

## Estudo Espectroscópico de Oligômeros de Anilina

Daniela C. Ferreira<sup>1</sup> (PG), Marcia L. A. Temperini<sup>1\*</sup> (PQ) \*mlatempa@iq.usp.br

<sup>1</sup>Instituto de Química – Universidade de São Paulo/ Departamento de Química Fundamental, Av. Prof.<sup>o</sup> Lineu Prestes, 748, Butantã, São Paulo/ SP, CEP 05508-900, CP 26.077 – 05513-970.

Palavras Chave: oligômeros de anilina, Raman ressonante.

### Introdução

Em estudo anterior da polimerização oxidativa da anilina, Venâncio *et al.*<sup>1</sup> sugere a formação de uma nova estrutura do tipo N-N-N. Este trabalho motivou outros grupos a investigarem a estrutura proposta. Recentemente, Sapurina *et al.*<sup>2</sup> e Sumedh *et al.*<sup>3</sup> afirmaram que nestas condições, o produto da polimerização da anilina possui uma estrutura tipo fenazina substituída e adutos formados por reações de Michael, respectivamente. Nesta comunicação é apresentado o estudo Raman ressonante dos produtos da polimerização oxidativa da anilina realizada nas mesmas condições publicadas na ref. 1 a fim de se elucidar a estrutura dos compostos obtidos.

### Resultados e Discussão

Os espectros eletrônicos das soluções em N-metilpirrolidona (NMP) dos produtos de polimerização da anilina, obtidos em meio de HCl 0,01M e em meio de tampão pH 3,0 com razão monômero/oxidante 1/1 isolados em dois tempos de reação: 5,5hs e 171 hs, são apresentados na Figura 1. Estes espectros estão de acordo com a literatura<sup>1</sup>, confirmando a reprodução da síntese. O padrão espectral dos produtos isolados em tampão e HCl 5,5 hs difere fortemente do padrão espectral das formas conhecidas de PANI indicando a formação de uma nova estrutura. O espectro do produto obtido em meio de HCl 171hs é condizente com o espectro de oligômeros de EB-PANI.

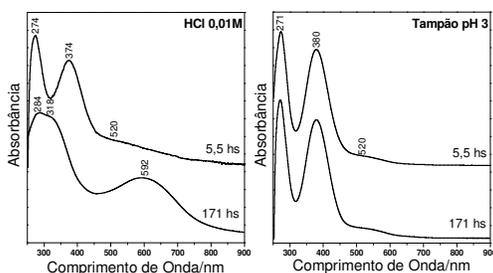


Figura 1: Espectros UV-VIS das soluções em NMP dos produtos isolados em meio de HCl e tamponado em pH 3 após 5,5hs e 171hs de reação.

Na Figura 2 são mostrados os espectros Raman ressonante para as radiações excitantes 413, 632,8 e 1064nm dos oligômeros isolados em meio de HCl e tampão pH 3 para 171hs de reação. O espectro Raman ( $\lambda_0 = 632,8$  nm) do oligômero obtido em meio de HCl apresenta bandas em 1164 ( $\beta$ C-H), 32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

1217 ( $\nu$ C-N), 1474 ( $\nu$ C=N) e 1594  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ C-C), indicando a presença de EB-PANI, corroborando os resultados de UV-VIS. Para  $\lambda_0 = 1064$  nm são observadas bandas em 1173, 1229, 1331, 1374, 1506 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , características de ES-PANI. Entretanto, bandas não características dessas formas de PANI também são observadas nestes espectros indicando que outros cromóforos são formados.

O espectro Raman ( $\lambda_0 = 632,8$  nm) do oligômero obtido em meio tamponado em pH 3 apresenta um fundo de fluorescência que juntamente com a presença da banda em  $\sim 1630$   $\text{cm}^{-1}$ , observada para todas as radiações excitantes, sugerem a formação de estruturas do tipo fenozafiranina.<sup>2</sup> A presença da banda em  $\sim 1450$   $\text{cm}^{-1}$  que se intensifica para  $\lambda_0 = 413,0$  nm indica a presença de ligações do tipo azo (N=N).

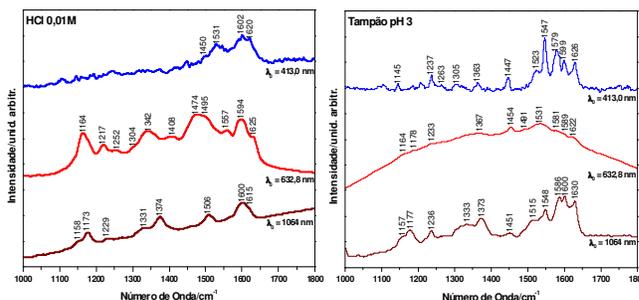


Figura 2: Espectros Raman ressonante dos produtos da polimerização da anilina em meio de HCl 0,01M e tampão pH 3 após 171hs.

### Conclusões

Os espectros do oligômero isolado em meio tamponado em pH3 sugerem a formação de um produto diferente das formas tradicionais da PANI. Possivelmente, os cromóforos azo e tipo fenozafiranina são formados.

### Agradecimentos

As autoras agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e à FAPESP pelo apoio financeiro e bolsa (DCF).

<sup>1</sup>Venâncio, E.C.; Wang, P-C.; Toledo, O.Y.; MacDiarmid, A.G. *Synth. Met.* **2007**, 157, 758.

<sup>2</sup>Sapurina, I.; Stejskal, J. *Polym. Int.* **2008**, 57, 1295.

<sup>3</sup>Surwade, S.P.; Dua, V.; Manohar, N.; Manohar, S.K.; Beck, E.; Ferraris, J.P. *Synth. Met.* **2008**, doi:10.1016/j.synthmet.2008.11.002