

Instituto de Física "Gleb Wataghin"
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Tese de Doutorado

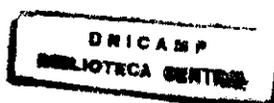
Estrutura Eletrônica de Oligoanilinas

Este exemplar corresponde à
redação final da tese de
doutorado defendida por
Zolacir Trindade de Oliveira Jr,
aprovada pela comissão
Julgadora.

02/12/99 *Maria Cristina dos Santos*
Zolacir Trindade de Oliveira Junior

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Cristina dos Santos

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
Requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências-
Novembro de 1999.



UNIDADE IFGW
N.º CHAMADA:
TUNICAMP
OL4e
V. Ex.
TOMBO BC/41293
PROC. 278/00
C D
PREÇO R\$ 11,00
DATA 30-06-00
N.º CPD

m)

1F/1223

CM-00142263-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

OL4e

Oliveira Júnior, Zolacir Trindade de
Estrutura eletrônica de oligoanilinas. - Campinas,
SP : [s. n.], 1999.

Orientador: Maria Cristina dos Santos.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual
de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

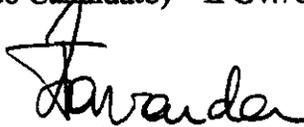
1. Polímeros condutores. 2. Oligômeros. 3. Espectro
de absorção. 4. Estrutura eletrônica. 5. *Polianilinas.
I. Santos, Maria Cristina. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
III. Título.

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DO SR.
ZOLACIR TRINDADE DE OLIVEIRA JÚNIOR, RA 955261, APRESENTADA E
APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 19 DE NOVEMBRO DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA:



Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos
(Orientadora do Candidato) – IFGW/UNICAMP



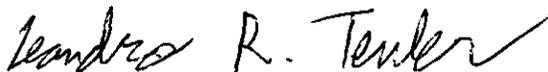
Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda
DF/UNESP - Bauru



Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria
IFSC/USP



Prof. Dr. Fernando Jorge da Paixão Filho
IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler
IFGW/UNICAMP

À Éliada, Érico e Nina

Resumo

Nesta tese, apresentamos um estudo conformacional e de estrutura eletrônica de oligômeros de polianilinas (PAni) em três graus de oxidação, usando para isto os métodos semi-empíricos AM1 e ZINDO-S/CI, que são baseados na teoria Hartree-Fock. Tetrâmeros e octâmeros terminados por um grupo *fenil* foram utilizados como modelos moleculares para o polímero. Um dos objetivos deste estudo foi investigar os efeitos de tamanho, de estado de oxidação, de solvente e de substituintes sobre as conformações e espectros de absorção óptica, na região do UV-visível. Calculamos os potenciais de torção para as moléculas-modelo com o intuito de dar uma interpretação para o comportamento termocrômico diverso, observado para as formas isolantes das PAni. Mostramos que o termocromismo não se deve apenas à desordem conformacional dos ângulos entre anéis. Parece haver outras contribuições associadas à formação de hélices na cadeia. Verificamos que a flexibilidade das cadeias depende fortemente do seu estado de oxidação e que as alterações produzidas pelos substituintes são localizadas, não modificando globalmente as propriedades eletrônicas destes materiais. Outro aspecto que mereceu nossa consideração foi a análise de oligômeros da variedade 50% oxidada de polianilina, a esmeraldina, nos seus estados neutros e protonados. Em particular, buscamos examinar, com base nestes métodos, a estabilidade relativa de defeitos tipo *pólaron* e *bipólaron* nestas moléculas. Os resultados obtidos indicam que os *pólarons* são energeticamente mais estáveis do que os *bipólarons*. Apresentamos, finalmente, uma discussão sobre as implicações destes resultados, no tocante aos modelos existentes para a transição isolante-metal na esmeraldina, após ela ser tratada em meio ácido.

Abstract

In this work we present electronic structure calculations and conformational studies of polyaniline oligomers to investigate the influence of oligomer size, oxidation state, substituents and solvent effects in the UV-Visible absorption spectrum. Torsion barrier and solvent effect calculations are carried out within AM1 semi-empirical technique. Absorption spectra are simulated through ZINDO/S-CI calculations. Based upon the analysis of the torsion potential curves, an interpretation is given for the diverse thermochromic behavior observed in insulating polyanilines as a function of oxidation state. Pernigraniline base, the fully oxidized form of polyaniline, has been reported to present an unusual red-shift in its spectrum with increasing temperature. The potential energy associated to ring twisting calculated for pernigraniline exhibits a double well shape, which is different from the potentials obtained for the other forms. We concluded that the chain flexibility depends strongly on the oxidation state and is the source of the diverse chromic behavior. The substituent effects are localized and do not globally affect the electronic structure of these polymers. The electronic structure of emeraldine base form of polyaniline is investigated by means of semi-empirical quantum chemical methods. A phenyl-capped octaaniline has been adopted as the molecular model for the polymer. Neutral and protonated states of this molecule were investigated. In particular, the energetics of polaron and bipolaron formation and their relative stability were obtained. The results are consistent with a polaron being energetically more stable than a bipolaron. The implications of the present results regarding the current models for the insulator-to-metal transition in emeraldine upon acidic doping are discussed.

Agradecimentos

Este trabalho foi regido pela batuta da Maria Cristina dos Santos, com segurança, tenacidade, otimismo. Mais do que u'a mera orientadora ela tem qualidades de **maestra**, orquestrando trabalhos e conduzindo almas. Nestas circunstâncias, sou levado a um inevitável agradecimento:

- "Cristina, muito obrigado! Esta tua faina de professora e, também, porque não ser ousado e dizer, amiga terá sido a de transformar um *vagabundo*(*)..."

Impossível, também, é deixar de reconhecer a influência dos amigos, garimpados neste tempo: aqueles com que partilhamos a vida. Saibam do meu reconhecimento. Estejam aqui comigo. E dos inimigos...

Não olvidarei o ambiente a circunstância. Agem sobre nós e nos instigam a aprender de algum modo. A estada no IFGW foi, assim, proficua na obtenção de novos conhecimentos, principalmente os humanos. Todavia, os suportes, tanto técnico, quanto de infraestrutura, foram necessários para levar a termo esta etapa. Finalmente, e não podia ser de outra forma, o CNPq foi fundamental.

* Trecho extraído de 'A importância de viver' – Lin Yutang (traduzido por Mário Quintana), editora Globo S.A., Porto Alegre (1937): "...a personalidade humana é a última coisa que possa ser reduzida a leis mecânicas; de qualquer modo, o espírito humano é sempre enganoso, inapreensível e imprevisível, e consegue escapar às leis mecânicas ou do materialismo dialético... O homem, portanto, é uma curiosa, sonhadora, incoseqüente e caprichosa criatura. Em suma, minha fé na dignidade humana consiste na crença de que o homem é o maior vagabundo que existe na face da terra. A dignidade humana deve estar associada à imagem de um vagabundo e não à de um soldado... Provavelmente só o vagabundo e o espírito da vagabundagem nos salvarão de ver-nos perdidos, como unidades numeradas em série, nas massas de cules disciplinados, obedientes, arregimentados e uniformizados. O vagabundo será o último e mais formidável inimigo das ditaduras..."

INTERMEZZO

Nem tudo pode estar sumido
ou consumido...

Deve – forçosamente – a qualquer instante,
formar-se, pobre amigo, uma bolha de tempo nessa
Eternidade...

e onde

- o mesmo barman no mesmo balcão,
por trás a esplêndida biblioteca de garrafas,
fonte da nossa colorida erudição –
haveremos de continuar aquela nossa velha discussão
sobre tudo e nada
até
que, fartos de tudo e nada,
desta e da outra vida,
a rir como uns perdidos,
a chorar como uns danados,
beberemos os dois nos crânios um do outro...
até o teto desabar!

(Perdão! Até a bolha rebentar...)

“A ciência é um empreendimento essencialmente anárquico: o anarquismo teórico é mais humanitário e mais suscetível de estimular o progresso do que suas alternativas representadas por ordem e lei.”

“Isso é demonstrado seja pelo exame de episódios históricos, seja pela análise da relação entre idéia e ação. O único princípio que não inibe o progresso é: *tudo vale*.”

“Qualquer idéia, embora antiga ou absurda, é capaz de aperfeiçoar nosso conhecimento. A ciência absorve toda a história do pensamento e a utiliza para o aprimoramento de cada teoria. E não se respeita a interferência política. Ocorrerá que ela se faça necessária para vencer o chauvinismo da ciência que resiste em aceitar alternativas ao *status quo*.”

Três trechos extraídos de Contra o Método, de Paul Feyerabend, tradução de Octanny S. da Mota e Leonidas Hegenberg, Livraria Francisco Alves Editora S.A., Rio de Janeiro (1977).

“CIÊNCIA: RAZÃO OU RELIGIÃO?”

... A honestidade intelectual não consiste em tentar alguém entrincheirar-se ou firmar sua posição demonstrando-a (ou probabilizando-a) – a honestidade intelectual consiste antes em especificar precisamente as condições em que uma pessoa está disposta a renunciar a sua posição. Marxistas e freudianos comprometidos recusam-se a especificar tais condições: essa é a marca distintiva da sua desonestidade intelectual.”

Trecho extraído de “O Falsamento e a Metodologia dos Programas de Pesquisa Científica”, de Imre Lakatos e traduzido por Otávio Mendes Cajado, in A Crítica e o Desenvolvimento do Conhecimento, ed. Imre Lakatos e Alan Musgrave, Cultrix/EDUSP – São Paulo (1979), esgotado.

Índice

Resumo	1
Abstract.....	2
Agradecimentos	3
INTERMEZZO	4
Índice	6
Introdução	8
Referências da Introdução	13
Capítulo 1 – Estudo de oligômeros de Polianilinas:	15
<i>1.1 As geometrias dos estados de equilíbrio para tetrâmeros e octâmeros</i>	18
<i>1.2 Espectros de absorção óptica: efeitos do tamanho da cadeia</i>	25
Referências do Capítulo 1	35
Capítulo 2 – Flexibilidade das Cadeias:	37
<i>2.1 – Geometrias para os tetrâmeros na presença de solvente</i>	39
<i>2.2 – Flexibilidade das cadeias quanto à torção dos anéis benzenóides</i>	44
<i>2.3 – Termocromismo e solvatocromismo das polianilinas</i>	50
Referências do Capítulo 2	56
Capítulo 3 – Polianilinas Substituídas	58
<i>3.1 – Geometrias para os tetrâmeros de POT e POMA</i>	60
<i>3.2 – Flexibilidade das POT e POMA, suas barreiras de torção</i>	64
<i>3.3 – Espectros de absorção óptica dos oligômeros de POT e POMA</i>	74
Referências do Capítulo 3	84

Capítulo 4 - Defeitos em polianilinas	86
4.1 - <i>Influência sobre as geometrias de defeitos tipo pólaron e bipólaron.....</i>	87
4.1.1 – A geometria do tetrâmero na presença dos defeitos	88
4.1.2 – A geometria do octâmero na presença dos defeitos.....	92
4.2 – <i>Um balanço das cargas eletrostáticas nos oligômeros de esmeraldina com defeitos tipo pólaron e bipólaron</i>	98
4.3 – <i>Espectros de absorção óptica para os oligômeros de EB protonada.....</i>	105
Referências do Capítulo 4	113
Conclusões e Perspectivas	116
Apêndice	123
1.- <i>Introdução</i>	123
2.- <i>O problema molecular.....</i>	125
2.1- <i>Aproximação de Born-Oppenheimer</i>	125
2.2- <i>Teoria Hartree-Fock.....</i>	126
2.3- <i>Métodos de cálculo baseados na teoria HF</i>	130
2.3.1- <i>Métodos semi-empíricos.....</i>	130
Referências do Apêndice	139

Introdução

Plásticos que conduzem eletricidade não são mais um assunto de ficção científica. Nos trabalhos de Chiang *et alii*[1,2] e Shirakawa *et alii*[3], foram relatadas as observações de que a redução ou a oxidação (dopagem) de uma cadeia de poliacetileno, pela adição/remoção de um elétron em uma de cada 5-15 unidades de repetição, aumentava a condutividade da matriz do polímero em várias ordens de grandeza. Estes polímeros também são interessantes pelas suas propriedades ópticas não-lineares, além de terem sido propostos como fios moleculares, em aplicações de nanotecnologia. A estrutura de todos os chamados polímeros conjugados tem a mesma assinatura, cada átomo ao longo da cadeia está envolvido numa ligação π , mais fraca do que as ligações σ , estas responsáveis por manter juntos os átomos da cadeia. Situadas lado a lado (conjugadas), estas ligações π são comumente não localizadas, com os orbitais π estendendo-se por vários e mesmo todos os átomos do polímero. As polianilinas (PAni), que são objetos deste estudo, são exemplos de plásticos (polímeros) conjugados, que podem conduzir eletricidade, quando dopados.

As polianilinas são conhecidas há um século, foram chamadas de “*anilinas pretas*”. As PAni são polímeros conjugados que apresentam mudanças significativas em suas propriedades elétricas, estruturais e ópticas, quando são submetidas a dopagem química. Estes polímeros são obtidos a partir da polimerização oxidativa da anilina ((C₆H₅)NH₂) e, como veremos mais adiante, no Capítulo 1, existem em vários estados de oxidação. O estado de oxidação destes materiais depende da razão entre as concentrações de nitrogênios amina e imina presentes na cadeia. Se apenas existem nitrogênios amina no polímero, ele está totalmente reduzido e é chamado de leucoesmeraldina (LEB); quando há

uma proporção de 50% de nitrogênios amina e 50% de imina, dizemos que se encontra metade oxidado e é conhecido como esmeraldina (EB); finalmente, se apresenta todos os nitrogênios imina, encontra-se totalmente oxidado e seu nome é pernigranilina (PEB). A esmeraldina é a variedade que apresenta uma transição isolante-metal, quando é colocada em meio ácido. Nestas circunstâncias, há a protonação dos sítios imina da cadeia e a sua condutividade pode variar de 10^{-9}S/m (na esmeraldina base) a mais de 10^3S/m (no sal de esmeraldina). Ainda, entre os vários polímeros condutores, as polianilinas são candidatas únicas e promissoras para as aplicações práticas, pois, além de apresentar grandes mudanças na sua estrutura eletrônica e nas suas propriedades físicas, quando protonadas, são estáveis quimicamente no ar à temperatura ambiente e também mostram uma solubilidade limitada em alguns solventes.

Estes polímeros podem apresentar possíveis aplicações tecnológicas desde os bio-sensores, dispositivos eletrocromicos, até a eletrônica molecular. Ainda há pesquisas sendo feitas para construir baterias com eletrodos de PANi[4]. Estes novos esforços para construir uma bateria com eletrodos de polímero, em particular a polianilina, consegue boa estabilidade de voltagem, 1,0V aplicado a $1\text{M}\Omega$ pelo período de um dia, e o processo de carga e descarga se mostrou o mesmo ao longo de 10 ciclos. Além disto, há inúmeros relatos de aplicação da PANi e outros polímeros conjugados em dispositivos eletrônicos, tais como diodos emissores de luz[5], diodos p-n[6], diodos Schottky[7], heterojunções[8], transistores de efeito de campo[9] e células solares de polianilina[9]. A primeira empresa a comercializar produtos manufaturados de PANi é a Zipperling Kessler & Co.. As principais aplicações industriais deste polímero são a proteção anticorrosão, através da passivação de metais convencionais com *ORMECOM*[10] (nome comercial da polianilina) e a blindagem antiestática. Tem ação anticorrosiva, porque se comporta como um metal nobre, graças ao fato do seu potencial *redox* ser aproximadamente igual ao da prata, portanto uma cobertura de PANi em metais convencionais **enobrece** as suas

superfícies. Isto gera um efeito anticorrosivo de metais como o ferro, o cobre, o zinco, o aço e até o alumínio. Filmes anticorrosivos e antiestáticos (Figuras I-1 e 2) já são comercializados.

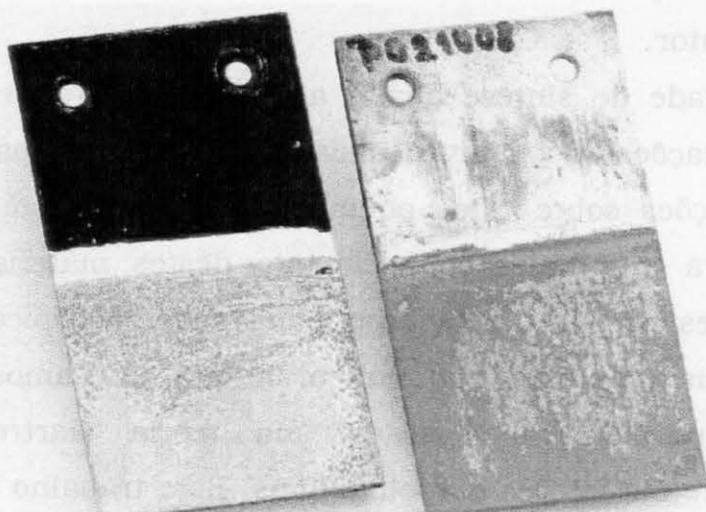


Figura I-1: a lâmina de ferro não tratada (direita) apresenta os efeitos da corrosão, depois de ter sido imersa, por um pequeno período de tempo, em água salgada ou uma medida de corrente anódica de corrosão. A lâmina *passivada* com PANi (esquerda) não apresenta indícios de corrosão, mesmo depois de uma medida destas. Após a passivação, foi retirada a cobertura de PANi.



Figura I-2: cobertura transparente antiestática, resistente à abrasão e altamente condutora, mesmo a espessuras de $1\mu\text{m}$, com uma resistividade superficial ajustável de $\approx 10^3\Omega$ a $10^5\Omega$.

A proteção antiestática é devida a alta condutividade destes materiais, o que permite construir uma gaiola de Faraday de plástico.

Além das aplicações já mencionadas, Wan e Li[11], em 1997, sintetizaram um composto de polianilina com funções ferromagnéticas. Este material é sintetizado a partir da reação da base esmeraldina em solução de N-metil-pirrolidona com uma solução aquosa de sulfato de ferro(II). Estudos estruturais deste material sugerem que a PANi pode ser *dopada* por íons de ferro ao invés de prótons. E é a presença de

ferro na cadeia que provê o comportamento ferromagnético do composto. Estas propriedades colocam este material como excelente candidato para aplicações tecnológicas, como na blindagem eletromagnética, pois, além da atividade ferromagnética, o composto é também condutor.

A facilidade de síntese aliada ao baixo custo e a todas estas possíveis aplicações são motivos mais que suficientes para colocar o foco das atenções sobre estes polímeros. E é com este objetivo, de contribuir para um maior conhecimento destes materiais, que nos lançamos ao estudo de certas propriedades microscópicas das PANi. Para isto, efetuamos um estudo teórico, no qual utilizamos métodos de simulação computacional baseados na teoria Hartree-Fock (ver Apêndice) sobre oligômeros de polianilinas. Este trabalho está dividido em quatro capítulos. No Capítulo1, apresentamos um estudo, onde investigamos qual o efeito que o tamanho destes oligômeros tem sobre as propriedades calculadas, estrutura eletrônica e espectros de absorção óptica na região do UV-visível. No Capítulo2, procuramos ampliar investigações anteriores a respeito do papel que os ângulos entre anéis têm sobre a estrutura eletrônica destes polímeros e qual as suas relações com o termo e o solvatocromismo apresentado por estes materiais. No Capítulo3, estudamos como a presença de grupos laterais, *metila* (CH_3) e *metóxi* (OCH_3), ligados na posição **orto** dos anéis, modificam as geometrias dos tetrâmeros de polianilina e que mudanças são induzidas nos seus espectros de absorção óptica. No Capítulo4, tratamos de atacar uma questão que permanece polêmica, em relação às PANi: - “Quais são os portadores de carga responsáveis pela condução na esmeraldina?”. Para chegar a uma resposta a esta pergunta, analisamos tetrâmeros e octâmeros de esmeraldina, sem carga, com um pólaron e um bipólaron. Os octâmeros são moléculas maiores, que comportam a presença de mais de um pólaron nas suas cadeias. Este fato nos levou a fazer um estudo sobre a estabilidade relativa entre os defeitos pólaron e bipólaron presentes nesta molécula. Isto foi possível, porque estas moléculas suportam a presença de dois

pólarons (i.e., dois defeitos de carga 1, em unidades da carga do elétron) na sua cadeia. Estes resultados foram comparados com os obtidos para o octâmero com um bipólaron (defeito com carga 2, nas mesmas unidades). Além destes, apresentamos a evolução tanto das geometrias, quanto das ondas de densidade de carga destas moléculas neutras e carregadas. E, finalmente, apresentamos no Apêndice sucintamente as teorias Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan e suas aproximações, os métodos semi-empíricos, nos quais os cálculos apresentados nesta tese se basearam.

Referências da Introdução

1. C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park and H. Shirakawa, **J Am. Chem. Soc.** **100**, 1013(1978).
2. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau and A.G. MacDiarmid, **Phys. Rev. Lett.** **39**, 1098(1977).
3. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, **J. Chem. Soc. Chem Commun.**, 578(1977).
4. Ram, M.K., M. Adami, M. Sartore, M Salerno, S. Paddeu and C. Nicolini, *“Rechargeable Battery Based on Substituted LS Polyanilines”*, **Fifth Foresight Conference on Molecular Nanotechnology** - **1997**, in <http://www.foresight.org/Conferences/MNT05/Papers/index.html>.
5. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn and A.B. Holmes, **Nature** **347**, 539(1990).
6. M.P. Srivastava, S.R. Mohanti, S. Annapoorni and R.S. Rawat, **Phys. Lett. A** **215**, 63(1996); C.K. Chiang, S.C. Gau, C.R. Fincher Jr, Y.W. Park, A.G. MacDiarmid and A.J. Heeger, **Appl. Phys. Lett.** **33**, 18(1978).
7. C. Li, Y. Wang, M. Wan and S. Li, **Synth. Met.** **39**, 90(1991).
8. M. Ozaki, D.L. Peebles, B.R. Weinberger, A.J. Heeger and A.G. MacDiarmid, **J Appl. Phys.** **51**, 4252(1980).
9. C.T. Kuo and W.H. Chiou, **Synth. Met.** **88**, 23(1997) e referências ali citadas.

10. Ver detalhes do produto no o endereço abaixo, da rede mundial de computadores:

<http://www.zipperling.de/>

11. M. Wan and W. Li, **J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.** **35**, 2129(1997).

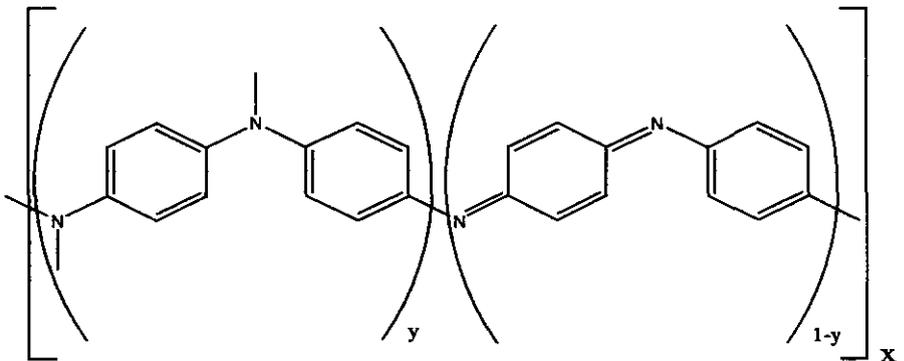
12. Outros endereços de interesse, sobre polímeros condutores, em geral, e polianilinas, em particular, e suas aplicações, na rede mundial de computadores são, entre outros:

- Cambridge Display Technology: <http://www.cdtltd.co.uk/>
- Uniax: <http://www.uniax.com/>
- Phillips Corporation: <http://www.design.philips.com/vof/vofsite6/light/index.htm>
- Polytechnic Polymer Research Institute SEAM (Search for Electroactive Materials): <http://chem.poly.edu/research/seam>
- COVION-Organic Semiconductors: <http://www.covion.com/>
- Universal Display Corporation: <http://www.universaldisplay.com/index.shtml/>

Capítulo 1 – Estudo de oligômeros de Polianilinas:

relação tamanho dos oligômeros/propriedades

As polianilinas (PAni) são polímeros conjugados nos quais há a presença de um heteroátomo, o nitrogênio, interligando anéis C_6H_4 . Estes polímeros têm suas propriedades físico-químicas altamente dependentes das suas estruturas e geometrias. Tendo este fato em mente, o tipo de investigação que temos por objetivo empreender neste trabalho é o de estudar as relações **estrutura/propriedades** nas PAni. Apesar de pertencerem à classe de polímeros condutores que contêm elétrons π , as polianilinas apresentam algumas características particulares distintivas em relação a outros polímeros desta classe, que



provêm do fato das PAni formarem por si sós uma *classe* de polímeros,

Figura 1.1: unidades básicas de composição das PAni. As unidades y são ditas reduzidas e as $1-y$ são as oxidadas.

dentre aqueles caracterizados por elétrons π , que, diferentemente dos demais, têm a presença de um heteroátomo, o nitrogênio. O átomo de nitrogênio confere a este material uma flexibilidade química, que permite o aparecimento de vários estados fundamentais isolantes, que são distintos pelo seu estado de oxidação e que é uma característica desta classe de polímeros. Como vemos na Fig.1.1, as PANi podem ser descritas a partir de suas unidades básicas de repetição. O seu estado de oxidação é dado pela relação entre as unidades de concentração y e $1-y$, respectivamente chamadas de unidades reduzidas, por apresentarem apenas nitrogênios amina, e oxidadas, pois os nitrogênios são imina. A concentração y pode variar entre 0 e 1, ou seja, quanto maior o seu valor menos oxidados se apresentam estes polímeros. Na forma neutra, quando $y=1$ o polímero obtido é dito **leucoesmeraldina** (LEB), quando $y=0,5$ (50% oxidada) chamamo-lo de **esmeraldina** (EB) e quando $y=0$ (100% oxidada) o seu nome é **pernigranilina** (PEB). Estes são três membros da família das PANi. No que tange aos espectros de absorção óptica destes materiais, a base LEB apresenta dois picos bem definidos na região do ultravioleta, sendo o de mais baixa energia (3,61eV), devido a uma transição $\pi-\pi^*$ [7], e o de energia mais alta (7,1eV), devido a transições que envolvem orbitais internos aos anéis benzenóides presentes nesta cadeia. Assim a LEB apresenta-se incolor. As duas outras variedades oxidadas da polianilina, EB e PEB, além destas, apresentam outras transições de energias inferiores à transição $\pi-\pi^*$, na região visível do espectro. A base EB apresenta-se na cor azul, absorvendo em 1,94eV, e a PEB tem a cor violeta-púrpura, com o pico situado em 2,3eV. Estes resultados estão vastamente descritos na literatura, tanto para soluções destes polímeros, quanto para seus filmes[3-8,10,12,16,17]. Há portanto uma grande quantidade de trabalhos experimentais, nos quais foram medidos e apresentados os seus espectros de absorção óptica, sejam apenas para caracterizar as PANi[7], ou até para diferenciá-las quanto ao seu estado de oxidação[12].

Neste cenário é que nos voltamos para as relações estrutura/propriedades nas PANi. Podemos simular os espectros de absorção com um método que dá resultados confiáveis para confrontarmos com os experimentais. Evidentemente, não o faremos para os polímeros, mas sim para seus oligômeros. Há dois motivos para esta escolha. Um diz respeito à aplicabilidade do método que faz estas simulações, que foi muito testado em moléculas e não é destinado às macromoléculas, tais como polímeros. Este método, que é o mais confiável existente na literatura para simular estes espectros de moléculas orgânicas, é o ZINDO-S/CI[13 e Apêndice]. Ele é a parametrização espectroscópica do Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO), desenvolvida por M. Zerner *et al*[13]. Esta técnica utiliza uma expansão em determinantes de Slater associados às excitações simples e produz espectros de absorção teóricos, que apresentam um bom acordo com aqueles medidos experimentalmente para moléculas pequenas.

O outro motivo está ligado ao fato de que, do ponto de vista eletrônico, há um saturamento das propriedades destes materiais em função do número de unidades que o compõem. Esta saturação ocorre porque nestes materiais não existem ligações metálicas; há apenas as ligações covalentes e sinalizam para o fato de que as propriedades dos oligômeros, a partir de um certo tamanho, reproduzem aquelas dos polímeros[3]. É este o motivo mais importante que nos leva a estudar oligômeros de PANi e não os polímeros diretamente.

Assim, neste capítulo estudaremos as propriedades ópticas dos oligômeros em função dos seus estados de oxidação e também como elas evoluem com o seu tamanho. Utilizamos tetrâmeros e octâmeros de PANi. A motivação para esta escolha é que esperamos estabelecer parâmetros de comparação entre a estrutura eletrônica destes oligômeros, que são moléculas de pequeno peso molecular, e as macromoléculas das várias formas de polianilina, e saber em que

Neste cenário é que nos voltamos para as relações estrutura/propriedades nas PANi. Podemos simular os espectros de absorção com um método que dá resultados confiáveis para confrontarmos com os experimentais. Evidentemente, não o faremos para os polímeros, mas sim para seus oligômeros. Há dois motivos para esta escolha. Um diz respeito à aplicabilidade do método que faz estas simulações, que foi muito testado em moléculas e não é destinado às macromoléculas, tais como polímeros. Este método, que é o mais confiável existente na literatura para simular estes espectros de moléculas orgânicas, é o ZINDO-S/CI[13 e Apêndice]. Ele é a parametrização espectroscópica do Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO), desenvolvida por M. Zerner *et alii*[13]. Esta técnica utiliza uma expansão em determinantes de Slater associados às excitações simples e produz espectros de absorção teóricos, que apresentam um bom acordo com aqueles medidos experimentalmente para moléculas pequenas.

O outro motivo está ligado ao fato de que, do ponto de vista eletrônico, há um saturamento das propriedades destes materiais em função do número de unidades que o compõem. Esta saturação ocorre porque nestes materiais não existem ligações metálicas; há apenas as ligações covalentes e sinalizam para o fato de que as propriedades dos oligômeros, a partir de um certo tamanho, reproduzem aquelas dos polímeros[3]. É este o motivo mais importante que nos leva a estudar oligômeros de PANi e não os polímeros diretamente.

Assim, neste capítulo estudaremos as propriedades ópticas dos oligômeros em função dos seus estados de oxidação e também como elas evoluem com o seu tamanho. Utilizamos tetrâmeros e octâmeros de PANi. A motivação para esta escolha é que esperamos estabelecer parâmetros de comparação entre a estrutura eletrônica destes oligômeros, que são moléculas de pequeno peso molecular, e as macromoléculas das várias formas de polianilina, e saber em que

medida as propriedades de oligômeros poderão ser estendidas às longas cadeias de polímeros.

Para calcularmos as geometrias de equilíbrio destas moléculas utilizamos o método semi-empírico AM1 (Austin Method 1)[14], que é um método baseado na teoria Hartree-Fock (ver Apêndice), parametrizado para produzir geometrias e calores de formação em bom acordo com os valores medidos experimentalmente para moléculas orgânicas. Estes métodos são especificamente parametrizados para esta finalidade e as conformações obtidas para estes sistemas são melhores do que as obtidas através de cálculos **ab initio** com uma base pobre como a 3-21G. Além disto, o custo computacional dos cálculos de primeiros princípios é muito alto, sem que isto leve a uma melhora correspondente na exatidão dos resultados finais. É em função destas características que não consideramos os cálculos **ab initio** como uma opção razoável nestas condições. Os métodos semi-empíricos seriam mais adequados para tratarmos sistemas moleculares das dimensões destes que estamos atacando.

1.1 As geometrias dos estados de equilíbrio para tetrâmeros e octâmeros

O estudo que será descrito a seguir é baseado em moléculas-modelo, oligômeros de polianilina. Escolhemos moléculas com quatro e oito unidades de anilina, ou seja, tetrâmeros e octâmeros de polianilina. Nas PAni sempre há grupo terminal NH_x , com x podendo ser 1 ou 2, dependendo do estado de oxidação do polímero. Considerando que polímeros são macromoléculas, os efeitos de ponta são inexpressivos na composição das suas propriedades eletrônicas. Entretanto, estes efeitos podem ser muito significativos quando estamos estudando moléculas de tamanho reduzido, quando comparado ao do polímero correspondente.

Para eliminar estes efeitos, os oligômeros em estudo têm como grupo terminal um anel benzenóide.

Inicialmente, faremos uma análise das geometrias de equilíbrio otimizadas, tanto de tetrâmeros quanto de octâmeros, pelo método AM1, em função dos estados de oxidação das moléculas e do tamanho destas.

Na Fig.1.2, abaixo, apresentamos os parâmetros geométricos para o tetrâmero da leucoesmeraldina. Usamos os rótulos A_j para identificar cada anel neste tetrâmero, no sentido de podermos nos referir aos ângulos entre anéis adjacentes como $\phi(A_j, A_{j+1})$. Para os demais tetrâmeros nos referiremos a estes ângulos mantendo a identificação feita na Fig.1.2. Como podemos observar nesta figura, todos os anéis deste tetrâmero, da variedade totalmente reduzida da polianilina, são benzenóides. Estes anéis fazem ligações com os átomos de nitrogênio na posição *para*, resultando em uma deformação das ligações dentro do

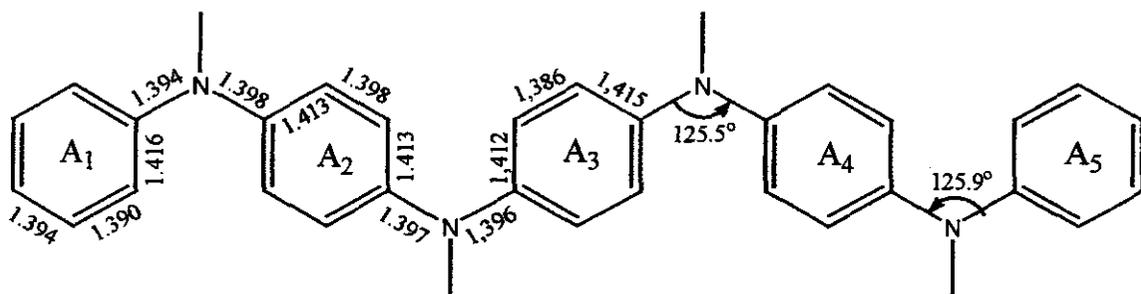


Figura 1.2: tetrâmero da leucoesmeraldina onde são apresentados os seus parâmetros geométricos. Os rótulos A_j identificam os anéis benzenóides.

anel comparativamente ao benzeno, que tem todas as suas ligações de mesmo comprimento. Os anéis benzenóides internos na cadeia têm todos as mesmas características, pois se ligam a dois átomos de nitrogênios cada um. As ligações C-C, que incluem o carbono que se liga ao nitrogênio, são entre 0,025Å a 0,030Å mais compridas que as ligações C-C internas ao anel[8-11]. Esta é a deformação típica aos anéis benzenóides que aparecem nas cadeias de polianilina, independentemente de qual seja o seu estado de oxidação. Este é um padrão que poderemos observar também nas outras variedades estudadas, como veremos a seguir. As ligações N-C, quando o carbono é

um átomo de um anel benzenóide, como é o caso da leucoesmeraldina, têm valores calculados que se situam entre 1,395Å e 1,398Å[9,10]. Os ângulos C-N-C, para este tetrâmero, ficam entre 125° e 126°. Agora, uma característica destes sistemas, já relatada em vários trabalhos anteriores[6-12], é dada pelo fato de que os anéis não estão no mesmo plano definido pelos nitrogênios. Há uma repulsão estérica entre os hidrogênios ligados nas posições *orto* de dois anéis adjacentes, de modo que os anéis não ficam no mesmo plano. Esta torção dos anéis já é um fato bem conhecido[6-12,16-20]. Os nossos resultados para os ângulos $\phi(A_j, A_{j+1})$ entre anéis adjacentes são: $\phi(A_3, A_4)=47,3^\circ$ e $\phi(A_4, A_5)=45,4^\circ$. Estes nossos resultados para a geometria do tetrâmero da leucoesmeraldina estão em completo acordo com os resultados apresentados por Libert *et alii*[9], que também são obtidos através do uso do método AM1.

Na Fig.1.3, mostramos os parâmetros geométricos do tetrâmero da esmeraldina, que na sua cadeia apresenta um certo número de anéis quinóides, na proporção de um destes anéis para três benzenóides.

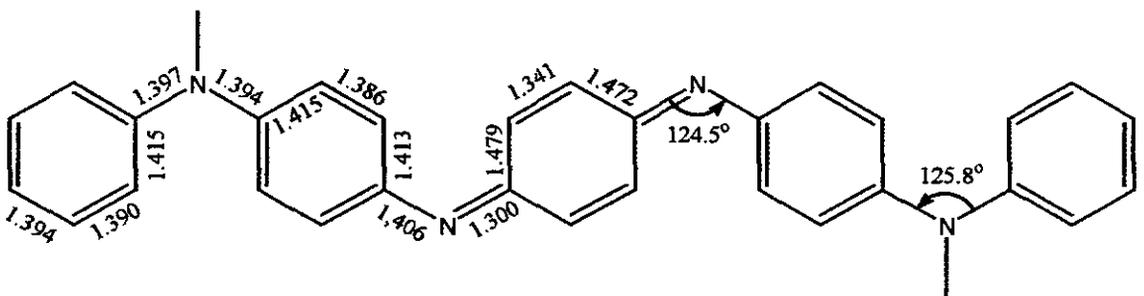


Figura 1.3: tetrâmero da esmeraldina onde são apresentados os seus parâmetros geométricos.

As maiores diferenças entre a geometria do tetrâmero de esmeraldina e a da molécula anterior se referem aos comprimentos de ligação que envolvem o anel central A₃. Neste anel, as ligações C-C internas, dos carbonos das posições *orto*, são duplas localizadas e medem $\cong 1,340\text{Å}$, sendo menores que as de um anel benzenóide, enquanto as que envolvem o carbono da posição *para* são ligações simples, mais longas, que medem $\cong 1,475\text{Å}$. Os nitrogênios, que se ligam

a este anel, são do tipo imina e a ligação N-C feita com o carbono do anel quinóide é dupla e mede 1,300 Å. Já a ligação deste nitrogênio imina com o carbono do anel benzenóide N-C mede 1,406Å, que é $\approx 0,010\text{Å}$ mais longa que as ligações N-C para os nitrogênios amina. Os ângulos C-N-C são aproximadamente iguais aos da variedade totalmente reduzida. Quanto aos ângulos entre anéis adjacentes, temos o $\phi(A_3,A_4)=49,9^\circ$, que é dois graus maior do que no tetrâmero da leucoesmeraldina, enquanto $\phi(A_4,A_5)=45,6^\circ$ não sofre mudança significativa.

A geometria do tetrâmero da pernigranilina contém características já relatadas para as duas moléculas anteriores. Neste tetrâmero se alternam, na seqüência da cadeia, os anéis benzenóides e quinóides, intercalando-se entre estes o átomo de nitrogênio imina.

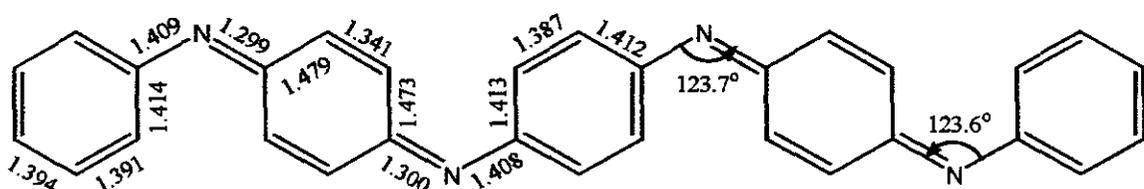


Figura 1.4: tetrâmero da pernigranilina onde são apresentados os seus parâmetros geométricos.

O padrão dos comprimentos de ligação nos anéis e das ligações N-C dos nitrogênios imina são idênticos àqueles já mencionados anteriormente para as moléculas-modelo anteriores. As diferenças ocorrem nos ângulos de ligação C-N-C, que são dois graus menores do que na molécula de leucoesmeraldina. Também os seus ângulos entre anéis adjacentes são diferentes, pois $\phi(A_3,A_4)=52,1^\circ$ e $\phi(A_4,A_5)=53,1^\circ$ são maiores que os seus correspondentes nas moléculas anteriores entre 5° e 8° . Observamos nesta variedade uma maior alternância entre ligações simples e duplas, o que lhe confere a característica de ser esta a variedade mais conjugada na família das PANi.

Os parâmetros geométricos para os octâmeros de PANi estão apresentados na Fig.1.5. Também para estas moléculas rotulamos os

seus anéis, com o intuito de podermos definir univocamente os ângulos entre anéis. Vemos uma repetição dos padrões já evidenciados na discussão das geometrias dos tetrâmeros. Os anéis benzenóides dos octâmeros e tetrâmeros são idênticos, no que se refere aos comprimentos de ligação, assim como aos anéis quinóides. O mesmo ocorre com as ligações N-C, tanto dos nitrogênios amina, quanto dos imina. Pequenas diferenças aparecem nos ângulos entre ligações C-N-C, que nos octâmeros são menores do que nos tetrâmeros: para a variedade totalmente reduzida, a leucoesmeraldina, estes ângulos sofrem uma diminuição de 4° nos octâmeros, enquanto que, para a esmeraldina, esta diminuição é de 2° , não havendo modificação sensível para a pernigranilina. Ainda notamos que para os octâmeros existe uma paridade entre os ângulos C-N-C nas três variedades, que não fica tão evidente para o caso dos tetrâmeros. Os ângulos entre anéis adjacentes também mostram uma pequena diferença em relação aos tetrâmeros no caso do octâmero da leucoesmeraldina, que valem $\phi(A_5, A_6)=52,8^\circ$, $\phi(A_6, A_7)=52,8^\circ$, $\phi(A_7, A_8)=52,6^\circ$ e $\phi(A_8, A_9)=51,4^\circ$ e têm estes ângulos aumentados entre 2° e 6° em relação ao tetrâmero. Estes ângulos nos octâmeros de esmeraldina são $\phi(A_5, A_6)=45,4^\circ$, $\phi(A_6, A_7)=47,2^\circ$, $\phi(A_7, A_8)=51,5^\circ$ e $\phi(A_8, A_9)=45,8^\circ$, e de pernigranilina valem $\phi(A_5, A_6)=52,6^\circ$, $\phi(A_6, A_7)=52,1^\circ$, $\phi(A_7, A_8)=52,5^\circ$ e $\phi(A_8, A_9)=52,6^\circ$; não apresentando diferenças apreciáveis em relação aos tetrâmeros para estas duas variedades. Podemos afirmar que, mesmo nos casos onde há alguma diferença nas geometrias de tetrâmeros e octâmeros, elas não são suficientes para diferenciar os elementos de composição das cadeias com quatro ou oito unidades monoméricas. E ainda, as geometrias aqui apresentadas, tanto para tetrâmeros quanto para octâmeros de PANi, estão em total consonância com outros cálculos recentes, em que também foi usado o método AM1, apresentados por Libert *et alii*[10]. Este fato nos dá segurança de que a metodologia que utilizamos para obter as geometrias de equilíbrio para estas moléculas é adequada para esta finalidade. Cálculos anteriores sobre estes sistemas utilizaram o método MNDO, que não reproduz adequadamente ângulos de

Por outro lado, estudos recentes sobre a estrutura destes polímeros, baseados em espectroscopia IR e Raman[30,31] ou de espalhamento de raios-X[32], revelam alguns aspectos muito interessantes. De um lado, que as geometrias teóricas obtidas para os oligômeros de PANi, objetos de nossas análises, têm respaldo nestes estudos estruturais experimentais. De outro, eles apontam para algumas características das PANi, como, por exemplo, a existência de ligações de hidrogênio entre cadeias do polímero, indicando que a distância entre nitrogênios pertence ao intervalo de 2,45Å a 2,5Å[30,31], que é bastante pequena. Esta proximidade pode muito bem ser um fator que contribui para o transporte entre cadeias. Além do mais, a existência de ligações de hidrogênio intercadeias muito fortes é sustentada pelo observado efeito de histerese no processo de protonação/desprotonação[31] (aumento/diminuição do pH); ou seja, a desprotonação (aumento do pH) é muito mais difícil do que a protonação (decréscimo do pH).

Finalmente, passamos a analisar a mudança nos calores de formação com o aumento das cadeias. Os calores de formação para os tetrâmeros são: $(\Delta H_f)_{4LEB}=163,3$ kcal/mol, $(\Delta H_f)_{4EB}=206,7$ kcal/mol e $(\Delta H_f)_{4PEB}=252,5$ kcal/mol; e dos octâmeros valem: $(\Delta H_f)_{8LEB}=305,1$ kcal/mol, $(\Delta H_f)_{8EB}=391,7$ kcal/mol e $(\Delta H_f)_{8PEB}=482,9$ kcal/mol. Os oligômeros-modelo utilizados por nós nesses cálculos têm cinco anéis nos tetrâmeros e nove anéis nos octâmeros. Para fazermos uma análise da estabilidade de crescermos as cadeias dos oligômeros vamos utilizar a seguinte equação, tendo em conta o número de anéis constituintes de cada uma destas classes:



$$\Delta H=\Delta H_f(O)+\Delta H_f(B)-2\Delta H_f(T) \text{ -- (2),}$$

onde T representa um tetrâmero, O um octâmero e B= C₆H₆ um benzeno. Com a equação (1) queremos dizer que dois dos tetrâmeros com os quais trabalhamos são equivalentes a um octâmero mais um

benzeno. Já na equação (2), relacionamos os calores de formação destas moléculas. O objetivo deste procedimento é avaliar se há um favorecimento energético para o crescimento das cadeias no sentido de termos, no final deste processo, o polímero. O calor de formação AM1 do benzeno é $\Delta H_f(B)=21,2$ kcal/mol. Desta forma, ΔH (o calor de formação para crescer a cadeia), que aparece do lado esquerdo na equação (2), para os diferentes graus de oxidação tem os seguintes valores: para a variedade LEB é $\Delta H_{LEB}=-0,3$ kcal/mol, para a EB é $\Delta H_{EB}=-0,5$ kcal/mol e para a PEB é $\Delta H_{PEB}=-0,7$ kcal/mol. Estes valores nos indicam que para aumentarmos o tamanho do oligômero de quatro para oito unidades monoméricas, apesar da diminuição de entropia associada ao crescimento da cadeia, energeticamente há um favorecimento para o seu aumento nestas moléculas. Este ΔH , para estas variedades, deve ir aumentando com o aumento das cadeias, pois é sabido que nos polímeros o número de monômeros varia entre 200 e 300 unidades. Um fato intrigante, que aparece nesta análise, se refere ao calor de formação para o crescimento da cadeia da variedade PEB, que é o menor entre as três variedades analisadas. O que este dado indica é que, provavelmente, a PEB é o elemento da família das PANi que pode ter a maior cadeia, se considerarmos apenas os aspectos energéticos. Baseamos esta idéia no fato de que, para atingir um valor de ΔH tal que inviabilize a continuação do processo de polimerização deste material, em função de ser o ΔH da PEB o mais negativo entre os calculados, isto custaria a adição de uma maior quantidade de monômeros ao polímero. Este fato, porém, é diferente de dizermos que esta é a variedade mais estável das PANi. De fato ela é a que tem o maior calor de formação, basta comparar estes valores para os tetrâmeros e octâmeros de LEB, EB e PEB.

1.2 Espectros de absorção óptica: efeitos do tamanho da cadeia

O espectro de absorção óptica das PANi é uma propriedade muito medida para estes materiais, e aparecem em um grande número de

trabalhos experimentais[5-7,12,17,20-27]. Esta é uma propriedade que podemos simular numericamente usando o método ZINDO-S/CI, para a qual temos um parâmetro de comparação para os nossos cálculos.

As variedades LEB e EB[5-7] foram as primeiras a serem sintetizadas através de síntese química ou eletroquímica; a PEB foi a última, tendo sido relatada a sua síntese primeiramente por Y. Sun[22].

Assim, dando prosseguimento à análise que vínhamos fazendo acerca dos efeitos que o aumento do tamanho das cadeias impõe sobre as propriedades destas moléculas, vamos comparar os espectros de absorção UV-Vis calculados de tetrâmeros e octâmeros de mesmo estado de oxidação entre si e com o espectro medido do polímero, a que temos acesso nestas várias referências. Nas Fig.1.6, 1.7 e 1.8 podem ser vistos os espectros simulados para as três variedades de polianilina. Nestes espectros, a intensidade é dada em unidades arbitrárias e ainda os picos são normalizados. Este procedimento visa tornar mais evidentes as diferenças entre os espectros simulados para tetrâmeros e para octâmeros. Desta forma, as intensidades normalizadas dos picos, para estes espectros, são as mesmas. Entretanto, não podemos nos esquecer que os octâmeros têm quase o dobro dos elétrons dos tetrâmeros e as alturas dos picos dos oligômeros com, oito unidades, teriam aproximadamente o dobro das dos tetrâmeros, se não normalizássemos os espectros pelo pico de maior intensidade.

Assim, no espectro mostrado na Fig.1.6, vemos que os picos de mais alta energia, para os dois tamanhos de cadeia, estão ambos situados em 190nm. Este pico serve de identidade para as polianilinas, pois está associado a orbitais internos aos anéis da cadeia, orbitais que guardam relação com os mesmos orbitais na anilina. Isto explicaria a diferença de altura entre os dois picos, caso os espectros não estivessem normalizados, pois a sua intensidade depende apenas do número de anéis presentes na cadeia, i.e., a intensidade da absorção para este pico depende da soma destas contribuições devidas a cada anel da cadeia. O tetrâmero tem um segundo pico de menor energia, situado em 310nm, devido às transições $\pi-\pi^*$, que sofre um desvio para

o azul com o aumento da cadeia; já para o octâmero este pico está localizado em 295nm.

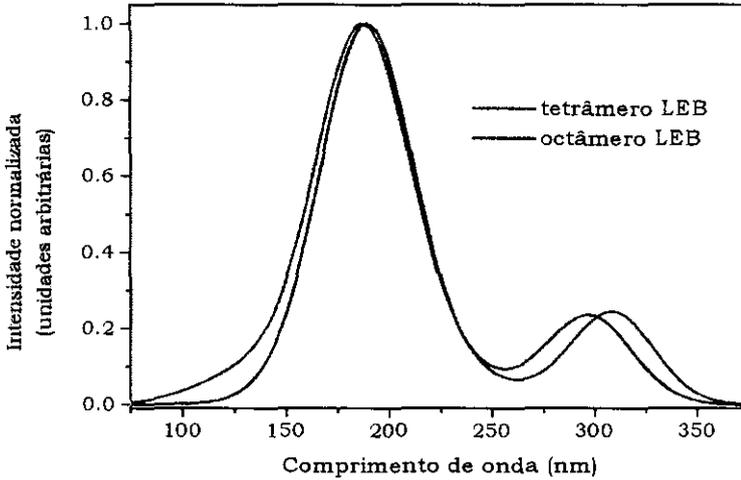


Figura 1.6: simulação do espectro de absorção UV-Vis para as moléculas-modelo de LEB.

Para a variedade EB, vemos na Fig.1.7 o pico característico das PANi, situado em 185nm. Notamos que, para ambas a moléculas de EB, se observa um pico de absorção na região do visível. O tetrâmero absorve no visível numa energia de 470nm e o octâmero, em 458nm. O deslocamento deste pico evidencia uma perda de conjugação para esta variedade com o aumento da cadeia, com um conseqüente desvio para o azul tanto para estes comprimentos de onda de absorção, quanto para os picos 325nm para o tetrâmero e 313nm para o octâmero. Subsiste ainda uma controvérsia quanto à origem da transição de menor energia na região do visível. Duke *et alli*[25] propuseram a formação de um éxciton molecular para interpretar este pico. De acordo com Stafström *et alli*[28], este pico é devido à transição de um elétron de um estado eletrônico centrado nos anéis benzenóides para outro centrado nos anéis quinóides. Kim *et alli*[29], por outro lado, sugeriram uma hipótese bastante diferente, baseada em resultados experimentais, afirmando que este pico se deveria a uma transição $n-\pi^*$, a partir de um par isolado não-ligante para a banda de condução.

Realizamos este estudo com base em simulações feitas no âmbito da formulação da teoria Hartree-Fock, via método ZINDO-S. Nossos resultados indicam que a origem deste pico de menor energia ($\approx 2\text{eV}$) é devida a uma transição HOMO-LUMO, onde o orbital HOMO (highest occupied molecular orbital), no tetrâmero, é estendido sobre os anéis benzenóides e o LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) é localizado sobre o anel quinóide da cadeia. Este fato corrobora a tese de Stafström, porém, não está em desacordo com a idéia de Duke sobre o éxciton molecular. Mesmo no caso do octâmero de EB, notamos esta mesma característica, desta transição ser de um estado estendido, HOMO, para um localizado, LUMO.

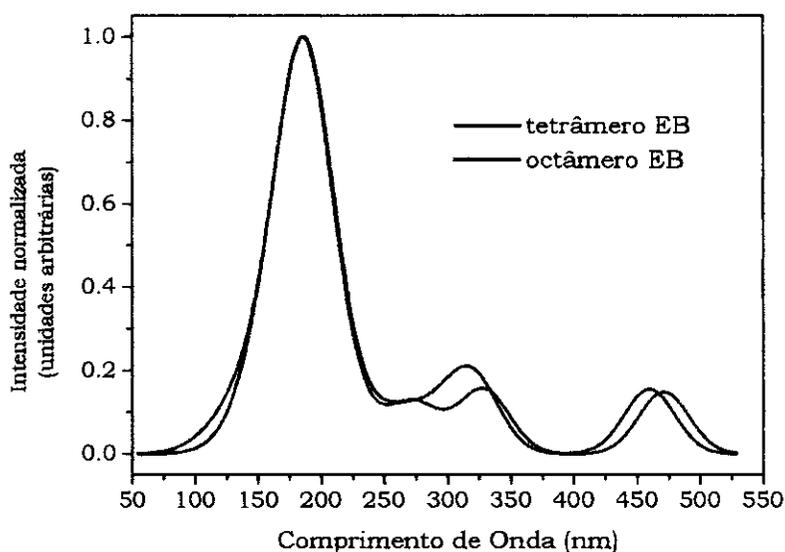


Figura 1.7: simulação do espectro de absorção UV-Vis para as moléculas-modelo de EB.

Na variedade pernigranilina, como podemos ver na Fig.1.8, observamos um comportamento diferenciado para os desvios associados ao aumento do tamanho da cadeia. Como a variedade 50% oxidada, também absorve na região do visível. Na segunda região de absorção, ocorre um desvio para o azul (idêntico às variedades já descritas), tendo o tetrâmero um pico de absorção em 317nm, enquanto o octâmero absorve em 306nm. Todavia, apresenta um comportamento contrário no

que diz respeito ao desvio deste pico de absorção, quando se promove o aumento da cadeia. Observa-se um desvio para o vermelho nestas condições, o que corresponde a um aumento da conjugação destes sistemas com o aumento do tamanho da cadeia.

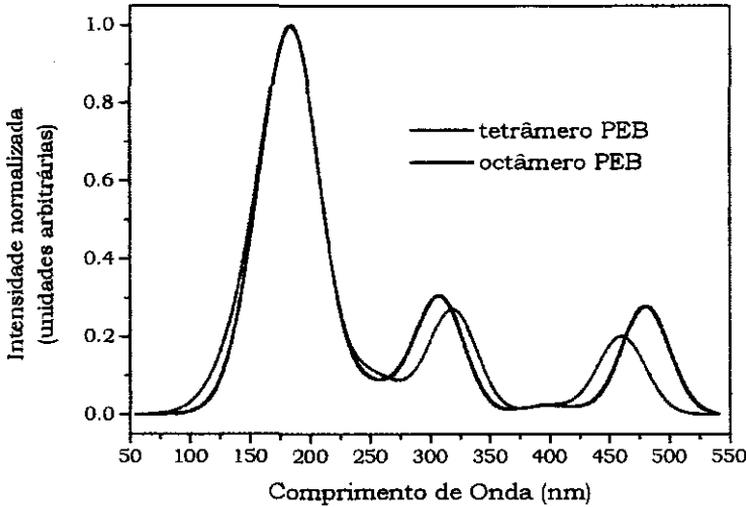


Figura 1.8: simulação do espectro de absorção UV-Vis para as moléculas-modelo de PEB.

Estes espectros simulados, apresentados nas Fig.1.6-8, estão em acordo com os espectros de absorção medidos para os polímeros destas três variedades. No artigo de Y. Cao *et alli*[5], são apresentados os espectros de absorção para dímeros, trímeros e tetrâmeros de PANi em solução de acetona, em várias estruturas que, no caso dos tetrâmeros, incluem os três graus de oxidação estudados por nós. Neste trabalho, Cao *et alli* medem absorções em 4,0 eV para as três estruturas referentes à LEB, EB e PEB, que correspondem ao pico de absorção em 310nm. Este pico está bem descrito nas nossas simulações. Os picos na região do visível para as variedades EB e PEB aparecem, respectivamente, em 590nm e 475nm. Aqui verificamos uma pequena disparidade para este pico no tetrâmero de EB, cujo resultado simulado aponta para 475nm, apesar deste espectro calculado ter a mesma forma daquele medido. Para o tetrâmero de PEB os nossos resultados situam o pico do visível em 465nm, enquanto que, nos resultados de Cao, este

pico aparece em 475nm. Este nós podemos considerar como estando em excelente acordo com o resultado experimental.

Em outro artigo, Lu *et alli*[3] apresentam espectros de absorção para octâmeros em vários graus de oxidação dissolvidos em dimetilformamida (DMF), inclusive os três que estudamos, e também aqui há uma concordância de nossos resultados para os octâmeros com estes resultados. Todas a variedades estudadas por Lu apresentam o pico característico das PANi em 315nm. A variedade correspondente à LEB só exhibe esta absorção. Com o aumento do número de anéis quinóides nas estruturas dos octâmeros estudados por Lu[3], há o aparecimento de um outro pico em 625nm, quando apenas um anel quinóide é adicionado, 590nm, para o octâmero correspondente à EB e 510nm para o octâmero correspondente à PEB. Aqui os nossos resultados apresentam uma pequena discordância quantitativa no caso do octâmero de EB, em que o pico do espectro simulado se mostra em 460nm, se comparado com o experimento, sendo o acordo qualitativo completo. Para as outras variedades o acordo é tanto qualitativo, quanto quantitativo. O octâmero de PEB exhibe uma absorção na região do visível em 490nm; este é um resultado teórico com boa concordância em relação aos experimentais[3].

Ainda podemos comparar os nossos espectros simulados com resultados apresentados em vários trabalhos[5-7,12,16,17,22-27,33] para filmes e soluções destes polímeros e oligômeros. Reproduziremos,

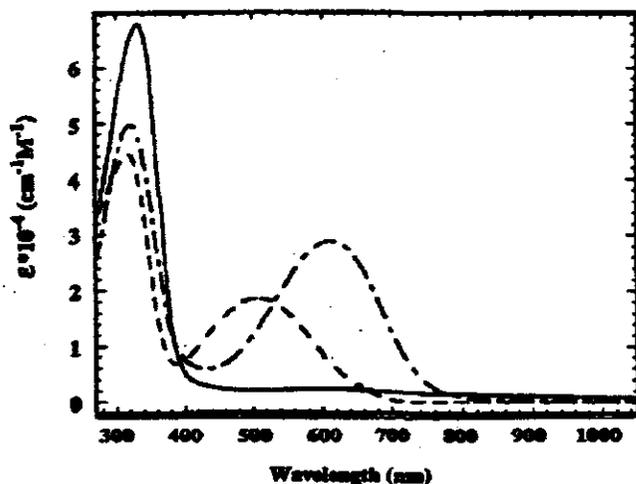


Figure 3. UV-vis spectra of phenyl-capped octaniline (27a) in DMF. (top) Lencocemeraldine, —, emeraldine, - -; pernigraniline, - · -. Emeraldine (middle) and pernigraniline (bottom): in neutral solution, —, acidified, - · -.

na Fig.1.9, os espectros de absorção para octâmeros obtidos por Sadighi *et alli*[33], como aparecem originalmente, para efeito de comparação.

Figura 1.9: espectros de octâmeros de PANi na sua forma isolante, extraídos do artigo de Sadighi *et alli*[33]. Nestes espectros não há mudanças significativas resultantes da variação do tamanho da cadeia.

De um modo geral, os espectros apresentados nestes trabalhos têm um ponto em comum, começam a ser medidos a partir de 270nm, deixando quase sempre de fora o pico que caracteriza estes polímeros, em 185nm ou 6,8eV[17], e que depende do número de anéis presentes na cadeia. Novamente, em todos estes trabalhos, o pico correspondente às transições $\pi-\pi^*$ se situa em 3,9 eV ou 315nm, ele está bem descrito pelos nossos cálculos teóricos. Este pico, sejam as medidas feitas em filmes ou soluções destes polímeros, não sofre variação expressiva, mantendo-se praticamente inalterado, apenas apresentando, quando em solução de N-metil-pirrolidona (NMP), uma divisão deste pico em dois, porém, sem mudar sua posição. Este é também um pico que aparece em todos os tipos de PANi e não varia com o grau de oxidação dos polímeros, por depender apenas de suas bandas π . Por outro lado, resultados teóricos para oligômeros de PANi, apresentados por nós e independentemente por J. Libert *et alii*[10] (que também fazem um estudo destes espectros em função do tamanho dos oligômeros), se mostram equivalentes expondo o mesmo desvio para o azul deste pico, devido à transição $\pi-\pi^*$.

O pico que aparece na região do visível para a espécie EB varia a sua posição em função da forma em que se encontra o polímero, seja num filme ou numa solução. Os filmes de EB mostram o pico do visível situado em 620nm, enquanto uma solução de EB em NMP este pico aparece em 640nm. Se o solvente variar, há uma variação da posição deste pico, mas esta mudança da cor destes polímeros em função do solvente, o solvatocromismo, nós apreciaremos mais adiante neste trabalho, no próximo capítulo. Aqui devemos chamar a atenção para a mesma discordância entre os nossos resultados e o experimento, porém levando em conta que os nossos resultados foram obtidos para um tetrâmero e um octâmeros de EB em "estado gasoso". Entretanto os resultados teóricos apresentados por Libert[10] são iguais aos que nós apresentamos.

Os resultados experimentais para a PEB em solução de DMF registram a posição deste pico em 535nm. Este resultado está bem mais

próximo àquele por nós calculado, que é 490nm. Aqui, se comparamos os nossos resultados teóricos com o de Libert[10], vemos uma leve divergência para os valores do comprimento de onda da absorção, que é calculado por ele como sendo 477nm. Esta diferença pode vir de uma escolha diferente para a expansão CI. De qualquer modo, o que podemos verificar é que tanto os nossos resultados, quanto os apresentados por Libert[10], têm um maior desacordo quando tratam da variedade EB.

Os resultados experimentais mostram que a EB tem o pico do visível mais deslocado para o vermelho do que a PEB, o que está em contradição com os resultados teóricos encontrados por nós e por outros autores[8,10]. Uma possível explicação para estas discrepâncias, neste caso, reside no fato de ser a síntese química das PANi feita em meio ácido. Isto significa que a EB ao ser sintetizada, já se encontra dopada, uma vez que a sua dopagem ocorre por protonação dos sítios imina da cadeia. Assim, podemos levantar a hipótese de que, mesmo após a lavagem das amostras de EB em meio básico, ainda há um certo grau residual de dopagem. Ela está baseada em simulações feitas com um octâmero no qual foram sendo adicionadas unidades oxidadas, uma de cada vez. A cada adição era feita uma otimização de geometria e uma simulação do espectro de absorção óptica na região do UV-Vis. Deste modo, obtivemos quatro octâmeros, com uma, duas, três e quatro unidades oxidadas cada um - as moléculas com duas e quatro unidades são respectivamente os octâmeros de EB e PEB. Como resultados temos que os picos da região do visível, para estas moléculas, se situam, respectivamente, em ordem crescente de unidades oxidadas na cadeia, em 451nm, 458nm, 470nm e 490nm. Isto nos remete à conclusão de que com a adição de unidades oxidadas, há um deslocamento do pico do visível para o vermelho. Assim, é que, ratificando as simulações teóricas, apontamos para a possibilidade de não ser possível, ainda, a completa desdopagem da variedade EB, após a sua síntese em meio ácido, o que se reflete no seu espectro, fazendo com que o pico do visível seja deslocado para o vermelho, que é uma característica que indica a

dopagem do material. Este fato é corroborado por um estudo experimental apresentado por Plank *et alii*[17], no qual filmes ultrafinos de PANi são produzidos por deposição evaporativa. Neste processo, a síntese das PANi é uma síntese seca, i.e., um volume de polianilina é aquecido em vácuo e o material sublimado é adsorvido e reage sobre um substrato. Na caracterização destes filmes, o resultado mais instigador é o que diz respeito ao espectro de absorção óptica da EB. No espectro medido para este filme, o pico devido ao éxciton molecular se localiza em 2,5eV ou 500nm. Este resultado pode indicar que nesta síntese seca da esmeraldina, o filme produzido de fato se apresenta desdopado. E nestas condições o pico do éxciton molecular, em 2,5eV, aparece deslocado para o azul comparado à mesma medida realizada para a PANi em solução.

As medidas apresentadas por Plank *et alii*[17] reforçam os nossos resultados para as simulações que fizemos para os espectros destes oligômeros de PANi. Cremos haver conseguido superar a dúvida que pairava sobre a qualidade destes cálculos, pois, embora tivessem um bom acordo com a experiência para as variedades LEB e PEB, mesmo para medidas feitas com os polímeros em solução, o mesmo não acontecia para a EB. Poderíamos nos perguntar, uma vez que o desacordo obtido para a EB era bastante grande, se este método para simular os espectros seria realmente bom ou se haveria nesta variedade algo mais que não estaríamos levando em conta. Ou o método não é bom para todas as moléculas orgânicas, ou a EB tem mais alguma característica que um cálculo de geometria AM1 de estado gasoso não pode recuperar: por exemplo, a interação entre o polímero e o solvente. Porém, o que nos mostram certos resultados experimentais[17,31,32] é que de fato há algo mais na síntese da EB, quando feita em solução ácida. Todos estes resultados apontam para o fato de que a desdopagem não é total, quando a síntese é “molhada”, i.e., feita em solução, e é esta “dopagem” residual que provoca o desvio para o vermelho no pico devido ao éxciton molecular na EB anotado por estas medidas mais antigas[5-7,12,16,22-27]. Com efeito, o método ZINDO-S é de fato o

melhor e mais confiável método para simularmos espectros de absorção óptica de moléculas orgânicas e mais uma vez ele nos forneceu um bom resultado, bastou-nos buscar o motivo da discordância entre a simulação teórica e a medida experimental.

Referências do Capítulo 1

1. A.G. Green and A.E. Woodhead, **J. Chem. Soc.**, 2388 (1910).
2. R. de Surville, M. Josefowics, L.T. Yu, J. Perichon and R. Buvet, **Electrochim Acta** **13**, 1451 (1968).
3. F.-L. Lu, Fred Wudl, M. Nowak, and A.J. Heeger, **J. Am. Chem. Soc.** **108**, 8311 (1986).
4. J.C. Chiang and A.G. MacDiarmid, **Synth Met.** **13**, 193 (1986) e referências citadas.
5. Y. Cao, S. Li, Z. Xue and D. Guo, **Synth Met.** **16**, 305 (1986).
6. E.M. Conwell, C.B. Duke, A. Paton and S. Jeyadev, **J. Chem. Phys.** **88**, 3331 (1988).
7. S.D. Phillips, G. Yu, Y. Cao and A.J. Heeger, **Phys Rev. B** **39**, 10702 (1988).
8. B. Sjörgren and S. Stafström, **J. Chem. Phys.** **88**, 3840 (1988).
9. J. Libert, J.L. Brédas, and A.J. Epstein, **Phys Rev. B** **51**, 5711 (1995).
10. J. Libert, J. Cornil, D.A. dos Santos, and J.L. Brédas, **Phys Rev. B** **56**, 8638 (1997).
11. S. Stafström, B. Sjörgren, O. Wennerström, and T. Hjertberg, **Synth. Met.** **16**, 31 (1986).
12. J.E. de Albuquerque, **Tese de Doutorado**, apresentada na USP de São Carlos, sob orientação do prof. Dr. R.M. Faria (1996).
13. M. C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kichner and U.T. Mueller-Westerhoff, **J. Am. Chem. Soc.** **102**, 589 (1980).
14. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy and J.J.P. Stewart, **J. Am. Chem. Soc.** **107**, 3902 (1985).
15. R.W. Dixon, J.M. Leonard and W.J. Hehre, **Israel J. Chem** **33**, 427 (1993).
16. J.G. Masters, J.M. Ginder, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, **J. Chem. Phys.** **96**, 4768 (1992).

17. R.V. Plank, Y. Wei, N.J. DiNardo and J.M. Vohs, **Chem. Phys. Lett.** **263**, 33 (1996).
18. S. Stafström and J.L. Brédas, **Synth. Met.** **14**, 297 (1986).
19. J.M. Ginder and A.J. Epstein, **Phys. Rev. B** **41**, 10674 (1990).
20. J.L. Brédas, C. Quattrocchi, J. Libert, A.G. MacDiarmid, J.M. Ginder and A.J. Epstein, **Phys. Rev. B** **44**, 6002 (1991).
21. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter and A.J. Epstein, **Synth. Met.** **18**, 285 (1987).
22. A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.-S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, W.S. Huang and A.G. MacDiarmid, **Synth. Met.** **18**, 303 (1987).
23. Y. Sun, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, **J. Chem. Soc. - Chem Commun.**, 529 (1990).
24. Y. Cao, **Synth Met.** **35**, 319 (1990).
25. M.G. Roe, J.M. Ginder, P.E. Wigen, A.J. Epstein, M. Angelopoulos and A.G. MacDiarmid, **Phys. Rev. Lett.** **60**, 2789 (1988).
26. C.B. Duke, E.M. Conwell and A. Paton, **Chem. Phys. Lett.** **131**, 82 (1988).
27. M.K. Ram, G. Mascetti, S. Paddeu, E Maccioni and C Nicolini, **Synth Met.** **89**, 63 (1997).
28. S. Stafström, B. Sjögren and J.L. Brédas, **Synth. Met.** **29**, E219 (1989).
29. Y.H. Kim, C. Foster, J. Chiang and A.J. Heeger, **Synth Met** **29**, E285 (1989).
30. S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant and A.G. MacDiarmid, **Phys. Rev. B.** **50**, 12496(1994).
31. Ph. Colomban, A. Gruger, A. Novak and A. Régis, **J. Mol. Struct.** **317**, 261(1994).
32. M.J. Winokur and B.R. Mattes, **Phys Rev. B - Rapid Commun.** **54**, R12637(1996).
33. J.P. Sadighi, R.A. Singer and S.L. Buchwald, **J. Am. Chem. Soc.** **120**, 4960(1998).

Capítulo 2 – Flexibilidade das Cadeias:

solvato e termocromismo

No capítulo anterior, foram apresentados resultados para tetrâmeros e octâmeros de PANi, nos três graus de oxidação LEB, EB e PEB. O objetivo foi fazer um estudo das relações **estrutura/propriedades** em PANi variando os estados de oxidação e o tamanho das moléculas-modelo em estudo e avaliando como estas mudanças alteravam a estrutura eletrônica e o espectro de absorção dos oligômeros em estudo. Procurávamos, também, investigar em que grau estas propriedades calculadas se aproximavam das medidas experimentais, que estão largamente relatadas na literatura.

Neste capítulo, continuaremos na mesma rota de investigação, entretanto, vamos ampliar o escopo do nosso estudo ao buscar uma estratégia para incluir os efeitos de solvente e temperatura nas simulações teóricas. Estaremos buscando entender como os solventes e a temperatura interferem nas propriedades ópticas das PANi. Há relatos de que as propriedades destes polímeros variam sensivelmente com a mudança da temperatura[1] e com a troca dos solventes[2-4] do material, i.e., as PANi mudam de cor na presença de diferentes solventes – o solvatocromismo – ou quando a sua temperatura é variada – o termocromismo.

A transição óptica mais sensível a estas variações é justamente aquela correspondente ao pico de absorção situado na região do visível, próximo a 2 eV. Este pico é característico das variedades oxidadas. No caso da esmeraldina (EB), há grandes variações na posição deste pico, tanto em função da temperatura quanto do solvente[1,2,3]. Este pico se situa em 545,8nm, quando o solvente é o diclorometano, e chega a 612,8nm, quando é o DMSO (dimetilsulfóxido)[2], demonstrando haver um forte solvatocromismo para esta variedade de PANi. Isto se não

levamos em consideração o fato de que a EB tem esta transição óptica do visível em 495nm, quando é sintetizada via síntese “seca”, i.e., por deposição evaporativa[6] Podemos ver que há uma grande mudança na posição deste pico em função de que solvente está diluindo a PANi, na variedade EB. Nas medidas referentes ao termocromismo para esta variedade[1], para as quais o solvente é a NMP (N-metil-pirrolidona), também há uma grande mudança na posição do pico devido ao êxiton molecular. A sua posição varia de $\approx 630\text{nm}$ a $\approx 590\text{nm}$ para uma variação da temperatura entre 298K e 392K, caracterizando um desvio para o azul. Na variedade PEB, também é relatada uma variação na posição do pico da região do visível em função da mudança da temperatura. Entretanto, neste caso, ocorre um desvio líquido para o vermelho, com o pico tendo a sua posição inicial de $\approx 545\text{nm}$, a 295K, modificada para 575nm, a 383K. A variedade LEB não apresenta a mesma sensibilidade às mesmas mudanças.

Assim, no sentido de tentarmos entender estas interações entre as PANi e seus solventes ou ainda o seu termocromismo do ponto de vista microscópico, vamos usar alguns recursos que estão ao nosso alcance. Inicialmente, apresentaremos as diferenças entre as geometrias otimizadas em estado gasoso e na presença de um solvente, a água. O solvente nos nossos cálculos será simulado através de um modelo de campo de reação, desenvolvido por Dixon *et alii*[5], que foi reparametrizado para o método semi-empírico AM1[ver Apêndice]. Em função do alto consumo de tempo de computação requerido para estes cálculos, limitamos nossas investigações aos tetrâmeros de PANi. Não há uma perda em procedermos desta maneira, pois, já mostramos no Capítulo 1, que os resultados obtidos para os tetrâmeros estão em consonância com as medidas experimentais, do ponto de vista da geometria molecular.

Em seguida, fazemos um estudo da flexibilidade da cadeia quanto à torção. Esta é uma propriedade microscópica do polímero, que pode estar associada ao cromismo apresentado pela PANi. Para verificarmos se há alguma relação entre a flexibilidade e o cromismo, calculamos as

barreiras de torção para um anel benzenóide, girando este anel e mantendo fixo o restante da cadeia. Desta forma, pudemos verificar qual é o custo energético para que um anel benzenóide gire em torno das ligações simples, que faz com os nitrogênios ligados a ele na posição *para*. Analisamos também o papel que as variações nos ângulos de torção destes anéis têm sobre a estrutura eletrônica e sobre o espectro de absorção destes polímeros. Neste intuito, simulamos espectros de absorção para os tetrâmeros e octâmeros que contenham em suas cadeias anéis girados em relação à geometria do estado fundamental. Com este procedimento, poderemos investigar de que maneira os ângulos de torção provocam mudanças no espectro das PANi. Comparando estes resultados teóricos com os resultados experimentais referentes ao solvatocromismo e ao termocromismo das PANi poderemos avaliar qual a importância real destas mudanças conformacionais propostas no sentido de explicar estas propriedades destes polímeros.

2.1 – Geometrias para os tetrâmeros na presença de solvente

Nesta seção, trataremos de mostrar as diferenças entre as geometrias dos tetrâmeros otimizadas em estado gasoso com aquelas otimizadas na presença de um solvente, a água. Para tal, compararemos as geometrias já obtidas em estado gasoso para os tetrâmeros com as suas geometrias otimizadas considerando-se o efeito de solvente. É preciso deixar claro que há duas classes de métodos que foram desenvolvidos para operar estudos computacionais com líquidos ou soluções. Uma primeira tentativa é a de incluir explicitamente as moléculas do solvente no sistema em estudo. Entretanto, nestes métodos, o número de moléculas de solvente deve ser razoavelmente grande para que o efeito da interação entre a molécula de soluto e as do solvente seja adequadamente descrito, o que torna a simulação computacional, nestes casos, dependente de máquinas de alto

desempenho e acaba por restringir a aplicabilidade destes métodos. Apesar de ser conceitualmente atraente a idéia de tratarmos explicitamente o solvente, ela é onerosa em termos computacionais, no que diz respeito ao tempo de simulação, e requer muita habilidade e experiência para lidar com estes sistemas.

Uma segunda classe de métodos, chamada também de métodos de “campo de reação” ou de “contínuo”, demanda apenas uma pequena fração do esforço computacional associado aos métodos explícitos[5], ainda assim, estes métodos são muito onerosos se comparados com cálculos feitos em estado gasoso. Nestes métodos, as moléculas de solvente não são incluídas no cálculo, o solvente entra implicitamente, como um campo elétrico, perturbando a molécula do soluto para dar origem ao efeito do solvente. Nos nossos cálculos, um modelo de “campo de reação” especificamente parametrizado para o AM1 (AM1_{aq}) simula os efeitos da água como solvente[5]. Esta opção nos é acessível por estar presente no pacote SPARTAN.

As geometrias obtidas do cálculo com o solvente não revelaram mudanças sensíveis para os comprimentos de ligação nos três tetrâmeros. Os parâmetros de ligação mais afetados pelo efeito de solvente foram os ângulos de ligação e as torções dos anéis. Os ângulos C-N-C, decresceram em $\approx 1^\circ$ na LEB e os C=N-C aumentaram em $\approx 2^\circ$ na PEB, enquanto que na EB o ângulo C=N-C cresceu $1,5^\circ$ e o ângulo C-N-C sofreu um pequeno aumento de $0,6^\circ$. Os ângulos de torção foram $\approx 3^\circ$ maiores na LEB, $\approx 2^\circ$ - 4° maiores na EB e $\approx 2^\circ$ - 3° menores na PEB do que os correspondentes valores para o estado gasoso. Notamos que os parâmetros de ligação foram levemente afetados pelo efeito de solvente, computado via método de campo de reação.

Este fato está corroborado pelos resultados obtidos com a simulação dos espectros de absorção. Usando as geometrias dos tetrâmeros, otimizadas com o AM1_{aq}, foi possível verificar a existência de um pequeno solvatocromismo para as PAni. Usamos estas geometrias como entrada no método ZINDO-S/CI, para simular os

espectros de absorção UV-Vis dos tetrâmeros em solução. Este cálculo foi realizado com 900 determinantes de excitações simples.

Nos espectros de absorção UV-Vis apresentados abaixo não mostraremos o pico situado em 185nm, para evidenciar as pequenas diferenças dos espectros. Observamos um pequeno desvio para o azul e uma diminuição da intensidade do pico situado em 310nm. Este desvio revela uma leve diminuição na conjugação do sistema, que está associada à variação dos ângulos, tanto de ligação C-N-C, quanto de torção. Na LEB notamos um decréscimo nos ângulos C-N-C e um aumento nos de torção, havendo um equilíbrio de tendências, que se manifesta discretamente no espectro de absorção,

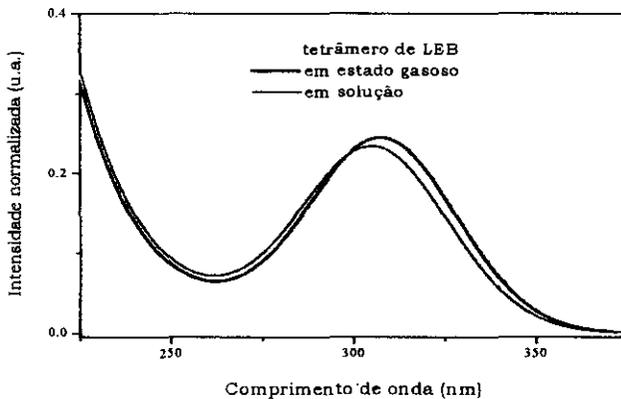


Figura 2.1: espectro de absorção UV-visível para o tetrâmero de LEB em estado gasoso e em solução.

As pequenas variações na geometria do tetrâmero de LEB, obtidas em solução, se comparadas à do estado gasoso produziram um leve desvio para o azul e uma diminuição da intensidade do pico situado em 310nm. Este desvio revela uma leve diminuição na conjugação do sistema, que está associada à variação dos ângulos, tanto de ligação C-N-C, quanto de torção. Na LEB notamos um decréscimo nos ângulos C-N-C e um aumento nos de torção, havendo um equilíbrio de tendências, que se manifesta discretamente no espectro de absorção,

com um desvio de pequenas proporções comparado com os resultados experimentais observados para este pico[2], que registram uma variação de até 8nm na sua posição em função do solvente.

Para o tetrâmero de EB, observamos um desvio para o azul no pico de absorção na região visível do espectro, para a molécula cuja geometria foi otimizada usando-se o método AM1_{aq} em relação àquela otimizada em estado gasoso. Aqui vemos que há uma perda de conjugação desta molécula, em função do aumento dos ângulos entre os anéis. Entretanto, mais uma vez vemos que o desvio é pequeno, fica na casa de 10nm. O solvatocromismo medido, referente a este pico, na EB, registra um desvio de até 100nm[2-4]. De novo vemos, em mais esta variedade, o que já dissemos anteriormente; em outras palavras, o efeito do solvente não é apenas devido a sua constante dielétrica e às mudanças que podem ser causadas à conformação da molécula ou do polímero, por estarem imersos num meio com uma constante dielétrica diferente da do vácuo.

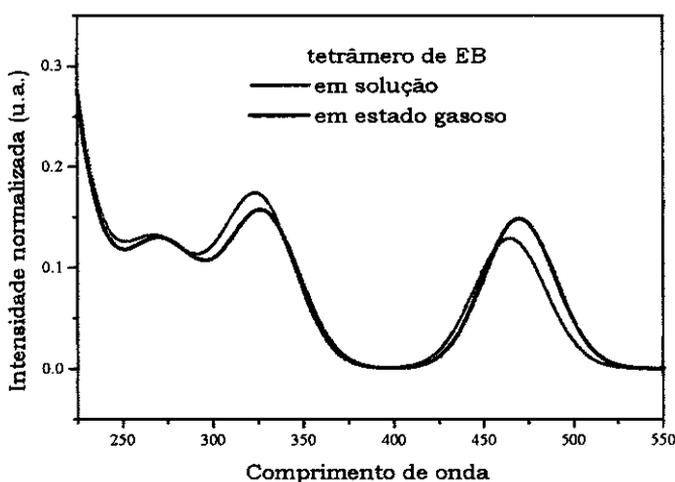


Figura 2.2: espectro de absorção UV-visível para o tetrâmero de EB em estado gasoso e em solução.

Para o tetrâmero de PEB, notamos um comportamento inverso no cromismo devido ao efeito de solvente em relação à variedade EB, o desvio do pico situado na região do visível é para o vermelho (ver Fig.2.3). O aumento de conjugação se deve à diminuição dos ângulos de torção obtidos para o tetrâmero de PEB. Estas variações pequenas nas

geometrias dos tetrâmeros se reverteram em pequenos desvios nos espectros simulados de todas as moléculas-modelo. Em particular, podemos ver na Fig.2.3 que, para o tetrâmero de PEB, a variação da posição do pico do visível é de apenas $\approx 5\text{nm}$.

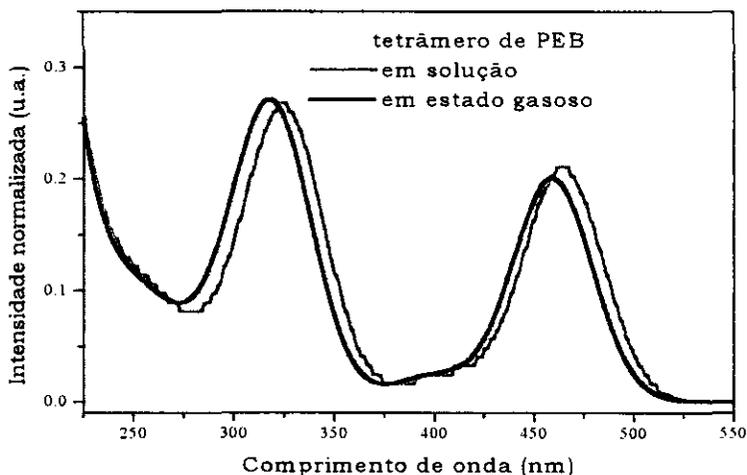


Figura 2.3: espectro de absorção UV-visível para o tetrâmero de PEB em estado gasoso e em solução.

Constatamos, nestes três casos estudados, que o papel da constante dielétrica do meio sobre as geometrias é pequeno. Nestes casos, o efeito de solvente se restringe às mudanças já relatadas das geometrias. Isto, por si só, não responde por toda a extensão do solvatocromismo medido[2-4]. Para uma boa descrição do efeito do solvente numa solução, é preciso levar em conta outros tipos de interação entre solvente e soluto, que podem ser mais relevantes neste caso. E o que faremos a seguir é levar em conta a flexibilidade das cadeias.

2.2 – Flexibilidade das cadeias quanto à torção dos anéis benzenóides

Polímeros são materiais extremamente flexíveis, i.e., certas deformações têm um baixo custo energético, entre elas está a torção de anéis benzenóides em torno das ligações N-C. Nas PANi há uma espinha dorsal da cadeia[7-12], que é formada pelos átomos de nitrogênio, constituindo uma reta. Esta é uma suposição que facilita os cálculos e os torna exeqüíveis, uma vez que estes são materiais flexíveis, maleáveis. Deste modo, apenas supor que o solvente pode ser modelado por um meio contínuo com uma dada constante dielétrica é pouco, já que em solução as PANi podem manifestar toda a sua flexibilidade. Sabemos que estas cadeias, quando em solução, podem até se curvar em hélices, ou não terem uma espinha dorsal que constitua uma reta. Assim, cabe-nos tentar embutir estas características nos nossos cálculos, com a finalidade de torná-los mais realistas.

Simular computacionalmente todas as possíveis variações conformacionais que uma cadeia polimérica pode sofrer, quando está em solução, é um trabalho ainda impraticável por ser monumental. Entretanto, podemos efetuar certas mudanças na conformação destas cadeias que podem ser simuladas a partir de seus oligômeros. Nos referimos àquela possibilidade já mencionada de um anel benzenóide girar em torno das ligações simples que ele faz com os nitrogênios. E com relação a este ponto, há na literatura inúmeras menções sobre o papel dos ângulos de torção dos anéis benzenóides nestes polímeros e a relação com a sua estrutura eletrônica[1,7,10,11,13-15]. Entretanto, pela forma como foi abordado este assunto nestes trabalhos, acreditamos que ainda não está esgotada a discussão sobre a efetiva importância das torções para o entendimento destas propriedades como o solvato e o termocromismo.

Assim, o nosso próximo passo será calcular as barreiras de torção para os tetrâmeros nos três graus de oxidação. Para determiná-las, tratamos de girar um anel benzenóide interno nos tetrâmeros,

mantendo os demais anéis com os ângulos de torção do estado fundamental. As barreiras foram obtidas usando-se para a otimização das geometrias o método AM1 e AM1_{aq}. Mantivemos toda a cadeia dos tetrâmeros fixa e rodamos um anel benzenóide (Fig.2.1) a partir do ângulo de torção (definido pelos átomos C-C-N-C, onde os dois primeiros átomos de carbono pertencem ao anel que está girando e o terceiro, pertence ao anel vizinho) de 0°, com incrementos de 10° até chegar a 180°. A variação de 0° a 180° para este ângulo se deve ao fato de que após 180° estes ângulos passam a se repetir. Para cada posição específica do anel, procedemos com uma otimização de todos os parâmetros geométricos dos tetrâmeros em estudo, com exceção dos ângulos de torção da cadeia. Este procedimento foi usado com o intuito de levar em conta, no cálculo do calor de formação para a molécula com o anel girado, o relaxamento destes outros parâmetros e da estrutura eletrônica, que tem o efeito de estabilizar o sistema em estudo. Além do mais, este é um método completamente distinto daqueles já utilizados[1,7,10,11,13-15] em outros trabalhos. O método tradicionalmente usado se baseia no estudo de moléculas do tipo duplo-rotor, tais como a difenilsulfeto, (C₆H₅)₂S, e difenil-éter, (C₆H₅)₂O, que levou ao uso de uma série de Fourier[15] bidimensional para parametrizar a dependência da energia molecular total com a orientação dos anéis. Este método foi estendido para estudar o papel das torções nas PANi nas ref. [1,7,10,11,13-15], usando-se argumentos de simetria e o fato de que elas seriam sistemas análogos aos ditos duplo-rotos. Estes argumentos fizeram com que as barreiras de torção, apresentadas para as PANi, levassem em conta apenas ângulos entre 0° e 90°.

Em nossos cálculos, baseados no método AM1, concluímos que a aproximação usada em trabalhos anteriores[1,7,10,11,13-15] não é adequada, nem quantitativa, nem qualitativamente para descrever estes polímeros. Um dos motivos para este desacordo se deve ao fato de que as PANi não apresentam a mesma simetria existente nas moléculas do tipo duplo-rotor - onde os ângulos X, com 0° ≤ X < 90°, são equivalentes (simétricos) a X+90° -, o que implica na necessidade de fazermos variar

os ângulos de torção dos tetrâmeros de polianilina entre 0° e 180° . Ou seja, o perfil da barreira de torção de cada PANi, entre os ângulos $90^\circ \leq X < 180^\circ$, não é a reprodução especular da curva compreendida entre os ângulos $0^\circ \leq X < 90^\circ$, como acontece nas moléculas $(C_6H_5)_2S$ e $(C_6H_5)_2O$. Mostraremos que há implicações que não são contempladas pelo modelo usual.

Na Fig.2.4 exibimos os anéis benzenóides que serão girados, os ângulos de torção (T_j) e os ângulos entre ligações C-N-C (A_j).

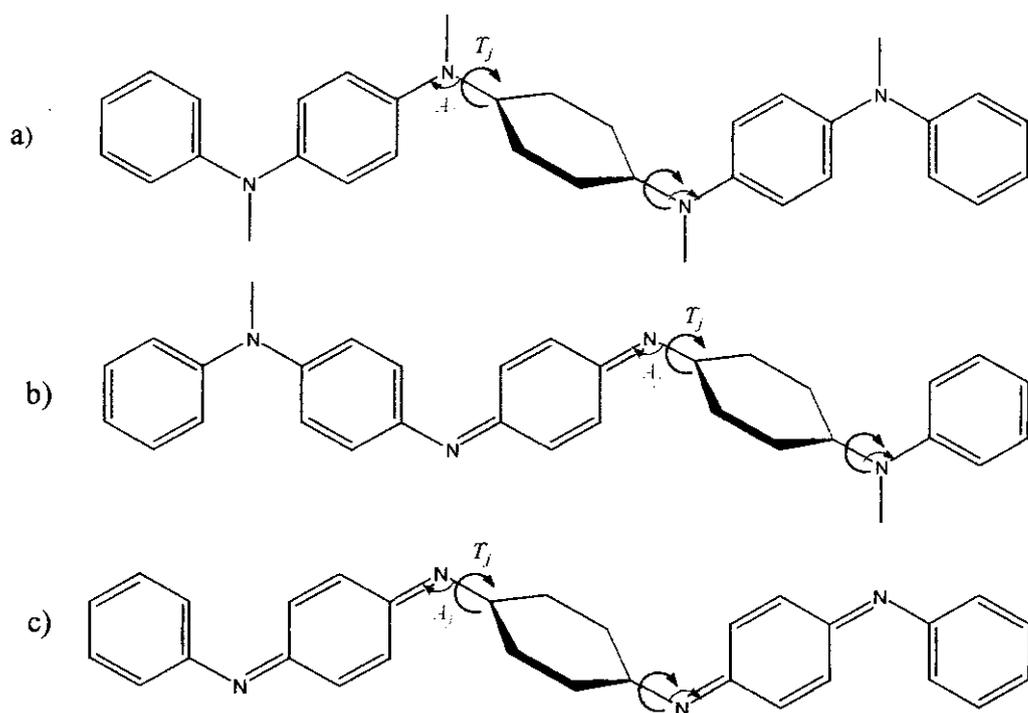


Figura 2.4: esta figura mostra o anel que está sendo girado para efeito do cálculo da barreira de torção e os respectivos ângulos de torção (T_j) e entre ligações C-N-C (A_j) para cada tetrâmero: a)leucoesmeraldina, b)esmeraldina, e c)pernigranilina.

No cálculo das barreiras de torção, ficou evidenciada uma relação entre os ângulos T_j e A_j : quando o ângulo T_j diminui (i.e., se T_j se torna próximo de 0° ou 180°), isto implica que o ângulo A_j aumenta, e quando T_j aumenta (i.e., se T_j se torna próximo de 90°), isto implica que o ângulo A_j diminui. Os outros ângulos entre ligações C-N-C permanecem os mesmos. Esta relação é a mesma para os três tetrâmeros e é uma evidência de que apenas a interação entre primeiros vizinhos importa

para o cálculo das barreira de torção. No tetrâmero de leucoesmeraldina esta relação se mostra da seguinte forma: quando o ângulo entre o anel benzenóide central, que será girado, e os seus vizinhos (T_j) é de 161° , o ângulo A_j vale $131,8^\circ$ e é máximo, e quando T_j é $105,5^\circ$, A_j vale $122,7^\circ$, e é mínimo. Para o tetrâmero de esmeraldina, o A_j máximo vale $132,4^\circ$, correspondendo a um T_j igual a 177° e A_j mínimo vale $122,6^\circ$ para um T_j igual a 69° ; enquanto para o de pernigranilina A_j máximo é $132,4^\circ$ para valores de T_j iguais a $6,3^\circ$ e 177° e A_j mínimo vale $122,6^\circ$ para T_j igual a 89° .

Os resultados acima enunciados foram obtidos a partir do cálculo das barreiras de torção, que serão mostradas a seguir.

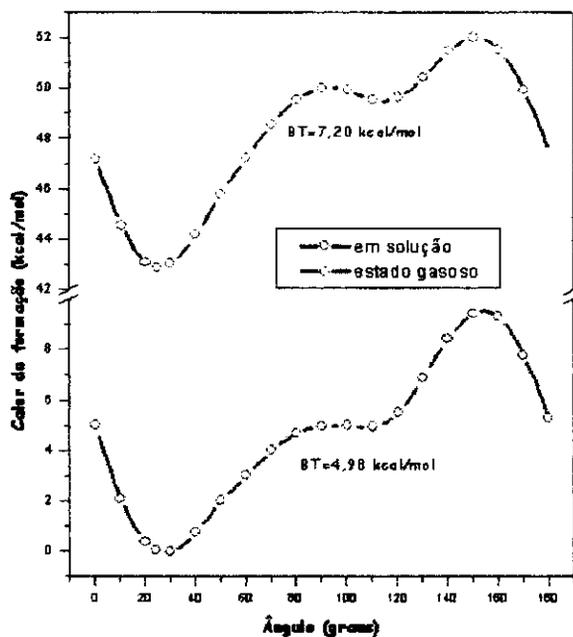


Figura 2.5: barreira de torção para o tetrâmero de leucoesmeraldina em estado gasoso e em solução.

Vemos, na Fig.2.5, as curvas do potencial de torção para a leucoesmeraldina tanto no estado gasoso quanto em solução. Os perfis qualitativos destas duas curvas são os mesmos, porém podemos observar que em solução, a barreira de torção é menor sendo que, tanto

em estado gasoso quanto em solução, as barreiras são altas, 7,20kcal/mol e 4,98kcal/mol, respectivamente. Há nos dois casos um mínimo local muito raso, que em ambos os casos tem uma barreira menor que 0.5 kcal/mol. Isto significa que esta barreira é menor que κT a temperatura ambiente (κT , com $T=300^\circ$, equivale à energia térmica de 0,6 kcal/mol). Ou seja, no caso da leucoesmeraldina podemos afirmar com segurança que há uma ordenação na cadeia quanto aos ângulos de torção dos anéis. Podemos concluir também que esta cadeia não é muito flexível com relação ao giro dos anéis benzenóides. É uma cadeia dura.

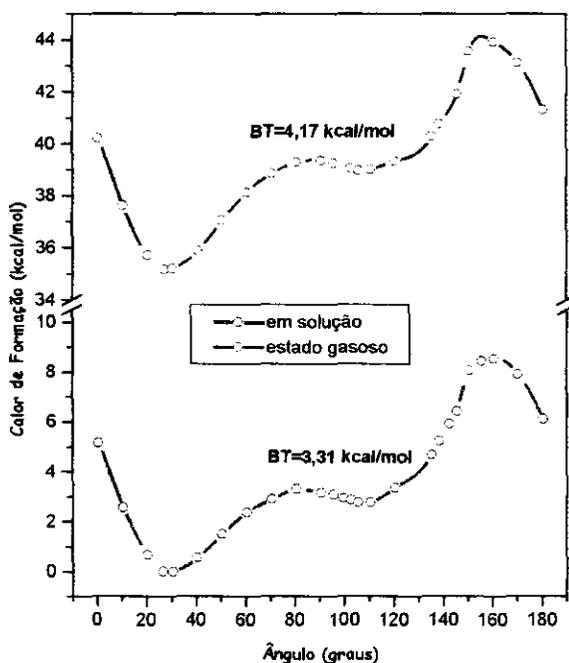


Figura 2.6: barreira de torção para o tetrâmero de esmeraldina em estado gasoso e em solução.

Na Fig.2.6, temos as curvas de barreira de torção para a esmeraldina. Notamos que estes perfis são idênticos àqueles das curvas obtidas para a leucoesmeraldina. As barreiras para a esmeraldina é que são menores, 4,17kcal/mol no estado gasoso e 3.31kcal/mol em solução. Nitidamente, a esmeraldina é mais flexível do que a variedade

leucoesmeraldina. Apresenta também um mínimo local com uma barreira de 0,8kcal/mol no estado gasoso e 0,5kcal/mol em solução. Isto nos leva a concluir que, também para o caso da esmeraldina, há uma ordenação na cadeia com relação aos ângulos de torção. Podemos concluir que também a esmeraldina não tem uma cadeia muito flexível com respeito à torção dos anéis benzenóides, não obstante ela tenha uma cadeia mais flexível do que a leucoesmeraldina.

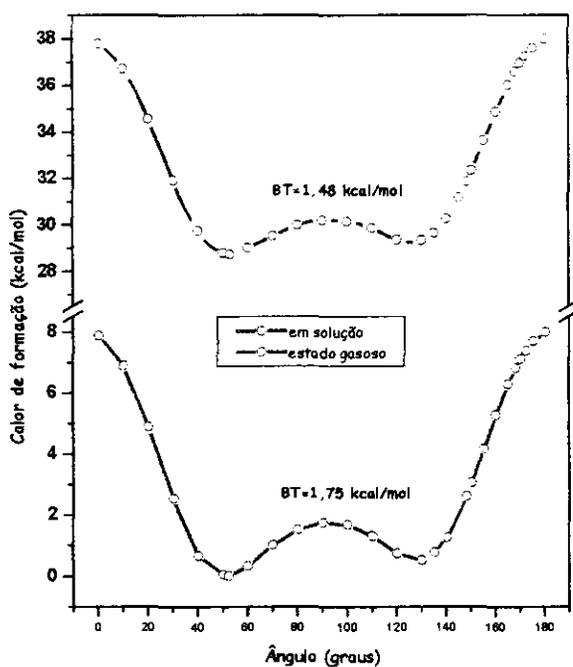


Figura 2.7: barreira de torção para o tetrâmero de pernigranilina em estado gasoso e em solução.

Na Fig.2.7, acima, podemos ver as curvas de barreira de torção para a pernigranilina. Diferentemente das outras variedades de polianilina, as curvas dos potenciais de torção, mostradas nesta, são qualitativa e quantitativamente diferentes das anteriormente apresentadas. Estas curvas têm a forma de duplo mínimo, apesar de não serem simétricas. A diferença de altura entre os mínimos é de 0,6kcal/mol e 0,5kcal/mol, respectivamente, para o estado gasoso e a solução. As barreiras são de 1,48kcal/mol no estado gasoso e 1,75kcal/mol em solução. Ambas as barreiras são pequenas, se

comparadas às das outras variedades de polianilina já estudadas. Notadamente, esta variedade, a pernigranilina, é a mais flexível de todas e, ao ser sintetizada, certamente apresentará uma alta desordem conformacional, se levamos em conta os ângulos de torção dos anéis benzenóides. Na cadeia, esperamos que haja um número aproximadamente igual de anéis benzenóides com ângulos de torção iguais a 52° , referente ao estado fundamental, e a 130° , referente ao segundo mínimo da curva de torção.

2.3 – Termocromismo e solvatocromismo das polianilinas

Prosseguindo com a nossa investigação, vamos efetuar cálculos ZINDO-S/CI para simular os espectros UV-Vis para os oligômeros em estudo. Utilizaremos nestas simulações as conformações do estado fundamental e aquela referente ao segundo mínimo da curva de torção. Procederemos desta forma no sentido de entender o termocromismo da PANi em todos os seus estados de oxidação[1] e o mecanismo microscópico que pode explicá-lo. Desta forma, nós simulamos os espectros UV-Vis para conformações selecionadas dos oligômeros. Os efeitos causados pelo solvente no espectro são essencialmente devido à sua constante de permissividade elétrica, pelas mudanças causadas sobre a geometria das moléculas e sua estrutura eletrônica e pela desordem conformacional que podem apresentar as moléculas quando em solução. No que tange à desordem, consideraremos apenas aquela afeita aos ângulos de torção, levando em conta os perfis das barreiras de torção já apresentadas anteriormente.

Na Fig.2.8, nós apresentamos dois espectros simulados para cada tetrâmero, um referente à conformação do estado fundamental na fase gasosa e outro para uma conformação na qual nós fixamos a cadeia e giramos um anel benzenóide interno de um ângulo de torção correspon-

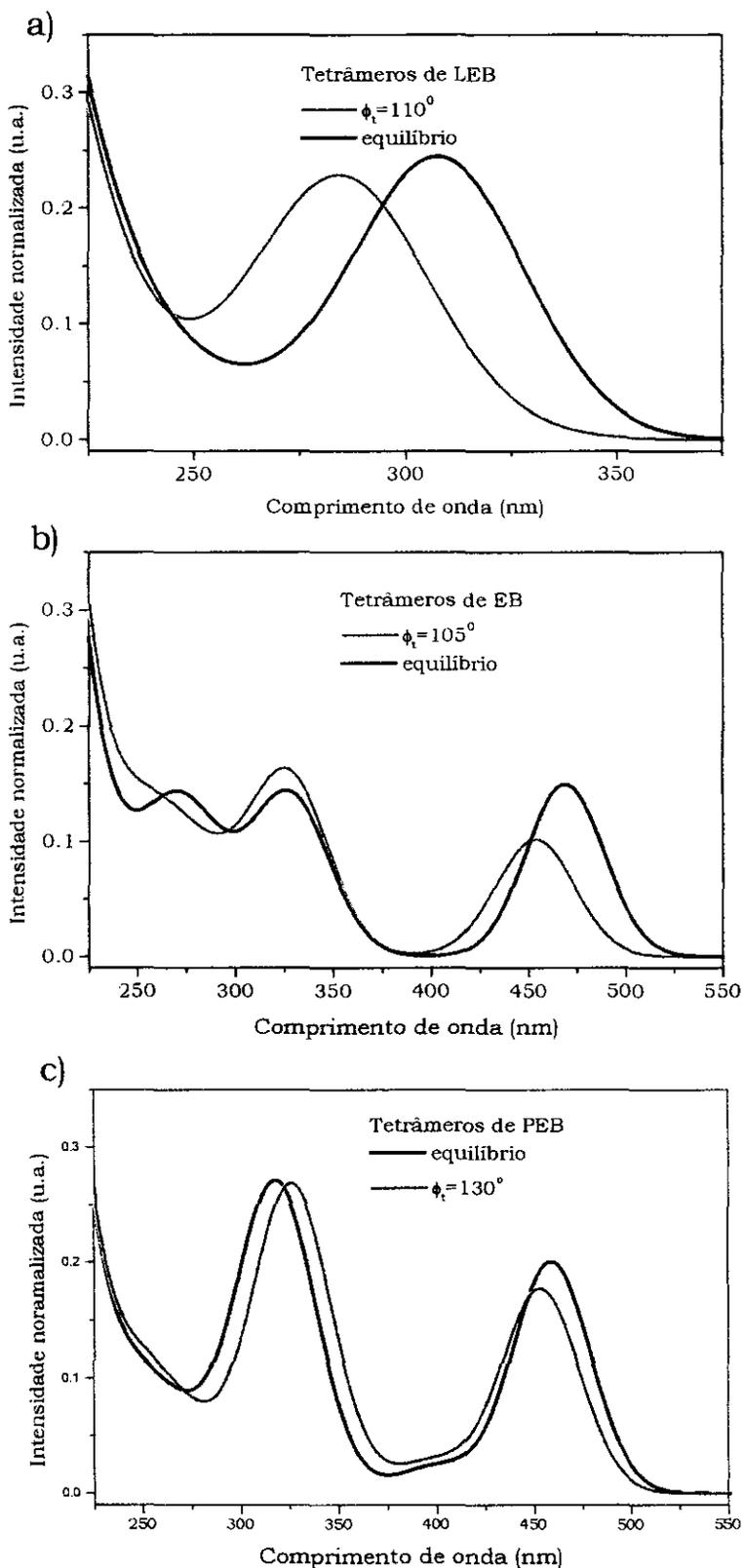


Figura 2.8: espectros UV-visível para os tetrâmeros de: a) LEB, b) EB, e c) PEB; tanto no estado fundamental, quanto com um anel girado, com a torção correspondente ao segundo ponto de mínimo da barreira de torção.

dente ao segundo mínimo das curvas de barreira de torção, também no estado gasoso. A motivação para este procedimento foi a de entender que efeito a desordem nos ângulos de torção produz sobre o espectro óptico destas moléculas. Estes resultados claramente mostram que, se um anel é girado ao redor da linha que liga dois átomos de nitrogênio vizinhos, um desvio para o azul no espectro é observado.

Na Fig.2.9, nós exibimos quatro espectros ópticos para cada octâmero de polianilina nos três estados de oxidação, um deles corresponde à geometria do estado fundamental, enquanto os outros se referem a geometrias em que um, dois e três anéis benzenóides internos são girados. Em todos os gráficos pode ser visto um desvio para o azul com o aumento da desordem dos ângulos de torção. Para os casos da LEB e EB, o aumento da temperatura produz um crescimento da flutuação dos ângulos de torção em torno do ângulo de equilíbrio. A desordem conformacional nos ângulos de torção tem o efeito de diminuir a conjugação, conseqüentemente aumentando a banda proibida, o que causa o desvio para o azul nos espectros. Entretanto, para o estado de oxidação da PEB, o termocromismo medido é de natureza um tanto não usual, como foi relatado por Masters *et alli*[1]: inicialmente, ocorre um pequeno desvio para o azul com o aumento da temperatura até $\cong 330\text{K}$, entretanto, a partir desta temperatura, registra-se um desvio efetivo para o vermelho.

Afora este aspecto diferenciado para o termocromismo da PEB, também foi relatada a existência de histerese termocrômica[1], i.e., nas soluções de PEB aquecidas por períodos longos, para proceder com as medidas espectrais dependentes da temperatura, e em seguida resfriadas à temperatura ambiente, observou-se que ocasionalmente as absorvâncias dos picos não tornavam a ter seus valores originais. Este dado associado ao fato de que o pico do éxciton molecular na EB[6] se situa em 495nm, em contraste com as medidas feitas em solução[18-26] e a outros resultados para o solvatocromismo[2-4] das Pani, indica que a interação entre as polianilinas e o solvente é decisivo para a posição

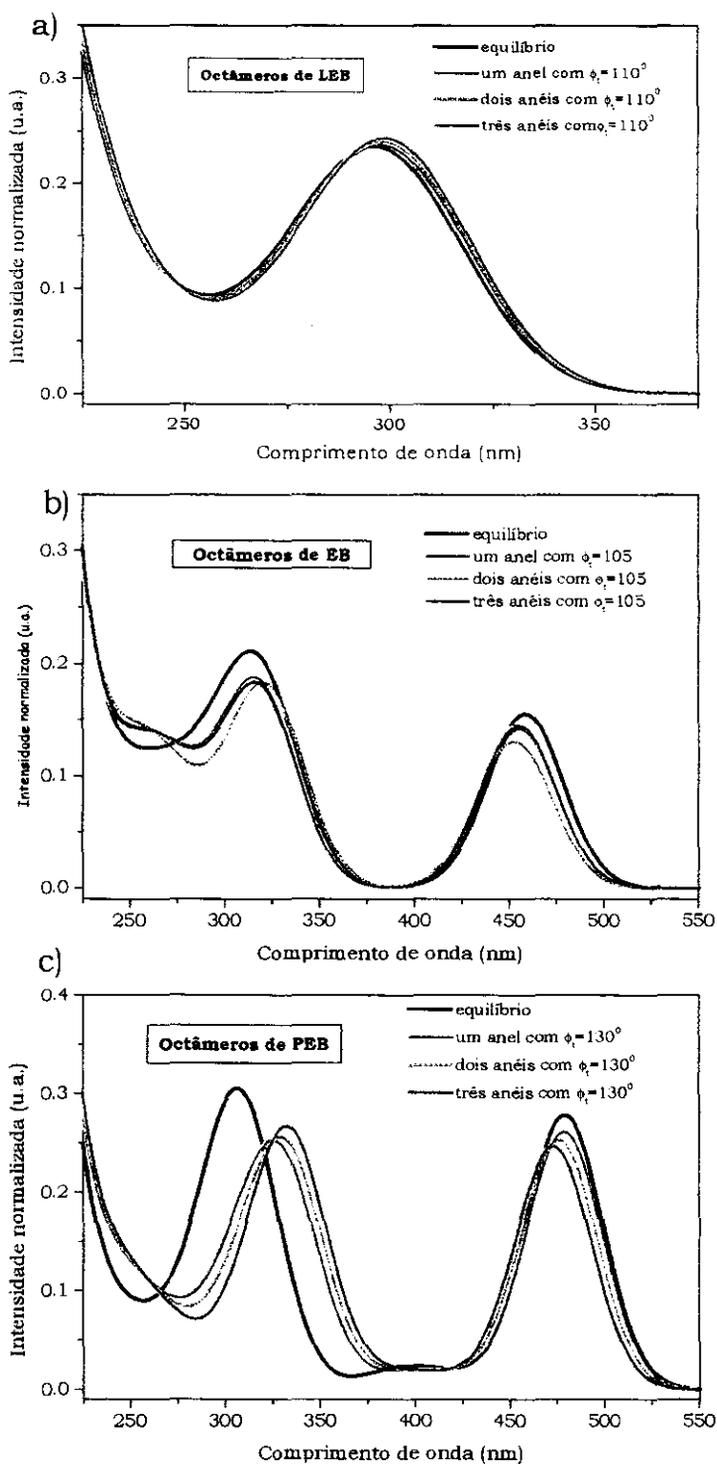


Figura 2.9: espectros UV-visível para os octâmeros de: a) LEB, b) EB, e c) PEB; tanto no estado fundamental, quanto com um, dois e três anéis girados, com a torção correspondente ao segundo ponto de mínimo da barreira de torção.

dos picos localizados na região do visível. Entretanto, notamos que a desordem nos ângulos de torção dos anéis benzenóides, que simulamos nas cadeias destes oligômeros, produzem desvios nos seus picos de absorção. Com o giro dos anéis, os picos situados em torno de 300nm, devido às transições $\pi-\pi^*$, tanto para a variedade EB, quanto para a PEB, se deslocam para o vermelho. Este fato está de acordo com o efeito de tamanho obtido nas simulações por nós apresentadas no Capítulo 1. O desvio para o azul das absorções do visível, para a EB e PEB, estão de acordo com aquilo que é esperado, em função da perda de conjugação. Estes resultados caminham no sentido de explicar o termocromismo, relacionado ao pico situado na região do visível, da variedades EB, porém não dão resposta satisfatória para o que se observa em relação ao pico situado em $\approx 300\text{nm}$ e à PEB. Na Fig.2.10, abaixo, reproduzimos os espectros experimentais medidos por Masters *et alli*[1], no intuito de provermos uma comparação com os obtidos por simulação teórica.

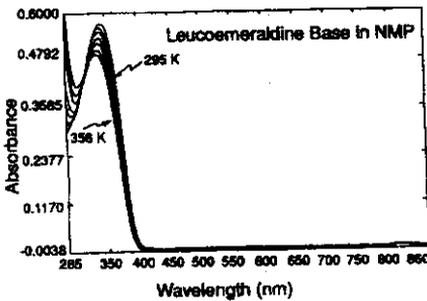


FIG. 2. Absorbance spectra of a $6.2 \times 10^{-3} M$ solution of LEB in NMP measured between 295 and 358 K.

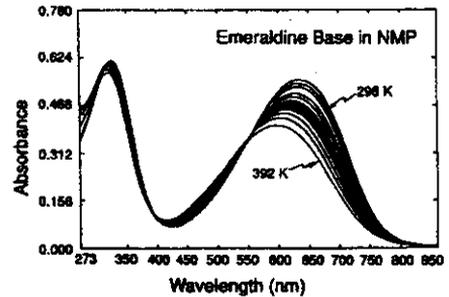


FIG. 4. Absorbance spectra of a $7.0 \times 10^{-3} M$ solution of EB in NMP measured between 298 and 392 K.

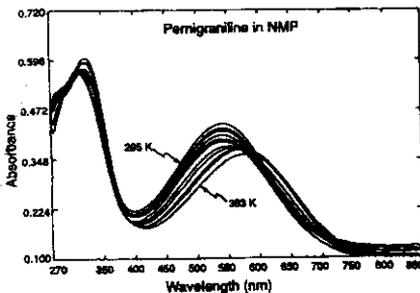


FIG. 6. Absorbance spectra of a $6.3 \times 10^{-3} M$ solution of PNB in NMP measured between 295 and 383 K.

Figura 2.10: nesta figura estão apresentados três espectros de absorção para as variedades LEB, EB e PEB. As figuras foram reproduzidas da ref.[1], mantendo-se as legendas originais. Assim, a Fig.2 mostra a absorção da LEB entre as temperaturas 295 e 358 K; a Fig.4, da a EB, entre as temperaturas 298 e 392 K; e a Fig.6, da PEB, entre as temperaturas 295 e 383 K.

Num trabalho recente, Jansen *et alli*[27] sugerem que nas PANi há a formação de hélices e que uma volta completa é conseguida com pelo

menos sete de suas unidades, baseados em cálculos ab initio e de funcional densidade (DFT). Esta idéia nos indica que a estrutura conformacional destes polímeros é mais complexa e, por conseguinte, mais rica do que aquela dada por oligômeros com poucas unidades monoméricas. E do ponto de vista de uma possível explicação para o não usual termocromismo apresentado pela PEB, o fato de poder haver a formação de hélices indica que o seu mecanismo microscópico deve ser mais intrincado do que apenas considerar a existência de desordem nos ângulos de torção. O que certamente podemos afirmar é que esta desordem responde pela diminuição do comprimento de conjugação tanto dos oligômeros como dos polímeros. Por outro lado, o termocromismo poderá estar associado ao alongamento ou encurtamento da hélice, com o aumento ou diminuição da temperatura; e neste processo é possível o aprisionamento de moléculas de solvente na estrutura da hélice, promovendo maior interação entre elas e a cadeia. Este último fato, responde pelo forte solvatocromismo exibido pelas polianilinas[2-4], além de ser uma provável causa da histerese[1] apresentada pela PEB. Com o aumento da temperatura, haveria o alongamento da hélice e uma molécula de solvente poderia ocupar este espaço dentro dela e, com a diminuição da temperatura, o polímero não retornaria a sua conformação original, pois em alguns passos da hélice haveria moléculas aprisionadas.

Como vimos, a desordem nas torções dos anéis, propiciada pelo aquecimento do material, responde em parte pelos desvios, para o azul ou para o vermelho, dos picos de absorção apresentadas pelas PANi não dopadas, isolantes. Todavia, haverá outros mecanismos microscópicos que cooperam para o seu termocromismo, com contribuições talvez de mesma ordem de grandeza, em energia, das mudanças nos ângulos diedros. E na complexidade conformacional deste material parece estar o caminho para uma explicação mais completa desta propriedade termocrômica das PANi, e em particular do comportamento anômalo apresentado pela variedade pernigranilina, com relação ao desvio do seu pico de absorção situado na região do visível.

Referências do Capítulo 2

1. J.G. Masters, J.M. Ginder, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, **J. Chem. Phys.** **96**, 4768 (1992).
2. S. Ghosh and V. Kalpagam, **Synth Met.** **33**, 11 (1989).
3. O. Oka, O. Kiyohara and K. Yoshino, **Jpn. J. Appl. Phys.** **30**, L653 (1991).
4. S. Ghosh, **Chem. Phys. Lett.** **226**, 344 (1994).
5. R.W. Dixon, J.M. Leonard and W.J. Hehre, **Israel J. Chem** **33**, 427 (1993).
6. R.V. Plank, Y. Wei, N.J. DiNardo and J.M. Vohs, **Chem. Phys. Lett.** **263**, 33(1996).
7. B. Sjörgren and S. Stafström, **J. Chem. Phys.** **88**,3840 (1988).
8. J. Libert, J.L. Brédas, and A.J. Epstein, **Phys Rev. B** **51**, 5711 (1995).
9. J. Libert, J. Cornil, D.A. dos Santos, and J.L. Brédas, **Phys Rev. B** **56**, 8638 (1997).
10. S. Stafström, B. Sjörgren, O. Wennerström, and T. Hjertberg, **Synth. Met.** **16**, 31 (1986).
11. J.M. Ginder and A.J. Epstein, **Phys. Rev. B** **41**, 10674 (1990).
12. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter and A.J. Epstein, **Synth. Met.** **18**, 285 (1987).
13. J.L. Brédas, C. Quattrocchi, J. Libert, A.G. MacDiarmid, J.M. Ginder and A.J. Epstein, **Phys. Rev. B** **44**, 6002 (1991).
14. S. Stafström and J.L. Brédas, **Synth. Met.** **14**, 297 (1986).
15. J.M. Ginder, A.J. Epstein and A.G. MacDiarmid, **Solid State Commun.** **72**, 987 (1989).
16. S.A. Jansen, T. Duong, A. Major, Y. Wei and L.T. Sein Jr., **Synth. Met.** **105**, 107(1999).
17. J.P. Sadighi, R.A. Singer and S.L. Buchwald, **J. Am. Chem. Soc.** **120**, 4960(1998).

18. F.-L. Lu, Fred Wudl, M. Nowak, and A.J. Heeger, **J. Am. Chem. Soc.** **108**, 8311 (1986).
19. Y. Cao, S. Li, Z. Xue and D. Guo, **Synth Met.** **16**, 305 (1986).
20. S.D. Phillips, G. Yu, Y. Cao and A.J. Heeger, **Phys Rev. B** **39**, 10702 (1988).
21. Y. Sun, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, **J. Chem. Soc. - Chem Commun.**, 529 (1990).
22. Y. Cao, **Synth Met.** **35**, 319 (1990).
23. C.B. Duke, E.M. Conwell and A. Paton, **Chem. Phys. Lett.** **131**, 82 (1988).
24. J.A. Malmonge, **Tese de Doutorado**, apresentada na USP de São Carlos, sob orientação do prof. Dr. Milton S. de Campos, com a co-orientação do prof. Dr. L.H. Mattoso (1997).
25. W.A. Gazotti and M.A. De Paoli, **Synth. Met.** **80**, 263 (1996).
26. J.E. de Albuquerque, **Tese de Doutorado**, apresentada na USP de São Carlos, sob orientação do prof. Dr. R.M. Faria (1996).
27. S.A. Jansen, T. Duong, A. Major, Y. Wei and L.T. Sein Jr., **Synth Met.** **105**, 107(1999).

Capítulo 3 – Polianilinas Substituídas

Continuando o estudo que foi apresentado até o presente momento, vamos estudar as relações **estrutura/propriedades** de duas outras famílias de polímeros solúveis, derivadas das PANi, as poli(orto)toluidinas (POT) e poli(orto)metóxi-anilinas (POMA). Estes polímeros são obtidos das PANi pela substituição de grupos funcionais *metila* (CH₃), no caso da POT, e *metóxi* (O-CH₃), no caso da POMA, nas posições orto dos anéis C₆H₄[1,2] da cadeia. Estes polímeros derivados das PANi, são também chamados de polianilinas substituídas.

Um dos motivos para a grande proliferação de trabalhos sobre as PANi reside no fato da EB ser estável quimicamente à temperatura ambiente, além de poder ser dopada e atingir a forma de sal de esmeraldina (ES), via tratamento em ácidos tais como HCl, aumentando a sua condutividade à temperatura ambiente em 11 ordens de grandeza, para atingir $\cong 10 \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ [3,4]. Entretanto, este polímero, assim como muitos outros polímeros condutores, não é muito solúvel em solventes orgânicos comuns. Esta baixa solubilidade pode ser atribuída à rigidez de sua cadeia principal, a sua *espinha dorsal*, devido à existência de um sistema de elétrons π fortemente conjugado. Além disto, há uma forte interação atrativa entre as cadeias de sistemas (polímeros) conjugados, o que dificulta a interação destas com as moléculas do solvente.

Uma possibilidade que surge para contornar esta dificuldade de solubilidade em solventes orgânicos convencionais é a de ligarmos grupos substituintes à cadeia do polímero, que atuarão como moléculas de solvente fixadas na cadeia. Estes grupos substituintes interagem com o solvente diretamente, aumentando a solubilidade, além de atuar como separadores afastando as cadeias - dependendo do tamanho destes radicais -, propiciando que moléculas do solvente possam interagir diretamente com as cadeias poliméricas. Como consequência

da aplicação desta técnica, haverá um aumento na solubilidade do polímero nestes solventes.

A incorporação de grupos funcionais polares ou alquila na cadeia polimérica é uma técnica comum para preparar polímeros solúveis em solventes orgânicos convencionais ou mesmo em água. Este conceito obteve sucesso ao ser aplicado ao politiofeno[5]. É este fato, a sua solubilidade aumentada em relação às PANi, que torna as polianilinas substituídas polímeros que oferecem grande interesse para serem estudados[1]. Além desta característica, estes derivados de PANi apresentam um considerável solvatocromismo[6]. Deste modo, podemos estudar as polianilinas substituídas seguindo a mesma metodologia que já foi utilizada para as PANi.

Espera-se, entretanto, que, ao serem agregados grupos laterais à cadeia do polímero, não haja uma perda significativa das propriedades apresentadas pelas PANi não substituídas. É desejável um polímero solúvel e, portanto, que seja mais facilmente manipulável nos seus vários estados, isolantes ou condutores, porém ainda mantendo as características eletrônicas, de absorção, de condutividade por dopagem das polianilinas.

O estudo que vamos apresentar neste capítulo, para as POT e POMA, segue basicamente o que foi exposto no Capítulo 2, no que diz respeito à flexibilidade das cadeias. Nos ateremos aqui ao estudo dos tetrâmeros de PANi com apenas um grupo *metila* ou *metóxi* ligado ao tetrâmero. O nome que daremos a cada molécula, assim obtida, será tetrâmero de POT ou POMA. Estes oligômeros foram derivados da PANi para cada um dos seus três estados de oxidação. O nosso intuito é fazer um estudo da flexibilidade destas cadeias através do levantamento das suas curvas de barreira de torção. Simularemos os espectros de absorção para estas moléculas nas suas diversas configurações, com o mesmo intuito de tentar entender qual a relação das torções com o cromismo apresentados por estes polímeros. Todos estes passos estão associados a um entendimento das relações estrutura/propriedades tanto na POT quanto na POMA.

3.1 – Geometrias para os tetrâmeros de POT e POMA

Os estudos apresentados neste capítulo, sobre a geometria dos oligômeros de POT e POMA, assim como os cálculos de barreira de torção, a serem apresentados na próxima seção (seção 3.2), foram realizados usando-se o método AM1. Este procedimento visa manter uma uniformidade em relação aos resultados obtidos.

Na Fig.3.1 abaixo, identificamos os anéis em que serão colocados os grupos funcionais metila e metóxi; eles estarão ligados à cadeia na

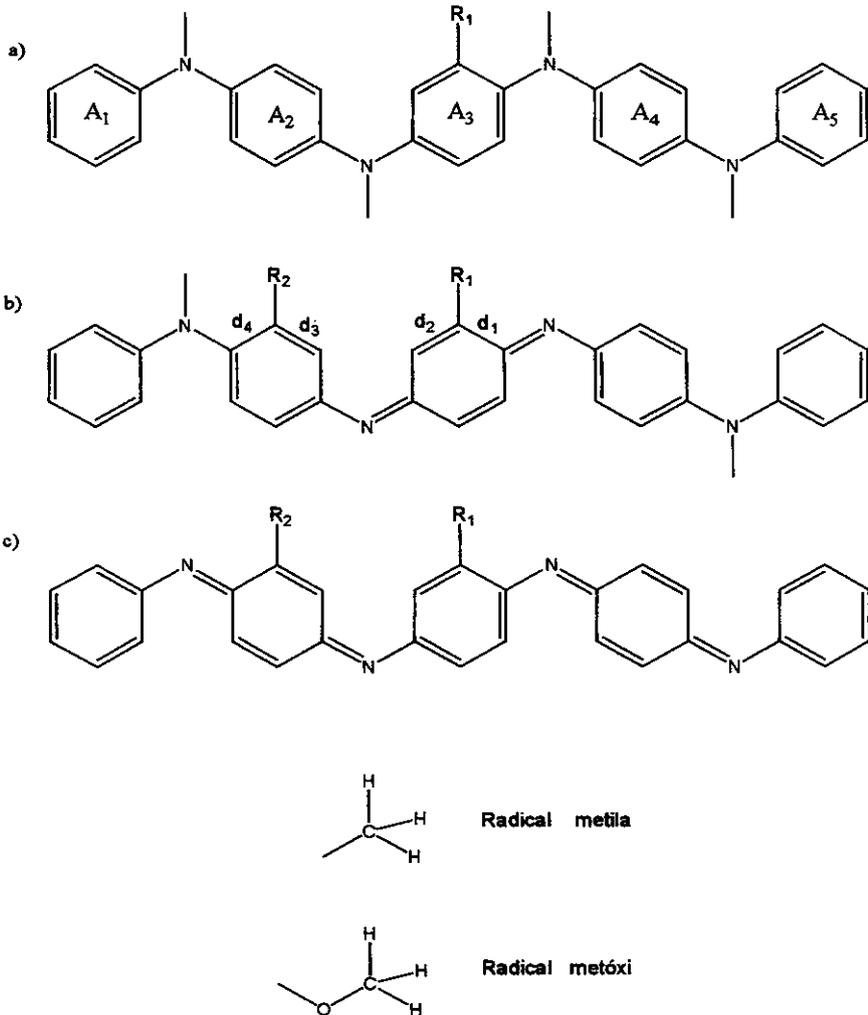


Figura 3.1: nesta figura estão representadas esquematicamente as moléculas-modelo de POT ou POMA, dependendo do grupo funcional que se liga às posições R₁ ou R₂, seja metila ou metóxi, e dos graus de oxidação; os tetrâmeros substituídos de: a) LEB, b) de EB, e c) PEB.

posição R_1 ou na R_2 , ou seja, se R_1 é um destes radicais, então R_2 é um átomo de hidrogênio, e vice-versa. As moléculas-modelo sempre apresentarão apenas um radical ligado à cadeia de cada vez. Usaremos uma nomenclatura especial para designar cada uma das seis moléculas-modelo a serem criadas desta maneira: POT-EB1 será a poli(orto)-toluidina formada a partir do tetrâmero de EB, onde o grupo metila está ligado na posição R_1 , enquanto a POT-EB2 terá o grupo ligado na posição R_2 ; a mesma regra é usada para atribuir os nomes das POT-PEB1, POT-PEB2 e o mesmo para as POMA (e.g. POMA-EB1, com grupo metóxi ligado na posição R_1 e POMA-EB2, com grupo metóxi ligado na posição R_2).

Vale lembrar, que nestas moléculas providenciamos a ligação de apenas um radical à cadeia. Ou seja, no tetrâmero há um anel que tem um radical ligado a si, enquanto os outros quatro anéis não têm. Isto significa que as contribuições devidas a alterações na geometrias das moléculas terão um peso menor nestes cálculos. Já as PANi substituídas, sintetizadas em laboratório, têm um destes radicais ligado a cada um dos anéis da cadeia. A introdução de apenas um grupo lateral nos oligômeros tem como motivação verificar que mudança este grupo impõe sobre a flexibilidade da cadeia, se ele é capaz de propiciar um maior distanciamento entre elas e se apenas um radical é capaz de alterar significativamente a estrutura eletrônica de um tetrâmero.

Agora, podemos avaliar as diferenças entre as conformações dos tetrâmeros de POT e POMA e os de PANi. E para computar estas modificações adequadamente, procedemos de forma idêntica àquela já descrita no Capítulo 1 para a otimização das geometrias. Usamos o método AM1 para proceder com as otimizações e com os cálculos de barreiras de torção para todas as moléculas-modelo das POT e POMA. Vale lembrar que temos cinco moléculas de POT e de POMA dependendo da posição em que se ligue o grupo funcional *metila* ou *metóxi*, pois tanto no tetrâmero de EB quanto no de PEB há dois tipos de anel em que podem ser ligados os radicais, os benzenóides e os quinóides, diferentemente da LEB, possuidora de apenas anéis benzenóides.

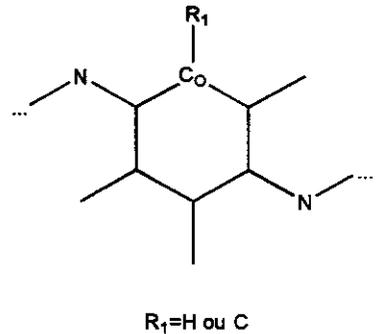
As diferenças conformacionais existem apenas de forma localizada, i.e., apenas o anel em que foi colocado o radical sofre distorções nos seus comprimentos de ligação, mais precisamente unicamente os comprimentos de ligação do anel quinóide d_1 , d_2 , e do anel benzenóide d_3 e d_4 é que sofrem deformações apreciáveis. Notamos também uma semelhança nas distorções conformacionais para estas moléculas, em função do anel que recebe a ligação do radical, seja ele um anel benzenóide ou um quinóide. Desta forma, podemos padronizar a discussão sobre estas deformações na geometria dos tetrâmeros de POT e POMA, em relação às PANi.

No caso dos tetrâmeros de POT, quando o radical metila está ligado ao anel benzenóide: $d_3=1,393\text{Å}$ e $d_4=1,421\text{Å}$; quando o radical se liga ao anel quinóide: $d_1=1,348\text{Å}$ e $d_2=1,487\text{Å}$; há um aumento de $0,01\text{Å}$ destes comprimentos de ligação em relação aos tetrâmeros de PANi. Os demais parâmetros geométricos não sofrem alterações dignas de registro. Finalmente, o comprimento da ligação C-C, entre o carbono do anel e o do radical metila, vale $1,483\text{Å}$; como parâmetro de comparação, o valor típico para este comprimento em hidrocarbonetos de cadeias abertas é de $1,5\text{Å}$. Dados estes fatos, podemos concluir, neste caso, que as POT devem manter suas propriedades eletrônicas semelhantes às das polianilinas, já que não houve alterações importantes nas conformações dos seus tetrâmeros.

Para os tetrâmeros de POMA ocorre fato semelhante: quando o radical metóxi é ligado a uma anel benzenóide, os comprimentos de ligação ficam sendo $d_3=1,396\text{Å}$ e $d_4=1,422\text{Å}$; e quando ele é ligado ao anel quinóide, os comprimentos passam a ser $d_3=1,351\text{Å}$ e $d_4=1,488\text{Å}$; no primeiro caso há um aumento de $0,01\text{Å}$ e no segundo de $0,015\text{Å}$. Para as POMA, os comprimentos C-O valem, respectivamente: $1,388\text{Å}$ quando o anel é quinóide; $1,394\text{Å}$ quando o anel é benzenóide; e $1,427\text{Å}$ quando o carbono pertence ao grupo metila. São mudanças pequenas frente ao grande efeito de melhora na solubilidade.

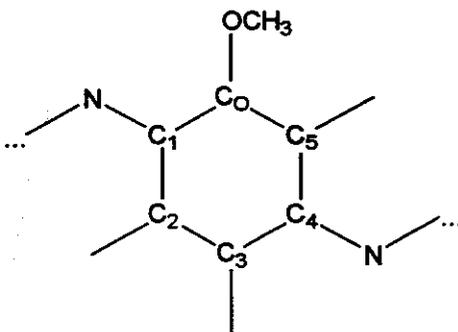
Tabela 3.1: nesta tabela são dadas as cargas eletrostáticas dos átomos de carbono situados na posição orto e dos que se ligam a ele. Estas cargas estão dadas em frações do valor da carga do elétron $|e|$. Na figura ao lado da tabela, mostramos qual é o carbono C_o e o átomo R_1 , que pode ser ou um hidrogênio ou um carbono, do grupo *metila*.

	C_o	R_1
LEB	-0.158	0.132
POT-LEB	-0.096	-0.177
EB (anel benzenóide)	-0.073	0.146
EB (anel quinóide)	-0.089	0.152
POT-EB1	-0.024	-0.181
POT-EB2	-0.009	-0.179
PEB (anel benzenóide)	-0.104	0.148
PEB (anel quinóide)	-0.091	0.154
POT-PEB1	-0.037	-0.177
POT-PEB2	-0.025	-0.182



Podemos também fazer uma análise de como se modificam as cargas eletrostáticas do anel, dadas em frações da carga do elétron $|e|$, em função do grupo que se liga a ele e em relação às variedades não substituídas. Na Tabela 3.1 apresentamos os valores destas cargas. O que se vê é que o átomo de carbono na posição **orto** tem sua carga bastante diminuída, quando o radical *metila* se liga a ele. Nos demais átomos do anel e da cadeia, a variação da carga não ultrapassa os 3%, para nenhuma variedade de POT. Deste fato concluímos que esta alteração da carga é grande, porém bem localizada nas POT em relação às PANi, só afetando efetivamente o anel de carbono **orto**.

Para as POMA já podemos notar um comportamento levemente diferente do anterior, não apenas o átomo de carbono da posição orto é que muda drasticamente a sua carga. E para podermos identificar cada átomo do anel que recebe a ligação do grupo *metóxi*, mostramos na Fig.3.2, abaixo, os rótulos dos átomos de carbono do anel. Os átomos



de hidrogênio que se ligam aos carbonos do anel C_2 , C_3 e C_5 terão estes mesmos rótulos.

Figura 3.2: nesta figura, estão apresentados os rótulos dos carbonos do anel a que se liga um grupo lateral *metóxi*. Este procedimento visa classificar cada átomo de carbono univocamente, no momento de atribuir-lhes a sua carga.

A partir da Fig.3.2, supondo que seja um anel pertencente a um tetrâmero de PANi não substituída, vemos que os carbonos opostos pelo centro do hexágono são simétricos, i.e., terão a mesma carga, de forma que para os tetrâmeros de PANi, basta atribuir as cargas dos átomos C_0 , C_1 , C_5 , H_0 , H_5 e N.

No tetrâmero de LEB, C_0 tem carga $-0,158$, C_1 , $0,063$; C_5 , $-0,149$; N, $-0,299$; H_0 , $0,132$; e H_5 , $0,144$, sempre dadas em unidades da carga do elétron. Para o tetrâmero de POMA-LEB, os carbonos C_1 , C_2 , C_3 , H_2 , H_3 e N têm sua carga modificada em menos de 1%. O carbono C_0 sofre grande modificação de sua carga, que passa a valer $0,011$, modificando o seu sinal. C_4 , C_5 e H_5 passam a ter cargas respectivamente iguais a $0,072$, $-0,163$ e $0,155$, que são maiores, em valor absoluto, que as da LEB em aproximadamente 10%. São mudanças bastante significativas. O átomo de oxigênio, que se liga a C_0 , tem carga $-0,234$, enquanto que a carga do carbono do radical metóxi é de $-0,075$.

O padrão de variações de carga obtidas para a POMA-LEB, em comparação à LEB, são seguidas para as duas outras variedades POMA-EB e POMA-PEB, sem mudança sensível e que aponta para um apreciável aumento do momento de dipolo da cadeia destas polianilinas *metóxi* substituídas. Entretanto, vemos que, mesmo usando como substituinte um radical fortemente polar, a variação da carga fica restrita ao anel a que se liga o grupo lateral, não se propagando para além deste. Esperamos que, em função da ligação deste grupamento à cadeia, ela se torne mais dura, já que, de um lado, há maiores impedimentos estéricos e, de outro, há a repulsão coulombiana entre os pares isolados dos átomos de nitrogênio e os elétrons do oxigênio. Discutiremos estas questões na próxima seção.

3.2 – Flexibilidade das POT e POMA, suas barreiras de torção

Nesta seção, faremos então uma análise a respeito da flexibilidade das cadeias de POT e POMA, baseando-nos em cálculos de barreiras de torção feitos sobre os tetrâmeros destes polímeros. Como já foi discutido

anteriormente, as barreiras de torção para os anéis benzenóides de uma cadeia polimérica são determinadas exclusivamente pelas interações com os seus primeiros vizinhos. Ou seja, o perfil da barreira seria dependente apenas da ação mútua exercida entre o anel que sofre a torção e os anéis que se situam imediatamente antes e depois deste. Acreditamos, como relatamos no Capítulo 2, que a flexibilidade à torção tem um papel nas propriedades termocrômicas e solvatocrômicas dos polímeros[7,8].

A metodologia a ser utilizada a seguir, para o cálculo das barreiras de torção, é a mesma já empregada na seção 2.2 do capítulo anterior. Os anéis que foram girados, para a obtenção destas barreiras, são o anel benzenóide central para as POT-LEB, POT-PEB, POMA-LEB e POMA-PEB e o anel benzenóide vizinho ao anel central -que é quinóide- na POT-EB e POMA-EB. Utilizamos o método AM1 para os cálculos de calor de formação destas moléculas-modelo, em estado gasoso, com o anel benzenóide sendo girado de 10° em 10°. Quando o anel benzenóide não tem o grupo lateral ligado a ele, então, por simetria, o intervalo fechado de giro basta que seja de 0° a 180°, pois a partir de aí ele volta à posição inicial. Entretanto, quando o radical se liga a este anel, temos de considerar o intervalo completo para o seu giro, i.e., de 0° a 360°. Neste caso, a curva obtida não mais é periódica com período π . Os outros detalhes deste cálculo estão descritos no Capítulo 2.

Sendo assim, passaremos a apresentar as barreiras de torção para cada tetrâmero de POT e POMA. Para a molécula de POT-LEB a curva é mostrada na Fig.3.3, adiante. Para este tetrâmero, o anel girado foi aquele a que se liga o grupo *metila*, o que nos leva a girá-lo em 360° a partir da posição em que o seu ângulo de torção é -180°. Nesta situação, dizemos que o anel tem o radical na posição *orto'* e o ângulo entre o seu plano e o definido pelos átomos de nitrogênio é 0°. Ao girarmos o anel e computarmos a energia desta conformação, vemos dois intervalos distintos: [-180°,0°] e [0°,180°]. No primeiro intervalo de variação dos ângulos de torção há um poço com uma profundidade $\Delta_t \cdot \Delta_E = 5,9 \text{ kcal/mol}$ e no segundo, com $\Delta_t \cdot \Delta_E = 10,4 \text{ kcal/mol}$.

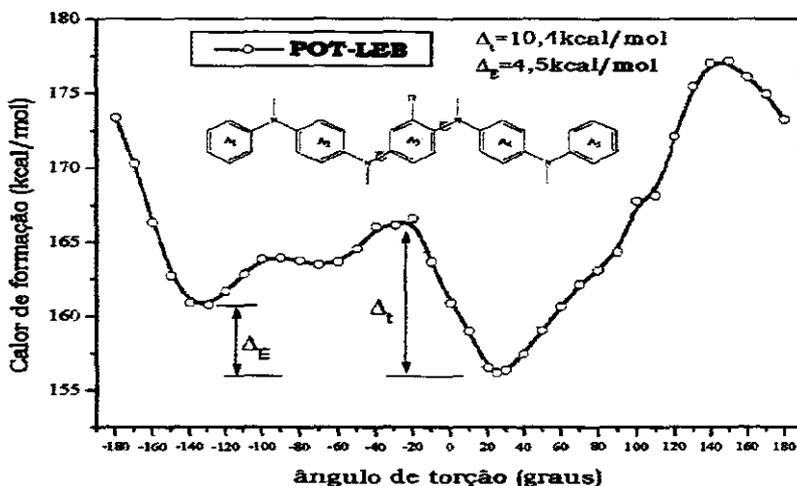


Figura 3.3: barreira de torção para o tetrâmero de POT-LEB.

Este segundo poço está associado à conformação na qual o radical se encontra na posição **orto**, enquanto o outro está associado à posição **orto'**. Vemos, portanto, que a posição **orto** para o radical é mais estável do que a **orto'**, sendo o seu calor de formação 4,5 kcal/mol menor nesta conformação. Também podemos inferir que a POT-LEB tem uma cadeia mais dura do que a LEB, por apresentar uma altura de barreira maior para a posição **orto**. Por outro lado, se o anel atinge a posição **orto'**, há um aumento da flexibilidade, pois nesta região a proximidade do grupo lateral com os átomos de hidrogênio do anel vizinho provoca repulsões estéricas, que inclusive aumenta o calor de formação desta espécie, tendo conseqüências sobre a maleabilidade da cadeia. Além disto, deve apresentar um termocromismo bem menos intenso em relação às PANi, pois o poço é mais estreito, o que indica que, com o aumento de temperatura em 0,6 kcal/mol na energia ($=kT$ à temperatura ambiente), por exemplo, os anéis terão liberdade para variar os seus ângulos de torção em poucos graus.

Para as POT-EB1 e POT-EB2 as barreiras de torção estão apresentadas na Fig.3.4 abaixo. Nos deparamos com duas situações distintas neste caso, em função do anel ao qual se liga o radical. A Fig.3.4.a traz a barreira de torção para o giro do anel benzenóide, quando ligamos o grupo lateral ao anel quinóide. Neste caso, não há

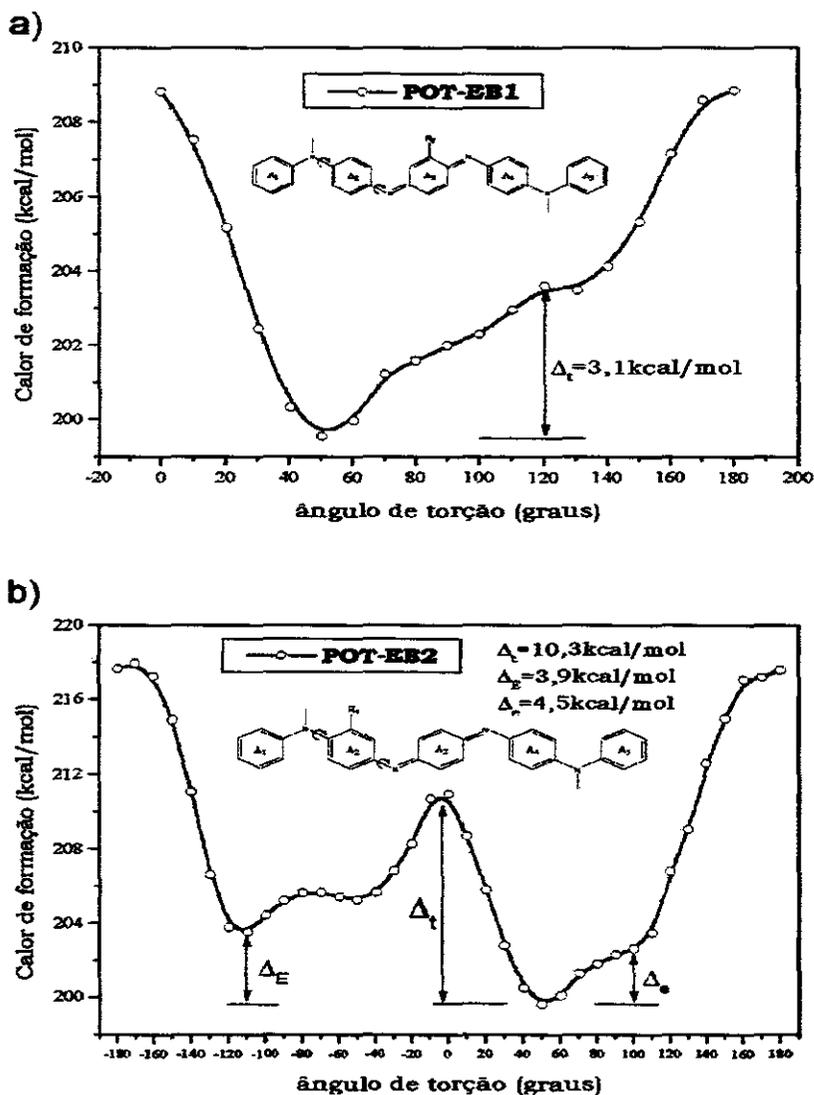


Figura 3.4: estas são as barreiras de torção para: a) POT-EB1, e b) POT-EB2.

uma grande diferença entre a barreira de torção da POT-EB1 e da EB, quanto ao perfil desta, sendo a primeira menor em 1kcal/mol e não evidenciando um segundo mínimo local bem determinado. Esta situação, vamos lembrar, se deve ao fato de que as interações responsáveis pelo perfil da barreira, além do tipo de grupo que está rodando, são aquelas que ocorrem entre os anéis vizinhos. Quando ligamos o radical ao anel benzenóide e o fazemos girar, o perfil e a altura da barreira mudam por completo. Na situação **orto**, passa a não existir o mínimo local. Há apenas uma mudança na taxa de crescimento do calor de formação a partir do ângulo de torção de 100°. Entretanto, a diferença de energia Δ_e entre a conformação de equilíbrio e esta última é

de 3,0kcal/mol, que é ainda alta, se tomamos uma variação de temperatura de 60K ou 70K. Já quando o ângulo de torção passa a ser negativo, podemos dizer que o radical passa a estar ligado ao anel na posição **orto'**. Para a configuração de equilíbrio desta situação, i.e., onde o ângulo de torção vale $\cong 110^\circ$, o mínimo associado a este ângulo tem uma energia maior em 3,9kcal/mol se comparado àquela da posição **orto**.

Entretanto, a barreira existente entre estas duas conformações complementares **orto** e **orto'**, é de 10,3kcal/mol. O que torna a probabilidade de haver mudanças conformacionais de **orto** para **orto'** na cadeia, por aumento de temperatura do material, muito pequena. Vemos que a conformação **orto** é mais estável que a **orto'**, como veremos para as demais moléculas-modelo. E também como acontece para a POT-LEB e pelas mesmas razões, a conformação **orto'** é mais flexível do que a **orto**. Todavia, a obtenção da poli(**orto'**)toluidina (PO'T-EB) na síntese do polímero, a partir da toluidina, deve ser muito rara, haja vista a diferença entre os calores de formação para POT-EB e PO'T-EB. Assim, o critério de energia privilegia a formação de POT na posição **orto**. Este fato se repete para todas as moléculas-modelo, objetos deste estudo.

As POT-PEB1 e POT-PEB2 têm um comportamento análogo ao que foi descrito para as POT-EB1 e POT-EB2 no que diz respeito à estabilidade relativa entre as fases **orto** e **orto'**, como podemos verificar na Fig.3.5. A conformação **orto** é mais estável. Contudo, os perfis das curvas das Fig.3.5.a, 3.5.b e da PEB (Capítulo 1, Fig.1.8) são muito semelhantes entre si. Todas são curvas de duplo mínimo. A curva da Fig.3.5.a mostra o mesmo padrão de estabilidade, já visto para as POT-EB, entre as posições **orto** e **orto'** e, se não fosse esta diferença entre as energias para cada conformação, poder-se-ia dizer que a barreira de tor-

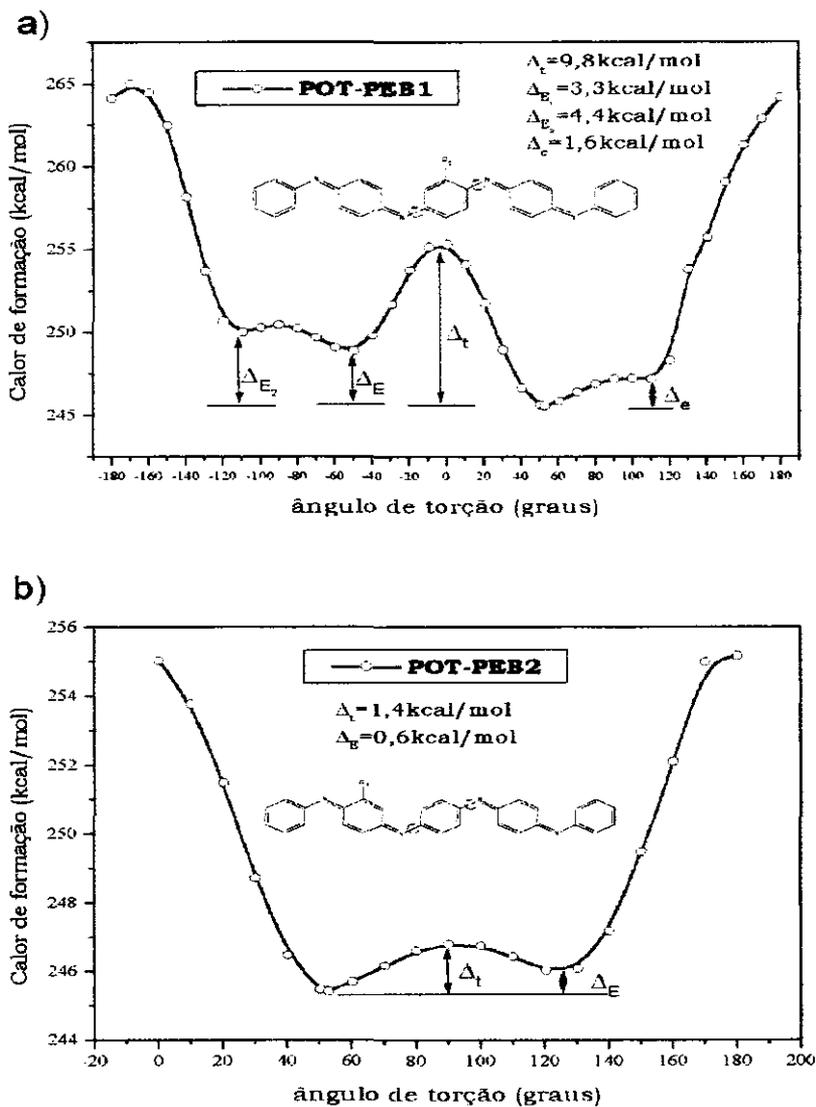


Figura 3.5: barreiras de torção para as: a) POT-PEB1, e b) POT-PEB2

ção no intervalo de ângulos $[-180^\circ, 0^\circ]$ seria simétrica por reflexão a do intervalo $[0^\circ, 180^\circ]$. O contorno destas curvas indica que as POT-PEB1 e POT-PEB2, nos intervalos para os ângulos acima definidos, são tão flexíveis quanto a variedade PEB da PANi, mesmo tendo um grupo lateral ligado ao anel benzenóide. Porém a barreira, para que haja a passagem da situação **orto** para **orto'**, é alta; ela vale $9,8 \text{ kcal/mol}$. Assim, variações de temperatura de até 70 K em torno da temperatura ambiente não são capazes de fazer com que o material ganhe energia suficiente para superar esta barreira.

As barreiras de torção para cada variedade de POMA apresentam semelhanças com barreiras das POT correspondentes, como poderemos ver nas Fig.3.6, Fig.3.7 e Fig.3.8.

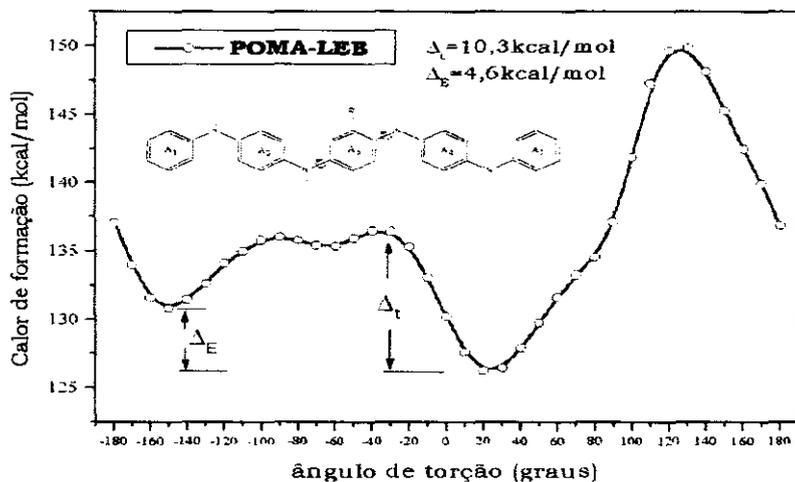


Figura 3.6: barreira de torção para a POMA-LEB.

A curva obtida para POMA-LEB é exibida na Fig.3.6, acima. Os dois mínimos da curva, correspondentes aos ângulos 20° e -150° , se relacionam às conformações **orto** e **orto'**, respectivamente. Observamos que na posição **orto** ela é mais rígida do que o tetrâmero de LEB (Fig.2.5 do Capítulo 2). Além de não ter o segundo mínimo que esta apresenta, a barreira é de $10,3 \text{ kcal/mol}$, sendo 3 kcal/mol maior que a da LEB. Como a POT-LEB, esta é uma molécula bastante rígida, que mostra preferência pela conformação **orto** e exibe maior flexibilidade na **orto'**, porém com um calor de formação para esta situação aumentado em $4,6 \text{ kcal/mol}$ em relação à **orto**.

Para as POMA-EB1 e POMA-EB2, as curvas estão dadas na Fig.3.7.a e b, respectivamente.

A Fig.3.7.a, apesar de ser semelhante a sua correspondente POT-EB1, tem um mínimo local razoavelmente bem desenhado. Também apresenta uma altura de barreira um pouco maior, de 4,5kcal/mol e o

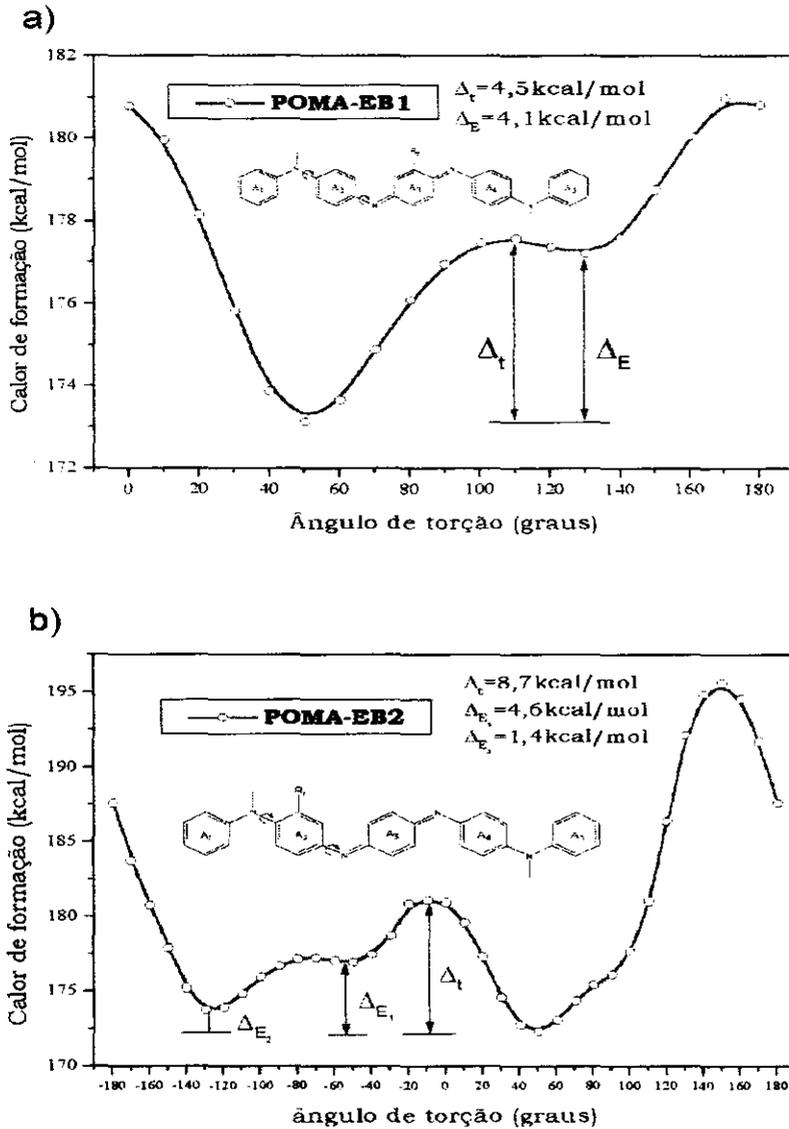


Figura 3.7: barreiras de torção para as: a) POMA-EB1, e b) POMA-EB2.

segundo mínimo tem uma profundidade de 0,4kcal/mol. Também há uma certa correlação entre as curvas para a POMA-EB2 e POT-EB2, havendo no caso da POMA uma diminuição nas alturas das barreiras em relação à curva da POT-EB2. Além disto, nesta POMA, a diferença de energia entre os mínimos da curva referente às situações **orto**, ângulo de 50°, e **orto'**, ângulo de -130°, é bastante pequena, de 1,4kcal/mol. Para este polímero, o arranjo **orto'** não é tão improvável

quanto na POT. Os calores de formação para estas espécies são próximos, 172,3kcal/mol para a espécie **orto** e 173,7kcal/mol, para a **orto'**. Isto indica que esta última conformação pode ocorrer na síntese desta PANi substituída.

Outrossim, uma vez sintetizado o polímero, é razoável que se suponha que haja desordem ao longo de sua cadeia. E uma vez que a altura da barreira entre estas duas configurações é alta, valendo 8,7kcal/mol, há um impedimento para que os anéis girem, passando de uma configuração à outra. Esta desordem deve se manifestar nas propriedades deste polímero, na sua estrutura eletrônica, no seu espectro de absorção óptica, entre outros aspectos. Mais à frente neste capítulo, veremos como o espectro de absorção deste polímero pode ser afetado pela desordem.

Por fim, as curvas de torção para as POMA-PEB1 e POMA-PEB2

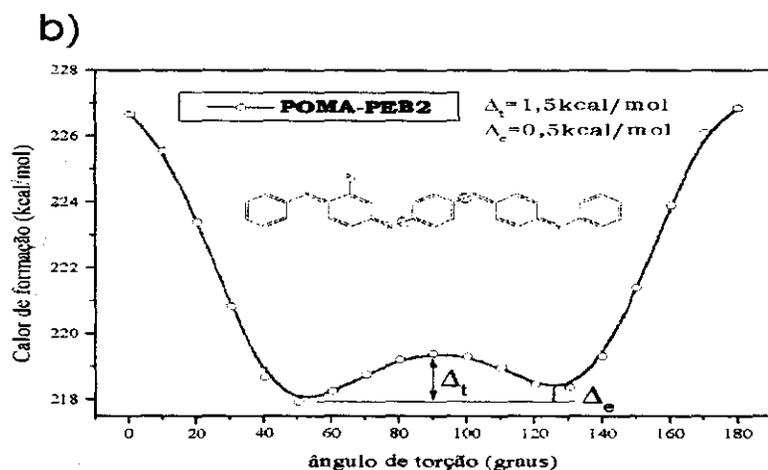
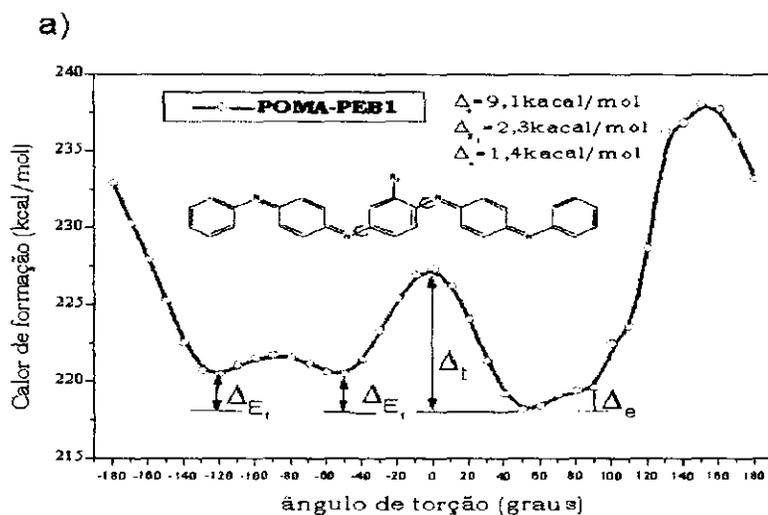


Figura 3.8: barreiras de torção para as moléculas-modelo de: a) POMA-PEB1, e b) POMA-PEB2

são apresentadas na Fig.3.8.a e b, respectivamente. Lembramos que, também para as barreiras destas moléculas, apenas mencionaremos as suas divergências em relação àquelas já citadas para as POT-PEB. Na Fig.3.8.a, vemos a barreira de torção para a POMA-PEB1, na qual o radical está ligado ao anel benzenóide que é girado. Notamos certas diferenças em relação à POT-PEB1. Globalmente, aparece uma pequena mudança no perfil da curva para a POMA-PEB1 em relação à POT-PEB1, que se revela no intervalo entre ângulos $[0^\circ, 180^\circ]$. Neste pedaço da curva o segundo mínimo desaparece e ela se torna mais estreita, aumentando a rigidez da molécula quanto à torção neste intervalo.

Já entre os ângulos -180° e 0° , os dois mínimos continuam a existir, entretanto agora eles têm mesma energia, de 220,5kcal/mol, e, no intervalo de -150° a -20° , a curva é simétrica por reflexão em torno do ângulo de -90° . Aqui também a diferença de energia entre as configurações **orto** e **orto'** é menor, valendo $\Delta_{E1}=2,3$ kcal/mol. A barreira existente entre estas duas posições para o radical é alta e vale $\Delta_t=9,1$ kcal/mol. Contudo, este polímero também poderá mostrar alguma desordem entre as configurações acima, após a sua síntese.

Além desta, haverá ainda uma forte desordem para a situação **orto'**, afinal as conformações correspondentes aos ângulos -50° e -120° são equiprováveis; elas têm o mesmo calor de formação, de 220,5kcal/mol. Na Fig.3.8.b, exibimos a barreira de torção para a POMA-PEB2, na qual o radical aparece ligado ao anel quinóide. O perfil desta curva é completamente idêntico ao da PEB, Fig.1.8 do Capítulo 1. Apresenta os dois mínimos e a mesma altura para a barreira de torção. Este comportamento é esperado, porque o anel, que está sendo submetido a rotação, não tem o grupo lateral ligado a si na posição **orto**. Ainda assim, a barreira de torção não sofre qualquer alteração, seja qualitativa ou quantitativa.

Este estudo sobre a flexibilidade das POT e POMA, quanto a torção de um anel benzenóide, nos remete à investigação de como as suas propriedades podem mudar, em função das possíveis conformações que estes polímeros podem assumir. A sua utilidade

reside na possibilidade de avaliarmos se podemos esperar que as cadeias sejam mais ou menos desordenadas. Pudemos verificar que, em função da rigidez destas moléculas substituídas, o termocromismo deve ser menos intenso do que nas PANi não substituídas. Já o solvato-cromismo nestes polímeros deve ser mais intenso, uma vez que o solvente interage melhor com o material. As cadeias são mais separadas e há mais espaço para as moléculas do solvente interagirem com as cadeias do polímero. Em particular, procederemos com uma simulação dos espectros de absorção para estes oligômeros.

3.3 – Espectros de absorção óptica dos oligômeros de POT e POMA

Uma das propriedades muito usadas para caracterizar polímeros é o seu espectro de absorção[9-18], pois ele é muito dependente da conformação do material. Em particular para as PANi, já vimos que este espectro varia em função da mudança dos ângulos de torção dos anéis benzenóides da cadeia (Capítulo 2, seção 2.3), e que eles cumprem um papel preponderante no termocromismo apresentado por estes polímeros.

Neste capítulo, simulamos os espectros dos tetrâmeros de POT e POMA, com a finalidade de compará-los com os da PANi e avaliar que modificação a presença destes grupos laterais, ligados à cadeia, provocam nas suas estruturas eletrônicas e propriedades. Afinal o objetivo para a agregação destes radicais é melhorar a solubilidade, porém sem mudar as características físicas destes polímeros. Esta simulação teórica foi feita utilizando-se o método ZINDO-S/CI [ver Apêndice], como já aconteceu nos demais capítulos. Para uma boa qualidade do espectro a ser calculado, foi feita uma expansão em 800 determinantes de excitações simples. As intensidades são normalizadas pelo pico em 185nm. Além do mais, há algumas medidas experimentais deste espectro, o que nos permite avaliar a acuidade dos nossos cálculos. Os espectros teóricos foram obtidos para as moléculas-modelo de POT e POMA, nas suas conformações de equilíbrio, relativas aos

mínimos absolutos das curvas de barreira de torção, e para outras geometrias, concernentes aos demais mínimos locais destes gráficos, que em algumas situações, correspondem à posição **orto'** dos anéis. Desta forma, podemos comparar como a ligação de um destes radicais, *metila* ou *metóxi*, altera as propriedades das PANi, em função da posição a qual se ligam aos anéis, se **orto** ou **orto'**.

Primeiramente, apresentamos, na Fig.3.9, o espectro para a POT-LEB, para a conformação de equilíbrio. Os outros correspondem a posições **orto'**, para ϕ_t de -60° e -130° , associados aos outros mínimos da respectiva curva de torção. O pico de mais alta energia, em 185nm, nas POT é formado pelas contribuições dos orbitais internos dos anéis da cadeia, e guarda relação com os orbitais da anilina, e não se modifica em função da presença deste grupo lateral ligado à cadeia. Omitiremos este pico, que é uma assinatura da PANi, e que não se altera em todos os demais espectros, independentemente do grau de oxidação da molécula e de qual seja o radical acrescentado à cadeia. O pico situado em 313,8nm, devido a transições $\pi-\pi^*$, também não sofre desvio, quando comparado ao espectro do tetrâmero de LEB.

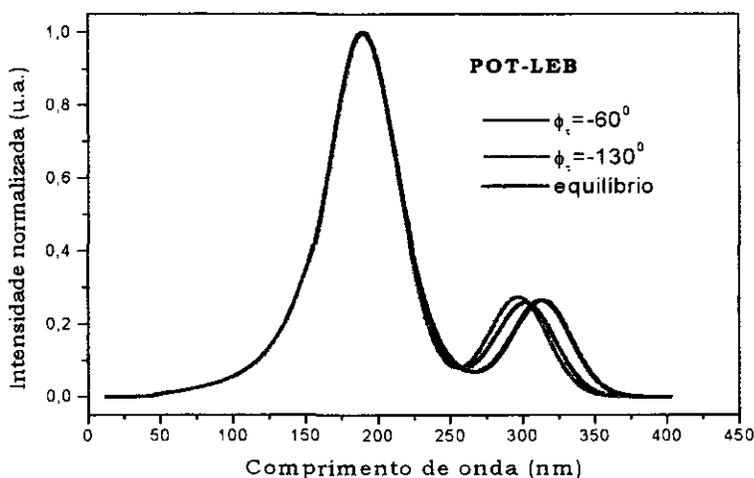


Figura 3.9: espectros de absorção para o tetrâmero de POT-LEB, nas conformações de equilíbrio e referentes aos dos mínimos locais da curva de torção.

Este pico é bastante sensível às mudanças na conformação da molécula e o fato dele não se desviar com a agregação do grupo lateral à cadeia é uma prova de que ele não altera significativamente a estrutura eletrônica da LEB. E isto fica claro quando variamos a conformação da molécula, pois o pico se desvia para o azul. Ou seja, para estas geometrias o comprimento de conjugação da POT é diminuído.

Para as POT-EB1 e POT-EB2, os seus espectros, mostrados na Fig.3.10, são qualitativa e quantitativamente semelhantes ao espectro da EB. Todas as estruturas presentes são idênticas. Principalmente, aquelas devidas às transições $\pi-\pi^*$, cujo pico se situa em torno de 300nm.

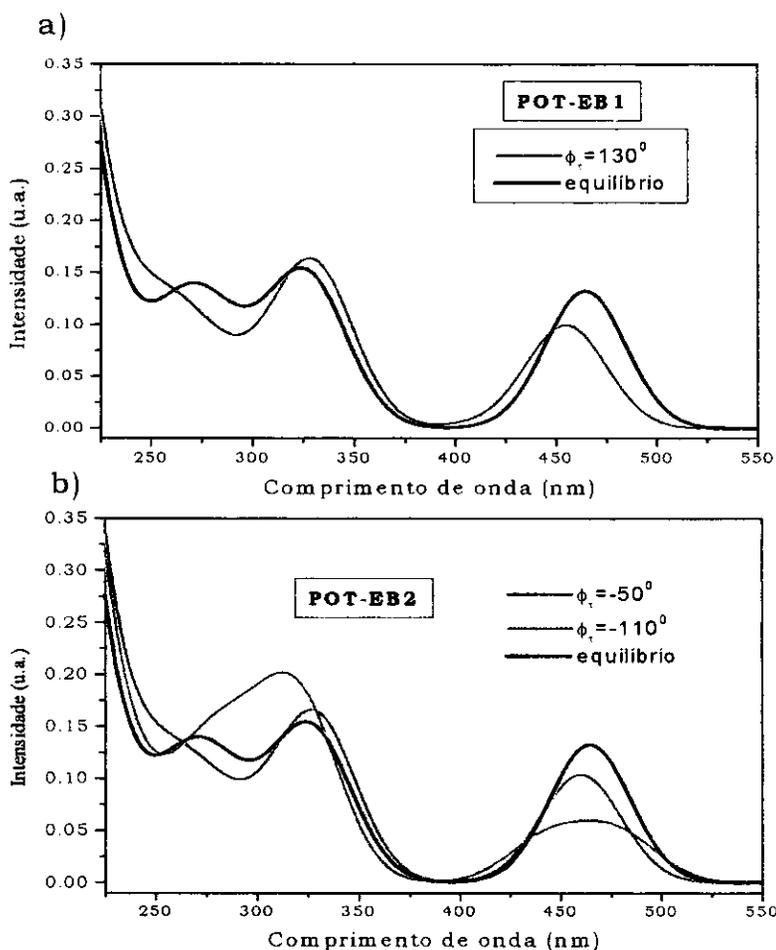


Figura 3.10: espectros de absorção para as diferentes conformações dos tetrâmeros de: a) POT-EB1; e b) POT-EB2.

O pico devido ao éxciton molecular também não sofre desvio em nenhum dos casos. Este pico depende dos orbitais HOMO, estendido pelos anéis benzenóides, e LUMO, localizado no anel quinóide. O grupo lateral acentua levemente o caráter quinóide do anel a que se liga, entretanto sem mudar a posição deste pico, se comparado ao do tetrâmero de EB. Por outro lado, vemos que há desvios para o azul, do pico do éxciton molecular, quando fazemos girar o anel benzenóide nos tetrâmeros de POT-EB1 e POT-EB2, modificando os seus ângulos de torção. Estas variações nestes espectros poderiam estar associadas a um termocromismo para estas variedades de POT. Porém, este fenômeno deve ser muito pouco intenso nestes materiais, afinal, eles são mais rígidos do que a EB, que, assim como as demais PANi, já têm um termocromismo pouco intenso. Esta semelhança entre os espectros da EB com os das POT-EB1 e POT-EB2 indica que estes polímeros têm propriedades também idênticas. Ou seja, agregação do grupo lateral à cadeia, na posição **orto**, mantém as propriedades eletrônicas da PANi na POT. O radical *metila* torna a PANi solúvel, sem provocar uma perda das suas características eletrônicas. A poli(orto)toluidina é um polímero conjugado solúvel, que também tem uma transição isolante/metal, como a EB[2,17]. A condutividade máxima para a POT, obtida para medidas *in situ*, em solução ácida de HCl 1M, é de 0,42S/cm[2]. A condutividade da POT, nestas condições, é apenas uma ordem de grandeza menor do que a da EB, que vale 4,9S/cm. Não há uma perda das propriedades eletrônicas na PANi metil substituída, porém a diminuição da sua condutividade parece revelar que o papel das interações entre cadeias é importante neste processo. Afinal o grupo lateral provoca um afastamento entre elas, diminuindo esta interação, embora o espectro de absorção seja o mesmo, indicando que as propriedades de uma cadeia ficam mantidas. Este dado experimental parece confirmar estas nossas conclusões teóricas, baseadas no estudo conformacional e nos espectros de absorção.

Este é um resultado auspicioso, na medida em que há um ganho em solubilidade para a POT-EB em relação à EB, tornando-a mais

facilmente manipulável, sem que haja um decréscimo significativo na condutividade deste polímero. A facilidade de manipulação e as suas propriedades eletrônicas são características importantes, que tornam estes materiais extremamente atrativos no tocante às possíveis aplicações tecnológicas.

Para as POT-PEB1 e POT-PEB2, os espectros de absorção estão mostrados na Fig.3.11, a seguir. Ao compararmos os espectros para as geometrias de equilíbrio das duas POT com o da PEB, notamos que o radical *metila* não produz alterações apreciáveis na estrutura eletrônica destes tetrâmeros. Ainda, quando este radical se liga ao anel quinóide, o espectro, mesmo para a configuração em que há um anel benzenóide girado de um ângulo de torção $\phi_t = 110^\circ$, é idêntico ao da PEB. Por outro

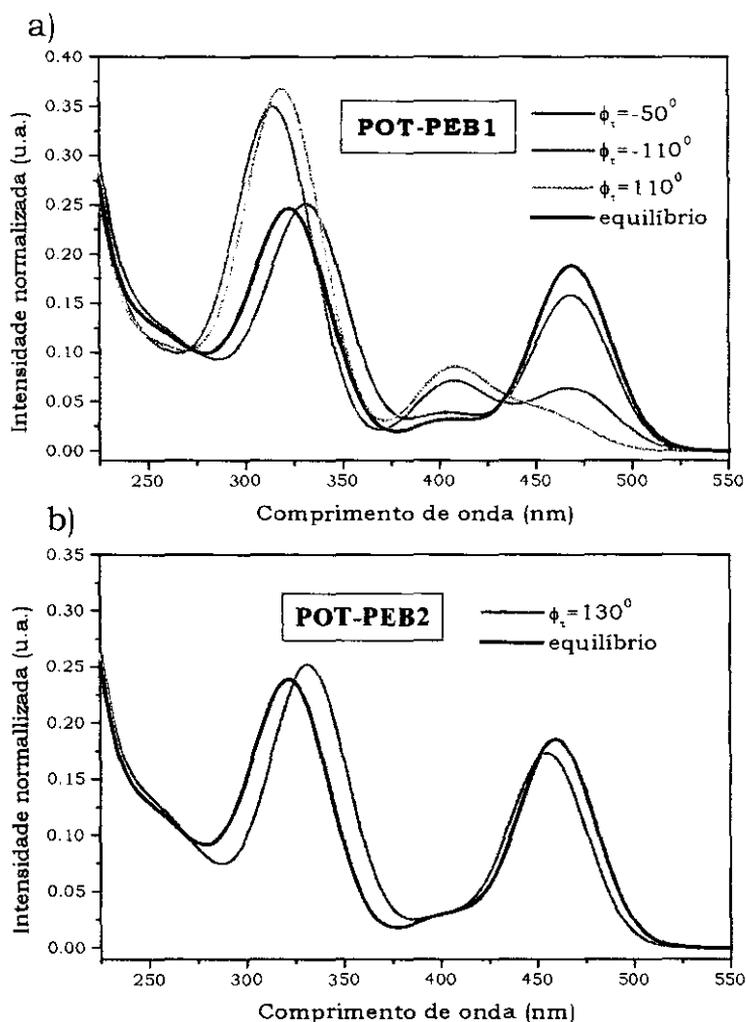


Figura 3.11: espectros de absorção óptica para as: a) POT-PEB1; e b) POT-PEB2.

lado, quando o grupo se liga ao anel benzenóide, que será girado até $\phi_t = -110^\circ$, notamos que o pico situado no visível em $\lambda = 463,3 \text{ nm}$, para esta conformação, se atenua para dar origem a outro pico situado em $\lambda = 406,1 \text{ nm}$. As transições que se intensificam nesta configuração são as responsáveis pela estrutura existente no espectro para a geometria de equilíbrio em torno deste comprimento de onda. É possível ver claramente a existência de um ponto isobéstico perto de $\lambda = 430 \text{ nm}$, que deve ser associado à existência de dois conformêmeros estáveis responsáveis pela absorção na região $406 \text{ nm} \leq \lambda \leq 463$, na POT-PEB1. Além disto, notamos que as intensidades destes dois picos diminuem em relação ao pico em $\lambda = 463,3 \text{ nm}$, para aumentar a intensidade dos picos devidos às transições $\pi - \pi^*$, em $\lambda = 320 \text{ nm}$. Em função da perda de conjugação nesta conformação, vemos um desvio para o azul destes picos. Para ângulos negativos (a configuração **orto'**), obtemos a POT-PEB, cujo espectro para $\phi_t = -50^\circ$ corresponde à geometria de equilíbrio e para $\phi_t = -110^\circ$, equivale à conformação referente ao mínimo local da curva de torção para $-180^\circ \leq \phi_t \leq 0^\circ$. Apenas as intensidades das absorvâncias para estas configurações são menores do que para a conformação **orto**. Os espectros de absorção teóricos para a POT-PEB2 são idênticos aos correspondentes para a PEB.

Agora, passaremos a discutir os espectros de absorção simulados para os tetrâmeros de POMA. A substituição de um átomo de hidrogênio por um radical *metóxi*, introduz um grupo aceitador de elétrons lateralmente na cadeia. Apesar deste grupo provocar uma mudança insignificante na geometria destes oligômeros, há uma redistribuição de carga no anel a que se liga o radical. Esta reorganização da carga indica que em cada anel haverá um pequeno momento de dipolo associado, cuja soma sobre todos os anéis da cadeia faz com que o polímero tenha um momento de dipolo total não nulo. Em função disto, a POMA é solúvel em solventes polares. E os resultados obtidos na simulação dos espectros da POMA apresentam um discreto desvio para o vermelho para todos os seus estados de oxidação, exceção feita à POMA-EB1, que

não apresenta desvio. Assim, passamos a discutir cada espectro destes tetrâmeros.

O espectro da POMA-LEB é apresentado na Fig.3.12, abaixo.

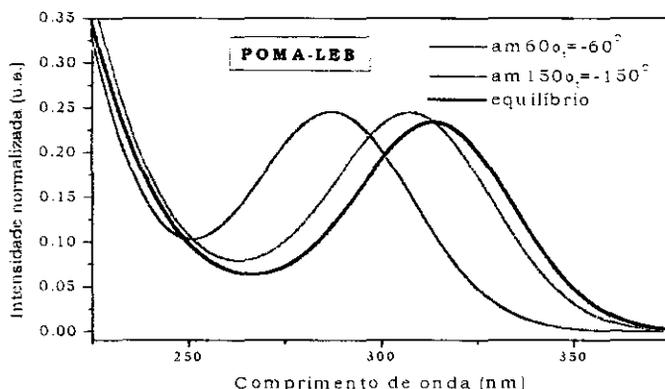


Figura 3.12: espectro de absorção para o tetrâmero de POMA-LEB.

O pico devido à transição $\pi-\pi^*$, para a conformação de equilíbrio desta variedade de POMA, situa-se em $\lambda=313,9\text{nm}$. Isto indica um discreto desvio para o vermelho de $\approx 6\text{nm}$ em relação à correspondente molécula-modelo de LEB. Os espectros simulados para as conformações relativas aos ângulos de torção $\phi_t=-60^\circ$ e $\phi_t=-150^\circ$ mostram uma perda da conjugação. Estes são os espectros para a poli(**orto'**)metóxi-anilina (PO'MA), para estas torções. Ou seja, a PO'MA -LEB é menos conjugada que a POMA-LEB, como é possível ver na Fig.3.12, dado o desvio para o azul visto para estas configurações.

Para as POMA-EB 1 e 2, os espectros estão dados na Fig.3.13. A POMA-EB1 é obtida agregando-se o radical *metóxi* à posição **orto** do anel quinóide central. Para esta configuração, como já foi dito, não houve qualquer desvio. Neste caso, o efeito do grupo lateral sobre a estrutura eletrônica da molécula ficou minimizado. Já no caso da POMA-EB2, com o radical preso ao anel benzenóide, o efeito provocado por esta ligação no espectro é um diminuto desvio para o vermelho, de $\approx 3\text{nm}$. O desvio obtido é de fato muito pequeno e pode ser mascarado pela largura da gaussiana que usamos para obter a curva de absorção, que é de 20nm . Ou seja, podemos desprezá-lo, pura e simplesmente. Em espectros experimentais[17,19], não são relatadas mudanças nos

espectros de absorção medidos para a POMA-EB e EB no estado isolante. Desta maneira, também para esta variedade de oxidação da POMA, vemos as propriedades eletrônicas do material sendo mantidas, em relação à PANi-EB.

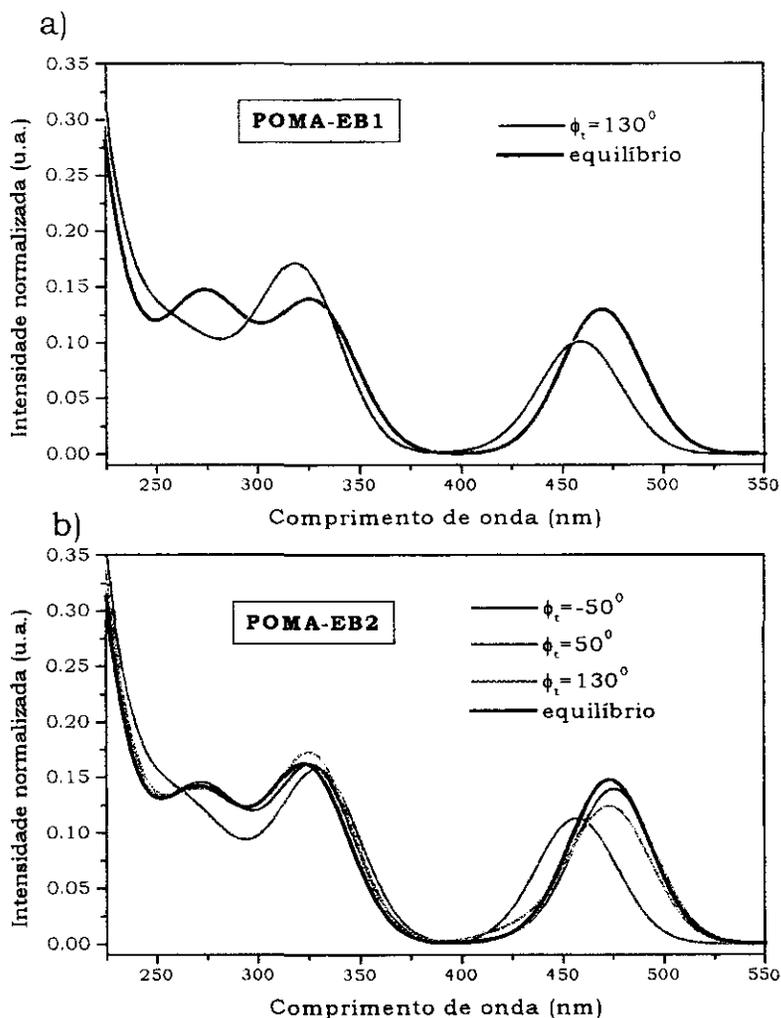


Figura 3.13: espectros para os tetrâmeros de: a) POMA-EB1; e B) POMA-EB2.

Para as variedades POMA-PEB1 e POMA-PEB2, os espectros de absorção simulados para seus tetrâmeros são mostrados na Fig.3.14. Mais uma vez, obtivemos espectros que não se diferenciam qualitativamente em relação ao do tetrâmero de PEB. Quantitativamente, porém, há um discreto desvio para o vermelho de 10nm, para o pico situado no visível. Esta diferença, entretanto é sistemática, pois aparece, com o mesmo valor, nas duas espécies de POMA-PEB estudadas, não

dependendo do anel ao qual o radical apareça ligado. É esperado um maior efeito do grupo lateral sobre esta variedade, pois ela é o estado mais oxidado da PANi, o que dificulta um rearranjo das cargas internamente à molécula. Ainda nestes espectros, encontramos estruturas idênticas às existentes também nos da PEB, em torno de 410nm, devido às transições eletrônicas entre os orbitais HOMO-2 e HOMO-1, respectivamente antissimétrico e simétrico, estendidos pelos anéis benzenóides, e orbitais LUMO e LUMO+1, estendidos pelos anéis quinóides.

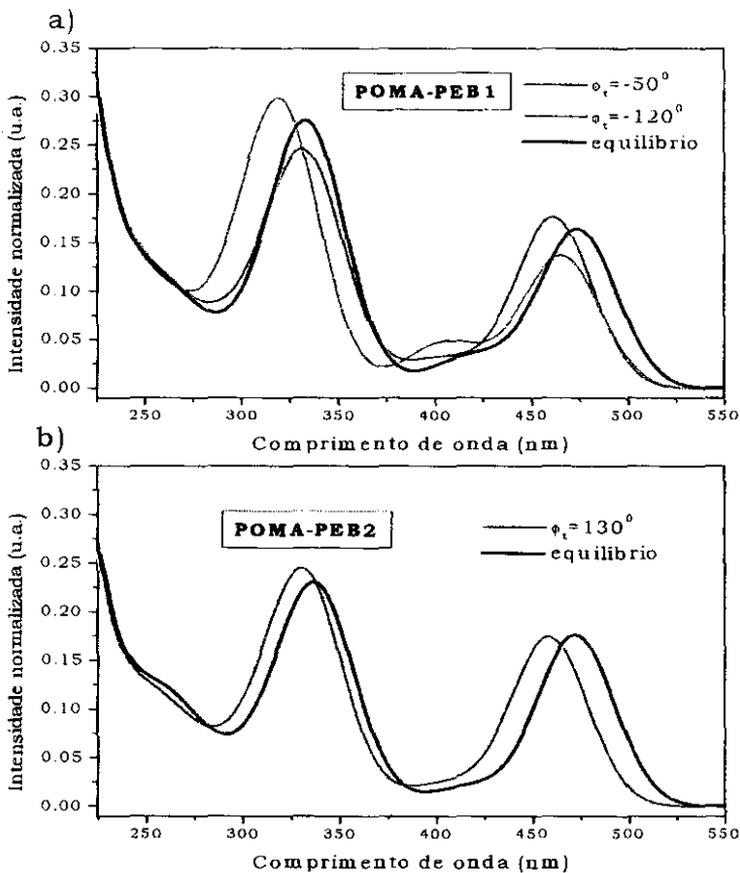


Figura 3.14: espectros de absorção para os tetrâmeros de: a) POMA-PEB1; e b) POMA-PEB2.

E para a POMA-PEB1, a intensidade da absorção nesta região aumenta, quando a conformação do tetrâmero é a que tem o anel central girado até atingir o ângulo de torção $\phi_t = -120^\circ$. Associado a este aumento nesta intensidade, está a diminuição do pico situado em

474nm. Para esta configuração, há um reforço destas transições. Entretanto, as demais conformações apresentam espectros que estão em conformidade com o do tetrâmero de PEB. Mais uma vez há aqui a ratificação de que a presença deste radical não muda significativamente as propriedades eletrônicas das PANi. Este é um ponto distintivo para este método de obtenção de um melhor padrão de solubilidade, porque não há perda daquelas características que tornam as PANi um material atrativo do ponto de vista das aplicações tecnológicas, como, por exemplo, a sua estabilidade à temperatura ambiente, sua condutividade elétrica, o seu eletrocromismo, entre outras características.

Referências do Capítulo 3

1. L.H. Dao, M. Leclerc, J. Guay and J.W. Chevalier, **Synth Met** **29**, E377 (1989).
2. M. Leclerc, G. D'Aprano and G. Zotti, **Synth Met** **55-57**, 1527 (1993).
3. A.G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, M. Halpern, W.-S. Huang, J.R. Krawczyk R.J. Mammone, S.L. Um, N.L.D. Somarisi and W. Wu, **Polymer Preprints** **24**, 248 (1984).
4. J.P. Travers J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. Syed, E.M. Genies and C. Tsintavis, **Mol. Cryst. Liq Cryst.** **121**, 195 (1985).
5. S. Hotta, S.D.D.V. Rughooputh, A.J. Heeger and F. Wudl, **Macromolecules** **20**, 212 (1987).
6. O. Oka, O. Kiyohara and K. Yoshino, **Jpn. J. Appl. Phys.** **30**, L653 (1991).
7. J.G. Masters, J.M. Ginder, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, **J. Chem. Phys.** **96**, 4768 (1992).
8. D.A. dos Santos, D.S. Galvão, B. Laks and M.C. dos Santos, **Chem. Phys. Lett.** **184**, 579 (1991), e referências ali citadas.
9. F.-L. Lu, Fred Wudl, M. Nowak, and A.J. Heeger, **J. Am. Chem. Soc.** **108**, 8311 (1986).
10. Y. Cao, S. Li, Z. Xue and D. Guo, **Synth Met.** **16**, 305 (1986).
11. S.D. Phillips, G. Yu, Y. Cao and A.J. Heeger, **Phys Rev. B** **39**, 10702 (1988).
12. Y. Sun, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, **J. Chem. Soc. - Chem Commun.**, 529 (1990).
13. Y. Cao, **Synth Met.** **35**, 319 (1990).
14. C.B. Duke, E.M. Conwell and A. Paton, **Chem. Phys. Lett.** **131**, 82 (1988).

15. S. Ghosh and V. Kalpagam, **Synth Met.** **33**, 11 (1989).
16. S. Ghosh, **Chem. Phys. Lett.** **226**, 344 (1994).
17. J.A. Malmonge, **Tese de Doutorado**, apresentada na USP de São Carlos, sob orientação do prof. Dr. Milton S. de Campos, com a co-orientação do prof. Dr. L.H. Mattoso (1997).
18. W.A. Gazotti and M.A. De Paoli, **Synth. Met.** **80**, 263 (1996).
19. J.E. de Albuquerque, **Tese de Doutorado**, apresentada na USP de São Carlos, sob orientação do prof. Dr. R.M. Faria (1996).

Capítulo 4 - Defeitos em polianilinas

A dopagem química de polímeros orgânicos conjugados produz mudanças drásticas nas propriedades ópticas e de transporte destes materiais, que em alguns casos sofrem uma transição isolante-metal. Este processo pode ser devido tanto a uma reação de transferência de carga, por agentes fortemente oxidantes ou redutores, como nos polímeros conjugados em geral, quanto a um tratamento com ácidos, no qual os prótons atacam certos sítios das cadeias, caso específico das polianilinas (PAni-EB). Atualmente, é aceito que distorções locais das ligações químicas sobrevêm em função das cadeias terem de armazenar a carga extra advinda da dopagem. Estes defeitos criados no polímero são chamados de *sólitons*, *pólarons* e *bipólarons*, e o papel que eles desempenham no mecanismo de condução ainda permanece uma questão polêmica e aberta[1-5]. Uma distribuição ordenada destes defeitos foi proposta para explicar a transição para o estado metálico. Entretanto, estes modelos falham em alguns aspectos: uma distribuição regular de sólitons e bipólarons tem uma estrutura de bandas análoga à de um semicondutor, enquanto que uma rede de pólarons leva a uma estrutura metálica. Entretanto ainda não há uma prova definitiva da estabilidade dos pólarons[6]. Por outro lado, uma distribuição desordenada de bipólarons também produz uma estrutura de bandas análoga à dos metais[7], com estados estendidos no nível de Fermi, preenchendo os requisitos para que haja uma transição isolante-metal. Também para as PAni-EB há esta dicotomia, para explicar a existência de uma transição para o estado metálico, entre os modelos de *rede de pólarons*[1,2] e *uma distribuição desordenada de bipólarons*[3-5,7]. Assim, a escolha por um destes modelos, para explicar a transição

isolante-metal na esmeraldina, está associada à estabilidade ou não dos defeitos do tipo pólaron na cadeia deste polímero.

Já é conhecido o fato de que para doparmos o polímero esmeraldina basta colocá-lo numa solução ácida. Os prótons atacam os sítios de nitrogênios imina[1,2,8], ligando-se ao par isolado do nitrogênio; em soluções muito ácidas pode haver protonação também dos sítios amina[8]. Também sabemos que na esmeraldina estes sítios ocorrem aos pares, onde nitrogênios imina ladeiam um anel quinóide. Quando um próton se liga a apenas um destes nitrogênios, dizemos que este defeito criado nesta cadeia é um *pólaron*, entretanto se a cada um dos dois nitrogênios imina, vizinhos ao anel quinóide, se liga um próton, então a este defeito chamamos de *bipólaron*. Estes defeitos, no caso da esmeraldina, não alteram o número de elétrons da cadeia, apenas o seu número de prótons. Os modelos de condução desenvolvidos para as polianilinas levam em conta que a presença dominante de um destes defeitos, pólarons em rede regular ou bipólarons em distribuição aleatória, levaria ao mecanismo microscópico responsável pela transição isolante-metal deste material.

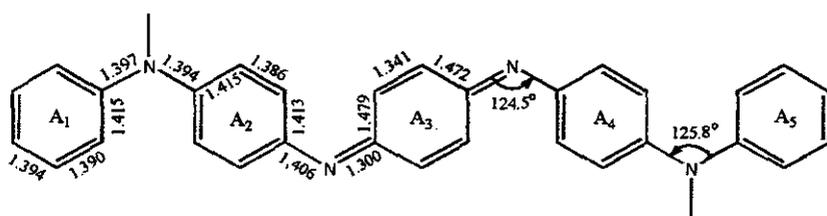
No nosso estudo, criamos estes defeitos em cadeias de tetrâmeros e octâmeros de esmeraldina com a intenção de entendermos que modificações eles causam na geometria e estrutura eletrônica das cadeias, bem como a alteração que ocorre nos espectros UV-Vis deste polímero, com o sentido de fazermos um estudo comparativo entre pólarons e bipólarons. Além disto, estudamos a estabilidade relativa entre eles num octâmero de esmeraldina. Neste sentido passamos a relatar o estudo feito.

4.1 - Influência sobre as geometrias de defeitos tipo pólaron e bipólaron

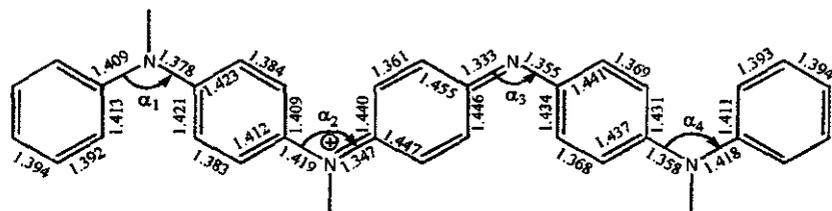
Nesta etapa do estudo, nos deteremos na análise das alterações ocorridas nas geometrias dos tetrâmeros e octâmeros de esmeraldina devido às presenças de defeitos tipo pólaron e bipólaron nestas cadeias.

4.1.1 – A geometria do tetrâmero na presença dos defeitos

a) geometria de um tetrâmero neutro de esmeraldina (EB):



b) geometria de um tetrâmero de EB protonado, com um pólaron:



c) geometria de um tetrâmero de EB protonado, com um bipólaron:

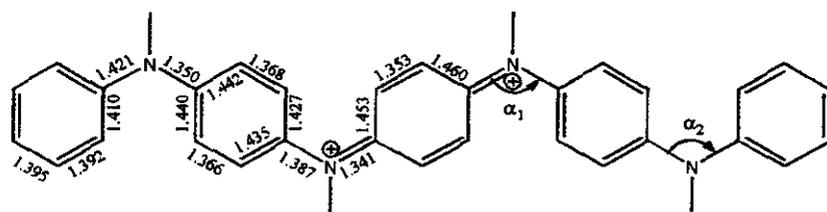


Figura 4.1 - apresentamos as geometrias de tetrâmeros: a) de EB; b) de esmeraldina com um pólaron; e c) de esmeraldina com um bipólaron.

Num tetrâmero de esmeraldina apenas podemos criar um pólaron ou um bipólaron, uma vez que há apenas um anel quinóide e, por conseguinte, dois nitrogênios imina. Assim é que nos tetrâmeros nos remetemos ao estudo de um pólaron (1^o caso) ou um bipólaron (2^o caso) presente na cadeia, comparando estes resultados com aqueles obtidos para o tetrâmero de EB neutro.

1^o caso: Na Fig.4.1, mostramos os tetrâmeros de EB em três situações: em (a) apresentamos a molécula neutra, e em (b) e (c), respectivamente, mostramos um tetrâmero protonado uma e duas vezes. Para efeito de comparação dos ângulos entre os anéis, das moléculas com defeito de carga e da neutra, a cada um foi atribuído um rótulo A_i , com $i=1, \dots, 5$. Também realizamos a nomenclatura dos ângulos entre ligações, dos tetrâmeros com defeitos, para confrontarmos com os

da molécula neutra. Inicialmente, passaremos a analisar o efeito de um pólaron sobre a geometria do tetrâmero e faremos as devidas considerações em relação à geometria de equilíbrio, na fase gasosa, do tetrâmero de esmeraldina neutro. A primeira constatação é a de que a molécula perde a sua simetria de inversão, existente na molécula neutra, após a protonação de um sítio imina. Além desta, notamos que o anel quinóide sofre uma deformação nos comprimentos de ligação, adquirindo uma geometria intermediária entre a de um anel quinóide e a de um benzenóide típicos de uma molécula neutra, como podemos ver na Fig.4.1. As ligações simples N-C e duplas N=C, no tetrâmero com o defeito, também sofrem deformações diferenciadas e a dissimilaridade está associada ao fato de que um dos nitrogênios imina foi protonado e o outro não. As ligações N-C para o nitrogênio ficam maiores que os comprimentos típicos para a molécula neutra. Para o caso das ligações feitas pelo nitrogênio imina não protonado, vemos diferenças em relação ao protonado: a ligação simples fica menor, enquanto a dupla fica maior do que as suas equivalentes na molécula neutra. Entretanto, em nenhum dos dois casos acima as ligações ficam semelhantes àquelas do tetrâmero neutro de leucoesmeraldina[9]. O anel benzenóide A_4 ligado ao nitrogênio imina sofre uma pequena deformação no sentido de sua geometria se aproximar da de um anel quinóide. No anel A_2 apenas duas ligações C-C ficam levemente maiores do que as de um anel benzenóide característico. Os demais anéis benzenóides das pontas permanecem como anéis benzenóides típicos de ponta. Na molécula com um pólaron, só os ângulos entre ligação α_2 e α_3 são maiores do que na molécula neutra, aumentando em 2° e 3° respectivamente. Os outros dois ângulos α_1 e α_4 não sofrem alterações. Mesmo assim, podemos verificar um aumento no tamanho total da cadeia.

Os ângulos entre anéis, para a molécula neutra valem $\phi(A_1, A_2)=45,4^\circ$ e $\phi(A_2, A_3)=49,9^\circ$. Para o tetrâmero com o pólaron, podemos notar um comportamento padrão - que irá ser observado também nos octâmeros onde há a presença de pólaron(s) -, onde o ângulo entre anéis mais afetado pela existência do defeito não é o

ângulo entre os anéis vizinhos ao sítio protonado, mas sim o ângulo entre o anel quinóide e o benzenóide oposto a este sítio. Ou seja, o ângulo entre os anéis vizinhos ao defeito permanece inalterado, enquanto que o ângulo entre o outro anel benzenóide e o quinóide sofre uma diminuição. Isto se torna aparente dados os valores para os ângulos entre anéis $\phi(A_1,A_2)=49^\circ$, $\phi(A_2,A_3)=50^\circ$, $\phi(A_3,A_4)=31^\circ$ e $\phi(A_4,A_5)=60,7^\circ$. Vemos que $\phi(A_2,A_3)$ fica inalterado, $\phi(A_1,A_2)$ aumenta 5° , $\phi(A_3,A_4)$ sofre uma diminuição considerável de 19° e $\phi(A_4,A_5)$ tem um aumento de 15° , em relação à molécula neutra. Este aumento é devido, em grande parte, ao fato do anel A_4 ter mudado a sua angulação, para assumir uma configuração mais planar. Esta conformação final da molécula a torna mais rígida.

É importante ressaltar que a ligação feita pelo hidrogênio, ao protonarmos a molécula neutra, é indistinguível das demais ligações N-H presentes nesta molécula. O comprimento desta ligação é o mesmo das demais, e vale 1.101 \AA .

2º caso: Agora, nos voltamos para os efeitos provocados por um bipólaron sobre a cadeia do tetrâmero. Neste caso há a protonação dos dois nitrogênios imina da cadeia. Com esta conformação, a molécula duplamente carregada mantém a mesma simetria de inversão presente na molécula neutra. Entretanto, é possível notar uma deformação bastante acentuada desta cadeia. O anel A_3 é deformado, e a sua geometria final fica intermediária a de um anel quinóide e a de um benzenóide. Os anéis benzenóides A_2 e A_4 se deformam para ter, a exemplo do anel quinóide, uma geometria intermediária entre as típicas de um anel quinóide e um benzenóide. As ligações C-N, nos sítios protonados, mudam tal que a ligação dupla se enfraquece e a ligação simples se torna mais forte. Vemos também que estas ligações, para os nitrogênios amina restantes, também se alteram; as referentes aos anéis de ponta ficam maiores e as outras menores. Os anéis benzenóides das pontas, igualmente para este caso, não sofreram qualquer tipo de deformação. Para os ângulos entre ligações, $\alpha_1=129,3^\circ$

aumenta em $\cong 5^\circ$ e α_2 não muda. Novamente verificamos um aumento no comprimento total da cadeia em função do aumento dos ângulos α_1 . Quanto aos ângulos entre os anéis, podemos dizer que apenas $\phi(A_2, A_3) = 36,5^\circ$ diminui, enquanto $\phi(A_1, A_2) = 53,6^\circ$ aumenta, porém muito pouco, em relação à molécula neutra. Neste caso há também um aumento da rigidez da molécula.

No bipólaron também observamos que as ligações N-H, nos sítios protonados, são, a exemplo do que ocorre no pólaron, de idêntica natureza das outras ocorrências na mesma cadeia. Este é um fato padrão, que será também notado no estudo dos octâmeros, que tenham na sua cadeia defeitos desta mesma natureza.

Toda esta análise da geometrias destes defeitos, tanto no pólaron quanto no bipólaron, servem para termos um indicativo de como o defeito se espalha pela cadeia, no caso, do tetrâmero. No pólaron, notamos que o defeito envolve desde as duas ligações N-C do sítio protonado até as ligações N-C do nitrogênio ligado ao anel final da cadeia e oposto ao sítio protonado pelo anel central (quinóide). O defeito toma a extensão de três nitrogênios consecutivos dentro da cadeia, alterando todos os parâmetros geométricos (comprimentos, ângulos e torções) neste intervalo.

Para o bipólaron, a extensão do defeito é ainda maior do que no caso anterior. Em função da presença dos dois sítios protonados, vemos que todas as ligações N-C são deformadas na cadeia. Além destas, há as deformações que envolvem os três anéis internos da molécula, modificando todos os parâmetros geométricos envolvidos. Neste caso, podemos dizer que apenas os anéis da ponta da cadeia não sofreram alterações em relação à molécula neutra. Donde surgiria a questão: caso a cadeia fosse maior, qual seria a extensão do defeito, fosse um pólaron ou um bipólaron? Esta questão nos leva a investigar a geometria de octâmeros com pólaron(s) e bipólaron, para saber se o

tamanho das moléculas-modelo têm ou não importância no estudo destes defeitos em suas cadeias.

4.1.2 – A geometria do octâmero na presença dos defeitos

O estudo de como os defeitos alteram a geometria da cadeia de um octâmero de esmeraldina tem, desde logo, o objetivo de avaliar a extensão das deformações conformacionais ocorridas nestas cadeias pela presença de pólaron(s) ou bipólaron. Primeiramente, trataremos das distorções ocorridas nos comprimentos de ligação das moléculas com defeito em relação à neutra. Este procedimento nos possibilitará entender como se dão estas modificações, tanto nos anéis como para as ligações C-N. Em segundo lugar, analisaremos o comportamento dos ângulos entre ligações e entre anéis destas moléculas. Veremos que há um padrão nas distorções ocorridas nas várias moléculas pela presença destes defeitos, pólaron e bipólaron, ao longo de suas cadeias. Além disto, queremos saber se é viável usar tetrâmeros para modelar o estudo destes defeitos na PANi, se podemos reputar como acurados os resultados mostrados até hoje para as polianilinas, baseados em tetrâmeros.

Examinaremos cinco cadeias de octâmeros de esmeraldina: uma com um pólaron, outra com um bipólaron e três com dois pólarons na mesma cadeia do oligômero; e compararemos estes resultados com os já obtidos no Capítulo 1 para o octâmero neutro. Os dois pólarons podem ser dispostos na molécula de três maneiras distintas, em duas delas resgatamos a simetria de inversão apresentada na molécula neutra e na outra dispomos os dois pólarons de forma assimétrica.

Os pólarons simétricos podem ser dispostos ambos externos em relação aos anéis quinóides, nos sentidos das pontas da cadeia, a que chamaremos de *2pol-e*, ou ambos internos a estes anéis, a que chamaremos de *2pol-i*. No caso dos dois pólarons situados de forma

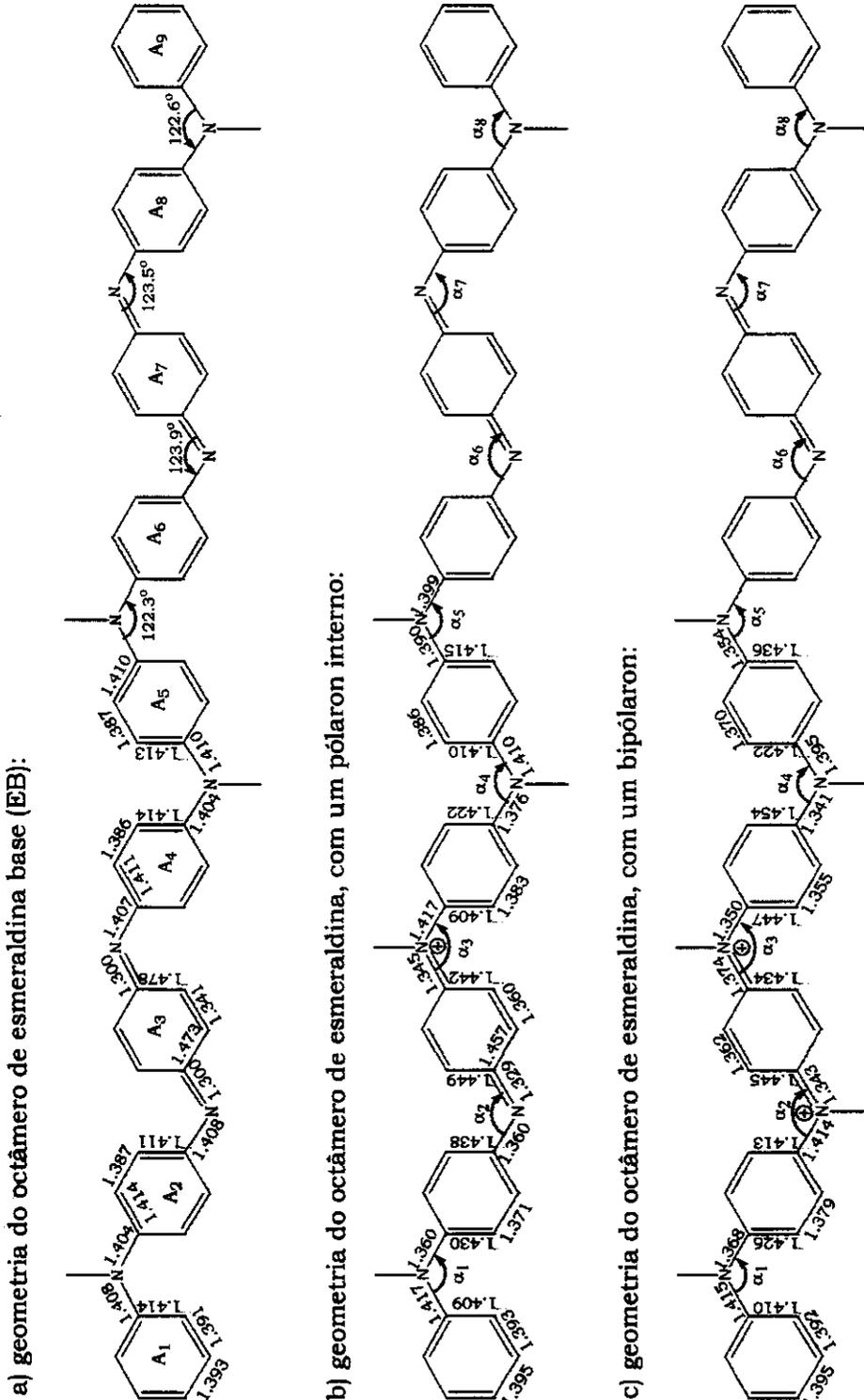


Figura 4.2: apresentamos as geometrias dos octâmeros: a) de EB; b) de esmeraldina com um polaron; e c) de esmeraldina com um bipolaron; onde estão evidenciadas as distorções causadas pelos defeitos de carga.

assimétrica na cadeia, um deles se disporá internamente e o outro

neutro, com um pólaron e com um bipólaron. Na Fig.4.3, são apresentadas as geometrias dos octâmeros com dois pólarons cada. Nas duas figuras só são rotulados os parâmetros geométricos que se distinguem daqueles da molécula neutra. Apenas três comprimentos de ligação são dados por anel, pois, em geral, as ligações opostas pela linha que une os carbonos da posição *para* são idênticas. Quando isto não ocorre, rotulamos aquele que está em desacordo com este critério. Os ângulos entre as ligações C-N-C, referentes aos rótulos α_i , com $i=1, \dots, 8$, são dados ao longo do texto e os ângulos entre anéis, $\phi(A_i, A_{i+1})$ estão dispostos na Tabela4.1. Os anéis A_1, A_2, \dots, A_9 foram nomeados com esta finalidade. Além disto, na Fig.4.3(a), não foram mostrados os seus comprimentos de ligação da *2pol-a*. A molécula é simplesmente apresentada com os sítios onde se encontram os pólarons. Este octâmero, com dois pólarons assimetricamente dispostos na cadeia, tem sua geometria idêntica a da *2pol-e*, quando o pólaron está situado externamente na cadeia, e segue a geometria da *2pol-i*, quando o defeito é interno.

Rotulamos apenas os ângulos entre ligações no *2pol-a*, pois estes parâmetros geométricos não seguem exatamente o que acontece para os outros dois octâmeros com dois pólarons. Uma característica comum entre todas as cinco moléculas, que contêm estes defeitos, é que as ligações existentes entre os prótons e os pares isolados dos nitrogênios, nos sítios onde há a protonação, são indistinguíveis das demais ligações N-H existentes na cadeia, sejam os defeitos pólarons ou bipólarons.

Analisando as duas figuras e a tabela supracitadas, vemos que as deformações induzidas pelo defeito de carga, seguem um padrão bem definido. Podemos observar, por exemplo, que os anéis quinóides vizinhos ao(s) sítio(s) protonado(s) são deformados no sentido de adquirirem uma conformação intermediária em relação às geometrias típicas de um anel benzenóide e às de outro quinóide. Um padrão análogo pode ser estabelecido para o anel benzenóide vizinho ao quinóide e oposto ao sítio protonado, no caso dos pólarons, que assume

também uma conformação intermediária entre a de um anel benzenóide e um quinóide. Este padrão não é completamente seguido, quando o defeito é um bipólaron; neste caso, os anéis que sofrem estas distorções geométricas são A_4 e A_5 , que são maiores no primeiro. E vemos que o anel A_4 é vizinho a um dos sítios protonados. Olhando a Tabela 4.1 a seguir, notamos que os ângulos entre os anéis sofrem variações significativas. Um tipo de mudança é aquela em que há uma diminuição deste ângulo. Este efeito, no caso em que os defeitos são pólarons, ocorre para o ângulo entre o anel benzenóide,

Tabela 4.1: nesta tabela são mostrados os ângulos entre anéis para os octâmeros em estudo, neutro, com um pólaron, com um bipólaron e com dois pólarons, nas suas três configurações.

Octâmeros	Ângulos entre anéis							
	$\phi(A_1, A_2)$	$\phi(A_2, A_3)$	$\phi(A_3, A_4)$	$\phi(A_4, A_5)$	$\phi(A_5, A_6)$	$\phi(A_6, A_7)$	$\phi(A_7, A_8)$	$\phi(A_8, A_9)$
<i>EB</i>	50,3°	52,6°	48,9°	50,3°	50,3°	48,9°	52,6°	50,3°
<i>Pólaron</i>	56,9°	35,7°	42,8°	49,7°	46,1°	55,3°	48,1°	45,2°
<i>Bipólaron</i>	54°	47,7°	35,3°	37,6°	54,3°	60,3°	37,8°	45,2°
<i>2pol-a</i>	52,6°	49,5°	37,9°	46,3°	48,5°	47,6°	30,5°	55,5°
<i>2pol-e</i>	49,4°	49,4°	36°	49,2°	49,2°	36°	49,4°	49,4°
<i>2pol-i</i>	58,7°	24,9°	53°	48,8°	48,8°	53°	24,9°	58,7°

vizinho ao quinóide e oposto ao sítio protonado. Este anel benzenóide se aproxima do plano definido pelos átomos de nitrogênio, do qual o anel quinóide já está próximo. Novamente, quando o defeito é um bipólaron, os anéis A_4 e A_5 é que se aproximam do plano do anel quinóide. De qualquer modo, em todos estes casos há um aumento do comprimento de conjugação devido à diminuição destes ângulos entre anéis e um correspondente aumento da rigidez destas moléculas. No que diz respeito aos ângulos entre as ligações C-N-C, também há variações dignas de nota, que são mais dependentes do tipo de defeito existente na cadeia. Quando há apenas um pólaron na molécula, os ângulos que mudam, em relação àqueles da EB neutra, são α_2 e α_3 , que têm seus valores aumentados, passando a ser respectivamente 127,1° e 126,8°. Quando o defeito é um bipólaron os ângulos afetados são α_2 , α_3 e α_4 ,

cujos valores respectivos são $126,5^\circ$, $129,2^\circ$ e $128,2^\circ$. Quando dois pólarons estão presentes na cadeia estas variações dos ângulos se dão da seguinte forma: a) para o octâmero *2pol-e*, os ângulos que aumentam são $\alpha_2=\alpha_3=126,5^\circ$; b) para *2pol-i*, apenas $\alpha_3=129,5^\circ$ muda significativamente; e c) para *2pol-a*, os ângulos entre ligações sofrem modificações da mesma ordem de *2pol-e*, com $\alpha_2=127,3^\circ$, $\alpha_3=126,2^\circ$, $\alpha_5=126,5^\circ$, $\alpha_6=126,3^\circ$ e $\alpha_7=126,4^\circ$; neste caso, estas modificações não seguem um padrão, como nos casos precedentes, devido à inexistência da simetria de inversão.

Para finalizar esta discussão sobre as modificações nas geometrias destes octâmeros, vamos relatar as variações ocorridas nos comprimentos das ligações C-N, tanto duplas quanto simples. Podemos verificar, nas figuras 4.2 e 4.3, que, quando o defeito existente nas cadeias é do tipo *pólaron*, as ligações C-N, no sítio em que houve a protonação, ambas são enfraquecidas e aumentam de comprimento. Para o nitrogênio imina, vizinho ao sítio protonado, a ligação dupla aumenta e a simples diminui de tamanho. Também acontece o mesmo tipo de variação para as ligações do nitrogênio amina vizinho ao anel de ponta, independentemente do tipo do defeito que ocorra na molécula. Se olharmos para o nitrogênio amina, situado entre os anéis A_4 e A_5 , vemos que a ligação C-N, mais próxima ao defeito, diminui de comprimento, qualquer que seja o defeito, entretanto, apenas para o bipólaron, há a diminuição da outra ligação C-N deste sítio. Quando existe um bipólaron na cadeia, ainda há uma ligação C-N com o comprimento bastante diminuído, é a ligação mais próxima ao defeito para o nitrogênio vizinho ao anterior; quando o defeito é um pólaron, esta ligações, ambas, sofrem uma pequena diminuição nos seus comprimentos, que eventualmente podem ser desprezadas.

De toda esta análise, se evidencia a noção de que o tetrâmero é uma molécula-modelo pequena demais para analisarmos o efeito causado pela presença de um defeito na cadeia, seja ele um pólaron ou um bipólaron. Porque as deformações, ocorridas nas diferentes

moléculas examinadas, se estendem por mais de uma unidade tetramérica. Em particular, para o caso do bipólaron, o defeito se prolonga por quatro anéis e cinco nitrogênios, tomando mais da metade do oligômero. Ou seja, se quisermos estudar estes defeitos, qual o papel deles no modelos de condução para estes polímeros, então devemos usar moléculas que tenham pelo menos o tamanho dos octâmeros.

Além desta de análise que fizemos, ainda há por realizar o estudo de como a carga extra se espalha pela cadeia com a presença destes defeitos. Ainda, resta saber se há qualquer relação entre as deformações das geometrias destes oligômeros e a mudança do estado de carga destas moléculas. Apresentaremos esta etapa da análise na seção seguinte.

4.2 – Um balanço das cargas eletrostáticas nos oligômeros de esmeraldina com defeitos tipo pólaron e bipólaron

As polianilinas são polímeros cuja flexibilidade química é uma das suas principais características, por permitir o acesso a vários estados isolantes, alcançados em função da razão entre o número de unidades reduzidas e oxidadas presentes ao longo das cadeias. Esta flexibilidade é devida ao fato dela ser formada por unidades de conexão quimicamente diferentes: os átomos de nitrogênio (que podem aparecer tanto no estado de oxidação *amina* quanto *imina*), que estabelecem as ligações entre anéis de carbono (que podem ter uma geometria típica dos anéis benzenóides ou dos quinóides). Na esmeraldina estas unidades aparecem idealmente em igual número, dando origem a esta que é a variedade de PANi 50% oxidada. Este polímero pode ser considerado do tipo AB. Polímeros desta natureza exibem uma onda de densidade de carga (ODC), uma vez que suas unidades constituintes têm diferentes eletroafinidades. Vários trabalhos teóricos foram produzidos no sentido de investigar a estrutura eletrônica de cadeias heteroatômicas simples, do tipo AB[10,11]. Nestes modelos, a física de uma cadeia diatômica é dominada por dois parâmetros, o acoplamento

elétron-fonon e a diferença na energia por sítio entre as suas duas unidades constitutivas.

A EB é a forma mais condutora dentre as PANi, mediante tratamento em meio ácido, i.e., por protonação dos sítios imina. Com a protonação destes sítios, há uma transformação das unidades *imina* em unidades *amina* positivamente carregadas (NH⁺). Não esqueçamos que, neste processo, o número de elétrons nas cadeias não varia pela protonação das unidades *imina*. Choi e Mele[10] realizaram cálculos baseados na hamiltoniana “*tight-binding*” para a esmeraldina, nos quais apenas os sítios dos nitrogênios foram levados em conta. Eles mostraram que uma segregação em fases protonadas e não-protonadas era esperada, devida à natureza heteroatômica do material.

Num trabalho inspirado nos resultados de Choi e Mele[10], dos Santos e Brédas[12] realizaram uma investigação teórica das propriedades da variedade pernigranilina, quando protonada, efetuando cálculos baseados na hamiltoniana de Su-Schrieffer-Heeger. Nele, é apresentada pelos autores a evolução das ODC para um oligômero de PEB, com trinta anéis e nitrogênios, tanto no estado fundamental, quanto para vários níveis de protonação. Nesta seção, vamos apresentar um resultado semelhante para os oligômeros de EB, nos quais baseamos o nosso estudo. Vamos analisar como se comporta a ODC para estas moléculas no estado fundamental e nos demais estados protonados, já mencionados.

Estas ODC, para o tetrâmero e para o octâmero, foram construídas a partir da análise das cargas eletrostáticas do resultado AM1, para cada átomo destas moléculas. Nas ODC, apresentamos apenas as cargas líquidas de cada constituinte destas cadeias, os anéis e os nitrogênios. Para os anéis, estas cargas líquidas são o resultado da soma das cargas dos seus carbonos e hidrogênios e, para os nitrogênios, quando ocorrem na forma imina, são apenas a sua própria

carga, porém, se eles aparecem na forma amina, são a soma de suas cargas com a do átomo a eles ligados.

Na Fig.4.4 abaixo, apresentamos as ondas de densidade de carga,

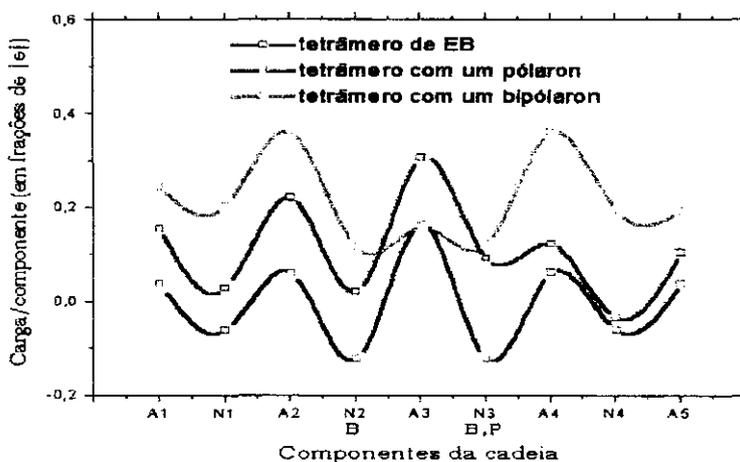


Figura 4.4: evolução das ondas de densidade de carga (ODC) nos tetrâmeros neutro protonado com um e dois prótons

respectivamente, para os tetrâmeros neutro, com um pólaron e com um bipólaron. Nesta figura, ao longo do eixo dos componentes, indicamos os sítios que foram protonados com *P*, para o pólaron, e *B*, para o bipólaron. Nela podemos visualizar que os períodos são mantidos para as três ODC, havendo apenas mudanças nas amplitudes destas ondas em função da presença de próton(s) na cadeia. Vemos também uma translação das ODC ao longo do eixo da Carga/componente, nos tetrâmeros, em função da carga de cada molécula, i.e., para o tetrâmero neutro, cuja carga total é zero, a ODC está oscilando em torno deste valor, enquanto as ODC das moléculas com um *pólaron* ou um *bipólaron* oscilam respectivamente em torno da carga igual a $\frac{1}{9}$ de $|e|$,

a carga do elétron, e igual a $\frac{2}{9}$ de $|e|$. Isto ocorre em função da carga que cada molécula passa a ter após uma ou duas protonações. A ODC referente ao tetrâmero com um pólaron mostra uma alteração, em relação à da molécula neutra; pois, para os seus componentes correspondentes entre si, o nitrogênio N_3 aparece com a sua carga maior do que a de N_2 , o anel A_4 tem sua carga menor do que A_2 , e N_4

tem carga levemente menor do que a de N_1 . Já para o tetrâmero com o bipólaron, a ODC apresenta uma grande mudança de perfil nas intensidades relativas dos sítios N_2 , A_3 e N_3 em relação aos mesmos sítios da EB neutra.

Na Fig.4.5, apresentamos as ODC para os octâmeros neutro, com um pólaron e com um bipólaron. Nesta figura, ao longo do eixo dos componentes, indicamos os sítios que foram protonados com P , para o pólaron, e B , para o bipólaron. Novamente, podemos visualizar que os períodos das oscilações são mantidos para as três ODC, havendo apenas mudanças nas amplitudes destas ondas em função da presença de próton(s) na cadeia. Para os octâmeros não há a translação das ODC ao longo do eixo da Carga/componente, como nos tetrâmeros. A ODC referente ao octâmero com um pólaron mostra uma alteração em relação à da molécula neutra, que é diretamente associada à carga eletrostática de cada componente.

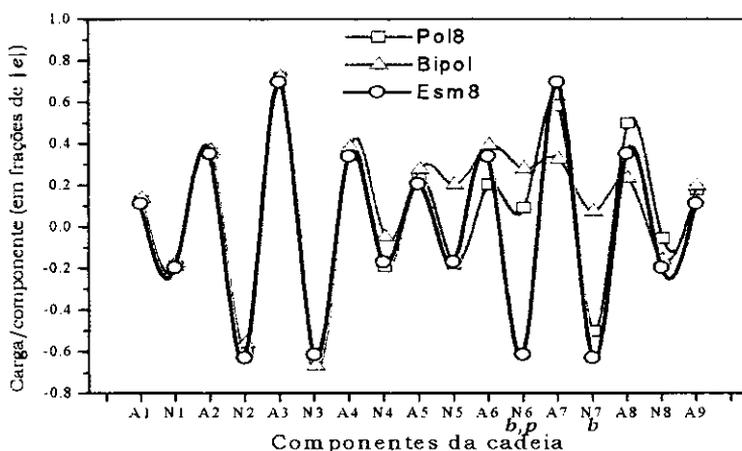


Figura 4.5: evolução das ODC para octâmeros neutro, com um pólaron e com um bipólaron.

O valor da carga para o nitrogênio N_6 passa a ser de $0,09|e|$, uma carga positiva; o nitrogênio N_7 tem a sua carga diminuída, em módulo, passando de $-0,63|e|$ para $-0,50|e|$; e o anel A_6 , também: sua carga passa de $0,34|e|$ para $0,20|e|$. Estas variações estão restritas à unidade tetramérica onde foi realizada a protonação. Já o octâmero com o bipólaron, apresenta uma grande mudança de perfil da sua ODC, na

unidade da cadeia que foi protonada duas vezes. Esta distorção na ODC se estende pela unidade onde se encontra o bipólaron e inclui o anel central e o nitrogênio N₄. Associando a análise feita das geometrias dos octâmeros, com um pólaron e um bipólaron, com a das ODC destas moléculas, podemos dizer que os defeitos ocorrem ao longo de uma região limitada da cadeia, abrangendo o tetrâmero onde ocorre a protonação, seja uma ou duas vezes. Este resultado é bastante diferente para outros polímeros conjugados, como o poliacetileno, onde a deformação se espalha por várias unidades da cadeia. Este fato ocorre, porque as PANi são polímeros do tipo AB. Nestes polímeros, as deformações ocorridas na geometria acontecem para manter as características da ODC. Aqui, mais uma vez, não vemos os tetrâmeros como boas moléculas-modelo, para estudar os efeitos provocados nas cadeias pela presença de pólarons ou bipólarons. Com a utilização de tetrâmeros para esta finalidade, perde-se muito da riqueza de detalhes, que se sucedem nestes sistemas moleculares, tanto concernentes a sua estrutura eletrônica, quanto em relação às conformações apresentadas.

Agora, apresentamos, na Fig.4.6, as ODC para os octâmeros com dois pólarons presentes nas cadeias. Nesta figura, fica mais claro o que já foi dito, quando estudamos as deformações ocorridas nas geometrias das moléculas com dois pólarons nas cadeias.

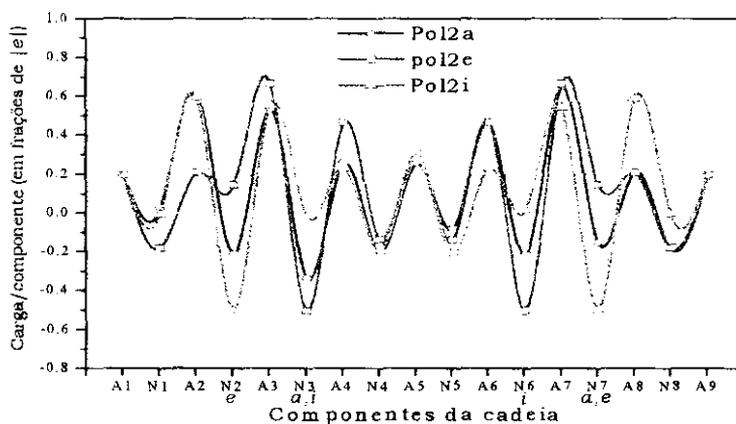


Figura 4.6: evolução das ODC para os octâmeros, em cujas cadeias há dois pólarons, o *2pol-a*, o *2pol-e* e o *2pol-i*.

Naquela oportunidade dissemos que a geometria da unidade da *2pol-a*, com o pólaron situado externamente na cadeia, segue a da *2pol-e*, enquanto a que tem o pólaron localizado internamente na cadeia segue a da *2pol-i*. Como consequência deste fato, que a ODC para a *2pol-a* é intermediária às da *2pol-e* e da *2pol-i*. As ODC das *2pol-a* e *2pol-i* são superpostas até o anel A_2 destas moléculas, enquanto as ODC das *2pol-a* e *2pol-e* são superpostas até o anel A_8 . A partir daí, a ODC da *2pol-a* a oscilar entre as outras duas, voltando a coincidir com elas no anel central da cadeia. Neste caso é possível notar como as deformações geométricas estão associadas às ODC destes octâmeros.

Para os octâmeros com um pólaron e um bipólaron notamos algumas alterações nas suas ODC se comparadas com o neutro: 1) no caso da cadeia com um pólaron, o nitrogênio N_6 , que foi protonado, tem sua carga muito modificada, os anéis A_6 e A_8 também; 2) a ODC do octâmero com o bipólaron apresenta grandes diferenças em relação à do neutro entre o nitrogênio N_4 - que se situa na outra metade da cadeia, dada a posição do defeito - e o N_8 . As deformações destas ODC acabam por comprovar que um tetrâmero é um oligômero pequeno para avaliar estes defeitos, que se mostram mais extensos que a cadeia tetramérica. Para o caso em que os octâmeros têm dois pólarons nas suas cadeias notamos que as ODC apresentam as maiores deformações situadas nos nitrogênios protonados e em um anel vizinho e em outro oposto a ele pelo próximo nitrogênio, e.g., se o nitrogênio protonado é o N_2 , então o anel A_2 tem sua carga alterada, assim como o A_4 , oposto a N_2 por N_3 .

Para estes oligômeros que estamos estudando, aquele que apresenta as maiores distorções, seja da sua geometria, seja da sua ODC, em relação à molécula neutra, é o octâmero com um bipólaron. Os octâmeros com um ou dois pólarons apresentam alterações em suas ODC, comparadas à da EB neutra, que não chegam a transladar para cima ou para baixo da linha de carga igual a zero completamente. Estes fatos indicam que o bipólaron é um defeito que causa deformações expressivas nas cadeias. O custo energético para a cadeia manter um

defeito como o bipólaron é muito alto. O que é comprovado pelos valores de formação de cada octâmero com um bipólaron ou dois pólarons. Na Tabela 4.2, abaixo, mostramos estes valores de formação para todos os octâmeros em estudo.

Tabela 4.2 : valores de formação para os octâmeros de EB neutro, com um pólaron, com um bipólaron e com dois pólarons na cadeia.

Octâmeros	Calores de formação (em kcal/mol)
De EB neutra	391,6
Com um pólaron	521,0
Com um bipólaron	717,2
<i>2pol-a</i>	668,9
<i>2pol-e</i>	671,7
<i>2pol-i</i>	666,2

Olhando a Tabela 4.2, podemos notar que há um aumento significativo nos valores de formação dos octâmeros com defeitos, em relação ao neutro. Este acréscimo nos valores de formação, tendo por base o octâmero neutro, se situa entre 33% e 83%, respectivamente para um pólaron e um bipólaron. Cadeias com dois pólarons têm os seus valores de formação maiores do que o da neutra entre 70,1%, o *2pol-i*, e 71,5%, o *2pol-e*; um aumento menor do que o devido à presença de um bipólaron na cadeia. Estes valores de formação para cada uma destas moléculas, com ou sem defeito(s), mostrados na Tabela 4.2, indicam que os pólarons podem ser os responsáveis pela condutividade destes polímeros, quando dopados em solução ácida. Os octâmeros com dois pólarons, tendo um valor de formação menor do que na situação com um bipólaron, indicam qual o sentido da estabilidade relativa entre as moléculas com defeitos: um octâmero com dois *pólarons* é mais estável do que com um *bipólaron*. Novamente, olhando para a Tabela 4.2 e para as figuras 4.5 e 4.6, podemos ver que: (i)- se o primeiro sítio a ser protonado é o do nitrogênio N₆, então, usando o critério de energia, o próximo sítio a ser protonado seria o N₃ e logo após o N₂, por este critério seria improvável que o sítio N₇ fosse protonado; (ii)- caso o primeiro sítio a ser protonado fosse o N₇, então o

próximo seria o sítio N_3 e em seguida o N_2 , sendo improvável a protonação de N_6 .

Estes resultados, concernentes ao gasto energético na protonação dos possíveis sítios imina dos octâmeros, são análogos aos resultados de dos Santos e Brédas[12], quando calculam a energia associada à segunda protonação em função da distância entre os sítios protonados, para a pernigranilina. Toda esta análise reforça a idéia de que uma cadeia com dois pólarons é mais estável que uma com um bipolaron. E, neste ponto, voltamos à discussão existente na literatura específica: quais seriam os defeitos responsáveis pela transição isolante-metal nas PAni. Para nós fica claro que os pólarons ocupam este lugar de destaque na condução elétrica nestes polímeros. Vários trabalhos[1,2,8,9,13-20] foram produzidos indicando os pólarons como os principais protagonistas no processo de condução na esmeraldina. Em particular, foi proposto um modelo de metal-granular[19,20] para a polianilina, com base em dados de susceptibilidade magnética. A observação de que a susceptibilidade de Pauli cresce linearmente com a dopagem, começando para níveis muito baixos de protonação, sugere o aparecimento de uma fase que contém *spins* desemparelhados (por exemplo, pólarons), já no início deste processo. Estudos com oligômeros de polianilina[21] mostraram que os tetrâmeros suportam apenas bipolarons, enquanto octâmeros admitem os pólarons e apresentam uma susceptibilidade magnética similar à do polímero. Os nossos resultados são consistentes com estas idéias.

A próxima etapa a que nos propusemos neste estudo é simular os espectros de absorção óptica para estes oligômeros, com os quais vimos trabalhando até o presente momento. Na seção a seguir apresentaremos estes resultados.

4.3 – Espectros de absorção óptica para os oligômeros de EB protonada

Como já vimos fazendo ao longo deste trabalho, vamos simular teoricamente os espectros destes oligômeros protonados de esmeraldina

com a finalidade de compará-los tanto com resultados experimentais, quanto com os espectros para as moléculas neutras. De um lado, queremos entender o que muda na estrutura eletrônica das moléculas com a protonação. De outro, queremos fornecer mais elementos no sentido de indicar se seriam de fato os pólarons os defeitos responsáveis pela transição isolante-metal nas polianilinas, comparando os espectros simulados teoricamente para os octâmeros protonados uma ou duas vezes com resultados experimentais obtidos para a esmeraldina dopada.

Para estas simulações, utilizamos o método ZINDO-S/CI[ver Apêndice], com uma expansão em 600 determinantes de excitações simples para os tetrâmeros e 900 determinantes para os octâmeros. Os espectros apresentados têm as suas intensidades normalizadas pelo pico localizado em 185nm, característico das PANi, entretanto, para uma melhor visualização destes, omitimos estes picos mostrando as absorções a partir de 210nm. Medidas modernas para a absorção óptica na região do UV-visível para estes polímeros[24,25], assim como outros resultados mais antigos[1,2,25-31], realizados em função do nível de dopagem[26], são apresentados e discutidos à luz dos nossos cálculos.

Uma característica comum a todos estes trabalhos que relatam as medidas destes espectros de absorção para a esmeraldina é que todos eles deixam de absorver na região de 610nm a 635nm e apresentam dois novos picos, um na região de 430nm e outro na de 825nm. Lu *et alli* sintetizam e medem estes espectros para oligômeros de esmeraldina, um octâmero terminado por um grupo fenil. O seu espectro mostra um pico de absorção em 740nm, quando em solução 4 molar de ácido clorídrico (HCl). Entretanto, o pico devido à transição $\pi-\pi^*$, situado em torno de 310nm, não desaparece, apenas tem a sua intensidade diminuída.

Na Fig.4.7 abaixo, apresentamos os espectros teóricos para os tetrâmeros com defeito, com um pólaron e com um bipólaron. O terceiro espectro que aparece é o da molécula neutra. Comparando estes três espectros, vemos que o pico existente no tetrâmero neutro em 270nm, se situa em 277nm, para os outros com os defeitos. O pico de absorção em 325nm desaparece nas moléculas carregadas.

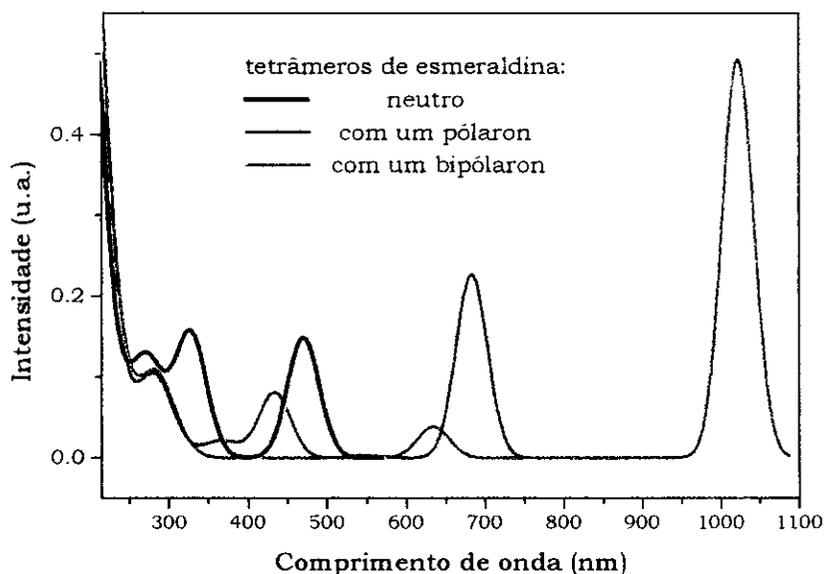


Figura 4.7: espectros simulados teoricamente para tetrâmeros de esmeraldina neutro, com um pólaron e com um bipólaron.

Entretanto, para a molécula com o pólaron, surgem dois novos picos, um em 430nm e outro em 680nm, estando em acordo com os resultados experimentais, ao passo que, quando o defeito é um bipólaron, dois picos aparecem um em 630nm e outro em 1020nm. Este último pico é nitidamente um pico de transferência de carga, a sua transição de origem é HOMO-LUMO, onde o HOMO é um orbital estendido por toda a molécula e o LUMO é concentrado na região do defeito, deslocando carga principalmente das pontas da molécula para esta região. Por estas simulações em tetrâmeros de esmeraldina, vemos que defeitos do tipo pólaron são úteis para explicar as modificações ocorridas nos espectros do polímero dopado. Já o modelo de um

tetrâmero com um bipólaron pode não ser o mais adequado para tal explicação.

Os espectros simulados para os octâmeros de esmeraldina, com apenas um defeito, têm muitas outras estruturas em relação aos dos tetrâmeros. Isto ficará mais claro, quando virmos, na Fig.4.8, os espectros para os octâmeros com um pólaron e com um bipólaron, comparados ao da molécula neutra.

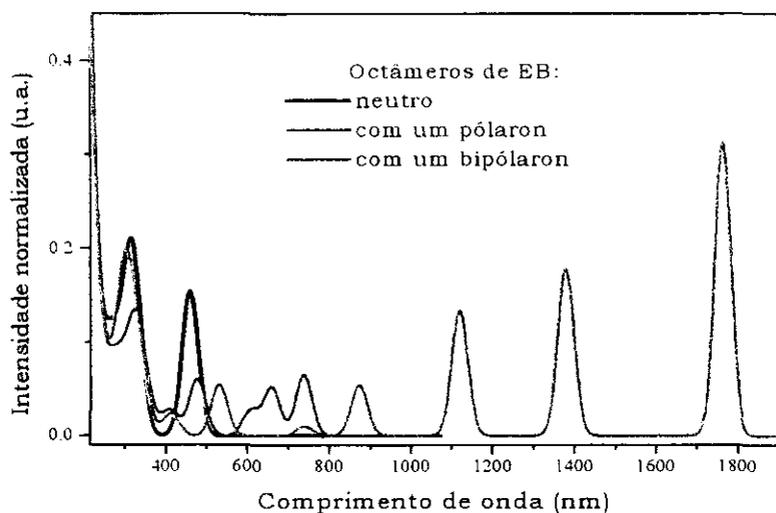


Figura 4.8: espectros para os octâmeros neutro, com um pólaron e com um bipólaron.

Nesta figura, podemos ver que o comportamento para o espectro simulado para a molécula com um pólaron é análogo ao do tetrâmero com este mesmo defeito; apenas vemos que no octâmero o pico de mais baixa energia ganha uma estrutura. Para este oligômero, há absorção em 600nm, 655nm e 730nm, e não só em 680nm como no tetrâmero. O pico, que, no tetrâmero aparece em 430nm, sofre um desvio para o vermelho no octâmero situando-se agora em 470nm. Quando o defeito no octâmero é um bipólaron, vemos que aparecem três picos de transferência de carga, em 1100nm, em 1375nm e em 1760nm, em vez de um como no tetrâmero. As transições neste caso são (HOMO-1)-LUMO e HOMO-LUMO, com o HOMO sendo um orbital localizado sobre os três anéis situados no lado oposto ao defeito, o HOMO-1, localizado nos dois anéis da mesma extremidade deste, e o LUMO sendo

localizado sobre o defeito. O espectro óptico medido experimentalmente mostra um pico de absorção largo, na região que vai de 700nm a 1000nm. No espectro simulado para o octâmero com um pólaron, podemos ver uma região de absorção entre 570nm e 750nm, enquanto que, para o oligômero com um bipólaron, as absorções são bem localizadas, em 735nm, 870nm e 1115nm. Sadighi *et alli*[32] sintetizaram oligômeros de PANi, variando os seus tamanhos entre 8 e 24 unidades monoméricas. Notamos que, para oligômeros menores, a absorção simulada para o *bipólaron* é um bom modelo para explicar os resultados experimentais obtidos para este espectro[32]. Porém, quando o tamanho dos oligômeros cresce, é absorção simulada para o *pólaron* que parece quantitativa e qualitativamente mais apropriada para descrever a absorção relativa à esmeraldina dopada.

Reproduziremos os espectros experimentais medidos por Sadighi *et alli* para oligômeros de vários tamanhos de moléculas. Os oligômeros sintetizados podem ter 7, 8, 9, 10, 16 e até 24 unidades monoméricas. Para os octâmeros de esmeraldina protonados, notamos que a absorção cresce monotonamente a partir de 600nm.

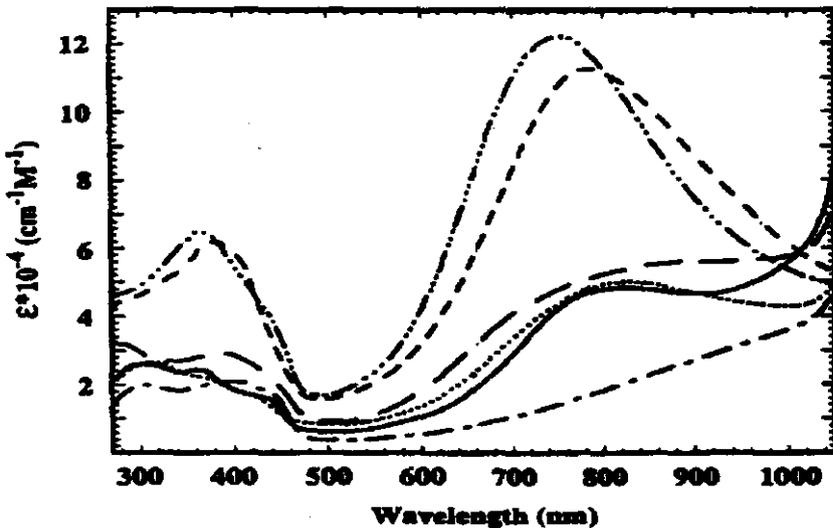


Figure 4: Protonated emeraldines of phenyl-capped oligoanilines in DMF: 7-mer (28), —, 8-mer (27a), - -; 9-mer (29), ···; 10-mer (30), — — —, 16-mer (31), - - -; 24-mer (32), - - - -.

Figura 4.9: figura extraída da ref.[32], com sua legenda original, relacionando os espectros com os tamanhos dos oligômeros.

Este comportamento está melhor descrito pelo modelo de *bipólarons*. Entretanto, quando o tamanho dos oligômeros cresce, até chegar a ter 26 unidades, na região entre 500nm e 1000nm, aparece um pico, centrado ao redor de 700nm. Este pico é melhor descrito pelo modelo de *pólarons*. Assim que para oligômeros pequenos, a existência de *bipólarons* é compatível com os resultados experimentais. Porém, para cadeias longas, como as dos polímeros, o modelo que parece ser mais apropriado para descrever o material dopado quantitativa e qualitativamente é o dos *pólarons*. Podemos ver nos espectros simulados para os octâmeros, tanto com um *pólaron* (Fig.4.8), quanto com dois *pólarons* (Fig.4.10), que eles reproduzem adequadamente os espectros experimentais das cadeias longas.

Ainda para o bipólaron, vemos que há um pico em 525nm. Este pico aparece muito desviado para o vermelho se comparamos com a experiência, já podendo ser entendido como devido ao defeito, porém mostrando acordo para o pico das transições $\pi-\pi^*$, situado em 410nm. Estes resultados teóricos são conclusivos no sentido de dirimir a questão de qual tipo de defeito é de fato o responsável pelo mecanismo microscópico de condução nas PANi. O modelo de *pólarons* parece ser o mais apropriado para explicar a transição isolante-metal na esmeraldina, quando as cadeias são longas. Porém em oligômeros pequenos parece haver uma coexistência dos dois tipos de defeitos.

Esta opção, que fazemos neste ponto da discussão, é corroborada pelos resultados mostrados na Fig.4.10, onde mostramos os espectros para octâmeros com dois *pólarons*. Na Fig.4.10, mostramos os espectros para os octâmeros *2pol-a*, *2pol-e* e *2pol-i*. Os octâmeros *2pol-e* e *2pol-i*, que apresentam uma simetria de inversão, apresentam apenas um pico de absorção, respectivamente em 730nm e 645nm, na região de menor energia. O *2pol-a* apresenta dois picos nesta região, em 640nm e 710nm. A não existência de simetria nesta molécula é que permite a presença dos dois picos. Para as outras moléculas há um impedimento de simetria para a ocorrência do outro pico. O espectro da *2pol-a* é bastante semelhante ao do octâmero com um *pólaron*, apenas as

absorções na região de menor energia são mais intensas para a primeira, pelo fato de serem dois os defeitos presentes na cadeia.

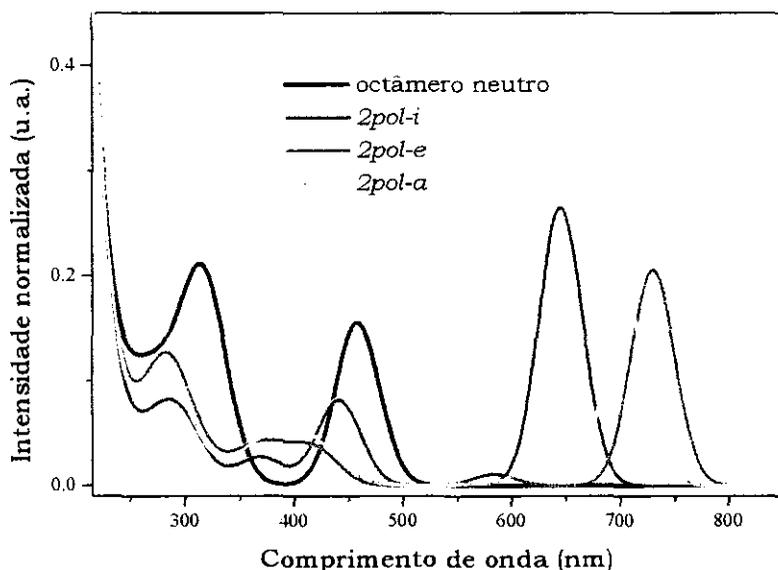


Figura 4.10: espectros simulados para os octâmeros neutro e com dois pólarons (*2pol-a*, *2pol-e* e *2pol-i*).

Elas são, nas duas moléculas, devidas a transições de mesma natureza. Para cada um destes três octâmeros há uma absorção de energia intermediária, para o *2pol-a* e *2pol-e* os picos ocorrem entre 380nm e 450nm, enquanto que, para o *2pol-i*, o pico é centrado em 440nm. Estas transições são equivalentes àquela, que, no tetrâmero, ocorre em 430nm, estando em excelente acordo com resultados experimentais obtidos para PANi dopada em solução de NMP (N-metil-pirrolidona).

Estes resultados teóricos para os espectros, para as geometrias, para as ODC e ainda para os calores de formação destas moléculas se associam consolidando a idéia de que os *pólarons* têm uma função preponderante no mecanismo de condução elétrica das polianilinas, os polímeros. Estes resultados, junto com outros existentes na literatura[1,2,8,10,13-21], se somam neste sentido. Como foi dito por Lavarda *et alii*[5], “uma prova definitiva da estabilidade dos *pólarons*

ainda não foi apresentada”, e esta seria a razão para buscar um novo modelo que explicasse a existência de uma estrutura de banda metálica com estados estendidos na energia de Fermi. Entretanto, o que vimos ao longo deste capítulo é que os octâmeros com *pólaron(s)* mostram maior acordo com a experiência, naquelas propriedades que são mensuráveis. Os nossos cálculos confirmam a maior estabilidade destes defeitos em relação aos *bipólaron*s em moléculas maiores do que tetrâmeros. As deformações produzidas por um bipólaron tanto na geometria, quanto na ODC das cadeias dos oligômeros, que foram estudados, são muito grandes e, portanto, onerosas do ponto de vista energético. Tudo isto nos leva a crer na preponderância destes defeitos, os *pólaron*s, no mecanismo de condução das PANi.

Referências do Capítulo 4

1. S. Stafström, J.L. Brédas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang and A.G. MacDiarmid, **Phys. Rev. Let.** **59**, 1464(1987).
2. A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, W.S. Huang and A.G. MacDiarmid, **Synth. Met.** **18**, 303(1987).
3. P. Phillips and H.-L. Wu, **Science** **252**, 1805(1991).
4. H.-L. Wu and P. Phillips, **Phys. Rev. Let.** **66**, 1366 (1991).
5. F.C. Lavarda, M.C dos Santos, D.S. Galvão and B. Laks, **Phys. Rev. Let.** **73**, 1267 (1994).
6. H.A. Mizes and E.M. Conwell, **Phys. Rev. Let.** **70**, 1505(1993).
7. D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P. Melo and M.J. Caldas, **Phys. Rev. Let.** **63**, 786 (1989).
8. J.C. Chiang and A.G. MacDiarmid, **Synth Met.** **13**, 193 (1986).
9. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter and A.J. Epstein, **Synth. Met.** **18**, 285 (1987).
10. H.-Y. Choi and E.J. Mele, **Phys. Rev. Let.** **59**, 2188 (1987).
11. M.C. dos Santos and J.L. Brédas, **Phys. Rev. Let.** **62**, 2499 (1989) e referências ali citadas.
12. M.C. dos Santos and J.L. Brédas, **Phys. Rev. B** **40**, 11997 (1989).

13. M.G. Roe, J.M. Ginder, A.J. Epstein, M. Angelopoulos and A.G. MacDiarmid, **Phys. Rev. Let.** **60**, 2789(1988).
14. S. Stafström and J.L. Brédas, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** **160**, 405(1988).
15. J.M. Ginder, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, **Solid State Com.** **63**, 97(1987).
16. S. Stafström, **Chem Phys. Let.** **131**, 415(1986).
17. S. Stafström, **Synth Met.** **18**, 387(1987).
18. S. Stafström, B. Sjögren and J.L. Brédas, **Synth Met.** **29**, E219(1989).
19. F. Zuo, M. Angelopoulos, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, **Phys. Rev. B** **36**, 3475(1987).
20. L.W. Shacklette and R.H. Baughman, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** **189**, 193(1990).
21. L.W. Shacklette, J.F. Wolf, S. Gould and R.H. Baughman, **J. Chem Phys.** **88**, 3955(1988).
22. M. C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kichner and U.T. Mueller-Westerhoff, **J. Am. Chem. Soc.** **102**, 589 (1980).
23. J.E. de Albuquerque, **Tese de Doutorado**, apresentada na USP de São Carlos, sob orientação do prof. Dr. R.M. Faria (1996).
24. J.A. Malmonge, **Tese de Doutorado**, apresentada na USP de São Carlos, sob orientação do prof. Dr. Milton S. de Campos, com a co-orientação do prof. Dr. L.H. Mattoso (1997).
25. T. Taka, J. Laakso and K. Levon, **Solid State Com.** **92**, 393(1994).

26. J. Stejskal, P. Kratochvil and N. Radhakrishnan, **Synth Met.** **61**, 225(1993).
27. Y. Cao, **Synth Met.** **35**, 319 (1990).
28. Y. Cao, S. Li, Z. Xue and D. Guo, **Synth Met.** **16**, 305 (1986).
29. F.-L. Lu, Fred Wudl, M. Nowak, and A.J. Heeger, **J. Am. Chem. Soc.** **108**, 8311 (1986).
30. S.D. Phillips, G. Yu, Y. Cao and A.J. Heeger, **Phys Rev. B** **39**, 10702 (1988).
31. M. Angelopoulos, J.M. Shaw, W.-S. Huang and R.D. Kaplan, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** **189**, 221(1990).
32. J.P. Sadighi, R.A. Singer and S.L. Buchwald, **J. Am. Chem. Soc.** **120**, 4960(1998).

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, utilizamos os métodos semi-empíricos AM1 e ZINDO-S, baseados na teoria Hartree-Fock, para fazer um estudo conformacional e de estrutura eletrônica de oligômeros-modelo das polianilinas. Estes métodos se baseiam em hamiltonianas, nas quais todas as interações eletrônicas são ou computadas, através do potencial coulombiano, ou são corrigidas por parâmetros experimentais. A utilização desta metodologia nos possibilita trabalhar com oligômeros-modelo do polímero, pois estamos querendo estudar defeitos localizados em sistemas extensos. É por isto que não podemos usar métodos que simulem uma cadeia polimérica pela utilização de condições periódicas de contorno, pois eles não seriam adequados aos nossos objetivos. Assim como também não seria indicada a utilização de métodos que produzissem informações apenas qualitativas, como os aqueles que levam em consideração apenas os elétrons π de sistemas conjugados e, também, podem ser aplicados a sistemas extensos ou com condições periódicas de contorno, ou como os cálculos baseados na hamiltoniana "tight-binding".

Os resultados, que obtivemos para os oligômeros, reproduziram bem as geometrias e espectros de absorção óptica medidos experimentalmente para os polímeros. Acreditamos que o procedimento adequado, moderno para estudarmos estes problemas é usando oligômeros e os métodos tanto **ab initio**, quanto os semi-empíricos baseados na teoria Hartree-Fock. Até porque, foi mostrado experimentalmente, para as oligoanilinas neutras tendo entre 4 e 24 unidades monoméricas, que os espectros de absorção, na região do UV-visível, de um dado estado de oxidação são essencialmente iguais; a

substituição ou a variação do comprimento da cadeia não produzem qualquer mudança significativa nos espectros.

Passaremos, agora, a enumerar as conclusões inéditas, obtidas teoricamente, deste trabalho:

- os efeitos de tamanho sobre as conformações de equilíbrio dos oligômeros estudados, na fase gasosa, é ínfima para as três variedades de PANi. O crescimento das cadeias não foi acompanhada de modificações significativas dos parâmetros geométricos; entretanto notamos que mesmo as pequenas variações nos ângulos de torção ocorridas foram suficientes para provocar alterações sensíveis nos espectros de absorção, como os desvios para o azul nas variedades LEB e EB e um desvio para o vermelho do pico situado no visível para a PEB.
- Tetrâmeros e octâmeros de polianilinas são moléculas que já reproduzem adequadamente as propriedades conformacionais e espectrais do polímero, pois tanto os parâmetros geométricos das moléculas, quanto os seus espectros têm boa concordância com os seus resultados experimentais obtidos em solução ou a partir de filmes dos polímeros.
- Apenas para a variedade EB aparece uma certa discrepância entre os espectros medidos tanto para polímeros, quanto para oligômeros em solução ou em filmes e os simulados teoricamente. Em particular, a estrutura associada ao éxciton molecular, medida experimentalmente, varia entre 545nm e 630nm, quando em solução e em função do solvente, já quando ela é obtida por síntese seca, ele se situa em 495nm. Em nossos cálculos, eles se encontram em 470nm para o tetrâmero e em 460nm para o octâmero. Certamente esta diferença tem dois motivos: um diz respeito ao procedimento experimental usado para crescer o material, que é sintetizado eletroquimicamente em uma solução ácida. Isto gera polímeros

dopados e a lavagem ou desdopagem não deve produzir a esmeraldina no seu estado puro. O outro se deve ao forte solvatocromismo exibido pela EB. Os oligômeros usados para efetuar estas simulações estão em condições ideais de geometria e não interagem com qualquer outra espécie, mesmo assim, os nossos espectros simulados para os oligômeros de EB estão em total acordo com o medido para o polímero, obtido através de síntese evaporativa, seca, sem efeitos de solvente e sem estar previamente dopado.

- Ainda reside alguma controvérsia sobre qual ou quais seriam as transições eletrônicas que dão origem ao pico da esmeraldina situado na região do visível. Há uma corrente que defende que a transição responsável é $n-\pi^*$ e outra que afirma ser devido a uma transição eletrônica entre um orbital estendido pelos anéis benzenóides e outro localizado sobre um anel quinóide, a qual se chamou de *éxciton molecular*. Os nossos cálculos, baseados no método ZINDO-S/CI, que é um método semi-empírico derivado da aproximação *NDO* (ver Apêndice), apontam ser o *éxciton molecular* a causa deste pico.
- O efeito de solvente, simulado através de um método de campo de reação, considerando um meio com constante dielétrica ϵ da água, não introduz alterações apreciáveis na conformação das moléculas, entretanto, ele se manifesta nos calores de formação para as moléculas em "solução" e nos potenciais de torção obtidos, que são via de regra mais baixos nestas condições, exceção feita à PEB.
- Mesmo sem mudanças significativas nas geometrias obtidas para as moléculas em solução, foram observados desvios em seus espectros de absorção. Os tetrâmeros de LEB e PEB exibiram desvios para o vermelho dos seus picos situados próximo de 315nm e também 460nm, para a pernigranilina. Já a EB mostrou um desvio para o azul nos seus dois picos análogos aos anteriores.

- Notamos que a flexibilidade destes materiais quanto à torção dos anéis benzenóides é proporcional ao grau de oxidação das cadeias: a LEB é a variedade mais dura e a PEB a mais flexível.
- Observamos que a desordem conformacional dos ângulos de torção dos anéis benzenóides das cadeias provocam alterações significativas nos espectros de absorção. As torções são muito afetadas pela temperatura das amostras, estes ângulos podem variar bastante quando estes materiais são aquecidos. Porém, diferentemente dos politiofenos, não é possível afirmar que este seja o único mecanismo que explique o termocromismo nas polianilinas. As PANi têm uma alta complexidade conformacional. Podem formar hélices, que se esticam ou se encolhem com o aumento da temperatura, aprisionando moléculas de solvente na sua estrutura, ou liberando-as.
- As polianilinas substituídas, tanto por grupos polares, quanto por grupos apolares, não têm a sua estrutura eletrônica globalmente mudada em relação às não substituídas. As pequenas mudanças observadas são localizadas nos parâmetros de ligação dos anéis aos quais se ligam estes radicais.
- As POT e as POMA exibem conformações geométricas peculiares, uma vez que têm grupos *metila* e *metóxi* ligados nas posições **orto** de seus anéis. Este fato fica evidente quando analisamos os potenciais de torção para estas moléculas modelo. Elas podem assumir as conformações **orto** e **orto'**. Na situação **orto**, elas são menos flexíveis do que as não substituídas, exibindo maior flexibilidade na posição **orto'**. Entretanto é menos provável que estes polímeros sejam sintetizados na conformação **orto'**, pois os calores de formação associados a ela são suficientemente maiores do que os exibidos na **orto** para que a **orto'** não ocorra.

- Não identificamos modificação sensível do comprimento de conjugação das PANi, nas suas três variedades. Esta dedução se baseia nos espectros de absorção calculados para as moléculas modelo de POT e POMA, que se mostram idênticos aos das moléculas não substituídas.
- Com relação aos *pólarons* e *bipólarons*, como os defeitos responsáveis pela transição isolante-metal nas polianilinas, foi-nos possível mostrar que os tetrâmeros são oligômeros muito pequenos para que tenhamos uma boa descrição das mudanças, que a presença destes defeitos causa na geometria e na ODC destas moléculas-modelo, pois, por terem um tamanho reduzido, necessariamente as deformações ficam limitadas aos nitrogênios e aos seus três anéis internos.
- Os octâmeros são mais apropriados para estudarmos estes defeitos. O tamanho destes oligômeros permite que se tenha uma real avaliação da extensão das deformações causadas pelos defeitos na estrutura eletrônica, geometria e ODC. As alterações na geometria e ODC abrangem cinco átomos de nitrogênio e quatro anéis da cadeia, quando o defeito é o *bipolaron*. Apenas a dimensão deste defeito é maior do que um tetrâmero.
- Os espectros de absorção associado a *pólarons* e *bipólarons* nos tetrâmeros não nos permitem responder com segurança qual destes defeitos seria o melhor modelo para explicar a transição isolante-metal nas PANi, apontando para a coexistência de ambos defeitos nestes, que são os menores oligômeros de polianilina. Porém, este estudo para os octâmeros protonados – oligômeros maiores e, conseqüentemente, para os polímeros – aponta para a predominância dos *pólarons*, por serem os defeitos mais estáveis em moléculas-modelo que sejam grandes o suficiente para que haja a separação dos *bipólarons*. Este é um claro efeito de tamanho, que estudos anteriores não abordaram.

- O mecanismo de condução na esmeraldina deve ocorrer portanto através dos *pólarons*.

No decorrer deste trabalho, nos deparamos com dois problemas, associados a estes sistemas, que não foram atacados, ou por não estarem ligados diretamente ao nosso projeto ou por demandarem um estudo mais cuidadoso e aprofundado. Eles ficaram como perspectivas para um futuro desenvolvimento. São eles:

- Há na literatura indicações claras de haver ligações de hidrogênio entre moléculas de água, presentes na solução ácida em que são sintetizados estes polímeros, e as cadeias. Estes resultados apontam ainda para possíveis estruturas conformacionais relacionadas a estas ligações. Um estudo teórico exequível é o de investigar as configurações propostas para estas pontes de hidrogênio, via cálculos **ab initio**, com uma base de orbitais atômicos que inclua polarização, para efetuar otimizações de geometria de sistemas compostos de um oligômero de PANi e uma ou mais moléculas de água, com o objetivo de estudar estas ligações entre moléculas. A esta análise se seguiria a simulação dos espectros de absorção óptica para estes conformeros, com a finalidade de compararmos com resultados experimentais, nos quais são medidos estes espectros para os polímeros sob radiação X, variando-se a umidade da atmosfera. Isto nos levaria a ver se a existência das ligações de hidrogênio é capaz de produzir espectros típicos dos polímeros dopados.
- Num trabalho realizado por M. Pickholz e M.C. dos Santos [**Synth. Met.** **101**, 528(1999)], para oligômeros de politiofenos, as autoras apresentaram resultados indicando que há a formação de dímeros π a partir destas moléculas, tanto para as

moléculas neutras, quanto para as seguintes situações: 1) situação T^2T^0 , em que uma tem carga $2|e|$ e a outra é neutra; e 2) situação T^1T^1 , em que ambas têm carga $1|e|$. Mostraram, para os casos em que as moléculas estão carregadas, que a configuração em que as elas têm cargas unitárias – em termos da carga do elétron – é mais estável do que aquela em que uma tem carga $2|e|$ e a outra é neutra; e que há indicações de haver uma separação de tal forma que a situação T^2T^0 se transforme em T^1T^1 . Notaram que o orbital d do enxofre é fundamental neste processo de separação de carga no dímero. Surgem indagações a partir deste estudo: Haveria um comportamento semelhante se os oligômeros fossem de PANi? Que tipo de relação há entre esta separação de carga e o mecanismo de condução intercadeias?

Estas questões, mencionadas acima, acreditamos que poderiam ser os próximos passos de uma investigação que envolvesse as polianilinas. Além disto, os procedimentos para atacá-las já foram desenvolvidos ao longo deste trabalho, o que facilitaria a abordagem destas situações problema, que reputamos originais.

Apêndice

“Teoria Hartree-Fock e Métodos semi-empíricos”

1.- Introdução

A Mecânica Quântica surgiu no início deste século com o intuito de prover um modelo que resolvesse os problemas relativos aos fenômenos atômicos e subatômicos, que a física clássica não era capaz de explicar. Esta teoria começou a ser formulada a partir de 1900, com o trabalho de Planck, sobre a radiação de corpo negro. Este trabalho foi sucedido por vários outros até 1926. Hoje, conhecemos este primeiro desenvolvimento da teoria como Teoria Quântica Antiga. A partir deste ano, com o surgimento da Mecânica das Matrizes, devida a Heisenberg, e da Mecânica Ondulatória, devida a Schrödinger, nasce a teoria que hoje é conhecida pelo nome de Mecânica Quântica. A equação de Schrödinger é a base desta teoria. Esta é entretanto uma teoria de uma partícula, i.e., os entes matemáticos (funções e operadores) são adequados para formular e resolver analiticamente problemas que envolvam uma partícula ou elétron sujeito a um potencial $V(\mathbf{r})$ (onde \mathbf{r} é o vetor posição da partícula), cuja expressão máxima é a solução para o átomo de Hidrogênio; não obstante conseguimos formular o problema de muitas partículas usando esta teoria, sem entretanto haver condições de resolvê-lo analiticamente.

A proposta de usar esta teoria para abordar problemas com muitas partículas interagindo eletrostaticamente entre si, como num núcleo atômico, num átomo, numa molécula ou num cristal, foi dada por Douglas R. Hartree[1], em 1927, ao tratar de um núcleo composto por muitos prótons sem considerar formalmente o *spin* destas partículas. Em 1930, V.A. Fock[2,3] levou em conta o *spin* na sua

formulação para o problema de muitos elétrons. Esta consideração implica que a função de onda deve ser anti-simétrica, para obedecer o princípio de exclusão de Pauli. Como veremos mais adiante, este procedimento adiciona um termo extra nas equações obtidas por Hartree, que, ao não considerar explicitamente o *spin*, gerou uma função de onda que não exibia esta propriedade de anti-simetria. Esta teoria teve a colaboração de muitos pesquisadores entre os anos de 1927 e 1950, que contribuíram para o seu desenvolvimento. Porém, Roothaan[4], em 1951, publica um trabalho onde a teoria aparece sistematizada para sistemas eletrônicos ditos de camada fechada, i.e., que têm um número par de elétrons.

Vamos apresentar neste Apêndice a teoria Hartree-Fock (HF) e a teoria Hartree-Fock-Roothaan (HFR), para efetuar cálculos quânticos em sistemas moleculares. Estes métodos deram origem a uma nova área ou disciplina chamada de Química Quântica. As aplicações da teoria Hartree-Fock, que têm crescido muito nos últimos anos, com o uso dos métodos **ab initio** ou de “primeiros princípios” - nos quais a única aproximação, além da de Born-Oppenheimer e HF, é a utilização de uma base finita para a descrição dos orbitais atômicos - e também dos métodos **semi-empíricos**, baseados na teoria HF - que são especialmente parametrizados para reproduzir bons resultados de estrutura eletrônica e conformação molecular, principalmente para moléculas orgânicas.

Ao longo deste trabalho, investigamos a estrutura eletrônica de oligômeros de polianilinas nos seus diferentes estados de oxidação. Estas moléculas-modelo foram estudadas usando os métodos semi-empíricos AM1, para o cálculo de geometrias de equilíbrio, e ZINDO-S, para simulação dos espectros de absorção óptica. Todos estes métodos são baseados na teoria Hartree-Fock.

Passamos então a apresentar, de forma resumida, as principais aproximações das teorias utilizadas nos cálculos realizados, bem como apresentar referências bibliográficas que permitam aprofundar este tema.

2.- O problema molecular

Para iniciar a apresentação da teoria Hartree-Fock, vamos partir do conhecimento do chamado hamiltoniano molecular. Desprezando os efeitos relativísticos, este operador é escrito como segue[3]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (1)$$

onde A e B se referem aos núcleos atômicos e i e j aos elétrons. O primeiro termo é o operador energia cinética dos núcleos, o segundo, é o operador energia cinética dos elétrons, o terceiro, é a energia de repulsão entre os núcleos, sendo que r_{AB} é a distância entre os núcleos A e B , com números atômicos Z_A e Z_B , o quarto termo é a energia potencial atrativa entre núcleos e elétrons, sendo r_{iA} a distância entre o i -ésimo elétron e o núcleo A e o último termo é a energia de repulsão entre elétrons, sendo r_{ij} a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron.

2.1- Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer surgiu pela necessidade de separar o problema nuclear do eletrônico. Parte-se do fato de que os núcleos são muito mais pesados (pelo menos 1830 vezes) que os elétrons, isto implica que o movimento dos elétrons é muito mais rápido que o dos núcleos. Assim, podemos conceber a idéia, como uma boa aproximação, de que os elétrons se movimentam no campo gerado pelos núcleos, considerados fixos. Deste modo, o termo correspondente à energia cinética dos núcleos pode ser desprezada, e o termo que leva em conta a repulsão coulombiana pode ser considerado constante, do ponto de vista dos elétrons. Os termos restantes do Hamiltoniano (1) são chamados de Hamiltoniano eletrônico, e a solução da equação de Schrödinger para o caso estacionário é dada por

$$\hat{H}_{elec} \Phi_{elec}(r_i, r_A) = \epsilon_{elec}(r_A) \Phi_{elec}(r_i, r_A), \quad (2)$$

onde a função de onda eletrônica Φ_{elec} , que descreve o movimento eletrônico, depende explicitamente das coordenadas eletrônicas r_i , e depende parametricamente das coordenadas nucleares r_A . A energia eletrônica ϵ_{elec} depende parametricamente das coordenadas nucleares.

E a energia total para os núcleos fixos será:

$$E_{TOT} = \epsilon_{elec} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (3)$$

Uma vez resolvido o problema eletrônico, é possível resolver o problema nuclear com as mesmas suposições usadas para o problema eletrônico. Como os elétrons se movimentam muito mais rápido do que os núcleos, uma aproximação razoável é substituir as coordenadas eletrônicas por seus valores médios (média feita usando-se a função de onda eletrônica). Isto gera um Hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos no campo médio dos elétrons.

2.2- Teoria Hartree-Fock

Um importante desenvolvimento na Química Quântica foi a possibilidade de calcular funções de onda auto-consistentes (SCF) para moléculas poliatômicas. Vamos tratar aqui, como já foi mencionado anteriormente, apenas do problema de camada fechada.

A função de onda molecular de Hartree-Fock (HF) é escrita como um produto anti-simetrizado de funções de onda moleculares, chamadas de spin-orbitais, dada por um determinante de Slater, sendo cada spin-orbital um produto de uma função de onda espacial ϕ_i e uma função de spin (α ou β).

A expressão para a energia eletrônica molecular HF, E_{HF} , é dada por $E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{elec} + V_{NN} | D \rangle$, onde D é o determinante de Slater correspondente a função de onda HF, ψ^{HF} . Como V_{NN} não envolve

coordenadas eletrônicas, então $\langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN}$. O operador \hat{H}_{elec} pode ser escrito como a soma de dois operadores, um operador de um elétron f_i , e um operador de dois elétrons \hat{g}_{ij} :

$$\hat{H}_{elec} = \sum_i f_i + \sum_{i>j} \hat{g}_{ij}, \quad \text{onde } f_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A Z_A / r_{iA} \quad \text{e} \quad \hat{g}_{ij} = 1 / r_{ij}.$$

A energia HF de uma molécula poliatômica de camada fechada é:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}, \quad (4)$$

onde

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle \phi_i(1) | \hat{H}_{core}(1) | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi_i(1) | -1/2 \nabla_1^2 - \sum_A Z_A / r_{1A} | \phi_i(1) \rangle \quad (5)$$

e

$$J_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1 / r_{12} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle, \quad K_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1 / r_{12} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle. \quad (6)$$

Na equação (4), o operador de um elétron f_i é dado pelo \hat{H}_{ij}^{core} . O hamiltoniano \hat{H}_{ij}^{core} omite a interação do elétron i com os outros elétrons. As somas sobre i e j são feitas sobre os $n/2$ orbitais espaciais ϕ_i ocupados em uma molécula de n elétrons. Nas integrais de Coulomb J_{ij} , e de troca K_{ij} , a integração é feita sobre as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2.

O método HF consiste em procurar aqueles orbitais ϕ_i que minimizam a integral ou funcional E_{HF} . O conjunto $\{\phi_i\}$ é ortogonalizado. Cada ϕ_i satisfaz:

$$\hat{F}(1) \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1), \quad (7)$$

onde ε_i , a energia do orbital, e \hat{F} , o operador de Fock (em unidades atômicas), é dado por:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]. \quad (8)$$

Os operadores de Coulomb e de troca são definidos como:

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int \frac{|\phi_j(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (9)$$

e

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2, \quad (10)$$

onde f é uma função arbitrária e as integrais estão definidas sobre todo o espaço.

O operador de Coulomb $\hat{J}_j(1)$ representa a energia potencial de interação entre o elétron **1** e a densidade eletrônica $-|\phi_j(2)|^2$, correspondente ao elétron **2**; o fator 2 vem da degenerescência de spin. O operador de troca não possui uma interpretação física simples, mas tem sua origem na anti-simetria da função de onda.

O operador hamiltoniano e a função de onda envolvem as coordenadas de todos os n elétrons. O operador de Fock \hat{F} é análogo a um hamiltoniano de um elétron, que considera as coordenadas de um único elétron. Este operador depende de suas próprias autofunções, que não são conhecidas *a priori*. Assim, usa-se uma função tentativa para calcular \hat{F} ; obtido este operador, calcula-se as novas funções de onda, repetindo-se este procedimento até que se tenha atingido um limite de precisão. A isto denomina-se resolver as equações de HF mediante um processo iterativo. Como o operador de Fock não é o hamiltoniano do sistema, é preciso interpretar o significado físico de ε_i . É o teorema de Koopmans[6], que provê esta interpretação; ele estabelece que, na ausência de relaxação eletrônica, a energia de ionização do elétron ocupando o spin-orbital ϕ_i é ε_i . Assim, ε_i é essencialmente a energia de um elétron no orbital ϕ_i , interagindo com os caroços e os outros $2n-1$ elétrons, que também chamamos de energia orbital de um elétron.

A energia HF pode ser rescrita em função das energias orbitais como:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}. \quad (11)$$

Em 1951, Roothaan[4] propôs expandir os orbitais espaciais ϕ_i como combinação linear de um conjunto de funções de base de um elétron χ_s :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s, \quad (12)$$

onde ϕ_i são os orbitais moleculares, e as funções de base χ_s deveriam formar um conjunto completo. Na prática utiliza-se um número finito b de funções de base. Se b é suficientemente grande e as funções χ_s forem bem escolhidas, ter-se-á uma boa representação dos orbitais moleculares (OM).

Substituindo a expansão (12) na equação (7) obtemos:

$$\sum_s c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \chi_s \quad (13)$$

e multiplicando por χ_r^* e integrando obtém-se:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}), \quad r=1,2,\dots,b, \quad (14)$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle \quad \text{e} \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle. \quad (15)$$

As equações (14) formam um conjunto de b equações lineares homogêneas com b incógnitas c_{si} , que descrevem os orbitais moleculares ϕ_i . A condição para a existência de solução não trivial será:

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (16)$$

Esta é uma equação secular cujas raízes dão as "energias orbitais" ε_i . As equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) devem ser resolvidas por um processo iterativo, já que as integrais F_{rs} dependem dos orbitais ϕ_i , que por sua vez dependem dos coeficientes desconhecidos c_{si} .

A partir da resolução das equações de HFR, são gerados orbitais moleculares espaciais. Cada orbital molecular acolhe dois elétrons de spins opostos (α e β). A especificação do número de elétrons em cada camada constitui a configuração eletrônica. Na Figura 1 aparecem esquematizados os primeiros orbitais moleculares ocupados, que para um sistema de $2n$ elétrons, correspondem aos n orbitais moleculares de

menor energia. O último nível molecular ocupado é denominado HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e o primeiro orbital molecular vazio é denominado LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

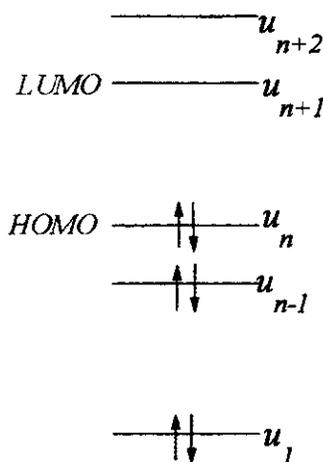


Figura 1: Esquema da configuração eletrônica de camada fechada.

Diversos métodos computacionais **ab initio** e semi-empíricos são utilizados para o estudo de sistemas moleculares baseados na teoria HF e HFR. Nos nossos cálculos utilizamos métodos baseados nestas teorias, que são os chamados **métodos semi-empíricos**, em particular utilizamos os métodos AM1, AM1_{aq} e ZINDO-S.

2.3- Métodos de cálculo baseados na teoria HF

2.3.1- Métodos semi-empíricos

Devido ao grande custo computacional apresentado pelos métodos **ab initio** para o estudo de moléculas, mesmo as pequenas, uma variedade de métodos semi-empíricos foi desenvolvida. Estes

métodos semi-empíricos têm o sentido de diminuir os custos computacionais envolvidos nos cálculos de propriedades moleculares. Hoje, mesmo com o avanço tecnológico e o correspondente aumento na velocidade de processamento e a ampliação das memórias dos computadores, ainda se justifica a utilização dos métodos semi-empíricos, principalmente para tratar de sistemas moleculares com muitos átomos, e conseqüentemente muitos elétrons. Os primeiros métodos semi-empíricos foram criados levando-se em consideração apenas os elétrons π de sistemas conjugados, como por exemplo o método de Hückel.

Para moléculas não planares, a simplificação do tratamento dos elétrons π é inadequada, e pelo menos todos os elétrons de valência devem ser considerados. A principal dificuldade computacional da teoria HF provém das integrais de dois elétrons. A mais simples aproximação, introduzida por Pople, Santry e Segal[7], em 1965, foi desprezar completamente a superposição diferencial,

$$\phi_{\mu}\phi_{\nu} = \delta_{\mu\nu}\phi_{\mu}\phi_{\nu} . \quad (25)$$

Esta aproximação é conhecida como NDO (Neglect of Differential Overlap), na qual são desprezadas estas superposições diferenciais. Uma segunda aproximação consistiu em desprezar a superposição diferencial diatômica, NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [8],

$$\phi_{\mu}^A\phi_{\lambda}^B = \delta_{AB}\phi_{\mu}^A\phi_{\lambda}^B . \quad (26)$$

Estas aproximações levam a uma grande simplificação das equações de Hartree-Fock-Roothaan. Os métodos MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap)[10] e AM1[11,19] (Austin Model 1) são diferentes parametrizações baseadas na aproximação NDDO.

Uma aproximação intermediária conserva alguns dos termos de um centro, este método foi chamado de INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)[13] e sofreu diversas parametrizações, MINDO, ZINDO/1 e ZINDO/S entre elas.

1. 2.3.1.1 - MNDO e AM1: Aproximações básicas

Os orbitais moleculares ψ_i da camada de valência são representados por um conjunto de base mínima de orbitais atômicos (ϕ_ν), com ϕ_ν sendo orbitais do tipo Slater:

$$\Psi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (27)$$

Os coeficientes $C_{\nu i}$ são encontrados a partir das equações de Roothaan-Hall[13], as quais na aproximação NDDO são:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0, \quad (28)$$

onde E_i é o autovalor do OM Ψ_i . Os elementos $F_{\mu\nu}$ da matriz de Fock são dados pela soma do Hamiltoniano de caroço $H_{\mu\nu}$ e uma parte de dois elétrons $G_{\mu\nu}$. A energia eletrônica é dada por:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}), \quad (29)$$

onde $P_{\mu\nu}$, a matriz densidade é dada por: (mostrar a equação)

Supondo que os orbitais atômicos ϕ_{μ} e ϕ_{ν} estão centrados no átomo A e que os orbitais atômicos ϕ_{λ} e ϕ_{σ} no átomo B, os elementos de matriz de Fock na aproximação NNDO são:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} [(\mu\mu, \nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu, \mu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^A P_{\lambda\sigma} (\mu\mu, \lambda\sigma), \quad (30)$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3(\mu\nu, \mu\nu) - (\mu\mu, \nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma), \quad (31)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma). \quad (32)$$

Os seguintes termos aparecem na matriz de Fock: energias de um elétron, de um centro $U_{\mu\mu}$, as quais representam a soma da energia cinética de um elétron no orbital atômico ϕ_{μ} do átomo A e a energia potencial devido à atração com o caroço do átomo A; integrais de um centro de repulsão de dois elétrons; integrais de Coulomb $(\mu\mu, \nu\nu) = g_{\mu\nu}$ e

integrais de troca $(\mu\nu, \mu\nu) = h_{\mu\nu}$; integrais de ressonância caroço-elétron $\beta_{\mu\lambda}$, de dois centros; integrais de dois centros, $V_{\mu\mu,B}$, de atração entre a distribuição de carga $\psi_\mu\psi_\nu$ no átomo A e o caroço do átomo B ; integrais repulsivas de dois centros $(\mu\nu, \lambda\sigma)$. A energia total E_{tot}^{mol} da molécula é a soma da energia eletrônica E_{el} e as repulsões E_{AB}^{car} entre os "caroços" dos átomos A e B :

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + \sum_A \sum_{B < A} E_{AB}^{car} \quad (33)$$

O calor de formação ΔH_f^{mol} da molécula é obtido a partir da energia total subtraindo a energia eletrônica atômica E_{el}^A e somando o calor de formação experimental ΔH_f^A dos átomos que compõem a molécula:

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_A E_{el}^A + \sum_A \Delta H_f^A \quad (34)$$

Os termos correspondentes à energia cinética foram desprezados e só levados em conta na parametrização[14]. A energia eletrônica dos átomos é calculada na mesma aproximação e com a mesma parametrização que no cálculo molecular. Diversos termos da matriz de Fock e da energia de repulsão E_{AB}^{car} não são estimados analiticamente, e sim determinados através de dados experimentais ou expressões semi-empíricas, que contêm parâmetros ajustados por dados experimentais. É esperado que a introdução de parâmetros experimentais compense em parte as deficiências introduzidas pela aproximação NDDO, além de ter sido desprezada a correlação eletrônica. Os termos de um centro $U_{\mu\mu}$, $g_{\mu\nu}$ e $h_{\mu\nu}$ são ajustados a partir de valores espectroscópicos de átomos e íons. As integrais repulsivas de dois centros $(\mu\nu, \lambda\sigma)$, que representam a energia de interação entre as distribuições de carga $e\phi_\mu\phi_\nu$ do átomo A e $e\phi_\lambda\phi_\sigma$ do átomo B , são desenvolvidas em termos semi-empíricos de interações entre multipólos. Estes desenvolvimentos incluem parâmetros ajustáveis. Os termos de

atração elétron-caroço, $V_{\mu\nu,B}$, e de repulsão caroço-caroço, E_{AB}^{cor} , são dados pelas expressões

$$V_{\mu\nu,B} = -Z_B(\mu^A v^A | s^B s^B) + f_2(R_{AB}) , \quad (35)$$

$$E_{AB}^{cor} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) + f_3(R_{AB}) , \quad (36)$$

onde ss simula o efeito de caroço atômico pela distribuição de carga de camada de valência; f_2 e f_3 são expressões da forma $\exp(-\alpha R_{AB})$ onde α é um parâmetro ajustável de maneira que, no limite $R_{AB} \rightarrow \infty$, a repulsão entre átomos neutros seja zero.

A principal contribuição para a energia de ligação da molécula está relacionada com as integrais de ressonância de um elétron $\beta_{\mu\nu}$, que são proporcionais às integrais de superposição $S_{\mu\nu}$ correspondentes:

$$\beta_{\mu\nu} = f_4(R_{AB}) S_{\mu\nu} . \quad (37)$$

Estas integrais são calculadas analiticamente e os expoentes orbitais são tratados como parâmetros ajustáveis. A expressão $f_4(R_{AB})$ não foi estudada dependendo explicitamente de R_{AB} , e contém um parâmetro ajustável β . O MNDO falha na descrição das ligações de hidrogênio e superestima a repulsão entre átomos não ligados. De modo que foi necessário corrigir a forma de repulsão caroço-caroço, dando origem ao método denominado Austin Model 1 (AM1)[11,19]. O formalismo usado no método AM1 é essencialmente o mesmo com exceção da função repulsão de caroço. O AM1 mostrou-se superior ao MNDO, já que as geometrias obtidas com este estão de acordo com resultados experimentais.

2. 2.3.1.2 - O método semi-empírico AM1_{aq}

O método AM1_{aq} foi desenvolvido por Dixon *et alii*[17] com o objetivo de prover uma nova parametrização do método AM1, de forma a incluir efeitos de solvente, em particular a água, e faz parte do pacote

computacional SPARTAN[19]. Este é um método de “campo de reação”, também chamado de “contínuo”. Numa solução, uma molécula S tem uma energia de solvatação, que é dada pela diferença entre as energias da molécula em solução e na fase gasosa,

$$\Delta G_{solv}(S) = E_{sol}(S) - E_{gas}(S), \quad (38)$$

que requer conhecimento explícito das energias tanto na fase gasosa, quanto em solução da molécula de soluto. Em quase todos os cálculos de “campo de reação”, o solvente é tratado como um campo elétrico, gerado por um conjunto de cargas elétricas pontuais discretas, chamadas *solvatons*. Os *solvatons* interagem com as cargas do soluto, dando origem à parte eletrostática da energia de solvatação, E_{SE} . Além deste termo eletrostático, é também incluído um termo para representar os efeitos de cavidade e dispersão, E_{CD} . Desta forma, a energia da molécula S na presença do solvente Σ é dada por

$$E_{sol}(S) = E_{gas}(S) + E_{SE} + E_{CD}. \quad (39)$$

Adotando o método AM1 como sendo aquele que fornecerá as energias da fase gasosa e em solução, rescrevemos a equação (39) como

$$\Delta G_{sol}(S) = \Delta H_f^{sol}(S) - \Delta H_f^{gas}(S), \quad (40)$$

onde $\Delta H_f^{gas}(S)$ é o calor de formação dado pelo método AM1 na fase gasosa e $\Delta H_f^{sol}(S)$ é o calor de formação em solução, dado por

$$\Delta H_f^{sol}(S) = \Delta H_f^{gas}(S) + E_{SE} + E_{CD}. \quad (41)$$

Como já foi dito anteriormente, o termo E_{SE} é devido à representação do solvente como um campo elétrico gerado por um conjunto de cargas pontuais distribuídas em torno da molécula do soluto. Esta energia, da interação destas cargas pontuais discretas num meio contínuo, é dada por

$$E_{SE} = \sum_A \sum_B Q_A^S Q_B^\Sigma (s^A s^A | s^B s^B), \quad (42)$$

onde o índice de soma A se refere aos átomos do soluto e o índice B , aos *solvatons*, Q_A^S são as cargas atômicas do soluto, Q_B^Σ são as cargas dos *solvatons* e $(s^A s^A | s^B s^B)$ é a integral de repulsão coulombiana entre os átomos A e B . Neste modelo o número de *solvatons* é igual ao número

de átomos da molécula de soluto, com valores correspondentes às imagens das cargas atômicas do soluto num meio contínuo com constante dielétrica ϵ , i.e.,

$$Q_A^\Sigma = -\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) Q_A^S. \quad (43)$$

A equação (42) implica que os *solvatons* estão localizados sobre os núcleos, quando $A \neq B$, e a uma distância igual ao raio atômico, quando $A = B$. As cargas atômicas, Q_A^S , são obtidas a partir de uma análise de população de Mulliken, e

$$Q_A^S = Z_A - \sum_{v \in A} P_{vv}, \quad (44)$$

onde P_{vv} são os elementos da matriz densidade envolvendo a base v . Combinando as equações (42), (43) e (44), obtemos

$$E_{\Sigma\Sigma} = -\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left[\sum_A \sum_B Z_A Q_B (s^A s^A | s^B s^B) - \sum_A \sum_{v \in A} \sum_B P_{vv} Q_B (s^A s^A | s^B s^B) \right], \quad (45)$$

onde o primeiro termo representa a interação solvente-carço e o segundo, a interação elétron-solvente. Desta forma, os termos diagonais da matriz de Fock são escritos como

$$F_{vv} = F_{vv}^0 + P_A^{med} \sum_B Q_B (s^A s^A | s^B s^B). \quad (46)$$

Para manter a invariância rotacional, o segundo termo tem que depender apenas da natureza dos átomos A e B e não dos orbitais. Por esta razão, toma-se uma média da matriz densidade,

$$P_A^{med} = \left(\frac{\sum_{v \in A} P_{vv}}{N_A} \right), \text{ com } v \in A, \quad (47)$$

construída a partir dos elementos P_{vv} associados a um centro atômico particular.

O termo de energia de cavidade-dispersão, E_{CD} , é calculado e adicionado à energia eletrônica. Neste método ele tem a seguinte forma

$$E_{CD} = \sum_A \sigma_A V_A (1 + |Q_A|) + \lambda_D \left(\frac{\mu^2}{V_{tot}} \right), \quad (48)$$

onde σ_A e λ_A são parâmetros ajustáveis, com unidades de $\text{cal}/\text{\AA}$ e $(\text{kcal}\text{\AA}^3)/\text{debye}^2$, respectivamente. V_A é o volume acessível ao solvente em torno do átomo A , $|Q_A|$ é a magnitude da carga do mesmo átomo, μ é o momento de dipolo na presença do solvente e V_{tot} é o volume total do envelope de van der Waals da molécula de soluto. O volume acessível ao solvente é definido como a camada de hidratação em torno do átomo A , não ocupado por outro átomo da molécula. Considera-se uma molécula como sendo um sistema de esferas centradas em cada átomo, cujos raios são iguais ao de van der Waals. A camada de solvatação é uma região do espaço ao redor do soluto, grande o suficiente para abarcar uma molécula do solvente em contato com a superfície de van der Waals da molécula. Desta forma, a cavidade, considerada neste esquema, é mais realística do que uma cavidade esférica, usada em outras abordagens, e a constante dielétrica do solvente foi incorporada no parâmetro λ_D .

Este método foi desenvolvido inicialmente para usar a água como solvente, já existindo pelo menos outras duas parametrizações, entre elas uma para o hexadecano, como solvente apolar, e outra para a água, e foi ajustado para dar as energias livres envolvidas na transferência da fase gasosa para uma solução aquosa.

3. 2.3.1.3 O método ZINDO/S-CI

O método semi-empírico ZINDO/S[15] é uma modificação do INDO, tendo sido parametrizado para reproduzir as energias das transições espectroscópicas do UV-visível, quando usado em

combinação com a técnica CI, numa expansão em determinantes de excitações simples. O método reproduz a intensidade das transições que esta relacionada com a força de oscilador e os orbitais envolvidos. Por definição, a frequência da transição, ν , do espectro UV-visível[16] é dado por:

$$\nu = \frac{E_F - E_i}{h} \quad (49)$$

As energias E_i e E_F , dos estados inicial e final, são determinadas pelos autovalores do cálculo CI. A força de oscilador é dada por:

$$f_{i \rightarrow F} = \left(\frac{8\pi^2 m}{3e^2 h^2} \right) (E_F - E_i) |\mathbf{d}_{Fi}|^2, \quad (50)$$

para a transição $i \rightarrow F$, onde i é o estado inicial, F o estado final e \mathbf{d}_{Fi} é o momento de dipolo da transição. Apenas o momento dipolar da transição é considerado; todas as outras ordens são ignoradas, devido à baixa probabilidade de transições de ordens mais altas. A força de oscilador é um valor adimensional. No caso de uma aproximação de primeira ordem, o momento de dipolo da transição \mathbf{d}_{Fi} é calculado usando-se os autovetores Ψ CI de determinantes de excitações simples, já que se trata de um operador de uma partícula, sendo

$$\mathbf{d}_{Fi} = \left\langle \Psi_f \left| \sum_k \mathbf{r}_k \right| \Psi_i \right\rangle, \quad (51)$$

onde a soma k é feita sobre todos os elétrons. Esta aproximação, de apenas considerar-se uma expansão em determinantes de excitações simples, é satisfatória, dando resultados para a absorção óptica de moléculas orgânicas em excelente acordo com os valores experimentais observados. E, se já em 1ª aproximação os resultados obtidos são suficientemente acurados, não há uma justificativa plausível para aumentar o custo computacional no sentido de incluir nos cálculos, por exemplo, os determinantes de excitações duplas. Assim, o método ZINDO-S usado com uma expansão de determinantes de excitações simples é o mais confiável para a simulação de espectros de absorção óptica na região do UV-Visível.

Referências do Apêndice

1. D.R. Hartree, **Proc. Of Cambridge Phil. Soc.** **24**, 89 (1927).
2. V.A. Fock, **Z. Physik** **61**, 126 (1930); e **“Fundamentals of Quantum Mechanics”**, 1ª edição de 1931, em Russo e traduzido do Russo para o Inglês, da edição revisada de 1976, em 1978 (Moscou), Mir Publishers.
3. C.C.J. Roothaan, **Rev. Mod. Phys.** **23**, 69 (1951).
4. J.A. Pople, D.P. Santry and G.A. Segal, **J. Chem. Phys.** **43**, s129 (1965).
5. I.N. Levine, **“Quantum Chemistry”**, Prentice-Hall, (New Jersey,1991).
6. T. Koopmans; **Physica** **1**, 104 (1933).
7. J.A. Pople; D.P. Santry e G.A. Segal, **J. Chem. Phys.** **43**, 5129 (1965).
8. A. Szabo e N.S. Ostlund, **“Modern Quantum Chemistry”**, McGraw-Hill, (New York, 1989).
9. J.A. Pople, D.L. Beveridge, and P.A. Dobosh; **J. Chem. Phys.** **47**, 2026 (1967).
10. M.J.S. Dewar and W. Thiel, **J. Am. Chem. Soc.** **99**, 4899 (1977).
11. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, **J. Am. Chem. Soc.** **107**, 3902 (1985).
12. J.J. Steward, **J. Comput. Chem.** **10**, 209 (1989).
13. M.J. Dewar, **“The molecular Orbital Theory of Organic Chemistry”**, McGraw-Hill, New York, N.Y. 1970.
14. G.G. Hall, Proc. **R. Soc. London. Ser. A.** **205**, 541 (1951).
15. R.C. Bingham, M.J.S. Dewar and D.H. Lo, **J. Am. Chem. Soc.** **97**, 1285 (1975).
16. Zerner, M.C., **Quantum Theory Project, ZINDO**, University of Florida, Gainesville, Fl 32611.
17. HyperChem™ Copyright @ 1994 Hypercube, Inc.
18. R.W. Dixon, J.M. Leonard and W.J. Hehre, **Israel J. Chem** **33**, 427 (1993).
19. SPARTAN package version 5.0 (Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Ave., #370, Irvine, CA 92715 USA).