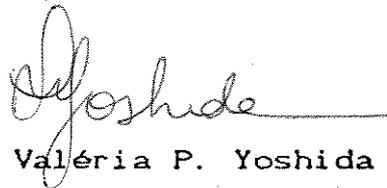


Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Patrícia Pommé Confessori Sartoratto e aprovado pela comissão julgadora.



Prof^ª Dr^ª I. Valéria P. Yoshida

POLI(DIFENILSSILILENO-CO-DIMETILSSILILENO)

Patrícia Pommé Confessori Sartoratto

Tese de Mestrado

Orientador: Prof^ª Dr^ª I. Valéria P. Yoshida

Campinas

1991

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

20/9/105502

Aos meus pais, pelas
oportunidades e apoio
nas horas difíceis,
dedico esta Tese.

Ao Adilson e ao
Victor, pelo carinho
e incentivo.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Inêz Valéria P. Yoshida pela amizade, compreensão, orientação e dedicação durante a realização desta Tese.

Ao Prof. Dr. Robert West, pelas valiosas sugestões.

Ao Rogério Menescal e ao Jeff Ereland pela obtenção de cromatogramas de permeação em gel.

Ao Ronaldo, da firma Dow Chemical do Brasil pela obtenção dos cromatogramas de permeação.

À Sra. Maria Helena Almeida da Silva, pela obtenção dos difratogramas de Raios-X e espectros de absorção UV.

À Sra Márcia Cristina Quaiatti Antonelli, pela realização dos espectros de infravermelho e UV.

À Srta Cássia R. Rigolato pela obtenção das curvas de ATG e CDV.

Ao CNPq, pelas bolsas concedidas.

Ao Instituto de Química/UNICAMP pela bolsa de monitoria concedida.

Ao Programa de Química para Materiais Eletrônicos (PQME-FINEP/IQ-UNICAMP), pelo apoio financeiro.

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos, pelo companheirismo.

Ao companheiro de bancada, Marcello Mori, pelas discussões e pelo incentivo durante os anos em que trabalhamos juntos.

Aos amigos da turma de 83, pela convivência nestes anos de UNICAMP.

Às queridas amigas Marta e Inara pela sincera amizade e compreensão nos momentos difíceis.

RESUMO

No presente trabalho, foram sintetizados poliorganossililenos contendo unidades SiMe_2 e/ou SiPh_2 , através de reações de policondensação dos respectivos diclorodiorganossilanos com sódio metálico, variando-se a proporção molar relativa dos comonômeros.

Em função da razão molar dos comonômeros SiMe_2Cl_2 e SiPh_2Cl_2 , foram obtidos produtos com diferentes características relativas à solubilidade, estrutura (cíclica ou polimérica), composição, distribuição de massas molares, cristalinidade, ao espectro eletrônico de absorção e também ao comportamento térmico.

A caracterização dos produtos das diferentes sínteses foi feita basicamente por espectroscopia infravermelho, ressonância magnética nuclear de prótons e cromatografia de permeação em gel. Algumas medidas físicas foram também realizadas, utilizando-se as técnicas de análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e difratometria de raios-X pelo método de pó.

Entre outros resultados, as reações de policondensação de SiMe_2Cl_2 e SiPh_2Cl_2 permitiram avaliar aspectos importantes associados à reatividade destes comonômeros, tais como: distribuição de massas molares, relação entre quantidades de produtos solúveis, insolúveis e

cíclicos e composição dos produtos obtidos.

Além disso, os espectros eletrônicos de absorção refletiram a influência da composição e da massa molar média dos produtos, na posição da banda relativa à transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

ABSTRACT

In this work, several polydiorganosilylenes, homo and copolymers, containing SiMe_2 and SiPh_2 units were synthesized by a Wurtz-type coupling reaction of the respective dichlorodiorganosilanes with sodium metal, varying the $\text{SiPh}_2\text{Cl}_2/\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$ ratio.

Depending on the comonomer ratio employed, products with different characteristics, regarding solubility, structure (cyclic or linear), composition, molecular weight distribution, crystallinity, ultraviolet absorption spectrum and thermal behaviour were obtained.

The polysilane derivatives were characterized by infrared spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance and gel permeation chromatography. Some other physical measurements were also performed, using the following technics: thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, ultraviolet absorption spectroscopy and powder X-ray diffractometry.

Among other results, valuable information related to the comonomers reactivity were achieved, such as molecular weight distribution, composition, relationship between yields of soluble, insoluble and cyclic materials of each polycondensation reaction.

Besides that, the copolysilanes ultraviolet absorption spectra strongly reflected their composition and molecular weight.

ABREVIATURAS

ass - assimétrico

ATG - Análise Termogravimétrica

CDV - Calorimetria Diferencial de Varredura

DRX - Difractometria de Raios-X

ENDO - Endotérmico

Et - Etil

EXO - Exotérmico

F - Forte

fr - Fraca

gem - Geminal

I - Integração

IV - Infravermelho

l - Larga

max - Máximo

md - Média

Me - Metil

mF - Muito Forte

mfr - Muito Fraca

\overline{MM} - Massa molar média

o - Ombro

P.E. - Ponto de Ebulição

Ph - Fenil

Pr - Propil

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

s - Simétrica

TCNE - Tetracianoetileno

THF - Tetrahidrofurano

u.a. - Unidades Arbitrárias

UV - Ultravioleta

vic - Vicinal

δ - Deformação (referente a espectroscopia IV)

δ - Deslocamento químico (referente a espectroscopia RMN ^1H)

ϵ - Coeficiente de absorvidade

ν - Estiramento

$\bar{\nu}$ - Número de Onda

ρ - "Rocking"

INDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	vi
I - PRELIMINARES.....	1
II - INTRODUÇÃO.....	4
II.1. - Aspectos Gerais	4
II.2. - Síntese - Acoplamento do tipo "Wurtz" de diclorodiorganossilanos	7
II.3. - Mecanismo de policondensação de diclorodiorganossilanos com Na ^o	12
II.4. - Propriedades gerais dos poliorganossilanos.....	15
II.5. - Estrutura eletrônica dos poliorganossilanos e Propriedades correlatas	17
III - OBJETIVOS.....	22
IV - PARTE EXPERIMENTAL.....	24
IV.1. - Síntese dos polissilanos	24
1.1.) Método geral.....	24
1.2.) Condições experimentais.....	25
1.3.) Tratamento do solvente.....	26
1.4.) Purificação dos monômeros.....	26
1.5.) Reações de obtenção dos polissilanos.....	26

1.5.1.)	Obtenção dos copolímeros	28
1.5.2.)	Obtenção dos homopolímeros	31
IV.2.	- Caracterização e medidas físicas	33
2.1.)	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹ H).....	34
2.2.)	Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (I.V.)	34
2.3.)	Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta (U.V.)	35
2.4.)	Cromatografia de Permeação em Gel (CPG)	35
2.5.)	Difratometria de Raios-X (DRX)	36
2.6.)	Análise Termogravimétrica (ATG)	37
2.7.)	Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)	38
V	- RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
V.1.	- Caracterização dos produtos insolúveis	40
1.1.)	Caracterização dos produtos do tipo (SiMe ₂) _m	41
1.2.)	Caracterização dos produtos do tipo (SiPh ₂) _n	49
V.2.	- Caracterização dos produtos solúveis	60
2.1.)	Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (I.V.)	61

2.2.) Espectroscopia de Ressonância Magnética	
Nuclear de Próton. (RMN ^1H)	73
2.2.1.) Composição dos produtos	
solúveis brutos (Si_0)	75
2.2.2.) Composição dos produtos	
solúveis fracionados ($\text{Si}_{n \text{ n}=1-4}$).....	80
2.2.3.) Deslocamentos Químicos dos sinais	
de Prótons Fenílicos e Metílicos.....	82
2.3.) Cromatografia de Permeação em Gel (CPG).....	102
V.3. - Análise dos resultados em relação à natureza	
e aos rendimentos dos produtos obtidos	116
V.4. - Medidas físicas	125
4.1.) Espectroscopia de Absorção na região	
do Ultravioleta (U.V.)	125
4.2.) Difractometria de Raios-X (DRX)	138
4.3.) Comportamento Térmico	146
4.3.1.) Análise Termogravimétrica (ATG)....	146
4.3.2.) Calorimetria Diferencial de	
Varredura (CDV).....	164
VI - CONCLUSÕES	175
VII -REFERÊNCIAS	178

INDICE DE FIGURAS

figura 1-	Modelo de conjugação σ em polissilanos envolvendo orbitais $3sp^3$ do sílcio.....	18
figura 2-	Representação esquemática das interações 1,4 , em função do ângulo diedral SiSiSiSi.....	20
figura 3-	Espectro Infravermelho do produto I_7 , nas regiões de (a) 4000 a 600 cm^{-1} , (b) 600 a 200 cm^{-1}	43
figura 4-	Difratograma de raios-X do produto I_7	44
figura 5-	Espectro Infravermelho do produto I_1 nas regiões de (a) 4000 a 400 cm^{-1} , (b) 600 a 200 cm^{-1}	46
figura 6-	Difratogramas de raios-X dos produtos I_1 e I_2	47
figura 7-	Espectro Infravermelho do produto I_2 , nas regiões de (a) 4000 a 600 cm^{-1} , (b) 600 a 200 cm^{-1}	48
figura 8-	Espectro Infravermelho dos produtos.....	51
	(a) I_{81} , na região de 4000 a 600 cm^{-1}	
	(b) I_{81} , na região de 600 a 200 cm^{-1}	
	(c) I_{82} , na região de 600 a 200 cm^{-1}	
figura 9-	Difratogramas de raios-X dos produtos I_4 e I_{81}	52
figura 10-	Espectro Infravermelho do produto I_4 nas regiões de (a) 4000 a 600 cm^{-1} , (b) 600 a 200 cm^{-1}	53
figura 11-	Espectro Infravermelho do produto I_{5a} nas regiões de (a) 4000 a 400 cm^{-1} , (b) 600 a 200 cm^{-1}	54
figura 12-	Espectro Infravermelho do produto I_{6a} nas regiões de (a) 4000 a 400 cm^{-1} , (b) 600 a 200 cm^{-1}	55

figura 13-	Espectro Infravermelho do produto I_{5b} nas regiões de (a) 4000 a 400 cm^{-1} , (b) 600 a 200 cm^{-1}	57
figura 14-	Espectro Infravermelho do produto I_{6b} nas regiões de (a) 4000 a 400 cm^{-1} , (b) 600 a 200 cm^{-1}	58
figura 15-	Difratogramas de raios-X dos produtos I_{5b} e I_{6b}	59
figura 16-	Espectro Infravermelho do produto S_{11} na região de 4000 a 400 cm^{-1} , obtidos em (a) pastilha de KBr (b) suspensão de nujol	61
figura 17-	Espectro Infravermelho na região de 4000 a 600 cm^{-1} de (a) S_{21} , (b) S_{31} e (c) S_{41}	64
figura 18-	Espectro Infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} do produto S_{12}	65
figura 19-	Espectro Infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} do produto S_{53}	65
figura 20-	Espectro Infravermelho de (a) S_{32} (4000 a 600 cm^{-1}) (b) S_{31} (4000 a 400 cm^{-1}).....	66
figura 21-	Espectro Infravermelho na região de 600 a 200 cm^{-1} (a) S_{11} , (b) S_{21} e (c) S_{31}	69
figura 22-	Espectro Infravermelho do produto S_8 (a) 4000 a 600 cm^{-1} , (b) 600 a 200 cm^{-1}	70
figura 23-	Espectro Infravermelho do produto S_{61} (a) 4000 a 400 cm^{-1} , (b) 600 a 200 cm^{-1}	71
figura 24-	Espectro Infravermelho na região de 600 a 200 cm^{-1} (a) S_{41} , (b) S_{51}	72
figura 25a-	Espectro RMN ^1H do produto S_{10}	89
figura 25b-	Espectro RMN ^1H dos produtos S_{11} e S_{13}	90

figura 26a-	Espectro RMN ^1H do produto S_{20}	91
figura 26b-	Espectro RMN ^1H dos produtos S_{21} e S_{23}	92
figura 27a-	Espectro RMN ^1H do produto S_{30}	93
figura 27b-	Espectro RMN ^1H dos produtos S_{31} e S_{33}	94
figura 28a-	Espectro RMN ^1H do produto S_{40}	95
figura 28b-	Espectro RMN ^1H dos produtos S_{41} e S_{44}	96
figura 29a-	Espectro RMN ^1H do produto S_{50}	97
figura 29b-	Espectro RMN ^1H dos produtos S_{51} e S_{54}	98
figura 30a-	Espectro RMN ^1H do produto S_{60}	99
figura 30b-	Espectro RMN ^1H dos produtos S_{61} , S_{62} e S_{63}	100, 101
figura 31-	Gráfico das % SiPh_2Cl_2 utilizadas nas sínteses, em função da composição (% SiPh_2) obtida nos copolímeros solúveis.....	79
figura 32-	Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{1n} , com $n=0$ a 3	109
figura 33-	Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{2n} , com $n=0$ a 3	110
figura 34-	Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{3n} , com $n=0$ a 3	111
figura 35-	Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{4n} , com $n=0$ a 4	112
figura 36-	Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{5n} , com $n=0$ a 4	113
figura 37-	Distribuição de Massas Molares do produto S_{61} , (detecção UV).....	114
figura 38-	Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{4n} , com $n=0$ a 4 (detecção UV).....	115

figura 39-	Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{5n} , com $n=0$ a 4 (detecção UV).....	115
figura 40-	Gráfico de % $SiPh_2Cl_2$ utilizada em função do rendimento de produtos solúveis e insolúveis obtidos nas reações de policondensação.....	120
figura 41-	Espectros de absorção UV dos produtos S_{1n} , com $n=1$ a 4	133
figura 42-	Espectros de absorção UV dos produtos S_{2n} , com $n=1$ a 3	133
figura 43-	Espectros de absorção UV dos produtos S_{3n} , com $n=1$ a 3	134
figura 44-	Espectros de absorção UV dos produtos (a) S_{41} e S_{42} , (b) S_{43} e S_{44}	135
figura 45-	Espectros de absorção UV dos produtos (a) S_{51} e S_{54} , (b) S_{52} e S_{53}	136
figura 46-	Espectros de absorção UV dos produtos S_{61} , S_{62} e S_{63}	137
figura 47-	Espectro de absorção UV do produto I_{6b} obtido em suspensão de nujol.....	137
figura 48-	Difratogramas de Raios-X dos produtos S_{11} e S_{12}	139
figura 49-	Difratograma de Raios-X do produto S_{21}	140
figura 50-	Difratogramas de Raios-X dos produtos S_{22} , S_{30} e S_{31}	141
figura 51-	Difratogramas de Raios-X dos produtos S_{41} , S_{42} , S_{43} e S_{44}	143
figura 52-	Difratogramas de Raios-X dos produtos S_{50} , S_{53} e S_{54}	144

figuras 53a e b- Curvas de ATG dos produtos	
(a) S_{12} e (b) S_{13}	151
figura 53c- Curva de ATG do produto S_{23}	152
figura 54- Curva de ATG do produto S_{22}	152
figura 55- Curvas de ATG dos produtos S_{11} e S_{31}	155
figura 56- Curva de ATG do produto S_{61}	156
figura 57- Curvas de ATG dos produtos S_{41} e S_{52}	157
figuras 58a e b- Curvas de ATG dos produtos I_7 e I_1	160
figura 58c- Curva de ATG do produto I_2	161
figura 59- Curva de ATG do produto I_{5a}	162
figura 60- Curva de ATG do produto I_{6a}	162
figura 61- Curva de ATG do produto I_{6b}	163
figura 62- Curvas de CDV dos produtos S_{11} , S_{12} e S_{13}	165
figura 63- Curvas de CDV dos produtos S_{22} , S_{31} e S_{32}	166
figuras 64a e b- Curvas de CDV do produto S_{30} (a) antes do aquecimento, (b) aquecimento isotérmico em 160 °C	168
figura 64c- Curva de CDV do produto S_{30} após o aquecimento isotérmico	169
figura 65- Difratogramas de Raios-X do produto S_{30} (a) antes do aquecimento, (b) após o aquecimento	170
figura 66- Curva de CDV do produto S_{61}	171
figura 67- Curva de CDV do produto I_1	172
figura 68- Curva de CDV do produto I_2	173
figura 69- Curva de CDV do produto I_{6b}	174
figura 70- Curva de CDV do produto I_{6a}	174

INDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Alguns polissilanos solúveis, homo e copolímeros.....	9
TABELA 2 - Quantidades molares dos reagentes utilizados (x,y) e % SiPh_2Cl_2	27
TABELA 3 - Rendimentos dos produtos obtidos nas reações de policondensação.....	39
TABELA 4 - Absorções na região do Infravermelho dos produtos do tipo $(\text{SiMe}_2)_m$	42
TABELA 5 - Absorções na região do Infravermelho dos produtos do tipo $(\text{SiPh}_2)_n$	50
TABELA 6 - Principais bandas de absorção na região de $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ do produto S_{11}	62
TABELA 7 - Deslocamentos químicos (δ) em ppm, de prótons metílicos e fenílicos, e composição (% SiPh_2Cl_2) dos produtos solúveis.....	76
TABELA 8 - Rendimentos e composição (% SiPh_2) dos produtos S_{10} , S_{20} , I_{10} e I_{20}	77
TABELA 9 - Massas molares ($\overline{\text{MMD}}$) dos produtos solúveis.....	104

TABELA 10 - Valores de λ_{\max} e ϵ das bandas de absorção dos produtos solúveis.....	132
TABELA 11 - Resultados de ATG dos produtos solúveis e perda total de massa esperada.....	149
TABELA 12 - Resultados de ATG dos produtos insolúveis.....	159

I - PRELIMINARES

O silício é, após o oxigênio, o elemento mais abundante da crosta terrestre, podendo ser encontrado em vários minerais sob a forma de quartzo, silicatos e alumino-silicatos. Ao contrário do carbono, seu vizinho na tabela periódica, o silício não é encontrado na natureza em seu estado puro, nem tão pouco na forma de compostos similares às moléculas orgânicas.

A "química do silício" iniciou-se provavelmente no final do século XIX com Berzelius¹ e Wohler² na preparação de SiCl_4 e HSiCl_3 , o que deu origem a uma série de investigações baseadas principalmente na comparação das químicas do silício e do carbono. Somente no início do século XX, com a descoberta de rotas sintéticas que possibilitavam a conversão de ligações Si-Cl em Si-C, fornecendo os organoclorossilanos, foi que a química do silício verdadeiramente se desenvolveu³.

Por volta de 1930, Kipping⁴ e Sullivan⁵, independentemente, se interessaram pelos óleos e resinas transparentes, frequentemente obtidos nas hidrólises dos organoclorossilanos, que foram chamados de poliorganossiloxanos ou mais comumente de siliconas. Estes polímeros são constituídos por grupos organossilanos alternados a átomos de oxigênio, numa estrutura do tipo $(\text{RR}'\text{Si}-\text{O})_m$.

Com a descoberta, em 1941, da síntese direta dos organoclorossilanos, a partir de silício finamente dividido e compostos orgânicos clorados no estado gasoso, ocorreu a industrialização das siliconas, que são atualmente de grande importância tecnológica⁶.

Os polissilanos, ou seja, compostos contendo cadeias, anéis ou estruturas tridimensionais de átomos de silício unidos por ligações covalentes $(RR'Si-SiRR')_m$, foram pela primeira vez preparados provavelmente por Kipping na década de 20, através da reação de $SiPh_2Cl_2$ com sódio metálico^{7,8}. Porém, os produtos desta síntese somente foram caracterizados adequadamente como sendo os compostos cíclicos $(SiPh_2)_4$, $(SiPh_2)_5$ e $(SiPh_2)_6$, na década de 60 por Gilman e Schwebke⁹⁻¹¹.

Em 1949, Burkhard retomou esta rota sintética, preparando o primeiro polissilano de cadeia linear, de alta massa molar; o polidimetilssilano $(SiMe_2)_m$ ¹². Entretanto, este polímero era insolúvel nos solventes orgânicos, o que desencorajou as pesquisas nesta área por pelo menos 30 anos. Já em 1975, Yajima e colaboradores utilizaram o polidimetilssilano de Burkhard como precursor de β -Carbeto de Silício, dando um novo rumo às investigações científicas desta área¹³.

Durante as décadas de 60 e 70, uma grande variedade de oligômeros cíclicos e lineares foi preparada, através de rotas sintéticas que utilizavam metais alcalinos¹⁴⁻¹⁸. Os permetilciclossilanos $(SiMe_2)_n$, com $n = 5$ a 35, apresentavam

propriedades eletrônicas e químicas muito interessantes, assemelhando-se aos hidrocarbonetos aromáticos e indicando a ocorrência de delocalização de elétrons na ligação σ Si-Si^{15,16,19,20}.

Em 1978 e 1981, West, na tentativa de sintetizar fenilundecametilciclohexassilano a partir de uma mistura de diclorodimetilssilano e diclorodifenilssilano, utilizando sódio metálico, ao invés de lítio, obteve um dos primeiros polissilanos solúveis de alta massa molar; na verdade o copolímero $(\text{SiPhMe})_m(\text{SiMe}_2)_n$, denominado polissilaestireno pela sua semelhança ao poliestireno^{21,22}. Aproximadamente na mesma época Wesson e Willians reportaram a síntese de copolímeros contendo unidades SiMe_2 , SiMeEt e SiMePr ²³. Independentemente, Trujillo também preparou o homopolímero solúvel $(\text{SiMePh})_m$ ²⁴.

A partir de então, houve um grande interesse na preparação e no estudo de polissilanos, homo e copolímeros, devido principalmente a suas propriedades eletrônicas comparadas as dos hidrocarbonetos e polímeros orgânicos, fato que poderia conferir aplicações tecnológicas importantes^{25,26}.

Atualmente, os polissilanos tem potencial aplicação nas seguintes áreas: precursores de carbeto de silício e reforçadores de cerâmicas^{18,22,27}, fotocondutores²⁸, fotoresistores para microlitografia em multicamadas²⁹, fotoiniciadores em polimerização de monômeros vinílicos³⁰, e mais recentemente como materiais para ótica não linear^{25,26,31}.

II - INTRODUÇÃO

II.1. ASPECTOS GERAIS

Entre os elementos químicos, o silício é praticamente o único capaz de combinar-se através de ligações covalentes com outros átomos de silício, fornecendo tanto estruturas cíclicas como cadeias lineares contendo até 40000 átomos de silício, de maneira similar aos compostos e polímeros orgânicos. Entretanto, existe uma diferença básica entre o silício e o carbono, no que se refere à estabilidade e inércia das ligações Si-H e C-H. Ao contrário dos hidrocarbonetos, os hidrossilanos são substâncias extremamente reativas frente a reagentes ácidos, básicos e mesmo ao oxigênio, oxidando-se espontaneamente ao ar, frequentemente com explosões. Porém, a substituição de átomos de hidrogênio por grupos orgânicos fornece compostos bastante estáveis¹⁵.

O termo polissilano tem sido amplamente empregado na literatura para indicar qualquer tipo de composto que contenha no esqueleto principal somente ligações σ Si-Si. A recomendação de 1985 da IUPAC sugere a utilização do termo poli(diorganossilileno)³². No entanto, é também usual utilizar os termos polissilano e poliorganossilano para designar polímeros de alta massa molar, onde os átomos de silício apresentam substituintes orgânicos, como por exemplo: polidimetilssilano. Neste trabalho optou-se por

esta última nomenclatura , sendo que as cadeias lineares de baixa massa molar serão indicadas por oligossilanos ou simplesmente oligômeros.

Como anteriormente mencionado, as propriedades químicas dos oligossilanos diferem significativamente daquelas de compostos orgânicos análogos. Algumas de suas propriedades físicas são também únicas, tendo em vista estruturas essencialmente constituídas por ligações σ Si-Si. Entre elas, destacam-se as propriedades eletrônicas; ao contrário dos sistemas saturados baseados no carbono, os oligo,ciclo e polissilanos absorvem fortemente na região do ultravioleta. Este comportamento foi pela primeira vez reportado por Gilman e colaboradores em 1964, examinando os espectros eletrônicos de absorção de oligossilanos permetilados³³. No trabalho acima citado foi também descrita a ocorrência de deslocamento das bandas de absorção para comprimentos de onda maiores, com a substituição de grupos metila por grupos fenila, e também com o aumento do número de átomos de silício na cadeia oligomérica. Este comportamento descrito era semelhante ao de polienos conjugados, o que sugeria delocalização de elétrons σ nestes compostos.

Com os estudos dos permetilciclossilanos $(SiMe_2)_n$, $n=5, 6$ e 7 , realizados por West e Carberry³⁴ na década de 70, constatou-se que estes compostos eram facilmente reduzidos a radicais aniônicos, por via química ou eletroquímica, e cujos espectros de ressonância de spin eletrônico indicavam que o elétron adicional era

delocalizado no anel, de modo semelhante aos radicais aniônicos aromáticos. Os estudos dos espectros fotoeletrônicos desses anéis, associados a cálculos teóricos²⁰, estabeleceram definitivamente a ocorrência de delocalização σ nos oligo e ciclossilanos, explicando os espectros eletrônicos desta classe de compostos, e atribuindo a banda de absorção de menor energia a uma transição do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Os polissilanos formam também complexos de transferência de carga com aceptores π , como por exemplo TCNE²⁵.

Esses fatos geraram considerável interesse teórico em relação à natureza das ligações químicas nesta classe de compostos, de modo que existe na literatura uma vasta abordagem do assunto^{26, 30, 37}.

Os polissilanos de alta massa molar também absorvem fortemente na região do ultravioleta, na região de 300 a 400 nm, sendo que a posição e a intensidade da banda relativa à transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ varia com o número de átomos na cadeia polimérica, e com a natureza do substituinte orgânico na cadeia lateral^{25, 26}.

Esses polímeros são também sensíveis à radiação ultravioleta, sofrendo fotodegradação quando irradiados, propriedade que lhes conferiu importância tecnológica como fotoresistores para utilização em microlitografia^{25, 26}.

O aspecto físico dos polissilanos varia desde sólidos altamente cristalinos, como por exemplo o polidimetilssilano, até elastômeros, como é o caso do

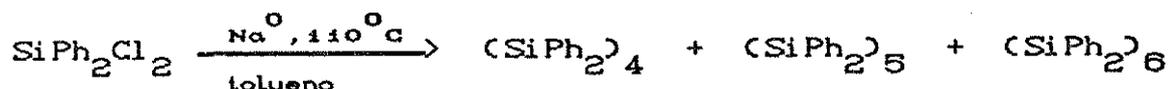
poli(n-hexilmetil)silano. De um modo geral, esses polímeros são moldáveis e formam filmes e fibras, dependendo obviamente da natureza do substituinte orgânico.

Atualmente existe uma grande variedade de polissilanos, homo e copolímeros, com propriedades físicas e mecânicas diversas. A relevância no estudo de copolímeros tem sido ressaltada nestes últimos anos, devido a possibilidade de alterar, combinar e ajustar propriedades de acordo com os componentes monoméricos, oferecendo um número grande de vantagens relativas aos respectivos homopolímeros.

Neste capítulo pretende-se fazer uma breve discussão de aspectos importantes da química dos polissilanos, relativos principalmente à síntese, aos mecanismos de reação e às propriedades eletrônicas, situando neste contexto os copolímeros.

II.2. SÍNTESE - Acoplamento "tipo Wurtz" de diclorodiorganossilanos

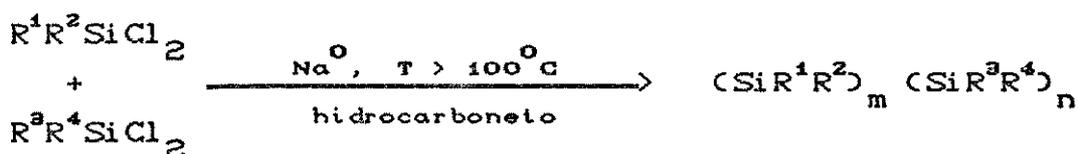
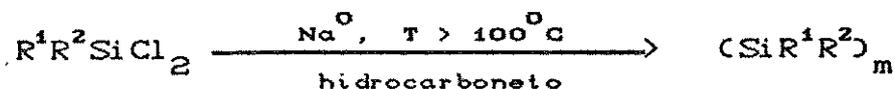
Como já mencionado, Kipping^{7,8} na década de 20 preparou o primeiro polissilano, na verdade compostos cíclicos, através da condensação de diclorodifenilssilano com sódio metálico :



A despeito dos esforços investidos em rotas alternativas de síntese para obtenção de poliorganossilanos de alta massa molar, o acoplamento de Wurtz modificado continua sendo o método mais utilizado e viável.

Usualmente, os polissilanos substituídos são obtidos pela policondensação de diclorodiorganossilanos com sódio metálico disperso num solvente, geralmente tolueno ou xileno, à temperaturas superiores a 100 °C. O método mais utilizado consiste na adição dos monômeros sobre a dispersão de Na⁰ no solvente escolhido, pois a adição inversa é de difícil manuseio, além de ser perigosa e fornecer um menor rendimento de polímeros de alta massa molar^{25,26,28}.

Através desta rota sintética pode-se obter tanto homopolímeros quanto copolímeros:



$\text{R}^1 = \text{R}^2$ ou $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$; $\text{R}^3 = \text{R}^4$ ou $\text{R}^3 \neq \text{R}^4$,
onde R = grupos alquil, aril, silil ou H

Alguns exemplos representativos de polissilanos podem ser vistos na tabela 1, a seguir, juntamente com algumas de suas propriedades.

TABELA 1 - ALGUNS EXEMPLOS DE POLISSILANOS SOLÚVEIS, HOMO E COPOLÍMEROS *

Polímero	R ^a	M _v x 10 ⁻³	λ _{max} ^b
(n-hex ₂ Si) _m	6	1982; 1,2	317
(n-hexSiMe) _m	11	524; 20,5	306
(PhC ₂ H ₄ SiMe) _m	35	286; 4,4	303
(PhSiMe) _m	55	193; 5,6	341
[(p-n-hexC ₆ H ₄) ₂ Si] _m	7,5	245; 3,0	397
(SiMe ₂) _m (SiMePh) _n	10	900	330
(PhC ₂ H ₄ SiMe) _m (SiMePh) _n	---	-----	326
(Ph ₂ Si) _m (n-hexSiMe) _n	---	-----	350

* - dados obtidos da referência 26

a - rendimento (policondensação Na/tolueno dos correspondentes diclorodiorganosilanos)

b - λ_{max} da banda de absorção referente a transição σ → σ*

Outros metais como Li⁰ e ligas de Na⁰/K⁰ podem ser usadas na obtenção de polissilanos, porém estes metais induzem quase que exclusivamente a ciclooligomerização, particularmente quando solventes polares são utilizados^{15,34,39-41}.

As reações de policondensação com Na⁰ são usualmente exotérmicas, e desenvolvem uma coloração azul escura ou roxa na mistura.

O rendimento na obtenção de polímeros de alta massa molar geralmente não é muito alto, decrescendo com o aumento do tamanho do substituinte na cadeia lateral²⁶. Este fato está associado às interações estéricas dos grupos orgânicos nas cadeias laterais, e à possibilidade de alívio destas, através da rotação dos substituintes em torno da ligação

Si-C. De um modo geral, substituintes metila e etila resultam em polímeros de baixa massa molar, com solubilidade limitada em solventes orgânicos usuais²⁶.

A distribuição de massas molares dos polissilanos é usualmente trimodal, distinguindo-se três regiões: (i) $\bar{M}_w < 1500$, (ii) $\bar{M}_w = 4000 - 30000$ e (iii) $\bar{M}_w = 100000$ até alguns milhões. As frações de baixa massa molar ($\bar{M}_w < 1500$) são constituídas principalmente por derivados cíclicos^{26,42,41}. Na polimerização de diclorodim-hexilmetilssilano, por exemplo, a maior parte da fração oligomérica foi identificada espectroscopicamente como sendo uma mistura de isômeros do pentâmero cíclico⁴¹.

A utilização de cosolventes como diglima, n-heptano e éteres cíclicos nessas reações, geralmente aumenta o rendimento total da síntese, como também altera a distribuição de massas molares^{26,38,41,42}. Existem evidências de que a velocidade de agitação do meio reacional e a de adição dos monômeros, também modificam a distribuição de massas molares. De um modo geral, velocidades de agitação baixas favorecem a formação de polímeros de alta massa molar^{38,41}.

Recentemente, estudos envolvendo a utilização de radiação ultrassônica, durante e após a adição dos monômeros, demonstraram facilidades em conduzir a policondensação de diclorodiorganossilanos com metais alcalinos, à temperaturas inferiores a do ponto de fusão do Na⁰ (97°C)⁴³⁻⁴⁷. A este respeito, Matyjaswski e

colaboradores^{45b,46} relataram que a policondensação de diclorofenilmetilssilano com Na^0 , utilizando-se radiação ultrassônica, gera polímeros monodispersos e de alta massa molar ($\bar{M}_w \sim 10^5$). Esta mesma reação conduzida nas condições usuais fornece produtos com distribuição polimodal de massas molares^{38a,48}.

Portanto, tanto a utilização de radiação ultrassônica, como a de cosolventes, podem propiciar o controle da distribuição de massas molares, sendo que para isto é necessária a seleção dos cosolventes e de suas quantidades, das temperaturas, e de outras condições de reação, de acordo com a natureza dos monômeros envolvidos na policondensação^{26,43,45b}.

Publicações recentes indicam a possibilidade de acesso a poliorganossilanos, através de rotas sintéticas que envolvem inicialmente a abertura de ciclossilanos, com posterior condensação dos segmentos obtidos. Este método pode possibilitar o controle da microestrutura de sistemas assimetricamente substituídos^{45b,47}.

Matyjaszewski e colaboradores^{45b} tentaram obter poli(difenil)silanos a partir de octafenilciclotetrassilano, porém sem sucesso. O produto cíclico deve ser termodinamicamente mais estável do que cadeias lineares perfeniladas, devido provavelmente a fatores estéricos. Já as policondensações conduzidas a partir de 1,2,3,4-tetrafenil-1,2,3,4-tetrametilciclotetrassilano e de octametoxiciclotetrassilano ocorrem facilmente^{45b,47A}.

O acoplamento dehidrogenativo na presença de metais de transição é um outro método de preparação de polissilanos, fornecendo entretanto, somente polímeros de baixa massa molar⁴⁹⁻⁵¹.

Até pouco tempo não se conhecia polidifenilssilanos solúveis de alta massa molar. Miller e colaboradores^{26,52,53}, recentemente, relataram a síntese de polissilanos solúveis contendo somente grupos fenílicos substituídos na posição para, por grupos n-alquila de cadeia longa ou grupos alcoxi. Entretanto, os rendimentos na obtenção dos polímeros de alta massa molar, nestas sínteses foram muito baixos.

II.3. MECANISMO DA POLICONDENSAÇÃO DE DICLORODIORGANOSSILANOS

Existem muitas controvérsias em relação ao mecanismo de policondensação do tipo Wurtz, na síntese de polissilanos. Porém há evidências de que a obtenção de distribuições polimodais de massas molares, seja devido tanto à presença de vários mecanismos no processo, como também pelo fato da reação ser fortemente heterogênea.

O modelo descrito por Fujino e Matsumoto⁵⁴ sugere que a polimerização ocorre na superfície do Na^0 , e que a distribuição de massas molares é determinada pela compensação entre a velocidade de polimerização, e a velocidade de difusão das cadeias poliméricas da superfície do Na^0 , para a solução. Do mesmo modo, outro fator

importante na reação de formação de polissilanos é a difusão dos monômeros em direção à superfície do metal e, em relação a isto, a velocidade de agitação e de adição dos reagentes, bem como sua constância, são fatores também importantes na determinação da distribuição de massas molares³⁸.

A utilização de cosolventes como glima, diglima e n-heptano exerce alterações significativas no rendimento total, e no grau de polimerização de alguns diclorodiorganossilanos, as quais estão relacionadas, entre outros fatores a efeitos estéricos do solvente³⁹.

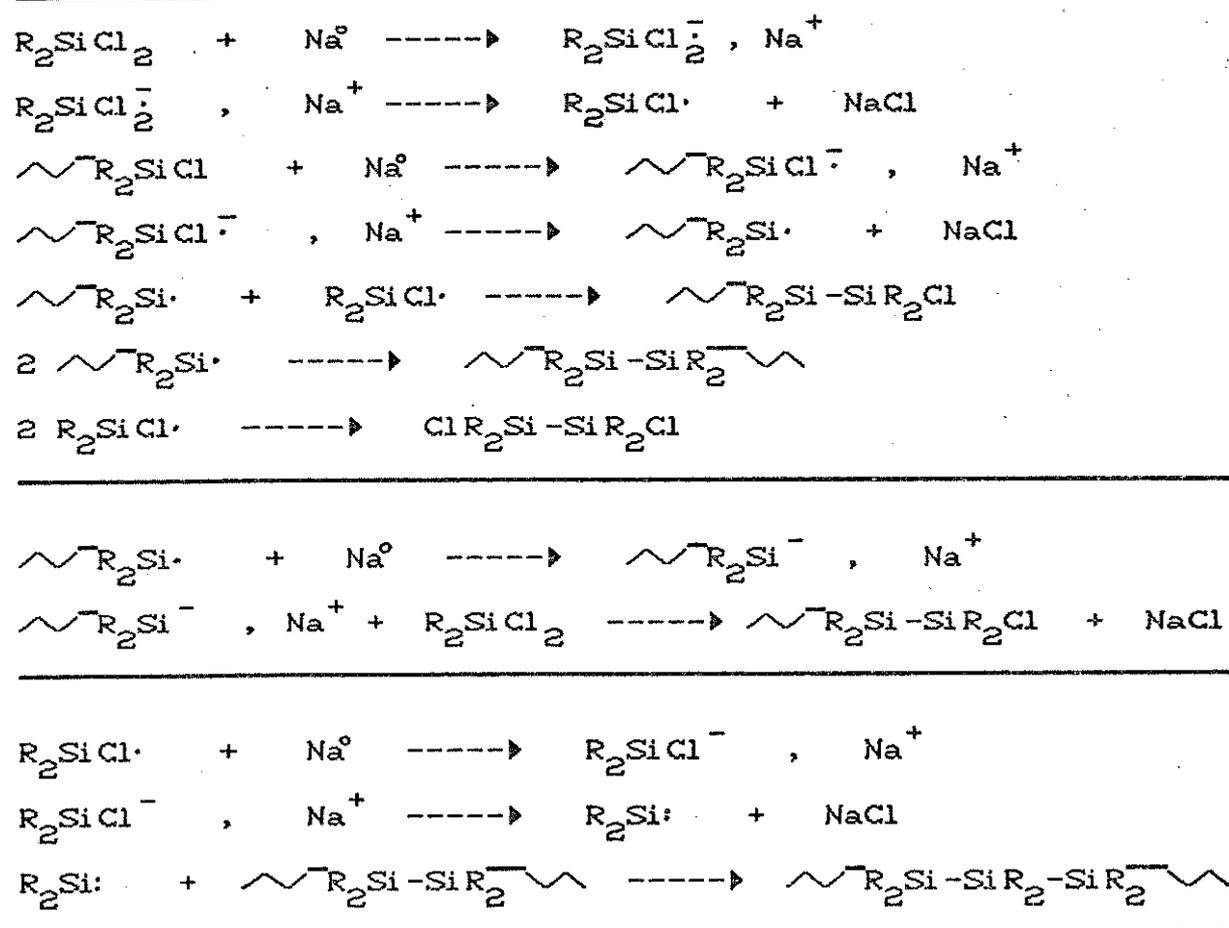
Catalisadores de transferência de fase como éteres cíclicos também modificam a distribuição de massas molares, porém neste caso, as alterações estão provavelmente associadas à participação de intermediários aniônicos no processo de polimerização⁴¹.

Embora existam trabalhos que indicam a participação de um ou outro intermediário, muitos autores^{25,26,45,47,54} admitem a presença concomitante de vários, os quais podem ser radicais, radicais aniônicos, sililenos e até oligômeros cíclicos.

Assim sendo, pode-se concluir que provavelmente diferentes formas de intermediários coexistam, sendo que cada uma delas pode ser mais ou menos favorecida, dependendo das condições de síntese.

Existe um consenso de que a polimerização inicia-se na superfície do sódio metálico, e que o primeiro processo é a transferência de um elétron do Na^0 para o

diclorodiorganossilano, formando um radical aniônico. Outros intermediários e as posteriores etapas possíveis do processo podem ser vistos no esquema a seguir⁴⁷:



II.4. PROPRIEDADES GERAIS DOS POLIORGANOSSILANOS

Os poliorganossilanos possuem uma variedade de propriedades físicas e mecânicas de acordo com o substituinte na cadeia lateral. As temperaturas de transição vítrea desses materiais podem variar desde -76°C até temperaturas superiores a 120°C , sendo que de um modo geral, a incorporação de substituintes arílicos aumenta os valores de T_g ^{25,26}. Copolímeros com composições variáveis podem ser preparados, visando determinadas propriedades para a aplicação desejada.

Poliorganossilanos de alta massa molar são estáveis termicamente até temperaturas de 300°C aproximadamente. Esta estabilidade é consistente com as forças de ligação Si-Si (222 KJmol^{-1}) e Si-C (318 KJmol^{-1})^{13c}. Polissilanos substituídos por grupos fenila aparentemente podem ser fundidos e moldados sem decomposição^{25,26}. Porém, os derivados bis arílicos, como por exemplo poli(di-p-n-hexilfenil)silano, sintetizados por Miller e colaboradores²⁶, sofrem transformações irreversíveis próximo a 200°C , cuja origem não é descrita na literatura.

A microestrutura dos poliorganossilanos é frequentemente analisada pelas técnicas de RMN ^1H e de ^{13}C , mas principalmente por RMN ^{29}Si ⁵⁵. Os homopolímeros substituídos assimetricamente por grupos alquila são atáticos^{56,57}, enquanto que aqueles que contém grupos arila diretamente ligados aos átomos de Si, apresentam alguma

taticidade⁵⁸.

A análise da microestrutura de copolímeros é muito mais difícil devido à complexidade causada pela necessidade de determinar tanto a configuração estereocêntrica, como também a sequência dos comonômeros. Por esta razão a caracterização de copolímeros é, em geral, incompleta. Alguns estudos sugerem que copolímeros formados a partir de monômeros contendo somente substituintes alquila são essencialmente aleatórios, enquanto aqueles gerados a partir de monômeros contendo grupos arila, diretamente ligados ao silício, tendem a formar estruturas em bloco⁵⁹.

À medida que os estudos de ressonância magnética nuclear revelam a microestrutura polimérica, trabalhos preliminares de espalhamento de luz permitem obter informações sobre a estrutura dos polissilanos em solução^{59,60}. A comparação entre os valores de massa molar média, obtidos por cromatografia de permeação em gel e espalhamento de luz, mostram que os primeiros são cerca de 2 a 3 vezes menores do que os últimos, indicando que o poliestireno usado nas medidas de cromatografia de permeação em gel não é um padrão adequado²⁶. Quando é necessário conhecer o valor exato da massa molar média pode-se também utilizar métodos viscosimétricos^{26,59,60}.

A razão característica (C_{00}) é um critério usual para avaliação da rigidez de cadeias poliméricas, e pode ser calculada pelos dados de espalhamento de luz. No caso do poliestireno, o valor calculado de C_{00} em THF é

aproximadamente 10, enquanto que para poliorganossilanos este valor varia desde 19 até 64, indicando que as estruturas destes últimos são mais rígidas²⁶.

II.5. ESTRUTURA ELETRÔNICA DO POLIORGANOSSILANOS E PROPRIEDADES CORRELATAS

Como já mencionado, os poliorganossilanos apresentam propriedades eletrônicas semelhantes a de polienos conjugados, indicando a ocorrência de uma estrutura eletrônica "delocalizada"^{26,35,37,61}. Polissilanos de alta massa molar possuem uma banda de absorção intensa na região do ultravioleta, entre 300 e 400 nm. O valor de λ_{max} e de ϵ varia de acordo com a natureza dos substituintes na cadeia lateral, e com a massa molar média, atingindo um limite quando a cadeia polimérica torna-se muito longa, sendo que a conformação polimérica também afeta os valores de λ_{max} ²⁶. Muitos polímeros desta classe apresentam comportamento termocrômico, tanto em solução como no estado sólido, o que está relacionado à alterações conformacionais⁵⁵.

Inúmeros trabalhos teóricos tem sido publicados com o intuito de descrever a estrutura eletrônica dos polissilanos. Os mais antigos usavam métodos como LCBO (linear combination of bond orbitals)⁶², Sandorfy C^{37,63} e FE (free electron)⁶⁴, sendo que os mais recentes englobam cálculos de orbitais moleculares, por métodos semi-empíricos^{62b,62c,63} e pseudopotenciais⁶⁶, como

também "all-valence-electron" e "all-electron ab initio"⁵⁷. Esses cálculos foram feitos para modelos de oligossilanos com até 40 átomos de silício na cadeia, sendo que todos são concordantes entre si com respeito as principais conclusões relativas à estrutura eletrônica dos polissilanos²⁶. Resultados similares foram obtidos pela aplicação da teoria de banda⁵⁸.

Existe um consenso de que em polissilanos, os orbitais 3d do silício não precisam ser incluídos nos cálculos para descrever os orbitais moleculares dos estados fundamental e excitado, nem tão pouco para explicar as propriedades observadas²⁶.

A estrutura eletrônica dos polissilanos pode ser facilmente entendida através de uma descrição simples do tipo Huckel, em termos de um conjunto de base constituído por dois orbitais hibridizados sp^3 em cada átomo de silício, responsáveis pela formação das ligações Si-Si da cadeia principal (figura 1). Esta descrição é conhecida como modelo Sandorfy C⁵⁹.

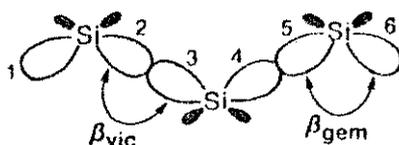


figura 1- Modelo de conjugação σ em polissilanos envolvendo orbitais $3sp^3$ do silício.²⁶

A integral de ressonância β_{vic} , definida entre dois orbitais sp^3 localizados em átomos de silício adjacentes e direcionados um para o outro, é responsável pela formação da ligação σ Si-Si. As interações vicinais desdobram cada par de orbitais de base, em orbitais moleculares localizados: σ Si-Si e σ^* Si-Si. Existe também uma outra integral de ressonância, a β_{gem} , menos negativa, e definida entre dois orbitais híbridos sp^3 , localizados no mesmo átomo de silício. Considerando uma cadeia linear, constituída pelos orbitais localizados acima referidos, pode-se descrever a formação de orbitais moleculares delocalizados ao longo de toda a cadeia de silício^{26,61}.

Neste caso, o grau de delocalização de elétrons na cadeia polimérica é dado pela relação β_{gem}/β_{vic} . No caso do sistema π de polienos conjugados, onde ligações duplas alternam-se a simples, o grau de delocalização é dado pela diferença nos comprimentos das ligações C-C^{26,61}.

Por este modelo, a estrutura eletrônica dos polissilanos não é afetada por rotações em torno das ligações Si-Si que são de simetria cilíndrica, e portanto não depende da conformação polimérica^{26,61}.

A conformação da cadeia polimérica influencia as energias dos orbitais moleculares σ Si-Si e σ^* Si-Si através das interações entre os orbitais sp^3 (interações 1,4) que participam do ângulo de diedro formado por 4 átomos de Si (figura 2). Estas interações são representadas pela integral de ressonância $\beta_{1,4}$. Desta forma, HOMO e LUMO podem ser

estabilizados ou desestabilizados, dependendo da conformação da cadeia polimérica^{26,61,63d}.

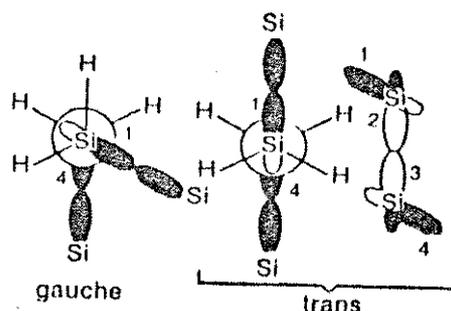


figura 2- Representação esquemática das interações 1,4, em função do ângulo diedral SiSiSiSi²⁶.

Se a cadeia polimérica tiver um arranjo totalmente trans, o orbital ocupado de maior energia (HOMO) é perfeitamente delocalizado. Já numa cadeia contendo segmentos trans e gauche, o HOMO deve localizar-se nos primeiros. Este modelo, sugere que os segmentos de conformação trans são verdadeiros grupos cromóforos^{26,61,63d}.

Os efeitos dos substituintes nas cadeias laterais sobre as energias de HOMO e LUMO, estão relacionados às propriedadesceptoras e doadoras π , que podem estabilizar ou desestabilizar estes orbitais^{26,68c-69e,70}.

Alguns estudos de espectroscopia de absorção e emissão de polissilanos, em solução e no estado sólido, bem como trabalhos envolvendo medidas em filmes orientados confirmam o modelo de "cromóforos trans" descrito acima, assim como atribuem a transição eletrônica de menor energia, como

sendo exclusivamente uma transição do tipo $\sigma + \sigma^{*26}$.

Muitos poliorganossilanos apresentam transformações térmicas associadas à mudanças de fase, que frequentemente referem-se à alterações estruturais e/ou conformacionais. Esses fatos em geral explicam o comportamento termocrômico destes polímeros^{26,55}.

III - OBJETIVOS

O estudo de copolímeros na área de polissilanos tem despertado muito interesse nestes últimos anos, devido a possibilidade de se combinar propriedades de acordo com a natureza dos componentes monoméricos.

Tendo em vista esta perspectiva, como objetivo mais amplo deste trabalho, os comonômeros SiMe_2Cl_2 e SiPh_2Cl_2 foram escolhidos para obtenção de copolímeros, pelo fato de, isoladamente, fornecerem produtos com características distintas, frente à reação de policondensação, utilizando-se o sistema $\text{Na}^\circ/\text{tolueno}$.

Neste contexto, foram propostos os seguintes objetivos:

(i) sintetizar copolímeros do tipo $-(\text{SiMe}_2)_m-(\text{SiPh}_2)_n-$ através de reações de policondensação com $\text{Na}^\circ/\text{tolueno}$, variando-se a razão molar dos correspondentes diclorodiorganossilanos.

(ii) observar a composição e a natureza dos produtos obtidos em cada síntese, em função da razão molar $\text{SiPh}_2\text{Cl}_2/\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$ utilizada.

(iii) verificar a influência da composição e da natureza dos produtos no espectro eletrônico de absorção, no comportamento térmico e na cristalinidade.

Para compreensão desses aspectos foram utilizadas as seguintes técnicas: espectroscopia infravermelho e de RMN ^1H , análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, cromatografia de permeação em gel, difratometria de raios-X pelo método do pó e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

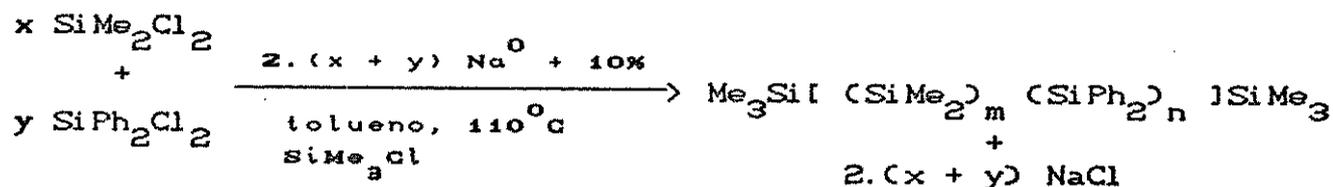
Com o objetivo de facilitar a apresentação da parte experimental deste trabalho, dividiu-se este capítulo nos seguintes itens: 1. Síntese dos Polissilanos e 2. Caracterização e Medidas Físicas

IV.1. SÍNTESE DOS POLISSILANOS

IV.1.1. Método Geral

Os polissilanos preparados neste trabalho foram obtidos através de uma única rota de síntese, a qual baseia-se numa reação de acoplamento do "tipo Wurtz" de diclorodiorganossilanos com sódio metálico^{25,26,72}..

O esquema abaixo ilustra de maneira simplificada as sínteses realizadas:



$$x/y = 8/1 ; 4/1 ; 1/1 ; 1/4 ; 1/7 ; 1/20$$

onde x e y indicam, respectivamente as quantidades molares dos monômeros SiMe_2Cl_2 e SiPh_2Cl_2 . A razão x/y representa a proporção molar relativa entre estes dois monômeros e m e n indicam, respectivamente, o número de unidades monoméricas SiMe_2 e SiPh_2 no copolímero.

Além dos copolímeros acima obtidos, foram preparados o homopolímero $(\text{SiMe}_2)_m$, a partir do monômero SiMe_2Cl_2 , e os produtos cíclicos $(\text{SiPh}_2)_4$, $(\text{SiPh}_2)_5$ e $(\text{SiPh}_2)_6$, a partir do monômero SiPh_2Cl_2 , utilizando-se basicamente a mesma rota sintética.

IV.1.2. Condições Experimentais

Como mencionado na introdução, itens II.2 e II.3, a policondensação de diclorodiorganossilanos é sensível às condições de reação. Por este motivo, em todas as sínteses realizadas mantiveram-se aproximadamente constantes as seguintes condições: (i) tratamento do sistema reacional, incluindo solventes, (ii) concentração molar dos reagentes, (iii) tempo de adição dos monômeros, (iv) tempo de reação, (v) tempo de bloqueio com SiMe_3Cl , (vi) velocidade de agitação, (vii) máxima proteção possível do sistema reacional e dos produtos obtidos da luz.

IV.1.3. Tratamento do solvente

O solvente utilizado nas sínteses, tolueno PA (Merck ou Nuclear) foi tratado inicialmente com cloreto de cálcio e posteriormente refluxado por oito horas com sódio metálico (Na^0), destilado sob atmosfera inerte e acondicionado sob Na^0 . Imediatamente antes de ser utilizado, foi novamente refluxado por uma hora com Na^0 , e destilado sob argônio.

IV.1.4. Purificação dos monômeros

Os monômeros SiPh_2Cl_2 e SiMe_2Cl_2 (Merck ou Rhone Poulanc) foram purificados por destilação sob atmosfera inerte e imediatamente utilizados nas sínteses. O SiPh_2Cl_2 , PE= 305°C , foi destilado sob pressão reduzida (4×10^{-2} mbar), a uma temperatura de 150°C , enquanto que o SiMe_2Cl_2 , PE= 70°C , foi destilado à pressão atmosférica. A quantidade utilizada de cada um dos monômeros foi obtida através de pesagem por diferença de massas.

IV.1.5. Reações de obtenção de polissilanos

Na tabela 2, a seguir, encontram-se as quantidades molares dos reagentes utilizados em cada síntese e a porcentagem molar de SiPh_2Cl_2 (% SiPh_2Cl_2) na mistura dos dois monômeros.

TABELA 2 - Quantidades molares dos reagentes utilizados (x,y) e % SiPh_2Cl_2

Síntese (i)	Na° (n ^o moles)	SiMe_2Cl_2 (x)	SiPh_2Cl_2 (y)	% SiPh_2Cl_2
1	0,40	0,16	0,02	11
2	0,33	0,12	0,03	20
3	0,46	0,10	0,11	52
4	0,44	0,04	0,16	80
5	0,33	0,02	0,13	87
6	0,46	0,01	0,20	95
7	0,44	0,20	----	0
8	0,22	----	0,10	100

Em todas as reações efetuadas utilizou-se a mesma sistemática de síntese usualmente empregada em reações do "tipo Wurtz" ^{25,26,72}.

O sistema reacional constituiu-se de um balão de fundo redondo de três bocas, de 250 ml, acoplado a um condensador de refluxo, a um funil de adição com equalizador e a uma entrada para gás. Uma saída para gás foi acoplada ao condensador de refluxo. Este sistema foi previamente seco em estufa (120°C) por aproximadamente 15 horas e montado a quente. Deixou-se o mesmo sob vácuo durante 30 minutos e em seguida passou-se fluxo de argônio, o qual foi mantido durante todo o tempo de síntese.

IV.1.5.1. Obtenção dos copolímeros

Utilizando-se o sistema reacional acima descrito, adicionou-se ao balão 150 ml de tolueno recém destilado e o sódio metálico cortado em pequenos pedaços. A mistura foi refluxada (110°C) e mediante vigorosa agitação, obteve-se uma dispersão do sódio metálico. O aquecimento e a agitação foram retirados simultaneamente, permitindo-se que a temperatura atingisse 60°C .

Através do funil de adição, adicionou-se sobre a dispersão de sódio uma solução composta pela mistura dos dois monômeros, em 20 ml de tolueno, durante 40 minutos.

A reação de policondensação teve início imediatamente e, como esta é fortemente exotérmica, o tempo de adição dos monômeros (40 minutos) foi adequado para que fosse mantido um refluxo brando.

Ao final da adição a solução adquiriu uma coloração azul escura, que é característica deste tipo de acoplamento. Aqueceu-se então o sistema à temperatura de refluxo, o qual foi mantido por 4 horas e, em seguida, adicionou-se o bloqueador de cadeia, SiMe_3Cl , permanecendo sob refluxo por mais 2 horas. Interrompeu-se a reação e removeu-se o solvente e possíveis resíduos de monômeros por destilação, sob atmosfera inerte; inicialmente com aquecimento e à pressão atmosférica e, em seguida, sob pressão reduzida.

Obteve-se nesta etapa um sólido de cor azul escuro, ao qual foram adicionados 200 ml de tolueno, e posteriormente 30 ml de etanol PA (Merck ou Nuclear) para destruição de possíveis resíduos de sódio. Em seguida, hidrolisou-se esta mistura com aproximadamente 100 ml de uma solução de HCl 10^{-3}M , de modo a solubilizar o cloreto de sódio formado na policondensação, bem como para evitar um aumento do pH da solução. A cor azul desapareceu e imediatamente a fase orgânica foi lavada com água destilada até pH neutro.

Nesta etapa obteve-se um produto solúvel e outro insolúvel em tolueno, os quais foram fracionados da seguinte maneira:

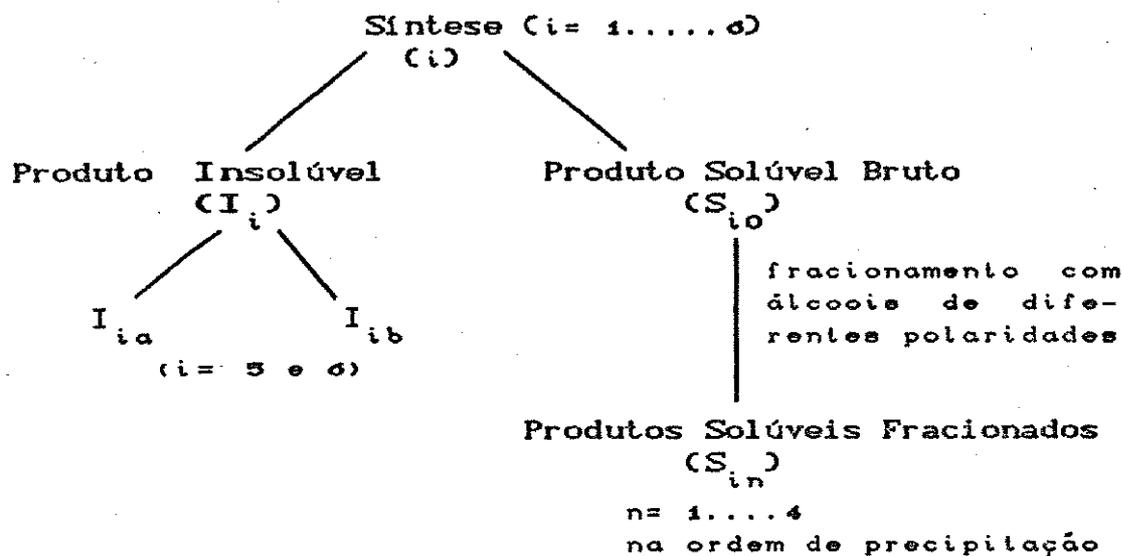
(i) Separou-se o produto insolúvel em tolueno por centrifugação. Em seguida, secou-se o sólido branco obtido sob vácuo, a uma temperatura de 80 °C por 8 horas. Obteve-se então o produto insolúvel I_i , onde i é o número atribuído à síntese. Nas sínteses 5 e 6 foram obtidos dois produtos insolúveis, I_{i_a} e I_{i_b} , os quais foram separados devido à diferença nas densidades dos sólidos. O produto I_{i_b} foi o de menor densidade, com aparência de um gel antes de seco.

(ii) Após a centrifugação, o sobrenadante obtido foi evaporado e o produto resultante, de cor amarelada e consistência pastosa, foi dissolvido em 100 ml THF PA (Merck). A esta solução foram adicionados 900 ml de metanol PA (Merck) com agitação, obtendo-se desta forma um precipitado de cor branca, o qual foi filtrado e seco sob vácuo a 80 °C, por 8 horas. Obteve-se aqui o produto S_{i_0} , ou seja o produto solúvel bruto, que mostrou-se também solúvel em outros solventes orgânicos, como por exemplo: tetracloreto de carbono, diclorometano e acetona.

(iii) O sólido obtido da maneira descrita acima (S_{i_0}) foi dissolvido em 100 ml de THF PA (Merck) e foi fracionado, nesta etapa, por precipitação com álcoois de diferentes polaridades. Foram utilizados: isopropanol PA, etanol PA e metanol PA (todos Merck), nesta sequência, produzindo três ou quatro frações sólidas de cor branca. O álcool foi

adicionado em pequenas porções à solução de THF e o precipitado obtido, a cada adição, foi centrifugado e seco sob vácuo, a 80°C. Obteve-se após esta etapa os produtos solúveis S_{in} ($n=1,\dots,4$).

O mesmo procedimento de fracionamento foi adotado nas sínteses 1 a 6, o qual está ilustrado no esquema abaixo de maneira simplificada:



IV.1.5.2. Obtenção dos homopolímeros

As reações de obtenção do polidimetilssilano (síntese 7) e dos ciclos $(SiPh_2)_4$, $(SiPh_2)_5$ e $(SiPh_2)_6$ (síntese 8) foram realizadas utilizando-se o mesmo sistema reacional descrito no item IV.1.5 e uma sistemática de síntese semelhante à descrita no item IV.1.5.1 na obtenção dos copolímeros (sínteses 1 a 6), excetuando-se a utilização do bloqueador de cadeia $SiMe_3Cl$ e tempos de refluxo diferentes.

No acoplamento de SiMe_2Cl_2 com Na^0 , o tempo de refluxo foi de 19 horas, e o tratamento do meio reacional foi idêntico ao descrito no item IV.1.5.1, após o qual obteve-se um sólido branco insolúvel em tolueno (I_7), o polidimetilssilano, que foi filtrado e seco sob vácuo a uma temperatura de 80°C . Como esperado, o produto I_7 mostrou-se insolúvel nos solventes orgânicos usuais.

O acoplamento do monômero SiPh_2Cl_2 (síntese 8), por sua vez, foi realizado com um tempo de refluxo de 6 horas, sendo que o meio reacional após este período foi tratado de modo idêntico aos já relatados. Os compostos cíclicos de 4 e 6 membros, que são muito pouco solúveis em tolueno foram filtrados e lavados com este solvente. O produto $(\text{SiPh}_2)_4$ (I_{81}) foi separado do $(\text{SiPh}_2)_6$ (I_{82}) através de uma extração em Soxhlet utilizando-se benzeno PA (Merck) como solvente. Como esperado, somente pequena quantidade do ciclo de 6 membros foi isolada. Os sólidos brancos foram secos sob vácuo a 80°C . O composto cíclico $(\text{SiPh}_2)_5$ solúvel (S_9) foi obtido evaporando-se o sobrenadante proveniente da filtração da mistura $(\text{SiPh}_2)_4$ e $(\text{SiPh}_2)_6$, e recristalizando-se numa blenda de solventes constituída de benzeno PA : éter de petróleo PA (ambos Merck), na proporção 1:4.

IV.2. CARACTERIZAÇÃO E MEDIDAS FÍSICAS

Os produtos insolúveis (I_i) foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e difratometria de Raios-X pelo método do pó (DRX).

Os produtos solúveis (S_{in}) foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de próton (RMN 1H) e cromatografia de permeação em gel (CPG).

Foram efetuadas várias medidas físicas nos produtos obtidos, visando-se verificar a influência da composição dos copolímeros.

Foi observado o comportamento térmico do produto insolúvel de cada síntese, através da Análise Termogravimétrica (ATG) e da Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV).

Para os produtos solúveis, além da observação do comportamento térmico pelas técnicas acima descritas, foram obtidos os espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta (UV) e também difratogramas de raios-X pelo método do pó.

A seguir, serão descritas as técnicas e equipamentos utilizados nas medidas mencionadas acima.

IV.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ^1H)

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos a 80 MHz em um espectrômetro Brucker, modelo 80 ou a 300 MHz em um espectrômetro Gemini 300. Tetracloroeto de Carbono foi utilizado como solvente e diclorometano ($\delta = 5,25$ ppm) ou ciclohexano ($\delta = 1,44$ ppm) como referência interna. As medidas realizadas no espectrômetro Gemini 300 utilizaram água deuterada ($\delta = 4,63$ ppm) como referência externa. Todos os sinais foram integrados.

IV.2.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção IV foram obtidos em pastilha de KBr na região de 4000 a 400 cm^{-1} e, em suspensão de nujol, entre janelas de NaCl (até 600 cm^{-1}) ou entre janelas de KBr (até 400 cm^{-1}). Foram obtidos também espectros na região de 600 a 200 cm^{-1} em suspensão de nujol, entre janelas de polietileno. As medidas foram realizadas num espectrofotômetro Jasco, modelo IR 700 e/ou num espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo IR 1430.

IV.2.3. Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta (UV)

Os espectros de absorção UV foram realizados num espectrofotômetro Varian, modelo DMS 100, na região de 220 a 400 nm, em solução de THF e à temperatura ambiente. O THF utilizado como solvente foi de grau espectroscópico (Merck ou Nuclear). As amostras foram pesadas em balança microanalítica Mettler, modelo ME22, e as soluções foram preparadas em balões volumétricos de 10 ml, tomando-se precaução de não as expor à luz. Celas de quartzo com caminho óptico de 1.0 ou 0.1 cm foram utilizadas.

Obtiveram-se também espectros de absorção U.V. dos produtos insolúveis I_{5b} e I_{6b} , em suspensão de nujol entre lâminas de quartzo.

IV.2.4. Cromatografia de Permeação em Gel (CPG)

As análises cromatográficas de permeação em gel foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Wisconsin, Madison, U.S.A. e/ou na Dow Chemical do Brasil. Em ambos os casos utilizou-se THF como solvente das amostras e também como eluente, tomando-se a precaução de não expor as soluções à luz.

Nas análises feitas na Universidade de Wisconsin foram utilizadas três colunas μ -styrigel com partículas de porosidades de 10^3 \AA , 10^4 \AA e 10^5 \AA . As colunas foram acopladas

a um cromatógrafo líquido Waters, a um detector de ultravioleta Waters ($\lambda = 254$ nm), modelo 440 UV e a um integrador Waters, modelo 745. Foram utilizados 10 padrões de poliestireno ($\overline{M}_w = 4 \times 10^3 - 1,2 \times 10^7$), para construção de uma curva de calibração de logaritmo do peso molecular em função do tempo de retenção, cujo coeficiente de correlação foi de 0,992.

As análises realizadas na empresa Dow Chemical do Brasil também utilizaram três colunas μ -styragel com as mesmas características das descritas acima, acopladas a um cromatógrafo líquido Waters, a um detector de índice de refração Waters, modelo 401, e a um integrador Data Mode. Neste caso foram utilizados 18 padrões de poliestireno ($\overline{M}_w = 5,8 \times 10^2 - 3,5 \times 10^7$) para construção da curva de calibração, cujo coeficiente de correlação foi de 0,998.

Em ambos os casos, a temperatura das colunas foi de 40°C e o fluxo do eluente (THF) de 1,0 ml/minuto, exceto na análise do produto I_{6b}, utilizando-se detecção UV, onde a temperatura da coluna foi de 60°C .

IV.2.5. Difratometria de Raios-X pelo método do pó (DRX)

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$, filtrada pelo níquel ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com uma tensão de 30 KV e uma corrente de 20 mA.

As amostras foram autosuportadas em vidro neutro ou pulverizadas sobre graxa de silicone.

IV.2.6. Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um sistema de análise térmica Du Pont, modelo 1090 B ou modelo 1900, acoplado a um analisador termogravimétrico modelo 951. Algumas análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico Perkin Elmer, modelo TGS 1 acoplado a um registrador modelo 56.

Os termogramas foram registrados num intervalo de temperatura desde 20 °C até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto. As amostras foram mantidas sob fluxo de nitrogênio (aproximadamente 150 ml/minuto), sendo que suas quantidades variaram entre 0,6 a 6 mg.

IV.2.7. Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

As calorimetrias diferenciais de varredura foram realizadas nos sistemas térmicos citados no item IV.2.6. , acoplado a um calorímetro diferencial de varredura Du Pont, modelo 910.

As curvas foram obtidas sem aquecimento prévio das amostras, num intervalo de temperatura entre 20 °C e a temperatura de início de decomposição de cada amostra, a qual foi obtida pelo respectivo termograma. As amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio fechados e mantidos sob fluxo de nitrogênio (100 ml/minuto) no decorrer do aquecimento. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/minuto, sendo que a quantidade de material utilizado variou entre 4 e 15 mg.

Com o intuito de verificar a natureza de algumas transições observadas nas calorimetrias de alguns dos produtos obtidos, dentre os quais o produto S_{30} , foi feito um aquecimento prévio desta amostra entre 25 e 160 °C no próprio calorímetro, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto e sob fluxo de nitrogênio, ficando por 10 minutos à temperatura de 160 °C. Após este período, a amostra foi resfriada e novamente aquecida entre 20 e 280 °C, nas mesmas condições descritas anteriormente.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As reações de policondensação descritas anteriormente resultaram em produtos solúveis de fórmula geral $[(SiMe_2)_m(SiPh_2)_n]$, e em produtos insolúveis dos tipos $(SiMe_2)_m$ e $(SiPh_2)_n$, em quantidades relativas variáveis. Os rendimentos dos produtos solúveis e insolúveis obtidos nas sínteses efetuadas, bem como o rendimentos totais podem ser vistos na tabela 3 abaixo.

TABELA 3 - RENDIMENTOS DOS PRODUTOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE POLICONDENSAÇÃO

Síntese (i)	% $SiPh_2Cl_2$	Total real	Insolúvel* (I_i) (%)	Solúvel** (S_{io}) (%)	Outros** (%)
1	11	60	62	32	6
2	20	66	30	64	6
3	52	66	8	83	9
4	80	88	34	60	6
5	87	100	a 21 b 10	62	7
6	95	100	a 36 b 16	44	4
7	0	86	100	---	---
8	100	85	53	47	---

* em relação a 100% de conversão dos monômeros.

** produtos não caracterizados, solúveis na blenda de solventes THF:Metanol, 1:9.

V.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS INSOLÚVEIS (I₁)

Tendo em vista o fato da reação de acoplamento do monômero SiPh_2Cl_2 com sódio metálico fornecer compostos cíclicos muito pouco solúveis em solventes orgânicos usuais, e do monômero SiMe_2Cl_2 gerar um homopolímero também insolúvel, considerou-se de grande importância para o entendimento do processo de copolimerização desses comonômeros, caracterizar tanto os produtos solúveis como os insolúveis obtidos. A característica e o rendimento do produto insolúvel obtido em cada uma das sínteses, associados às respectivas % SiPh_2Cl_2 utilizadas e às composições dos copolímeros solúveis, podem fornecer um quadro geral dos aspectos envolvidos na copolimerização dos comonômeros SiMe_2Cl_2 e SiPh_2Cl_2 .

Todas as sínteses realizadas neste trabalho produziram produtos insolúveis em solventes orgânicos usuais, os quais foram caracterizados basicamente por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e difratometria de Raios-X pelo método do pó.

Os espectros de IV desses produtos foram analisados em relação às bandas de absorção associadas aos modos vibracionais dos grupos SiMe_2 e SiPh_2 e, quando possível por comparação com dados da literatura.

A análise dos difratogramas de raios-X obtidos, restringiu-se à observação da cristalinidade dos produtos, através da intensidade das reflexões observadas, e quando

possível foram comparados com dados da literatura.

Em alguns casos, os resultados obtidos não foram conclusivos para elucidação da estrutura dos produtos. Nestes casos foram feitas somente proposições estruturais.

Com o intuito de facilitar a apresentação e discussão dos resultados, este item foi dividido agrupando-se os produtos insolúveis que tiveram características semelhantes. Assim, a apresentação se dará segundo os subítens:

- 1- Caracterização dos produtos do tipo $(\text{SiMe}_2)_m$
- 2- Caracterização dos produtos do tipo $(\text{SiPh}_2)_n$

V.1.1. Caracterização dos produtos do tipo $(\text{SiMe}_2)_m$

Os produtos insolúveis das sínteses 1, 2 e 7, correspondentes às % $\text{SiPh}_2\text{Cl}_2 = 11, 20$ e 0% , denominados I_1 , I_2 e I_7 , respectivamente, apresentaram bandas de absorção na região de 4000 a 200 cm^{-1} , as quais podem ser observadas na tabela 4, juntamente às correspondentes atribuições.

O composto I_7 , obtido a partir do monômero metilado, SiMe_2Cl_2 , foi o único produto da síntese 7, e foi caracterizado como polidimetilssilano, $(\text{SiMe}_2)_m$. O espectro IV deste produto, na região de 4000 a 600 cm^{-1} (figura 3), apresentou as bandas características aos grupos SiMe_2 , dentre as quais as relativas aos estiramentos C-H, em 2890 cm^{-1} e 2950 cm^{-1} , às deformações C-H simétrica e assimétrica dos grupos CH_3 ligados ao silício, em 1250 cm^{-1}

TABELA 4 - ABSORÇÕES NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS DO TIPO $(\text{SiMe}_2)_m$

I_7	I_1	I_2	Atribuições ^{78,79}
	3060 mfr	3060 mfr] ν C-H (Ph)
	3040 mfr	3040 mfr	
2950 md	2944 md	2945 md] ν C-H (CH_3)
2890 fr	2888 fr	2890 fr	
	1485 mfr	1485 mfr	ν C-C (Ph)
	1425 o,mfr	1427 fr	ν C-C (SiPh)
1400 md, l	1398 md, l	1400 md, l	δ_{asa} C-H (SiMe_2)
		1260 o,mfr	δ C-H (Ph), δ anel Ph,
			δ C-H (SiMe_2 , SiMe_3)
1248 F	1244 F	1248 F	δ C-H (SiMe_2 , SiMe_3)
	1093 mfr	1095 mfr] δ anel Ph (SiPh_2)
		1030 mfr	
	1000 mfr	1000 mfr] ρ CH_3 (SiMe_2)
830 F	831 F	832 F	
745 mF	743 mF	745 mF] ν Si-C (SiMe_2) + δ C-H
730 mF	730 mF	730 mF	
690 F	689 F	700 F	fora do plano (Ph)
630 F	628 F	630 F] δ anel Ph (SiPh_2), ν Si-Si
	505 fr	505 fr	
	490 fr	490 fr	
	470 mfr	475 mfr	
	450 mfr	450 mfr	

e 1400 cm^{-1} , respectivamente, e aos modos "rocking" dos grupos CH_3 , em 830 cm^{-1} e 750 cm^{-1} . Os estiramentos Si-C, por sua vez, foram observados em 690 cm^{-1} e 630 cm^{-1} .

Todas as absorções acima referidas foram concordantes com as esperadas para o polidimetilssilano⁷³.

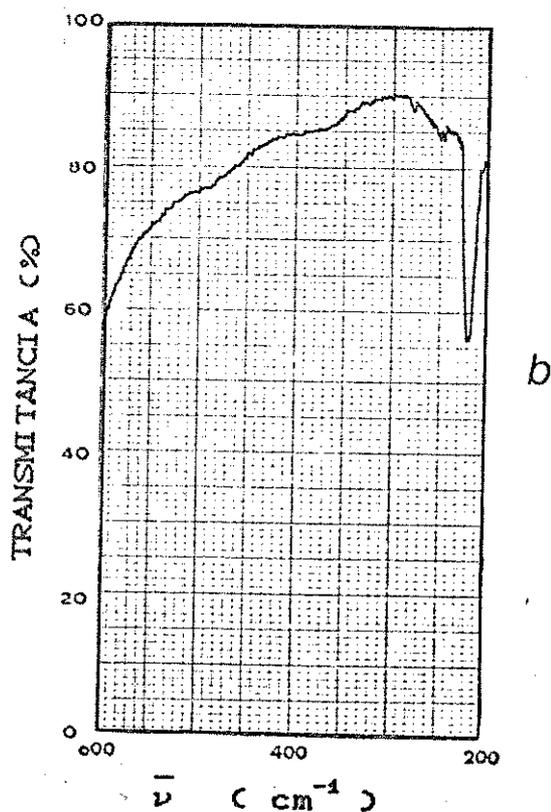
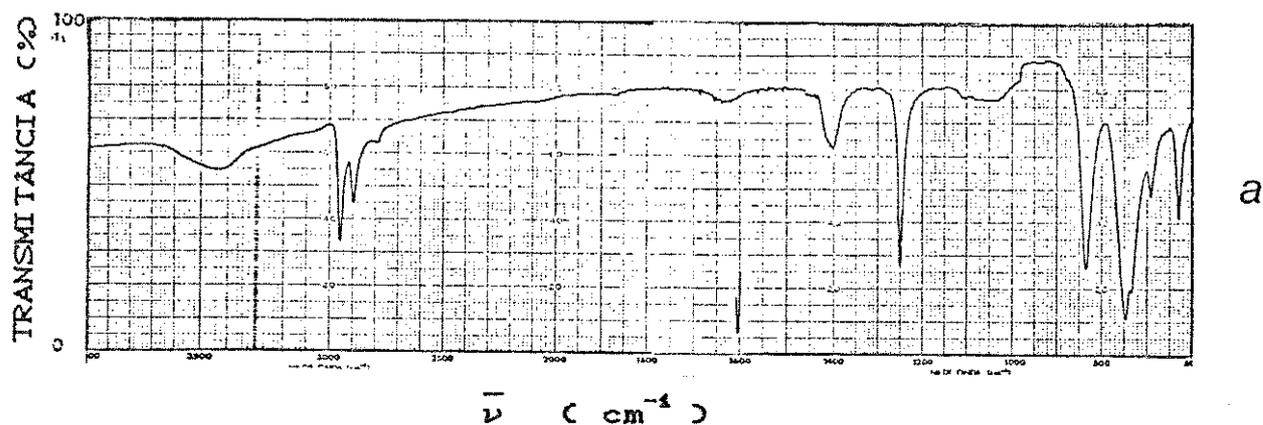


figura 3- Espectro Infravermelho do produto I_7 , nas regiões
 (a) 4000 a 600 cm^{-1} , pastilha de KBr.
 (b) 600 a 200 cm^{-1} , suspensão em Nujol, polietileno

Como previsto, o difratograma de raios-X de I_7 (figura 4) apresentou na região entre 5 e 50° , em valores de 2θ , as reflexões características do polidimetilssilano, mostrando o alto grau de cristalinidade deste homopolímero^{73,74,75}.

O produto I_7 foi então tomado como um padrão do polidimetilssilano, para possíveis comparações com outros produtos.

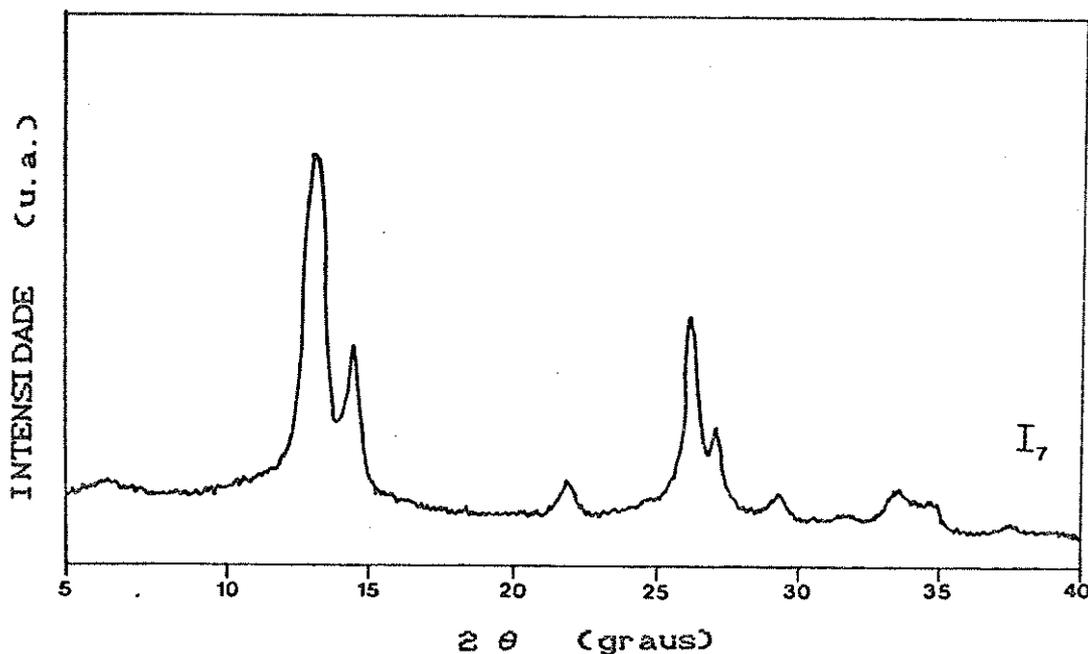


figura 4- Difratograma de raios-X do produto I_7 .

O espectro IV do produto I_1 , obtido como único produto insolúvel da síntese efetuada com 11 % de SiPh_2Cl_2 , apresentou na região de 4000 a 600 cm^{-1} , um perfil praticamente idêntico ao do polidimetilssilano, I_7 , conforme pode ser observado na figura 5. Entretanto, foram observadas algumas bandas de intensidade fraca, ou muito fraca em regiões características de unidades SiPh_2 . As mais importantes ocorreram em 3060, 3040, 1093 e 1000 cm^{-1} , além de um ombro em 1425 cm^{-1} . Na região de 600 a 200 cm^{-1} , ao contrário do constatado no espectro do polidimetilssilano, foram observadas absorções relativamente fracas nas regiões de 505, 490, 470, e 450 cm^{-1} , características de deformações do anel fenílico ^{78,79}.

O difratograma de raios-X de I_1 (figura 6) foi idêntico ao do polidimetilssilano tomado como referência. Com estes resultados, sugere-se que I_1 seja de fato o homopolímero permetilado $(\text{SiMe}_2)_m$, e que quantidades muito pequenas de produtos contendo grupos SiPh_2 estejam presentes como impurezas.

Observou-se no espectro de IV do produto I_2 (figura 7), na região de 4000 a 600 cm^{-1} , as bandas características de grupos SiMe_2 , cujas posições e intensidades relativas foram semelhantes às observadas no espectro de I_7 . Entretanto, constatou-se também bandas de absorção relativas a grupos SiPh_2 nas regiões de 3060, 3040, 1427, 1095 e 1000 cm^{-1} , cujas intensidades relativas foram superiores às observadas para o produto I_1 . Na região de 600

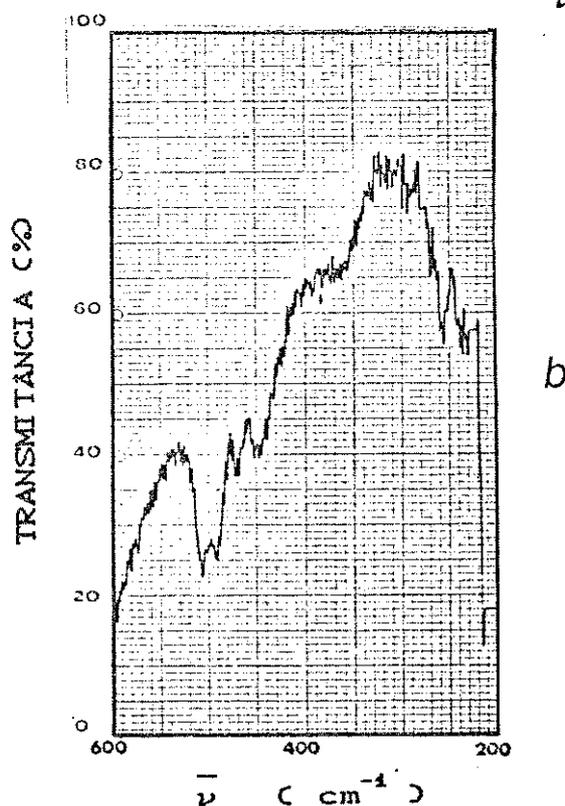
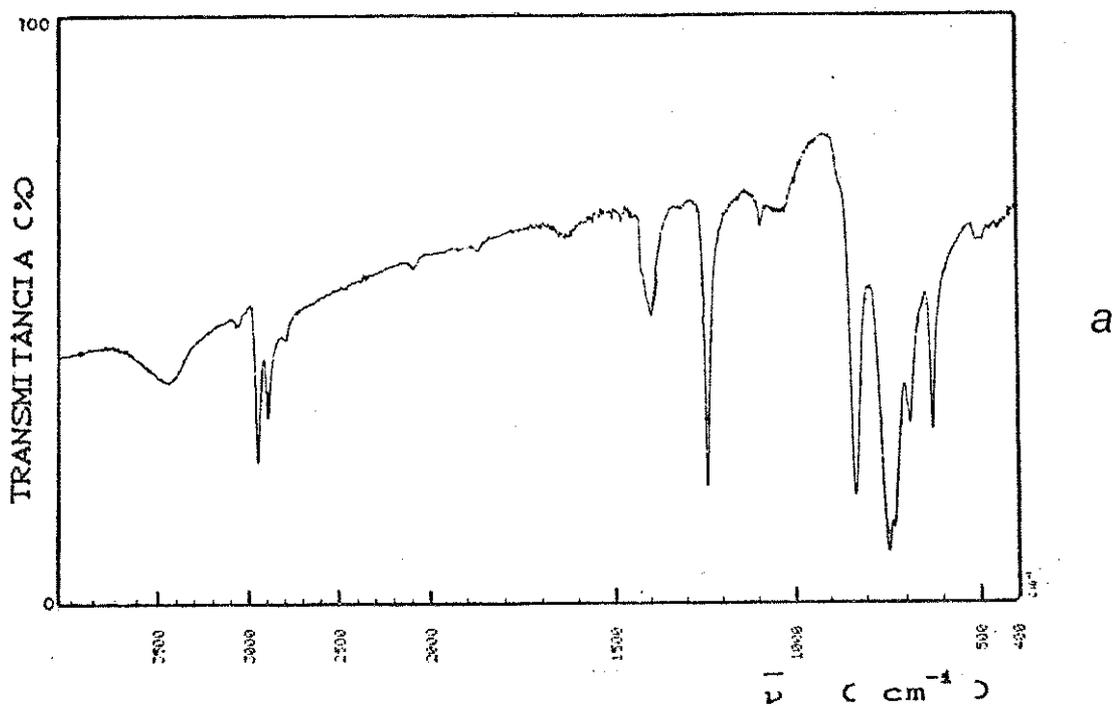


figura 5- Espectro Infravermelho do produto I₁ nas regiões de (a) 4000 a 400 cm⁻¹, pastilha de KBr, Jasco/IR 700. (b) 600 a 200 cm⁻¹, suspensão em Nujol, polietileno, Perkin Elmer/ IR 1430.

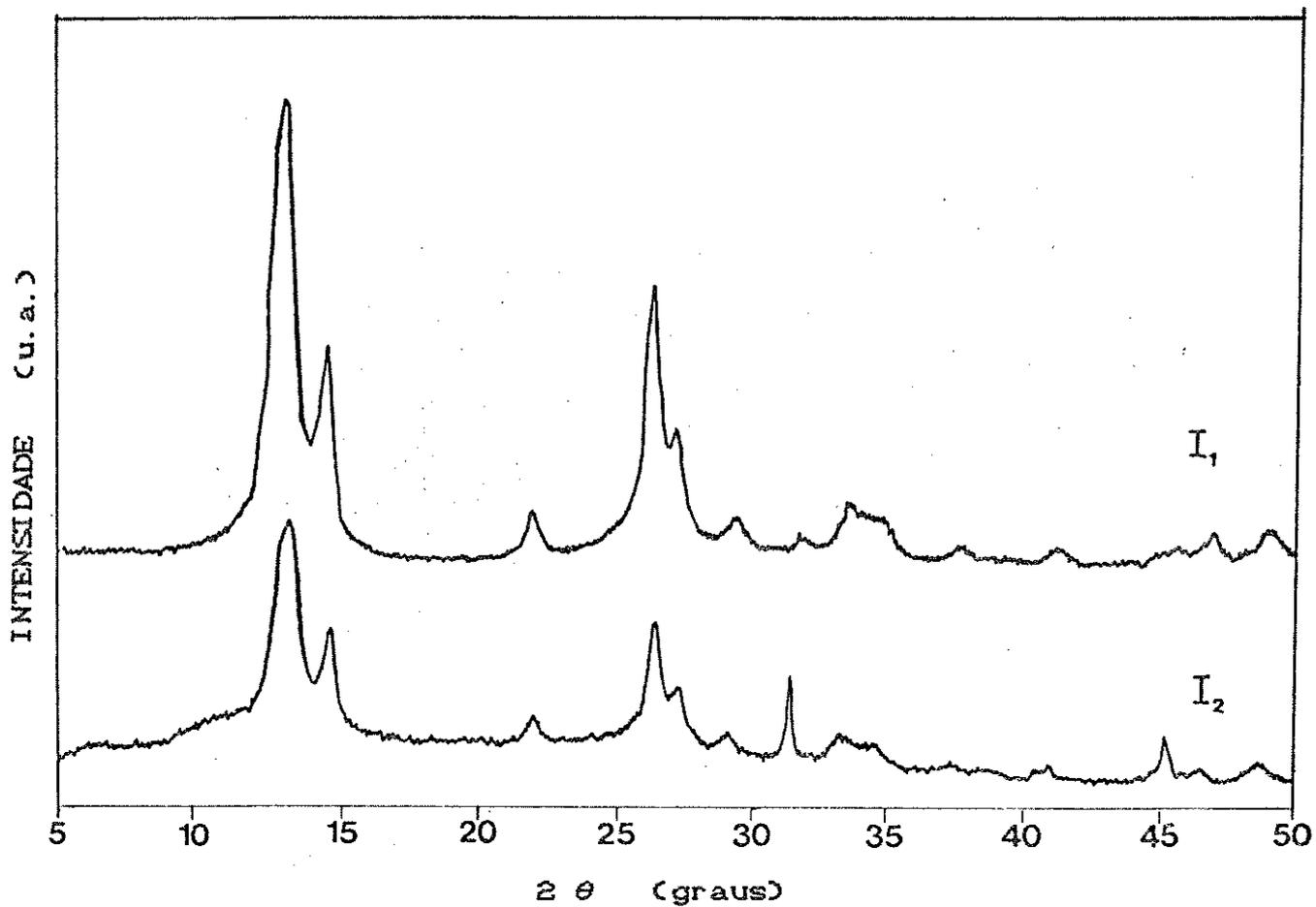
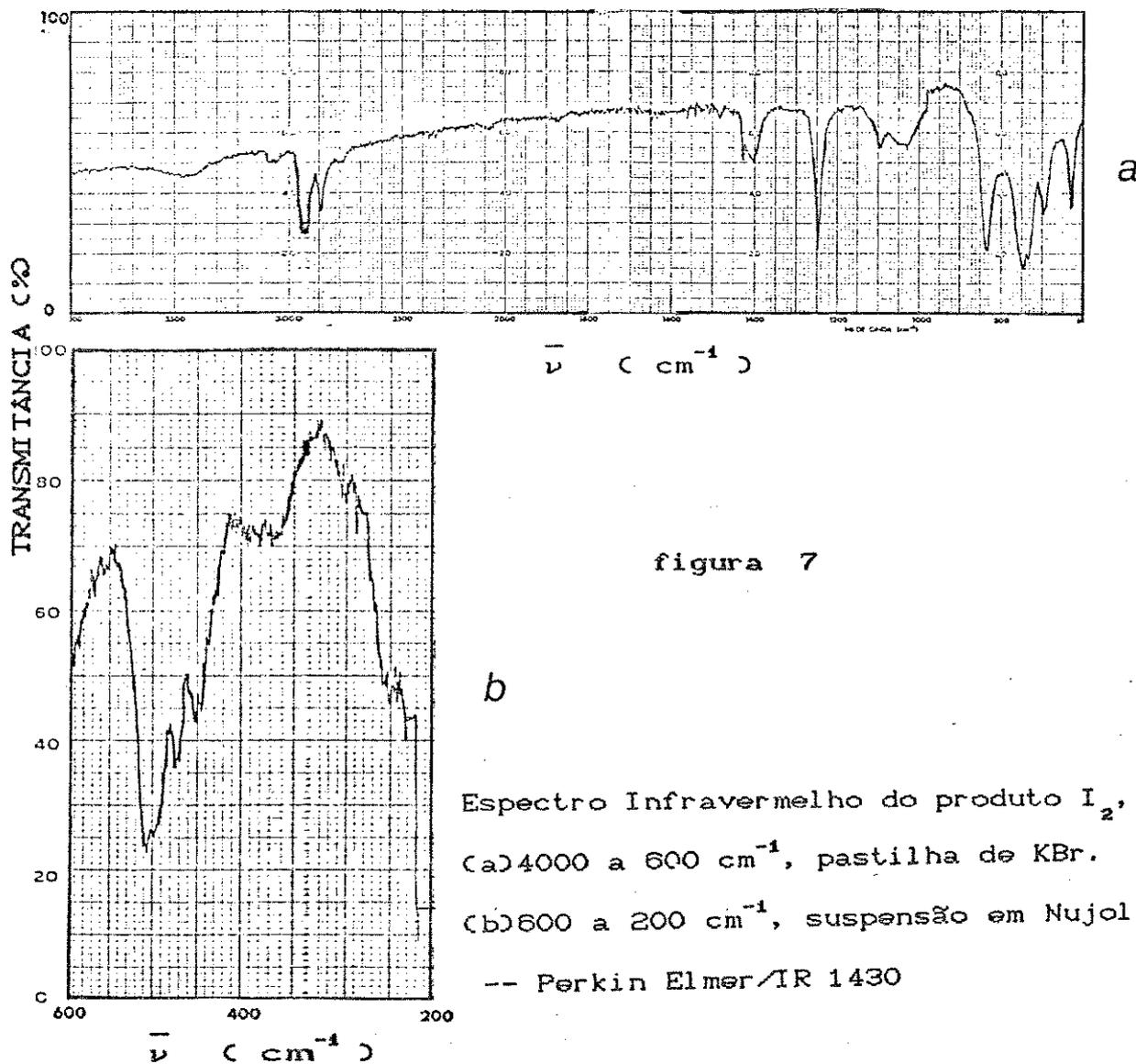


figura 6- Difratoogramas de raios-X dos produtos I₁ e I₂.

a 200 cm^{-1} , constatou-se também absorções características de deformações do anel fenílico, similarmemente às observadas para este último produto.

Por sua vez, o difratograma de raios-X de I_2 (figura 6) mostrou um perfil muito semelhante ao do polidimetilssilano, embora tenha apresentado duas reflexões importantes em 2θ igual a $31,6$ e $45,4^\circ$, as quais não foram observadas no padrão de $(\text{SiMe}_2)_m$.

Por estes resultados, pode-se sugerir que I_2 seja constituído principalmente pelo homopolímero $(\text{SiMe}_2)_m$, e que outro produto de natureza cíclica ou oligomérica, contendo unidades SiPh_2 , esteja presente como impureza. Outra



Espectro Infravermelho do produto I_2 , nas regiões
 (a) 4000 a 600 cm^{-1} , pastilha de KBr.
 (b) 600 a 200 cm^{-1} , suspensão em Nujol, polietileno

-- Perkin Elmer IR 1430

proposição reside na hipótese de se ter um copolímero constituído por longas sequências de unidades SiMe_2 , ligadas por eventuais unidades ou grupos de unidades SiPh_2 , de modo que a estrutura cristalina básica do polidimetilssilano tenha permanecido.

V.1.2. Caracterização dos produtos do tipo $(\text{SiPh}_2)_n$

Do mesmo modo que descrito anteriormente, os produtos I_{81} , I_4 , I_{5a} , I_{6a} , I_{5b} e I_{6b} , apresentaram bandas de absorção no espectro IV, cujos valores de $\bar{\nu}$ podem ser observados na tabela 5.

A síntese 8, realizada a partir do monômero fenilado, SiPh_2Cl_2 , como esperado e relatado na literatura⁷⁶, resultou no octafenilciclotetrassilano, $(\text{SiPh}_2)_4$, I_{81} , e no dodecafenilciclohexassilano, $(\text{SiPh}_2)_6$, I_{82} , como produtos insolúveis, ou melhor, de baixa solubilidade nos solventes orgânicos usuais.

Os espectros IV de $(\text{SiPh}_2)_4$ (figura 8a) e de $(\text{SiPh}_2)_6$ mostraram perfis idênticos na região de 4000 a 600 cm^{-1} , com bandas características aos grupos SiPh_2 , sendo que as mais importantes ocorreram nas regiões de 3060, 3040, 1481, 1425, 1260, 1095, 1025, 1000, 732 e 700 cm^{-1} . Na região de 600 a 200 cm^{-1} , os produtos cíclicos de 4 e 6 membros puderam ser diferenciados (figura 8b,c). O ciclo $(\text{SiPh}_2)_4$, apresentou as absorções características em 530, 480, 470, 450, 425, 392 e 330 cm^{-1} , cujas intensidades

TABELA 5 - ABSORÇÕES NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS DO TIPO $(\text{SiPh}_2)_n$

I_{8a}	I_4, I_{5a}, I_{6a}	I_{5b}, I_{6b}	Atribuições ^{78,79}
3060 fr	3060 fr	3062 fr] ν C-H (Ph)
3040 fr	3040 fr	3040 fr	
1481 md	1481 md	1481 md] ν C-C (Ph), δ C-H (<u>SiPh</u>)
1425 mF	1424 mF	1424 mF	
1260 mfr	1257 fr	1258 fr] ν C-C (<u>SiPh</u>) δ C-H (Ph), δ anel Ph
	1244 o, mfr	1250 o, mfr	
1090 F	1090 F	1090 F] δ C-H (<u>SiMe₂</u>)
1025 fr	1025 fr	1024 fr	
1000 md	997 md	997 fr] δ anel Ph (<u>SiPh₂</u>)
	840 mfr	840 mfr	
	800 mfr	800 mfr] ρ CH ₃ (<u>SiMe₂</u>)
732 mF	735 mF	730 mF	
700 mF	697 mF	696 mF] δ C-H fora do plano (Ph)
618 mfr	618 mfr	620 mfr	
530 mfr	530 mfr	530 mfr] δ anel Ph (<u>SiPh₂</u>)
480 md	480 md	480 md	
470 md	470 md	470 md] δ anel Ph (<u>SiPh₂</u>)
450 mfr	450 mfr		
425 fr	425 fr	425 fr] δ anel Ph (<u>SiPh₂</u>), ν Si-Si
392 fr	390 fr	390 md	
330 md	330 md		

relativas foram idênticas às reportadas na literatura⁷⁷. O ciclo $(SiPh_2)_6$, por sua vez, apresentou suas bandas características em 520, 480, 470, 450, 425, 390, 345, 332 e 322 cm^{-1} .

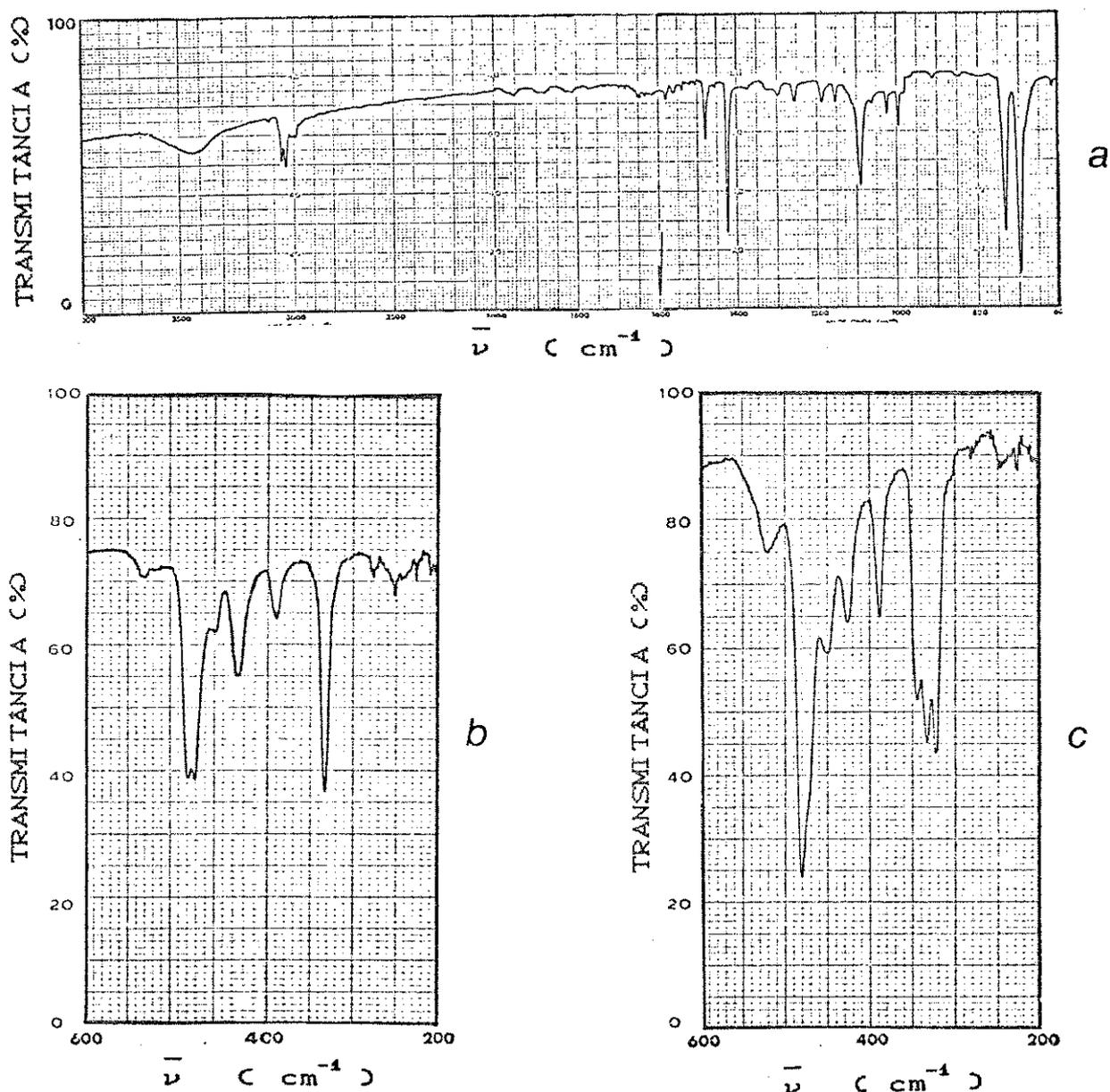


figura 8- Espectro Infravermelho dos produtos

(a) I_{81} , na região de 4000 a 600 cm^{-1} , pastilha de KBr.

(b) I_{81} , na região de 600 a 200 cm^{-1} , Nujol, polietileno.

(c) I_{82} , na região de 600 a 200 cm^{-1} , Nujol, polietileno.

-- Perkin Elmer/ IR 1430.

O difratograma de raios-X de I_{81} (figura 9) mostrou muitas reflexões, indicando o alto grau de cristalinidade deste produto.

Deste modo, o espectro IV e o difratograma de raios-X de I_{81} foram tomados como padrões para o octafenilciclotetrassilano, para futuras comparações.

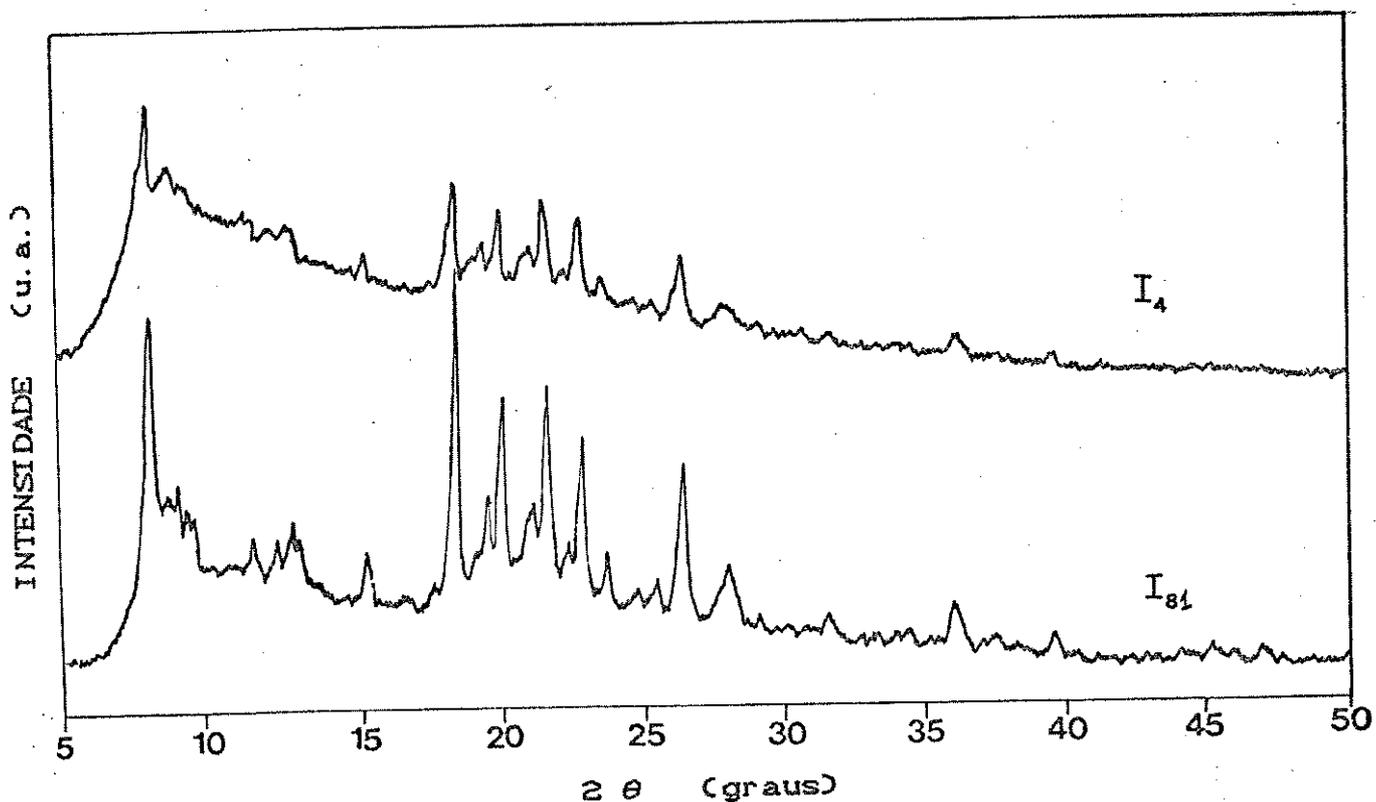


figura 9- Difratogramas de raios-X dos produtos I_4 e I_{81} .

Os espectros IV dos produtos I_4 , I_{5a} e I_{6a} encontram-se nas figuras 10, 11 e 12, onde observa-se na região de 4000 a 600 cm^{-1} , as bandas características aos grupos SiPh_2 e um perfil muito semelhante ao do padrão I_8 de octafenilciclotetrassilano. Entretanto, constatou-se um ombro em aproximadamente 1244 cm^{-1} , bem como bandas fracas nas regiões de 840 e 800 cm^{-1} , relativas respectivamente à deformação C-H simétrica e aos modos de "rocking" do grupo CH_3 . Na região de 600 a 200 cm^{-1} , porém, apresentaram perfis praticamente idênticos ao do octafenilciclotetrassilano, com bandas em 530, 480, 470, 450, 425, 390 e 330 cm^{-1} , sendo que as bandas em 390 e 330 cm^{-1} aparentemente sofreram alterações nas intensidades relativas.

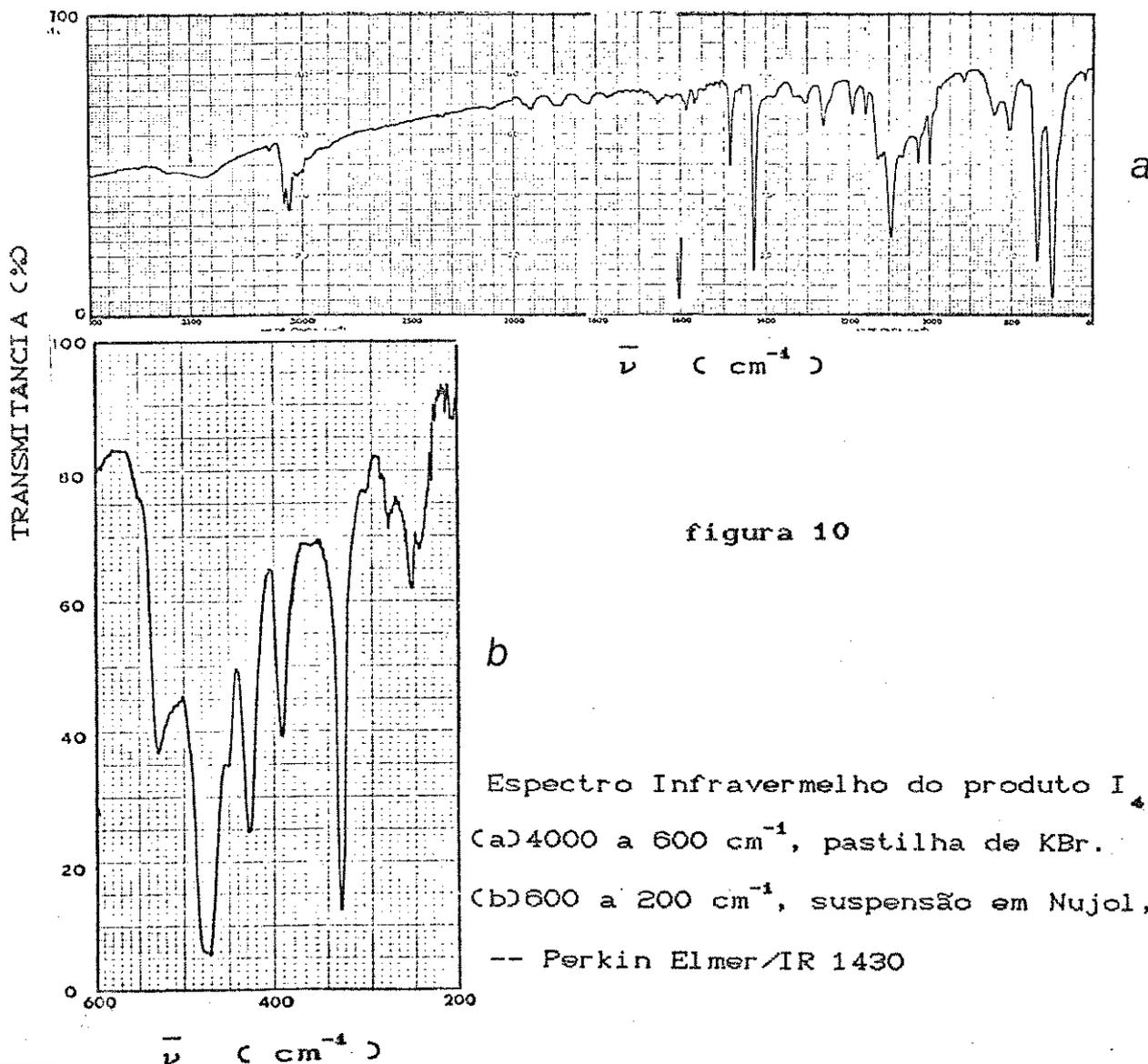


figura 10

Espectro Infravermelho do produto I_4 , nas regiões:
 (a) 4000 a 600 cm^{-1} , pastilha de KBr.
 (b) 600 a 200 cm^{-1} , suspensão em Nujol, polietileno
 -- Perkin Elmer/IR 1430

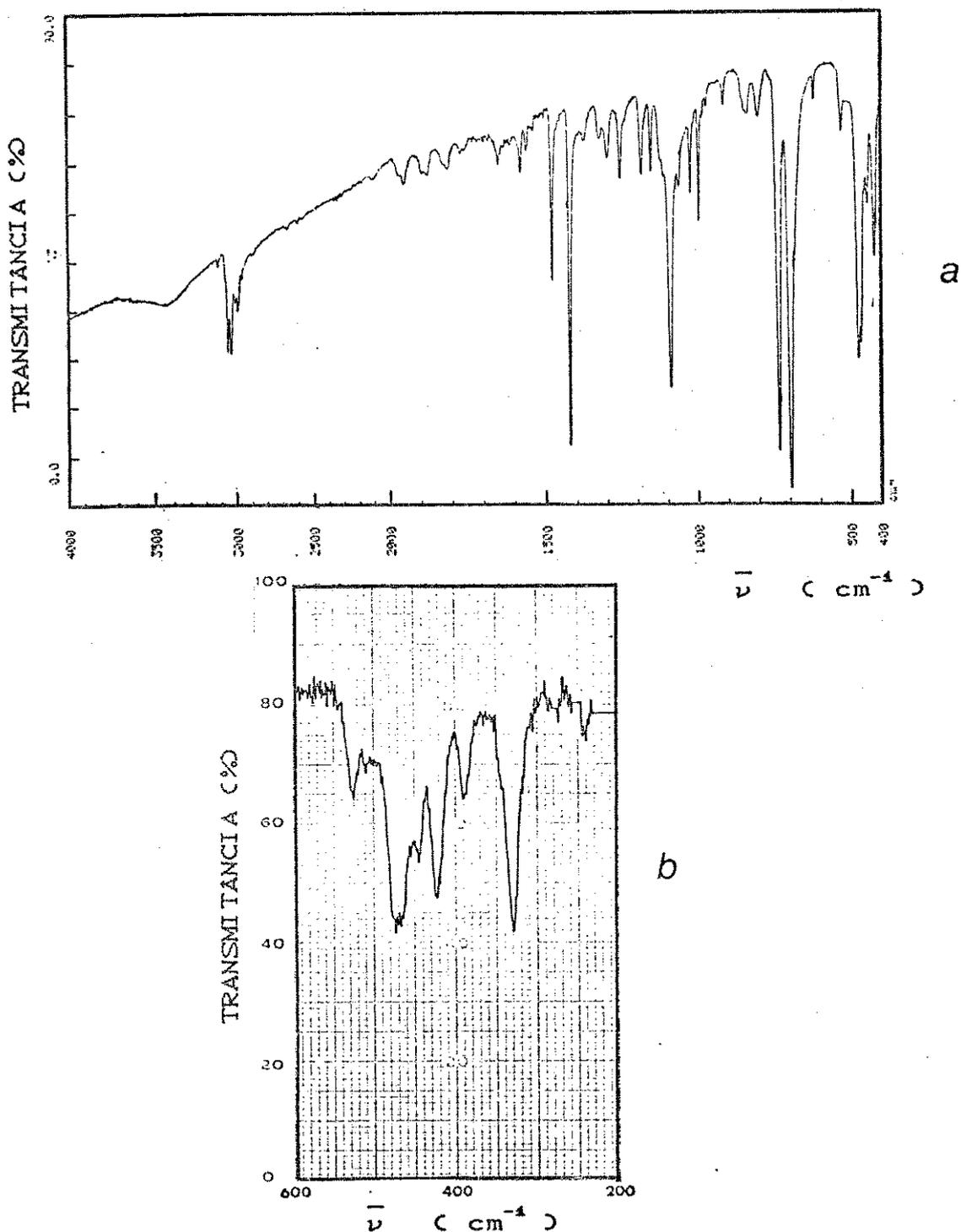


figura 11 - Espectro Infravermelho do produto I_{5a} nas regiões de (a) 4000 a 400 cm^{-1} , pastilha de KBr, Jasco/IR 700. (b) 600 a 200 cm^{-1} , suspensão em Nujol, polietileno, Perkin Elmer/ IR 1430.

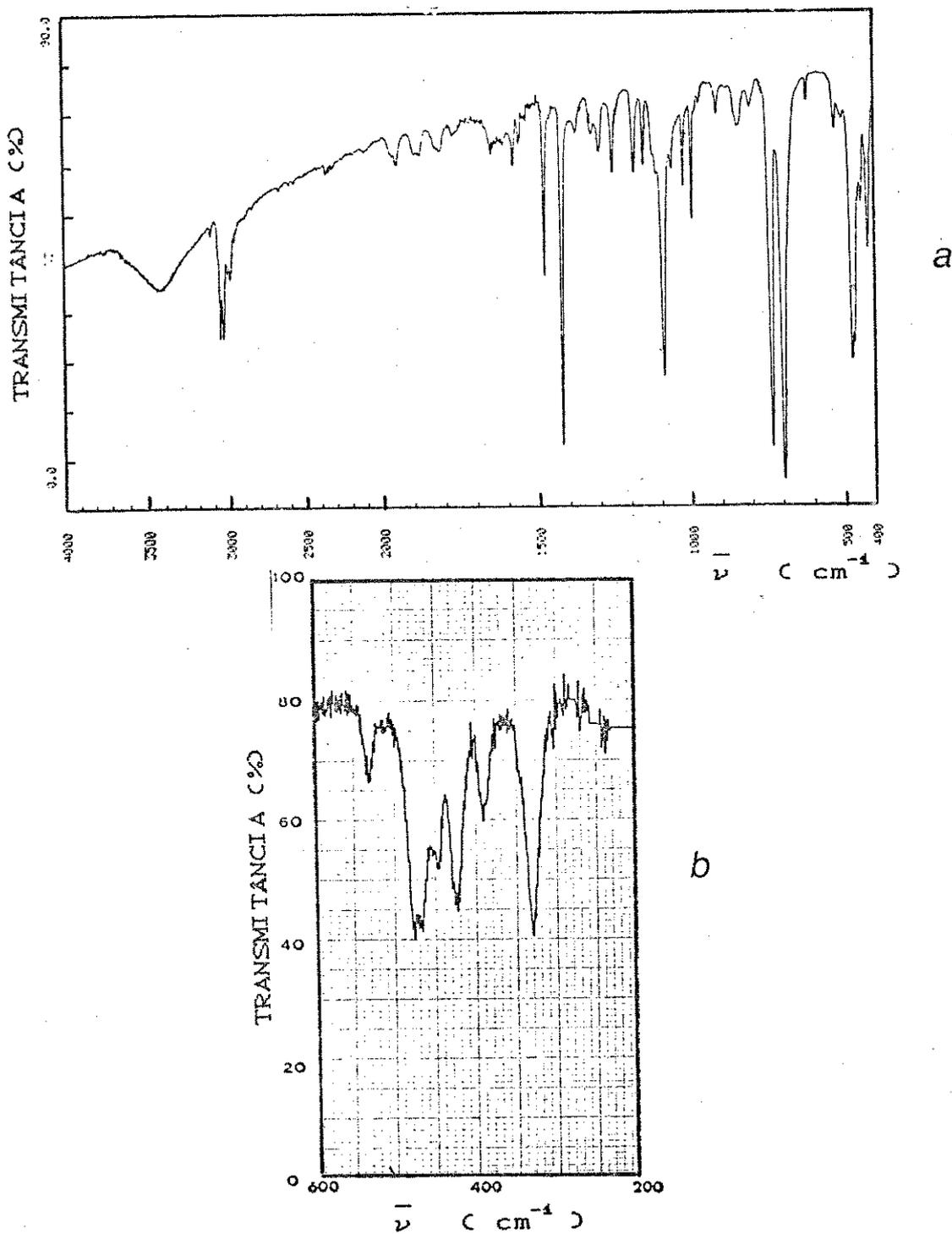


figura 12- Espectro Infravermelho do produto I_{6a} nas regiões de (a) 4000 a 400 cm^{-1} , pastilha de KBr, Jasco/IR 700. (b) 600 a 200 cm^{-1} , suspensão em Nujol, polietileno, Perkin Elmer/ IR 1430.

Os difratogramas de raios-X de I_{5a} e I_{6a} apresentaram perfis também idênticos ao do padrão I_9 , enquanto que no produto I_4 (figura 9) observou-se um halo amorfo abaixo das reflexões.

Com estes resultados, pode-se concluir que I_4 , I_{5a} e I_{6a} são constituídos principalmente pelo ciclo $(SiPh_2)_4$, e que as bandas relativas a grupos $SiMe_2$, com intensidades de muito fraca a fraca, observadas nos espectros IV referem-se à outros produtos contendo este último grupo, mas presentes como impurezas.

Os espectros IV dos produtos I_{5b} e I_{6b} podem ser vistos nas figuras 13 e 14, respectivamente, onde apresentaram na região de 4000 a 600 cm^{-1} perfis praticamente idênticos aos dos produtos I_4 , I_{5a} e I_{6a} . Como pode ser verificado na tabela 5, I_{5b} e I_{6b} apresentaram as absorções características aos grupos $SiPh_2$, e também bandas pouco intensas, relativas a grupos $SiMe_2$. Entretanto, na região de 600 a 200 cm^{-1} apresentaram somente absorções em 480, 470, 425 e 390 cm^{-1} . Nestes casos, a banda em 330 cm^{-1} de intensidade forte, característica do octafenilciclotetrassilano, não foi observada.

Os difratogramas de raios-X desses dois produtos mostraram, ao contrário do padrão de $(SiPh_2)_4$, um halo em 2θ igual a aproximadamente 20° como pode ser verificado na figura 15. No caso do produto I_{5b} , observou-se também

reflexões largas e relativamente intensas em $8,3^\circ$, $8,6^\circ$ e $9,0^\circ$, equivalentes à distâncias interplanares de $10,7\text{\AA}$, $10,3\text{\AA}$ e $9,8\text{\AA}$, respectivamente. Já no produto I_{5b} , essas reflexões ocorreram em $8,0^\circ$ e $9,0^\circ$, equivalentes à distâncias interplanares de $11,1\text{\AA}$ e $9,8\text{\AA}$, respectivamente.

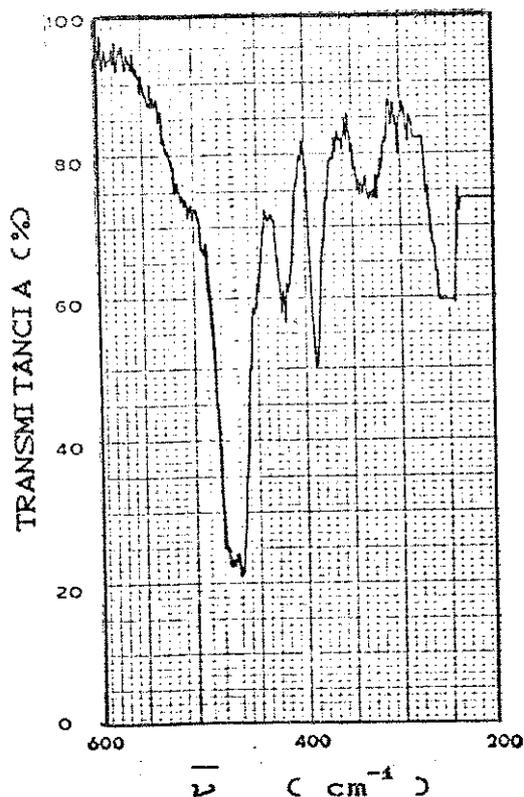
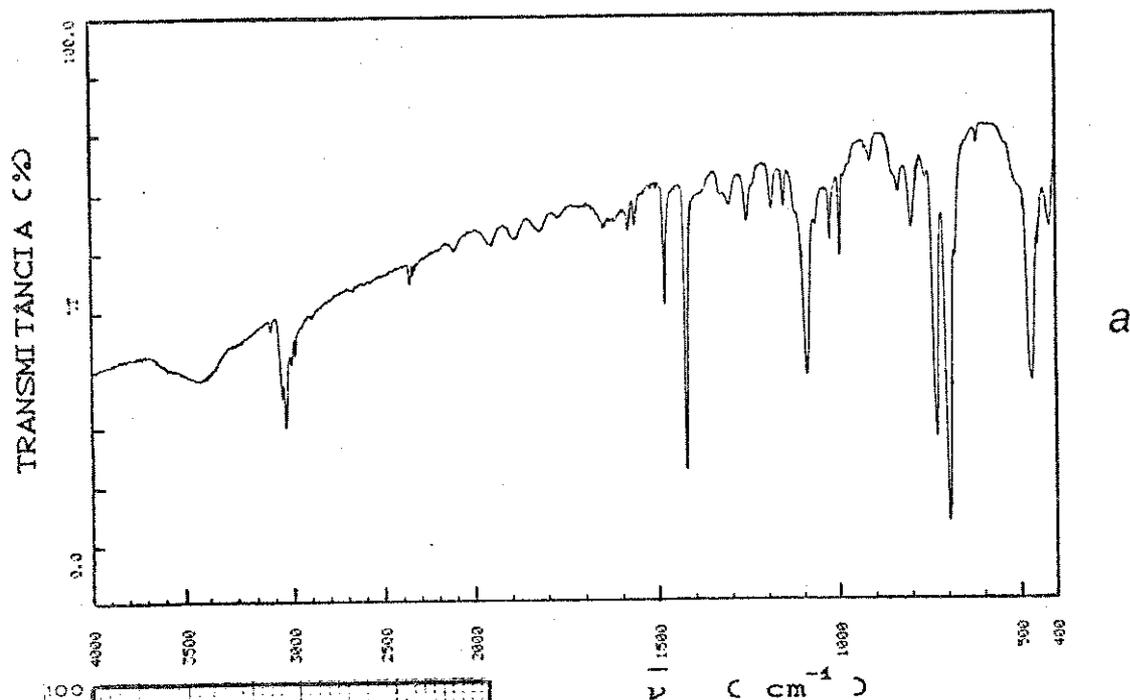


figura 13

b Espectro Infravermelho do produto I_{5b} nas regiões de (a) 4000 a 400 cm^{-1} , pastilha de KBr, Jasco/IR 700. (b) 600 a 200 cm^{-1} , suspensão em Nujol, polietileno, Perkin Elmer/IR 1430.

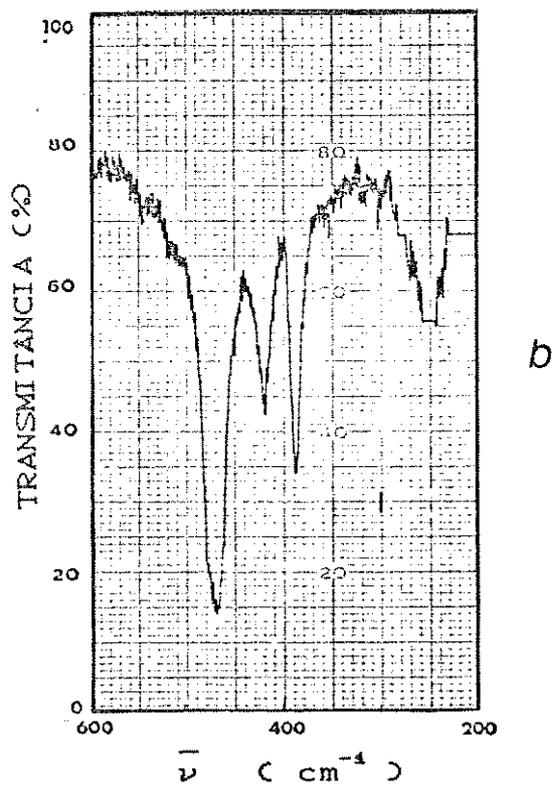
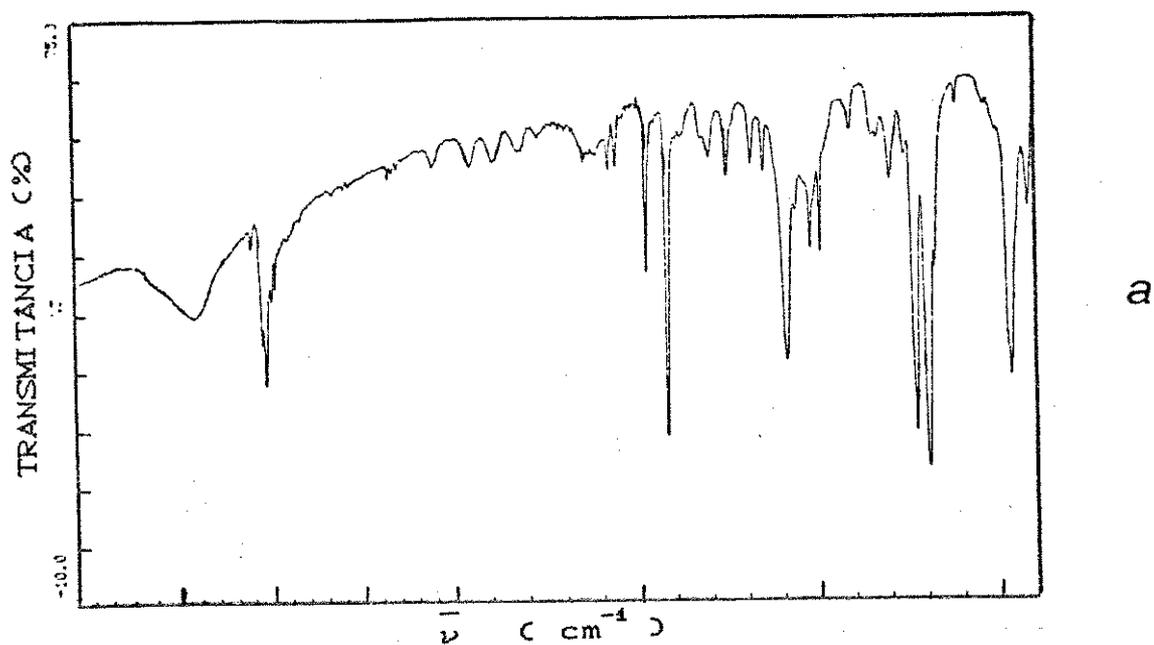


figura 14- Espectro Infravermelho do produto I_{6b} nas regiões de (a) 4000 a 400 cm^{-1} , pastilha de KBr, Jasco/IR 700. (b) 600 a 200 cm^{-1} , suspensão em Nujol, polietileno, Perkin Elmer/ IR 1430.

O produto I_{6b} foi analisado por cromatografia de permeação em gel, como descrito na parte experimental, item IV.2.4, sendo constatado uma massa molar de 2500 e uma polidispersão bastante baixa.

Com estes resultados pode-se sugerir que I_{5b} e I_{6b} sejam copolímeros lineares contendo uma alta porcentagem de unidades $SiPh_2$ em relação a $SiMe_2$. Esta característica, associada à baixa massa molar e à baixa polidispersão, provavelmente conferiram uma certa ordenação entre as cadeias poliméricas (intercadeias), a qual foi responsável pelo aparecimento das reflexões nos difratogramas de raios-X à distâncias interplanares de aproximadamente 10 Å.

Os aspectos relacionados à ordenação das cadeias poliméricas serão discutidos nos itens que se seguem.

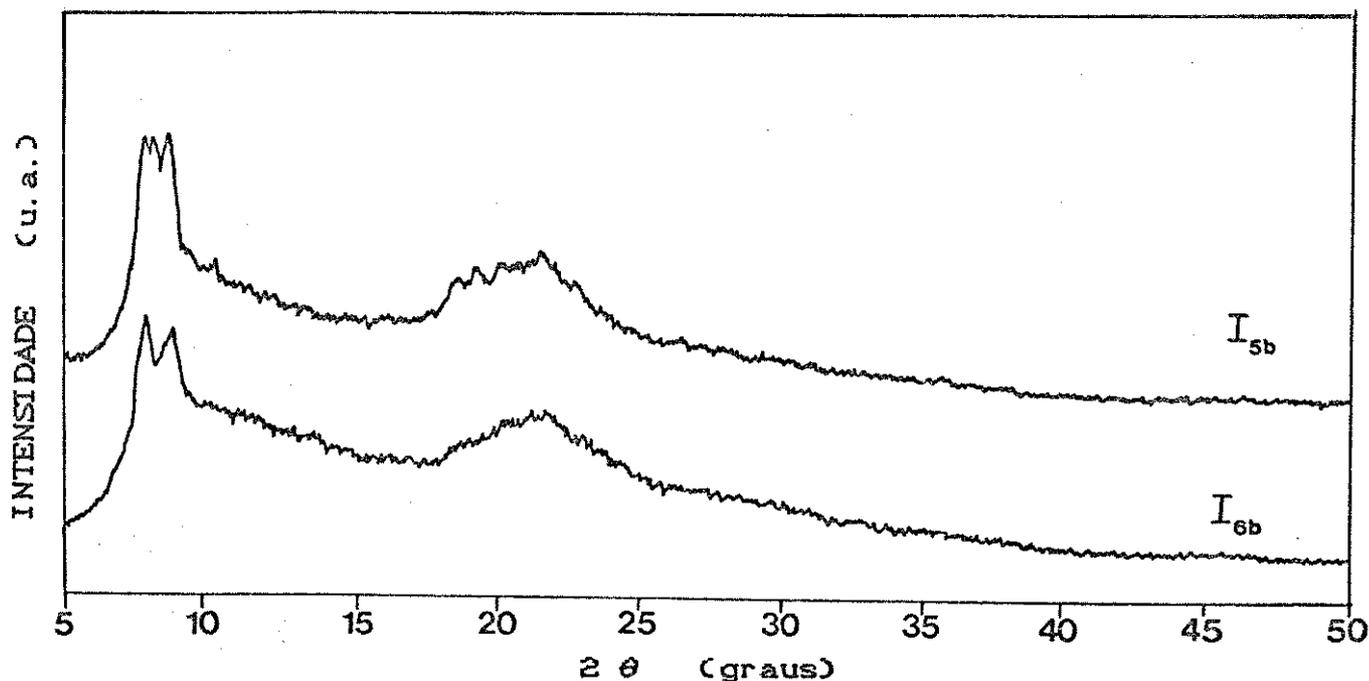


figura 15- Difratogramas de raios-X dos produtos I_{5b} e I_{6b} .

V.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SOLÚVEIS (S_{in})

V.2.1. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (IV)

Os polissilanos solúveis obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho de 4000 cm^{-1} a 200 cm^{-1} , no que diz respeito às bandas associadas aos modos vibracionais dos grupos SiMe_2 e SiPh_2 .

Um espectro típico dos poli(difenil-co-dimetil)silanos pode ser visto na figura 16, o qual se refere ao produto S_{11} . Os valores de $\bar{\nu}$ das bandas de absorção mais importantes deste espectro podem ser verificados na tabela 6, juntamente a suas atribuições.

De um modo geral, os grupos SiPh_2 foram caracterizados pelos estiramentos C-H dos grupos fenilas, os quais ocorreram na região de 3040 cm^{-1} a 3070 cm^{-1} , onde foram observadas duas bandas de intensidade fraca.

É interessante ressaltar que em compostos organossilanos, as bandas de absorção relativas aos estiramentos C-H (aromáticos ou alifáticos) são em geral, menos intensas do que as observadas na maioria dos compostos orgânicos⁷⁹.

Outras bandas características de unidades SiPh_2 ocorreram na região de 1430 cm^{-1} , referente ao estiramento C-C do grupo fenila, e próximo a 1100 cm^{-1} correspondente à deformação do anel fenílico. As intensidades relativas

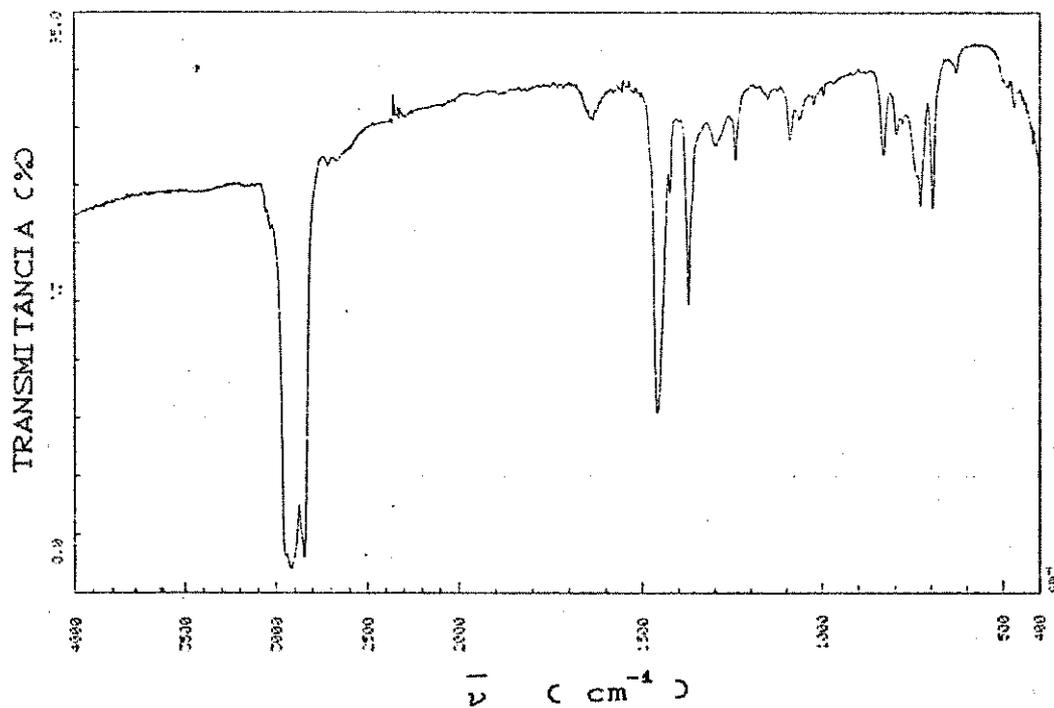
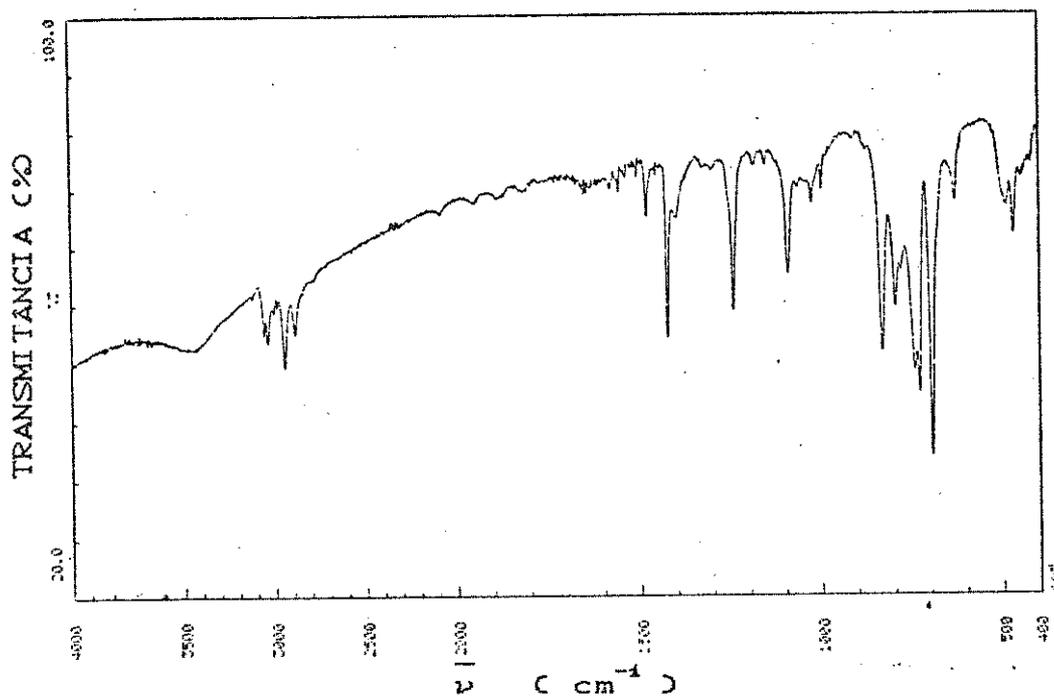


figura 16- Espectro Infravermelho do produto S_{11} na região de 4000 a 400 cm^{-1} , obtidos em (a) pastilha de KBr (b) suspensão de nujol

TABELA 6 PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DE 4000-200 cm^{-1} DO PRODUTO S_{11}

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})		atribuições ^{79,78}
3062	fr	} ν C-H (Ph)
3040	fr	
2944	fr	ν_{ass} C-H (CH_3)
2888	fr	ν_{s} C-H (CH_3)
1481	fr	ν C-C (Ph), δ C-H (SiPh)
1424	F	ν C-C (SiPh)
1402	fr, l	δ_{ass} C-H (SiMe_2)
1260	o, mfr	δ C-H (Ph), δ anel Ph, δ_{s} C-H (SiMe_2 , SiMe_3)
1244	F	δ_{s} C-H (SiMe_2 , SiMe_3)
1092	md	} δ anel Ph (SiPh_2)
1024	fr	
997	fr	} ρ CH_3 (SiMe_2)
832	F	
796	md	} δ C-H fora do plano (Ph) + ν Si-C (SiMe_2)
744	F	
731	F	} δ anel Ph (SiPh_2)
696	mF	
630	fr	} δ anel Ph (SiPh_2), ν Si-Si
500	o, F	
490	F, l	} δ anel Ph (SiPh_2)
470	mF	
450	md, l	} δ anel Ph (SiPh_2), ν Si-Si
428	md, l	
370	mfr, l	

destas bandas variaram de média a muito forte, dependendo da % SiPh_2 no copolímero (figura 17). Outras bandas fracas, foram observadas nas regiões de 1300 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , sendo correspondentes a modos acoplados de deformações envolvendo as ligações C-H e C-C do anel aromático.

Nas regiões de 730 cm^{-1} e 700 cm^{-1} observaram-se outras duas bandas características de SiPh_2 , finas e intensas, relativas às deformações C-H fora do plano do anel aromático. Estas absorções provavelmente possuem contribuições do estiramento Si-C^{79} . Suas intensidades relativas também variaram com a composição do copolímero (figura 17).

Os grupos SiMe_2 , por sua vez, foram caracterizados pelos estiramentos C-H simétrico e assimétrico do grupo CH_3 , os quais ocorreram nas regiões de 2890 cm^{-1} e 2950 cm^{-1} , respectivamente.

As deformações C-H do grupo CH_3 , simétrica e assimétrica ocorreram, respectivamente, nas regiões de 1250 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , sendo que neste caso o modo simétrico apresentou-se como banda intensa e fina. Nos espectros de IV dos produtos com altas porcentagens de unidades SiPh_2 , observou-se apenas um ombro em 1400 cm^{-1} (figuras 18, 19). Em alguns copolímeros, foram observadas duas bandas na região da deformação C-H simétrica, como mostra a figura 20, uma em aproximadamente 1243 cm^{-1} e outra em aproximadamente 1260 cm^{-1} , sendo que esta última, em alguns casos, apareceu como

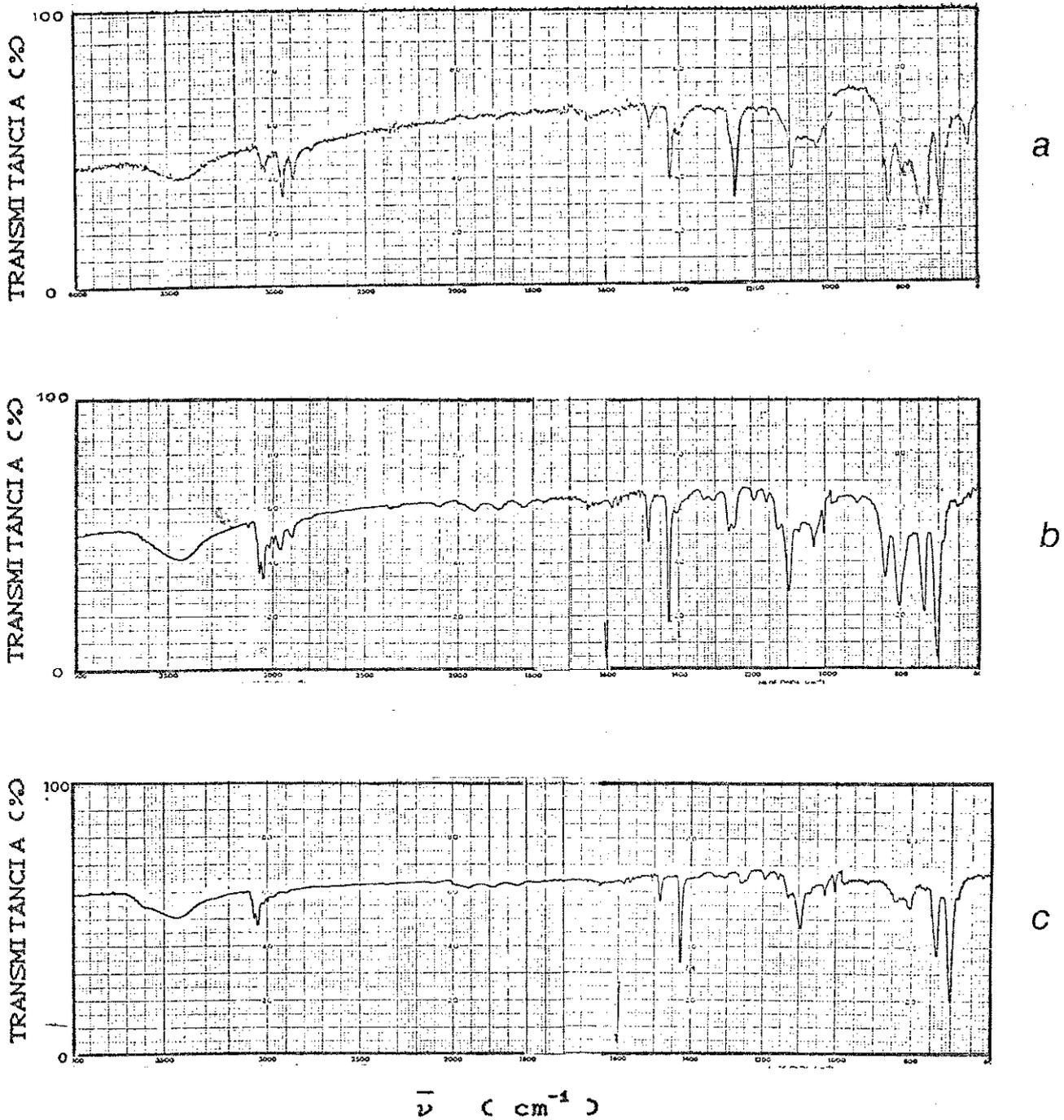


figura 17- Espectro Infravermelho na região de 4000 a 600 cm^{-1} de (a) S_{21} , (b) S_{31} e (c) S_{41} pastilha de KBr. Perkin Elmer IR 1430

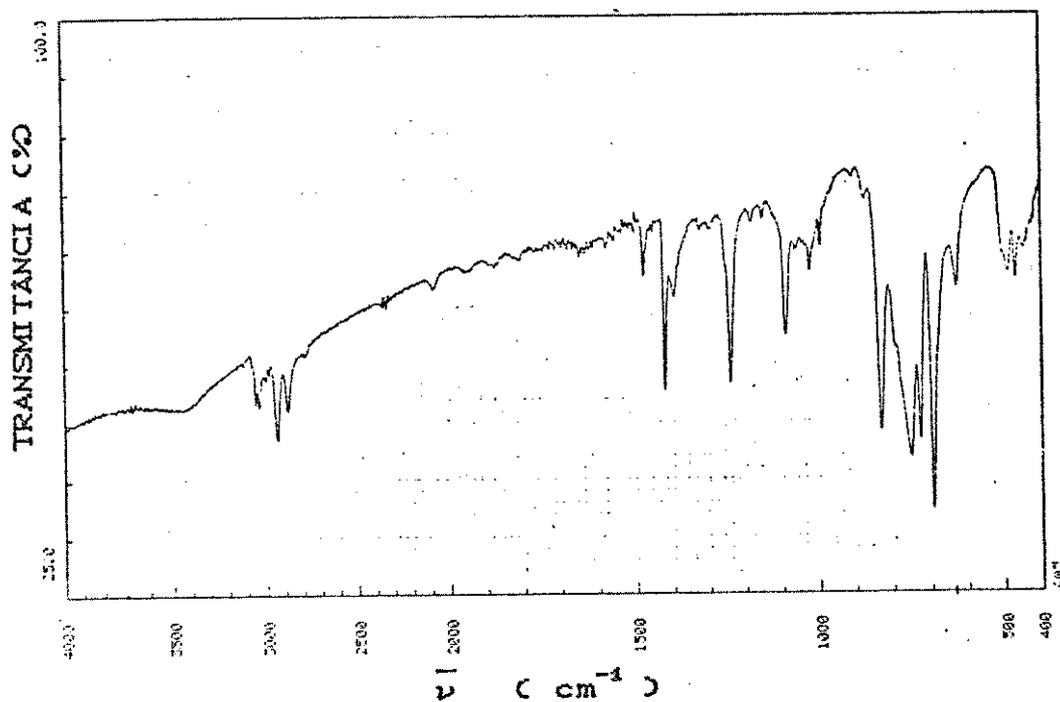


figura 18- Espectro Infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} do produto S_{12}

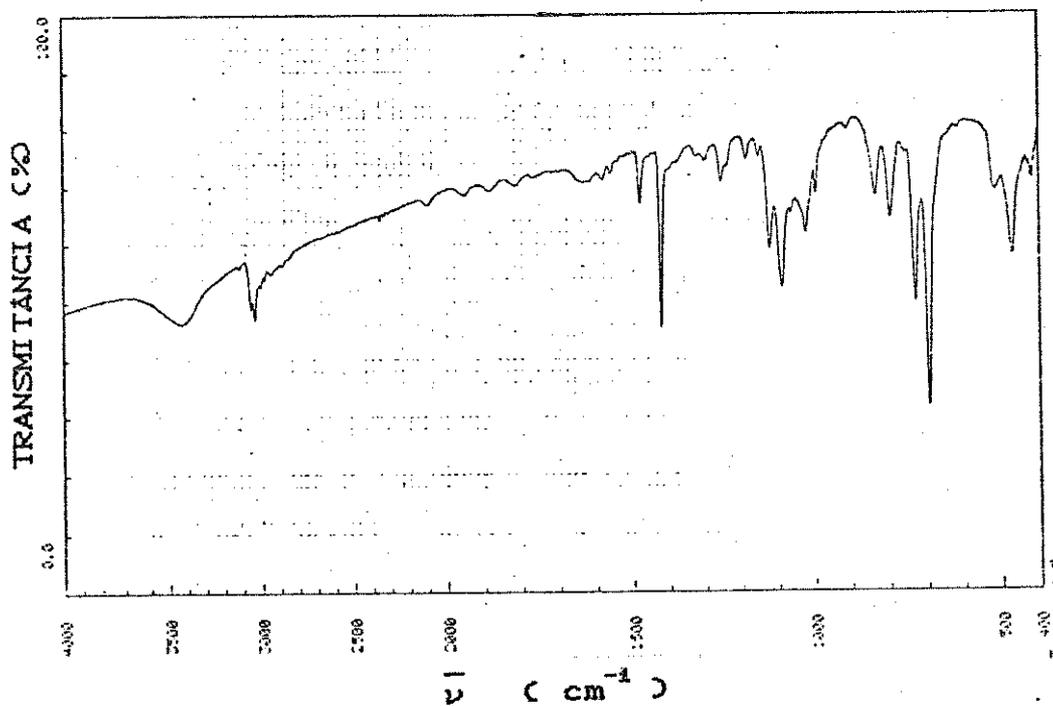
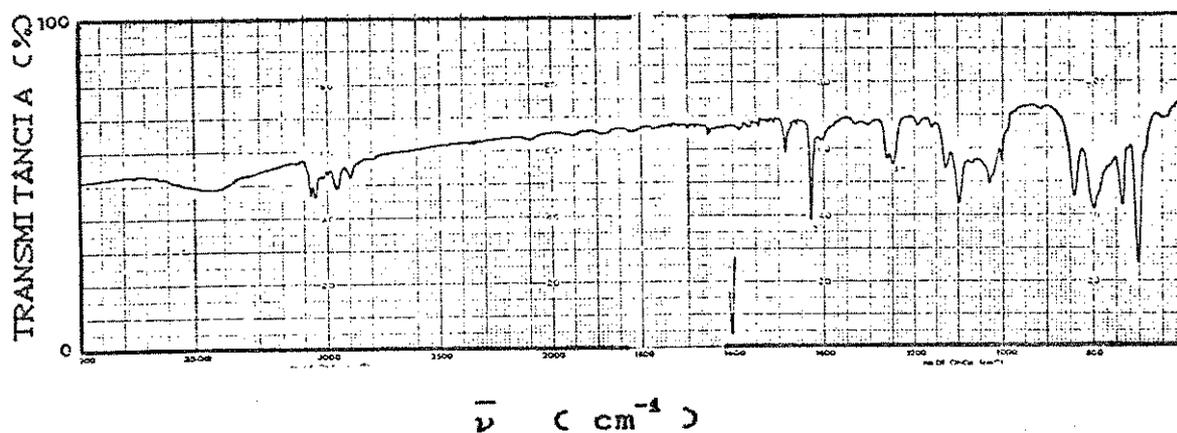
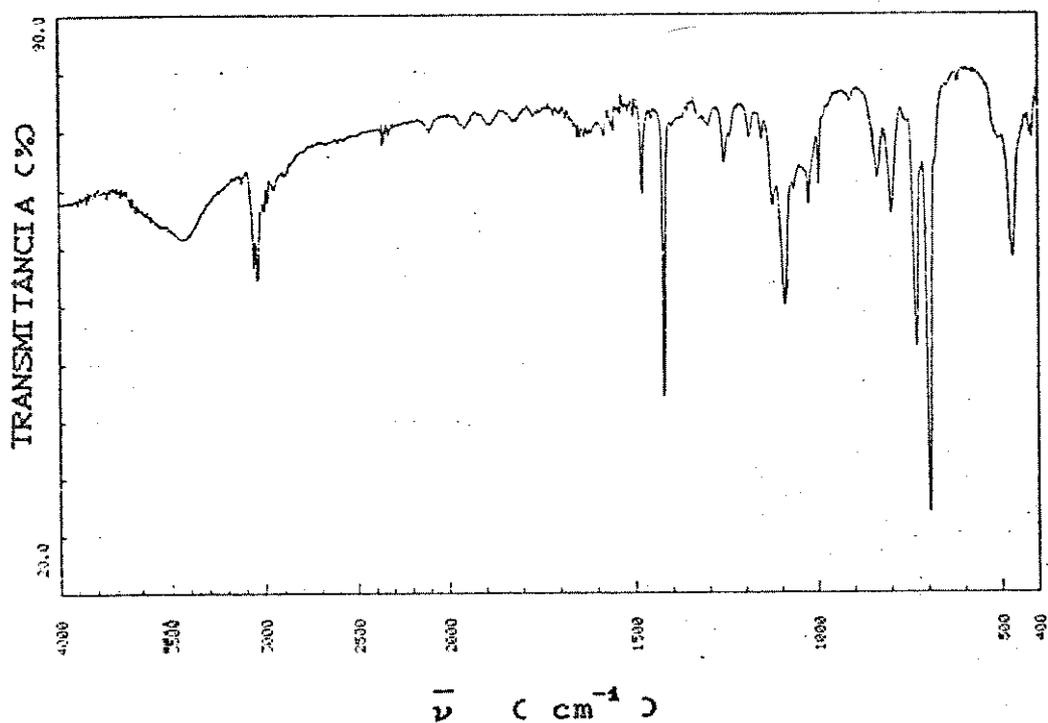


figura 19- Espectro Infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} do produto S_{33} pastilha de KBr, Jasco/IR 700.



a



b

figura 20- Espectro Infravermelho de (a) S_{32} (4000 a 600 cm⁻¹)
 pastilha de KBr, Perkin Elmer/IR 1430.

(b) S_{51} (4000 a 400 cm⁻¹), pastilha de KBr,
 Jasco/IR 700.

um ombro. Embora seja esperado na região de 1260 cm^{-1} uma banda de intensidade fraca, relativa à deformação C-H de grupos fenila como já mencionado, este desdobramento pode também ser associado à presença de grupos SiMe_3 terminais⁷⁹, provenientes da reação de bloqueio com SiMe_3Cl , ou de fragmentos $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-$ eventualmente inseridos na cadeia.

Outras bandas intensas, características de unidades SiMe_2 e referentes aos modos "rocking" do grupo CH_3 , ocorreram nas regiões de 840 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 750 cm^{-1} . Esses modos vibracionais também devem estar acoplados aos estiramentos $\text{Si}-\text{C}$ ⁷⁹.

Como esperado, todas as bandas características das unidades SiMe_2 sofreram alterações de intensidade de acordo com a composição do copolímero (figura 17).

Através da comparação entre os espectros realizados em pastilha de KBr e aqueles obtidos em suspensão de nujol, observaram-se alterações significativas nas intensidades relativas das bandas situadas na região de 840 cm^{-1} a 730 cm^{-1} (figura 16). Nesta região, como já mencionado, ocorrem absorções tanto relativas às unidades SiPh_2 como às unidades SiMe_2 . Essas modificações estão provavelmente relacionadas ao processo de obtenção da pastilha de KBr.

O estiramento $\text{Si}-\text{Si}$ é muito pouco intenso no infravermelho, devido à pequena variação de momento dipolar neste modo de vibração. De um modo geral, ocorrem na região de 430 cm^{-1} a 300 cm^{-1} ⁷⁹, sendo porém difícil identificá-los, devido à presença dos modos de deformação do

anel aromático, os quais também aparecem nesta região. Alguns espectros na região de 600 a 200 cm^{-1} podem ser vistos na figura 21.

Polissilanos cíclicos apresentam geralmente, bandas de absorção na região de 500 cm^{-1} a 300 cm^{-1} ^{16,80,81}. As intensidades e posições destas variam muito, dependendo do substituinte orgânico no silício e do tamanho do ciclo. Os compostos cíclicos perfenilados, contendo 4, 5 ou 6 átomos de silício, podem ser diferenciados nesta região do espectro IV por apresentarem perfis bastante distintos ⁷⁷.

A síntese 8, realizada somente com o monômero fenilado, SiPh_2Cl_2 , resultou exclusivamente em produtos cíclicos, principalmente anéis de 4 e 5 membros, como era esperado. O octafenilciclotetrassilano, $(\text{SiPh}_2)_4$ como já mencionado é muito pouco solúvel em tolueno (solvente da reação), enquanto que o decafenilciclopentassilano $(\text{SiPh}_2)_5$, é muito solúvel. Desta forma foi possível separá-los e obter seus espectros de IV. Na região de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , os espectros destes dois ciclos são idênticos, diferenciando-se apenas entre 600 a 200 cm^{-1} . O decafenilciclopentassilano, S_8 , apresentou bandas intensas em 480 cm^{-1} , 470 cm^{-1} , 415 cm^{-1} , 372 cm^{-1} , 342 cm^{-1} e 325 cm^{-1} (figura 22), os quais foram concordantes com a literatura ^{76,77}.

O espectro de infravermelho do produto S_{01} (figura 23) apresentou perfil idêntico ao espectro do ciclo de 5 membros perfenilado, podendo assim ser caracterizado como tal.

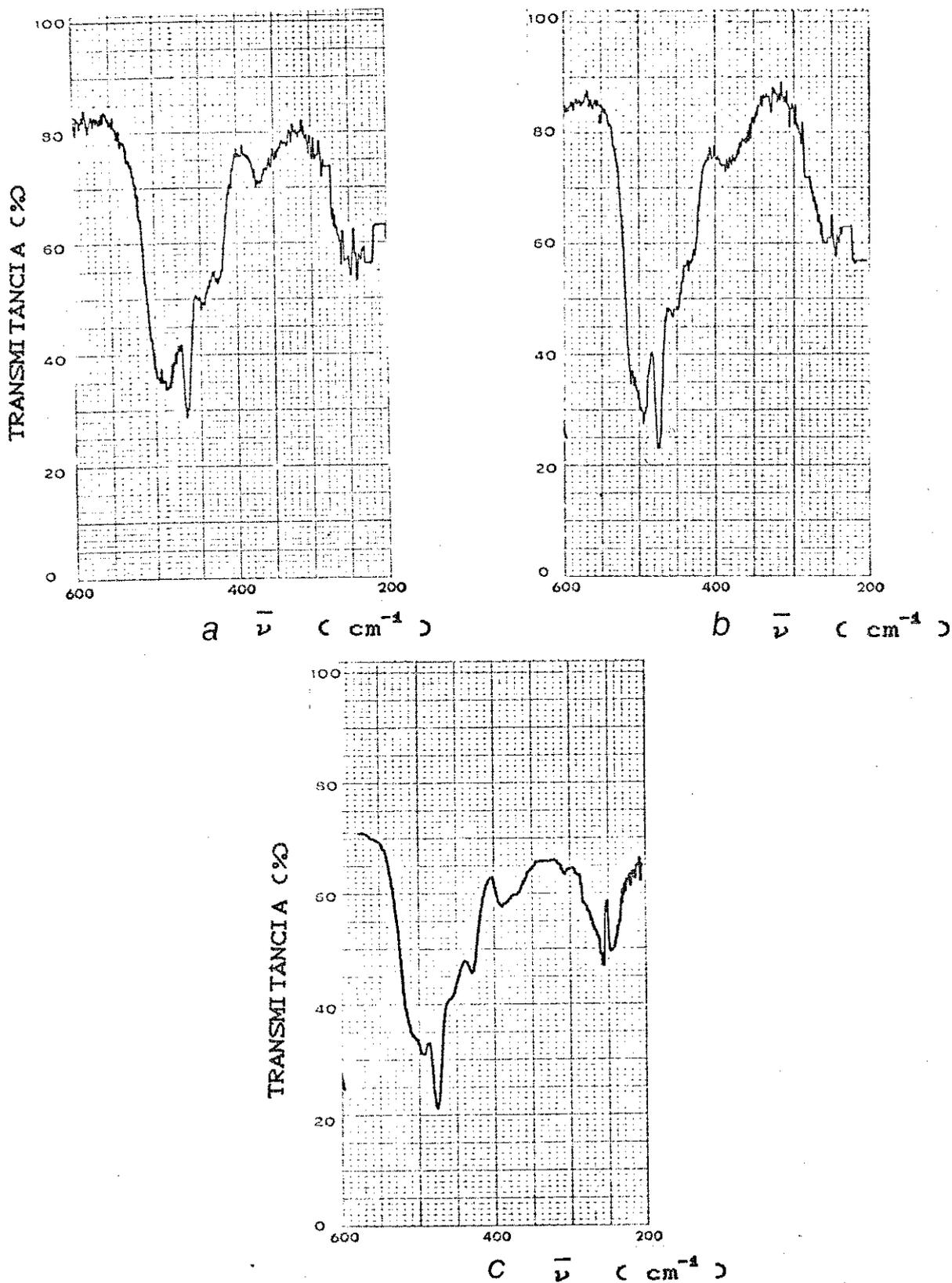


figura 21- Espectro Infravermelho na região de 600 a 200 cm^{-1}

(a) S_{11} , (b) S_{21} e (c) S_{31} suspensão em Nujol,

polietileno -- Perkin Elmer/IR 1430

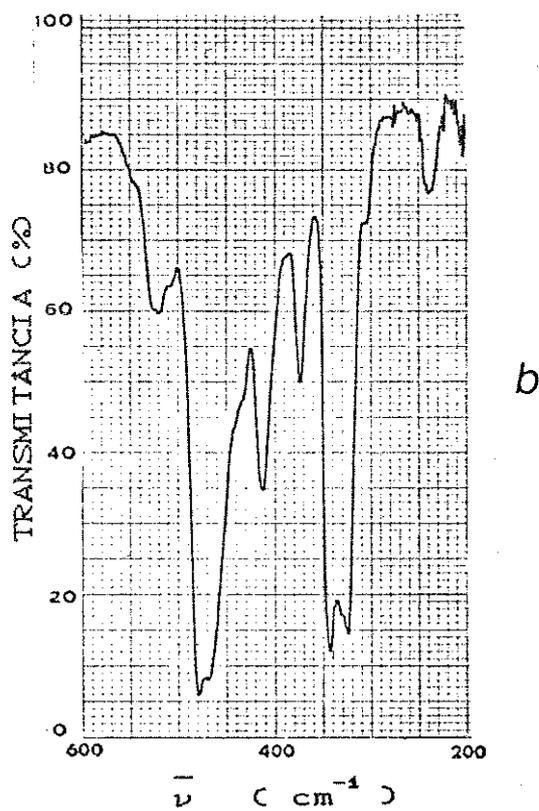
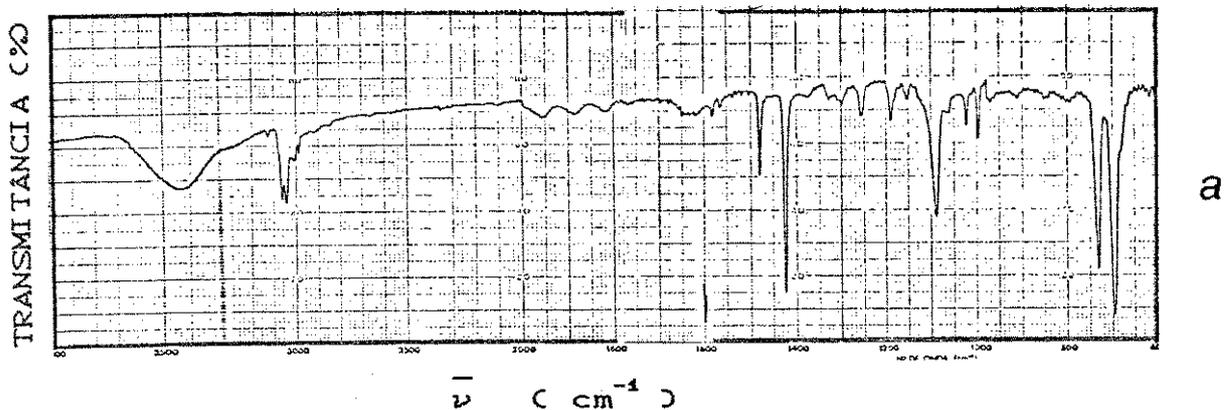
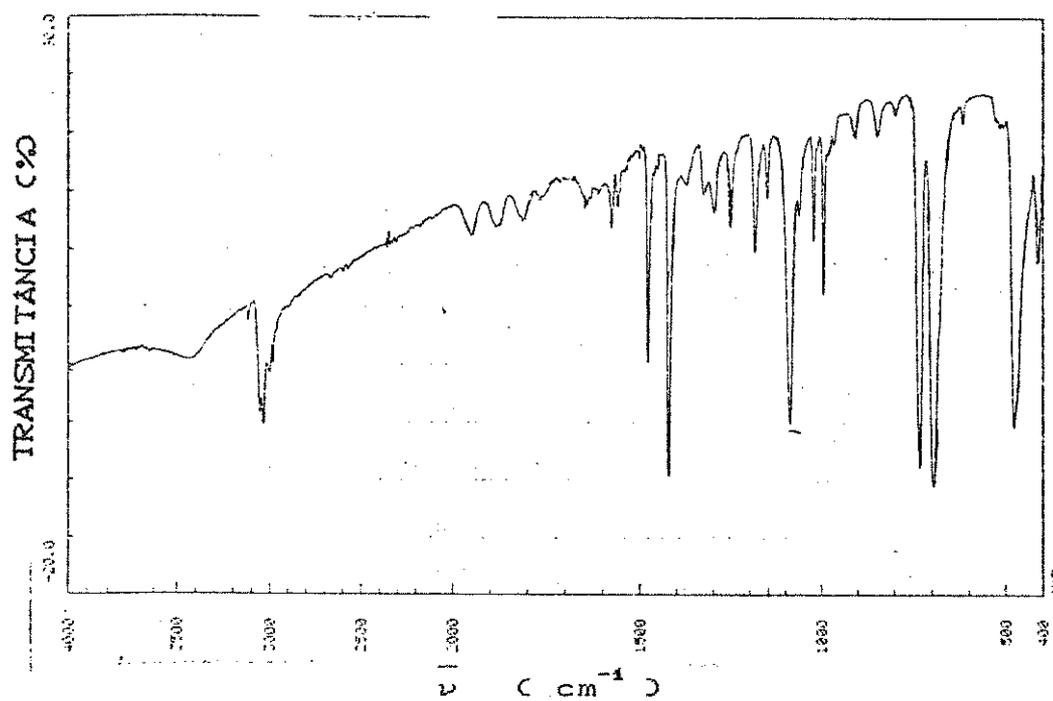
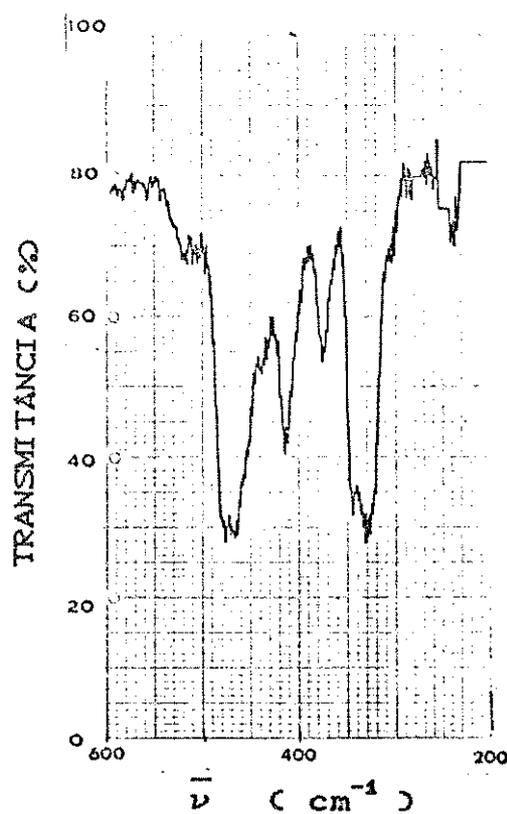


figura 22- Espectro Infravermelho do produto S_8
 (a) 4000 a 600 cm^{-1} , pastilha de KBr.
 (b) 600 a 200 cm^{-1} , suspensão em Nujol, polietileno
 -- Perkin Elmer/IR 1430



a



b

figura 23- Espectro Infravermelho do produto S_{61}
 de (a) 4000 a 400 cm^{-1} , pastilha de KBr, Jasco/IR 700. (b) 600 a 200 cm^{-1} , suspensão em Nujol, polietileno, Perkin Elmer/ IR 1430.

Os espectros de infravermelho das frações solúveis das sínteses 4 e 5 e os produtos S_{62} e S_{63} apresentaram, na região de 600 a 200 cm^{-1} , as bandas características do decafenilciclopentassilano, embora tenham mostrado um perfil de espectro diferente na região de 4000 a 600 cm^{-1} , no que se refere à presença de absorções características de unidades SiMe_2 (figura 24). Portanto, pode-se sugerir que S_{4n} e S_{5n} são produtos constituídos por $(\text{SiPh}_2)_5$ e outros polissilanos contendo unidades SiMe_2 .

Os espectros de infravermelho dos produtos das sínteses 1, 2 e 3, na região de 600 a 200 cm^{-1} não apresentaram bandas intensas abaixo de 400 cm^{-1} , como pode ser visto na figura 21, indicando a provável ausência de produtos cíclicos perfenilados.

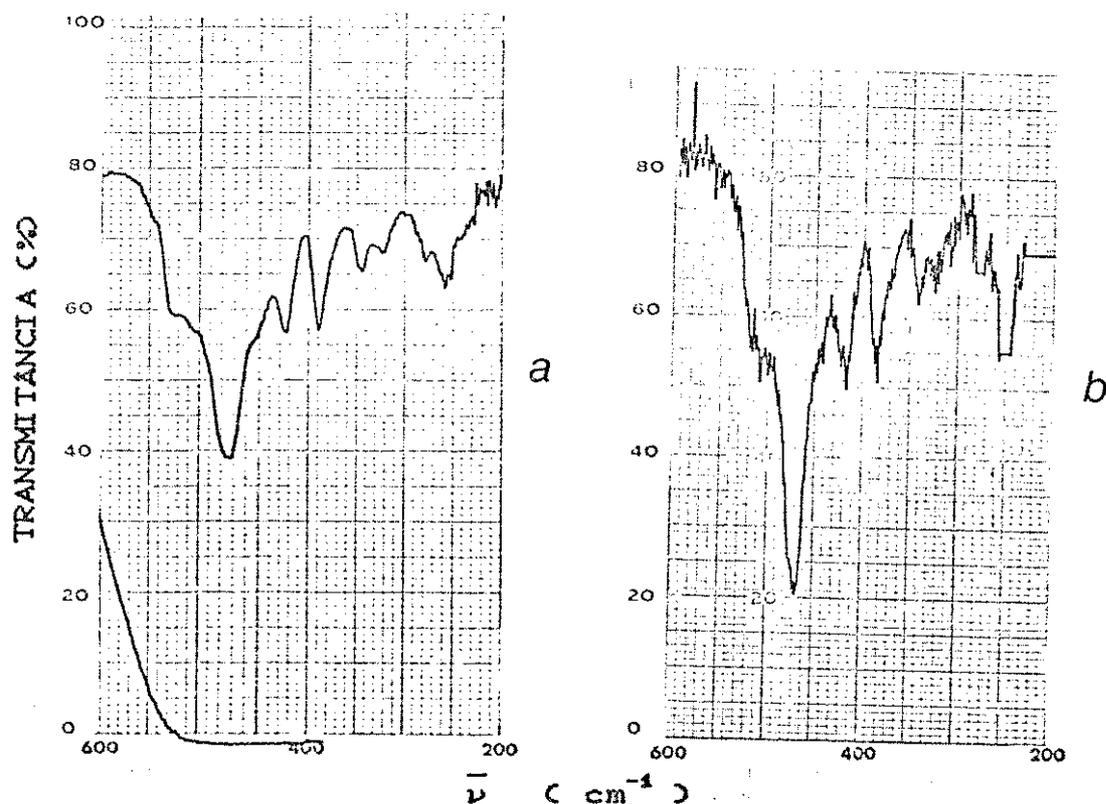


figura 24- Espectro Infravermelho na região de 600 a 200 cm^{-1}

(a) S_{41} , (b) S_{51} suspensão em Nujol, polietileno,

Perkin Elmer/IR 1430.

V.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ^1H)

As principais questões relativas à caracterização de copolímeros, entre outras, estão relacionadas à composição, à sequência ou ordem das unidades monoméricas e à taticidade. Nestes aspectos, as espectroscopias de RMN ^1H e ^{13}C são excelentes para elucidação da microestrutura de polímeros orgânicos. No caso de polissilanos, a espectroscopia de RMN ^1H tem sido amplamente utilizada na determinação da composição de copolímeros⁸²⁻⁹⁰, porém, esta técnica não tem fornecido muitas informações a respeito da ordenação de unidades monoméricas (estatística, em blocos, etc.), nem tão pouco a respeito da taticidade. Nestes casos, a espectroscopia de RMN ^{29}Si tem alcançado grande importância na caracterização de polissilanos, homo^{56-58,91}, e copolímeros^{57,58}.

Os poli(difenil-co-dimetil)silanos sintetizados neste trabalho, possuem somente unidades monoméricas substituídas simetricamente e, portanto, a questão da taticidade não é relevante. A principal razão em utilizar-se a espectroscopia de RMN ^1H na caracterização dos copolímeros obtidos foi a possibilidade de obtenção de suas composições. Em cada caso, decidiu-se representar a composição em relação à porcentagem de unidades SiPh_2 (% SiPh_2) presentes na cadeia polimérica, a qual foi obtida do espectro, através da razão entre a integração do sinal de prótons fenílicos e a soma das

integrações de prótons fenílicos e metílicos; ponderando esses valores em relação ao número de prótons constituintes de cada unidade monomérica. Esta operação está representada abaixo:

$$\% \text{SiPh}_2 = \frac{(\text{I prótons fenílicos} \times 6) \times 100}{(\text{I prótons fenílicos} \times 6) + (\text{I prótons metílicos} \times 10)}$$

Os valores de % SiPh₂ encontrados para os produtos solúveis brutos (S₁₀, S₂₀, S₃₀, etc.) e para os produtos obtidos pelo fracionamento destes, através de precipitação fracionada (S₁₁, S₁₂, etc.), podem ser vistos na tabela 7. Esta tabela contém também os intervalos de deslocamento químico (δ) dos prótons fenílicos e metílicos. Escolheu-se a representação desses sinais por intervalo de deslocamento químico devido à complexidade dos mesmos como: sinais largos com máximos pouco definidos, sobreposição de sinais, etc. Os espectros de RMN ¹H de alguns dos produtos fracionados, representativos das sínteses 1 a 6 podem ser vistos nas figuras 25b a 30b, respectivamente, sendo que as figuras 25a a 30a mostram os espectros dos produtos solúveis brutos (S₁₀, S₂₀, etc.). Essas figuras encontram-se no final deste capítulo.

Visando uma melhor apresentação e discussão dos resultados obtidos, este item foi dividido nos seguintes subítens: 1. Composição dos produtos solúveis brutos (S_{i0}, i=1-6), 2. Composição dos produtos solúveis fracionados (S_{in}, n=1-4) e 3. Deslocamentos químicos (δ) dos sinais

referentes a prótons fenílicos e metílicos dos produtos solúveis.

V.2.2.1. Composição dos produtos solúveis brutos (S_{10} , i=1-6)

Examinando-se a composição dos produtos solúveis brutos das sínteses 1, 2 e 5, em termos da % SiPh_2 , verificou-se divergências significativas com as correspondentes % SiPh_2Cl_2 utilizadas.

Os produtos S_{10} e S_{20} , provenientes das sínteses realizadas com excesso do monômero SiMe_2Cl_2 , em relação ao monômero SiPh_2Cl_2 , apresentaram composições aproximadamente iguais; sendo que as % SiPh_2 encontradas foram maiores do que as correspondentes % SiPh_2Cl_2 utilizadas. Este resultado foi surpreendente, pois esperava-se que o produto S_{20} fosse ainda mais rico em unidades SiPh_2 do que o produto S_{10} , já que a % SiPh_2Cl_2 utilizada na síntese 2 foi maior do que na síntese 1.

Tais resultados puderam ser entendidos, verificando-se e comparando-se a característica do produto insolúvel obtido nestas reações, bem como seu rendimento em relação ao do produto solúvel. A tabela 8 a seguir, mostra esses dados, sendo que nos itens V.1. e V.3., os mesmos estão discutidos mais detalhadamente.

TABELA 7 - DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (δ) EM PPM, DE PRÓTONS METÍLICOS E FENÍLICOS, E COMPOSIÇÃO (% SiPh_2) DOS PRODUTOS SOLÚVEIS.

Síntese i	fração n	$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	% SiPh_2
1 (11)*	0	(6,10) - (7,55)	(-0,77) - (0,45)	31
	1	(5,68) - (7,55)	(-1,20) - (0,40)	50
	2	(6,05) - (7,53)	(-1,00) - (0,53)	28
	3	(6,25) - (7,72)	(-1,00) - (0,72)	23
	4	(6,44) - (7,58)	(-0,80) - (0,65)	22
2 (20)*	0	(6,12) - (7,53)	(-0,80) - (0,47)	32
	1	(5,80) - (7,57)	(-1,25) - (0,58)	38
	2	(6,00) - (7,70)	(-1,10) - (0,67)	28
	3	(6,50) - (7,58)	(-0,65) - (0,35)	23
3 (52)*	0	(6,10) - (7,60)	(-0,80) - (0,55)	53
	1	(5,60) - (7,60)	(-1,20) - (0,45)	60
	2	(5,75) - (7,75)	(-1,00) - (0,80)	47
	3	(6,25) - (7,85)	(-0,80) - (0,73)	44
4 (80)*	0	(5,75) - (7,55)	(-0,75) - (0,15)	85
	1	(5,60) - (7,70)	(-0,95) - (0,20)	80
	2	(5,85) - (7,80)	(-0,95) - (0,20)	85
	3	(5,85) - (7,60)	(-0,80) - (0,23)	82
	4	(5,90) - (7,60)	(-0,80) - (0,20)	79
5 (87)*	0	(5,90) - (7,60)	(-0,80) - (0,30)	78
	1	(5,80) - (7,48)	(-0,90) - (0,20)	78
	2	(5,80) - (7,70)	(-0,88) - (0,30)	81
	3	(5,80) - (7,55)	(-0,93) - (0,35)	82
	4	(6,00) - (7,65)	(-0,80) - (0,30)	71
6 (95)*	0	(6,50) - (7,50)	(-0,60) - (0,20)	90
	1	(6,60) - (7,48)	-----	(SiPh_2) ₅
	2	(6,00) - (7,50)	(-0,65) - (0,20)	75
	3	(6,20) - (7,50)	(-0,65) - (0,20)	84

* - % SiPh_2Cl_2 utilizada na síntese

TABELA 8 - RENDIMENTOS E COMPOSIÇÃO (% SiPh₂) DOS PRODUTOSS₁₀, S₂₀, I₁₀ e I₂₀

Síntese (i)	1		2	
% SiPh ₂ Cl ₂	11		20	
Produto	S ₁₀	I ₁₀	S ₂₀	I ₂₀
% SiPh ₂	31	(SiMe ₂) _m	32	(SiMe ₂) _m
Rendimento* (%)	32	62	64	30

* relativo a 100 % de conversão dos monômeros

Como pode ser constatado, o homopolímero insolúvel (SiMe₂)_m foi obtido em ambas as sínteses, sendo que seu rendimento, em relação ao do produto solúvel foi aproximadamente o dobro na síntese 1, e metade na síntese 2. Deste modo, a obtenção de copolímeros solúveis com composições aproximadamente iguais, e valores de % SiPh₂ superiores as % SiPh₂Cl₂ utilizadas, pode ser entendida.

Os fatores responsáveis por tal comportamento estão relacionados à cinética e ao mecanismo da policondensação dos monômeros SiPh₂Cl₂ e SiMe₂Cl₂; assuntos que serão oportunamente discutidos.

Os produtos S₅₀ e S₆₀ apresentaram valores de % SiPh₂ inferiores aos correspondentes valores de % SiPh₂Cl₂ utilizados. Essas discrepâncias foram entendidas, tendo-se em vista o fato de que nestas sínteses foram obtidos altos rendimentos do produto insolúvel cíclico (SiPh₂)₄, além de outro produto insolúvel contendo um número grande de

unidades SiPh_2 em relação a SiMe_2 .

Vale a pena citar que os produtos S_{40} , S_{50} e S_{60} são uma mistura de copolímeros de baixa massa molar média (item V.2.3.) e decafenilciclopentassilano, $(\text{SiPh}_2)_5$. A presença deste anel de cinco membros pode ser constatada nos espectros infravermelho desses produtos, como foi discutido e visto no item V.2.1. Uma das frações obtidas pelo tratamento do produto bruto S_{60} , fração S_{61} , é constituída somente por $(\text{SiPh}_2)_5$, como pode ser verificado pelo seus espectros de infravermelho (item V.2.1., figura 23) e de RMN ^1H (figura 30b). Deste modo, o valor de % SiPh_2 não representa exatamente a composição média do copolímero, mas sim a composição média da mistura de copolímeros e produtos cíclicos que eventualmente possam estar presentes.

Examinando-se as composições encontradas para os produtos solúveis brutos S_{30} , S_{40} e S_{60} observaram-se valores de % SiPh_2 próximos aos correspondentes valores de % SiPh_2Cl_2 utilizados. No caso do produto S_{30} , este resultado pode ser entendido levando-se em consideração que na síntese 3 foi obtida pouquíssima quantidade de produto insolúvel (7.6% ; relativo a 100% de conversão), o qual não foi caracterizado.

Um gráfico contendo a % SiPh_2Cl_2 utilizada em cada síntese e a % SiPh_2 encontrada nos respectivos produtos solúveis obtidos, pode ser visto na figura 31. De um modo geral, pode-se dizer que houve um aumento da % SiPh_2 presente no produto solúvel, com o aumento da % SiPh_2Cl_2 utilizada na síntese.

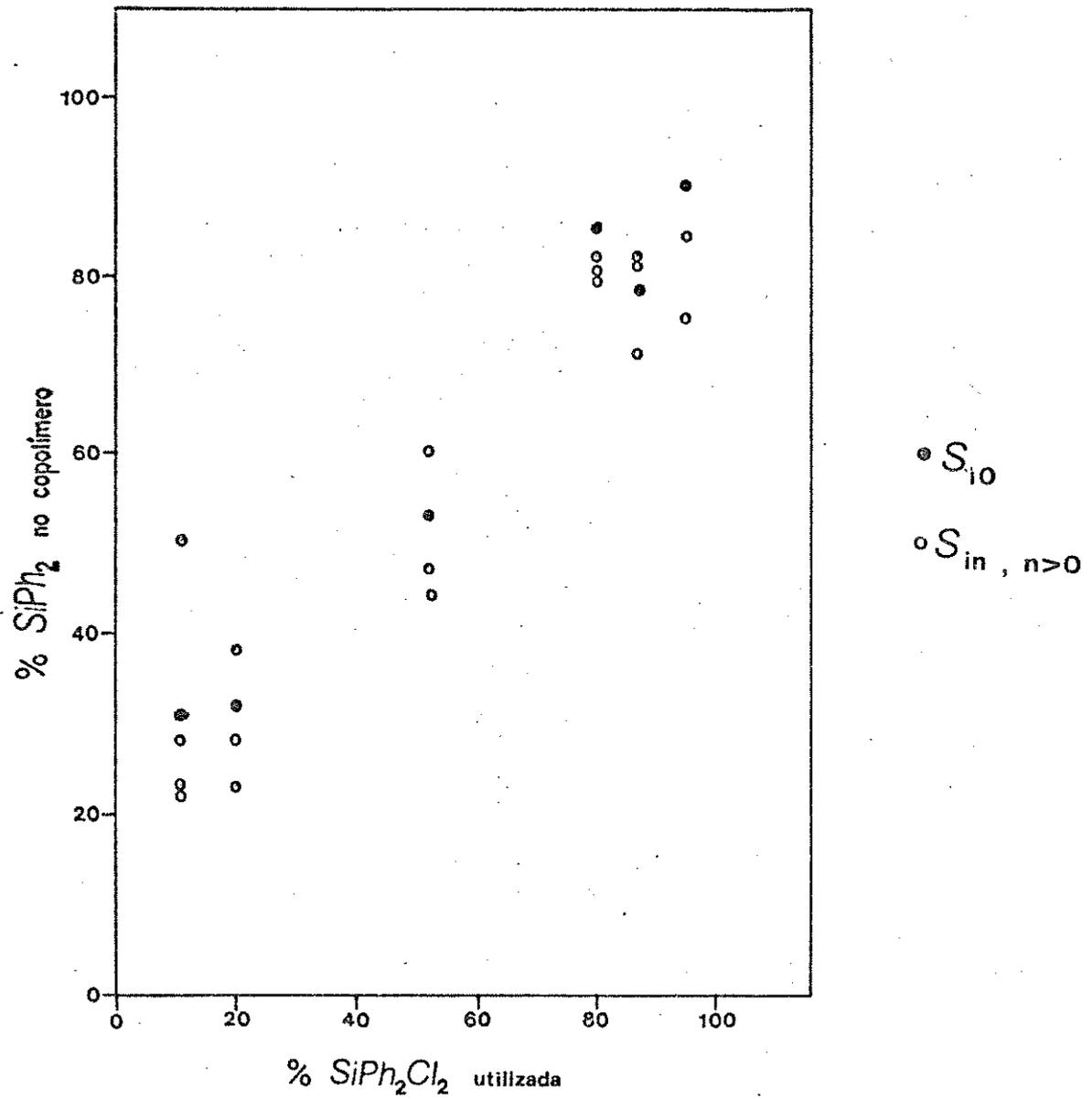
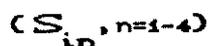


figura 31 - Gráfico das % $SiPh_2Cl_2$ utilizadas nas sínteses, em função da composição (% $SiPh_2$) obtida nos copolímeros solúveis.

V.2.2.2. Composição dos produtos solúveis fracionados



Os produtos solúveis brutos foram fracionados com o objetivo de se fazer a separação dos copolímeros em função da solubilidade nos solventes utilizados. Desta maneira esperava-se separar copolímeros de alta massa molar média, daqueles de baixa massa molar média. Ainda como função de diferentes solubilidades poderia ser possível verificar a uniformidade da composição dos produtos solúveis brutos, e também relacionar o valor da % SiPh₂ de cada uma das frações a outras características, como por exemplo: distribuição de massa molar, espectro de absorção ultravioleta e comportamento térmico.

De um modo geral, como pode ser visto na tabela 7, o fracionamento dos produtos S_{i0} (i=1-6), através de precipitação fracionada, produziu em cada caso frações com composições médias diversas, cujos valores de % SiPh₂ foram inferiores, superiores ou aproximadamente iguais àqueles encontrados para os produtos brutos S_{i0}. Verificou-se então que a composição dos produtos ou copolímeros obtidos nestas sínteses não foi uniforme, ou seja, constituiu-se de uma mistura de copolímeros com diferentes proporções entre unidades SiPh₂ e SiMe₂.

Para maior complexidade da mistura, nas sínteses 4, 5 e 6, obteve-se também como produto solúvel, o anel de cinco membros (SiPh₂)₅, o qual foi isolado puro no fracionamento

do produto S_{60} , como discutido no item V.2.1.. Na verdade, não se pode descartar a possibilidade de se ter também, nos produtos solúveis das sínteses 1, 2 e 3, outros produtos de natureza cíclica.

Na literatura observa-se com frequência, a presença de ciclos solúveis, principalmente pentâmeros, como produto principal ou subproduto da policondensação de diversos outros diclorodiorganossilanos, por esta mesma rota sintética^{26,41,42,82}. No caso das reações realizadas neste trabalho, a obtenção do $(SiPh_2)_5$ era de certa forma prevista, já que se sabia que a reação de somente $SiPh_2Cl_2$, nessas mesmas condições, fornecia apenas compostos cíclicos perfenilados^{76,77}. O resultado importante, porém, foi o de se ter obtido os produtos cíclicos $(SiPh_2)_4$, insolúvel e $(SiPh_2)_5$, solúvel, somente naquelas sínteses realizadas com altas % $SiPh_2Cl_2$.

Através da precipitação fracionada dos produtos brutos S_{i0} ($i = 1-6$), obteve-se, como já foi mencionado, as frações S_{in} e, obviamente pela ordem: $n = 1, 2, 3$ e 4 . Nesta operação, para os produtos S_{10} , S_{20} e S_{30} , as porcentagens de unidades $SiPh_2$ (% $SiPh_2$) das correspondentes frações decresceram segundo esta mesma ordem, sendo que somente os produtos S_{i1} apresentaram valores de % $SiPh_2$ superiores aos dos respectivos S_{i0} .

Nos produtos fracionados provenientes das sínteses 4, 5 e 6, as % $SiPh_2$ não variaram muito em relação as dos correspondentes S_{i0} . Através da análise dos espectros de

RMN ^1H apresentados nas figuras 28b, 29b e 30b, observou-se que as diferenças entre as % SiPh_2 encontradas, apesar de pequenas, foram devido provavelmente às variações na natureza dos produtos, ou seja, entre a quantidade de $(\text{SiPh}_2)_5$, outros ciclos, dímeros, trimeros e a quantidade de copolímeros.

V.2.2.3. Deslocamentos químicos dos sinais de prótons fenílicos e metílicos

Nos espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H das frações solúveis, observou-se que de um modo geral, os sinais de prótons fenílicos e, principalmente, os de prótons metílicos foram largos, parecendo ser constituídos por três ou mais sinais superpostos. A largura desses parece aumentar com o aumento da porcentagem de unidades SiPh_2 (% SiPh_2) nos produtos e, também com o aumento da massa molar média (item V.2.3. tabela 9). Esta tendência foi mais evidente ao se comparar os espectros das frações das sínteses 2 e 3, particularmente dos produtos S_{i1} e S_{i2} . A largura do sinal de prótons metílicos dos produtos S_{4n} , S_{5n} e S_{6n} foi consideravelmente menor do que a encontrada para os produtos S_{1n} , S_{2n} e S_{3n} ; estando este fato provavelmente relacionado, entre outros fatores, a menor massa molar média dos produtos das sínteses 4, 5 e 6.

Resultados similares já foram descritos, tanto no caso de poli(difenil-co-dimetil)silanos⁸³, como em outros

homo e copolímeros contendo grupos aromáticos ligados diretamente ao átomo de silício^{48,82,84,85,88,90,92}.

A obtenção de sinais múltiplos e largos é indicativa da existência de mais de uma conformação polimérica estereoregular^{84,90}, podendo estar também relacionada à presença, na cadeia polimérica, de ligações com rotação impedida⁹². Outro fator que poderia levar a não equivalência de núcleos é a distribuição estatística de unidades monoméricas no copolímero^{26,90}.

Alguns trabalhos de natureza qualitativa, relativos à cinética de policondensação de SiMe_2Cl_2 e SiMePhCl_2 em quantidades equimolares^{41a,41b}, e outros baseados nos espectros de RMN ^{29}Si de poli(dimetil-co-metilfenil)silanos com diferentes composições⁵⁸, indicaram que o produto da policondensação destes dois monômeros possui uma estrutura aproximadamente em blocos. Porém, somente a fração com alta porcentagem de SiMePh apresentou tríades SiMePh , além de segmentos SiMe_2 , enquanto que o produto bruto possuiu preferencialmente longos segmentos SiMe_2 ⁵⁸.

Assim sendo, pode-se concluir que a ocorrência de produtos com composições diversas, está relacionada, até certo ponto, à presença de frações com diferentes sequências de unidades monoméricas, formadas devido às diferenças na reatividade, e na velocidade de reação de cada um dos monômeros e das cadeias poliméricas em crescimento.

A natureza do par de monômeros utilizados nas sínteses realizadas no presente trabalho, pode ser

considerada similar àqueles utilizados nos trabalhos descritos acima, no que se refere à reatividade dos monômeros. Portanto, é possível sugerir que a policondensação de ambos os pares de monômeros forneçam produtos com características semelhantes, relativas à sequência de unidades monoméricas fenilada e metilada. Analisando-se sob este aspecto, a realização de espectros RMN ^{29}Si possibilitaria a obtenção de informações mais precisas a este respeito.

Assim sendo, a observação de sinais largos e múltiplos nos espectros de RMN ^1H dos produtos obtidos, pode também ser explicada pela presença de uma variedade de copolímeros com diversas sequências de unidades monoméricas.

Os intervalos de deslocamento químico (tabela 7) dos sinais de prótons metílicos dos produtos das sínteses 1, 2, e 3 apareceram em regiões do campo que variaram desde -1.25 ppm até 0.80 ppm. Comparando-se os intervalos de δ das frações provenientes de cada uma dessas sínteses, S_{11} , S_{12} , S_{13} , etc.), observou-se um deslocamento do sinal desses prótons, para regiões de campo mais alto, com o aumento da % SiPh_2 . O mesmo foi observado em relação aos sinais de prótons fenílicos, cujos intervalos de deslocamento químico variaram desde 5.60 até 7.85 ppm.

Essas variações nos intervalos de deslocamento químico dos sinais de prótons metílicos e fenílicos estão, entre outros fatores, relacionadas ao efeito de blindagem que os grupos fenila podem exercer nos prótons vizinhos a

ele, ou seja, ao efeito anisotrópico^{89,92}. Este fato, pode também ser responsável pela obtenção de deslocamentos químicos (δ) negativos, na região de prótons metílicos. O efeito de blindagem, obviamente, depende da conformação da cadeia polimérica e da sequência de unidades monoméricas e, portanto, pode também influenciar a largura do sinal.

No caso dos produtos das sínteses 4, 5 e 6, os intervalos de deslocamento químico dos sinais de prótons metílicos variaram de um modo geral de -0.95 ppm a 0.35 ppm, significando que estes prótons estão, de alguma forma, mais blindados que os dos produtos das sínteses 1, 2 e 3, embora tenham sido mais estreitos. Já os intervalos de δ dos sinais de prótons fenílicos foram semelhantes aos obtidos para os produtos das outras sínteses, excetuando-se o fato de que os multipletes foram estruturados, como pode ser observado nas figuras 28, 29 e 30. Estes resultados podem ser entendidos, considerando-se que a % SiPh₂ nestes produtos, foi superior à obtida nas sínteses 1, 2 e 3. Comparando-se os intervalos de deslocamento químico das frações provenientes de cada uma das sínteses 4, 5, e 6, não se observaram deslocamentos significativos dos sinais de prótons metílicos com a variação na composição. Na verdade, como descrito no item V.2.2.2., a composição média do produto bruto destas sínteses foi mais uniforme, e portanto, qualquer variação nos intervalos de deslocamento químico dos prótons fenílicos e metílicos, deve estar relacionado preferencialmente às variações na sequência de unidades monoméricas.

Como já mencionado, os intervalos de deslocamento químico de prótons metílicos apareceram em regiões de campo relativamente alto, chegando até -1.25 ppm. Os poli(difenil-co-dimetil)silanos sintetizados por West⁸³ apenas a partir de quantidades equimolares dos comonômeros, não apresentaram deslocamentos químicos de prótons metílicos inferiores a -0.30 ppm. Um dos fatores que poderia justificar tal fato seria a utilização de benzeno deuterado como solvente nas análises por RMN ^1H , enquanto que no presente trabalho foi utilizado tetracloreto de carbono. Diferentes solventes devem possuir interações variadas com as macromoléculas, podendo induzir diversas conformações médias em solução. Outro fato que poderia ser responsável por tal discrepância, é que nas sínteses realizadas por West⁸³ não foi utilizado SiMe_3Cl como bloqueador de cadeia. Ao invés disto, foi adicionado etanol, o qual em condições de pH neutro, poderia gerar cadeias poliméricas terminadas por grupos $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ou, em condições de pH básico ou ácido, poderia unir duas cadeias poliméricas através de ligações $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Deste modo a presença de grupos $-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ ou $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ poderiam desproteger os prótons metílicos, além de conferir maior flexibilidade às cadeias poliméricas, reduzindo os efeitos anisotrópicos causados pelo grupo fenila. Diferenças na sequência de unidades monoméricas e na conformação média das cadeias poliméricas em solução, também poderiam ser responsáveis pela discrepância.

Na literatura, encontram-se descritos alguns homo e copolímeros com deslocamentos químicos semelhantes aos obtidos para os produtos deste trabalho ; $\delta(\text{CH}_3) = -1.15$ ppm para o homopolímero poli(p-t-butilfenilmetil)silano⁴⁹ e $\delta(\text{CH}_3) = (-0.95) - (0.50)$ ppm para uma série de copolímeros do tipo $[(\text{SiMeR})-(\text{Si}^1\text{R}^2\text{R})_{m\ n}]_n$ onde $^1\text{R} = ^2\text{R} =$ fenil ou metil ou $^1\text{R} =$ metil e $^2\text{R} =$ fenil, e R = 7,10-difenilfluoranteno⁶⁸.

Ainda analisando os espectros de RMN ^1H dos produtos solúveis S_{i0} ($i=1-6$) e de suas frações S_{in} ($n=1-4$), apresentados nas figuras 25 a 30, observa-se que a região de deslocamento químico de prótons metílicos apresenta, além de sinais largos, alguns sinais finos (singletes) compreendidos principalmente entre 0.00 e 0.50 ppm. As figuras 25a - 30a ilustram esses sinais no caso dos produtos solúveis brutos (S_{i0}). Já os produtos solúveis fracionados de cada uma das sínteses apresentaram em seus espectros de RMN ^1H , singletes com os mesmos deslocamentos químicos dos correspondentes produtos solúveis brutos, porém com intensidades relativas variáveis de fração para fração. Atribuiu-se esses sinais a produtos cíclicos e oligoméricos de natureza permetilada ou mista (contendo grupos SiMe_2 e SiPh_2).

Na literatura são reportados inúmeros produtos cíclicos e oligoméricos solúveis, de natureza permetilada e mista, cujos espectros de RMN ^1H apresentam singletes com deslocamentos químicos na região de prótons metílicos também bastante variáveis; entre 0.00 e 0.80

ppm^{14,16,17,18,20,24,25}. Esses valores dependem obviamente, do número de grupos SiMe_2 em relação a SiPh_2 , e também da conformação do ciclo ou oligômero. Geralmente, a substituição de um grupo SiMe_2 por um grupo SiPh_2 , num produto permetilado, causa um deslocamento dos sinais de prótons α e β metílicos para campo mais baixo, ou seja, o grupo fenila desproteje os prótons metílicos vizinhos a ele. Porém, nos produtos cíclicos mistos com mais de 5 átomos de silício e também nos oligômeros mistos, os efeitos conformacionais podem favorecer efeitos anisotrópicos, fazendo com que os prótons metílicos fiquem mais ou menos blindados. Esses efeitos são obviamente mais evidentes nos copolímeros de alto peso molecular, como já discutido anteriormente. Sendo assim, foi impossível fazer uma atribuição a cada um dos singletes constatados nos espectros de RMN ^1H dos produtos obtidos.

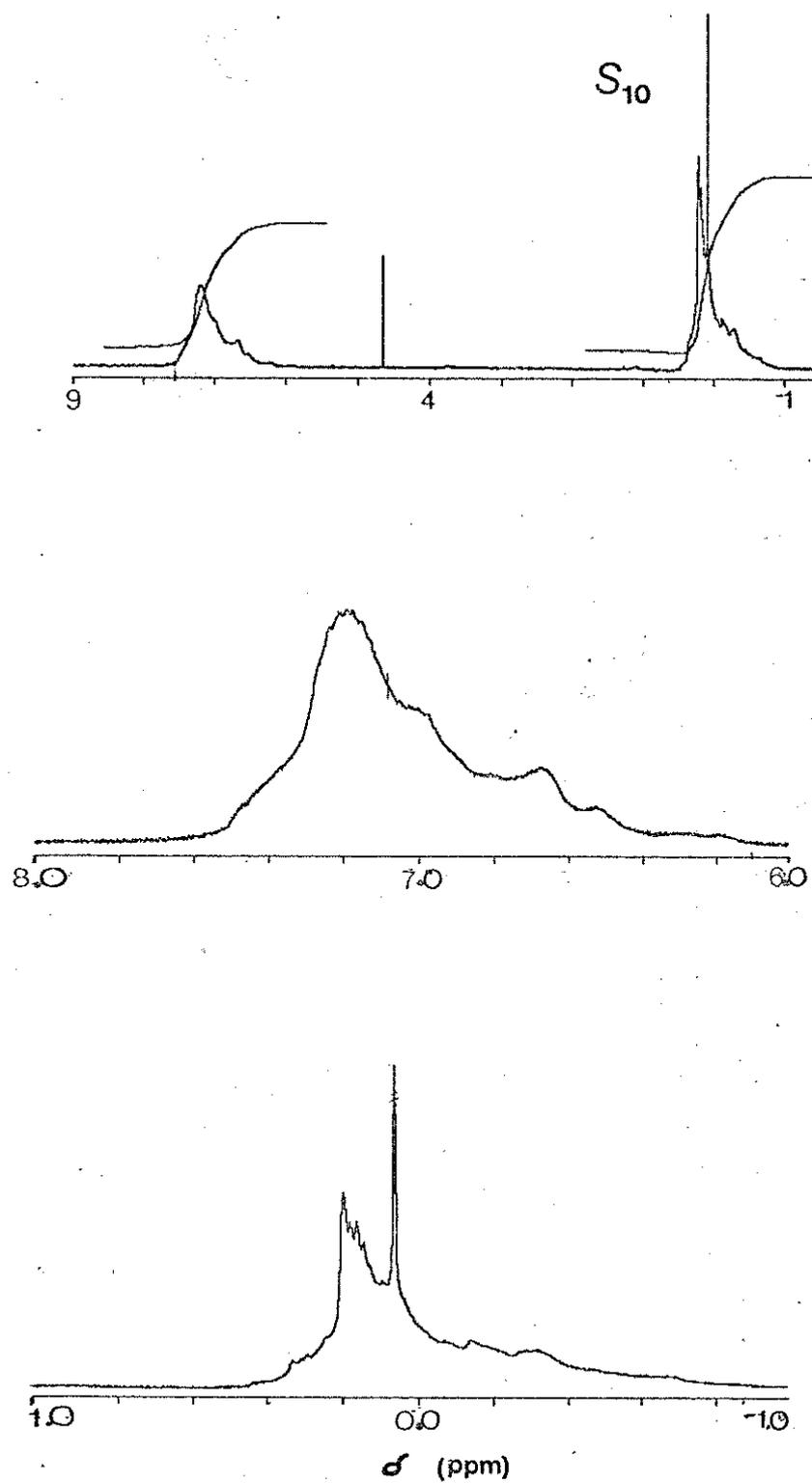


figura 25a- Espectro RMN ^1H do produto S_{10}
em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$, Gemini 300

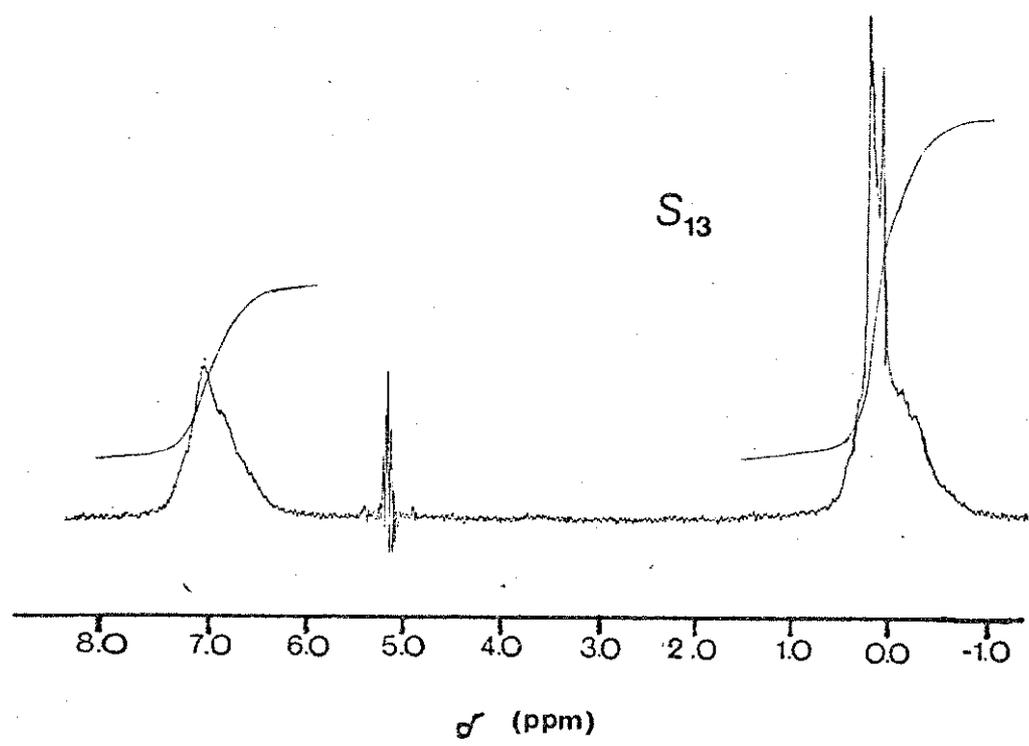
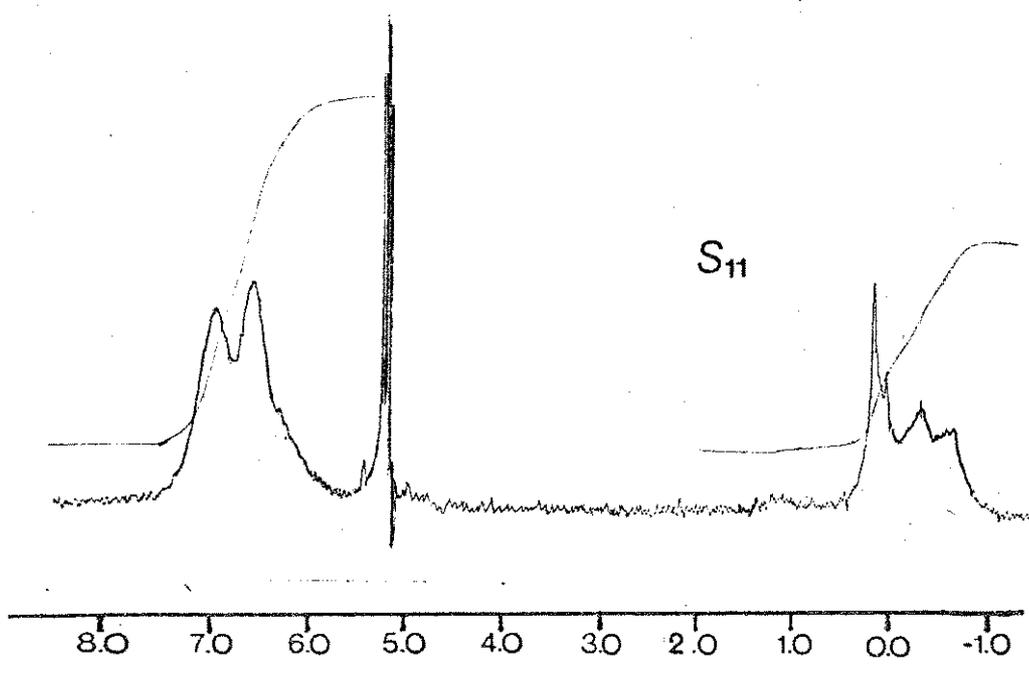


figura 25b- Espectro RMN ¹H dos produtos S₁₁ e S₁₃
em CCl₄/CH₂Cl₂ , Brucker 80

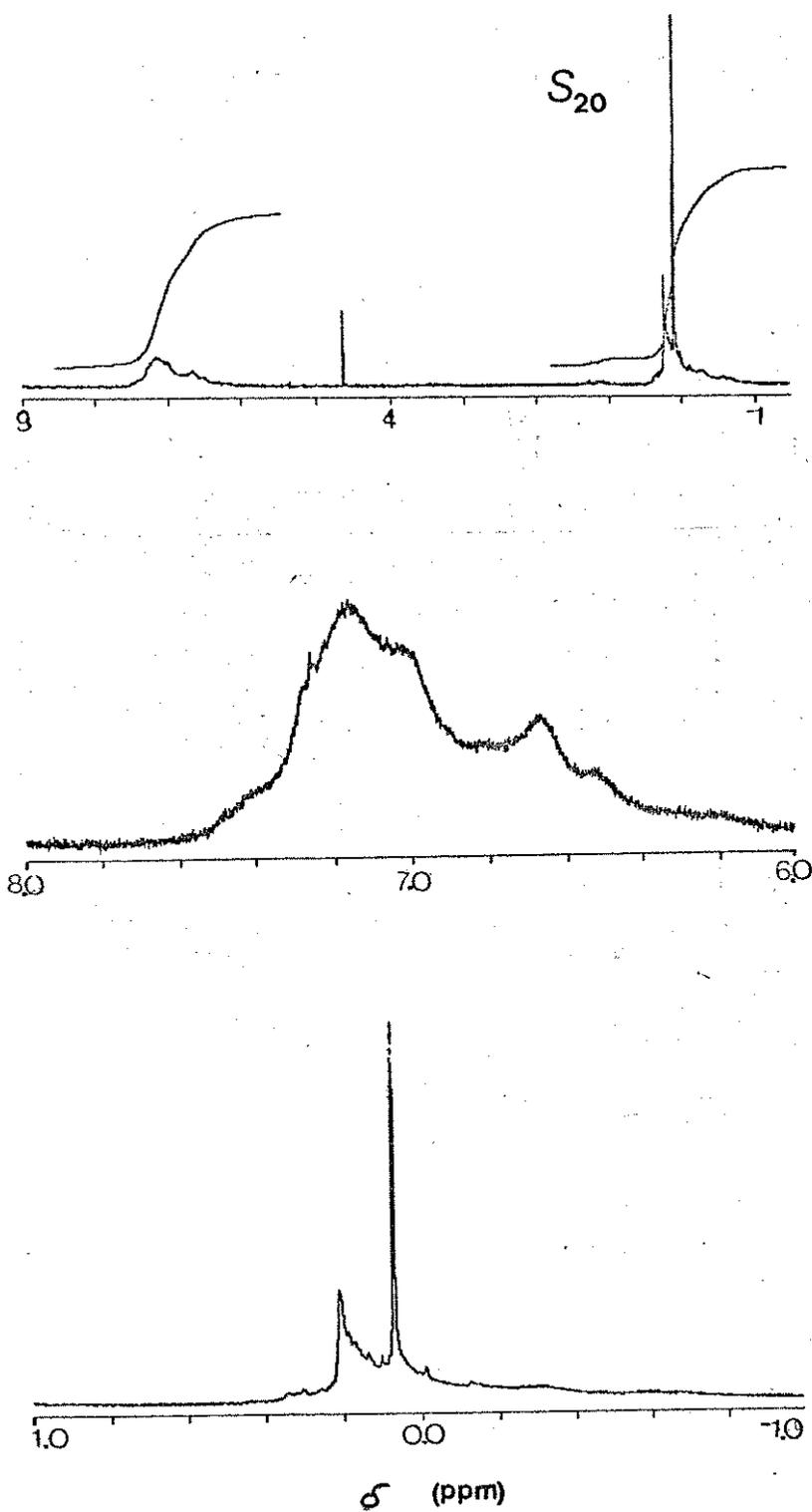


figura 26a- Espectro RMN ^1H do produto S_{20}
em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$, Gemini 300

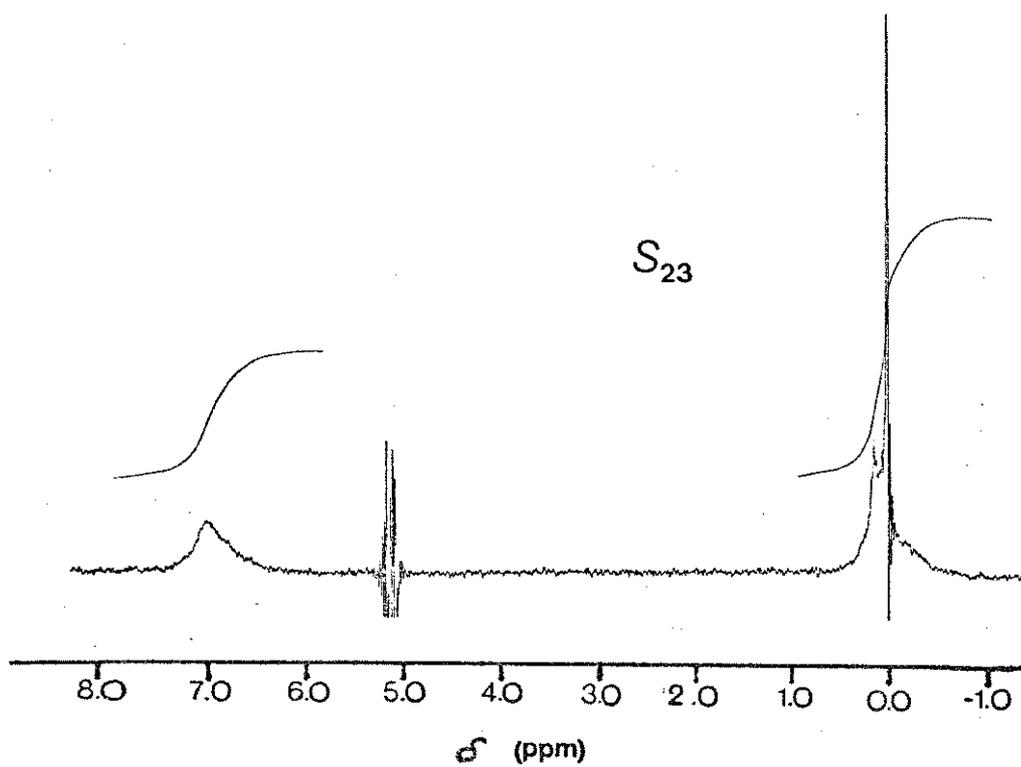
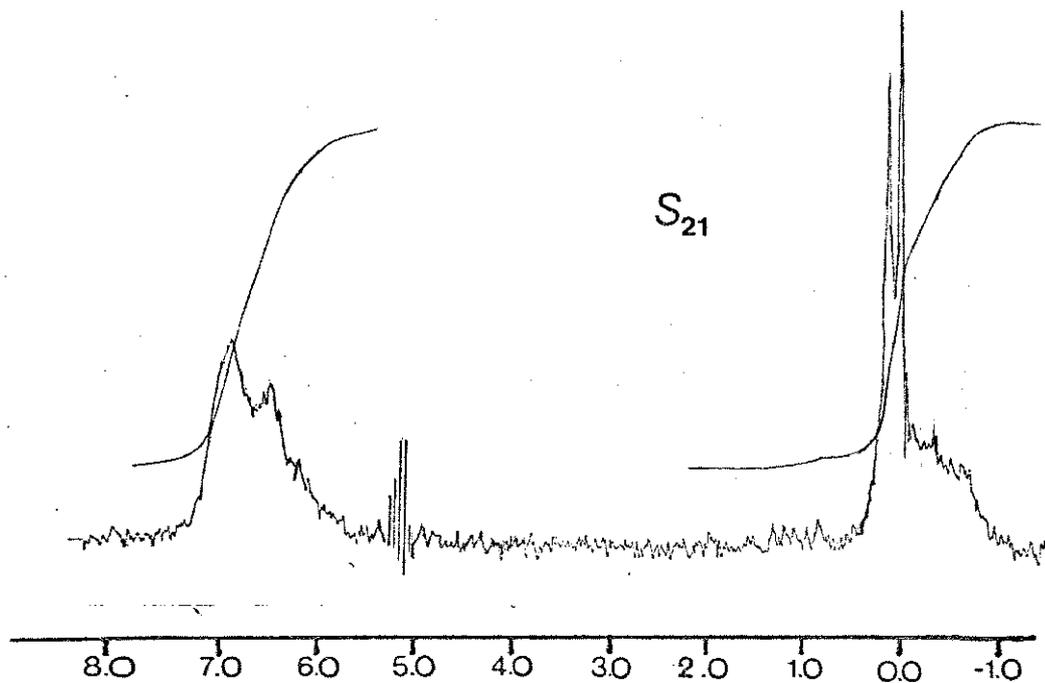


figura 26b- Espectro RMN ^1H dos produtos S_{21} e S_{23}
em $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Brucker 80

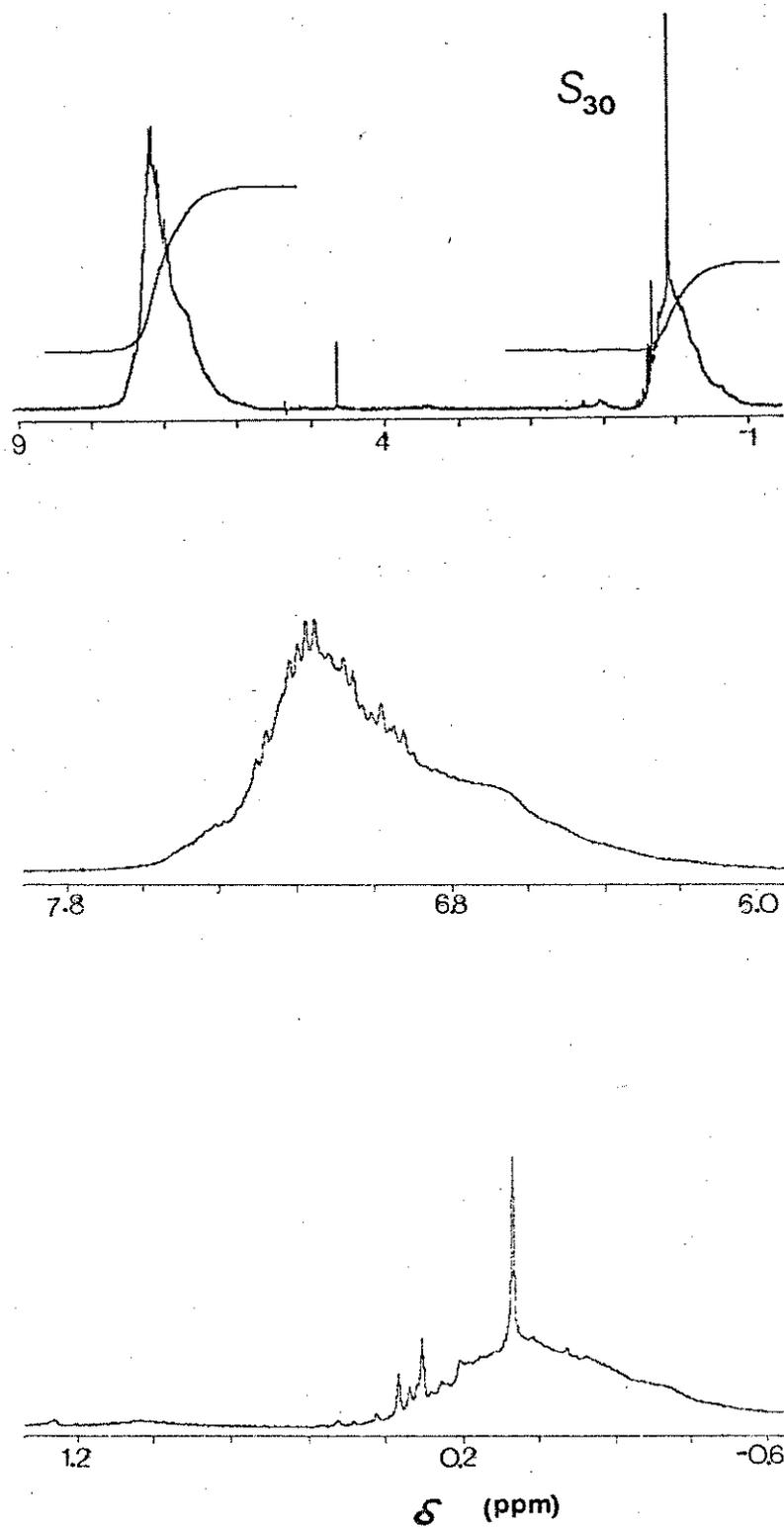


figura 27a- Espectro RMN ^1H do produto S_{30}
em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$, Gemini 300

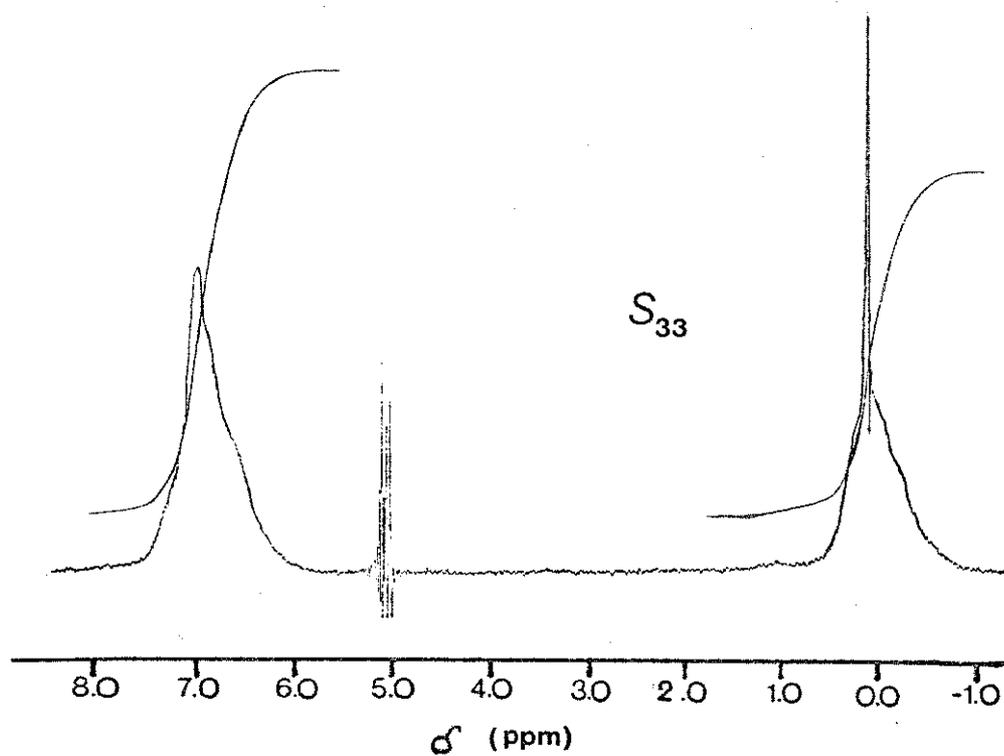
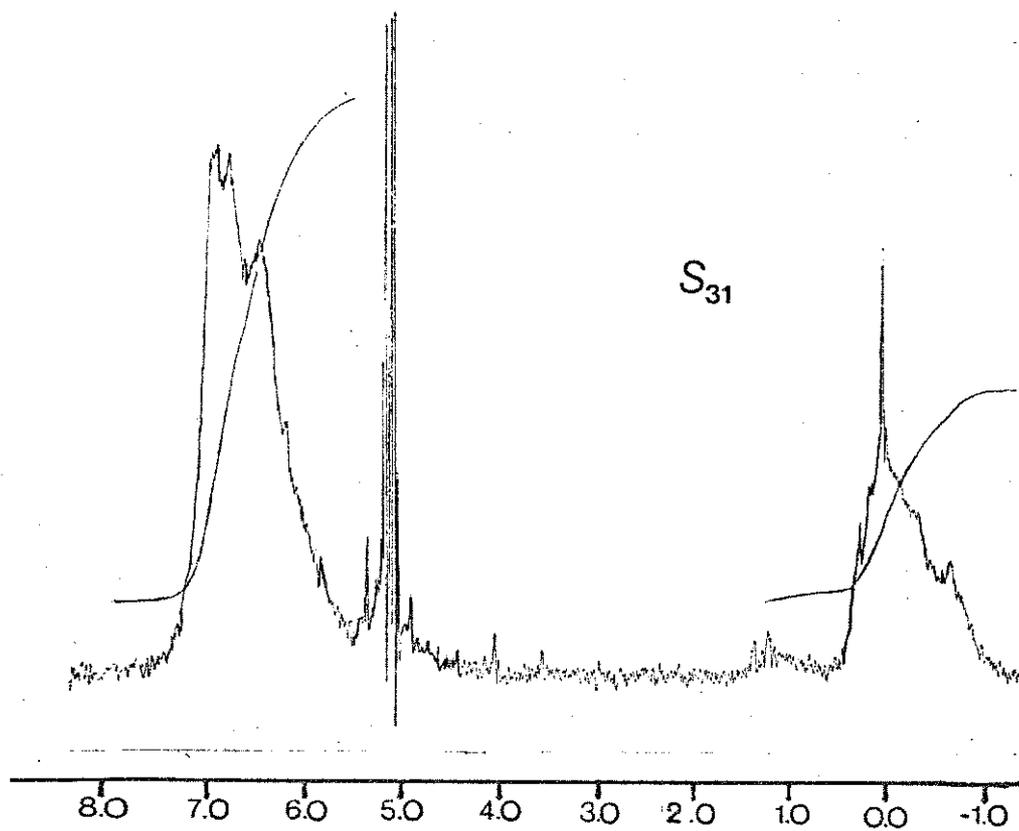


figura 27b- Espectro RMN ^1H dos produtos S_{31} e S_{33}
em $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Brucker 80

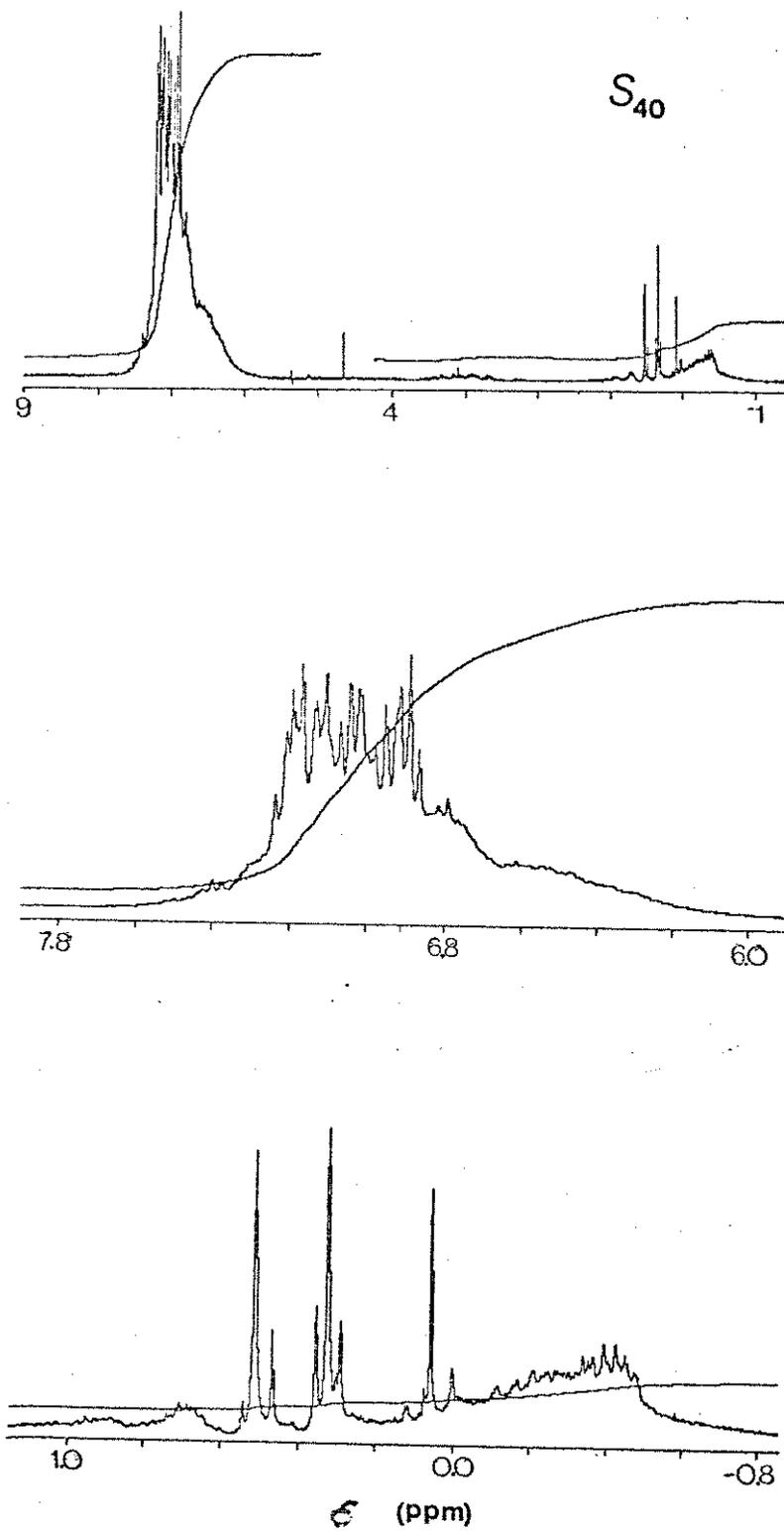


figura 28a- Espectro RMN ^1H do produto S_{40}
em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$, Gemini 300

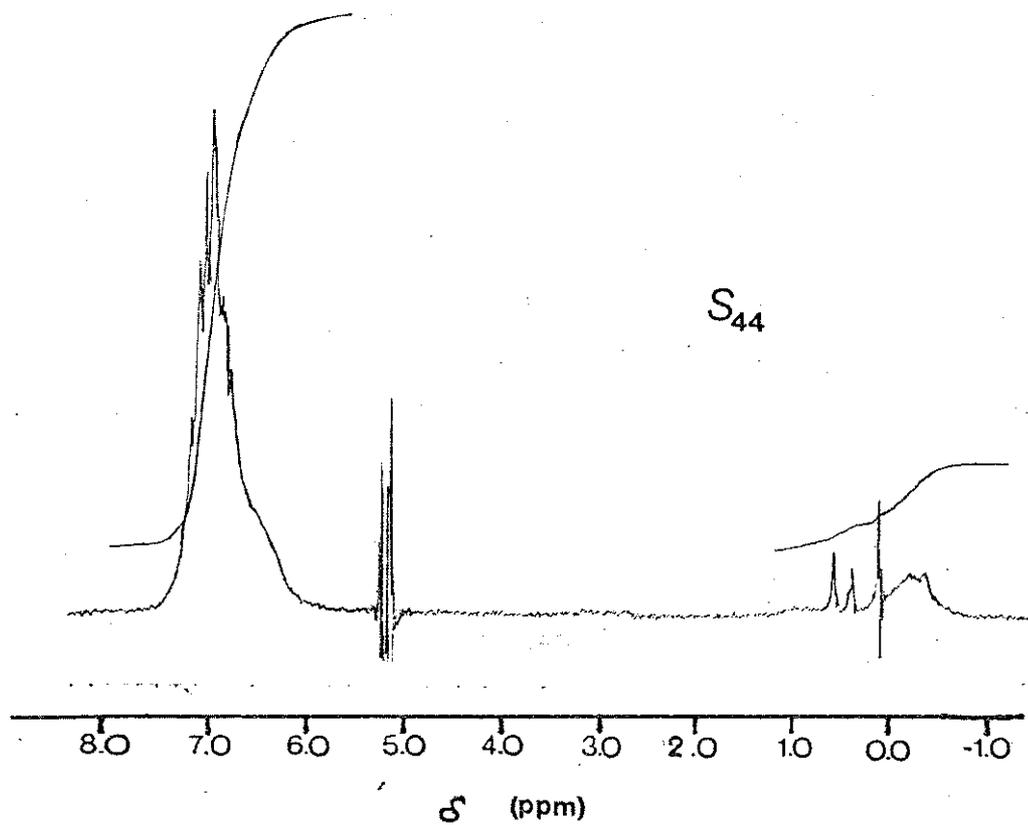
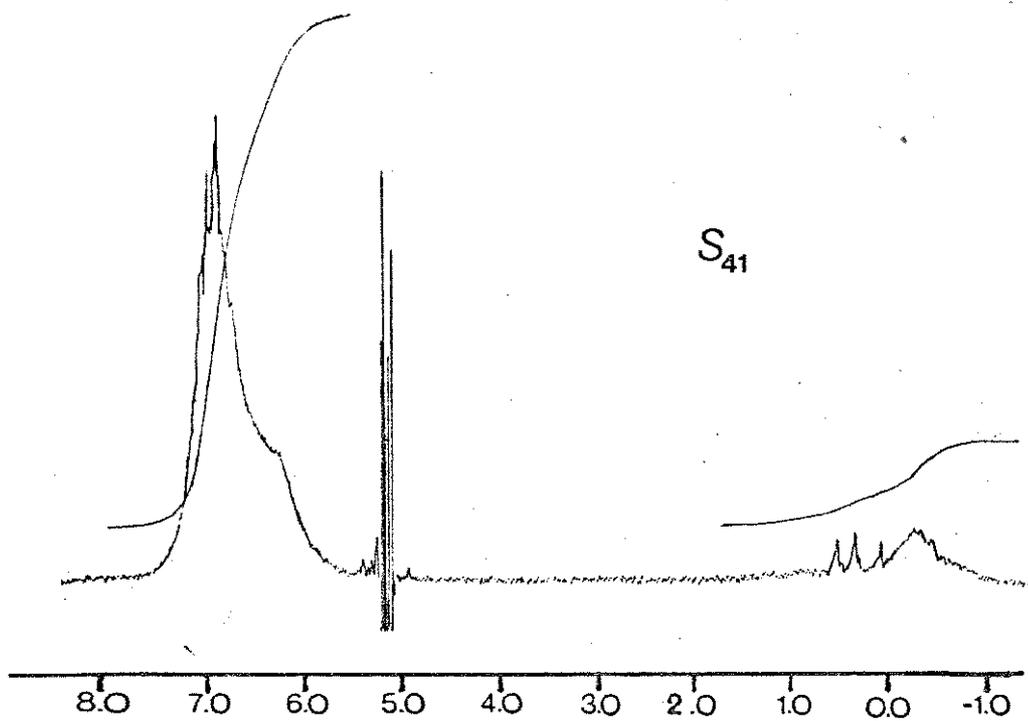


figura 28b- Espectro RMN ^1H dos produtos S_{41} e S_{44}
em $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Brucker 80

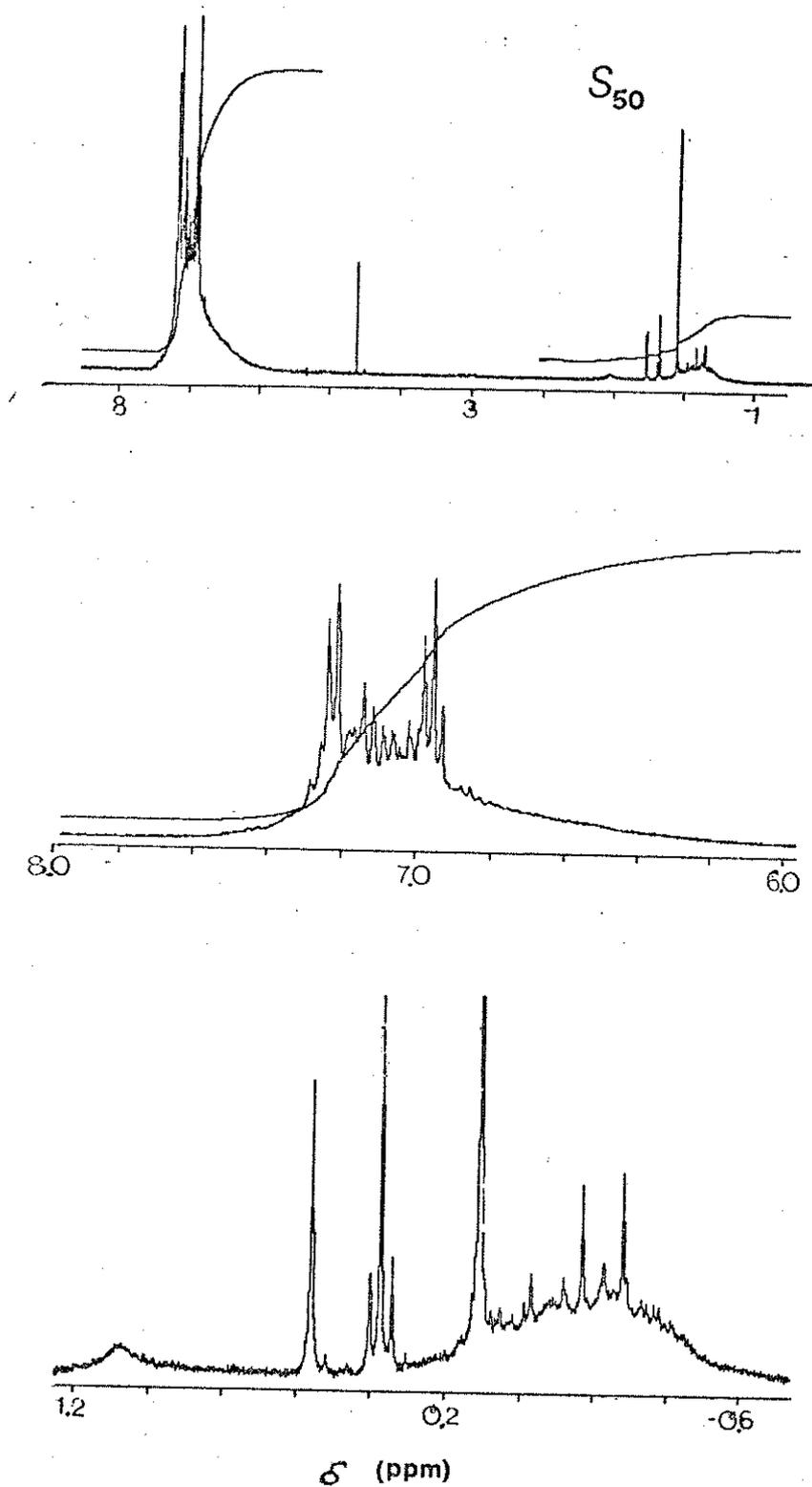


figura 29a- Espectro RMN ^1H do produto S_{50}
em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$, Gemini 300

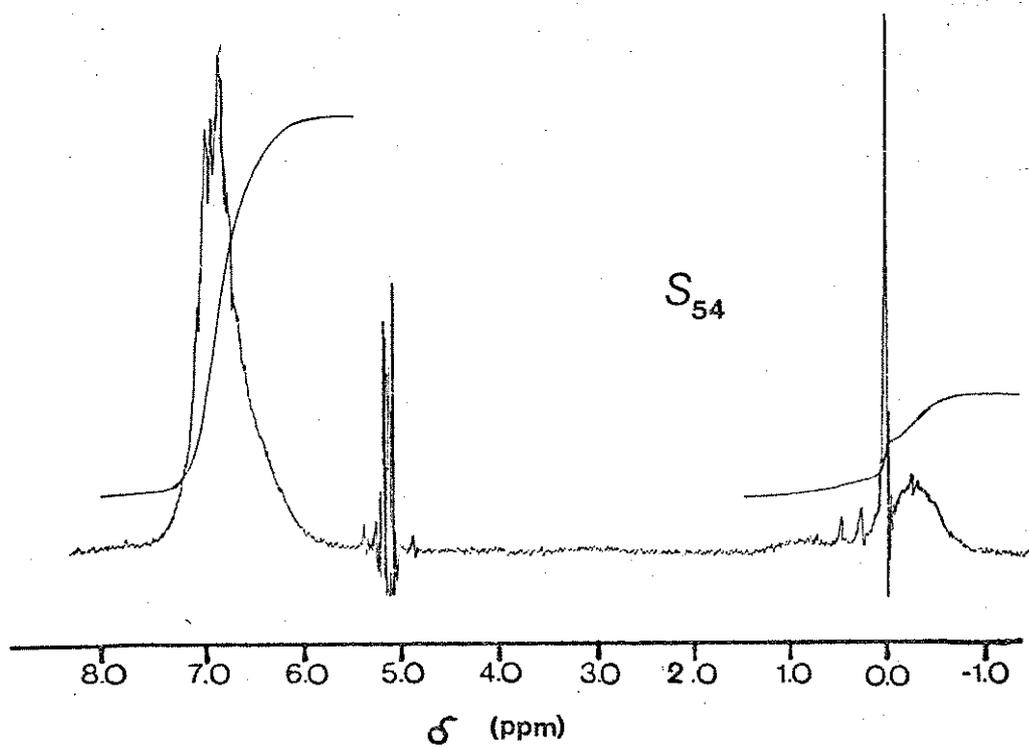
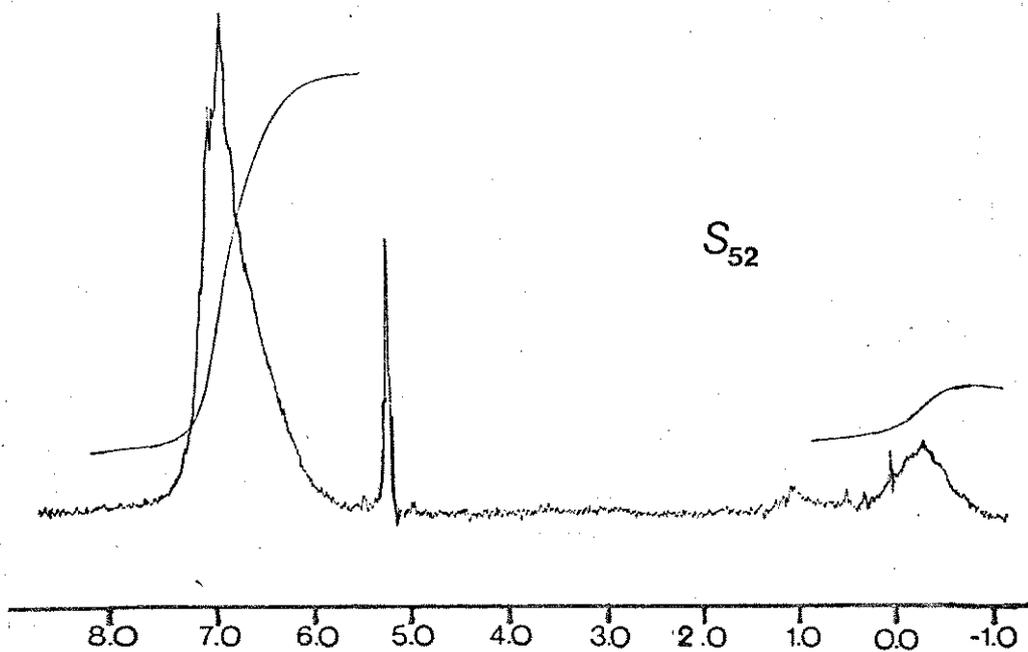


figura 29b- Espectro RMN ^1H dos produtos S_{51} e S_{54}
em $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Brucker 80

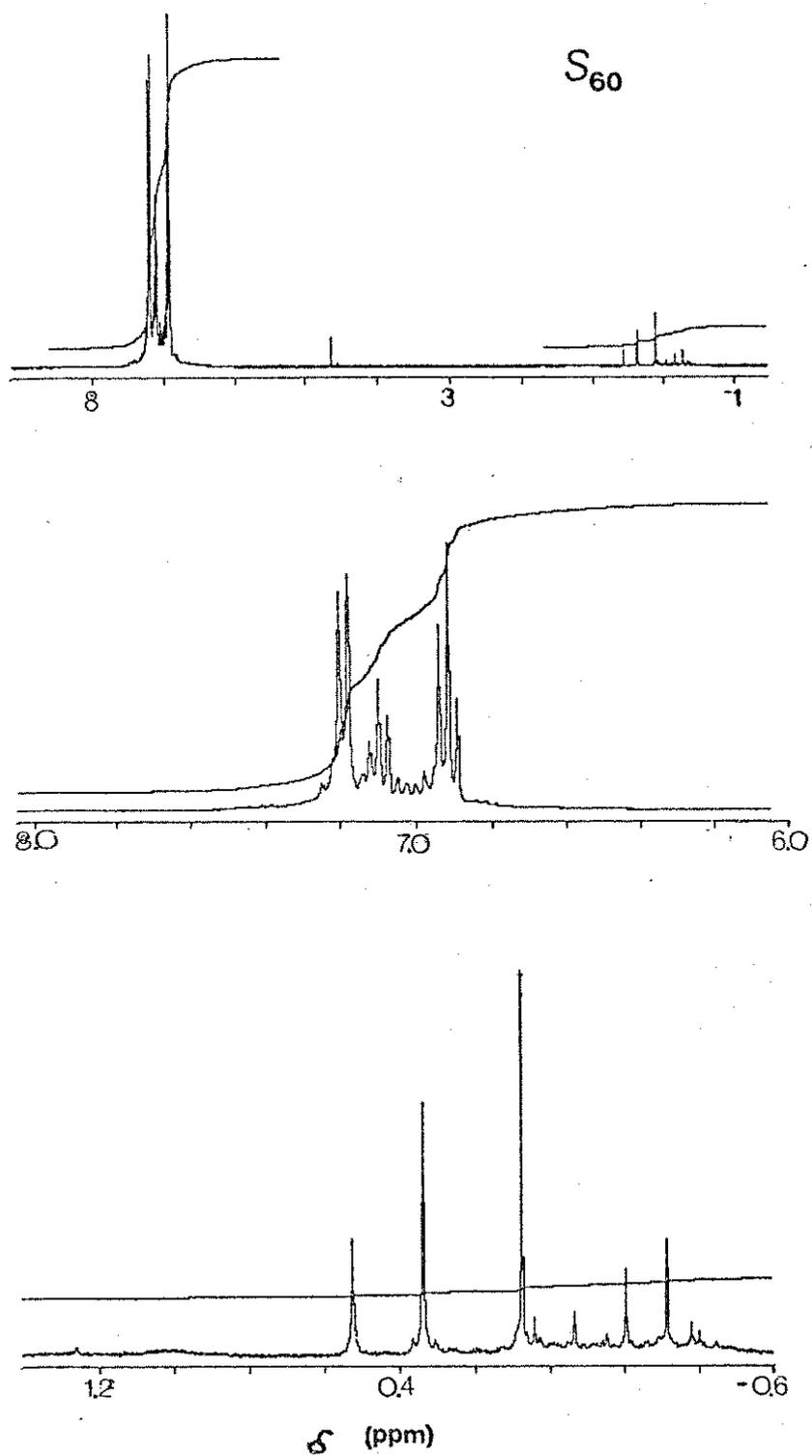
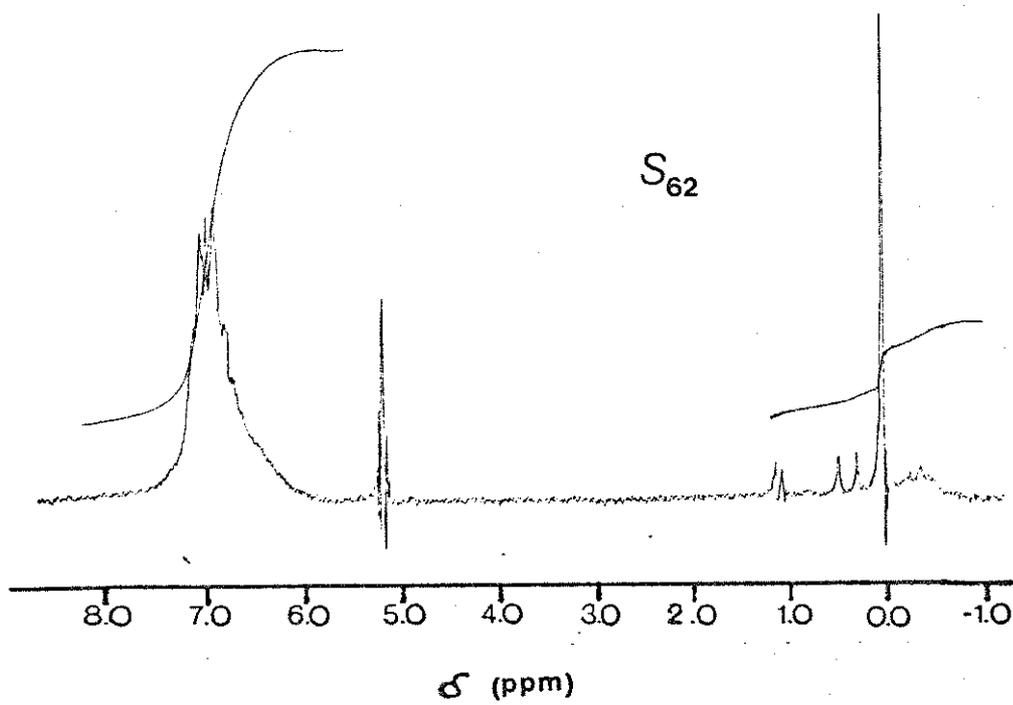
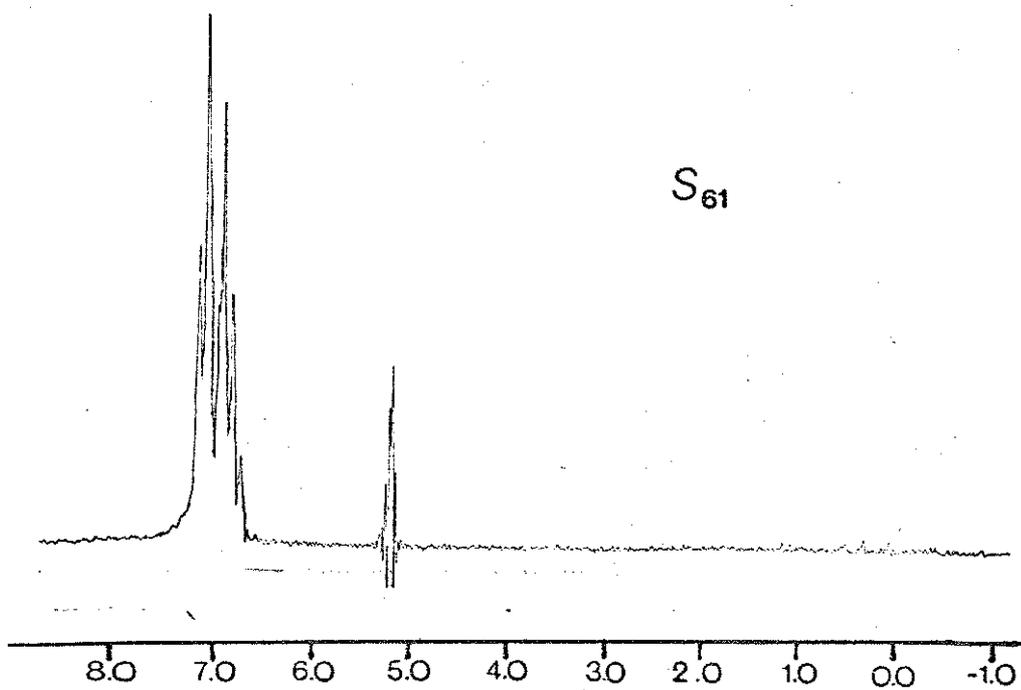


figura 30a- Espectro RMN ^1H do produto S_{60}
em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$, Gemini 300



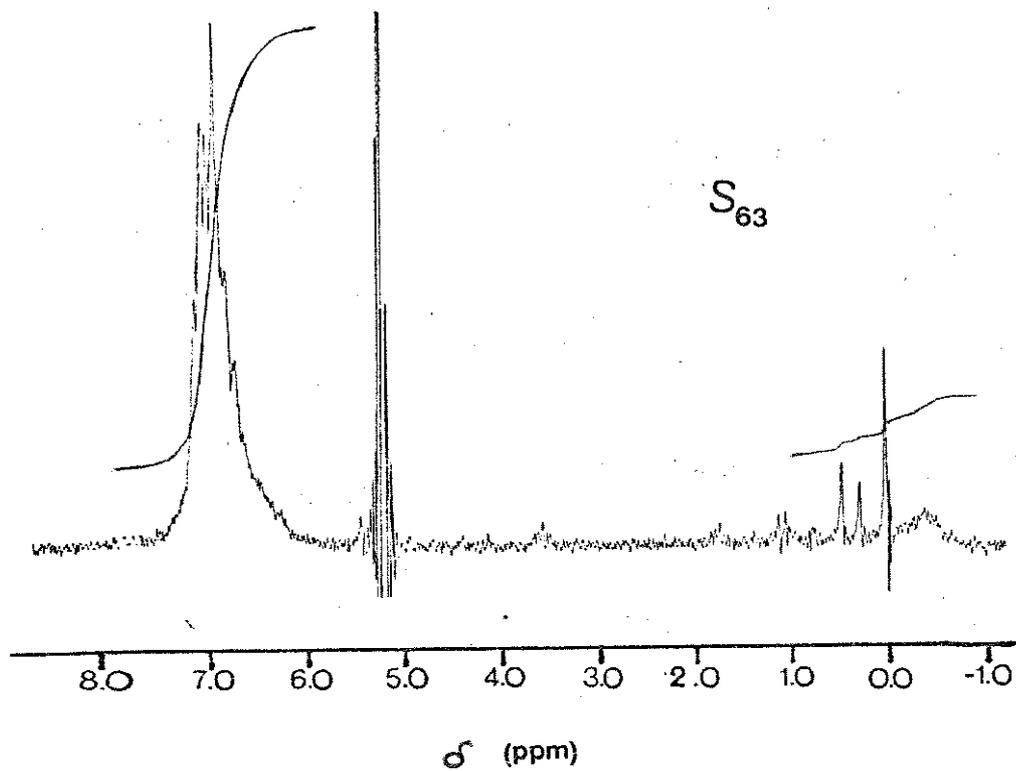


figura 30b- Espectro RMN ^1H dos produtos S_{61} , S_{62} e S_{63}
em $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Brucker 80

V.2.3. Cromatografia de Permeação em Gel (CPG)

Neste item serão discutidas de maneira geral e qualitativa, as distribuições de massas molares dos produtos solúveis de cada síntese em relação à porcentagem de SiPh_2Cl_2 (% SiPh_2Cl_2) utilizada, e à composição do copolímero.

Antes de iniciar a discussão dos dados obtidos, é importante definir alguns termos que serão usados neste item. Os termos distribuição monomodal, bimodal e trimodal de massas molares serão utilizados para indicar, respectivamente, a presença de um, dois ou três pontos de intensidade máxima (picos) nos cromatogramas. Nos sistemas polidispersos, esses pontos de máximo não representam os valores das massas molares médias estatísticas como: \overline{M}_w (massa molar média ponderal) e \overline{M}_n (massa molar média numérica).⁹⁶

É usual calcular os valores de \overline{M}_w , \overline{M}_n e a polidispersão para sistemas monomodais, ou no caso de polimodais quando os picos são bem separados.⁹⁶ Para sistemas polimodais com picos parcialmente superpostos isto não é possível, e foi justamente o caso de vários produtos obtidos neste trabalho. Decidiu-se portanto, analisar somente os valores de massa molar média no ponto de máximo de cada pico do cromatograma, representando-os por \overline{M}_M , cujos valores são relativos ao padrão de poliestireno. A polidispersão foi

somente acompanhada de modo qualitativo.

Os valores de \overline{MM} para cada pico observado nos cromatogramas obtidos, utilizando-se a técnica de detecção por índice de refração, encontram-se na tabela 9. Para dar suporte à análise que será desenvolvida em seguida, foram apresentados os valores de \overline{MM} para os produtos solúveis brutos, bem como os de cada fração obtida por fracionamento dos mesmos por precipitação fracionada. A composição de cada fração e a % SiPh_2Cl_2 utilizada em cada síntese também foram incluídas nesta tabela.

As curvas de distribuição de massas molares correspondentes aos valores acima podem ser vistas no final deste item, nas figuras 32 a 36, sendo que cada uma delas agrupa os cromatogramas do produto bruto e das respectivas frações.

Nas policondensações realizadas com baixas % SiPh_2Cl_2 (sínteses 1 e 2), os produtos solúveis brutos (S_{10} e S_{20}) foram constituídos principalmente por copolímeros de baixa massa molar, com valores de \overline{MM} de aproximadamente 5×10^3 . Entretanto, observou-se nos cromatogramas destes produtos (figuras 32 e 33) picos de baixa intensidade relativa, com valores de \overline{MM} da ordem de $2,0 \times 10^5$. O fracionamento de S_{10} e S_{20} em THF, com álcoois de diferentes polaridades, produziu algumas frações enriquecidas em copolímeros de massas molares médias maiores ($\overline{MM} \sim 10^4 - 10^5$). Isto ainda pode ser observado nas figuras referidas acima. É interessante notar que os cromatogramas

dos produtos das sínteses 1 e 2 não mostraram picos com \overline{MM} menores que 5×10^3 , não indicando portanto, presença de produtos cíclicos e oligoméricos, pelo menos em quantidade detectável.

TABELA 9 - MASSAS MOLARES (\overline{MM}) DOS PRODUTOS SOLÚVEIS

Síntese(i)	1	2	3	4	5
% SiPh ₂ Cl ₂	11	20	52	80	87
S _{i0}	$1,5 \times 10^5$ $5,0 \times 10^3*$	$2,0 \times 10^5$ $4,5 \times 10^3*$	$7,0 \times 10^5$ $3,0 \times 10^3*$ $1,2 \times 10^3*$	$1,5 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$ $1,2 \times 10^3$
(% SiPh ₂)	(31)	(32)	(53)	(85)	(78)
S _{i1}	$1,0 \times 10^5*$ $4,0 \times 10^3$	$2,0 \times 10^5*$ $6,5 \times 10^3$	$9,0 \times 10^5*$ $3,0 \times 10^3*$ $1,2 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$	$5,5 \times 10^3$ $1,5 \times 10^3$
(% SiPh ₂)	(50)	(38)	(60)	(80)	(78)
S _{i2}	$2,0 \times 10^5$ $1,2 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$ $1,2 \times 10^4$	$6,0 \times 10^4$ $7,0 \times 10^3*$ $1,2 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$	$4,0 \times 10^3$ $1,5 \times 10^3$
(% SiPh ₂)	(28)	(28)	(47)	(85)	(81)
S _{i3}	$6,5 \times 10^3$	$5,0 \times 10^3$	$4,0 \times 10^3$ $1,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$4,0 \times 10^3$ $1,5 \times 10^3$
(% SiPh ₂)	(23)	(23)	(44)	(82)	(82)
S _{i4}	$6,0 \times 10^3$			$1,2 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$ $1,2 \times 10^3$
(% SiPh ₂)	(22)			(79)	(71)

* pico de maior intensidade relativa

A policondensação conduzida com quantidades aproximadamente equimolares dos diclorodiorganossilanos (síntese 3) resultou em um produto solúvel bruto (S_{30}), constituído por copolímeros com massas molares (\overline{MM}) entre 7×10^5 e 1×10^6 , como pode ser observado na figura 34.

O fracionamento do produto S_{30} também enriqueceu a primeira fração (S_{31}) em copolímeros de alta massa molar média ($\overline{MM} \sim 9 \times 10^5$), porém não eliminou compostos de massas molares menores (figura 34). No cromatograma da fração S_{31} , obtido utilizando-se medidas de absorção na região de 254 nm (UV), como técnica de detecção, observou-se uma distribuição de massas molares trimodal (figura 37), ao contrário dos produtos das sínteses 1 e 2. Este tipo de distribuição é frequentemente obtido nas policondensações envolvendo um único diclorodiorganossilano, por este mesmo método de síntese, as quais resultam em homopolímeros com massas molares alta, média e baixa (produtos cíclicos e oligoméricos)^{25,26}.

As sínteses 4 e 5, nas quais foram utilizadas altas % SiPh_2Cl_2 , resultaram somente em produtos solúveis de baixa massa molar média ($\overline{MM} \sim 1,5 \times 10^5$) e baixa polidispersão, como pode ser observado nas figuras 35 e 36. Somente no caso da síntese 5 é que o fracionamento enriqueceu os produtos S_{51} e S_{52} em copolímeros de massas molares médias um pouco superiores ($\overline{MM} \sim 5 \times 10^5$).

As distribuições de massas molares dos produtos solúveis brutos e fracionados das sínteses referidas acima, obtidas utilizando-se detecção UV, mostram claramente a presença de dois picos no cromatograma, como pode ser verificado nas figuras 38 e 39. Um dos picos está centrado em massa molar próxima a 1500 e o outro numa faixa entre 2000 e 5000. O primeiro é provavelmente referente a produtos cíclicos e oligoméricos, e o segundo, a produtos poliméricos. Nas sínteses 4 e 5, a distribuição de massas molares não se alterou significativamente de fração para fração; observou-se somente alterações nas intensidades relativas dos picos descritos acima. Em contrapartida, as distribuições de massas molares das frações solúveis das síntese 1, 2 e 3 possuíram muitas vezes polidispersão alta, sendo que suas massas molares médias foram superiores e variaram bastante de fração para fração.

A alta polidispersão de algumas frações mostra que no fracionamento por solubilidade, provavelmente estão envolvidos vários fatores, como aqueles relacionados à composição dos copolímeros, à própria massa molar, a efeitos conformacionais ligados à solvatação, etc.

Essas observações indicaram que tanto a distribuição de massas molares como a composição dos produtos gerados por reações que utilizaram altas porcentagens de SiPh_2Cl_2 em relação a SiMe_2Cl_2 , foram mais uniformes do que as constatadas para os produtos gerados por reações que utilizaram porcentagens de SiPh_2Cl_2 aproximadamente igual ou menores que SiMe_2Cl_2 .

Estes resultados podem ser explicados levando-se em consideração a preferência na formação de produtos cíclicos perfenilados nas sínteses 4 e 5, como também pela maior reatividade do monômero SiPh_2Cl_2 nas condições da reação, produzindo no início da policondensação, um número grande de iniciadores de cadeia.⁴¹ Estes fatores provocam um decréscimo na probabilidade de crescimento de cadeias poliméricas, diminuindo assim a massa molar média dos copolímeros.

Analisando-se agora os dados da tabela 9, verifica-se que os produtos S_{11} , S_{21} e S_{31} , que foram os primeiros a serem precipitados durante o fracionamento, apresentaram valores de % SiPh_2 e de $\overline{\text{MM}}$ superiores àqueles obtidos para as outras frações S_{1n} , S_{2n} e S_{3n} , com $n > 1$.

Este comportamento já foi descrito na literatura, no fracionamento de polisilaestirenos por precipitação com álcoois.⁸²

Em resumo, numa mesma síntese, as frações de maior massa molar média foram as que possuíram uma maior % SiPh_2 na sua composição.

Os produtos das sínteses 4 e 5 não apresentaram este comportamento, o que pode ser explicado pelos baixos valores de massas molares médias, associado ao pequeno intervalo de variação dos mesmos, bem como à proximidade de composição entre produto bruto e frações. Os produtos destas sínteses apresentaram altas porcentagens de unidades SiPh_2 , fato que associado a baixa massa molar dos mesmos, confirmam

a hipótese de que realmente deve haver uma preferência à formação de produtos cíclicos perfenilados, e à oligômeros ricos em unidades SiPh_2 .

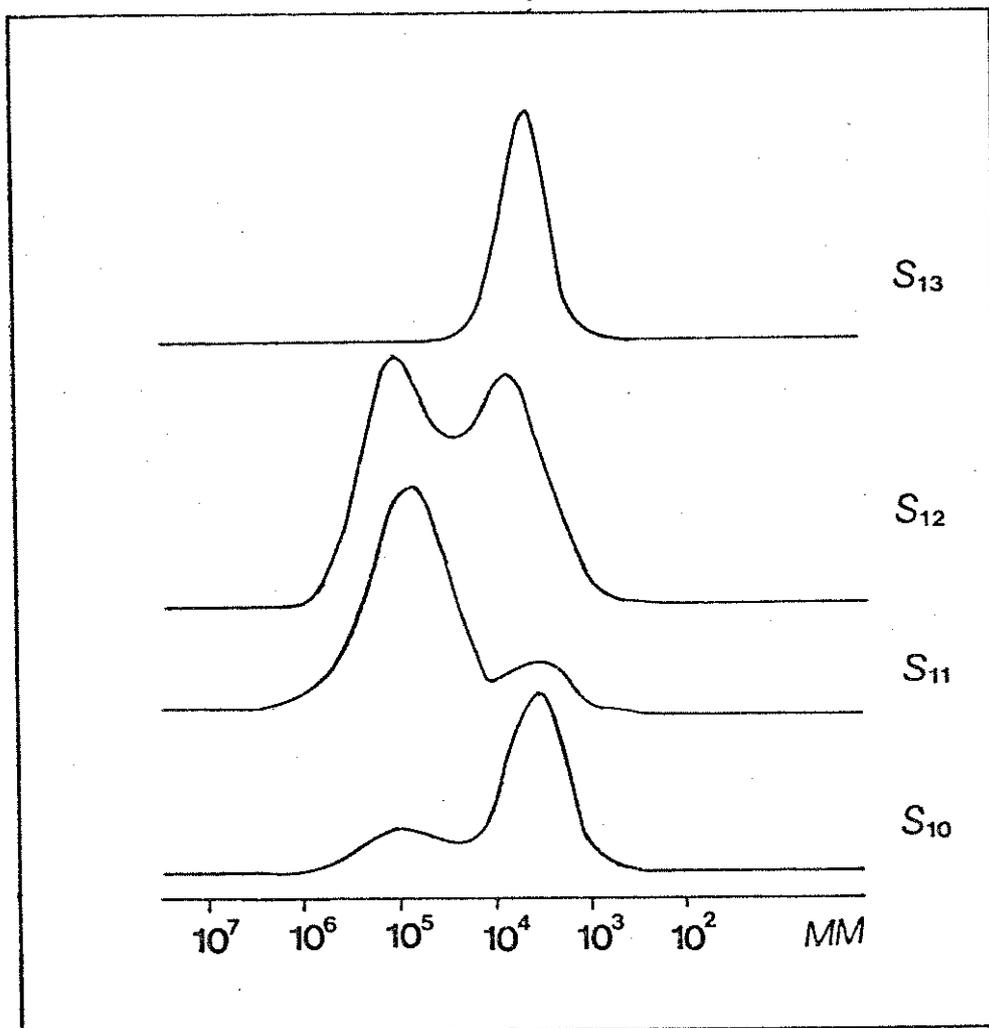


figura 32- Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{1n} ,
com $n= 0$ a 3

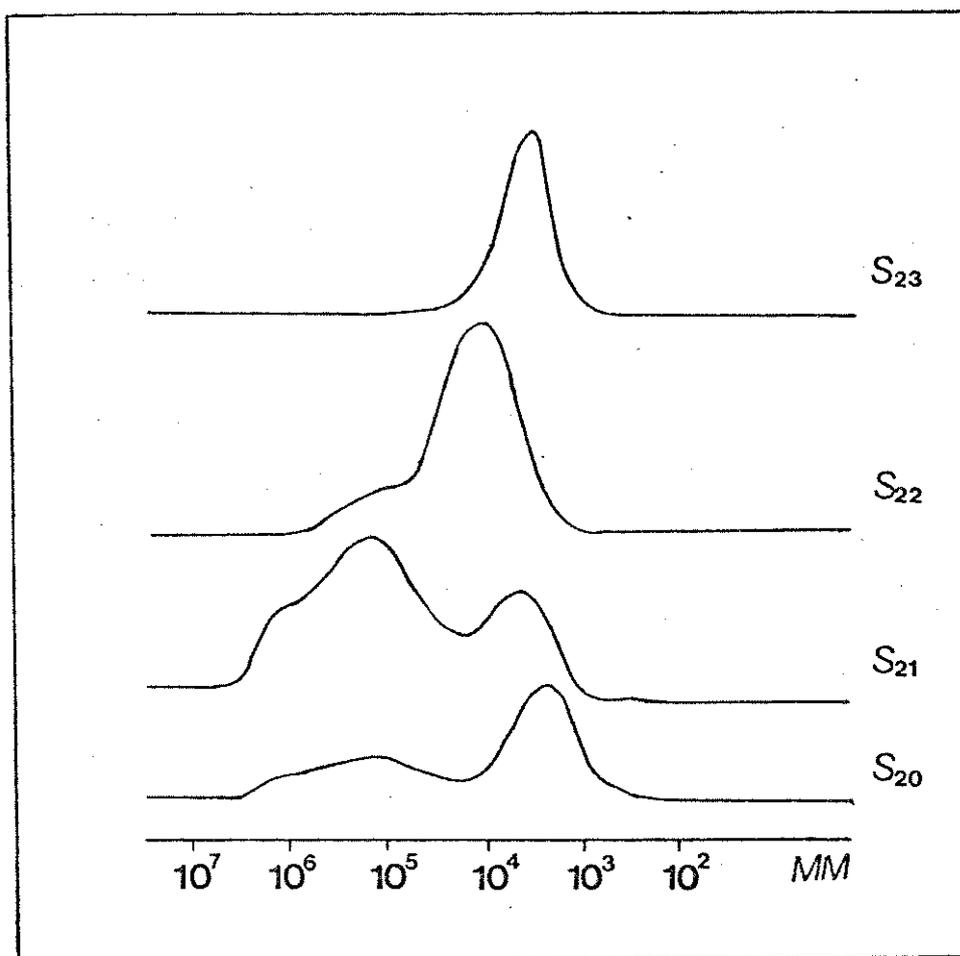


figura 33- Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{2n} ,
com $n= 0$ a 3

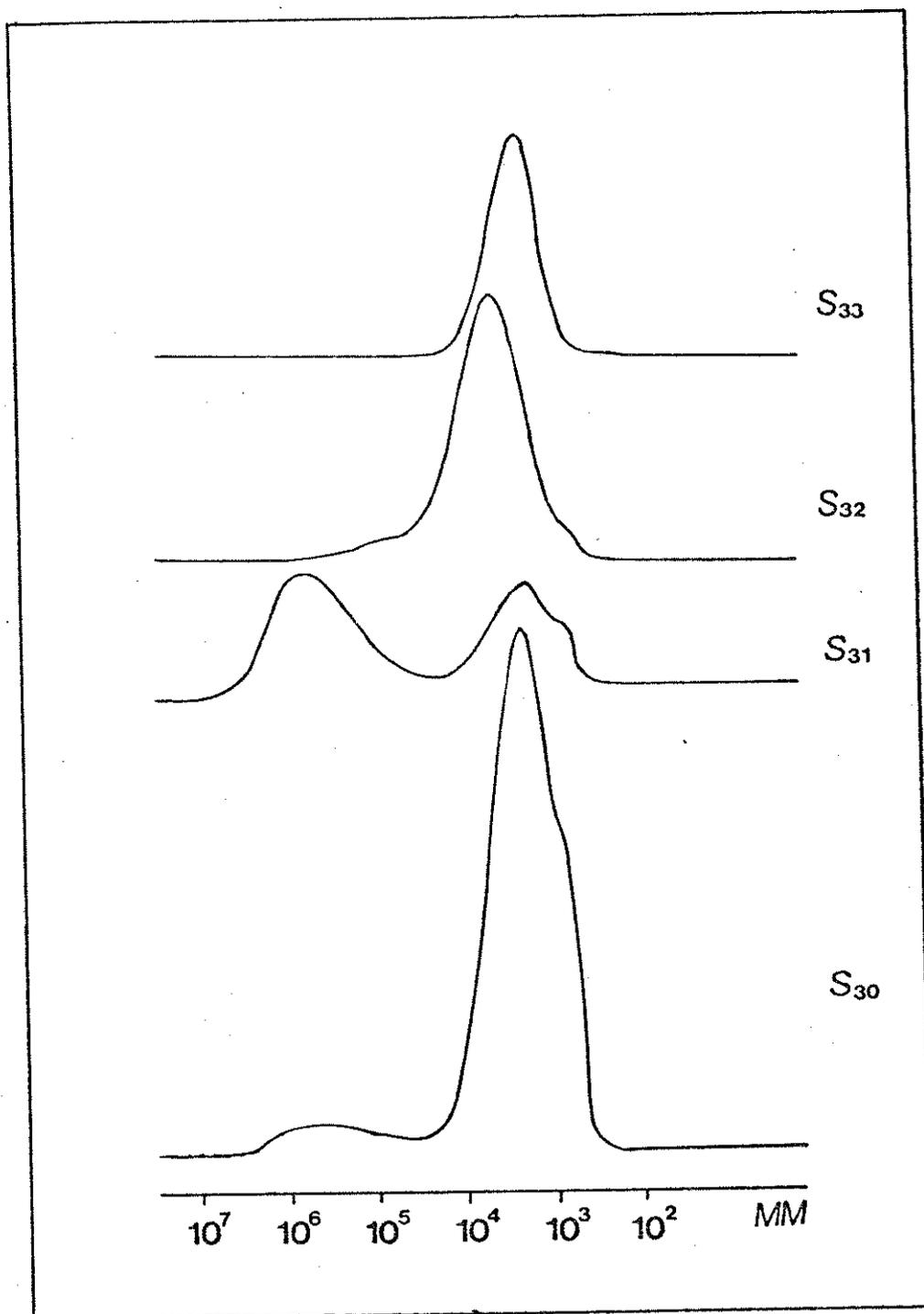


figura 34- Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{3n} ,
com $n= 0$ a 3

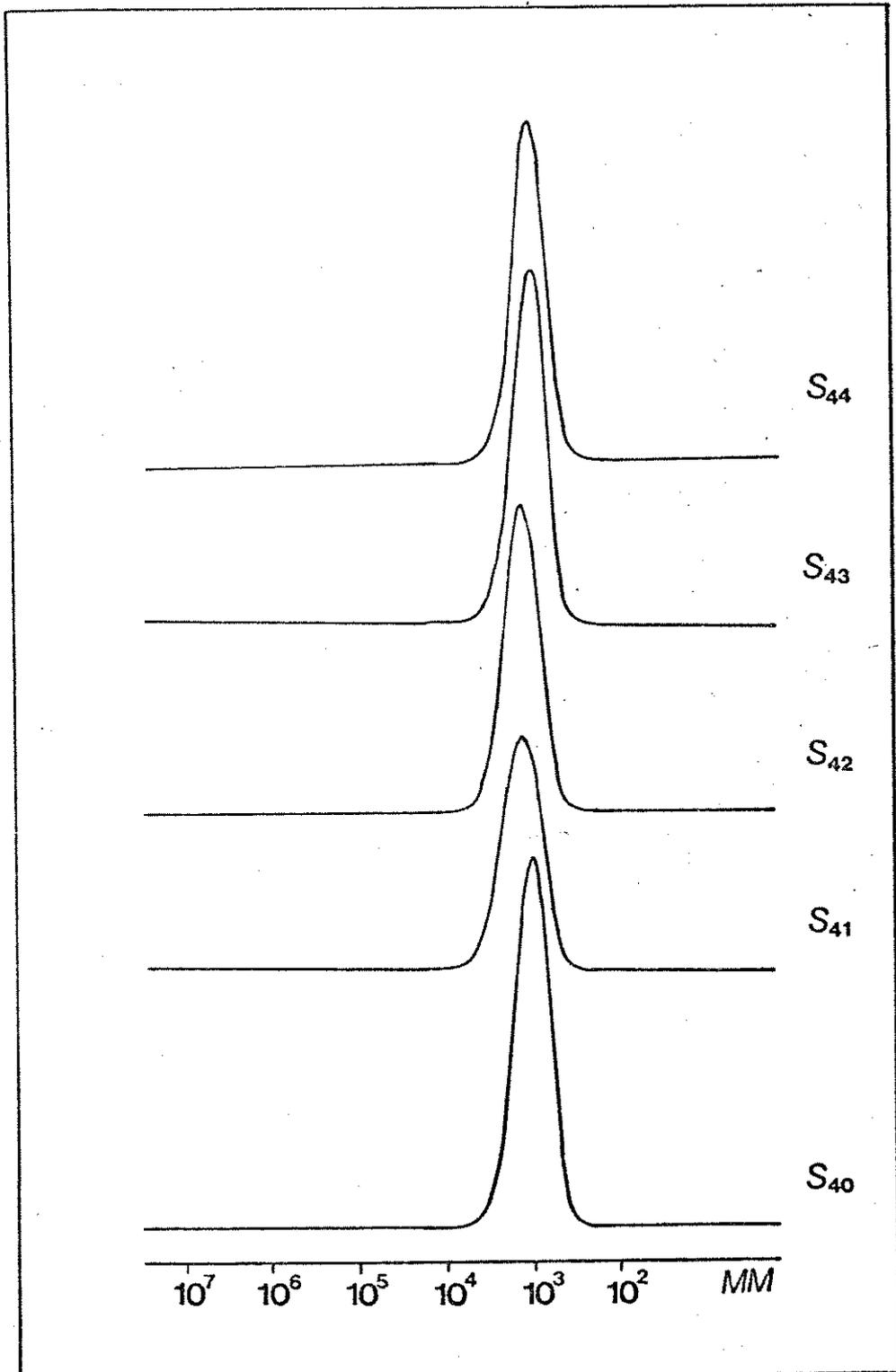


figura 35- Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{4n} ,
com $n = 0$ a 4

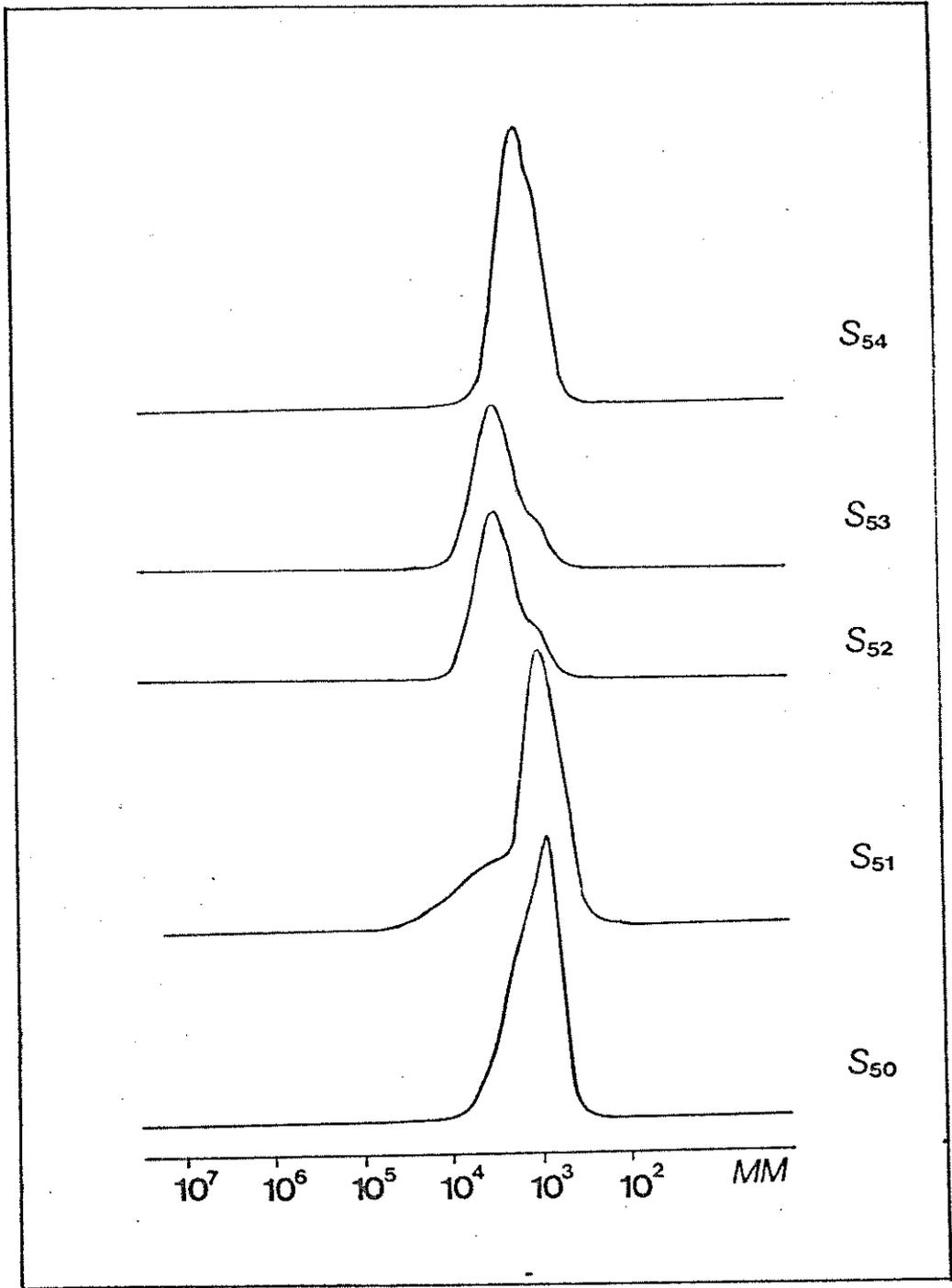


figura 36- Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{5n},
com n= 0 a 4

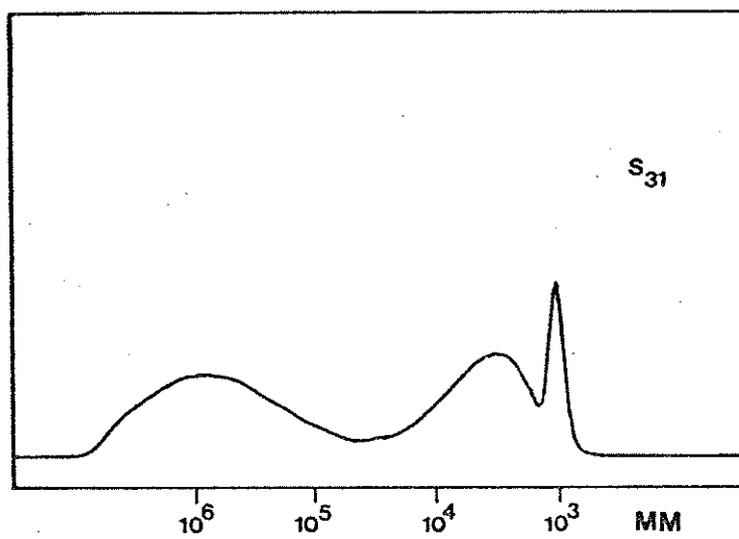


figura 37- Distribuição de Massas Moleares do produto S₃₁,
(detecção UV)

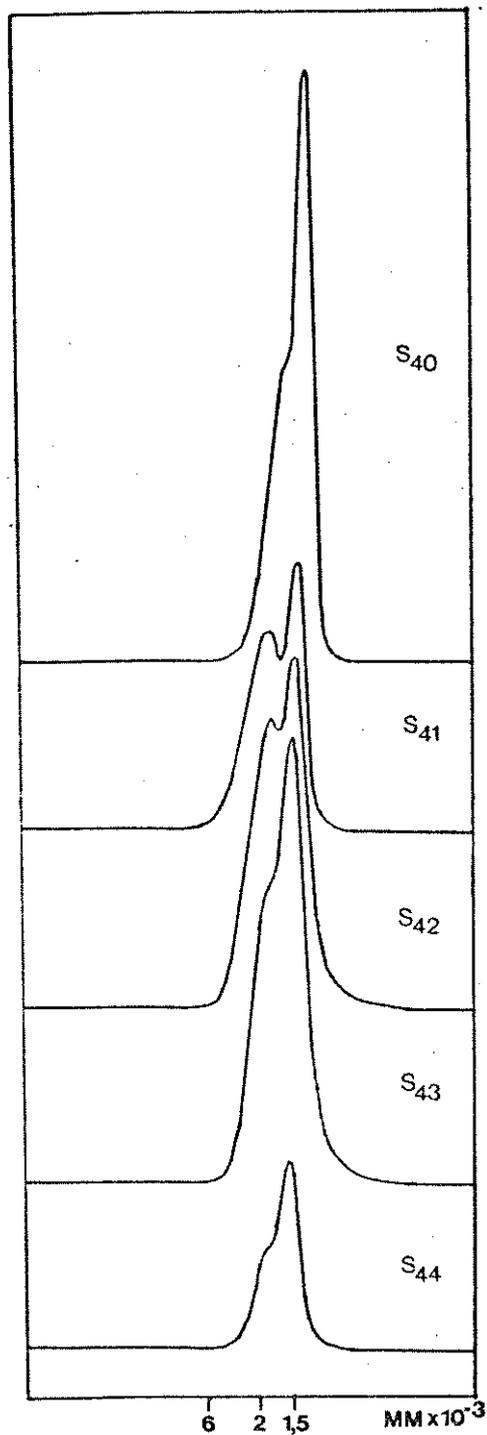


figura 38- Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{4n} , com $n=0$ a 4 (detecção UV)

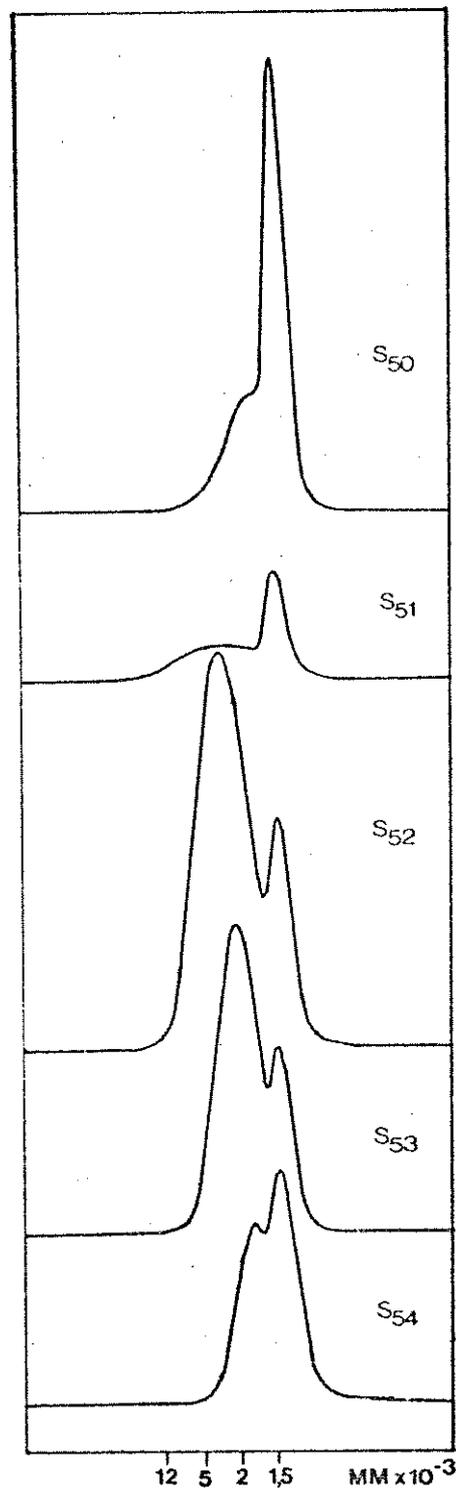


figura 39- Distribuição de Massas Molares dos produtos S_{5n} , com $n=0$ a 4 (detecção UV)

V.3. ANÁLISE DOS RESULTADOS EM RELAÇÃO À NATUREZA E AOS RENDIMENTOS DOS PRODUTOS OBTIDOS

Para que se possa analisar os resultados obtidos neste trabalho em função da natureza e dos rendimentos dos produtos isolados em cada uma das sínteses, bem como em relação à composição (% SiPh₂) e à distribuição de massas molares dos mesmos, é necessário conhecer alguns aspectos do mecanismo de policondensação dos comonômeros SiMe₂Cl₂ e SiPh₂Cl₂.

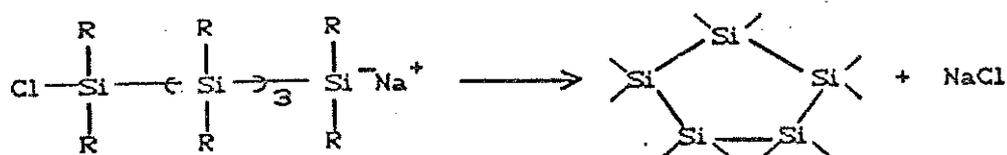
Como mencionado na introdução, a condensação de SiMe₂Cl₂ com Na⁰ fornece como produto principal o homopolímero insolúvel (SiMe₂)_m. O rendimento desta síntese varia com o tempo de reação, sendo que somente tempos prolongados (aproximadamente 20 horas) de refluxo levam à conversão total dos monômeros. Este fato está relacionado, entre outros, ao recobrimento da superfície do Na⁰ pelo polidimetilssilano insolúvel, o que diminui a reatividade do sistema²⁶.

A condensação do monômero SiPh₂Cl₂, nas mesmas condições, gera exclusivamente compostos cíclicos perfenilados de 4, 5 e 6 membros, sendo que os anéis de 4 e 5 membros são os produtos principais^{76,77}.

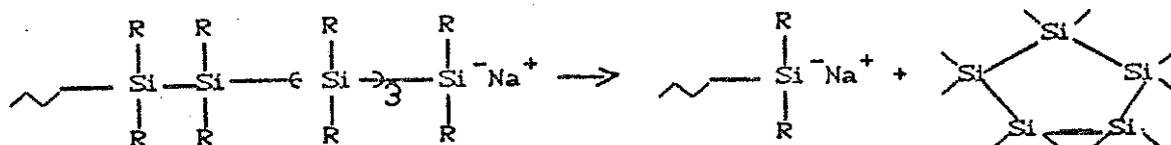
A obtenção de produtos de natureza cíclica, juntamente a polissilanos de alta massa molar é usual nas reações de policondensação de diclorodiorganossilanos. Alguns autores sugerem que os polissilanos lineares são

produtos cinéticos, e que os compostos cíclicos são produtos termodinâmicos, formados por rearranjos das cadeias lineares.^{45b, 47} Outros propõe mecanismos independentes para formação dos mesmos, baseados no fato de que a quantidade destes não varia muito com as condições de reação⁴¹. Worsfold^{41b} sugere que os compostos cíclicos são formados por um mecanismo aniônico, através de um processo simples de ciclização ou por "back-biting", conforme ilustra o esquema abaixo:

Ciclização



"Back-Biting"

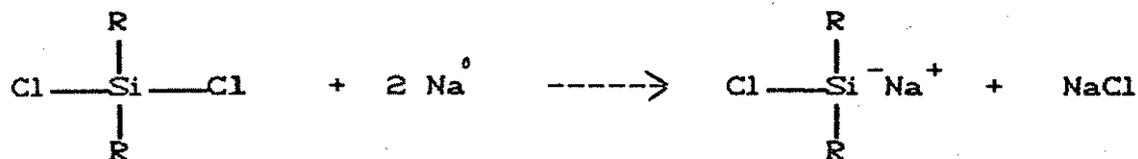


Na verdade, existe ainda muita controvérsia a respeito do mecanismo de formação de produtos cíclicos durante a policondensação de diclorodiorganossilanos com sódio metálico.

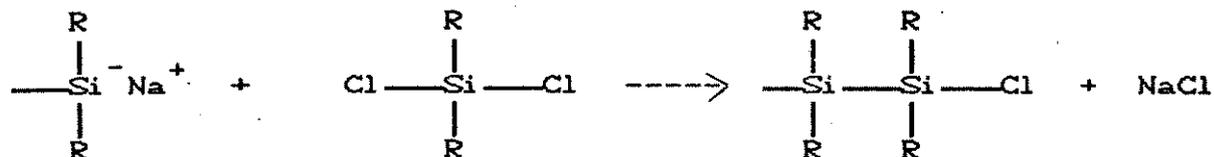
Matyjaszewski^{45b}, justifica o fato do monômero SiPh_2Cl_2 fornecer somente compostos de natureza cíclica pela presença de grupos fenila volumosos, que devem causar um grande impedimento estérico numa cadeia linear, e deste modo a deformação dos ângulos de valência é a situação preferida, gerando o ciclo perfenilado de 4 membros, o qual é mais estável termodinamicamente do que perfenilssilanos lineares.

Na síntese de SiPh_2Cl_2 com Na^0 , em tolueno como solvente, a conversão total destes monômeros se dá muito mais rapidamente do que no caso dos análogos metilados, sendo que o início da reação é mais exotérmico para SiPh_2Cl_2 . Este comportamento deve estar associado à maior reatividade do monômero fenilado em relação ao metilado. De fato, é relatado por Worsfold^{41b,a} que na policondensação dos comonômeros SiPhMeCl_2 e SiMe_2Cl_2 , o primeiro reage cerca de 4 vezes mais rapidamente do que o segundo.

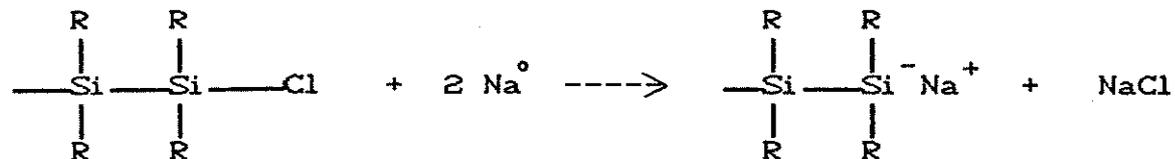
Ainda de acordo com a proposição mecanística descrita por Worsfold, a reação de policondensação de diclorodiorganossilanos ocorre em dois estágios: um de iniciação e outro de propagação. O estágio de iniciação é lento, onde ocorre a transferência de elétrons de átomos de Na^0 para o diclorodiorganossilano, com posterior perda de um íon cloreto, gerando um ânion. A propagação dá-se em duas etapas, sendo que na primeira ocorre a reação do grupo aniônico terminal da cadeia polimérica, com mais diclorodiorganossilano, através de um ataque nucleofílico. Na segunda, há novamente a transferência de elétrons de átomos de Na^0 , de modo que o grupo terminal aniônico é regenerado. No estágio de propagação a etapa determinante da velocidade é a primeira.^{41a,b} Um esquema geral deste mecanismo pode ser visto a seguir^{41a,b}:

Iniciação (lenta)Propagação

1) determinante da velocidade



2) etapa rápida



A despeito de algumas evidências da presença de intermediários aniônicos nessas reações, outros mecanismos, passando por intermediários radicalares ou sililenos ($:\text{SiR}_2$), podem coexistir.^{25,26} Entretanto, independentemente do mecanismo em questão, é notório que a etapa de iniciação envolve transferência de elétrons para o diclorodiorganossilano.

Considerando a etapa determinante da velocidade de propagação, no mecanismo aniônico proposto por Worsfold, pode-se dizer que o monômero fenilado é mais susceptível ao ataque nucleofílico do que o metilado, pois o átomo de silício no SiPh_2Cl_2 possui uma densidade de carga positiva maior do que no SiMe_2Cl_2 .

Penômenos de difusão dos comonomeros na direção da superfície do sódio metálico também devem estar envolvidos nestas sínteses.

Analisando-se os rendimentos totais das sínteses 1 a 6, descritos na tabela 3, onde encontram-se também os rendimentos dos produtos insolúveis, I_i , e solúveis, S_{i0} , verifica-se que somente nas sínteses 5 e 6 realizadas com altas % SiPh_2Cl_2 , a conversão dos monômeros foi total. Os rendimentos das sínteses 1 a 3 foram inferiores, ficando na faixa dos 60 %. O gráfico abaixo ilustra os rendimentos de produtos solúveis e insolúveis obtidos nas reações de policondensação, em relação à % SiPh_2Cl_2 utilizada.

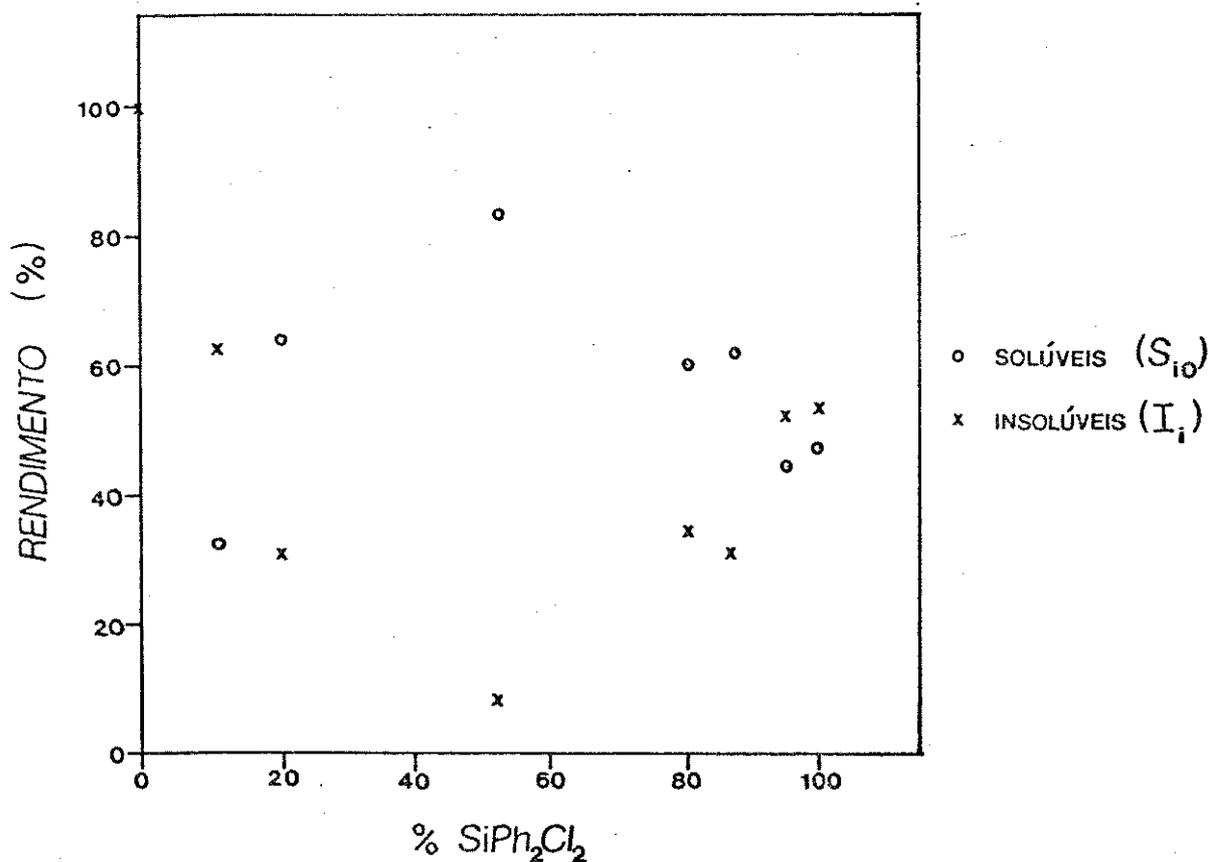


figura 40- Gráfico de % SiPh_2Cl_2 utilizada em função do rendimento de produtos solúveis e insolúveis obtidos nas reações de policondensação

Na síntese 1 (% $\text{SiPh}_2\text{Cl}_2 = 11\%$) obteve-se 62% do homopolímero insolúvel $(\text{SiMe}_2)_m$, enquanto que somente 32% de copolímeros solúveis foram isolados, cuja composição (% SiPh_2) foi muito superior à % SiPh_2Cl_2 utilizada. Os copolímeros fracionados ($S_{in,n} = 1-4$) tiveram composições que variaram de 22% a 50%, em unidades SiPh_2 .

Na síntese 2 (% $\text{SiPh}_2\text{Cl}_2 = 20\%$), o rendimento do produto insolúvel, I_2 , caracterizado como constituído principalmente por $(\text{SiMe}_2)_m$, foi de apenas 30%, sendo que 64% do produto total da síntese foi de copolímeros solúveis, S_{20} , cujas composições (% SiPh_2) variaram de 23% a 38%.

Worsfold,^{41a} estudando qualitativamente a cinética da copolimerização de SiPhMeCl_2 e SiMe_2Cl_2 , numa razão $\text{SiPhMeCl}_2/\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$ de 0,75, observou que no início da reação a composição ($\text{SiPhMe}/\text{SiMe}_2$) do copolímero solúvel era de 1,59, ou seja, superior à proporção inicial dos monómeros. A maior reatividade de SiPhMeCl_2 em relação a SiMe_2Cl_2 deveria promover no final da reação a formação do homopolímero insolúvel $(\text{SiMe}_2)_m$, caso ocorressem ainda as etapas de iniciação e de propagação. Porém, somente pequena quantidade de produto insolúvel foi isolada. Este resultado, associado ao fato de que a reação de propagação não depende da área superficial do sódio metálico, evidenciou que as cadeias poliméricas em crescimento possuem grupos terminais ativos, com tempos de vida suficientemente longos. Nos estágios finais da reação de policondensação deve restar somente SiMe_2Cl_2 , que se adiciona aos blocos SiPhMe formados no início da reação, e presentes em solução, gerando também blocos SiMe_2 , formando assim copolímeros solúveis.

As observações descritas por Worsfold são absolutamente pertinentes às constatações feitas nas sínteses realizadas neste trabalho. Na síntese 1, onde a % SiPh_2Cl_2 utilizada foi muito pequena, 11%, obteve-se copolímeros solúveis com % SiPh_2 de até 50%, produto S_{11} , sendo que a presença de blocos SiMe_2 pode ser evidenciada através de seu difratograma de raios-X e da análise termogravimétrica, conforme discutido nos itens V.2.2., V.4.2. e V.4.3., respectivamente. Nesta síntese obteve-se grande quantidade de polidimetilssilano devido ao grande excesso do monômero metilado em relação ao fenilado. À medida em que a % SiPh_2Cl_2 foi elevada, sínteses 2 e 3, a quantidade de produto insolúvel isolado diminuiu. Isto pode ter ocorrido devido provavelmente à formação de um número maior de cadeias poliméricas em crescimento, contendo preferencialmente unidades SiPh_2 , fato que deve ter aumentado nos estágios finais das reações, a possibilidade de adição do SiMe_2Cl_2 restante, às referidas cadeias.

O maior rendimento em copolímeros solúveis foi obtido na síntese 3 (83%), realizada com quantidades aproximadamente equimolares dos diclorodiorganossilanos. É interessante notar que nas sínteses 1 e 2 não foram obtidos compostos cíclicos, ou melhor, não foram constatados picos nos cromatogramas de permeação em gel dos produtos S_{1n} e S_{2n} em massas molares médias de $1,5 \times 10^3$ a $1,0 \times 10^3$. Já na síntese 3, observou-se picos nesta faixa de massa molar.

Nas sínteses 4, 5 e 6, as quais utilizaram alta % SiPh_2Cl_2 , (80%, 87% e 95%, respectivamente) foram obtidas quantidades consideráveis de produtos insolúveis, equivalentes respectivamente a 34%, 31% e 52% do produto total isolado, sendo que foram constituídos principalmente pelo composto cíclico perfenilado $(\text{SiPh}_2)_4$, o qual é usualmente obtido na condensação exclusiva do monômero SiPh_2Cl_2 (síntese 8).

No caso das sínteses 5 e 6, foi possível isolar além do octafenilciclotetrassilano, um outro produto de baixa solubilidade, de cadeia linear, constituído principalmente por unidades SiPh_2 e de massa molar em torno de 2500. Vale a pena notar que os rendimentos obtidos na síntese 6, tanto em relação aos produtos insolúveis como aos solúveis, foram praticamente idênticos ao da síntese 8, realizada somente com o monômero fenilado.

Os rendimentos dos produtos solúveis obtidos nas sínteses 4 e 5 foram de aproximadamente 60 % do produto total, sendo que os mesmos mostraram-se constituídos por misturas de copolímeros e do ciclo $(\text{SiPh}_2)_5$. Suas massas molares foram menores que as obtidas para os produtos das sínteses 1 a 3.

Estes resultados indicam que há uma preferência na formação de produtos cíclicos perfenilados, em policondensações realizadas com altas % SiPh_2Cl_2 em relação a % SiMe_2Cl_2 . Nestas sínteses, a obtenção de copolímeros com massas molares pequenas e com baixa polidispersão é mais uma

evidência de que o monômero SiPh_2Cl_2 é muito reativo nas condições de reação, gerando muitos iniciadores de cadeia, o que impossibilita o crescimento de cadeias poliméricas longas.

V.4. MEDIDAS FÍSICAS

V.4.1. Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta

Como já mencionado na introdução, uma das características mais interessantes dos polissilanos é seu espectro eletrônico de absorção, o qual apresenta uma banda larga e intensa entre 300 e 400 nm, atribuída à transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ^{25,26,61}.

Estudos experimentais em homopolímeros mostram que o λ_{\max} e o coeficiente de absorvidade molar por ligação Si-Si desta transição, variam com a natureza e tamanho do substituinte orgânico na cadeia lateral, com a conformação da cadeia polimérica e com o número de átomos de silício presentes na mesma. ^{26,55,97-99}

Cálculos teóricos confirmam as observações experimentais de que substituintes aromáticos na cadeia lateral, ligados diretamente aos átomos de silício, podem interagir eletronicamente com o HOMO e o LUMO da cadeia principal, diminuindo a energia da transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$, e conseqüentemente, deslocando o λ_{\max} da banda de absorção para comprimentos de onda maiores ^{68c,d,e,70b,97,99}. Porém, é muito difícil separar os efeitos eletrônicos causados pelos substituintes, daqueles causados pelos mesmos, mas relacionados à geometria e à conformação polimérica. ²⁶ Na

verdade, todos os estudos experimentais relativos à espectroscopia eletrônica de absorção de oligossilanos e polissilanos referem-se à misturas de conformêros e ainda não é descrito nenhum estudo envolvendo conformêros individuais ²⁶.

Modelos, cálculos e alguns trabalhos experimentais mais recentes sugerem que a banda de absorção atribuída à transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$, é proveniente de transições entre orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) de segmentos com conformação totalmente trans, com diferentes tamanhos e unidos por ligações com diferentes ângulos de diedro, como por exemplo ligações gauche ^{61,65d}. Esses segmentos funcionariam como verdadeiros grupos cromóforos, cada qual possuindo seu próprio HOMO-LUMO. Quanto maior fosse o tamanho do segmento trans, e mais planar, menor seria a energia da transição HOMO-LUMO, ou seja, da transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ^{65d,26}.

Também já é conhecido o fato de que a energia da transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ diminui com o aumento do número de átomos de silício na cadeia polimérica, atingindo um limite, o qual depende do homopolímero ^{98,25,26}. Entretanto este limite deve depender também da distribuição de tamanhos dos segmentos trans no polímero.

Enfim, a maioria dos trabalhos teóricos e experimentais, que se referem à espectroscopia eletrônica desta classe de compostos, restringe-se ao estudo de homopolímeros. No caso de copolímeros a situação é muito mais complexa, pois além dos efeitos eletrônicos dos

diferentes substituintes orgânicos , tem-se também diferentes efeitos conformacionais, sendo que ambos devem ser influenciados pela sequência e distribuição das unidades monoméricas na cadeia.

Nos itens anteriores, V.2.2. e V.2.3. foram discutidas as distribuições de massas molares e as composições dos copolímeros obtidos. Observou-se uma grande variedade de composições (% SiPh₂ entre 23 e 85 %) e também uma grande variedade de massas molares (entre 10³ e 10⁶).

Devido à complexidade do sistema em questão, ou seja, copolímeros com unidades de natureza muito diferente, presença de mistura de copolímeros numa mesma fração e distribuição de massas molares com alta polidispersão (muitas vezes bimodal), os dados obtidos dos espectros eletrônicos de absorção foram analisados no sentido de mostrar apenas uma tendência no comportamento dos vários produtos obtidos, sem o intuito de discutir e compreender os aspectos ligados aos efeitos conformacionais e eletrônicos propriamente ditos.

Os espectros eletrônicos de absorção de polissilanos que contém grupos aromáticos diretamente ligados aos átomos de silício, apresentam duas bandas mais importantes: uma referente à transição de menor energia $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático, em aproximadamente 265 nm, e outra em comprimento de onda maior que 300 nm, referente à transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 67b.

A tabela 10, apresenta os valores de λ_{\max} destas duas transições eletrônicas, bem como o coeficiente de absortividade da transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$, expresso em g^{-1}cm^2 , de cada uma das frações solúveis. As figuras 41 a 46, por sua vez, mostram os perfis dos espectros de absorção na região destas transições. Conforme esperado, a banda de absorção da transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ dos produtos obtidos foi bastante larga, com largura a meia altura de aproximadamente 35 nm e sem estrutura vibracional. A obtenção de bandas largas é atribuída nestes sistemas, à distribuição estatística de cromóforos individuais (segmentos trans) de vários tamanhos, e portanto de diferentes energias ^{61a,b,65d}.

O λ_{\max} da transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ variou significativamente de fração para fração, na região entre 310 e 350 nm; de acordo com a composição (% SiPh₂ no copolímero) e com a massa molar média das mesmas.

Comparando-se as frações de uma única síntese, observou-se que nas sínteses 1, 2 e 3 houve um deslocamento do $\lambda_{\max} \sigma \rightarrow \sigma^*$ para comprimentos de onda maiores com o aumento da % SiPh₂ no copolímero, bem como com o aumento da massa molar média.

Os níveis de energia HOMO e LUMO ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) nestes copolímeros são, com certeza, influenciados pela sequência de unidades monoméricas, a qual deve determinar a conformação polimérica e, até mesmo, o tamanho dos segmentos trans. Portanto, pode-se atribuir este deslocamento da banda

de absorção a três fatores interdependentes: (i) aumento do número de átomos de silício na cadeia polimérica (massa molar média), (ii) efeitos eletrônicos dos grupos fenila da cadeia lateral, (iii) diferenças na conformação polimérica e na estrutura eletrônica, relacionada às variações nas sequências de unidades monoméricas.

Os fatores descritos acima nos itens (i) e (ii) atuam na mesma direção, no que se refere ao deslocamento do λ_{\max} da transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ para comprimentos de onda maiores, enquanto que os descritos no item (iii) podem atuar na mesma direção ou na oposta. Na realidade, deve existir um compromisso entre todos estes fatores.

Para confirmar esta afirmação, pode-se notar que os produtos das sínteses 4 e 5 tiveram valores de λ_{\max} para a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ entre 329 e 350 nm, embora tenham apresentado massas molares médias que não ultrapassaram valores próximos de 5×10^3 .

Vale a pena ressaltar aqui, que apesar dos produtos S_{4n} e S_{5n} serem constituídos por misturas de copolímeros lineares e compostos cíclicos, como já foi discutido em itens anteriores, estes últimos não possuem bandas de absorção acima de 300 nm e, portanto, a banda de absorção acima desta região é, sem dúvida, proveniente de transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de produtos lineares (copolímeros).

Deste modo, pode-se dizer que para os copolímeros S_{4n} e S_{5n} a alta porcentagem de grupos SiPh_2 contribuiu de modo apreciável para os valores de λ obtidos, os quais foram

comparáveis aos dos produtos de massas molares médias superiores (comparar por exemplo os produtos S_{61} e S_{51}).

Os produtos da síntese 6 não apresentaram valores de $\lambda_{\max} \sigma \rightarrow \sigma^*$ tão altos quanto aqueles das sínteses 4 e 5, apesar dos valores da % SiPh_2 serem semelhantes. Isto deve-se ao fato, dos produtos S_{6n} constituírem-se principalmente de compostos cíclicos perfenilados. A fração S_{61} foi caracterizada como anel de 5 membros perfenilado, decafenilciclopentassilano, e apresentou a banda característica em 252 nm no seu espectro eletrônico de absorção, enquanto que S_{62} e S_{63} mostraram absorções características de copolímeros lineares, conforme figura 46.

A análise destes resultados permite concluir que provavelmente, altas porcentagens de unidades SiPh_2 associadas à determinadas sequências de unidades monoméricas, exerçam efeitos eletrônicos e conformacionais tais, que levem copolímeros de baixa massa molar a apresentarem níveis de energia semelhantes a copolímeros com porcentagens menores de SiPh_2 e altas massas molares.

Estes resultados mostram também que a estrutura eletrônica de cada copolímero pode variar consideravelmente com a composição, com a massa molar ou número de átomos de silício, e principalmente, com a sequência de unidades monoméricas e a conformação da cadeia polimérica.

Como os produtos obtidos neste trabalho foram misturas de copolímeros, o espectro observado foi o resultado médio de todas essas variáveis.

Devido à característica distinta dos produtos insolúveis I_{sb} e I_{ob} e a incerteza a respeito de suas naturezas, tentou-se obter mais informações através de seus espectros de absorção UV obtidos numa suspensão das amostras em nujol. Surpreendentemente, como pode ser visto na figura 47, para o caso do produto I_{ob} , observou-se uma banda de absorção em 383 nm, o que confirma a suposição feita no item V.1.2. de que os produtos I_{sb} e I_{ob} são copolímeros lineares com altas % $SiPh_2$.

TABELA 10 - VALORES DE λ_{\max} e ϵ DAS BANDAS DE ABSORÇÃO DOS
PRODUTOS SOLÚVEIS

fração	1			2			3			4		
	% SIPh ₂	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (g ⁻¹ cm ²)	% SIPh ₂	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (g ⁻¹ cm ²)	% SIPh ₂	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (g ⁻¹ cm ²)	% SIPh ₂	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (g ⁻¹ cm ²)
síntese												
1	50	345 266	41,37 -----	28	324 277	74,95 -----	23	314 277	83,45 -----	22	310 280	36,62 -----
2	38	338 267	43,30 -----	28	320 267	28,22 -----	23	310 270	26,15 -----	---	---	---
3	60	350 262	31,45 -----	47	331 262	41,60 -----	44	327 258	26,73 -----	---	---	---
4	80	348 259	15,80 -----	85	343 260	17,40 -----	82	341 258	16,63 -----	79	334 257	14,83 -----
5	78	350 261	20,05 -----	81	345 256	22,81 -----	82	342 258	18,11 -----	71	329 256	10,99 -----
6	(SIPh ₂) ₅	252	56,34	75	333 256	9,60 -----	84	328 253	8,70 -----	---	---	---

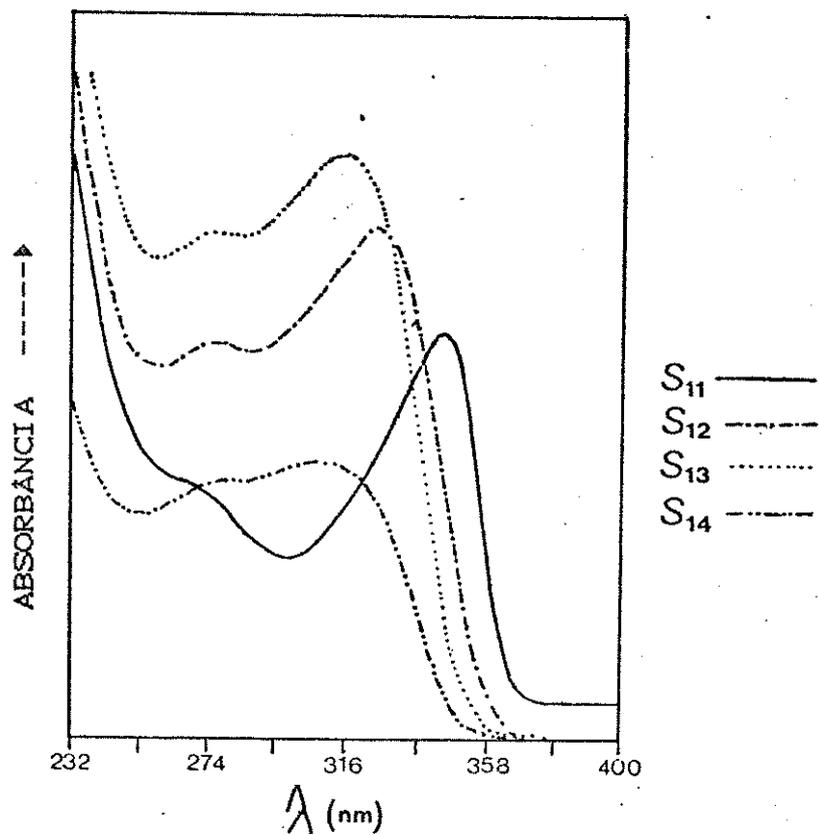


figura 41 - Espectros de absorção UV dos produtos S_{1n} , com $n=1$ a 4 em solução de THF

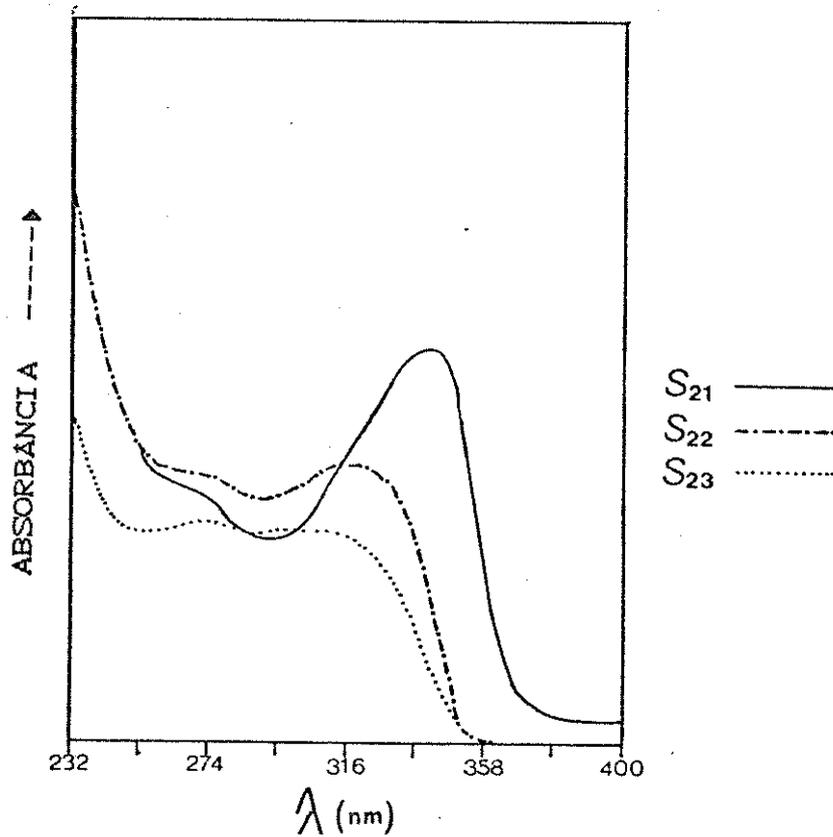


figura 42 - Espectros de absorção UV dos produtos S_{2n} , com $n=1$ a 3 em solução de THF

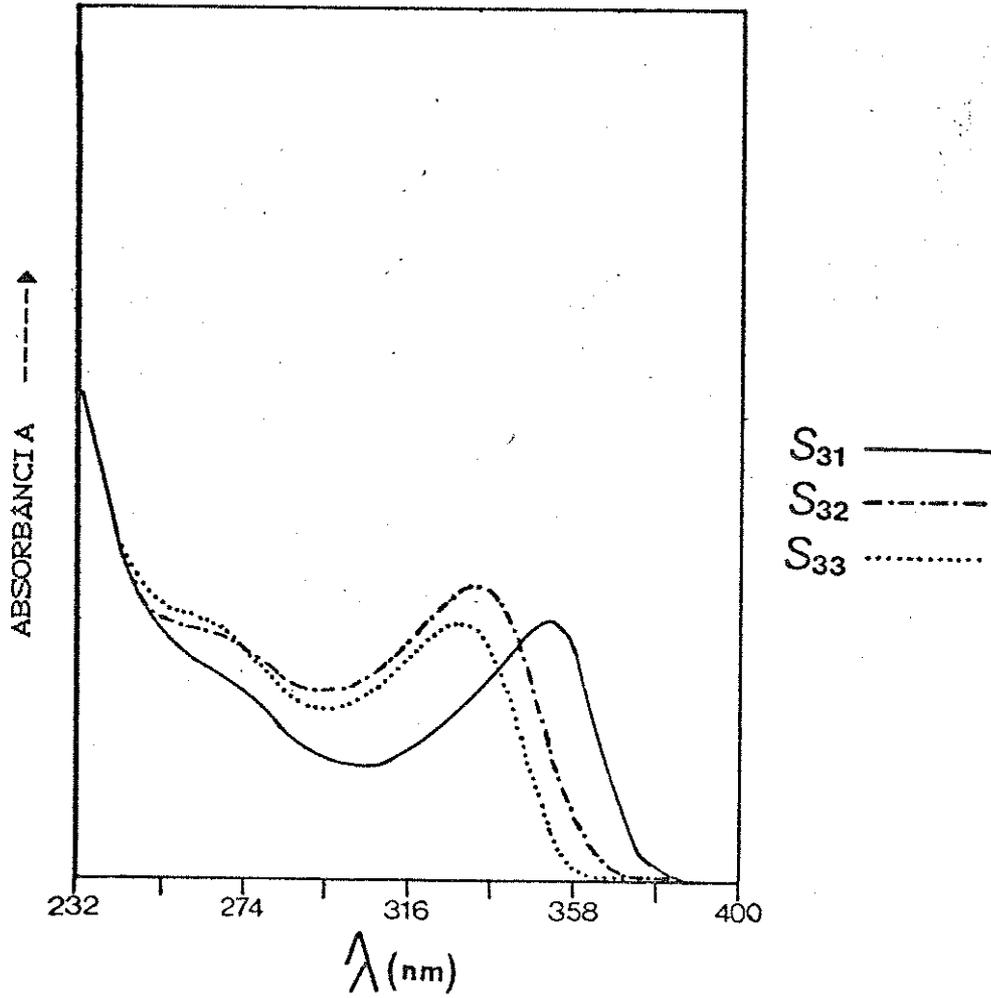


figura 43- Espectros de absorção UV dos produtos S_{3n},
com n= 1 a 3 em solução de THF

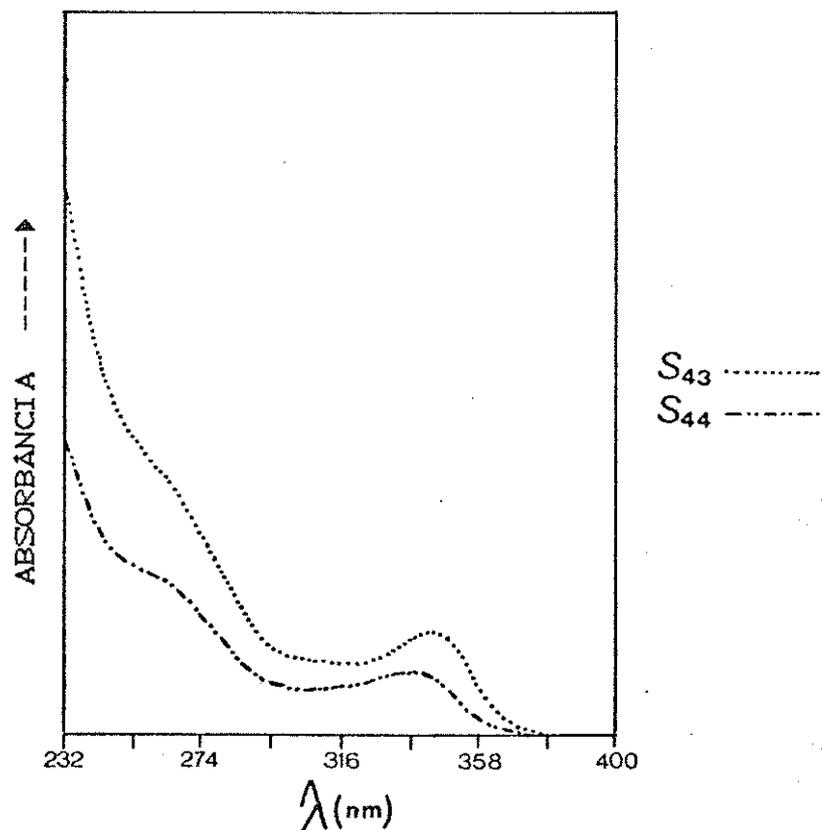
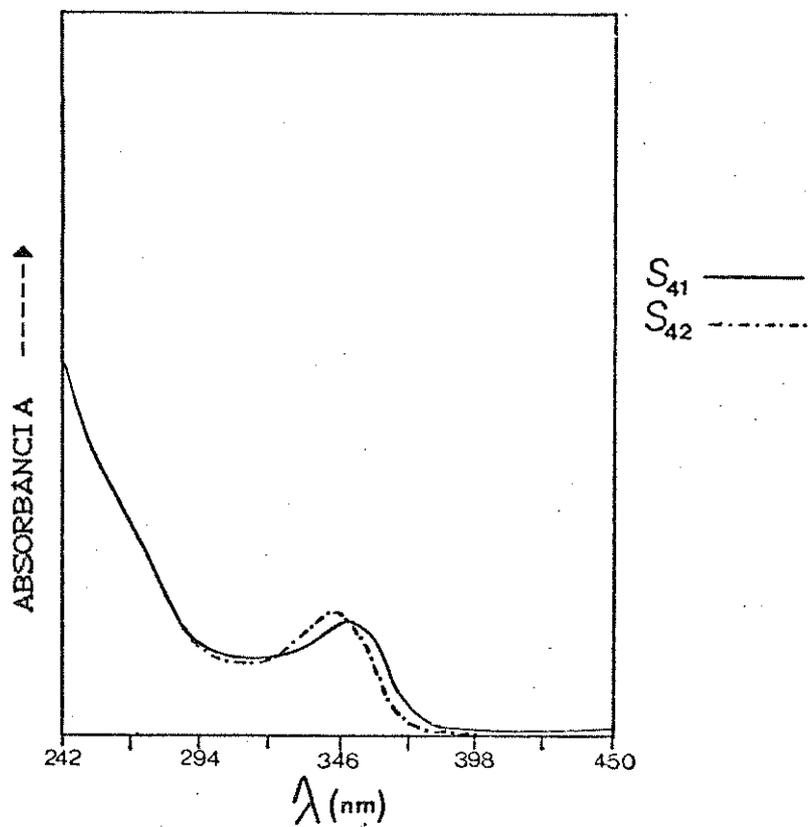


figura 44- Espectros de absorção UV dos produtos

(a) S_{41} e S_{42} , (b) S_{43} e S_{44} em solução de THF

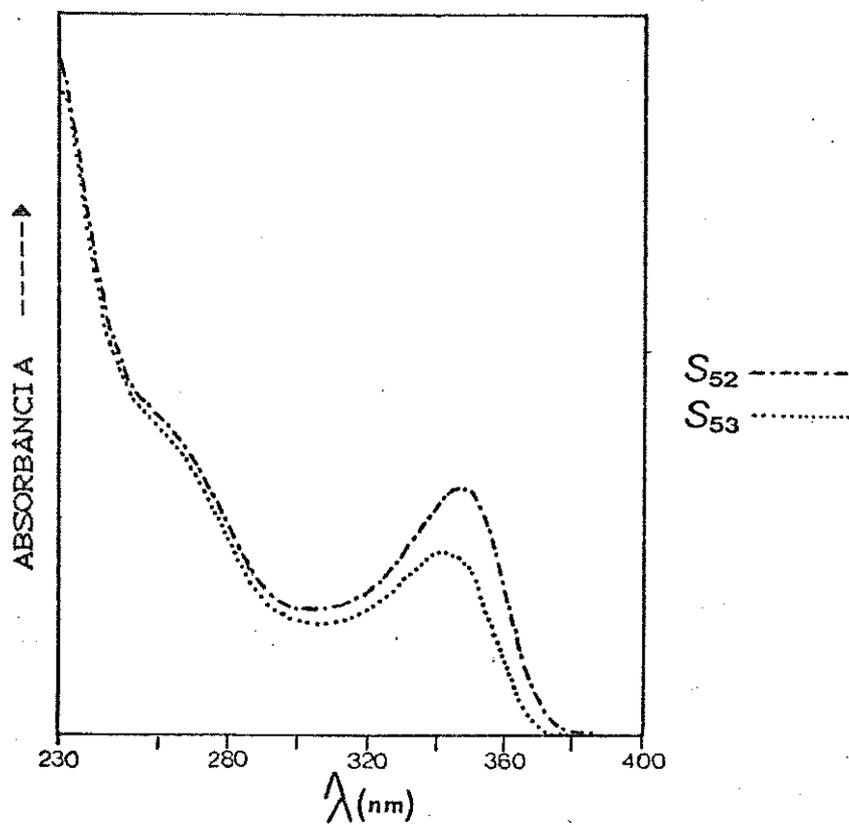
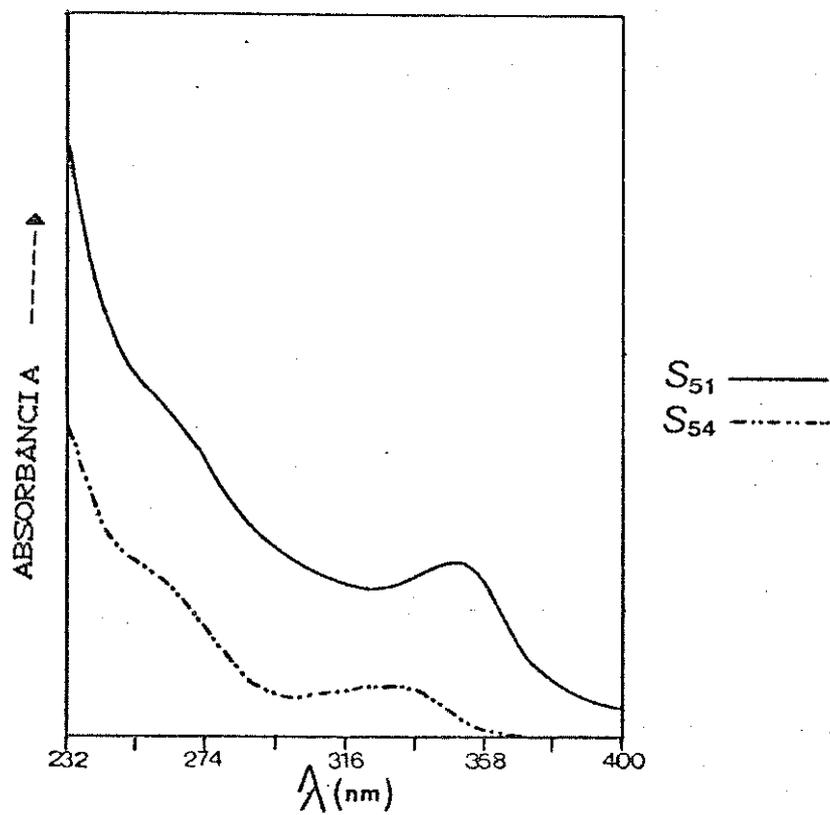


figura 45- Espectros de absorção UV dos produtos

(a) S_{51} e S_{54} , (b) S_{52} e S_{53} em solução de THF

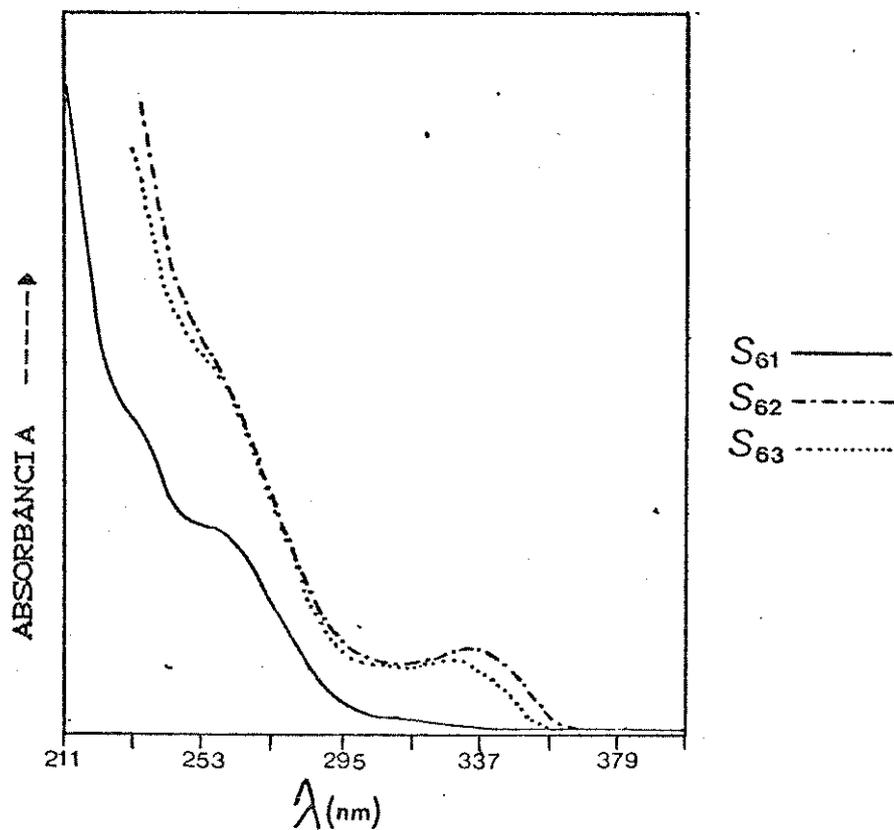


figura 46- Espectros de absorção UV dos produtos S₆₁, S₆₂ e S₆₃ em solução de THF

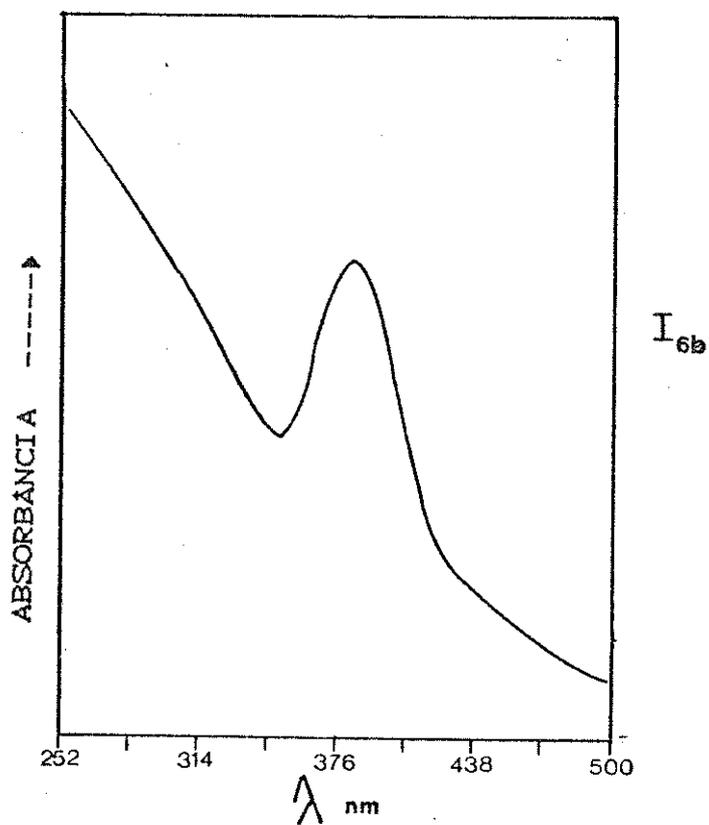


figura 47- Espectro de absorção UV do produto I_{6b} obtido em suspensão de nujol

V.4.2. Difractometria de Raios-X

Alguns produtos solúveis das sínteses realizadas neste trabalho foram analisados por difratometria de raios-X, pelo método de pó, na tentativa de verificar o grau de cristalinidade dos copolímeros constituídos por unidades SiPh_2 e SiMe_2 .

Como foi discutido anteriormente (item V.1.1), o polidimetilssilano, insolúvel, apresenta um alto grau de cristalinidade, sendo que os compostos cíclicos perfenilados são também cristalinos. Sabe-se ainda que a inserção de unidades SiPhMe numa cadeia polimérica permetilada, diminui a cristalinidade do polímero, tornando-o solúvel em solventes orgânicos usuais.^{25,82}

Os copolímeros solúveis sintetizados neste trabalho podem ser considerados polímeros não cristalinos, já que não apresentaram reflexões definidas na região de 2θ entre 10 e 50°. A difração dos raios-X foi muito difusa, definindo-se apenas um halo nesta região, como será mostrado a seguir.

Geralmente copolímeros estatísticos são materiais não cristalinos, devido à irregularidade de suas estruturas¹⁰⁰. Apesar de haver possibilidade de formação de blocos SiMe_2 ou SiPh_2 na policondensação dos respectivos monômeros utilizados, não se constatou nos difratogramas obtidos segregação de microfases, fenômeno frequentemente

observado nos copolímeros em bloco. Talvez, os possíveis blocos de homopolímeros existentes não tenham sido suficientemente longos para que isto ocorresse.

Na figura 48, encontram-se representados os difratogramas de raios-X dos produtos S_{11} e S_{12} , onde se observa um grande halo na região de 2θ aproximadamente igual a 20° e um outro halo entre 5° e 16° . Nesta última região aparece também algumas reflexões pouco definidas, como aquelas em 2θ igual a 13.1° , 14.4° e 26.3° para S_{11} , e em 13.1° para S_{12} .

As reflexões com ângulos de difração iguais a 13.1° , 14.4° e 26.3° são coincidentes com os sinais mais intensos do difratograma do polidimetilssilano (figura 4). Nestes dois casos, provavelmente ocorreu alguma organização de blocos SiMe_2 , ou mesmo de oligômeros permetilados.

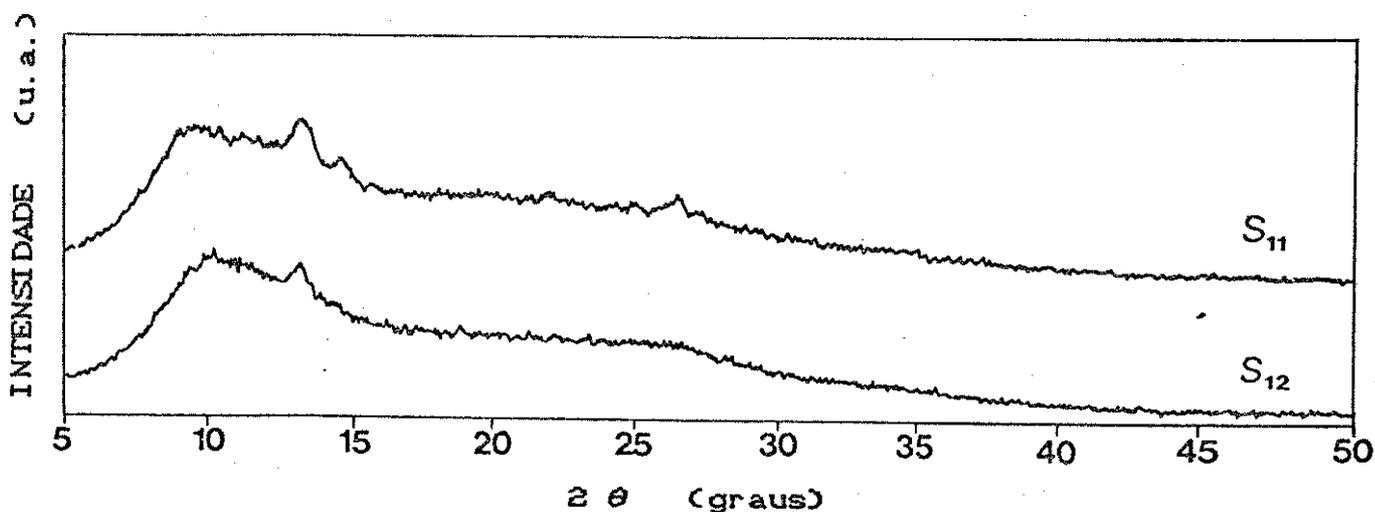


figura 48- Difratogramas de Raios-X dos produtos S_{11} e S_{12}

O difratograma do produto S_{21} mostrou um perfil muito semelhante ao do polidimetilssilano, o que pode ser verificado na figura 49, onde as reflexões características do homopolímero permetilado apareceram sobre um halo amorfo.

Os produtos S_{22} , S_{30} e S_{34} (figura 50) também apresentaram um halo centrado em aproximadamente 20° e outro entre 5° e 16° . Nestes casos não se observou nenhuma outra reflexão, que pudesse evidenciar a segregação de microfases.

Apesar do conhecimento a respeito do estado amorfo, ou melhor, não cristalino de polissilanos estar ainda incompleto, existem evidências experimentais que mostram a ocorrência de algum tipo de ordem à longa distância, em

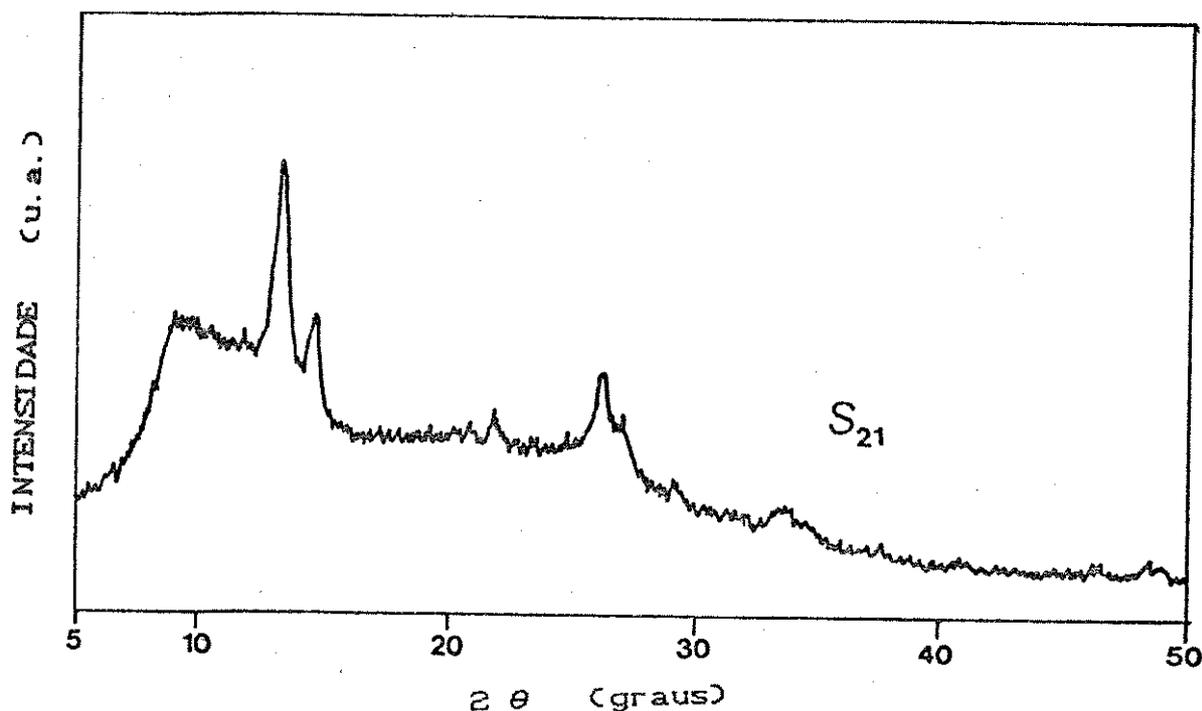


figura 49- Difratograma de Raios-X do produto S_{21}

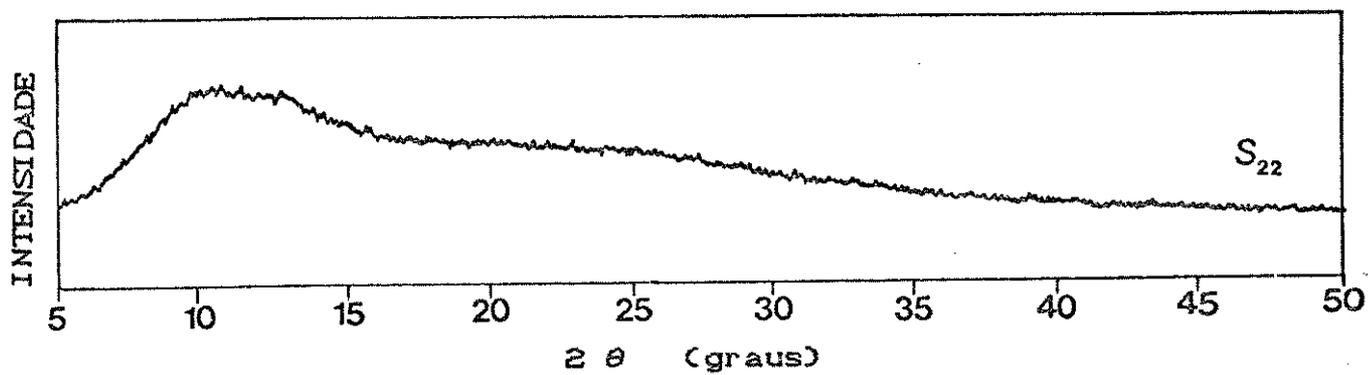
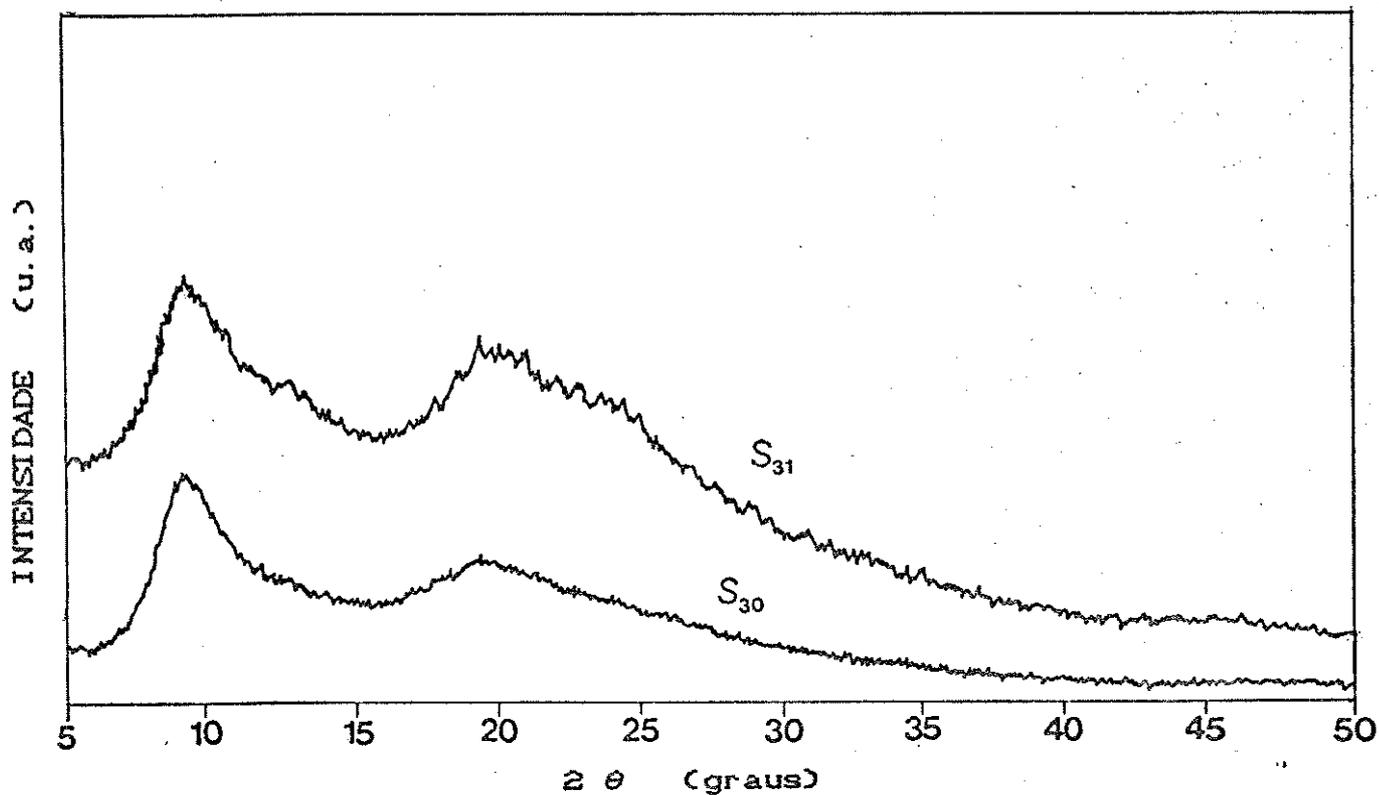


figura 50- Difratoogramas de Raios-X dos produtos S_{22} , S_{30}

• S_{31}

sistemas caracterizados como tal^{55,101}.

Recentemente, observou-se comportamento líquido-cristalino do tipo termotrópico em polissilanos cristalinos, contendo grupos alquila de cadeia longa como substituintes^{55,101,102}. Estes sistemas, quando acima de uma determinada temperatura, perdem toda ordem à distância curta (intracadeia), restando somente ordem à distâncias longas (intercadeias). Os difratogramas de raios-X destes cristais-líquidos apresentam uma reflexão muito fina em 2θ igual a aproximadamente 7.7° , equivalente a uma distância interplanar de 11.5 Å. Esta reflexão é atribuída à distância intercadeias^{102,55}.

Nos copolímeros obtidos neste trabalho, a obtenção de halos em 2θ entre 5 e 16° (17.7 a 5.5 Å) provavelmente está associada à presença de alguma ordem intercadeias, porém muito pequena.

Os produtos S_{41} , S_{42} , S_{43} e S_{44} (figura 51) apresentaram um halo centrado em 2θ aproximadamente igual a 20° e outra reflexão relativamente larga centrada em $8,9^\circ$, $8,8^\circ$, $9,0^\circ$ e $8,9^\circ$, respectivamente, e equivalentes à distâncias interplanares (intercadeias) de aproximadamente 9,9 Å, 10,0 Å, 9,8 Å e 9,9 Å.

Os difratogramas dos produtos S_{50} , S_{53} e S_{54} , os quais podem ser vistos na figura 52, também apresentaram halo em 20° e uma reflexão na região de aproximadamente $8,8^\circ$, que equivale à distâncias intercadeias de 10,0 Å.

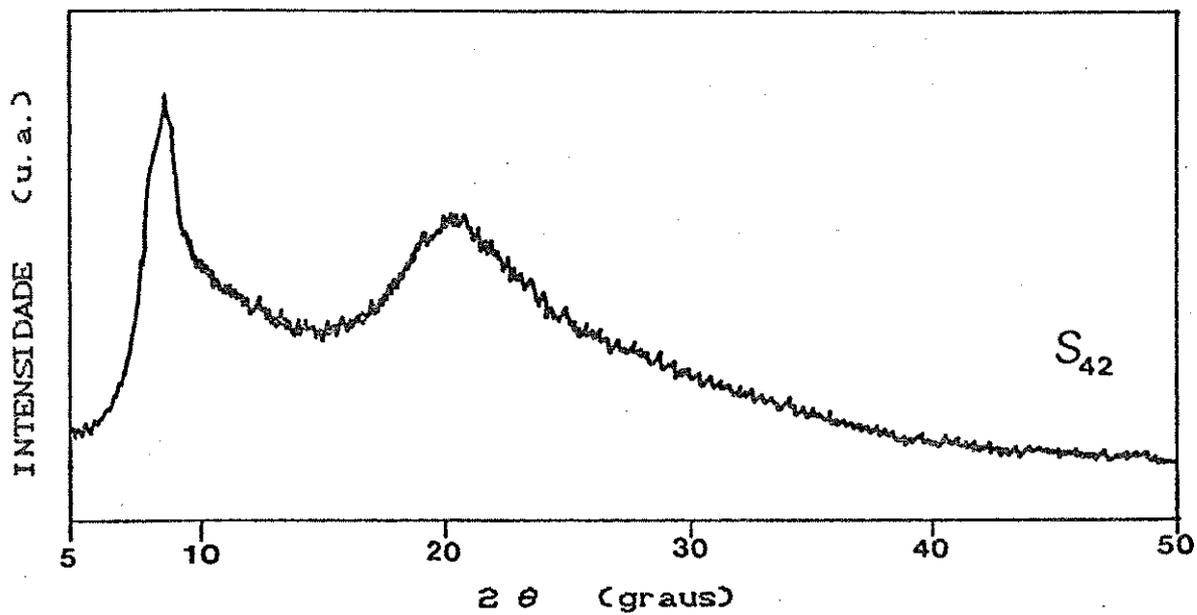
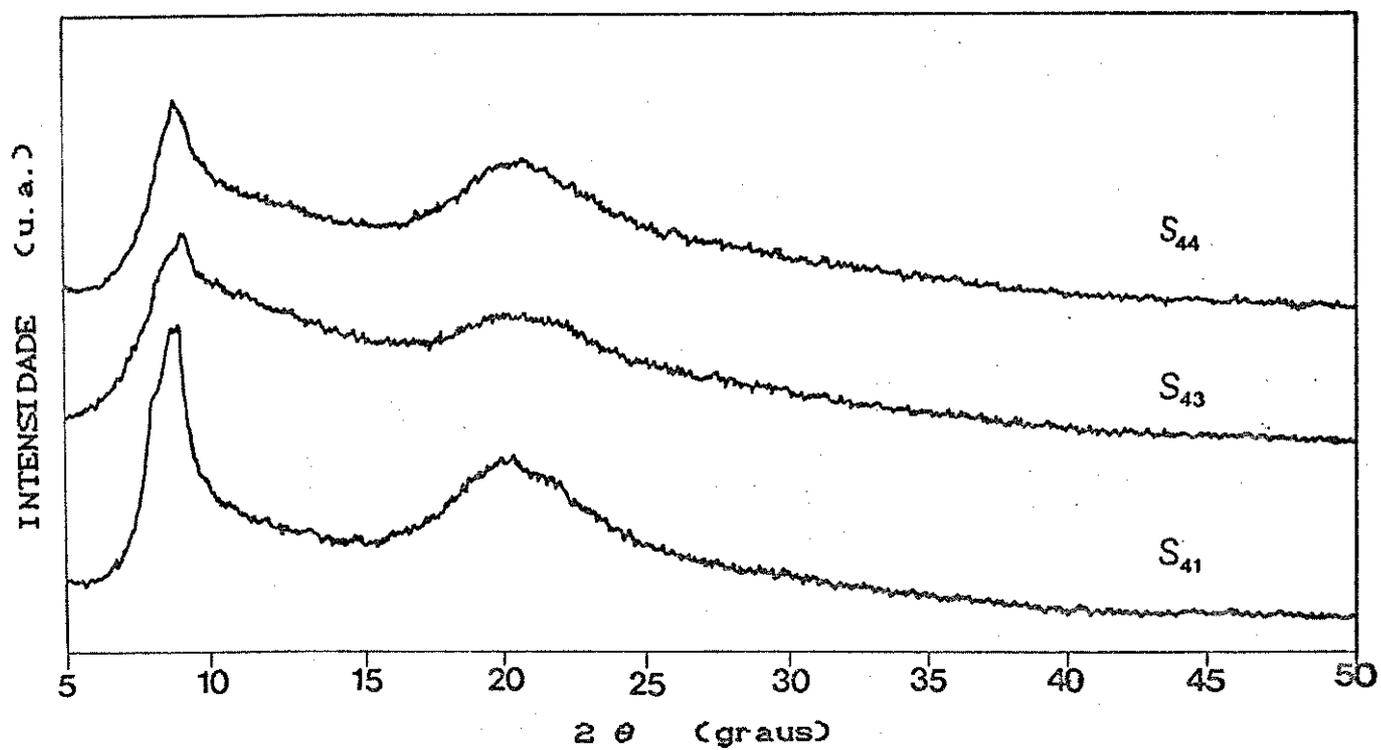


figura 51 - Difrátogramas de Raios-X dos produtos S_{41} , S_{42} ,
 S_{43} e S_{44}

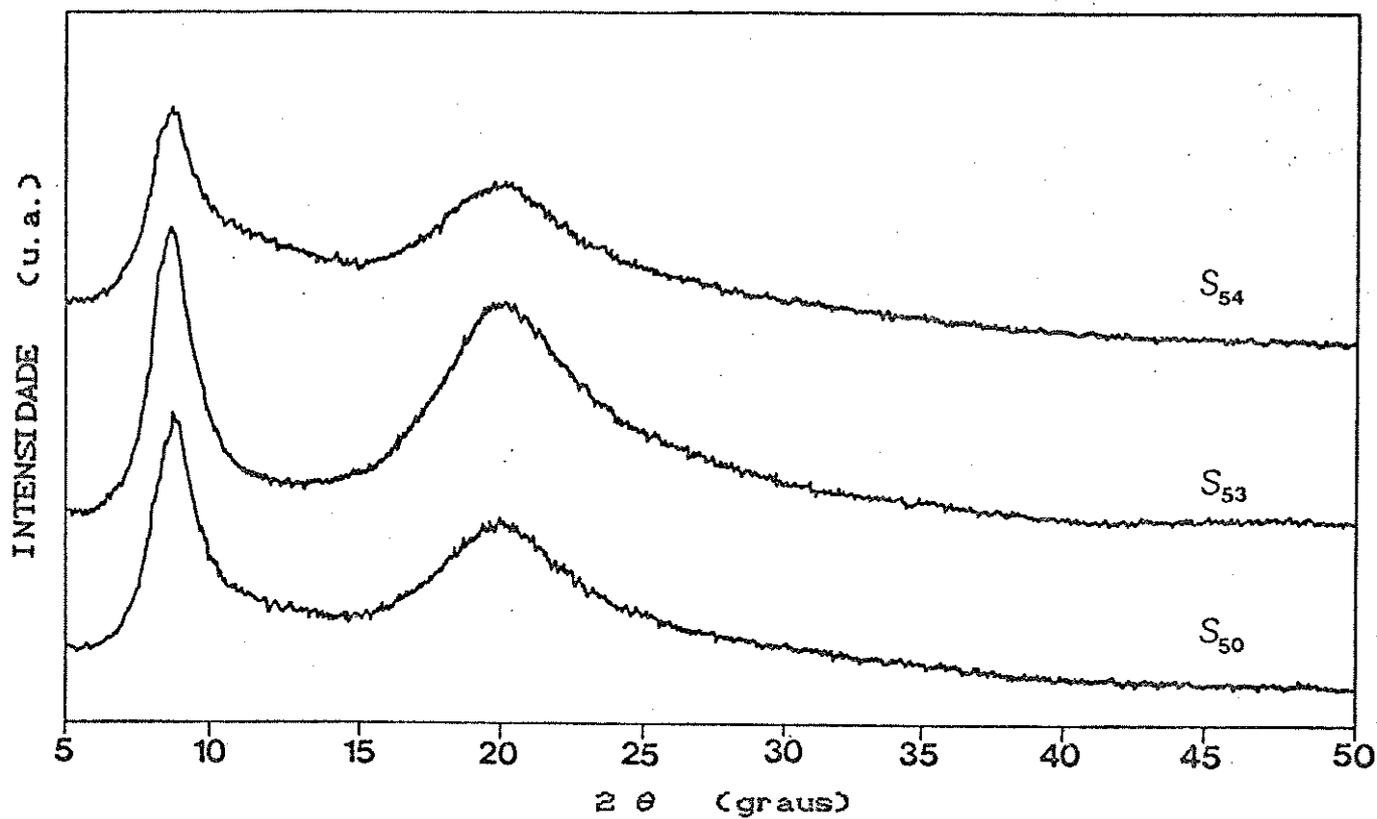


figura 52- Difratoogramas de Raios-X dos produtos S₅₀, S₅₃

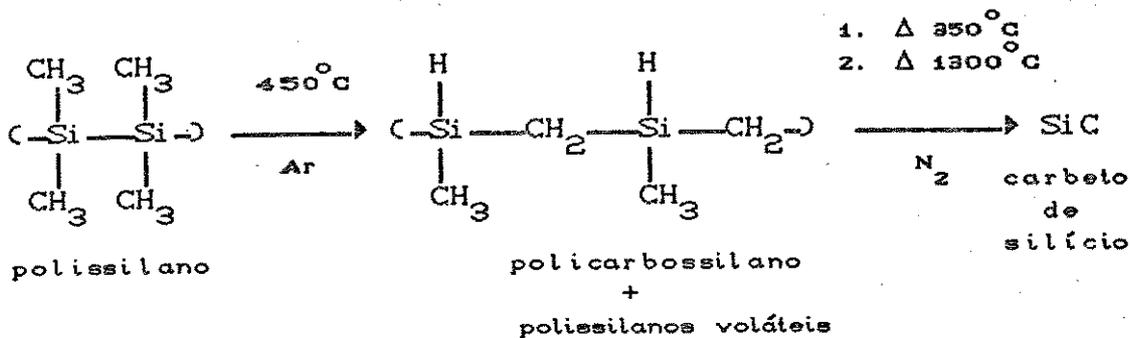
e S₅₄

As reflexões em ângulos de difração relativamente baixos foram muito mais definidas nos produtos das sínteses 4 e 5 do que nos produtos das sínteses 1, 2 e 3. Isto sugere um maior paralelismo ou ordem entre as cadeias poliméricas nos copolímeros das sínteses 4 e 5, os quais são ricos em unidades SiPh_2 e de baixo peso molecular.

Algumas investigações a respeito da conformação de polidifenilssilanos, baseadas na difratometria de raios-X de oligômeros perfenilados cristalinos, sugerem que os polímeros perfenilados possuem conformação totalmente trans^{26,53}. Esta informação fornece uma explicação para a maior ordenação intercadeia nos produtos S_{4n} e S_{5n} , já que conformações totalmente trans devem gerar segmentos SiPh_2 "mais esticados", o que aumenta a probabilidade de uma maior ordem nestes sólidos.

processamento, são submetidos a um aquecimento a altas temperaturas (800-1300°C), formando-se o carbeto de silício^{25,26,27c}.

A equação química abaixo, ilustra de forma simplificadas o processo de conversão de polidimetilssilano a SiC^{25,26,27c}.



A despeito da formação de produtos voláteis durante a decomposição e do tratamento térmico contínuo, pode-se considerar que cada mol de polissilano leva à formação de um mol de carbeto de silício. Com esta suposição, calculou-se a porcentagem esperada de perda de massa total para cada produto obtido numa situação ideal, levando-se em consideração a composição (% SiPh₂) em cada caso.

Baseando-se na suposição acima, o comportamento esperado seria o de um aumento na porcentagem de perda de massa total, à medida que a % SiPh₂ no copolímero aumentasse. Entretanto, não se observou uma única tendência no comportamento térmico dos produtos obtidos em relação à % SiPh₂.

V.4.3. Comportamento Térmico

V.4.3.1. Análise Termogravimétrica (ATG)

Neste item serão discutidos os resultados das análises termogravimétricas (ATG) dos produtos solúveis e insolúveis obtidos neste trabalho.

As tabelas 11 e 12 contém as temperaturas iniciais (T_i) e finais (T_f) de decomposição, bem como a porcentagem de perda de massa total, observadas nos termogramas dos produtos solúveis e insolúveis, respectivamente. Na tabela 11 encontram-se também as porcentagens esperadas de perda de massa, supondo uma conversão térmica total dos copolímeros a carbeto de silício, que seria idealmente o produto final de decomposição.

A decomposição térmica dos polissilanos deve iniciar-se com o rompimento de ligações Si-Si, já que a energia desta ligação é de 222 KJ mol^{-1} e, portanto, menor do que as energias das ligações Si-C (318 KJmol^{-1}) e C-H (414 KJmol^{-1})^{30,13c}.

É conhecido que a pirólise de polissilanos, na ausência de oxigênio, produz inicialmente produtos voláteis de natureza oligomérica (linear) e/ou cíclica^{34,82}. Outros produtos formados durante a decomposição térmica são os policarbossilanos, através da inserção dos grupos orgânicos substituintes na cadeia principal, os quais após

O polidimetilssilano, quando submetido a um aquecimento contínuo, análogo ao efetuado numa análise termogravimétrica perde aproximadamente 90 % de sua massa até 400 °C, desaparecendo quase que totalmente a 800 °C⁸². Já o polissilaestireno, $(\text{SiMePh})_m (\text{SiMe}_2)_n$, perde até 800 °C, somente 70 % de sua massa⁸². Este fato está relacionado, entre outros fatores, à quantidade e à natureza dos produtos voláteis formados durante a decomposição. Para o polissilaestireno, a porcentagem esperada de perda de massa total é 55 %, enquanto a porcentagem observada é de 70 %. Assim, a diferença de 15 % é atribuída à perda de massa em produtos voláteis⁸².

De maneira geral, compostos organossilanos com substituintes metila são mais voláteis do aqueles substituídos por grupos fenila. Portanto, pode-se esperar que quanto menor a % SiPh_2 no copolímero, maior a possibilidade de formação de produtos voláteis permetilados, através de rearranjos da cadeia principal. Entretanto, a natureza e a quantidade dos produtos voláteis formados na decomposição térmica dos copolímeros, são determinadas também pela sequência das unidades monoméricas na cadeia principal. A presença de blocos longos de unidades SiMe_2 , pode favorecer a formação de produtos voláteis no início da decomposição.

Analisando-se a tabela 11, pode-se verificar que os produtos solúveis da síntese 1 (S_{1n}) apresentaram porcentagens totais de perda de massa superiores às

TABELA 11 - RESULTADOS DE ATG DOS PRODUTOS SOLÚVEIS E PERDA TOTAL DE MASSA ESPERADA

S_i	fração (n)	% $SiPh_2$	T_i (°C)	T_f (°C)	perda total de massa (%) observada	perda total de massa (%) esperada
1	0	31	270	560	83	58
	1	50	230	840	90	67
	2	28	230	780	98	57
	3	23	247	780	93	54
	4	22	320	560	82	53
2	0	32	270	560	83	59
	1	38	270	543	89	62
	2	28	270	560	85	57
	3	23	295	645	82	54
3	0	53	295	595	77	68
	1	60	280	595	73	70
	2	47	320	643	80	66
	3	44	320	670	75	65
4	0	85	320	620	80	76
	1	80	270	720	84	75
	2	85	270	780	84	76
	3	82	300	740	93	75
	4	79	285	780	86	74
5	0	78	300	650	85	74
	1	78	300	690	73	74
	2	81	317	635	75	75
	3	82	320	640	77	75
	4	71	300	610	78	73
6	0	90	300	670	86	76
	1	$(SiPh_2)_5$	345	670	90	78
	2	75	296	658	88	74
	3	84	307	660	93	75

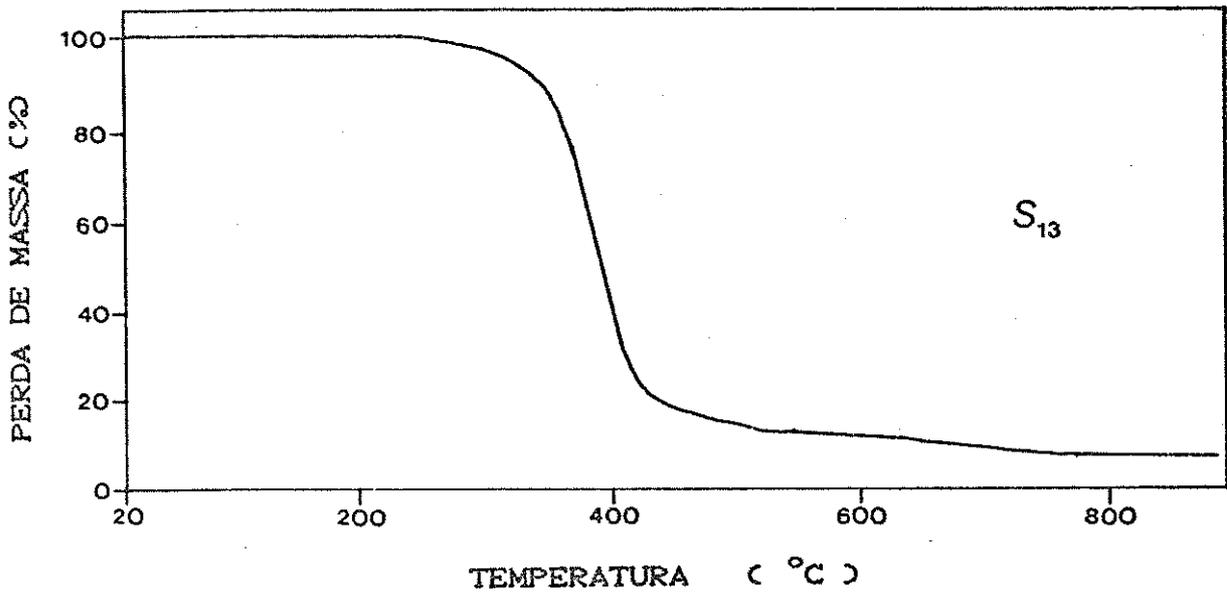
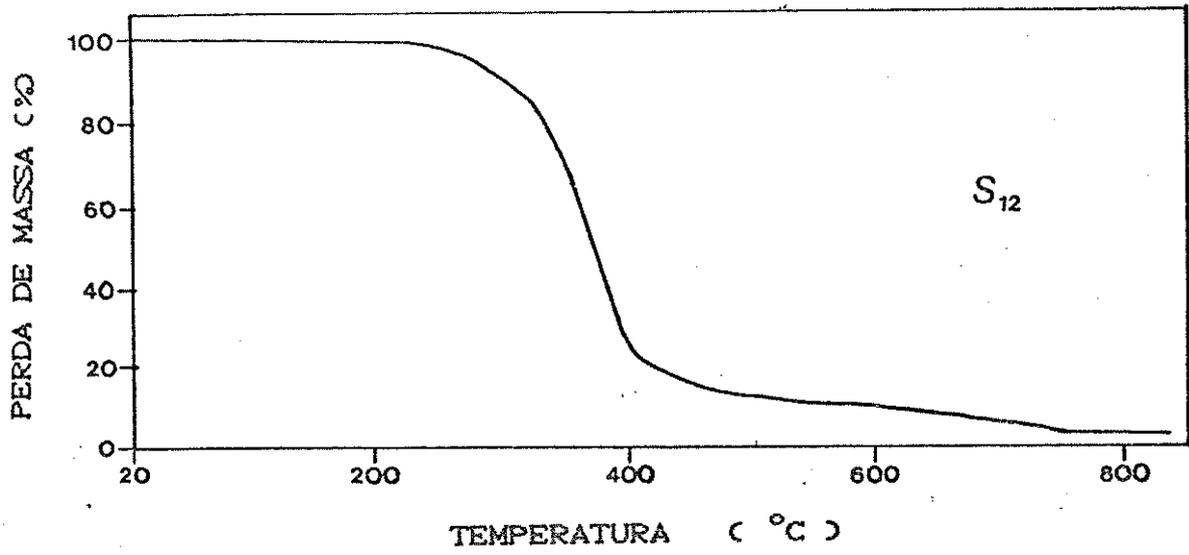
T_i - temperatura inicial de decomposição

T_f - temperatura final de decomposição

esperadas. Estas diferenças podem ser atribuídas, como já mencionado, às perdas em produtos voláteis, as quais variaram entre 23 % no produto S_{11} (% $\text{SiPh}_2 = 50$) até 41 % no produto S_{12} (% $\text{SiPh}_2 = 28$). Observa-se então, que nesta síntese, os produtos com menores % SiPh_2 , geraram na decomposição uma quantidade maior de produtos voláteis do que aqueles com maiores % SiPh_2 , confirmando a hipótese descrita anteriormente.

O comportamento térmico dos produtos S_{12} e S_{13} foi muito semelhante ao do polidimetilssilano, no que se refere à perda praticamente total de massa, até a temperatura de 780°C (figura 53). Este fato indica que provavelmente existam, nestes copolímeros, blocos SiMe_2 relativamente longos. De fato, na síntese 1 foi utilizado apenas 11 % de SiPh_2Cl_2 e foi obtida grande quantidade de polidimetilssilano, insolúvel. Logo, é razoável considerar a presença de blocos SiMe_2 .

Nos produtos solúveis da síntese 2, as diferenças entre as porcentagens de perda de massa total observadas e esperadas foram inferiores àquelas constatadas nos produtos solúveis da síntese 1. Comparando-se os produtos S_{12} e S_{22} , os quais possuem praticamente a mesma composição, pode-se verificar este fato. Enquanto o produto S_{12} (figura 53a) perde 87 % de sua massa, o S_{22} (figura 54) perde 77 %, até 450°C . Acima desta temperatura, o produto S_{12} continua perdendo massa até 780°C , estabilizando-se com 98 % de perda total. O produto S_{22} , por sua vez, continua perdendo



figuras 53a e b- Curvas de ATG dos produtos

(a) S₁₂ e (b) S₁₃

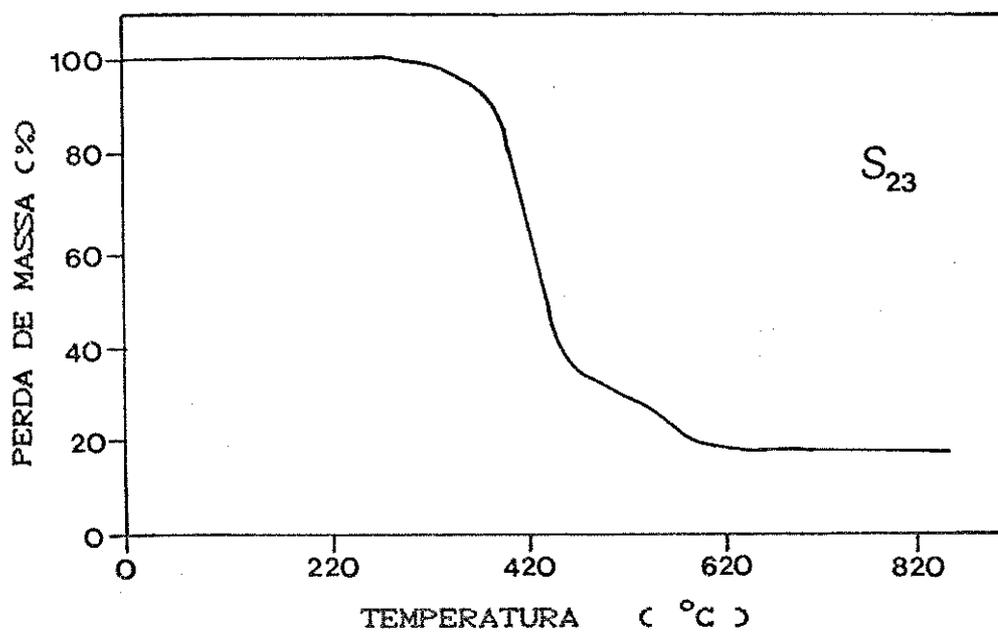


figura 53c- Curva de ATG do produto S₂₃

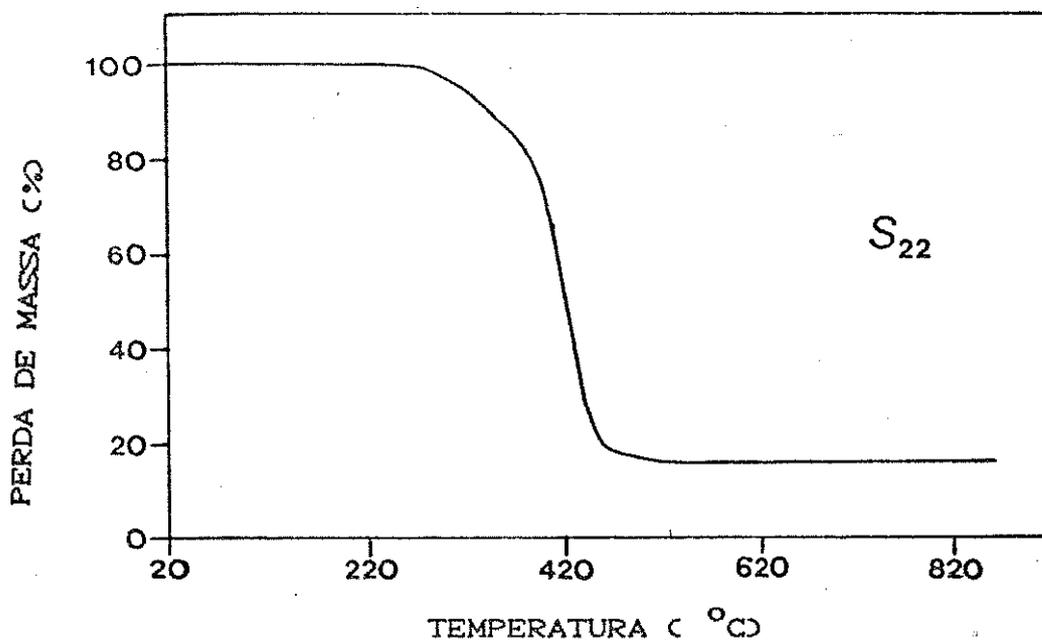


figura 54- Curva de ATG do produto S₂₂

massa até 560 °C, estabilizando-se com 85 % de perda total. Em resumo, para uma mesma composição, foram obtidos comportamentos térmicos bastante distintos. Isto deve estar relacionado à sequência de unidades monoméricas nestes copolímeros.

O mesmo comportamento descrito acima pode ser observado comparando-se os produtos S_{13} e S_{23} (figura 53b, c)

Ainda na tabela 11, pode-se observar que as porcentagens de produtos voláteis formados na decomposição térmica dos produtos da síntese 3, foram menores do que as obtidas para os produtos das sínteses 1 e 2.

Comparando-se os produtos S_{31} e S_{11} (figura 55), os quais possuem composições relativamente próximas, constata-se que o produto S_{31} perde 73 % de sua massa, ficando estável em 595 °C, enquanto que o produto S_{11} perde 90 % , ficando estável somente em 840 °C. Este fato denota mais uma vez, a importância da sequência de unidades monoméricas na cinética de decomposição térmica desses copolímeros.

Pelos resultados obtidos, ficou evidente que quanto maior a % $SiPh_2$ no copolímero, menor é a perda de massa em produtos voláteis. Entretanto, não se pode prever a estabilidade térmica de copolímeros deste tipo sem levar em consideração a sequência e a distribuição de unidades monoméricas na cadeia polimérica. Estas são determinadas pela cinética da reação de policondensação que os gerou, a

qual depende, entre outros fatores, das porcentagens relativas dos monômeros utilizados na síntese.

Os produtos das sínteses 4 e 5, como já discutido no item V.2.2, são misturas de copolímeros de baixo peso molecular e o produto cíclico perfenilado, $(\text{SiPh}_2)_5$. Logo, a composição encontrada não reflete exatamente a composição do copolímero. Nestes casos, o comportamento térmico é o resultado do comportamento dos copolímeros e compostos cíclicos presentes.

O decafenilciclopentassilano $(\text{SiPh}_2)_5$, frequentemente encontrado como constituinte dos produtos S_{4n} e S_{5n} , é mais estável termicamente do que os outros produtos obtidos, perdendo 90 % de sua massa até 670°C (figura 56, produto S_{51}). Nos produtos S_{4n} ($n=1$ a 4) as porcentagens de perda de massa total foram superiores às obtidas para os produtos S_{3n} , variando entre 84 % a 93 % ; ficando a perda em produtos voláteis entre 9 % e 18 %. As temperaturas finais de decomposição variaram entre 620 e 780°C , sendo assim superiores às obtidas para os produtos das sínteses 2 e 3.

Os produtos da síntese 5 apresentaram um comportamento térmico diferente dos S_{4n} apesar de possuírem composições semelhantes, e também conterem $(\text{SiPh}_2)_5$ misturado aos copolímeros propriamente ditos. Este fato pode ser verificado na figura 57, onde encontram-se os termogramas dos produtos S_{41} e S_{52} . Os produtos S_{3n} exemplificados pelo S_{32} cessaram sua decomposição à temperaturas inferiores a 700°C .

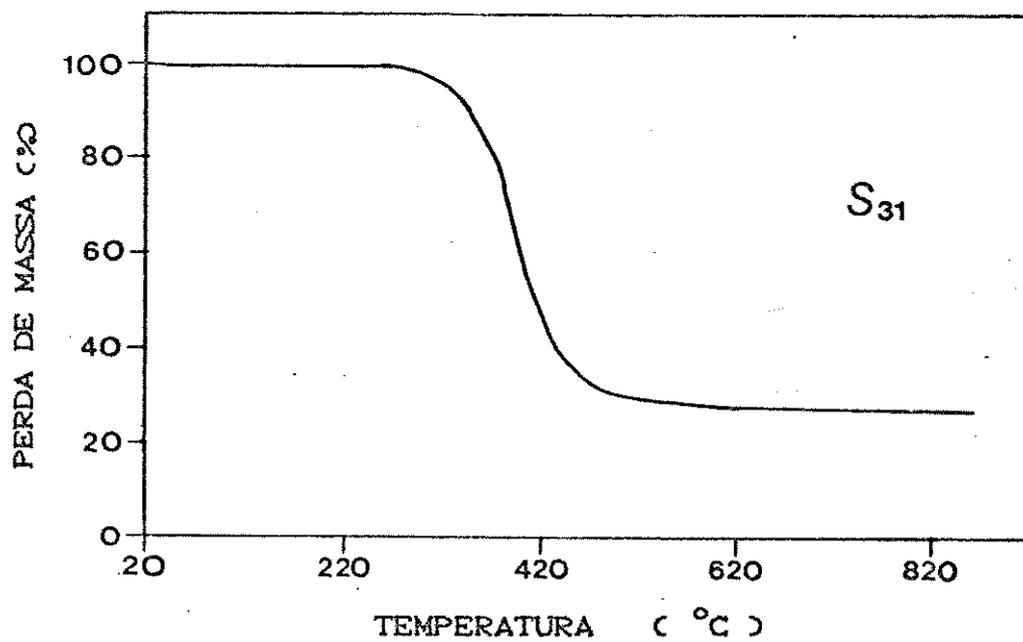
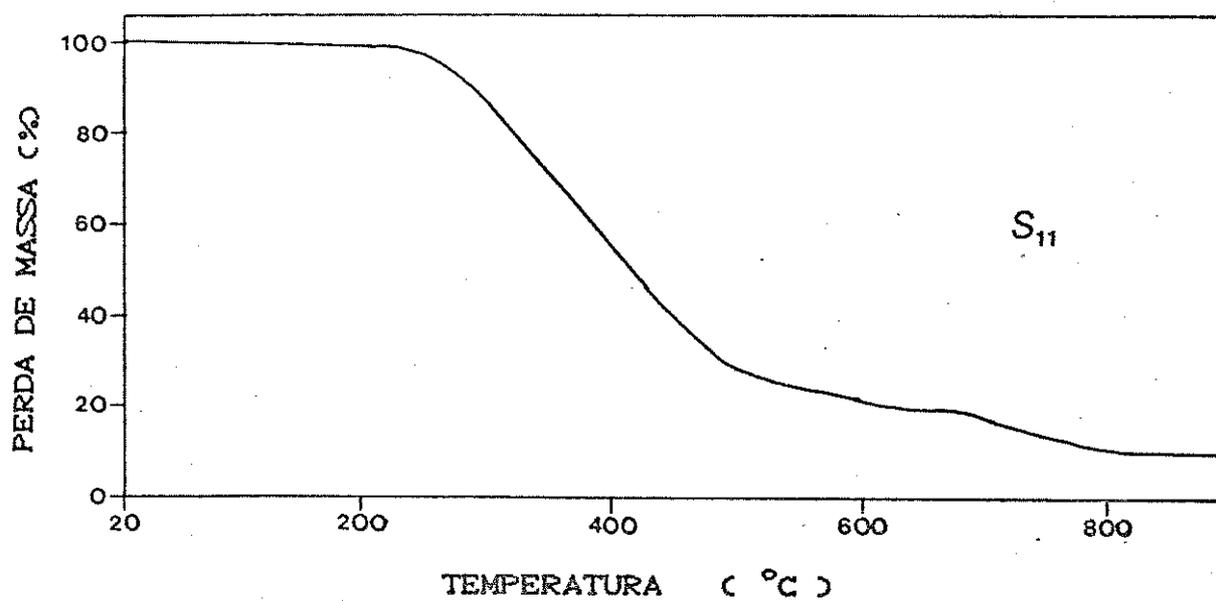


figura 55- Curvas de ATG dos produtos S₁₁ e S₃₁

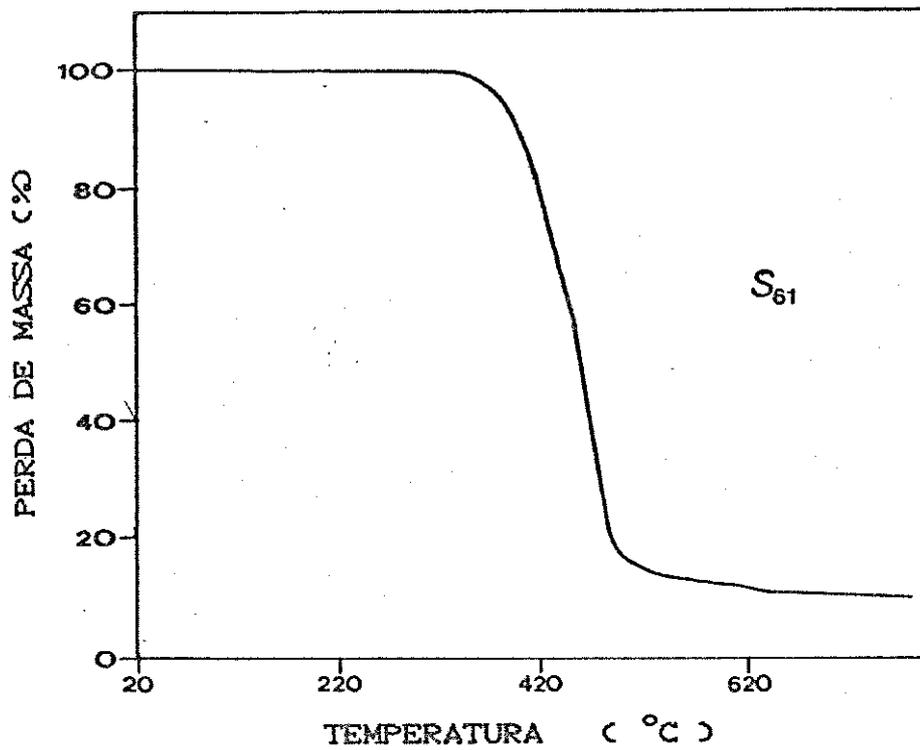


figura 56- Curva de ATG do produto S₆₁

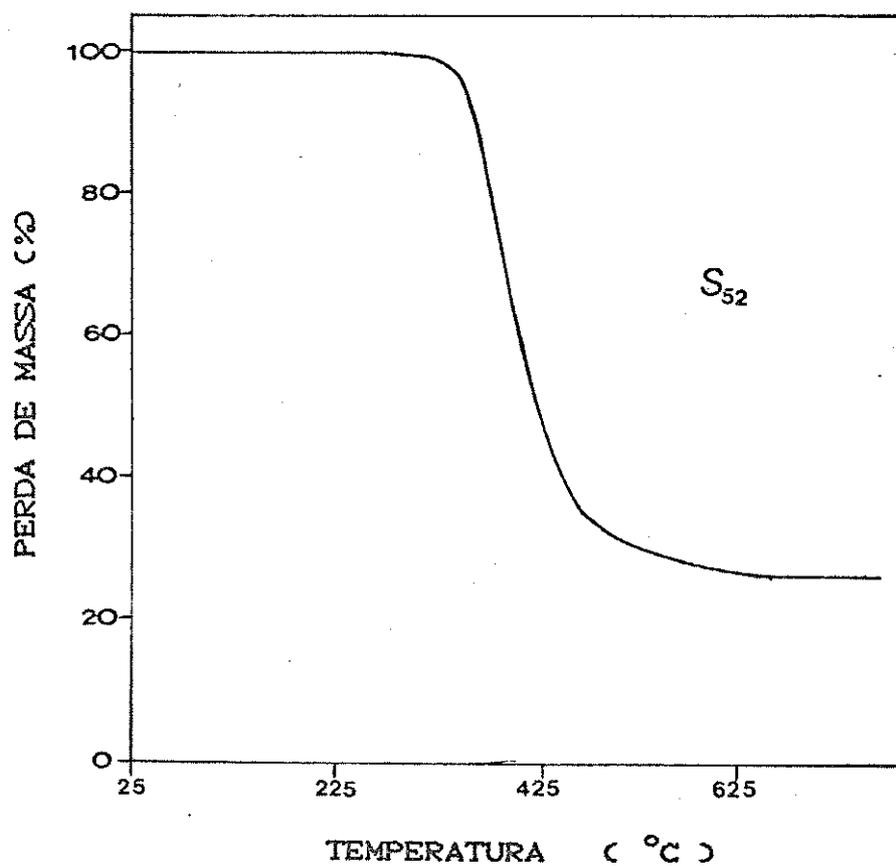
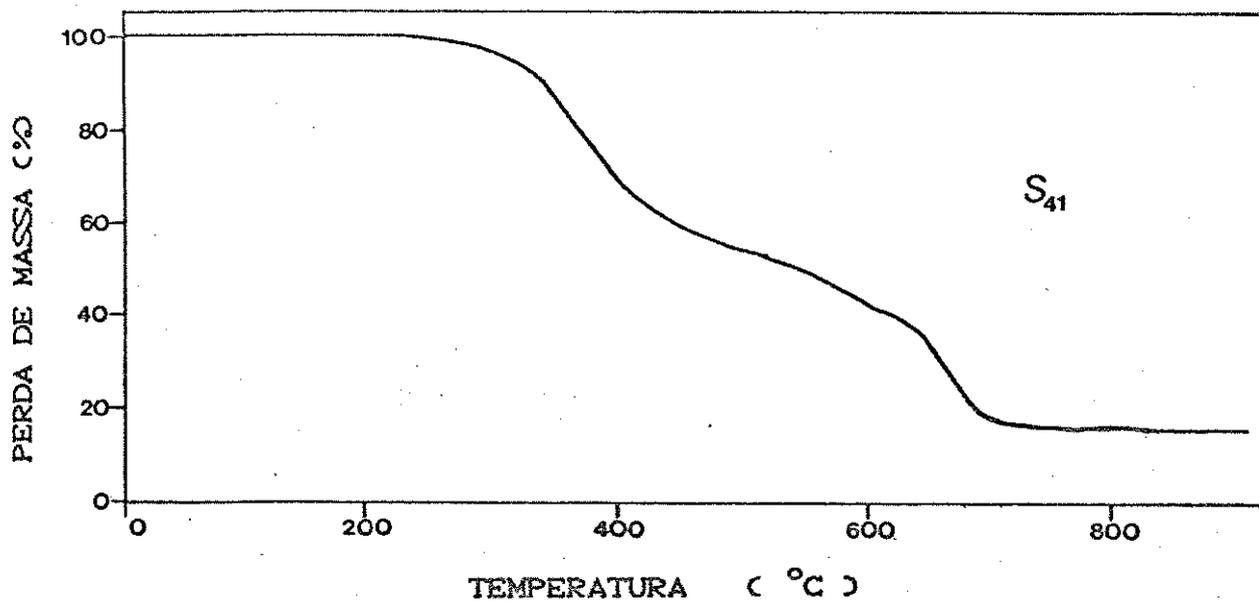


figura 57- Curvas de ATG dos produtos S₄₁ e S₅₂

Analisando agora a estabilidade térmica em relação à temperatura inicial de decomposição, observa-se que não houve diferenças acentuadas entre os produtos, ficando entre 230 e 345 °C. Entretanto, provavelmente houveram variações na cinética de decomposição entre os diferentes produtos obtidos.

Devido à presença de misturas de copolímeros com diversas configurações (composições e sequências) e também produtos cíclicos, ficou difícil correlacionar os dados obtidos por ATG para os diferentes produtos solúveis obtidos, em função da composição. Mais uma vez, o conhecimento da sequência e distribuição das unidades monoméricas nos copolímeros, seria de grande importância para o entendimento de suas propriedades térmicas.

De um modo geral, bons candidatos a precursores de carbeto de silício seriam aqueles copolímeros que tivessem a menor perda de massa total, à temperatura mais baixa possível. Nestes aspectos, os produtos S_{31} , S_{32} , S_{52} e S_{53} entre outros seriam ótimos candidatos a estes precursores.

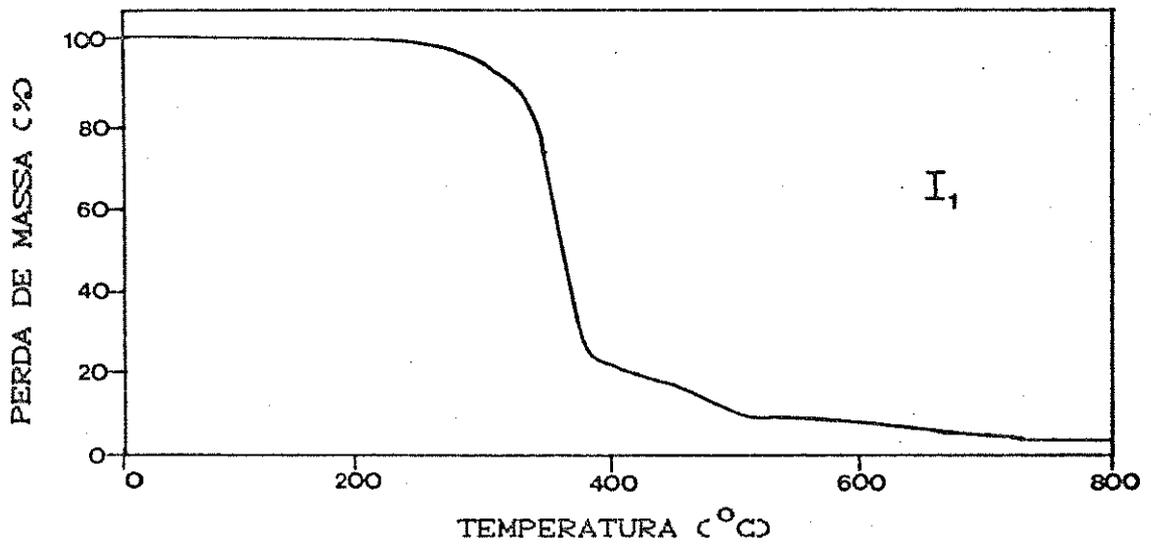
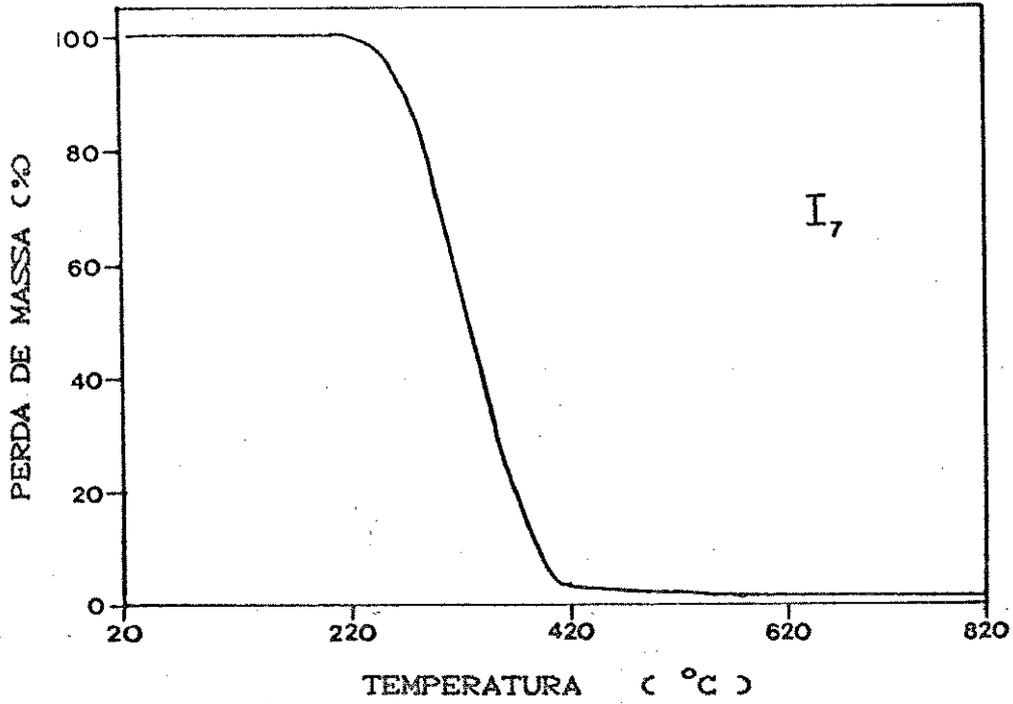
Analisando-se agora os dados obtidos dos termogramas dos produtos insolúveis (I_i), os quais estão descritos na tabela 12, observa-se que os termogramas dos produtos I_7 , I_1 e I_2 (figura 58a, b, c) apresentaram como esperado, comportamentos térmicos semelhantes entre si e similares ao do polidimetilssilano descrito na literatura^{73,82}. De um modo geral, estes produtos perderam cerca de 90 % de suas massas até 460 °C, desaparecendo quase que totalmente até temperaturas próximas a 750 °C.

TABELA 12 - RESULTADOS DE ATG DOS PRODUTOS INSOLÚVEIS

I_i	T_i (°C)	T_f (°C)	Perda total de massa (%)
1	230	740	98
2	230	760	97
3	250	820	93
4	285	650	88
5a	330	640	85
6a	320	690	87
5b	320	670	70
6b	340	680	73
7	230	720	98
8 $(SiPh_2)_4$	320	690	80

T_i - temperatura inicial de decomposição

T_f - temperatura final de decomposição



figuras 58a e b- Curvas de ATG dos produtos I_7 e I_1

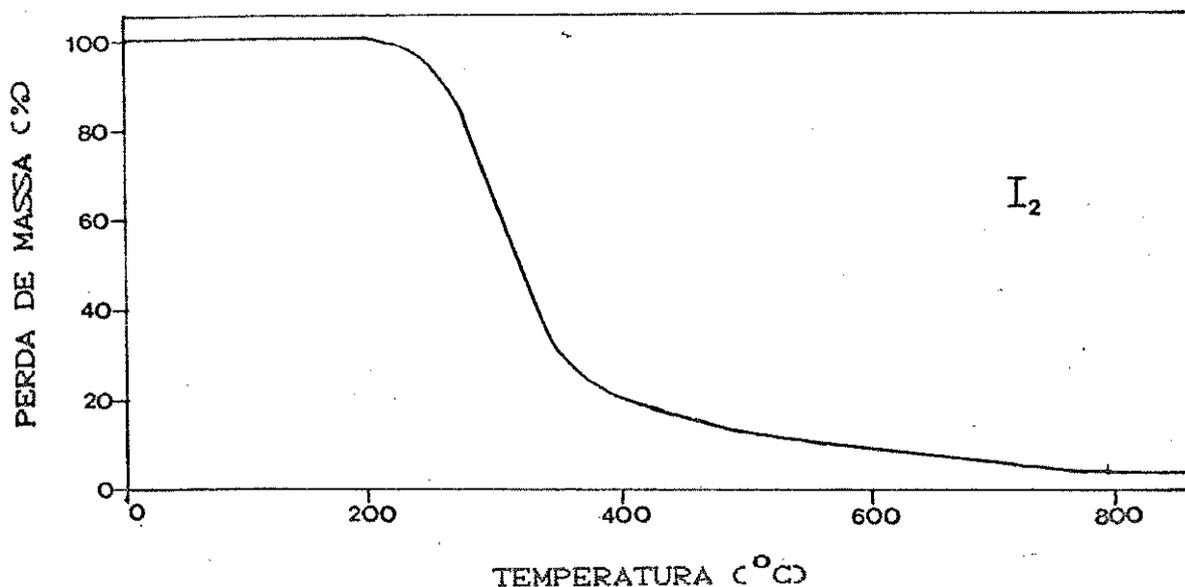


figura 58c- Curva de ATG do produto I₂

Os termogramas dos produtos I₉, I_{5a} (figura 59) e I₄, I_{6a} (figura 60), os quais foram caracterizados como octafenilciclotetrassilano, mostraram também comportamentos térmicos semelhantes entre si. O (SiPh₂)₄ é estável até aproximadamente 320 °C, perdendo cerca de 80% de massa até a temperatura final de decomposição próxima a 700°C.

As temperaturas iniciais e finais de decomposição de I_{5b} e I_{6b} foram similares ao do octafenilciclotetrassilano. No entanto, as porcentagens de perda de massa total foram inferiores, e as cinéticas de decomposição foram diferentes, como pode ser verificado na figura 61.

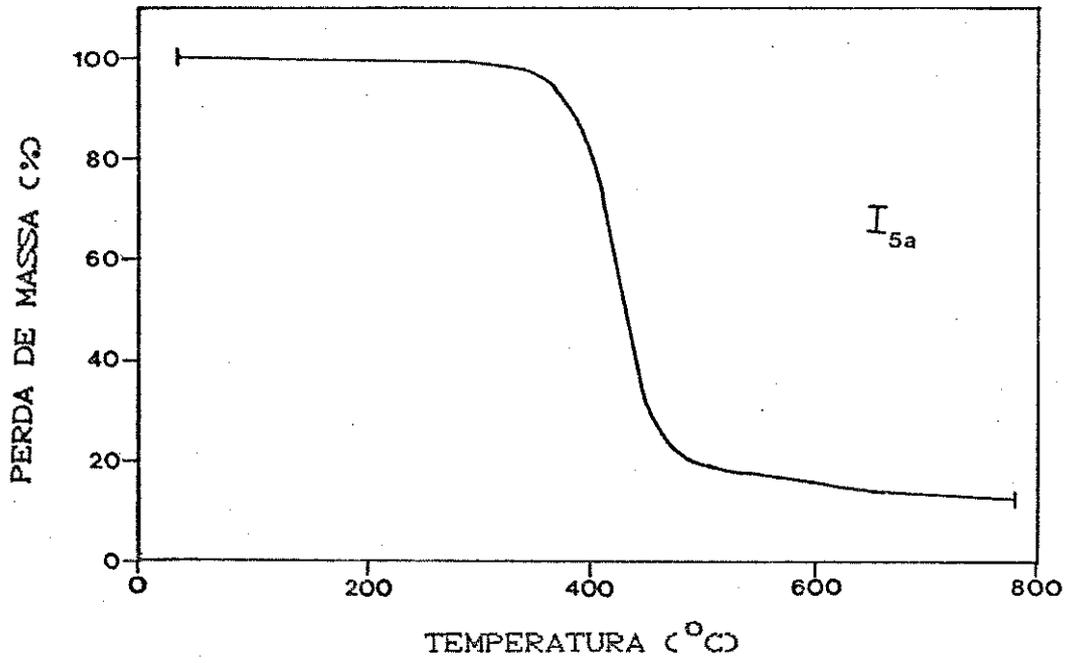


figura 59- Curva de ATG do produto I_{5a}

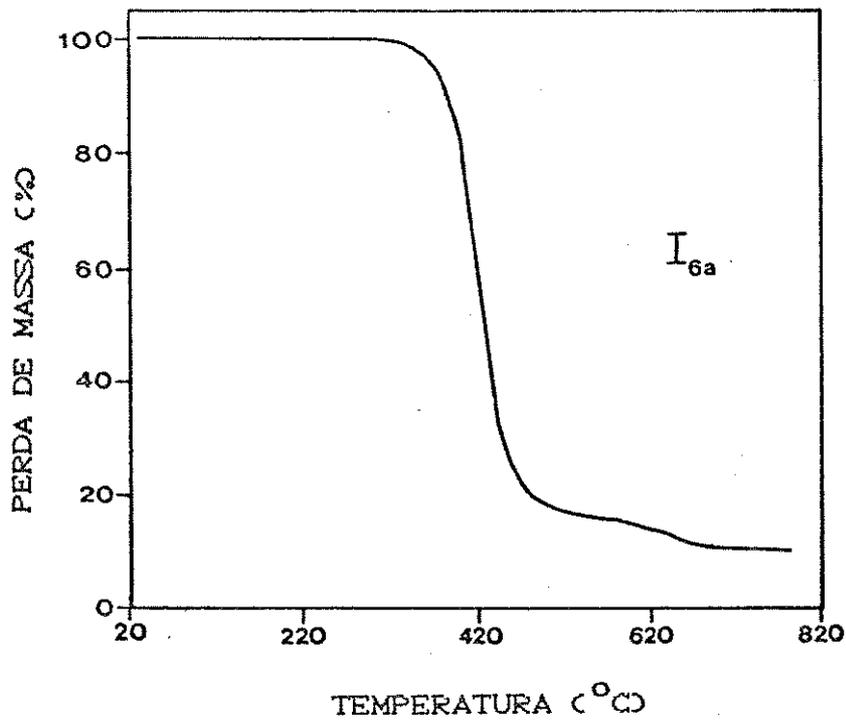


figura 60- Curva de ATG do produto I_{6a}

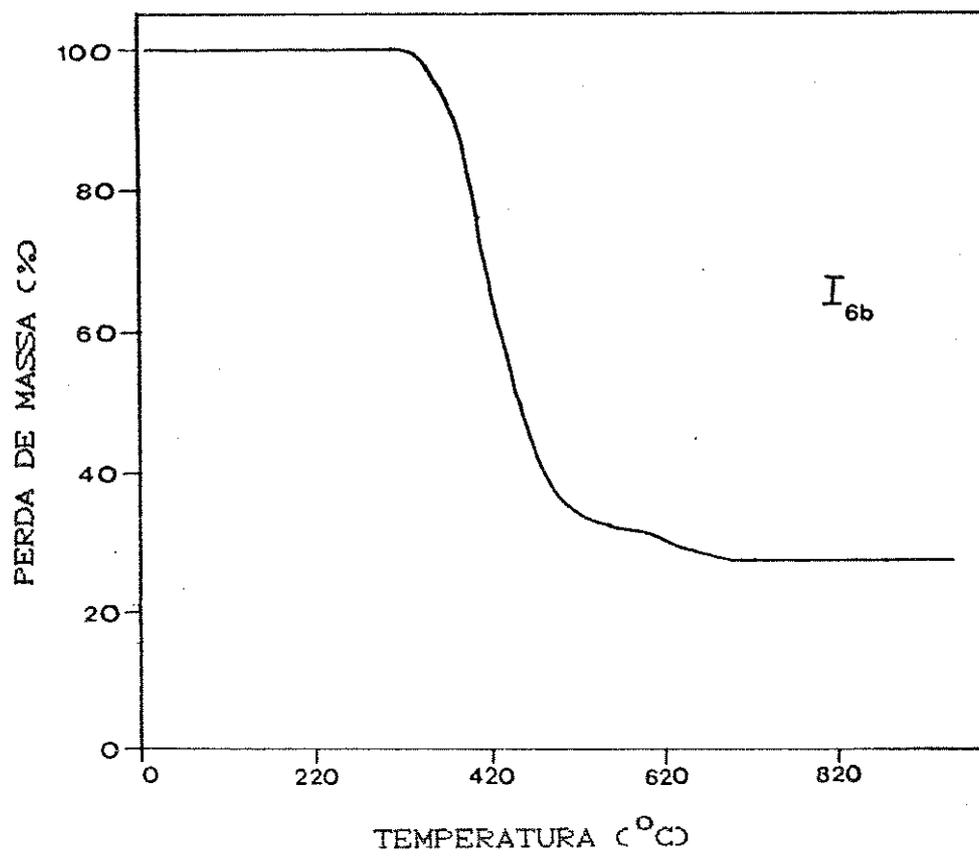


figura 61- Curva de ATG do produto I_{6b}

V.4.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

Os resultados obtidos através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (CDV) serão apresentados e discutidos, com o intuito de fornecer informações qualitativas a respeito das transformações que os copolímeros obtidos sofreram em função da temperatura.

É importante deixar claro que as medidas realizadas não objetivaram um estudo detalhado das transformações térmicas observadas.

Como mencionado na introdução, os polissilanos podem apresentar-se como elastômeros até sólidos duros e quebradiços. Estas propriedades estão relacionadas obviamente, às temperaturas de transição vítrea (T_g) dos polissilanos em questão, cujos valores variam com a natureza do substituinte orgânico na cadeia lateral. São conhecidos materiais desta classe com transições vítreas desde -76°C até temperaturas superiores a 120°C , sendo que de um modo geral, a incorporação de substituintes arílicos aumenta os valores de T_g ^{25,26}.

Neste contexto, copolímeros com composições variadas devem exibir diferentes temperaturas de transição vítrea, e consequentemente propriedades mecânicas distintas.

Na maioria dos copolímeros obtidos foram observadas várias transformações térmicas envolvendo pequena quantidade de calor, cujos perfis assemelharam-se ao das transições vítreas. Nas curvas de CDV dos produtos S_{11} , S_{12} e S_{13}

(figura 62), por exemplo, foram constatadas várias transições endotérmicas, numa faixa de temperatura desde 60 °C até 180 °C. No caso de S_{11} , as transições mais significativas, ou seja, que envolveram uma maior quantidade de calor, ocorreram em 98 °C, 116 °C e 132 °C, aproximadamente. Já nos produtos S_{12} e S_{13} , a transição vítrea mais significativa ocorreu em 116 °C. Na verdade, muitos dos produtos solúveis obtidos apresentaram transições próximas a 120 °C.

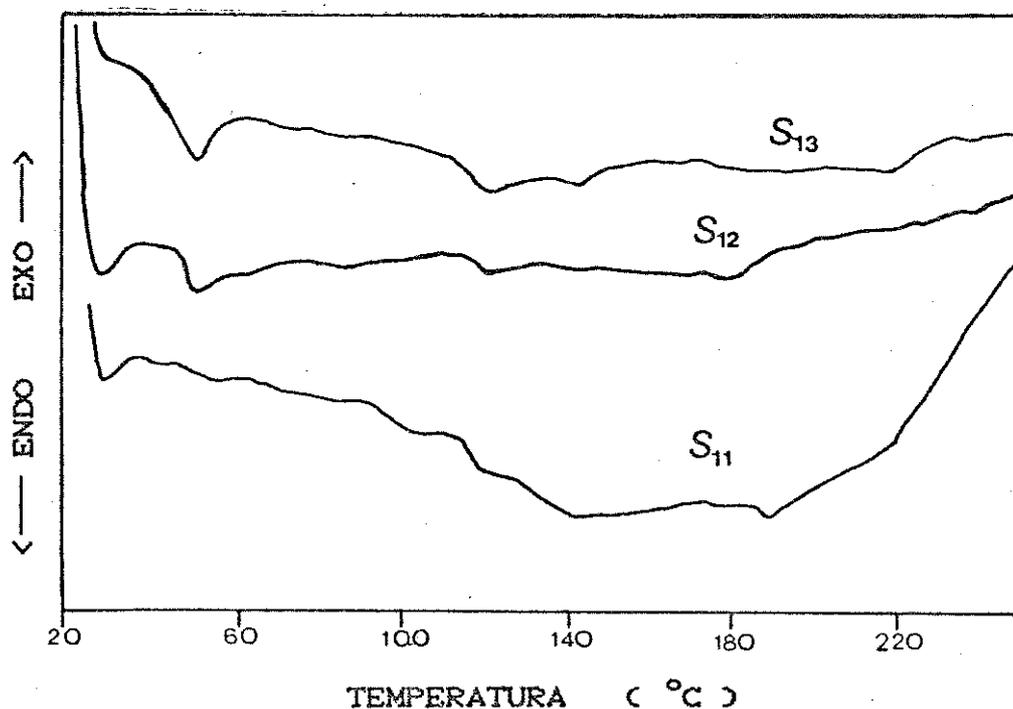


figura 62- Curvas de CDV dos produtos S_{11} , S_{12} e S_{13}

A presença de várias temperaturas de transição vítrea pode indicar a ocorrência de mistura de copolímeros com composições diversas, alta polidispersão de massas molares e também a presença de blocos de homopolímeros¹⁰⁰. Em relação aos copolímeros obtidos neste trabalho, não se pode descartar nenhuma dessas possibilidades para explicar o comportamento observado.

Outras transformações térmicas foram observadas nas calorimetrias diferenciais de varredura, em temperaturas próximas a 200 °C. Como pode ser verificado na figura 63. A transição mencionada acima é exotérmica e muito larga.

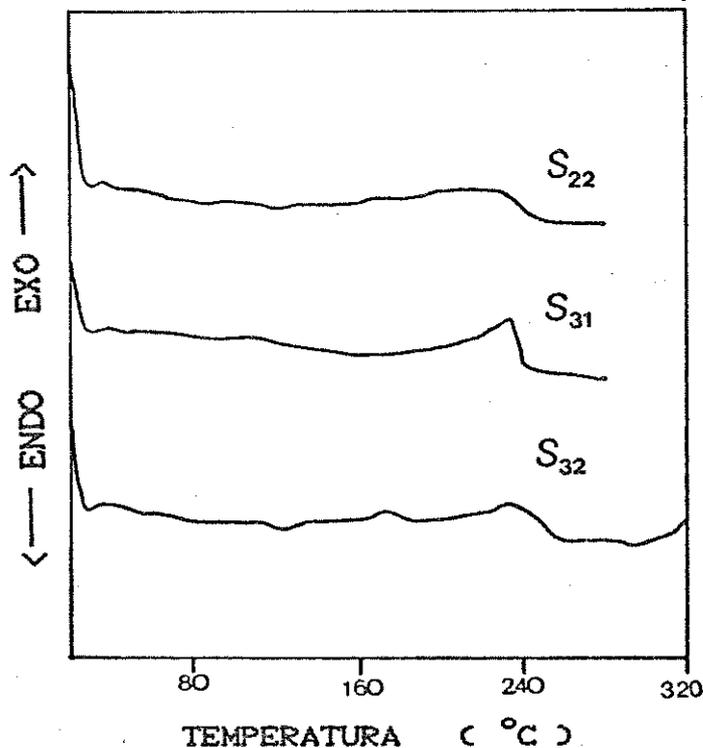
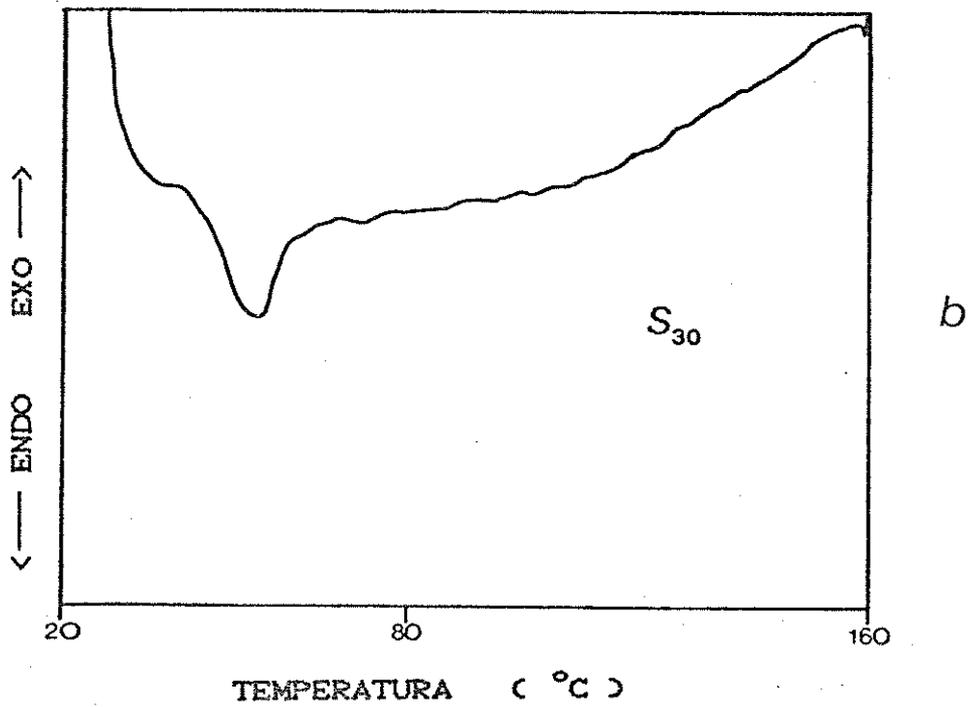
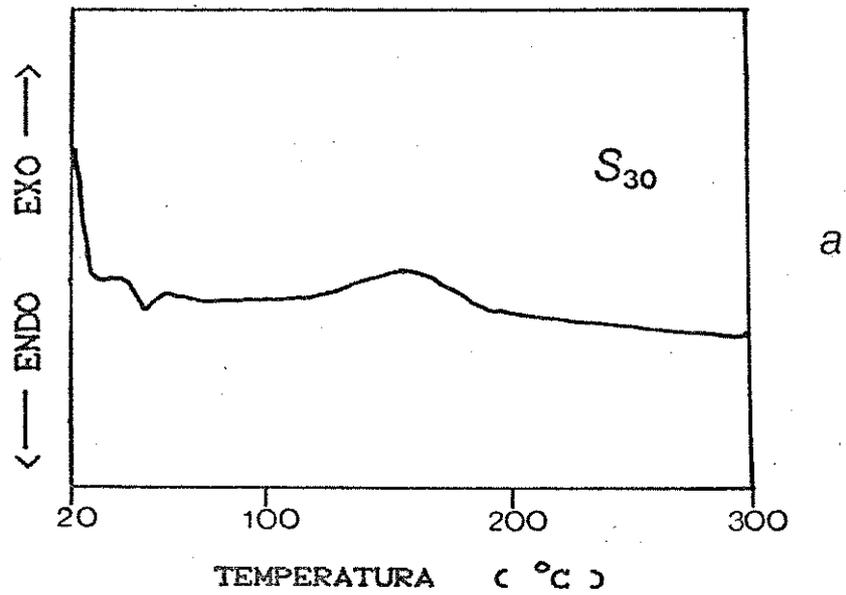


figura 63- Curvas de CDV dos produtos S₂₂, S₃₁ e S₃₂

Poucos estudos relativos à transformações térmicas em polissilanos são descritos na literatura, com excessão de alguns trabalhos referentes a polissilanos com substituintes alquila de cadeia longa, como por exemplo: n-hexil, n-heptil, etc⁵⁵. Miller, relata que polissilanos contendo somente substituintes arílicos na cadeia lateral sofrem transformações irreversíveis por volta de 200 °C, as quais não são acompanhadas por perdas significativas de massa²⁶.

Com o objetivo de confirmar a descrição de Miller, decidiu-se verificar se a transição observada nos produtos obtidos era irreversível, e especular um pouco mais a respeito de sua natureza. O produto S₃₀ foi escolhido aleatoriamente para este fim, já que apresentava uma transição larga, anterior à decomposição, começando em 120 °C e indo até 190 °C (figura 64a). Esta transição desapareceu após o aquecimento de S₃₀ à temperatura de 160 °C por 10 minutos, como pode ser visto nas figuras 64b e 64c, mostrando de fato a irreversibilidade da mesma.

De um modo geral, transições exotérmicas largas podem estar relacionadas, entre outros fatores, a processos de reticulação de polímeros e também à cristalização de partes amorfas do mesmo¹⁰⁰. Para se verificar estes fatores, obteve-se os espectros IV na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e o difratograma de raios-X do produto S₃₀ antes e depois do aquecimento.



figuras 64a e b- Curvas de CDV do produto S₃₀ (a) antes do aquecimento , (b) aquecimento isotérmico em 160 °C

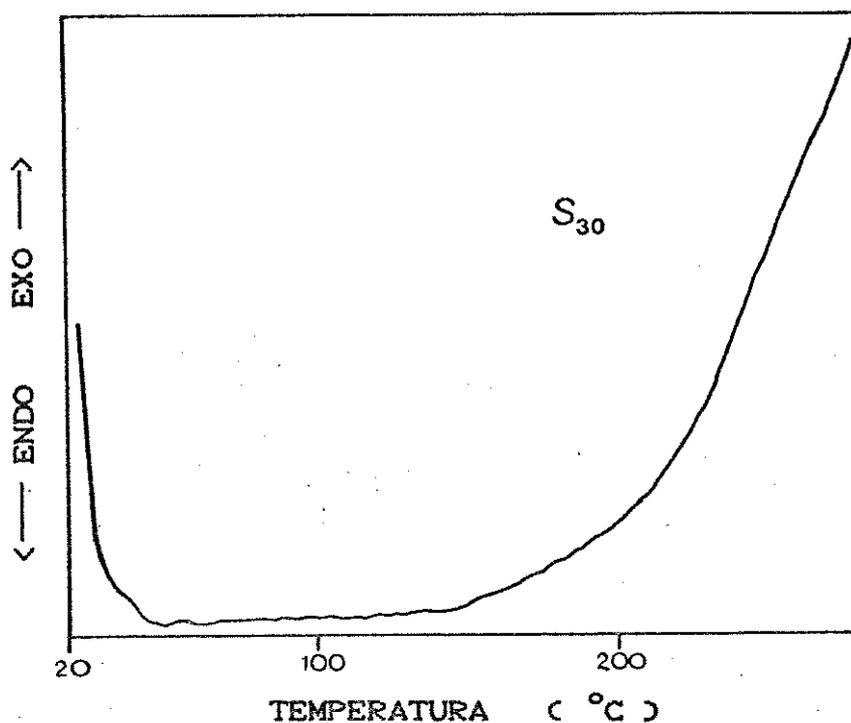


figura 64c- Curva de CDV do produto S_{30} após o aquecimento isotérmico

Em relação a espectroscopia IV, não se observou nenhuma modificação no perfil do espectro antes e após o aquecimento. Caso houvesse reticulação, uma banda em 2100 cm^{-1} , relativa ao estiramento Si-H e de alto coeficiente de absorvidade, poderia ser constatada.

Os difratogramas de raios-X obtidos antes e depois do aquecimento podem ser vistos na figura 65. Constata-se que após o aquecimento, o halo inicialmente observado entre 6 e 15° , em valores de 2θ , sofreu um significativo

alargamento, assim como o halo centrado em 20° .

Apesar de não terem sido feitas outras medidas experimentais a respeito das transições irreversíveis, observadas por volta de 200°C , nas calorimetrias diferenciais de varredura, pode-se sugerir que estas referem-se provavelmente à acomodações das cadeias poliméricas no sólido, as quais devem ser entropicamente favorecidas, levando o sistema a um arranjo mais estável.

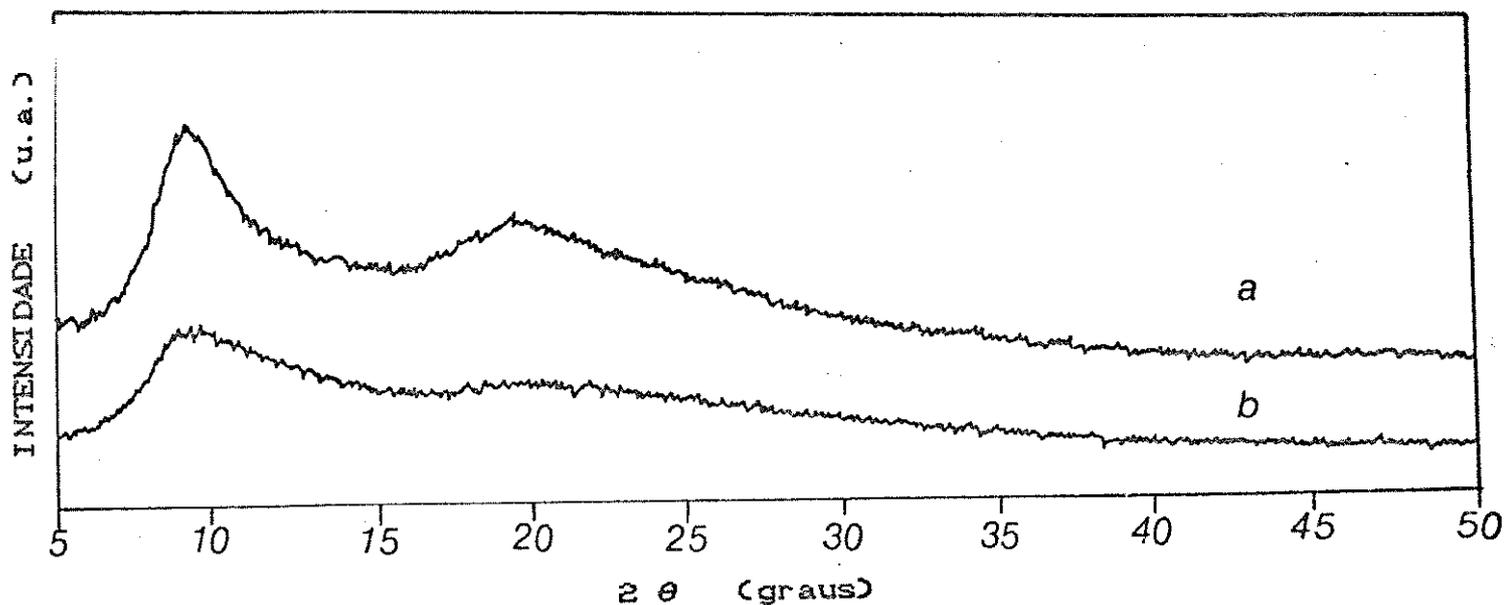


figura 65- Difrátogramas de Raios-X do produto S_{30}

(a) antes do aquecimento, (b) após o aquecimento

O produto S_{61} , caracterizado como decafenilciclopentassilano, $(SiPh_2)_5$, apresentou um pico endotérmico, anterior à decomposição, em $203\text{ }^\circ C$, como pode ser verificado na figura 66. Esta transição pode ser atribuída a uma transformação térmica envolvendo a formação de uma nova fase cristalina⁷⁶.

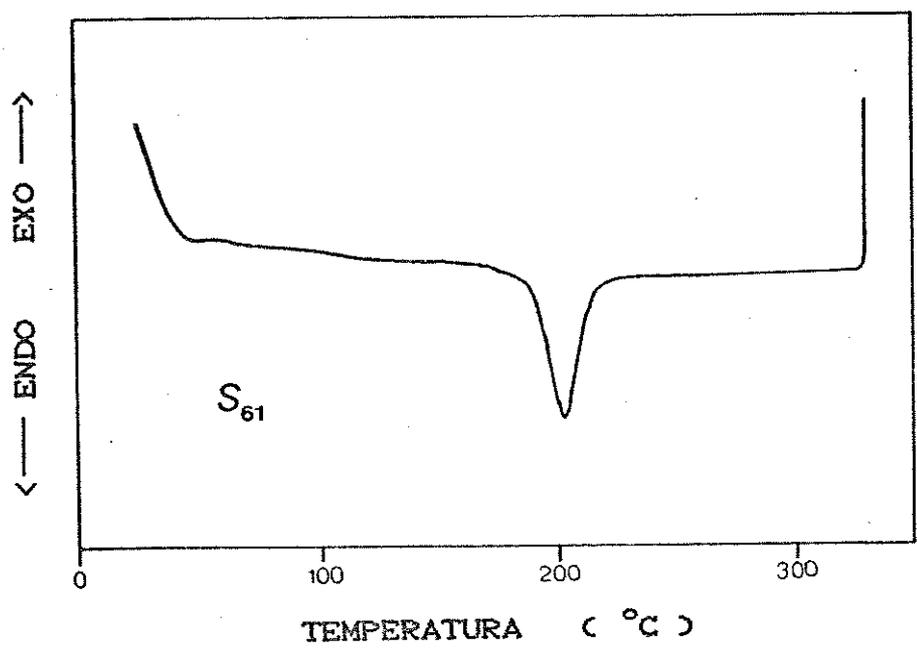


figura 66- Curva de CDV do produto S_{61}

Em relação ao comportamento térmico dos produtos insolúveis, o produto I_1 apresentou um perfil semelhante ao do polidimetilssilano descrito na literatura⁷⁴ sendo observados na calorimetria diferencial de varredura do mesmo, picos largos e endotérmicos em $155\text{ }^\circ C$ e $230\text{ }^\circ C$, aproximadamente, como pode ser verificado na figura 67.

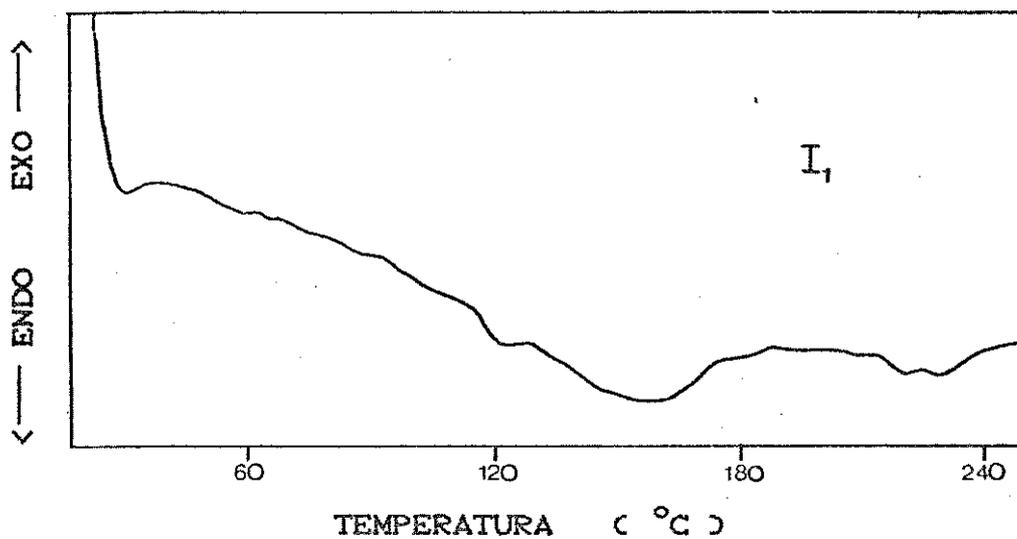


figura 67- Curva de CDV do produto I₁

Para este polímero, a transição observada em 155 °C é atribuída a uma mudança de fase cristalina, sem alteração da conformação original da cadeia polimérica, e aquela observada em 230 °C, corresponde a uma transição envolvendo desordem conformacional⁷⁴.

O produto I_2 , que foi caracterizado como constituído basicamente por $(SiMe_2)_m$, embora apresentasse uma pequena quantidade de unidades $SiPh_2$, mostrou como já descrito anteriormente um difratograma um pouco diferente do correspondente padrão de polidimetilssilano. Em relação ao comportamento térmico (figura 68) também foi diferente do referido padrão, mostrando um pico muito largo e exotérmico, a uma temperatura de $190^\circ C$, lembrando o comportamento observado para alguns copolímeros solúveis.

Os produtos I_{5b} , I_{6b} também apresentaram um pico exotérmico e largo em aproximadamente $200^\circ C$, como pode ser observado na figura 69, exemplificado pelo último

Os produtos I_4 , I_{5a} , I_{6a} e I_9 , por sua vez, apresentaram um único pico endotérmico muito fino em aproximadamente $318^\circ C$, o qual é característico da fusão do $(SiPh_2)_4^{76}$, como mostra a figura 70. (ilustrado pelo I_{6a})

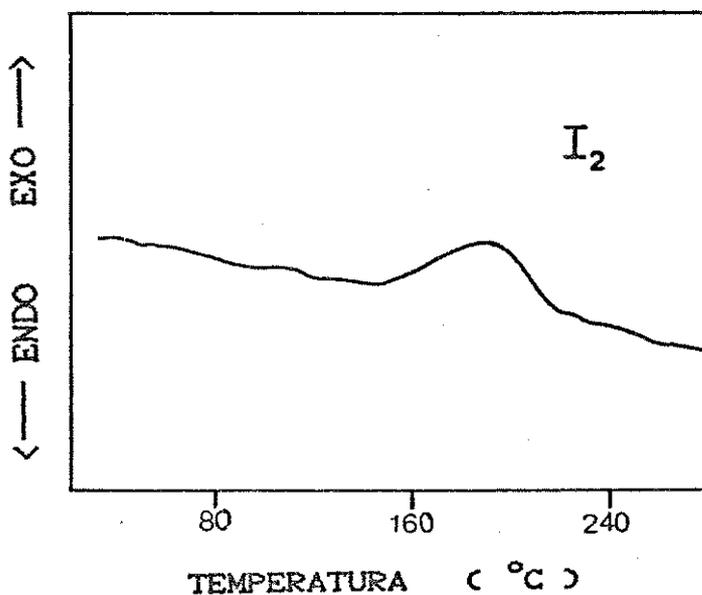
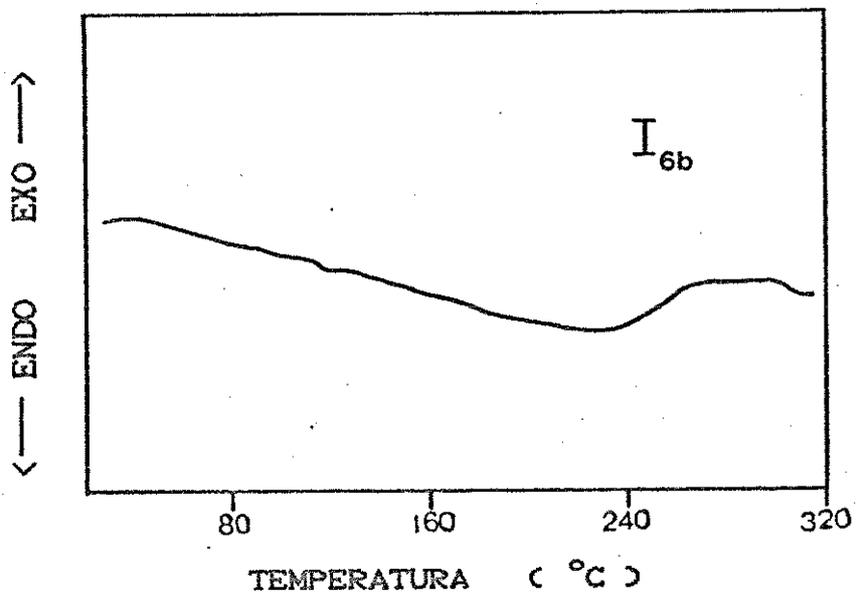
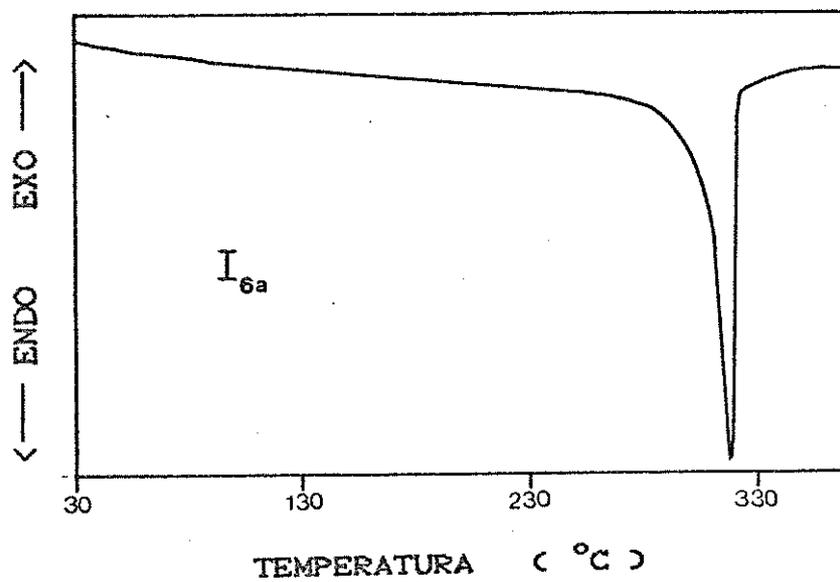


figura 68- Curva de CDV do produto I_2

figura 69- Curva de CDV do produto I_{6b}figura 70- Curva de CDV do produto I_{6a}

VI - CONCLUSÕES

As reações de policondensação de SiMe_2Cl_2 e SiPh_2Cl_2 , utilizando-se o sistema Na° /tolueno, forneceram produtos solúveis e insolúveis, com características diversas e em proporções variadas de acordo com a razão molar utilizada.

A policondensação a partir de SiMe_2Cl_2 forneceu, como esperado, exclusivamente o polidimetilssilano de alto grau de cristalinidade, enquanto a partir de SiPh_2Cl_2 gerou compostos cíclicos perfenilados, principalmente $(\text{SiPh}_2)_4$ de baixa solubilidade, e $(\text{SiPh}_2)_5$ solúvel.

Já nas reações de copolimerização destes dois monômeros, em presença de porcentagens relativamente baixas do monômero fenilado (11%, 20%), em relação ao metilado, foram obtidos além de copolímeros solúveis do tipo $(\text{SiMe}_2)_m(\text{SiPh}_2)_n$, o polidimetilssilano insolúvel, em quantidades apreciáveis. Nestas sínteses, os copolissilanos solúveis apresentaram alta polidispersão de massas molares (MMD), com distribuição bimodal na região de \overline{MM} entre 2×10^5 e 4×10^3 , e foram constituídos por mistura de copolímeros com composições diversas. De um modo geral, a porcentagem de SiPh_2 presente nos mesmos foi superior à porcentagem de SiPh_2Cl_2 utilizada.

Na síntese realizada com quantidades aproximadamente equimolares dos comonômeros, foi onde se obteve um maior rendimento de produtos solúveis. Estes apresentaram distribuição de \overline{MM} trimodal e alta polidispersão, sendo que

os valores de \overline{MM} ficaram entre 9×10^5 e 1×10^9 . A composição destes copolímeros também não foi uniforme.

As reações conduzidas com altas porcentagens do monômero fenilado (80%, 87% e 95%) geraram quantidades apreciáveis do octafenilciclotetrassilano. Além deste, obteve-se também produtos solúveis com composições mais uniformes que os anteriormente obtidos, com baixa polidispersão e distribuição bimodal de \overline{MM} , ficando os valores de \overline{MM} entre $5,5 \times 10^3$ e $1,2 \times 10^3$. Estes produtos foram constituídos por mistura de oligômeros e compostos cíclicos, entre eles o decafenilciclopentassilano.

Estes resultados sugerem que altas porcentagens do monômero fenilado geram muitos iniciadores de cadeia devido a alta reatividade deste monômero frente ao Na^0 , o que impossibilita o crescimento pronunciado de cadeias poliméricas.

Os espectros eletrônicos de absorção dos copolímeros obtidos apresentaram valores de λ_{max} correspondentes à transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$, na região de 310 a 350 nm, refletindo entre outros fatores, o efeito da composição da cadeia polimérica e da massa molar dos mesmos. Em alguns produtos, embora as \overline{MM} tenham sido relativamente baixas, observou-se que a banda de absorção da transição acima referida, ocorreu na mesma região do espectro daquelas verificadas para os copolímeros de alta \overline{MM} . Este fato pode ser atribuído principalmente à presença de altas porcentagens de unidades SiPh_2 na cadeia polimérica.

Os difratogramas de raios-X dos produtos insolúveis $(\text{SiMe}_2)_m$ e $(\text{SiPh}_2)_4$ mostraram alto grau de cristalinidade para estes sólidos. Os produtos oligoméricos de baixa solubidade obtidos nas sínteses realizadas com altas % SiPh_2Cl_2 , e constituídos basicamente por unidades SiPh_2 , apresentaram um difratograma que sugere a existência de apenas ordem a longa distância nestes produtos.

Já os copolímeros solúveis, puderam ser caracterizados como sólidos não cristalinos, embora em alguns casos foi possível observar alguma segregação de microfases, devido provavelmente, à presença de blocos de unidades SiMe_2 . Em outros, a observação de reflexões largas na região de distâncias intercadeias, sugere a ocorrência de ordem a longa distância nestes polímeros.

Em relação ao comportamento térmico, as análises termogravimétricas mostraram que a decomposição dos copolímeros não é apenas função da razão $\text{SiPh}_2/\text{SiMe}_2$, refletindo, entre outros fatores, a distribuição das unidades monoméricas na cadeia polimérica.

Nas análises de calorimetria diferencial de varredura, observou-se para alguns produtos, a presença de várias temperaturas de transição vítrea, o que pode ser entendida pela alta polidispersão de MM e pela ocorrência de mistura de copolímeros nestes produtos. Alguns copolímeros apresentaram, em temperaturas próximas a 200°C , transformações exotérmicas irreversíveis, provavelmente associadas às acomodações das cadeias poliméricas no sólido, que devem ser entropicamente favorecidas.

VII - REFERÊNCIAS

- /1/ Berzelius, J.J. *Versuch über die Theorie der Chemischen Proportionen*. 1819 (em Patai, S.; Rappoport, Z.; "The Chemistry of Organic Silicon Compounds" part 1, John Wiley & Sons Ltd, New York. 1989, capítulo 1).
- /2/ Buff, H.; Wohler, F. *Libigs Ann. Chem.* 1857, 104, 94.
- /3/ Friedel, C.; Landenburg, A. *Ann. Chem.* 1880, 203, 241.
- /4/ Kipping, F.S. *Proc. R. Soc. London. Ser. A.* 1937, 159, 139.
- /5/ Sullivan: em Schorsch, G. "Silicones, Production and applications". Nouvelle Librairie S.A. Paris 1988.
- /6/ Rochow, E.G. *J. Am. Chem. Soc.* 1945, 67, 963.
- /7/ Kipping, F.S. *J. Chem. Soc.* 1921, 119, 830.
- /8/ Kipping, F.S. *J. Chem. Soc.* 1924, 125, 2291.
- /9/ Gilman, H.; Schwebke, G.L. *Adv. Organomet. Chem.* 1964, 1, 89 e referências citadas.
- /10/ Gilman, H.; Schwebke, G.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 2613.
- /11/ Gilman, H.; Schwebke, G.L. *J. Organomet. Chem.* 1965, 3, 382.
- /12/ Burkhard, C. *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 963
- /13/ a) Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M. *Chem. Lett.* 1975, 931.
b) Yajima, S.; Okamura, K.; Hayashi, J.; Omori, M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1976, 59, 324.

- c) Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Hayashi, J.; Iimura, M.
J. Mater. Sci. 1978, 2569.
- /14/ Kumada, M.; Tamao, K. *Adv. Organomet. Chem.* 1968, 6,
19 e referências citadas.
- /15/ West, R.; Carberry, E. *Science* 1975, 189, 179
- /16/ Brough, L.F.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103,
3049.
- /17/ Gilman, H.; Atwell, W.H.; Cartledge, F.K. *Adv.
Organomet. Chem.* 1966, 4, 1 e referências citadas.
- /18/ Hengge, E. *Phosphorus and Sulfur* 1986, 28, 43 e
referências citadas.
- /19/ West, R. *Pure and Appl. Chem.* 1982, 54, 1041.
- /20/ Husk, G.R.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 3993
- /21/ Mazdyasni, K.S.; West, R.; David, L.D. *J. Am. Ceram.
Soc.* 1978, 61, 504.
- /22/ West, R.; David, L.D.; Djurovich, P.I.; Stearley, K.L.;
Srinivasan, K.S.V.; Yu, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1981,
103, 7352.
- /23/ Wesson, J.D.; Willians, T.C. *J. Polym. Sci., Part A:
Polym. Chem.* 1980, 18, 959.
- /24/ Trujillo, R.E. *J. Organomet. Chem.* 1980, 198, C27
- /25/ West, R. *J. Organomet. Chem.* 1986, 300, 327 e
referências citadas.
- /26/ Miller, R.D.; Michl, J. *Chem. Rev.* 1989, 1359 e
referências citadas.

- /27/ a) West, R. In *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*; Hench, L.; Ulrich, D.C., Eds; John Wiley and Sons : New York, 1984, part 3, capítulo 9.
- b) Hasegawa, Y.; Okamura, K. *J. Mater. Sci.* 1983, 18, 3663.
- c) Hasegawa, Y.; Okamura, K. *J. Mater. Sci.* 1985, 20, 321.
- d) Yajima, S. *Ceram. Bull.* 1983, 62, 893.
- /28/ a) Kepler, R.G.; Zeigler, J.M.; Harrah, L.A.; Kurtz, S.R. *Phys. Rev. B* 1987, 35, 2818.
- b) Fujino, M. *Chem. Phys. Lett.* 1987, 136, 451
- /29/ a) Reichmanis, E.; Thompson, L.F. *Chem. Rev.* 1989, 1273 e referências citadas.
- b) Miller, R.D.; Hofer, G.N.; Fickes; Willson, C.G.; Marinero, E.; Trefonas III, P.; West, R. *Polym. Eng. and Sci.* 1986, 26, 1129.
- /30/ Wolff, A.; West, R. *Appl. Organomet. Chem.* 1987, 1, 7
- /31/ a) Kajzar, F.; Messier, J.; Rosilio, C. *J. Appl. Phys.* 1986, 60, 3040.
- b) Baumert, J.C.; Bjorklund, C.G.; Jundt, D.H.; Jurich, M.C.; Looser, H.; Miller, R.D.; Rabolt, J.; Sooriyakumaran, R.; Swalen, J.D.; Twieg, R.J. *Appl. Phys. Lett.* 1988, 53, 1147.
- c) Hornak, L.A.; Werdman, T.W.; Kwock, E.W. *J. Appl. Phys.* 1990, 67, 2235.
- /32/ Recomendações 1985 (IUPAC) *Pure & Appl. Chem.* 1985, 57, 1427.

- /33/ Gilman, H.; Atwell, W.H.; Schwebke, G.L. *J. Organomet. Chem.* 1964, 2, 369.
- /34/ Carberry, E.; West, R.; Glass, G.E. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 5446.
- /35/ a) Trasen, V.F.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 6824.
b) Sakurai, H.; Kira, M.; Uchida, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 6826.
- /36/ Bock, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1627 e referências citadas.
- /37/ Pitt, C.G., in *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-group Elements*; Rheingold, A.L., Ed.; Elsevier: New York, 1977, capítulo 8.
- /38/ a) Zeigler, J.M. *Polym. Prepr.* 1986, 27, 109.
b) Zeigler, J.M.; Harrah, L.A.; Johnson, A.W. *Polym. Prepr.* 1987, 28, 424.
- /39/ Hengge, E. *Top. Curr. Chem.* 1974, 51.
- /40/ Hengge, E. *J. Organomet. Chem. Lib.* 1979, 9, 261.
- /41/ a) Worsfold, D.J. in *Inorganic and Organometallic Polymers*; ACS Symposium Series 360; Zeldin, M.; Wynne, K.J.; Allcock, Eds; American Chemical Society: Washington, D.C., 1989, capítulo 9.
b) Gauthier, S.; Worsfold, D.J. *Macromolecules* 1989, 22, 2213.
c) Worsfold, D.J. *Polym. Prepr.* 1987, 28, 415.
- /42/ Devaux, J.; Sledz, J.; Schué, F.; Giral, L.; Naarman, H. *Eur. Polym. J.* 1989, 25, 263.

- /43/ Miller, R.D.; Thompson, D.T.; Sooriyakumaran; Fickes, submetido.
- /44/ a) Bianconi, P.A.; Hofer, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2342.
- b) Bianconi, P.A.; Schilling, F.S.; Weidman, T.W. *Macromolecules* 1989, 2, 1697.
- /45/ a) Miller, R.D.; Rabolt, J.F.; Sooriyakumaran, R.; Fleming, W.; Fickes, G.N.; Farmer, B.L.; Kusmany, H. in *Inorganic and Organometallic Polymers; ACS Symposium Series 360; American Chemical Society: Washington, D.C. 1988, capitulo 4, pag. 43.*
- b) Matyjaszewski, K.; Chen, Y.L.; Kim, H.K. in *Inorganic and Organometallic Polymers; ACS Symposium Series 360; American Chemical Society: Washington, D.C. 1988, capitulo 6, pag. 78.*
- /46/ Kim, H.K.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3321.
- /47/ Matyjaszewski, K. *XXII Organosilicon Symposium. Michigan-USA 1990, 224.*
- /48/ Trefonas III, P.; Djurovich, P.I.; Zhang, X.H.; West, R.; Miller, R.D.; Hofer, D.J. *J. Polym. Sci., part C: Polym. Lett.* 1983, 21, 819.
- /49/ Aitken, C.T.; Harrod, J.F.; Samuel, E. *J. Organomet. Chem.* 1985, 279, C11.
- /50/ Aitken, C.T.; Harrod, J.F.; Samuel, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4059.

- /51/ Harrod, J.F. in *Inorganic and Organometallic Polymers*; ACS Symposium Series 360, Zeldin, M.; Wynne, K.J.; Allcock, H.R.; Eds; American Chemical Society: Washington, D.C. 1988, capitulo 7.
- /52/ Miller, R.D.; Sooriyakumaran, R.J. *Macromolecules* 1988, 21, 3120.
- /53/ Miller, R.D.; Sooriyakumaran, R.J. *J. Polym. Sci., part C: Polym. Lett.* 1987, 25, 321.
- /54/ Fujino, M.; Matsumoto, N. IXth International Symposium on Organosilicon Chemistry, July 1990, Edinburgh, U.K..
- /55/ Schilling, F.C.; Bovey, F.A.; Lovinger, A.J.; Zeigler, J.M. in *Silicon Based Polymer Science*, ACS Symposium Series, Zeigler, J.M.; Gordon Fearon, F.W.; Eds; American Chemical Society: Washington, D.C. 1990, capitulo 21, pag. 341.
- /56/ Schilling, F.C.; Bovey, F.A.; Zeigler, J.M. *Macromolecules* 1986, 19, 2309.
- /57/ Wolff, A.R.; Maxka, J.; West, R. *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem.* 1988, 26, 713.
- /58/ Wolff, A.R.; Nozue, I.; Maxka, J.; West, R. *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem.* 1988, 26, 701.
- /59/ a) Cotts, P.M.; Miller, R.D.; Trefonas III, P.; West, R.; Fickes, G.N. *Macromolecules* 1987, 20, 1047.

- b) Cotts, P.M.; Miller, R.D.; Sooriyakumaran, R. in *Silicon Based Polymer Science, ACS Symposium Series*, Zeigler, J.M.; Gordon Fearon, F.W.; Eds; American Chemical Society: Washington, D.C. 1990, *capítulo 23*, pag. 379 e referências citadas.
- c) Cotts, P.M.; Miller, R.D.; Sooriyakumaran, R. *Bull. Am. Phys. Soc.* 1988, 33, 656.
- /60/ Swan, S.; Tsai, Y.G.; Huang, H.Y. *Polym. Prepr.* 1988, 29, 252.
- /61/ a) Michl, J.; Downing, J.W.; Karatsu, T.; Mckinley, A.J.; Poggi, G.; Wallraff, G.M.; Sooryiakumaran, R.; Miller, R.D. *Pure and Appl. Chem.* 1988, 60, 959.
- b) Michl, J.; Downing, J.W.; Karatsu, T.; Klingensmith, K.A.; Wallraff, G.M.; Miller, R.D. em *Inorganic and Organometallic Polymers; ACS Symposium Series 360*; Zeldin, M.; Wynne, K.; Allcock, H.; Eds; American Chemical Society: Washington, D.C. 1988, *capítulo 5*, 61.
- /62/ a) Bock, H.; Ensslin, W. *Angew. Chem. Int, Ed, Engl.* 1971, 10, 104.
- b) Bock, H.; Enslin, W.; Fehér, F.; Freund, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 668.
- c) Dyachkov, P.N.; Ioslovich, N.V.; Levin, A.A. *Theor. Chim. Acta* 1975, 40, 237.
- /63/ a) Herman, A.; Dreczewski, B.; Wojnowski, W. *Chem. Phys.* 1985, 98, 475.
- b) Boberski, W.G.; Allred, A.L. *J. Organomet. Chem.* 1975, 88, 65.

- c) Pitt, C.G.; Bursey, M.M.; Rogerson, P.F. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 519.
- /64/ Herman, A.; Dreczewski, B.; Wojnowski, W. *J. Organomet. Chem.* 1983, 7, 251.
- /65/ a) Bigelow, R.W.; Mc.Grane, K.M. *J. Polym. Sci., part B: Polym. Phys.* 1986, 24, 1233.
b) Bigelow, R.W. *Chem. Phys. Lett.* 1986, 126, 63.
c) Bigelow, R.W. *Organometallics* 1986, 5, 1502.
d) Klingensmith, K.A.; Downing, J.W.; Miller, R.D.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7438.
- /66/ Haleri, E.A.; Winkelhofer, G.; Meisl, M.; Janoschek, R.J. *J. Organomet. Chem.* 1985, 294, 151.
- /67/ a) Mintmire, J.W.; Oritz, I.V. *Macromolecules* 1988, 21, 1189.
b) Nelson, J.T.; Pietro, J.W. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 1365.
- /68/ a) Takeda, K.; Matsumoto, N.; Fukuchi, M. *Phys. Rev. B* 1984, 30, 5871.
b) Teramae, H.; Yamabe, T.; Iamamura, A. *Theor. Chim. Acta* 1983, 64,1.
c) Takeda, K.; Fujino, M.; Seki, K.; Ionokuchi, H. *Phys. Rev. B* 1987, 36, 8129.
d) Takeda, K.; Teramae, H.; Matsumoto, N. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 8186.
e) Seki, K.; Mori, T.; Ionokuchi, H.; Murano, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1989, 61, 351.
- /69/ Sandorfy, C. *Can. J. Chem.* 1955, 33, 1337.

- /70/ a) Takeda, K.; Matsumoto, N. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1985, 18, 6121.
b) Loubirel, G.; Zeigler, J. *Phys. Rev. B* 1986, 33, 4203.
- /71/ Schweize, K.S.; Harrah, L.A.; Zeigler, J.M. in *Silicon Based Polymer Science, ACS Symposium Series*, Zeigler, J.M.; Gordon Fearon, F.W.; Eds; American Chemical Society: Washington, D.C. 1990, *capitulo 22*, pag. 379 e referências citadas.
- /72/ West, R.; Zhang, X.H. *J. Polym. Sci. part A: Polym. Chem.* 1984, 22, 159.
- /73/ Wesson, J.P.; Willians, T.O. *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem.* 1979, 17, 2833.
- /74/ Lovinger, J.A.; Davis, D.D.; Schilling, F.C.; Padden, F.J.; Bovey, F.A. *Polym. Commun.* 1989, 30, 263.
- /75/ Lovinger, A.J.; Davis, D.D.; Schilling, F.C.; Padden, F.J.; Bovey, F.A. *Macromolecules* 1991, 24, 132.
- /76/ M'Hirsi, M; Brini, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 1509.
- /77/ Gilman, H.; Schwebke, G.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 2693.
- /78/ Bellamy, L.J. "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons, New York, 1966.
- /79/ Patai, S.; Rappoport, Z. "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", part 1, John Wiley & Sons Ltd, New York, 1989, *capitulo 6*, pag. 413.

- /80/ a) Hengge, E.; Kollman, G. *Monatsh. Chem.* 1978, 109, 477.
- b) Hengge, E.; Stüger, H. *Monatsh. Chem.* 1980, 111, 1043.
- c) Hengge, E.; Lunzer, F. *Monatsh. Chem.* 1976, 107, 371
- d) Hengge, E.; Sommer, R. *Monatsh. Chem.* 1977, 108, 1413.
- /81/ Mitter, F.K.; Pollhammer, G.I.; Hengge, E. *J. Organomet. Chem.* 1986, 314, 1.
- /82/ West, R.; David, L.D.; Djurovich, P.I.; Yu, H. Sinclair, R. *Ceram. Bull.* 1983, 62, 899.
- /83/ West, R.; Zhang, X.H. *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem.* 1984, 22, 159.
- /84/ West, R.; Zhang, X.H. *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem.* 1984, 22, 225.
- /85/ West, R.; Zhang, X.H. *J. Polym. Sci., part C: Polym. Lett.* 1985, 23, 479.
- /86/ Swan, S.P.; Tssai, Y.G.; Huang, H.Y. *Polym. Prepr.* 1987, 28, 260.
- /87/ Fujino, M.; Matsumoto, N. *J. Polym. Sci., part C: Polym. Lett.* 1988, 26, 109.
- /88/ Qiu, H.; Chen, J.; Feng, S.; Du, Z. *J. Polym. Sci., part C: Polym. Lett.* 1989, 27, 469.
- /89/ Qiu, H.; Du, Z. *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem.* 1989, 27, 2861.

- /90/ Qiu, H. ; Du, Z. *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem.* 1989, 27, 2849.
- /91/ West, R. in *Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S.; Rappoport, Z.; Eds; Wiley: New York 1989, *capitulo 19*, 1207.
- /92/ McGarvey, B.R.; Schlick, S. *J. Polym. Sci., part B: Polym. Phys.* 1982, 20, 2145.
- /93/ Yogenda, G.; Cypryk, M.; Matyaszewski, K. *XXII Organosilicon Symposium*, Michigan - USA 1990, pag. 270.
- /94/ Chen, S.M.; David, L.D.; Haller, K.J.; Wadsworth, C.; West, R. *Organometallics* 1983, 2, 409.
- /95/ Helmer, B.J.; West, R. *J. Organomet. Chem.* 1982, 236, 21.
- /96/ Snyder, L. R.; Kirkland, J.J. "Introduction to Modern Liquid Chromatography", John Wiley & Sons, New York 1979, *Capitulo 12*, pag. 483.
- /97/ Pitt, C. G.; Carey, R.N.; Toren, E.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 3806.
- /98/ Trefonas III, P.; West, R.; Miller, R.D.; Hofer, D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett. Ed.* 1983, 21, 823.
- /99/ Harrah, L.A.; Zeigler, J.M. *Macromolecules* 1987, 20, 601.
- /100/ Sperling, L.H. "Introduction to Physical Polymer Science". John Wiley & Sons, New York 1986.
- /101/ a) Weber, P.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Miller, R.D. *J. Phys. France* 1989, 50, 793.

b) Lovinger, A.J.; Schilling, F.C.; Bovey, F.A.;
Zeigler, J.M. *Macromolecules* 1986, 19, 2657.

c) Schilling, F.C.; Lovinger, A.J.; Zeigler, J.M.;
Davis, D.D.; Bovey, F.A. *Macromolecules* 1989, 22,
3055.

/102/ Azuke, T.; West, R. *Macromolecules* 1991, 24, 343

/103/ Pawlenko, S. "Organosilicon Chemistry." Walter de
Gruyter, New York 1986, capítulo 1.