamente 81 mL de água destilada. Evaporou-se o etanol em roto-evaporador. Depois, adicionaram-se 50 mL de diclorometano ao balão, e observou-se a separação de duas fases. Separou-se a fase orgânica e repetiu-se a extração por mais duas vezes. Em seguida, adicionou-se um pouco de sulfato de sódio à fase orgânica. Filtrou-se a solução e evaporou-se o diclorometano em roto-evaporador. Após a cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (6:1), o produto (figura 21) foi obtido como um óleo de coloração caramelo claro, com rendimento de 65%. Para caracterização da *o*-octoxiacetanilida, além da análise de IV-TF (Figura 22), foram feitos RMN-¹H (Anexo, Figura 5) e RMN-¹³C (Anexo, Figura 6).

4.1.2.2: Espectro de IV-TF do *o*-octoxiacetanilida

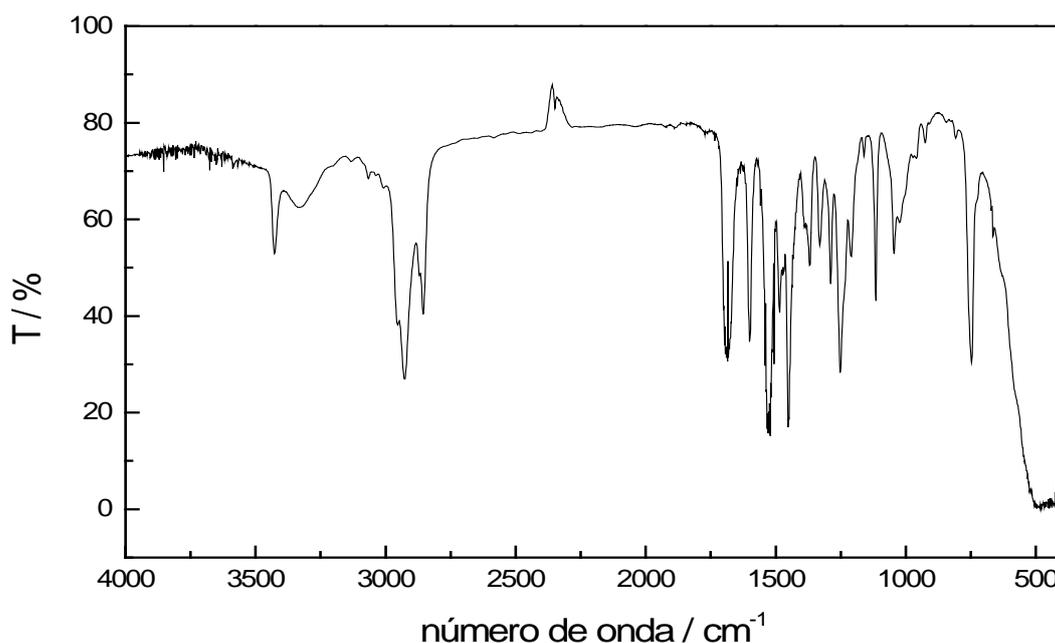


Figura 22. Espectro IV-TF do *o*-octoxiacetanilida

Nesta figura 22, são observados dois sinais (≈ 3450 a 3300 cm^{-1}) do estiramento N-H de amidas primárias, um sinal ($\approx 1700\text{ cm}^{-1}$) do estiramento C=O de acetanilidas, um sinal ($\approx 1550\text{ cm}^{-1}$) do estiramento C=C de anéis aromáticos e um sinal ($\approx 1250\text{ cm}^{-1}$)

do estiramento C-O de éteres aromáticos. Além disso, podemos verificar o desaparecimento do estiramento O-H.

3.1.2.3: Preparo da *o*-octoxianilina (etapa IV, figura 20)

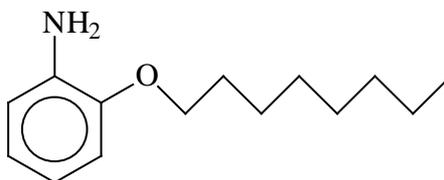


Figura 23. *o*-octoxianilina

Em um balão contendo 3,9 g de 2-octoxiacetanilida, adicionaram-se 9,5 mL de etanol (95%) e a mesma quantidade de HCl concentrado. Deixou-se a mistura sob refluxo por três horas. Em seguida, adicionou-se carbonato de sódio até que se cessasse a liberação de CO₂. Observou-se a precipitação de cloreto de sódio e adicionou-se um pouco de água para dissolver o sólido formado. Adicionaram-se 10 mL de clorofórmio e separou-se a fase orgânica, repetiu-se a lavagem mais três vezes. Em seguida, adicionou-se em pouco de sulfato de sódio para retirar a água da fase orgânica, filtrou-se à solução. Após a cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (9:1), o produto (Figura 23) foi obtido como um sólido de coloração salmão, com 57% de rendimento e ponto de fusão 40°C. Abaixo, podem ser verificados os espectros de IV-TF (Figura 24), RMN-¹³C (Figura 25), RMN-¹H (Figura 26) e Massas (Figura 27) da *o*-octoxianilina.

4.1.2.4: Espectro de IV-TF da *o*-octoxianilina

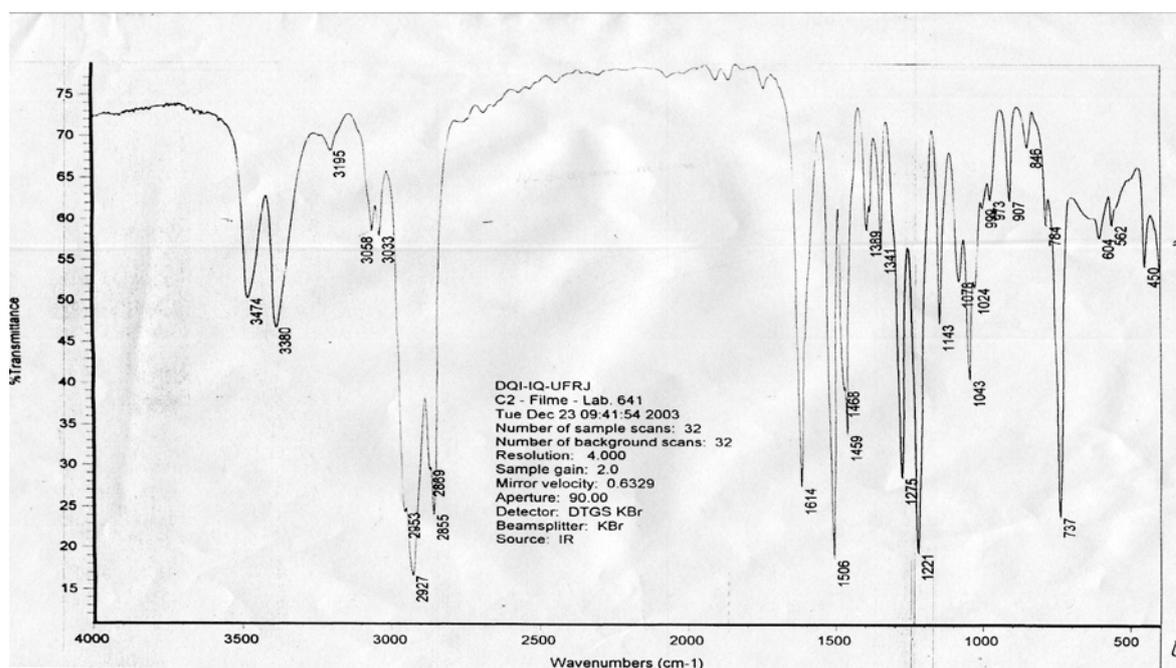


Figura 24. Espectro IV-TF da *o*-octoxianilina

Na figura 24, são observadas duas absorções (≈ 3474 e 3380cm^{-1}) do estiramento N-H de amina primária, uma absorção ($\approx 1221\text{ cm}^{-1}$) do estiramento C-O de ésteres aromáticos e uma absorção ($\approx 1506\text{ cm}^{-1}$) do estiramento C=C. A ausência do estiramento C=O de acetanilidas ($\approx 1600\text{-}1700\text{cm}^{-1}$) indica que o processo de hidrólise foi um método eficiente para a obtenção da *o*-octoxianilina.

Um resumo das principais absorções observadas nos espectros de IV-TF de todos os compostos obtidos nas diversas etapas da síntese da *o*-octoxianilina é apresentado na tabela 2.

Tabela 2 – Resumo das principais absorções no espectro IV-TF dos compostos obtidos em cada uma das etapas da síntese da *o*-octoxianilina.

Substância	Grupo funcional				
	C=O	N-H	O-H	C-O	C=C
V	-	3474 e 3380 cm^{-1}	-	1221 cm^{-1}	1506 cm^{-1}
II	1650 cm^{-1}	3400 cm^{-1}	3000 cm^{-1}	-	1550 cm^{-1}
III	1700 cm^{-1}	3450 e 3300 cm^{-1}	-	1250 cm^{-1}	1550 cm^{-1}

4.1.2.5: Espectro de ^{13}C -RMN da *o*-octoxianilina

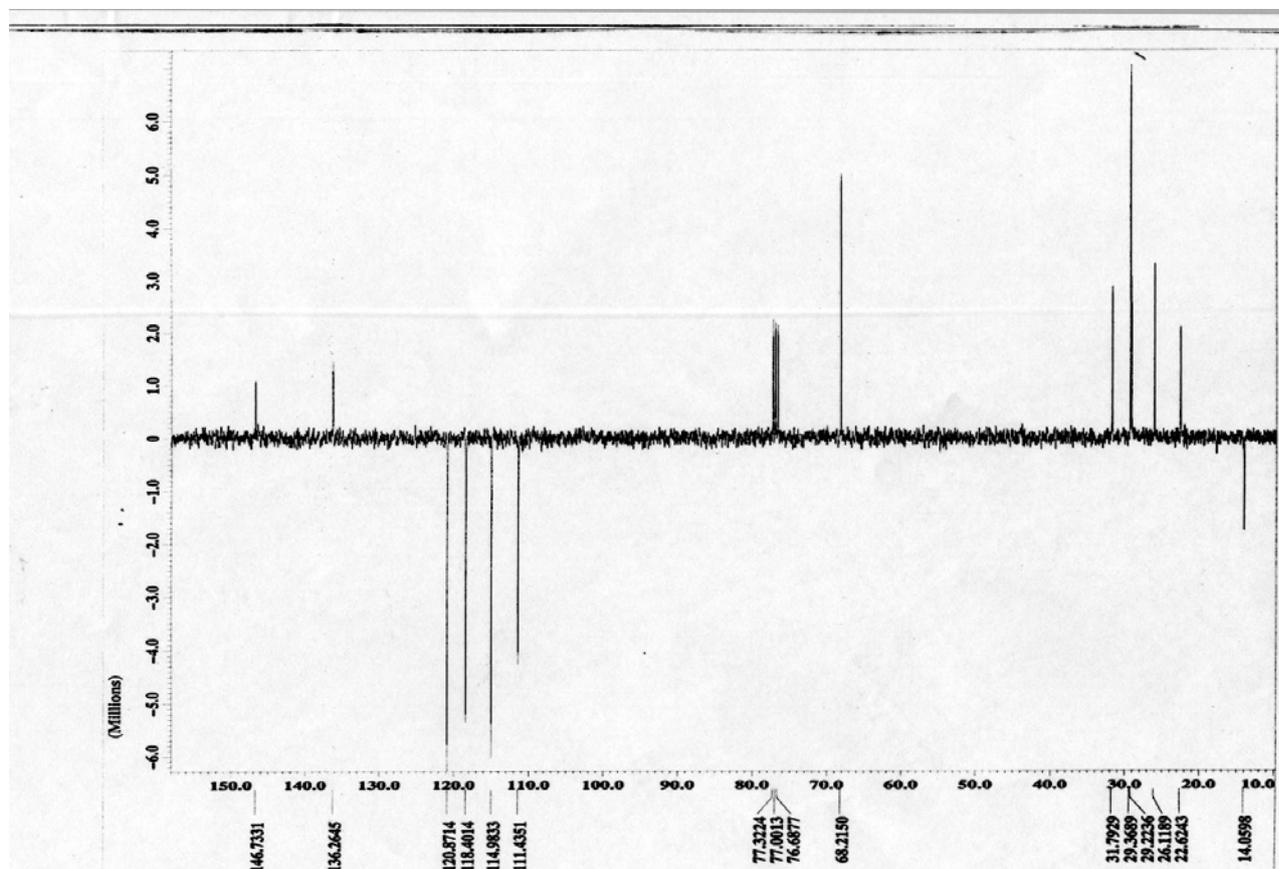


Figura 25. Espectro de ^{13}C -RMN da *o*-octoxianilina

A figura 25 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C . Neste, podemos identificar os átomos de carbono da *o*-octoxianilina. Dentre os quais, seis carbonos do grupo aromático, com deslocamentos químicos $\delta 147$, $\delta 137$, $\delta 121$, $\delta 118$, $\delta 115$ e $\delta 111$, respectivamente; e 8 carbonos do grupo alifático, com deslocamentos químicos entre $\delta 68 - \delta 14$.

4.1.2.7: Espectro de Massas da *o*-octoxianilina

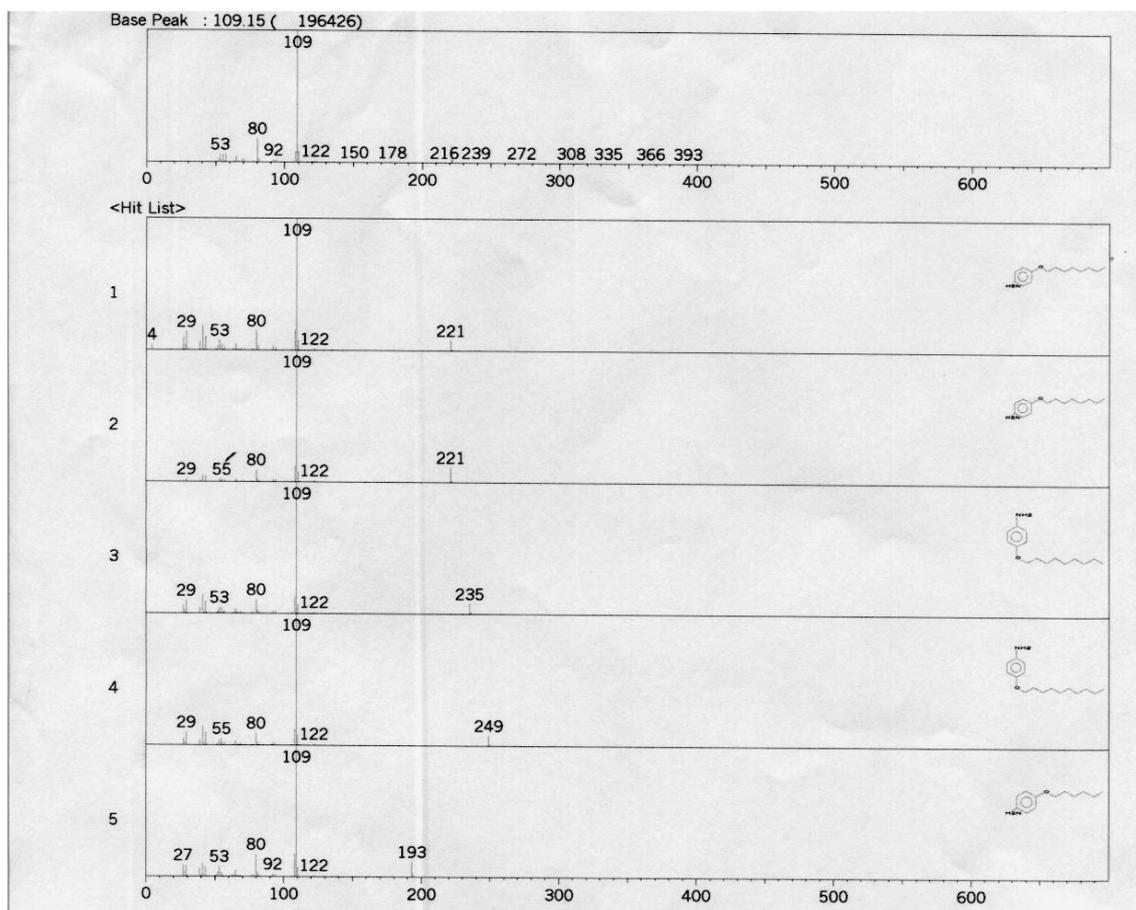


Figura 27. Espectro de Massas da *o*-octoxianilina

Na figura 27, não se pode identificar o íon molecular $m/z = 221$. Entretanto, este forneceu através de um rearranjo de McLafferty, perdendo uma molécula de 1-octeno, o sinal $m/z = 109$, (figura 28).

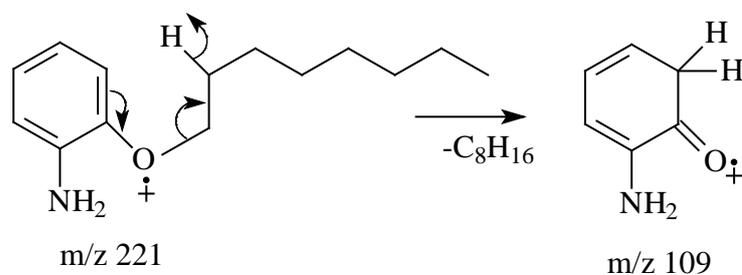
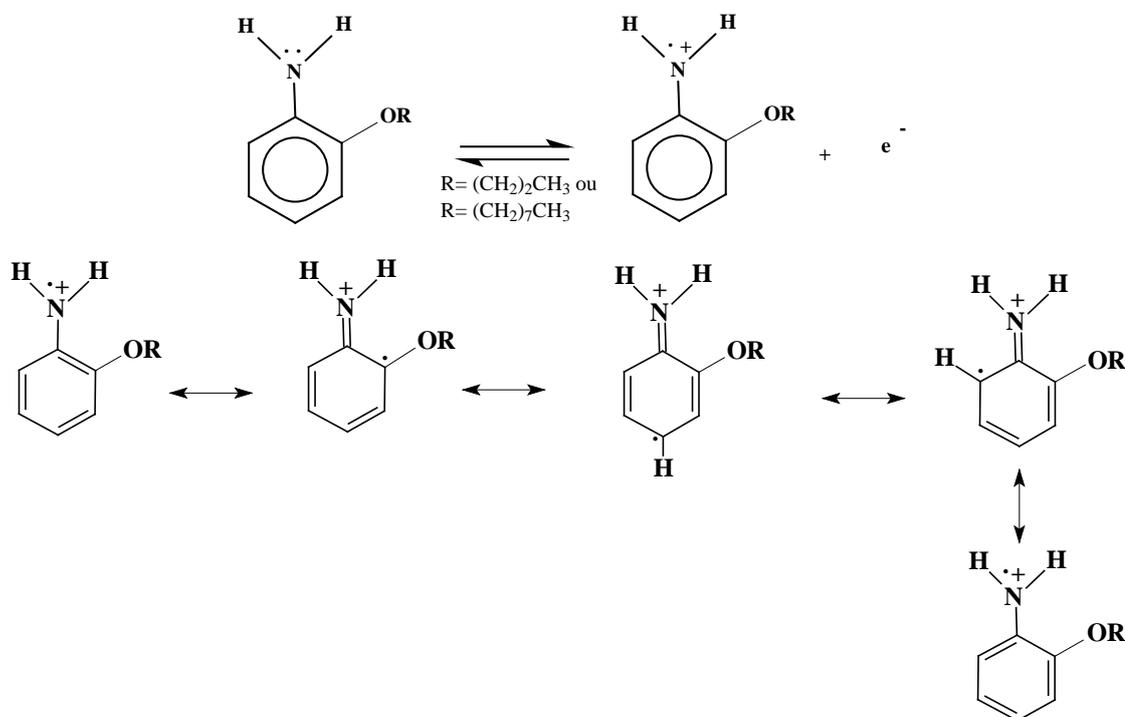


Figura 28. Mecanismo de formação íon $m/z = 109$

4.2: Mecanismo de polimerização e metodologia de síntese química

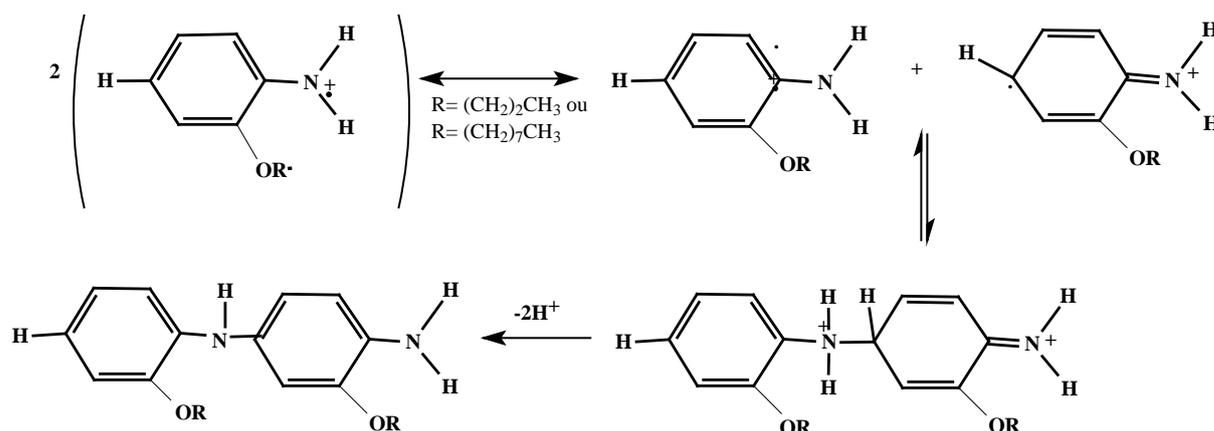
4.2.1: Mecanismo de polimerização

O mecanismo aceito para a polimerização das *o*-propoxianilinas e da *o*-octoxianilina é similar ao proposto para a formação da polianilina (PAni) não-substituída. De acordo com muitos autores, a primeira etapa na oxidação da anilina (Esquema 1), que é independente do pH do meio de síntese, constitui-se da formação de um cátion radical pela abstração de um elétron da anilina pelo agente oxidante.



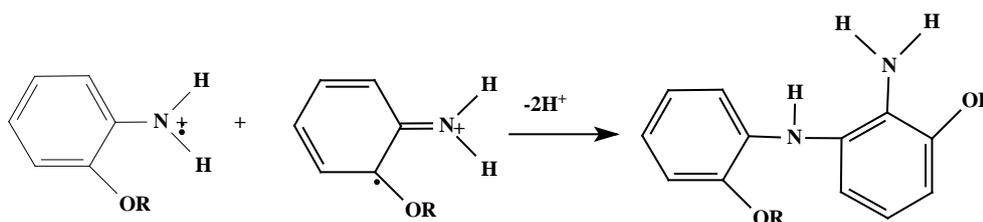
Esquema 1. Cátion radical formado e suas formas de ressonância

O passo seguinte é acoplamento dos cátions radicais cujos elétrons estão no nitrogênio e no carbono-4, obtendo o intermediário *p*-amino-difenilamina, PADPA (Esquema 2).



Esquema 2. Segunda etapa da formação dos polímeros

Apesar de ser uma posição desfavorecida por impedimento estérico, pode também ocorrer formação, como produto lateral, de um intermediário resultante do acoplamento dos cátions radicais onde os elétrons estão no nitrogênio e no carbono-2 (Esquema 3).



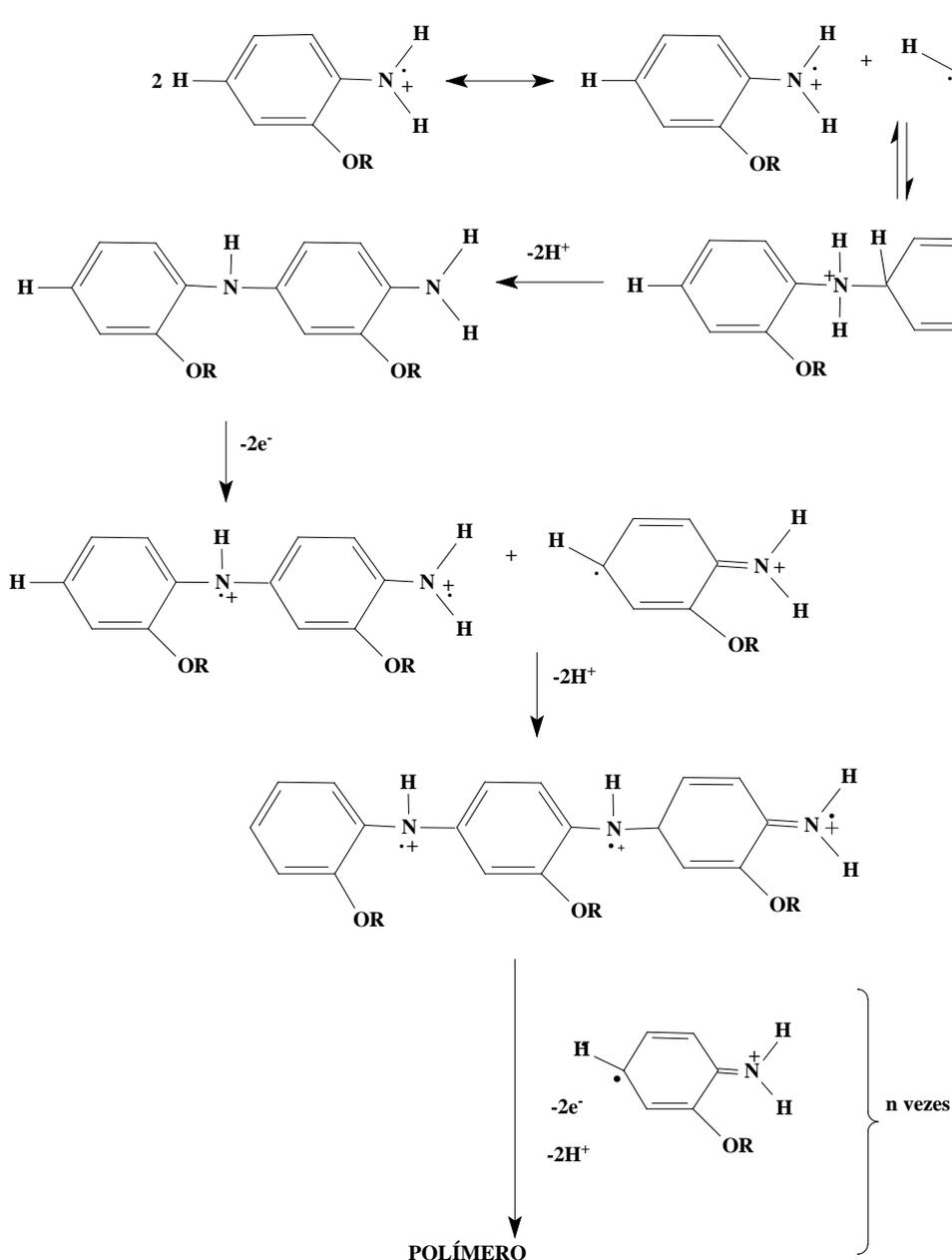
Esquema 3. Acoplamento orto: produto secundário formado

A próxima etapa é a oxidação do PADPA para formar um novo cátion radical e a entrada de mais uma molécula do monômero. Deste modo, a repetição deste processo por várias vezes leva à formação do polímero (Esquema 4). Segundo Mohlimer e colaboradores, quanto maior o tamanho do intermediário, menor será o potencial necessário para ocorrer a oxidação. Com isto, concluiu-se que a formação do cátion radical monomérico é a etapa mais lenta e, conseqüentemente, determinante na cinética da reação.

Seguindo-se o modelo aceito para a formação do PADPA (composto por dois anéis aromáticos) e a propagação da reação por acoplamentos de cátions radicais, o polímero final seria composto somente por unidades aromáticas. Esta estrutura corresponde à forma totalmente reduzida da PANi, a leucoesmeraldina; porém, o produto final corresponde à forma esmeraldina. Durante os primeiros estágios da

reação o produto principal é a pernigranilina, sendo a este um agente oxidante suficientemente forte para provocar a oxidação do monômero residual e levar à formação da polianilina na sua forma esmeraldina.

Entretanto, segundo Gospodinova durante a polimerização por medidas do espectro de absorção de meio reacional são identificados não somente a pernigranilina, mas muitos outros produtos, dentre os quais, a leucoesmeraldina e a esmeraldina. Desta forma, a reação de polimerização da anilina envolve vários passos de oxidação e redução das diferentes formas de oxidação do polímero.



Esquema 4. Mecanismo proposto para a polimerização da o-alcioxianilina

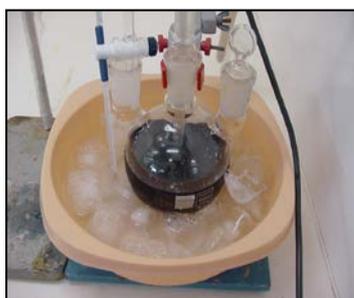
Não há uma concordância entre os diversos autores sobre o mecanismo de polimerização da anilina e muitas dúvidas podem surgir ao se analisar estes mecanismos. Existe uma concordância a respeito que a primeira etapa da polimerização é a formação de um cátion radical e que este independe do pH.

4.2.2: Síntese química da poli(o-propoxianilina)

Obteve-se a poli(o-propoxianilina), a PoPRA, segundo a descrição feita na parte experimental. Após a síntese química utilizando persulfato de amônia como agente oxidante e solução de sulfato de cobalto II como catalisador. A função deste sal é catalisar a formação do polímero. O produto foi obtido como um pó de coloração azul intenso, com rendimento de 54%. A visualização do processo está demonstrada na figura 29.



Início, durante a adição do persulfato de amônia.



Após 3 horas de síntese.



Final, Após 7 horas de síntese.

Figura 29. Fotos durante a síntese da poli(o-propoxianilina)

4.2.3: Síntese química da poli(o-octoxianilina)

Obteve-se a poli(2-octoxianilina), a Pocta, segundo a descrição feita na parte experimental. Após a síntese química utilizando persulfato de amônia como agente oxidante e solução de sulfato de cobalto II como catalisador. O polímero foi obtido como um pó de coloração azul intenso, com rendimento de 48%.

4.3: Caracterização dos polímeros

4.3.1: Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas

De acordo com o arranjo abaixo (figura 30) foram medidos os valores da corrente entre as pontas externas e a tensão entre as pontas internas. Os dados da PoPRA e da Pocta de tensão e corrente obtidos nas medidas de condutividade elétrica estão expostos na Tabela 3 e 4, respectivamente.

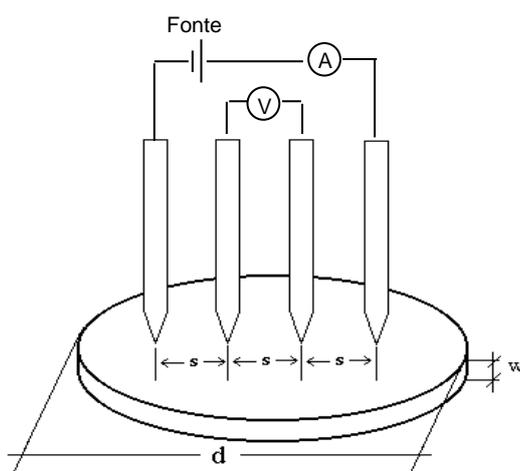


Figura 30. Arranjo experimental utilizado para as medidas de condutividade elétrica.

Através de cada grupo de valores de V_{medido} e i_{medido} , pode-se calcular a resistividade da amostra através da Equação 1 (Giroto e Santos, 2002).

Tabela 3. Valores de tensão e corrente medidos para a PoPRA

tensão aplicada, V	tensão medida, mV	Corrente medida, mA
2,0	0,025	0,0019
2,5	0,032	0,0025
3,0	0,035	0,0028
3,5	0,038	0,0030
4,0	0,040	0,0032
4,5	0,045	0,0033
5,0	0,044	0,0036

Tabela 4. Valores de tensão e corrente medidos para a Pocta

tensão aplicada, V	tensão medida, mV	Corrente medida, mA
2,0	0,075	0,001
2,5	0,097	0,013
3,0	0,120	0,016
3,5	0,151	0,021
4,0	0,176	0,026
4,5	0,195	0,029
5,0	0,220	0,034

O inverso dos valores médio de todas as medidas de resistividade forneceu a condutividade elétrica, σ , da PoPRA e da Pocta (tabela 5). Os valores obtido $3,81 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (PoPRA) e $3,51 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ (Pocta) são expressivos quando comparado ao observado para a polianilina não-substituída ($5,55 \text{ S.cm}^{-1}$), visto que a PoPRA e a Pocta apresentam a vantagem de ser solúvel em solventes orgânicos.

Tabela 5. Condutividade quatro pontas dos polímeros

	Condutividade S.cm^{-1}
PAni	5,55
PoPRA	$3,81 \times 10^{-3}$
Pocta	$3,51 \times 10^{-1}$

A condutividade elétrica da PoPRA e da Pocta foi menor que a observada para a PAni. Estes decréscimos nos valores das condutividades para as polianilinas alcóxiladas, indicam que os grupos em questão diminuem a condutividade final do polímero. Isto porque acarretam uma maior distorção nas cadeias poliméricas, e assim dificulta a movimentação dos elétrons.

4.3.2: Voltametria Cíclica

Os derivados da polianilina também apresentam os processos redox descritos para a PANi, com algumas variações nos potenciais. A PoPRA e a Pocta apresentam processos redox (Tabela 6) similares os quais são atribuídos aos mesmos processos.

O voltamograma cíclico de um filme fino da PoPRA (figura 31) mostrou que, da mesma forma que as demais polianilinas (PANi e Pocta) (tabela 6), existe um duplo par redox indicando as interconversões leucoesmeraldina / esmeraldina / pernigranilina.

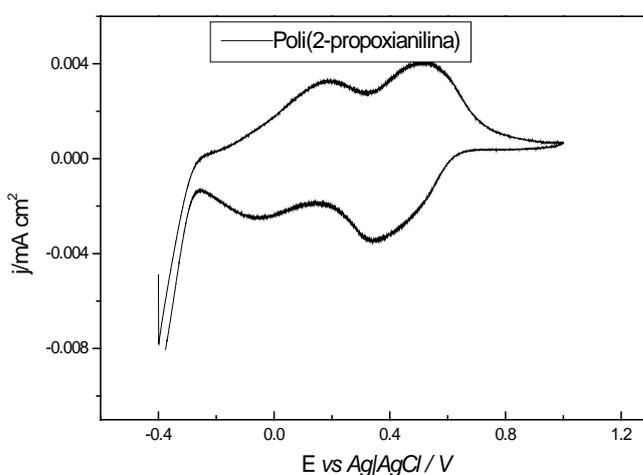


Figura 31. Voltamograma cíclico da poli(o-propoxianilina)

Tabela 6: Primeiro e segundo potenciais de oxidação e redução das Alcoxi-anilinas

	PAni	PoPRA	Pocta
1º Potencial de Oxidação mV	+0,18	+0,18	+0,55
2º Potencial de Oxidação mV	+0,63	+0,51	+0,72
1º Potencial de Redução mV	+0,09	+0,36	+0,72
2º Potencial de Redução mV	+0,06	-0,36	+0,46

4.3.3: Solubilidade

Todos os valores de solubilidade foram obtidos seguindo a parte experimental do item 3.3.3. (tabela 7) (figura 32).

A Popra apresentou maior solubilidade em DMSO comparada com os outros polímeros, além de apresentar maior solubilidade em quase todos os solventes comparado com a PAni e Pocta.

A Pocta apresentou maior solubilidade em DCM comparada com os outros polímeros.

A PAni apresenta menor solubilidade em todos os solventes.

Tabela 7. Valores de solubilidade da PAni, PoPRA e Pocta em diversos solventes

	PAni	PoPRA	Pocta
NMP	1,2 g/L	42 g/L	30 g/L
DMF	9,4 g/L	46 g/L	17 g/L
DCM	9,0 g/L	31 g/L	40 g/L
ACN	4,3 g/L	24 g/L	15 g/L
ACE	4,6 g/L	21 g/L	23 g/L
DMSO	14,2 g/L	100 g/L	16 g/L

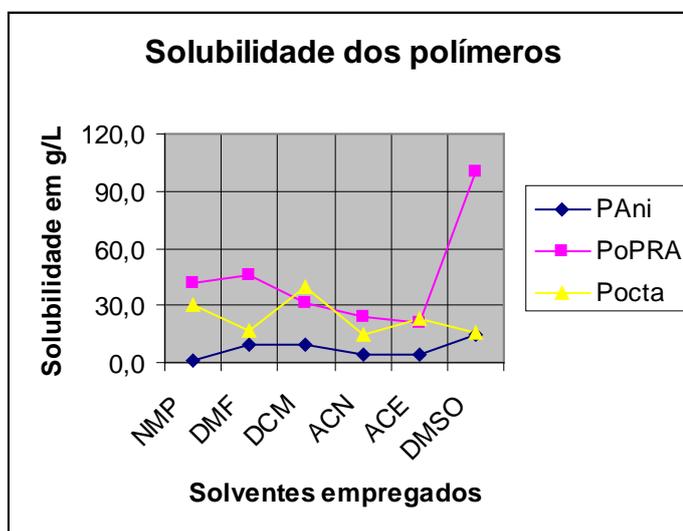


Figura 32 – Solubilidade da PoPRA, PoPRA e PAni, em alguns solventes

Grupos substituintes volumosos nas posições 2 e 5 do anel provocam distorções na cadeia principal, reduzindo a sua conjugação e tornando-a mais flexível. Como

conseqüência, a PoPRA e a Pocta apresentam maior solubilidade em solventes orgânicos do que a PAni.

4.3.4: Espectro de absorção no UV-VIS com variação do solvente

Os espectros de absorção no UV-VIS obtidos para a PoPRA (figura 33) com a variação do solvente mostram que o polímero encontra-se não dopado em solventes mais básicos como o DMF e a NMP. Já em solventes como o DMSO o polímero encontra-se em seu estado dopado. Os valores obtidos para os solventes acetonitrila e diclorometano estão ruins em função da baixa solubilidade do polímero nestes solventes.

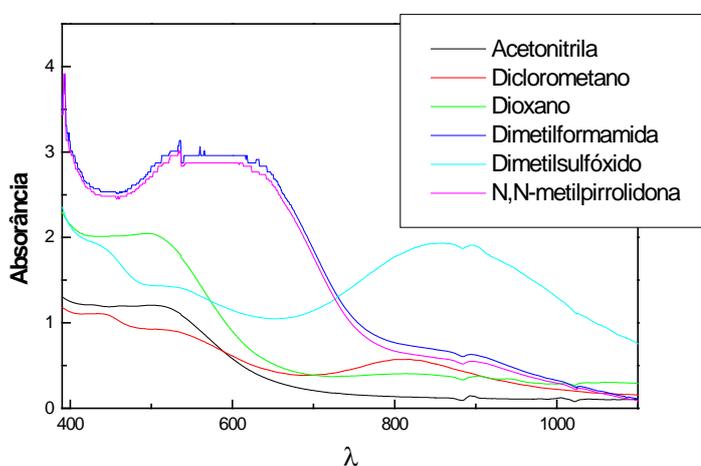


Figura 33. Espectro de absorção no UV-VIS variando solvente, poli(*o*-propoxianilina)

Igualmente para a Pocta, os espectros de absorção no UV-VIS (figura 34) mostram que o polímero se encontra não dopado em solvente mais básico como na NMP e dopado em DCM. O espectro obtido com o solvente DMSO está ruim em função da baixa solubilidade do polímero neste solvente.

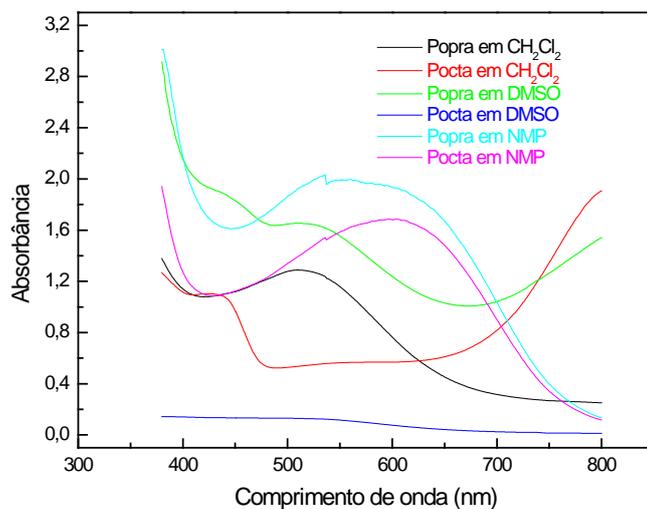


Figura 34. Espectro de absorção no UV-VIS variando solvente, poli(o-octoxianilina)

Na tabela 8 pode-se verificar as variações de coloração dos polímeros nos solventes empregados.

Tabela 8 – Percepção da coloração dos polímeros em diferentes solventes

Solventes	PAni	PoPRA	Pocta
Acetonitrila	-	Vinho	-
Diclorometano	Cinza claro	Verde	Verde
Dioxano	-	Vermelho Claro	Marrom
Metilformamida	Cinza escuro	Azul	Vinho
Dimetilsulfóxido	Verde claro	Marrom	Rosa
Metilpirrolidona	Cinza claro	Azul	Azul

4.3.5: Tempo de Síntese

Os tempos de síntese dos polímeros estão demonstrados na tabela 9.

Tabela 9. Tempo de síntese dos polímeros

	Tempo de síntese (h)
PAni	2,5
PoPRA	7,0
Pocta	7,0

O maior tempo de síntese necessário para a preparação da PoPRA e da Pocta deve-se, provavelmente, ao maior impedimento estérico causado pelos seus grupamentos alcoxi, pois este dificulta a aproximação entre dois monômeros em uma extensão maior que as anilinas não alcoxiladas.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

A rota de síntese proposta para a *o*-propoxianilina e para a *o*-octoxianilina é simples, eficiente e passível de aplicação para outras anilinas alcoiladas na posição *orto*. Além disso, o bom rendimento, indica que a rota sintética proposta é uma alternativa muito viável para obter anilinas alcoiladas.

Os valores de condutividades obtido para a PoPRA e para a Pocta são menores, porém expressivos quando comparado ao observado para a polianilina não-substituída, visto que a PoPRA e a Pocta apresentam a vantagem de ser solúvel em solventes orgânicos.

O voltamograma cíclico da PoPRA e da Pocta mostraram que, da mesma forma que as polianilinas, existe um duplo par redox indicando as interconversões leucoesmeraldina / esmeraldina / pernigranilina.

Comparado com a polianilina, a Popra e a Pocta apresentaram maior solubilidade em solventes orgânicos comuns. Confirmando que grupos substituintes volumosos nas posições 2 e 5 do anel provocam distorções na cadeia principal, reduzindo as conjugações e tornando-as mais flexíveis.

Os espectros de absorção no UV-VIS com a variação do solvente mostraram que os polímeros se encontram não dopado em solventes mais básicos e dopado em solventes mais ácidos.

O maior tempo de síntese necessário para a preparação dos polímeros alcoilados deve-se, provavelmente, ao maior impedimento estérico causado pelos seus grupamentos alcoxi, pois este dificulta a aproximação entre dois monômeros em uma extensão maior que as anilinas não alcoiladas.

CAPÍTULO 6: SUGESTÕES

Obter outras polianilinas alcoxiladas, utilizando a rota de síntese descrita acima, já que esta é simples e eficiente;

Caracterizar os polímeros aqui trabalhados com medidas de fluorescência e de difusividade térmica por lente térmica (LT);

Avaliar a mudança de absorção no UV-VIS com a variação do pH e do potencial eletroquímico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alper, J. e Nelson, G. L. (1989) *Polymeric Materials Chemistry for the Future*, ACS, Washington.

Andreatta, A.; Heeger, A. J.; Smith, P. (1990) *Polym. Commun.*, V. 31, p. 275.

Arbizzani, C.; Gallazzi, M. C.; Mastragostino, M.; Rossi, M.; Soavi, F. (2001) *Electrochem. Commun.* V. 3, n. 16.

Bartlet, P. N.; Birkin, P.R. (1993) *Synth. Met.*, V. 61 p. 15.

Billingham, N. C.; Calvert, P. D. (1989) *Advances in Polymer Science*, V. 1 p.90.

Bodalia, R.; Stern, R.; Baitch, C; Duran,R. (1993) *J. Polym. Sci., Polym. Commun.*, V. 31 p.2123.

Bradley, D. D. C. (1991) *Chemistry in Britain*, p. 719.

Brédas, J. L. (1985) Bipolarons in doped conjugated polymers – a critical comparison between theoretical results and experimental-data. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, V. 118, p. 49-56.

Brédas, J. L. e Street, G. B. (1985) Electronic-structure of polystyrene – a valence effective Hamiltonian theoretical-study. *Journal of Chemical Physics*, V. 82, p. 3284-3288.

Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H. ; Burns, P. L.; Holmes, A. B. (1990) *Nature*, V. 347, p. 539.

Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P.L.; Holmes, A. B. (1990) *Nature*, V. 347 p. 539.

Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K. ; Friend, R. H. , Burn, P. L. e Holmes, A. B. (1990) *Nature*, 347 539.

Camaioni, N.; Casalbore-Miceli, G; Geri, A.; Zotti, G. (1998) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, V. 31, p. 1245.

Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J. G. (1992) *Synth. Met.* V. 48, p. 91.

Cao, Y.; Qiu, J. e Smith, P.; *Synth. Met.*, (1995) 69 187.

Chiang, J. C.; MacDiarmid, A. G. (1986) *Synth. Met.*, V. 13 p.193.

Corradini, A.; Marinangeli, A. M.; Mastragostino, M.; Scrosati, B. (1988) *Solid State Ionics*, V. 28-30, p.1738.

D'Aprano, G.; Leclerc, M.; Zotti, G. e Schiavon, G. *Chem. Mater.* (1995),7, 33-42.

De Paoli, M. –A. e Menescal, R. K. (1986) *Quím. Nova*, V.9 p. 133.

De Paoli, M. –A. (1997) *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa (ed.), vol. 2, *John Wiley & Sons*, New York, Cap. 18.

Diaz, A. F.; Logan, J. A. (1980) *J. Electroanal. Chem.*, V. 111 p.111.

Ellis, J. R. (1986) em “*Handbook of Conducting Polymers*”, T. A. Skotheim (ed.), *Marcel Dekker Inc.*, vol. 1, New York, Cap. 13.

Faez, R.; Reis, C.; Freitas, P.S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G; De Paoli, M –A. (2000), *Polímeros Condutores, Química Nova na escola*, V.5, n. 11.

Fong, Y. e Schelenoff, J. B. (1995) *Polymer*, 36, 639.

Gazard, M. (1986) Handbook of Conducting Polymers, Ed. T. A. Skotheim V. 1, Marcel Dekker Inc., New York, Cap. 19.

Gazotti, W. A. (1998) Preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações de interesse tecnológico. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. Campinas. p.19, 42.

Gazotti, W. A.; De Paoli, M. –A.; Casalbore-Miceli, G.; Geri, A.; Zotti, G. (1999) *J. Appl Electrochem.* V. 29, p. 753.

Gazotti, W. A.; Giroto, E. M.; Nogueira, A. F.; De Paoli, M. –A. (2001) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* V. 69, p. 315.

Geniès, E. M.; Noel, P. (1991) Synthesis and polymerization of o-hexylaniline: Chacterization of the corresponding polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 310 p. 89-111.

Geniès, E. M.; Tsintavis, C. (1980) Redox mechanism and electrochemical behaviour or polyaniline deposits, *journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 195, p. 111-128.

Geniès, E. M.; Tsintavis, C. e Syed, A. A. (1985) *Mol. Cryst. Lig. Cryst.*; 121, 109

Ginder, J. M.; Epstein, A. J. (1990) *Phys. Rev. B*, V. 41 p. 10674.

Geniès, E. M.; Boyle, A. ; Lapkowski, M. e Tsintavis, C. (1990) *Synth. Met.*, 36 139.

Hand, R. L. e Nelson, R. F. (1978) *J. Electrochem. Soc.*, 125 1059.

Heeger, A. J. (1993) *Synth. Met.*, 55-57 3471.

Heywang, G.; Jonas, F. (1992) *Adv. Mater.*, V. 4, p.116.

Juliano, V. M.; (1990) Polímeros intrinsecamente condutores, Instituto de Química, UNICAMP.

Kuo, C. T.; Chiou, W.H. (1997) *Synth. Met.* V.88, n.23.

Lapkowski, M.; Turek, W.; Barth, M. e Lefrant, S. (1995) *Synth. Met.*, 69 127.

Léger, J. -M.; Beden, B. e Lamy, C. (1994) *Synth. Met.*, 62 9.

Letheby, H. (1862) *J. Am. Chem. Soc.*, V. 15 p. 161.

Li, C.; Wang, Y.; Wan, M.; Li, S. (1990) *Synth. Met.*, V. 39 p. 91.

Li, Y.; Dong, S.; (1992) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 827.

Mac Innes, D. Jr.; Druy, M. A.; Nigrey, P.J.; Nairns, D. P.; Mac Diarmid, A. G.; Heeger, A. J. (1981) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 317.

MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Halpern, M.; Huang, W. S. Um, S. L.; Somasiri, N. L.D.; Wu, W. e. Yaniger, S. I. (1985) *Mol. Cryst. Lig. Cryst.*, 121, 173.

MacDiarmid, A. G. e Epstein, A. J. (1995) *Synth. Met.*, 69 85.

Macinnes, D.; Funt, B. L. (1988) *Synth. Met.*, V. 25 p. 235.

Mastragostino, M; Arbizzani, C.; Ferloni, P.; Marinangeli, A. (1992) *Solid State Ionics*, V.53-56 p.471.

Matsunaga, T.; Daifuku, H.; Nakajima, T.; Kawagoe, T. (1990) *Polym. Adv. Technol.*, V. 1 p. 33.

Mattoso, L. H. C. e Bulhões, L. O. S. (1992) *Synth. Met.*, 52 171.

Mattoso, L. H. C. (1996) *Quím. Nova*, 19 388.

- Matveeva, E. S. (1996) *Synth. Met.*, V. 79 p.127. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, V. 118 p. 49.
- Monkman, A. P.; Adams, P. N.; Laughlin P. J.; Holland, E. R. (1995) *Synth. Met.*, V. 69 p.183.
- Morrison, S. R. (1980) "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, New York.
- Panero, S.; Prospero, P.; Bonino, F.; Scrosati, B.; Mastragostino, M. (1987), *Electrochim. Acta.*, V.32, p. 1007.
- Ray, A.; Asturias, G. E.; Keshner, D. L.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G. e Epstein, A. J. (1989) *Synth. Met.*, 29 E141.
- Saraswathi, R.; Kuwabata, S. e Yoneyama, H. (1992) *J. Electroanal. Chem*, 335 223.
- Shannon, K. e Fernandez, J. E.; (1994) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 643.
- Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chang, C. K. e Heeger, J. A. (1977) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578.
- Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. (1999) *Synth. Met.*, V. 102, p. 857.
- Somasiri, N. L. D; MacDiarmid, A. G. (1988) *J. Appl. Electrochem.*, V. 18 p. 92.
- Storrier, G. D.; Colbran, S. B. e Hibbert, D. B. (1994) *Synth. Met.*, 62 179.
- Su, W. P; Schrieffer, J. R.; Heeger, J. A. (1979) *Phys. Rev. Lett.*, V. 42 p.1698.
- Taka T. (1991) *Synth. Met.*, V. 41, p. 1177.
- Tamamura, T.; Niwa, O. (1985) *Kokai Tokyo Koho JP*, 60, 228, 544, *Apud Chem. Abstr.*, 104, 187766k.

Wang, F. S.; Jing, X. B.; Wang X. H; Dong, A. J. (1995) *Synth. Met.*, V. 69 p. 93.

Wnek, G. E. (1986) "Handbook of Conducting Polymers", T. A. Skotheim (ed.), vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, Cap. 6.

Yohannes, T.; Inganäs, O. (1998) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* V. 51, p.193.

Zhong, C.; Doblhofer, K.; Weinberg, G.; (1989) *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, V. 88, p.307.

Zoppi, R. A. e De Paoli, M. –A. (1993) *Quím. Nova*, V. 16 p. 560.

Zotti, G. e Schiavon, G. (1993) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 228 131.

ANEXO

Anexo, Figura 1

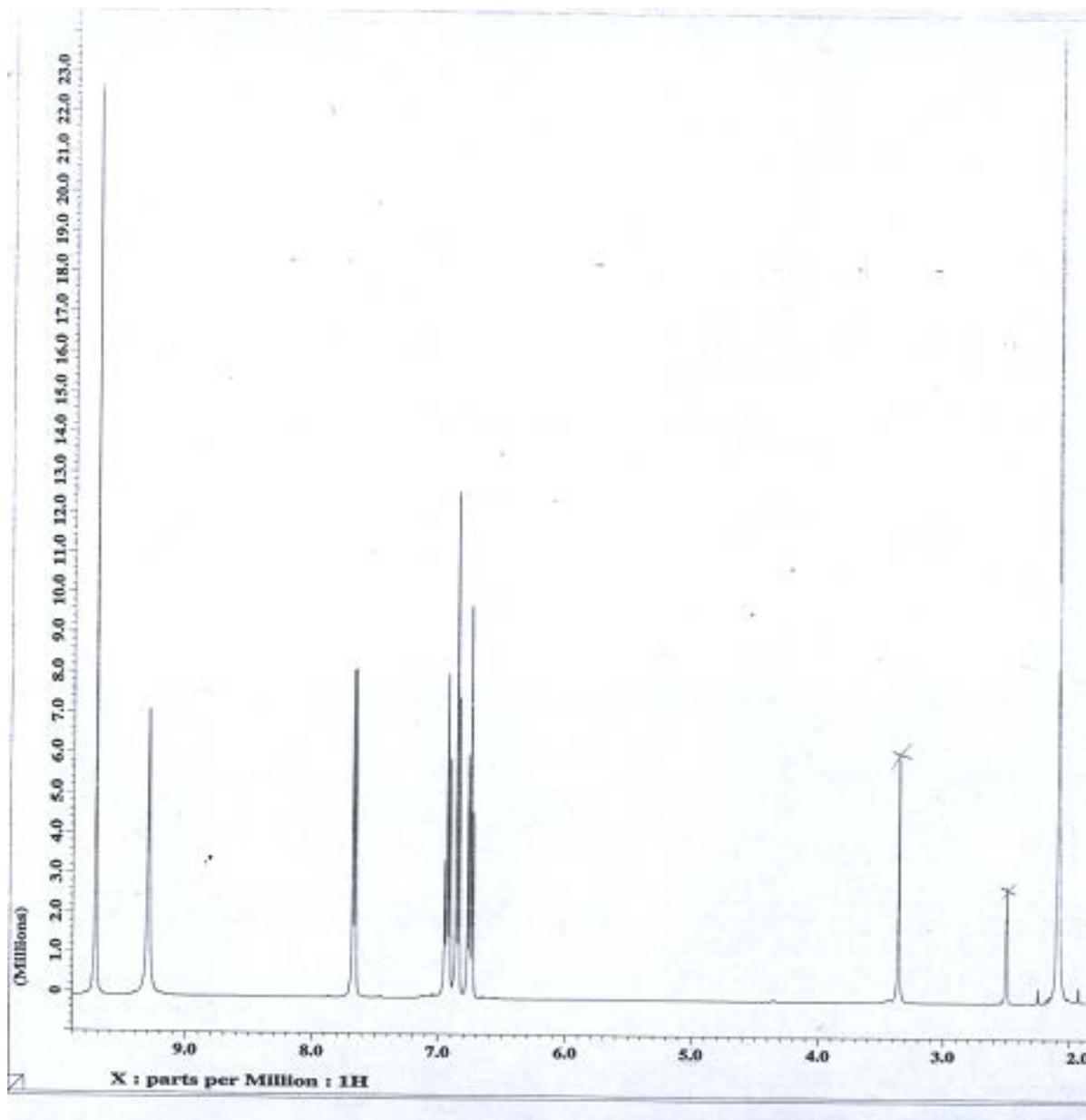
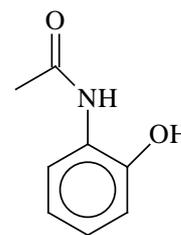


Figura 1. Espectro de RMN-¹H do composto, o *o*-acetaminofenol

Anexo, Figura 2

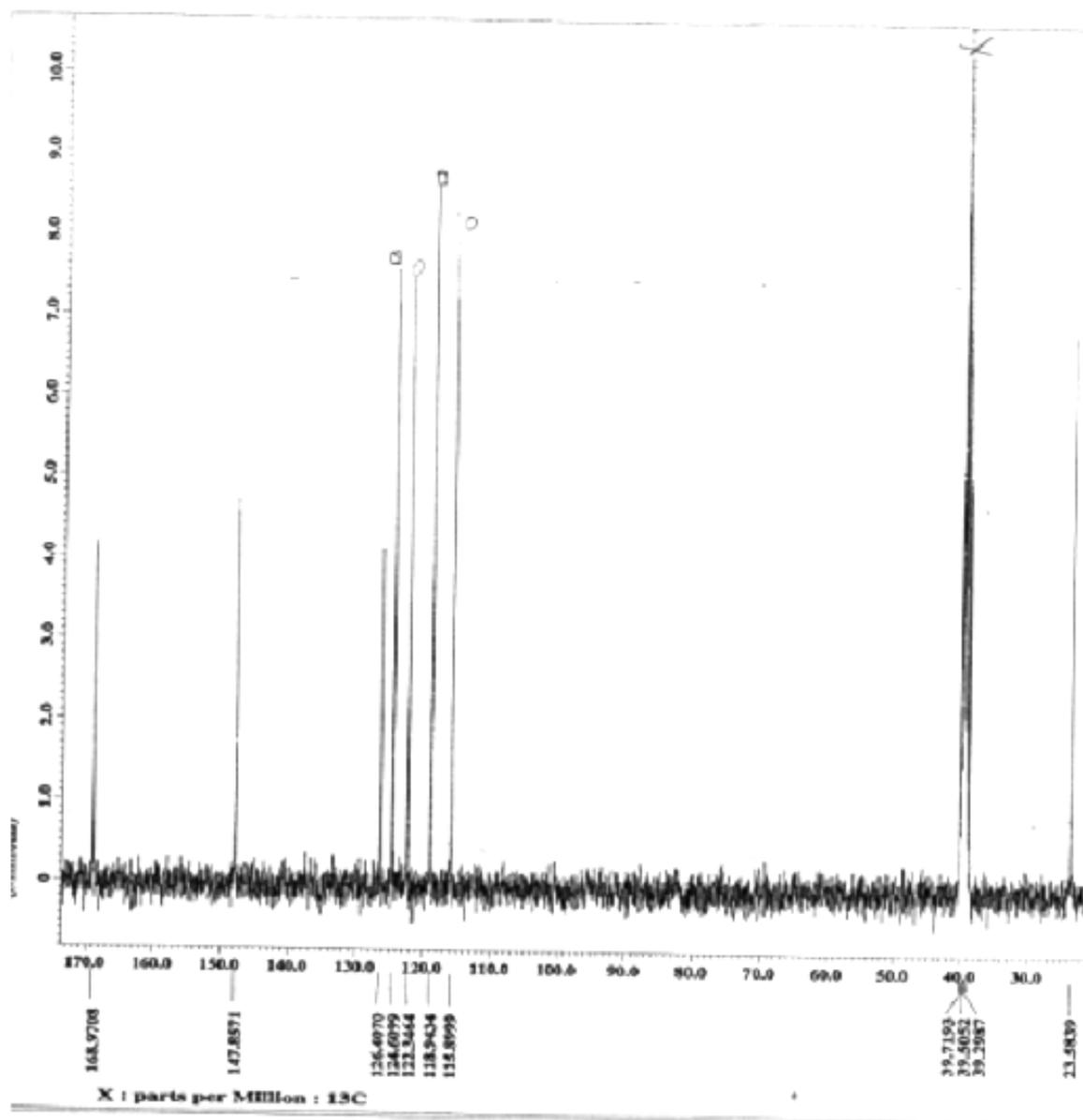
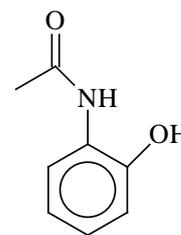


Figura 2. Espectro de RMN-¹³C do composto, o-acetaminofenol

Anexo, Figura 3

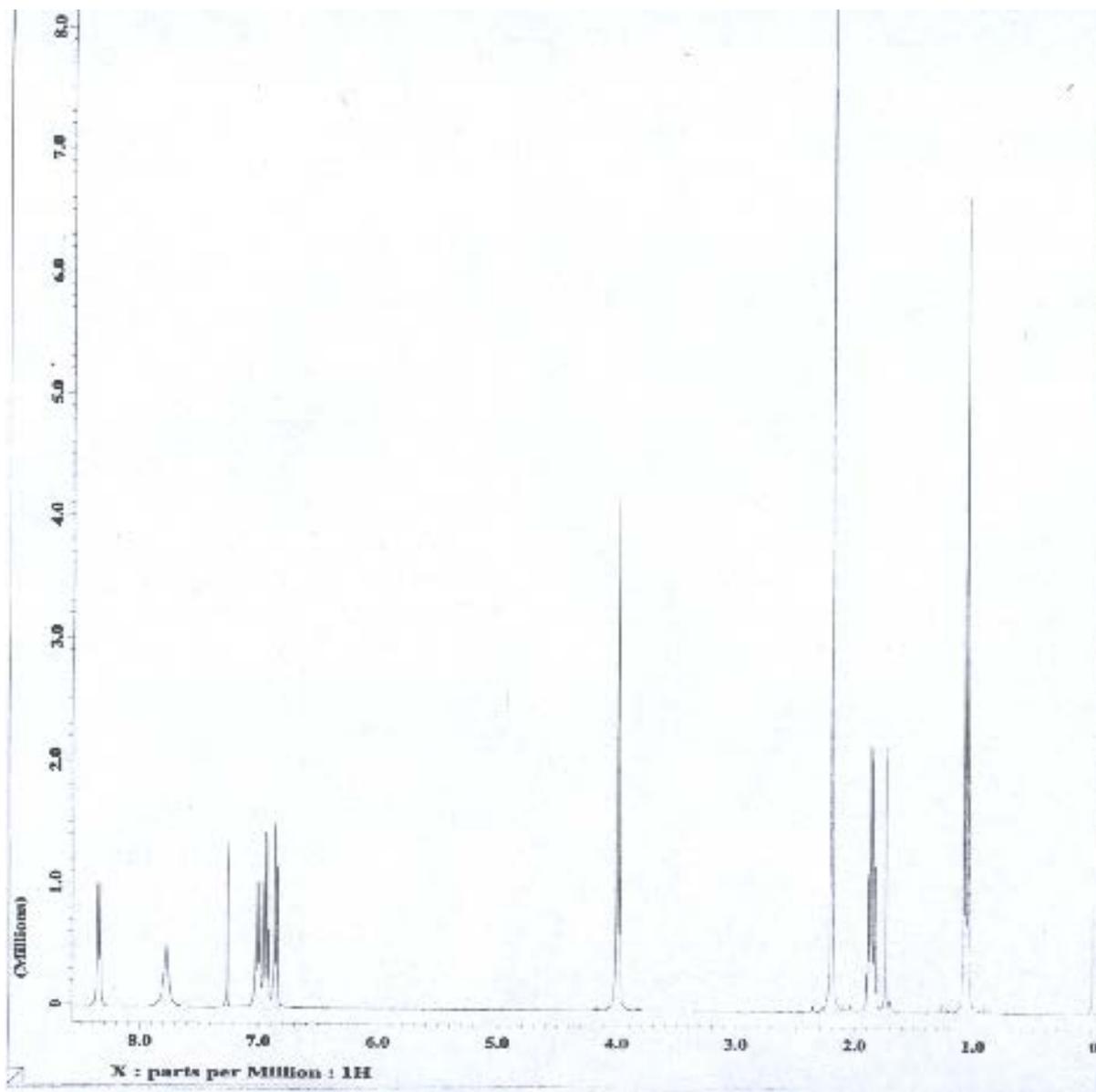
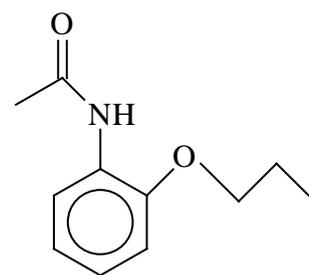


Figura 3. Espectro de RMN-¹H do composto , o-propoxiacetanilida

Anexo, Figura 4

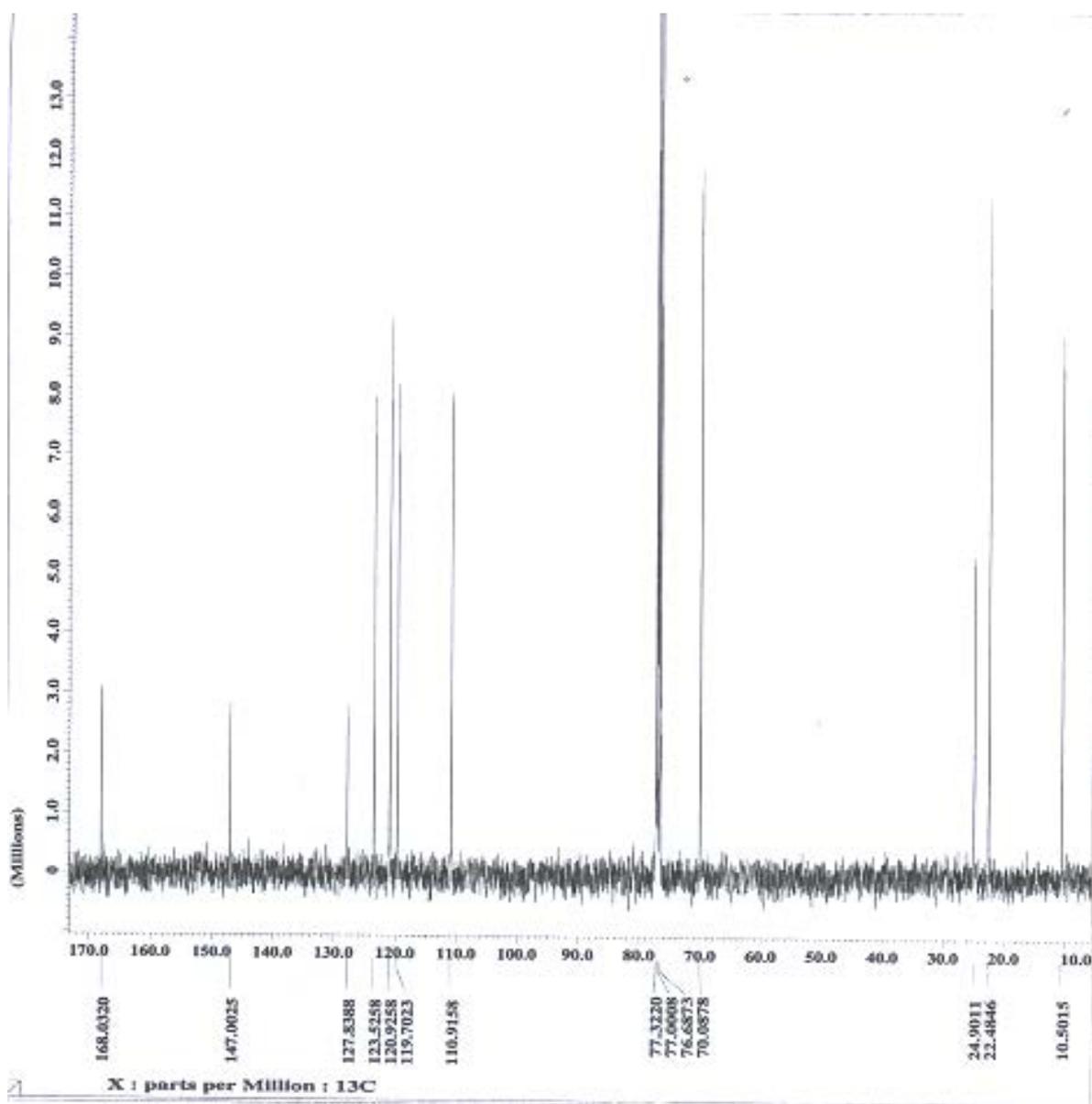
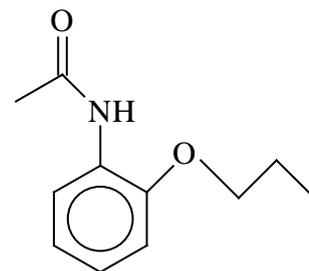


Figura 4. Espectro de RMN-¹³C do composto, *o*-propoxiacetanilida

Anexo, Figura 5

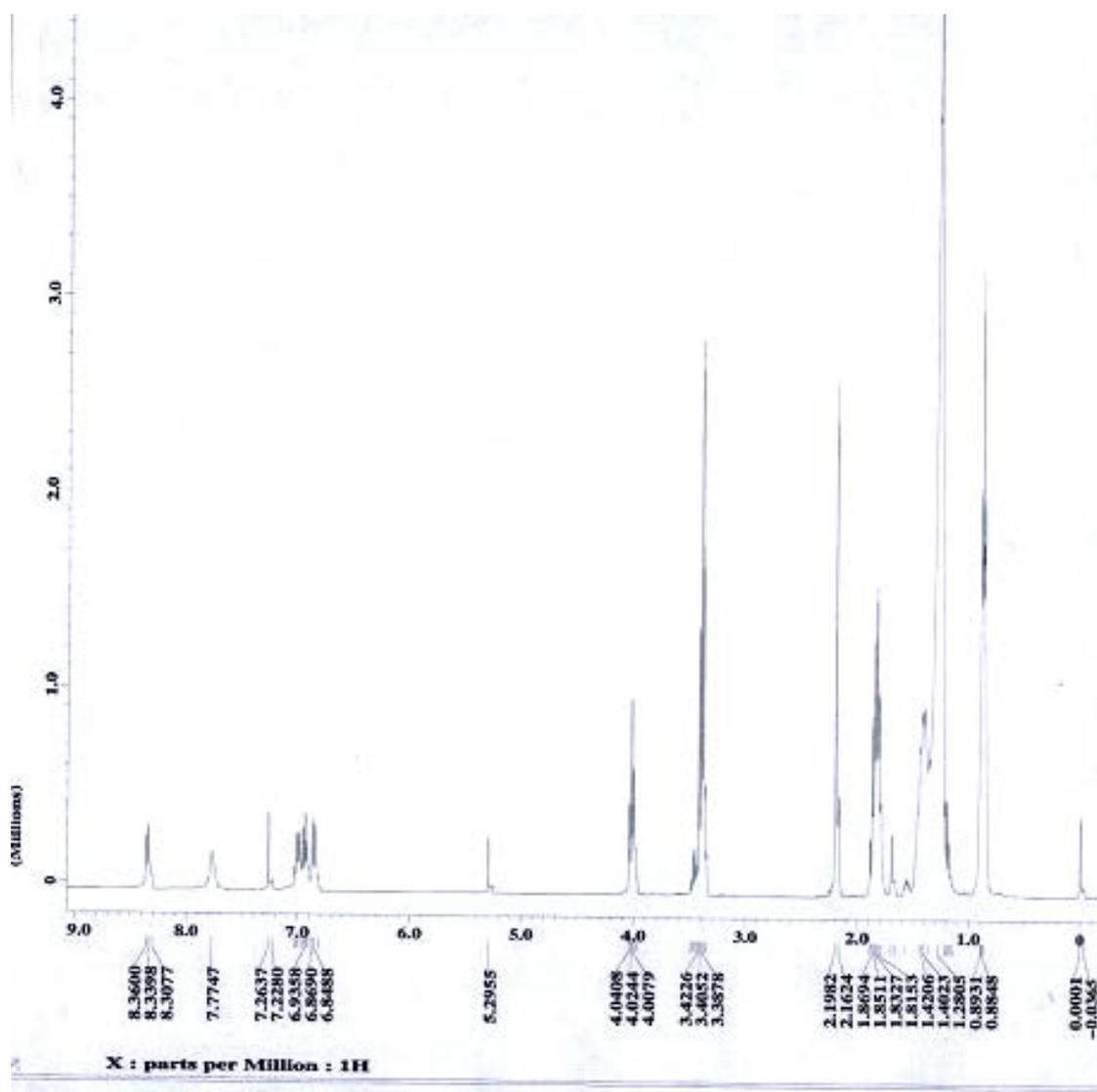
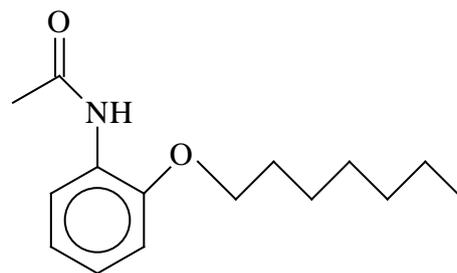


Figura 5. Espectro de RMN-¹H do composto, o-octoxiacetanilida

Anexo, Figura 6

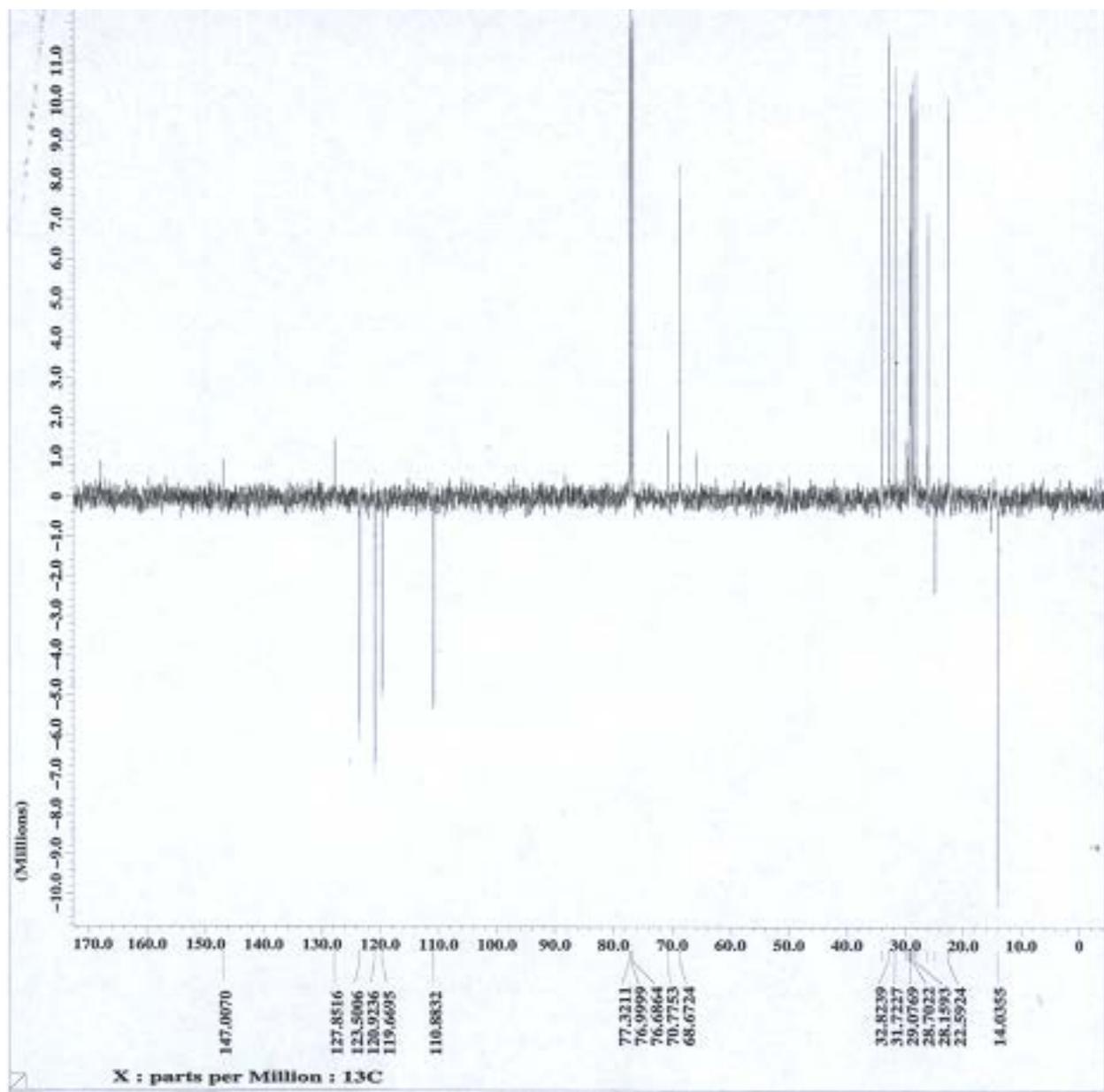
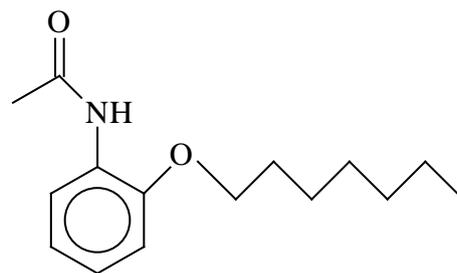


Figura 6. Espectro de APT RMN- ^{13}C do composto, σ -octoxiacetanilida