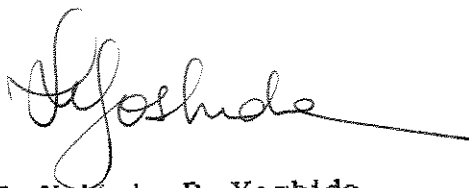


Instituto de Química

Este exemplar corresponde a redação
final da Tese defendida por
Marcello Nunes Mori e aprovado pela
Comissão Julgadora.



Prof.ª Dra. I. Valéria P. Yoshida

SÍNTESE E ALGUMAS PROPRIEDADES DE
OLIGO E POLISSILARILENOS

Autor : Marcello Nunes Mori *nv*

Orientador : Prof.ª Dra. I. Valéria P. Yoshida *+*

mes
Campinas SP - 1991

*Aos meus pais, pela oportunidade,
compreensão e apoio nas horas
mais difíceis, dedico esta Tese.*

*Eu acredito que os sonhos sejam aqueles
desejos desesperados do homem,
que transbordam e aparecem em seu sono,
e contudo apresentam sentimentos tão vivos
que parecem experiências reais.*

Akira Kurosawa

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida pela orientação, dedicação, amizade e compreensão durante a realização da Tese.

A Profa. Dra. Tereza D. Z. Atvarz pelo auxílio durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Serra pelo empréstimo de equipamento para as medidas de fluorescência.

Ao Prof. Robert West pelas valiosas sugestões.

A Helena , Cássia, Marcia e Delma pelo auxílio e amizade durante a realização da Tese.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A FAPESP e Programa de Química para Eletrônica (FINEP-PQME / IQ-UNICAMP) pela ajuda financeira.

A Patricia pelas discussões e incentivo durante estes tres anos de trabalho.

A Silvia (loira) pelo carinho, dedicação e compreensão.

Aos amigos Dri, Beth, Aninha, Lolly, Gi, Denilse, Flávio, Mário, Andrea e Roger por estes anos de convivência.

Aos colegas do L.O.M..

Ao Barney "in memorian".

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a - assimétrico

abs - absorção

ant - antraceno

ATG - análise termogravimétrica

emis. - emissão

ENDO - endotérmica

Et - etila

Et₂O - éter etílico

F - forte

f - fraca

ff - muito fraca

F.F. - faixa de fusão

HOMO - orbital molecular ocupado de maior energia

IV - infravermelho

L - larga

LUMO - orbital molecular não ocupado de menor energia

máx. - máxima(o)

M - multiplicidade

Me - metila

$\overline{M}_n$ - massa molar média numérica

MM - massa molar

o - ombro

Ph - fenila

P.E. - ponto de ebulição

ref. - refluxo

R.M.N. - ressonância magnética nuclear

s - simétrico

THF - tetrahidrofurano

u.a. - unidade arbitrária

u.s. - ultra-som

δ - deformação (referente a IV)

δ - deslocamento químico (referente a R.M.N.)

ϵ - coeficiente de absortividade molar

ψ - orbital molecular

ν - estiramento

$\bar{\nu}$ - numero de onda

ρ - rocking

ω - wagging

λ - comprimento de onda

INDICE

página

INDICE DE FIGURAS_ _ _ _ _	1
INDICE DE TABELAS _ _ _ _ _	vi
I. - Preliminares_ _ _ _ _	1
II. - Introdução_ _ _ _ _	3
II.1. - Poli-p-silfenilenos_ _ _ _ _	4
II.1.1. - Métodos de síntese_ _ _ _ _	5
II.1.2. - Espectro eletrônico de compostos moleculares do tipo p-silfenilenos_ _ _ _ _	12
II.2. - Derivados do tipo silantrilenos_ _ _ _ _	16
III. - Objetivo_ _ _ _ _	19
IV. - Parte Experimental_ _ _ _ _	21
IV.1. - Reagentes e solventes utilizados_ _ _ _ _	21
IV.2. - Síntese dos compostos moleculares tipo p-silfenilenos_ _ _ _ _	24
IV.2.1. - Síntese do dimetilbis(p-clorofenil)silano (M1)_ _ _ _ _	25
IV.2.2. - Síntese do p-bis(trimetilssilil)benzeno (M2)_	27
IV.2.3. - Síntese do tetrafenilssilano (M3)_ _ _ _ _	28
IV.3. - Síntese do 9,10-dibromoantraceno_ _ _ _ _	30
IV.4. - Síntese dos oligo e poli-p-silfenilenos_ _ _	31
IV.4.1. - Ativação do magnésio metálico e formação do reagente de Grignard_ _ _ _ _	33
IV.4.2. - Condensação do reagente de Grignard com o diclorodiorganossilano_ _ _ _ _	36
IV.4.3. - Policondensação tipo Wurtz do diclorodimetilssilano e dimetilbis(p-clorofenil)silano_	38
IV.5. - Caracterização e medidas físicas_ _ _ _ _	41
IV.5.1. - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton e carbono-13 (R.M.N. - ^1H e ^{13}C)_ _ _	42

IV.5.2. - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho(IV)	42
IV.5.3. - Osmometria de pressão de vapor	42
IV.5.4. - Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta	43
IV.5.5. - Espectroscopia eletrônica de emissão na região do ultravioleta-visível	43
IV.5.6. - Análise termogravimétrica (ATG)	44
IV.5.7. - Calorimetria diferencial de varredura (CDV)	44
IV.5.8. - Ponto de Fusão	45
V. - Resultados e discussão	46
V.1. - Obtenção dos oligo e poli-p-silfenilenos	46
V.1.1. - Obtenção dos oligo e poli-p-silfenilenos a partir de intermediários organomagnesianos. Influência dos métodos de ativação	53
V.1.2. - Obtenção dos oligo e poli-p-silfenilenos a partir de intermediários organomagnesianos. Influência da reatividade do substrato orgânico	61
V.1.3. - Obtenção dos oligo e poli-p-silfenilenos a partir de intermediários organomagnesianos. Influência dos solventes	64
V.2. - Obtenção dos poli-p-silfenilenos a partir do acoplamento tipo Wurtz	67
V.3. - Caracterização dos produtos obtidos	70
V.3.1. - Caracterização dos oligo e poli-p-silfenilenos	70
V.3.1.1.- Caracterização dos derivados do monômero Me_2SiCl_2	71
V.3.1.2.- Caracterização dos derivados do monômero Ph_2SiCl_2	105
V.3.2. - Caracterização dos derivados do R_2SiCl_2 e 9,10-dibromoantraceno	125
V.4. - Espectro eletrônico dos produtos obtidos	133
V.4.1. - Espectro eletrônico dos oligo e poli-p-silfenilenos	133

V.4.1.1.- Espectro eletrônico de absorção_ _ _ _ _	134
V.4.1.2.- Espectro eletrônico de emissão_ _ _ _ _	152
V.4.2. - Espectro eletrônico dos derivados do	
R_2SiCl_2 e 9,10-dibromoantraceno_ _ _ _ _	173
V.5. - Análise térmica_ _ _ _ _	183
V.5.1. - Análise termogravimétrica (ATG)_ _ _ _ _	183
V.5.2. - Calorimetria diferencial de varredura (CDV)_	192
VI. - Conclusão_ _ _ _ _	197
VII. - Referências_ _ _ _ _	199

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Proposta de um mecanismo radicalar na formação do reagente de Grignard_ _ _ _ _	64
FIGURA 2 - Espectro IV dos compostos OS6 e PI8 obtidos como filmes entre celas de KBr, e pastilha de KBr respectivamente. (Jasco IR-700)_ _ _ _ _	74
FIGURA 3 - Espectro IV dos compostos PS1, OI4 e OI6 obtidos em pastilha de KBr (Jasco IR-700)_ _ _ _ _	75
FIGURA 4 - Espectro IV dos compostos-modelo M2 e M3 obtidos em pastilha de KBr, na região de 1000 a 400 cm^{-1} , nos espectrofotômetros Perkin Elmer-1430 e Jasco IR-700 respectivamente_ _ _ _ _	78
FIGURA 5 - Espectros de R.M.N.- ^1H dos compostos M1, PI121, PI122 e PI123 obtidos em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$. (Varian Gemini-300). .	82
FIGURA 6 - Espectros de R.M.N.- ^1H dos compostos PS1, OI4 e OI6 obtidos em $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. (Brucker AC-200)_ _ _ _ _	83
FIGURA 7 - Espectros de R.M.N.- ^1H dos polímeros PI121, PI122 e PI123 obtidos em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$. (Varian Gemini-300)_ _	85
FIGURA 8 - Espectro IV do composto PI123 obtido em pastilha de KBr. (Jasco IR-700)_ _ _ _ _	88

FIGURA 9a - Espectros de R.M.N. - ¹ H dos compostos OS6 e PI8 obtidos em CCl ₄ /D ₂ O. (Varian Gemini-300)	90
FIGURA 9b - Espectros de R.M.N. - ¹ H dos compostos OS5 e OS9 obtidos em CCl ₄ /CH ₂ Cl ₂ . (Brucker AC-200)	91
FIGURA 10 - Espectros de R.M.N. - ¹³ C dos compostos PS1, OI4 e OI6 obtidos em CCl ₄ . (Brucker AC-200)	96
FIGURA 11 - Espectros de R.M.N. - ¹³ C dos compostos PI121, PI122 e PI123 obtidos em CCl ₄ . (Varian Gemini-300)	98
FIGURA 12 - Espectros de R.M.N. - ¹³ C dos compostos M1, PI121, PI122 e PI123 obtidos em CCl ₄ . (Varian Gemini-300)	102
FIGURA 13 - Espectros IV dos compostos OI5 e OI7 obtidos em pastilha de KBr, e como filmes entre celas de KBr respectivamente. (Jasco IR-700)	108
FIGURA 14 - Espectro IV do composto OS9 obtido como filmes entre celas de KBr. (Jasco IR-700)	109
FIGURA 15 - Espectro IV do composto OI9 obtido em pastilha de KBr. (Jasco IR-700)	110
FIGURA 16 - Espectros de R.M.N. - ¹ H dos compostos OI7 e OS7 obtidos em CDCl ₃ . (Brucker AC-200)	113
FIGURA 17 - Espectros de R.M.N. - ¹³ C do oligômero OS3 obtido em CDCl ₃ . (Brucker AC-200)	117
FIGURA 18 - Espectros de R.M.N. - ¹³ C do oligômero OS5 obtido em CDCl ₃ . (Brucker AC-200)	118
FIGURA 19 - Espectros de R.M.N. - ¹ H dos compostos OS10 e PS11 obtidos em CCl ₄ /CH ₂ Cl ₂ . (Brucker AC-200)	128

FIGURA 20 - Espectros de R.M.N. - ¹³ C dos compostos OS10 e PS11 obtidos em CDCl ₃ . (Brucker AC-200)	131
FIGURA 21 - Espectro eletrônico de absorção dos compostos-modelo M1, M2 e M3. (Varian Cary-2300)	138
FIGURA 22 - Espectro eletrônico de absorção dos compostos PI8 obtido no Varian Cary-2300, e OI4, OI5, OS6 e OS7 obtidos no Intralab DMS-100	140
FIGURA 23 - Espectro eletrônico de absorção do oligômero OI7 obtido em ciclohexano, e à temperatura ambiente. (Intralab DMS-100)	147
FIGURA 24 - Espectro eletrônico de absorção dos polímeros PI121, PI122 e PI123 obtidos à temperatura ambiente e em ciclohexano como solvente. (Intralab DMS-100)	149
FIGURA 25 - Espectro eletrônico de emissão dos compostos M2, OS8, OI6, OS9 (Spex Fluorolog-2) e OI5, PI123 (Perkin Elmer-MPF44B) obtidos à temperatura ambiente e em ciclohexano como solvente	154
FIGURA 26 - Superfícies potenciais para estados eletrônicos envolvidos com geometrias similares (A) e diferentes (B)	166
FIGURA 27 - Espectro eletrônico de emissão dos compostos OI7, PI8, PI121 e PI122 obtidos à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente (Spex Fluorolog-2)	164

FIGURA 28 - Sobreposição dos espectros de absorção e emissão dos compostos PS1, OS2 e OS3 obtidos à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente. (Varian Cary-2300, Spex Fluorolog-2* (350 W) e Perkin Elmer-MPF44B (150 W) _ _ _	167
FIGURA 29 - Espectros eletrônicos de absorção dos compostos 1, 2, 3, 4 e 5 _ _ _ _ _	174
FIGURA 30 - Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção e emissão dos compostos 1, 2, 3 e 4 _ _ _ _ _	175
FIGURA 31 - Espectro eletrônico de absorção do oligômero OS10 obtido à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente. (Intralab DMS-100) _ _ _ _ _	176
FIGURA 32 - Espectro eletrônico de absorção do polímero PS11 obtido à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente. (Intralab DMS-100) _ _ _ _ _	177
FIGURA 33 - Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção e emissão dos compostos OS10 e PS11 obtidos à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente. (Intralab DMS-100 e Spex Fluorolog-2) _ _ _ _ _	180
FIGURA 34 - Curvas termogravimétricas dos compostos PI121, PI123, PI8 e OI5 obtidos sob fluxo de N ₂ , em velocidade de aquecimento de 10°C/min _ _ _ _ _	184
FIGURA 35 - Influência da massa molar média numérica na temperatura inicial de decomposição _ _ _ _ _	187
FIGURA 36 - Influência da massa molar média numérica na temperatura final de decomposição _ _ _ _ _	189

FIGURA 36 - Influência da massa molar média numérica na temperatura final de decomposição_ _ _ _ _	189
FIGURA 37 - Termograma do oligômero OI7 obtido sob fluxo de N_2 , e com velocidade de aquecimento de $10^\circ C/min$ _ _ _ _	190
FIGURA 38 - Curvas de CDV dos compostos OS5, OI5, OS6, OS9, PI8 e PI122 obtidas sob fluxo de N_2 , na faixa de $-150^\circ C$ a $30^\circ C$ _ _ _ _ _	192

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Etapa final de purificação dos reagentes e solventes utilizados_ _ _ _ _	22
TABELA 2 - Quantidade dos reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos oligo e poli-p-fenilenos via reagente de Grignard_ _ _ _ _	32
TABELA 3 - Valores de $\overline{M}_n$, $\overline{n}$ e aspecto físico para os oligômeros e polímeros obtidos_ _ _ _ _	51
TABELA 4 - Atribuição das principais bandas do espectro infravermelho dos derivados $[-SiMe_2-C_6H_4-]_n$, na região de 4000 a 400 cm^{-1} _ _ _ _ _	72
TABELA 5 - Atribuição dos deslocamentos observados nos espectros de R.M.N.- 1H dos derivados $[-SiMe_2-C_6H_4-]_n$ _ _ _	80
TABELA 6 - Estimativa da porcentagem de THF inserido nas cadeias oligoméricas, obtidas através do espectro de R.M.N.- 1H _ _ _ _ _	93
TABELA 7 - Resultado do cálculo de deslocamentos químicos dos carbonos do anel benzênico, utilizando-se o difenildimetilssilano como modelo, e substituição no carbono Cp_ _ _ _ _	95
TABELA 8 - Atribuição das principais bandas do espectro infravermelho dos derivados $[-SiPh_2-C_6H_4-]_n$, na região de 4000 a 400 cm^{-1} _ _ _ _ _	106

TABELA 9 - Atribuição dos deslocamentos observados nos espectros de R.M.N. - ¹ H dos derivados $[-\text{SiPh}_2-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$	112
TABELA 10 - Resultado do cálculo de deslocamentos químicos dos carbonos do anel benzênico, utilizando-se o tetrafenilssilano como modelo, e substituição no carbono Cp	115
TABELA 11a e 11b - Atribuição dos deslocamentos químicos observados nos espectros de R.M.N. - ¹³ C (D.F.L.) dos oligo e poli-p-silfenilenos, utilizando cálculos de deslocamento	119
TABELA 12 - Valores de λ máx. obtidos dos espectro eletrônico de absorção dos compostos-modelo na região do UV-vis à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente. (transição ¹ A $\longrightarrow$ ¹ Lb)	137
TABELA 13 - Valores de λ máx. observados nos espectros eletrônicos de absorção dos derivados $[-\text{SiPh}_2-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$, obtidos à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente	143
TABELA 14 - Valores de λ máx. observados nos espectros eletrônicos de absorção dos derivados $[-\text{SiMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$, obtidos à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente	144
TABELA 15 - Valores de λ máx. observados nos espectros eletrônicos de emissão dos oligo e poli-p-silfenilenos obtidos à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente	153

TABELA 16 - Diferença entre os λ máx. de absorção e emissão dos derivados tipo p-silfenilenos_ _ _ _ _	159
TABELA 17 - Comprimentos de onda máximos dos espectros de absorção e emissão dos compostos OS10 e PS11_ _ _ _ _	178
TABELA 18 - Análise termogravimétrica dos oligo e poli-p-silfenilenos_ _ _ _ _	185

RESUMO

Neste trabalho sintetizou-se alguns oligo e polissilarilenos constituídos por grupos SiPh_2 ou SiMe_2 , alternados às unidades p-fenilênicas na cadeia principal.

As sínteses dos oligômeros e polímeros acima referidos foram realizadas utilizando-se intermediários di-Grignard, a partir de substratos orgânicos com reatividades diversas ($1,4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ e $1,4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Br}$) e solventes com diferentes poder de coordenação (THF e Et_2O).

Foram também obtidos poli-p-silfenilenos a partir de Me_2SiCl_2 e $1,4\text{-Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$, através de um acoplamento tipo Wurtz, em presença de sódio metálico/tolueno.

Os resultados obtidos foram discutidos em função dos parâmetros de síntese.

A caracterização dos compostos foi feita utilizando-se técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de próton e de carbono-13. Determinou-se a massa molar média numérica ($\overline{M}_n$), através de medidas de osmometria de pressão de vapor.

As sínteses efetuadas utilizando-se THF como solvente levaram à formação de produtos de baixa massa molar média numérica ($\overline{M}_n$ máx. $\simeq 800\text{ g/mol}$), e à inserção de fragmentos de THF na cadeia principal. Em outras realizadas em Et_2O

como solvente, os produtos apresentaram maior $\overline{Mn}$ (≈ 1400 g/mol), e não foi constatado a inserção de moléculas do solvente na cadeia.

Em relação à reatividade dos substratos orgânicos, observou-se que os produtos derivados do 1,4-diclorobenzeno apresentaram $\overline{Mn}$ menor que aqueles derivados do 1,4-dibromobenzeno.

Os produtos obtidos da reação de acoplamento tipo Wurtz, apresentaram massas molares médias numéricas maiores que os anteriormente sintetizados via reagente de Grignard, embora apresentassem também fragmentos constituídos de ligações Si-Si na cadeia principal.

Foram obtidos espectros eletrônicos de absorção e emissão na região do ultravioleta-visível, para todos os oligômeros e polímeros sintetizados, os quais foram interpretados em comparação aos espectros dos compostos moleculares tipo p-silfenilenos, previamente preparados, que representavam unidades básicas da cadeia principal.

Os resultados destes espectros mostraram que há uma perturbação dos níveis LUMO do anel benzênico pelos grupos SiR_2 . Esta análise foi reforçada pela comparação com os espectros eletrônicos dos oligômeros derivados do 9,10-dibromoantraceno e R_2SiCl_2 também preparados neste projeto, onde não se observou, como esperado, uma perturbação significativa do LUMO do antraceno pelos grupos SiR_2 .

A maioria dos produtos obtidos se comportou como excelentes espécies absorvedoras, emissoras e fotoestáveis na região do UV.

O comportamento térmico dos produtos obtidos, frente à análise termogravimétrica, mostrou a tendência de aumento da estabilidade térmica com o aumento da massa molar média numérica, para os derivados de SiMe_2 . A mesma tendência foi observada com a diminuição da porcentagem de THF inserido na cadeia polimérica. O comportamento térmico de alguns compostos, em relação à calorimetria diferencial de varredura, evidenciou transições endotérmicas, relacionadas à transição vítrea, na faixa de -140° a 30°C .

ABSTRACTS

In this work several oligo- and poly-p-silphenylenes containing SiMe_2 or SiPh_2 groups, alternated with p-phenylenes units in the main chain, were synthesized.

The oligomers and polymers were synthesized from organic substrates with varied reactivities and solvents with different coordination ability via di-Grignard intermediates.

Poly-p-silphenylenes was also prepared by Wurtz-type coupling reaction of 1,4 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ and Me_2SiCl_2 with metallic sodium in toluene. The results obtained have discussed in terms of the synthesis parameters.

The products were characterized by infra-red spectroscopy and proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance. The number average molecular weight ($\overline{M}_n$) for the oligo and polymers was determined by vapour pressure osmometry. The reactions using THF as solvent produced low number average molecular weight oligomers ($\overline{M}_n \approx 800$ g/mol) which contained inserted fragments in the main chain. The products obtained when Et_2O was used as solvent, displayed higher $\overline{M}_n$ values (≈ 1400 g/mol) and solvent insertion in the chain was not observed.

In relation to the reactivities of organic substrates it was observed that the products obtained from 1,4-dichlorobenzene presented lower $\overline{M}_n$ than the ones prepared from 1,4-dibromobenzene.

The products synthesized from Wurtz-type coupling reaction, showed higher number average molecular weight than the ones obtained from Grignard reactants, also they exhibited fragments with Si-Si bond in the main chain.

Absorption and emission electronic spectra in UV-vis region for all oligomers and polymers were also measured. They were compared to molecular p-silphenylenes type compounds previously prepared, which represented essential building units of the main chain. These studies showed that there is a perturbation of benzene LUMO levels by SiR_2 groups.

This analysis was reinforced by the comparison of the oligomers electronic behaviour with the ones from derivatives of 9,10-dibromoanthracene and R_2SiCl_2 also prepared in this project. As expected, no significant perturbation of the anthracene LUMO by SiR_2 groups was observed.

The majority of the products obtained are excellent absorbers, emitters and photostable species in the UV region.

The thermal behaviour of the SiMe_2 derivatives according to thermogravimetric analysis, presented a tendency of increasing thermal stability with the number average molecular weight. The same tendency was observed with decreasing in the percentage of THF insertion in the polymeric chain. The thermal behaviour of some compounds was studied by differential scanning calorimetry and showed endothermal transitions within -140 to 30°C related to glass transition.

I. PRELIMINARES

O estudo de polímeros que contém átomos de silício na cadeia principal, tem recebido uma atenção muito especial desde a década de 50 até os dias atuais, devido à grande gama de aplicações destes materiais em diversas áreas. Alguns exemplos desta classe são citados a seguir.

Os polímeros cuja estrutura básica apresenta além de ligações silício-carbono, as silício-oxigênio, gerando cadeias do tipo $-[R'RSi-O]_n-$ são chamados de poliorganossiloxanos, ou simplesmente, siliconas. Esta classe de polímeros que agrupa os mais importantes derivados de organossilanos, começou a ser desenvolvida efetivamente por volta da década de 40, e desde então muitos estudos foram realizados nesta área devido à larga aplicação tecnológica dos mesmos nas indústrias petroquímica, química, farmacêutica, médica, eletrônica, agrícola entre outras.^{1,2}

Os policarbossilanos constituem outra classe de polímeros organossilanos, os quais apresentam na cadeia principal grupos $-SiR'R-$ alternados a átomos de carbono, gerando estruturas do tipo $-[R'RSi-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\underset{\underset{|}{\text{C}}}{\text{C}}}]_n-$.

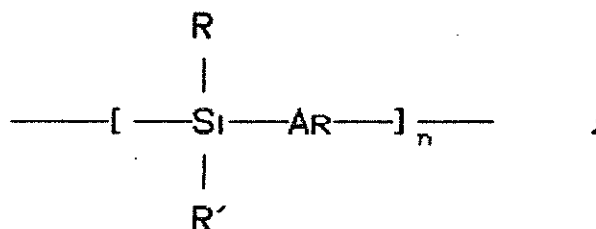
Embora os primeiros polycarbossilanos tivessem sido preparados na década de 50, os interesses na área giraram em torno de aplicações como fluidos hidráulicos, graxa para alto vácuo, materiais termoplásticos, entre outras.^{2,3} Entretanto, em 1977 Yagima⁴ obteve carbeto de silício (SiC) a partir de polycarbossilanos solúveis, dando um novo rumo às investigações científicas nesta área. Devido à grande diversidade de grupos orgânicos que podem participar da cadeia principal ao lado de átomos de silício, esta classe de compostos apresenta grande potencialidade, em função destes grupos constituintes.

Outra classe de polímeros que tem recebido grande atenção nos dias atuais é a dos polissilanos. Estes últimos possuem a cadeia principal constituída por átomos de silício ligados entre si, gerando cadeias cíclicas ou lineares do tipo $[-R'RSi-]_n$. Uma das primeiras aplicações encontradas para estes polímeros, foi como precursor de carbeto de silício (SiC), via intermediário de polycarbossilano.⁵

Estudos envolvendo o espectro eletrônico de absorção de polissilanos na região do ultravioleta-visível, mostraram uma de suas marcantes características que é a delocalização de elétrons σ na cadeia principal. Além desta, a ligação Si-Si sofre cisão sob irradiação de luz ultravioleta, o que confere aos polissilanos a propriedade de iniciadores de polimerizações vinílicas, e da utilização destes polímeros como materiais em microlitografia.⁵

II. - INTRODUÇÃO

Os polissilarilenos são polímeros pertencentes à classe dos policarbossilanos, possuindo a cadeia principal constituída por átomos de silício unidos a grupos arilênicos, conforme a estrutura mostrada abaixo :



onde R,R' = alquila, arila ou hidrogênio;

Ar = unidade arilênica

Os primeiros polissilarilenos foram sintetizados no final da década de 40 por Rochow², utilizando-se como intermediários reagentes de Grignard. A síntese destes polímeros teve como objetivo inicial a modificação de algumas propriedades dos polissiloxanos, através da substituição de alguns, ou todos os átomos de oxigênio da cadeia, por grupos aromáticos. Estas modificações levaram a um aumento da cristalinidade, viscosidade e estabilidade térmica do polímero.³

A seguir serão abordados os poli-p-silfenilenos, que são exemplos de polissilarilenos, cujos grupos orgânicos na cadeia principal, são representados pelos anéis benzênicos 1,4-dissubstituídos.

Posteriormente, serão abordados alguns aspectos de sistemas contendo anéis condensados, no caso o antraceno, ligados a grupos orgânicos ou a organossilanos.

II.1 - POLI-P-SILFENILENOS

Os poli-p-silfenilenos foram estudados principalmente na década de 60 e início de 70, sendo que a maioria destes trabalhos foram patenteados e dirigidos a aspectos de interesses tecnológicos, ressaltando-se a produção de materiais com alta resistência térmica e adesividade, utilização como fluidos hidráulicos, aditivos para lubrificantes, materiais termoplásticos e componentes de tintas.^{2,3} Outros trabalhos mais recentes e ainda de interesse tecnológico, descrevem algumas aplicações destes polímeros como precursores de fibras (SiC),^{6,7} membranas permeáveis e seletivas⁸ e dispositivos de cristais líquidos.⁹

Não existe até o momento uma normalização da nomenclatura utilizada para esta classe de polímeros. De acordo com as normas recomendadas pela I.U.P.A.C. (1985),¹⁰ o nome correto para descrever os polissilarilenos constituídos pelo grupo 1,4 C_6H_4 , alternados a R_2Si na cadeia principal é :

poli-[diorganossilileno-alt-(p-fenileno)]. Devido à complexidade do mesmo, os oligômeros e polímeros sintetizados neste trabalho, serão designados pela nomenclatura simplificada e usualmente empregada, ou seja, oligo e poli-p-silfenilenos.

Com o objetivo de fundamentar as discussões que serão oportunamente realizadas, este item relativo a poli-p-silfenilenos será dividido em dois sub-itens, nos quais serão ressaltados os aspectos sintéticos e o espectro eletrônico, temas centrais deste trabalho.

II.1.1. - MÉTODOS DE SÍNTESE

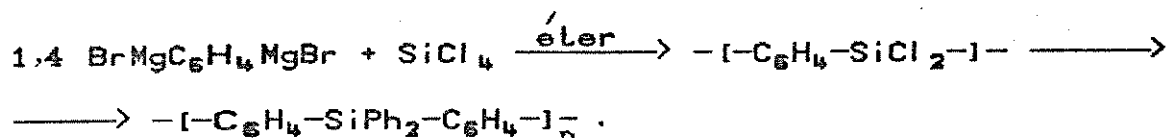
De uma maneira geral, as rotas de síntese empregadas na obtenção dos poli-p-silfenilenos baseiam-se em reações de policondensação entre haletos de arila e diorganoclorossilanos, na presença de metais alcalinos (sódio ou lítio) e magnésio.⁹

Um dos métodos de síntese mais utilizados envolve intermediários organomagnesianos, ou seja, reagentes de Grignard. A formação deste último por sua vez, envolve alguns fatores como o poder de coordenação do solvente utilizado, a natureza do substrato orgânico, e também o método de ativação do magnésio metálico.¹¹ Isto se deve ao fato de que, em alguns casos, somente é possível a obtenção deste reagente através de magnésio muito ativo. Um exemplo desta situação é a formação do derivado di-Grignard, a partir de 1,4-diclorobenzeno ou 4-bromoclorobenzeno.¹²

Os métodos de ativação do magnésio metálico usualmente empregados envolvem a utilização de iodo (I_2),¹³ de haletos de alquila (RX),¹¹ de haletos de magnésio em presença de sódio ou lítio (sais de Rieke),¹² e mais recentemente, do aduto $C_{14}H_{10}Mg(THF)_3$,¹⁴ como fontes geradoras de magnésio ativado (Mg^*) em solução.

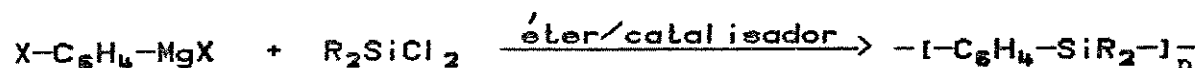
A seguir encontram-se transcritas alguns exemplos das reações de policondensação acima referidas, utilizando-se intermediários organomagnesianos, juntamente com algumas características dos produtos obtidos, a fim de fornecer subsídios da abordagem deste tema encontrado na literatura.

1. Rochow (1944)³



(produto resinoso de cor amarela, insolúvel em metanol e com P.F. > 300°C).

2. George (1959)³



(produto obtido como sólido de cor amarela, insolúvel em metanol, P.F. > 300°C, e fluorescência amarelo-esverdeada.)

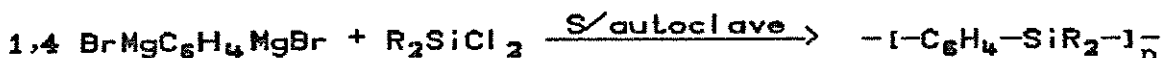
Neste caso, X = Cl ou Br, R = Ph ou Me e catalisador = cloreto de cobalto, cloreto de manganês, cloreto de níquel, entre outros.

3. Pearce (1962)³



(produto de cor marrom).

4. Yamaguchi (1972)¹⁵



(produto obtido como sólido branco, insolúvel em metanol, faixa de fusão :130 a 200°C , faixa de $\overline{\text{Mn}}$: 1400 a 2200 g/mol).

Neste caso, R = Me ou Ph, S = Et₂O ou THF

5. Podol'skii (1978)¹⁶



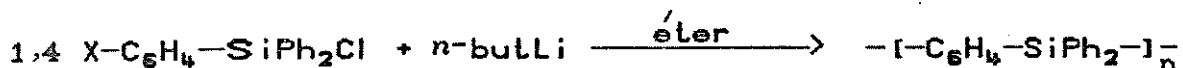
(produto obtido como líquido viscoso e insolúvel em metanol)

Sendo R = Me ou Et

Como pode ser observado na descrição acima, todos os produtos obtidos foram designados pela mesma estrutura básica $-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiR}_2]_n-$, embora apresentassem aspectos físicos variados. Em nenhum dos casos, a caracterização efetuada pode assegurar a estrutura das cadeias.

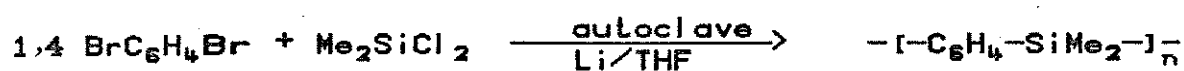
A obtenção de poli-p-silfenilenos envolvendo intermediários organolítados, pode ser exemplificada por apenas algumas reações descritas na literatura :

1. Meston (1964)³



(produto resinoso de cor amarela, insolúvel em metanol e P.F. > 400°C).

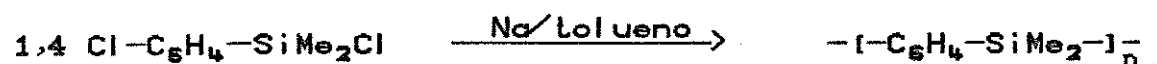
2. Yamaguchi (1972)¹⁵



(produto obtido como sólido branco, insolúvel em metanol, faixa de fusão: 70 a 75°C e, $\overline{\text{Mn}}$ = 3070 g/mol).

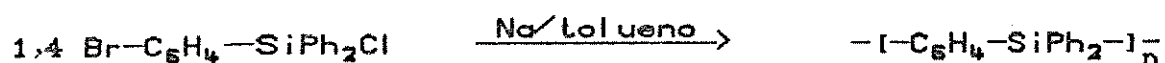
Outra possibilidade de se obter poli-p-silfenilenos é através da policondensação de halobenzenos e grupos organoclorossilanos, via acoplamento tipo Wurtz, em presença de sódio metálico e tolueno. A seguir são descritas algumas preparações utilizando-se este método de síntese, bem como as características mais importantes dos produtos obtidos.

1. Korshak (1960)³



(produto obtido como sólido branco).

2. Meston (1962)³



(produto obtido como sólido branco e P.F. $\approx 420^\circ\text{C}$).

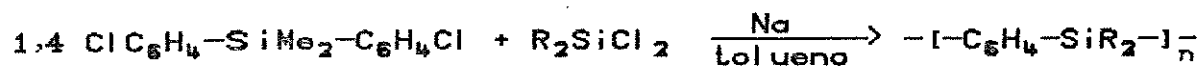
3. Hoess (1966)³



(produto obtido com $\overline{\text{Mn}} = 2635 \text{ g/mol}$).

Sendo R = Me ou Ph

4. Noltes (1962)¹⁷

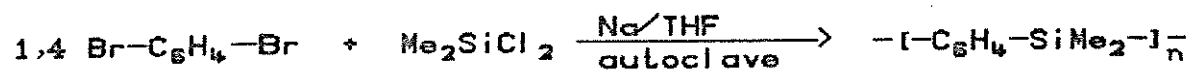


(produto obtido como sólido branco, insolúvel em metanol,

faixa de fusão : 150 a 400°C , $\overline{\text{Mn}}$: 1800 a 3800 g/mol).

Sendo R = Me ou Ph

5. Yamaguchi (1972)¹⁵



(produto obtido como sólido branco, insolúvel em metanol, faixa de fusão : 80 a 140°C , $\overline{\text{Mn}}$: 1800 a 2000 g/mol).

É importante observar nesta última rota sintética, a predominância de produtos com característica de sólido branco, nem sempre observado nos exemplos anteriormente citados, embora sejam polímeros e oligômeros descritos pela mesma estrutura básica.

No caso de reações envolvendo acoplamentos com a utilização de metais alcalinos, há evidências na literatura da possibilidade de se ter, além da formação de segmentos $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4$, outros contendo ligações $\text{Si}-\text{Si}$, e também $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$. Entretanto, são nestas reações que se obtém produtos com massa molar média numérica mais elevada, chegando até aproximadamente 4000 g/mol.

A obtenção dos polissilarilenos acima descritos teve na maioria dos casos como principal objetivo, a observação do comportamento térmico dos mesmos, a fim de melhorar as propriedades térmicas dos polissiloxanos e de alguns polímeros orgânicos, com a introdução de unidades p-silfenilênicas na cadeia.

No caso de Noltes^{17,18} e Yamaguchi,¹⁵ a caracterização dos polímeros foi efetuada basicamente por espectroscopia infravermelho.

II.12.- ESPECTRO ELETRÔNICO DE COMPOSTOS DO TIPO P-SILFENILENOS

Desde a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno feita por Heeger e MacDiarmid em 1977,¹⁹ os polímeros ricos em elétrons na cadeia principal tem sido objeto de muitos estudos, devido principalmente à possibilidade de atuação como condutores, através da delocalização de elétrons π na cadeia principal. Como exemplo pode-se citar o poli-p-fenileno, o poliantrileno, a polianilina, o politiofeno, o polipirrol, entre outros.¹⁹

Já no início da década de 80, houve um interesse muito grande pela classe dos polissilanos, a partir da observação de que estes polímeros apresentavam delocalização de elétrons σ na cadeia principal, comportando-se de maneira análoga aos políenos.⁵

Entretanto, nenhum estudo foi feito neste sentido para os polissilarilenos, os quais são copolímeros constituídos por grupos ricos em elétrons π , alternados a grupos organossilanos na cadeia principal, não se conhecendo até o momento, o comportamento dos mesmos frente ao espectro eletrônico de absorção e emissão.

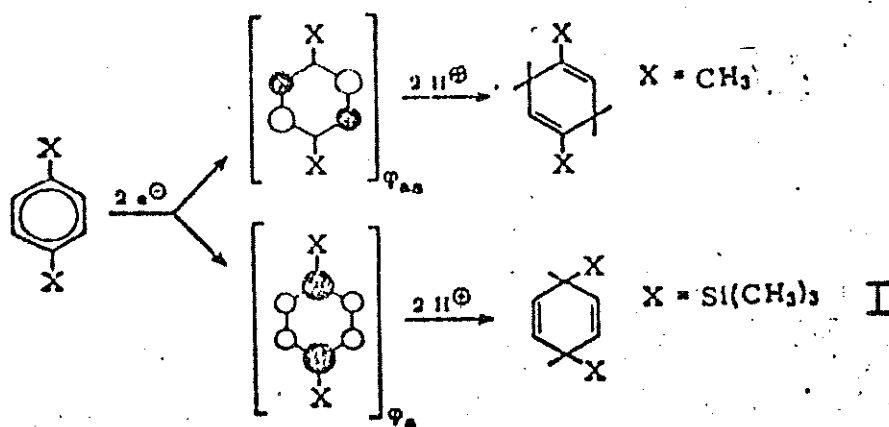
No caso dos compostos moleculares tipo p-silfenilenos, o espectro eletrônico de absorção mostra um comportamento não esperado, em relação aos análogos de carbono.²⁰ Este fato levou vários autores a estudar a influência dos grupos substituintes do tipo SiR_3 , em sistemas que possuem elétrons π .

Sabe-se que no benzeno, pode-se remover a degenerescência do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e do orbital não ocupado de menor energia (LUMO), através de efeitos indutivos e conjugativos de substituintes ao anel.²⁰⁻²³

Nagy e colaboradores,²⁰ utilizando a técnica de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis, comparou os espectros dos compostos da família $\text{C}_6\text{H}_5\text{-M-(CH}_3)_3$, onde $\text{M} = \text{C, Si, Ge e Sn}$. Nestes casos, a banda de menor energia do composto $\text{Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_5$, referente à transição $^1\text{A} \rightarrow ^1\text{L}_b$, sofre um deslocamento batocrômico em relação ao análogo de carbono. Este fato não era esperado, pois como o silício é menos eletronegativo que o carbono, o grupo SiR_3 deveria em princípio, possuir um poder de doação de elétrons maior que o CR_3 , o que causaria um deslocamento

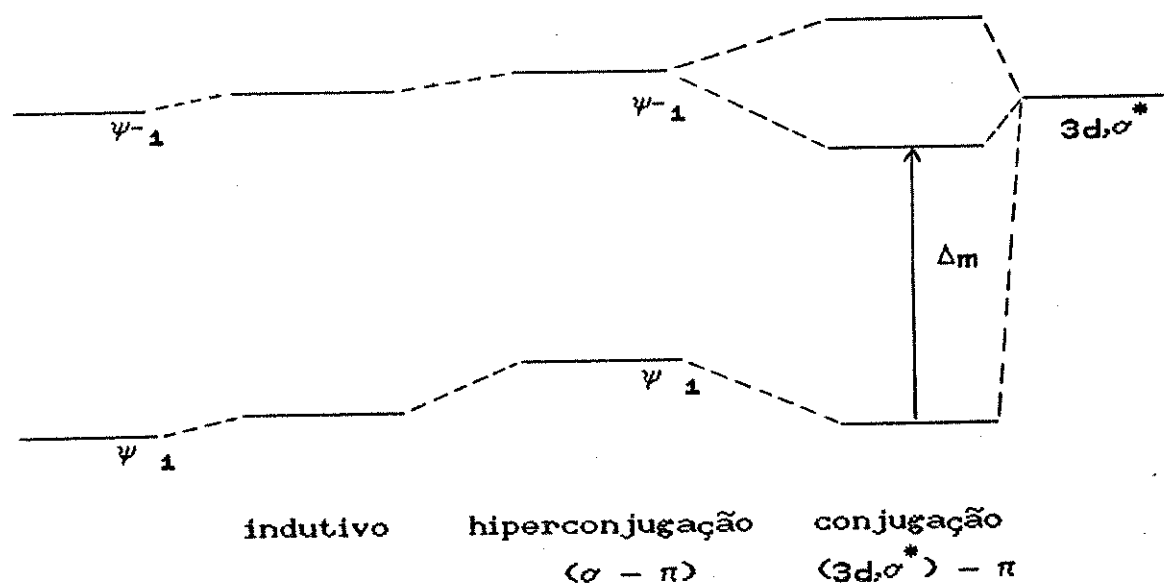
hipsochrômico em relação a este último. Nagy explicou este comportamento através da conjugação dos elétrons π do anel aromático com os orbitais vazios 3d do silício, numa interação do tipo $(d - p)\pi$, que também foi confirmada por cálculos do tipo LCAO - MO.²⁰

Bock e colaboradores²¹ também estudaram sistemas análogos, submetidos à reduções de Birch, e em complexos de transferência de carga, utilizando-se a técnica de espectroscopia eletrônica de absorção. No caso das reduções de Birch, os ânions radicais são os intermediários de síntese, e podem ser submetidos a uma protonação no centro de maior densidade eletrônica. Para o benzeno 1,4-dissubstituído, pode-se obter diferentes tipos de produtos, dependendo do efeito do substituinte nos orbitais antiligantes do anel aromático, conforme ilustrado abaixo :



Bock observou que a redução do p-bis(trimetilsilil)benzeno produziu exclusivamente o produto I, demonstrando assim o efeito aceptor de elétrons do grupo SiMe_3 , que foi explicado através de uma conjugação do tipo $(d - p)\pi$.²¹

Em 1973, Pitt interpretou os espectros eletrônicos de absorção e os potenciais de ionização da família de compostos $\text{C}_6\text{H}_5\text{-MR}_3$, onde $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ e Sn , e $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 , com auxílio de cálculos CNDO/2. Concluiu que deveria haver uma compensação dos efeitos indutivos e hiperconjugativos $(\sigma - \pi)$, pelas conjugações $(d - p)\pi$ e/ou $\sigma^* - \pi$, quando M é um átomo de silício. O diagrama abaixo, mostra de forma qualitativa, os efeitos do substituinte no anel aromático do benzeno.²²



É de relevância salientar que estudos mais recentes como o descrito por Nagy e Veszpremi,²³ respaldados em observações experimentais e cálculos teóricos, reforçaram as afirmações de que os efeitos eletrônicos provocados pelo grupo SiR_3 no anel benzênico, podem ser entendidos como uma cooperação dos efeitos anteriormente citados.

Em relação ao espectro eletrônico de emissão, poucas informações são encontradas para esta classe de compostos. No caso do tetrafenilssilano no estado sólido, observa-se uma emissão localizada associada à transição do tipo $^1\text{A} \leftarrow ^1\text{L}_b$, de maneira análoga ao benzeno.²⁴ Estudos realizados em solução para feniltrimetilssilano, também evidenciaram um comportamento de emissão localizada para o grupo C_6H_5 .²⁵ Entretanto no caso de se ter substituintes no anel benzênico do tipo $\text{R}_3\text{Si}-\text{SiR}_2-$ ou $\text{R}_3\text{Si}-\text{SiR}_2-\text{SiR}_2-$, o processo de emissão é tratado como uma transferência de carga intramolecular.²⁵

II.2. - DERIVADOS DO TIPO SILANTRILENOS.

Os polímeros orgânicos contendo unidades antracênicas na cadeia principal, apresentam propriedades diferenciadas em relação aos análogos contendo anéis benzênicos. Algumas modificações observadas pela introdução de antraceno na cadeia são : aumento no ponto de fusão, na estabilidade

térmica e solubilidade, intensificação da fotocondução e fluorescência.²⁶ Atualmente, alguns destes polímeros são utilizados como materiais na área de microeletrônica, e sendo assim, o comportamento fotoquímico e fotofísico dos mesmos tem despertado muito interesse.^{27,29}

Polímeros organossilanos contendo unidades antracênicas na cadeia principal, seria sem dúvida de grande interesse tecnológico, bem como representaria um desafio sintético ainda maior que a obtenção dos poli-p-silfenilenos. Vale acrescentar que este tópico praticamente não foi explorado, e pode ser encontrado apenas um estudo sintético de polissilantrilenos, sob a forma de patente.³⁰

Entretanto, as sínteses de compostos moleculares contendo grupos SiR_3 nas posições 9 e 9,10 da unidade antracênica, foram descritas por Bouas-Laurent,^{31,32} Roberts³³ e Harvey.³⁴ Observou-se que em presença de metais alcalinos, ocorre a perda de aromaticidade do anel central, gerando derivados di-hidroantracênicos com diferentes conformações.³¹⁻³⁴

Raston e colaboradores³⁵ descreveram a obtenção de 9,10-bis(trimetilssilil)antraceno, com um rendimento de 59%, a partir de 9,10-dibromoantraceno, em presença de n-butil-lítio, seguido por um tratamento com Me_3SiCl .

Os espectros eletrônicos dos compostos moleculares contendo substituintes do tipo SiR_3 no anel antracênico, mostram que não há um deslocamento significativo das bandas de absorção e emissão, indicando que não há perturbação dos

níveis HOMO e LUMO, quando comparado aos compostos análogos de carbono. De uma maneira geral, os compostos de fórmula 9,10-X-C₁₄H₈-SiMe₂R, onde R = H, Me, Ph ou Antril, e X = H ou SiMe₃, apresentam o λ_{máx.} de absorção e emissão na região de 380 a 400 nm e 410 a 420 nm, respectivamente.^{36,37,38}

III. - OBJETIVO

Embora os polissilarilenos apresentem grandes potencialidades tecnológicas, pouco tem sido feito para o desenvolvimento desta classe de polímeros. A maioria dos estudos descritos abordando estes sistemas, concentrou-se na preparação e observação do comportamento térmico de alguns destes polímeros.

Tendo-se como objetivo amplo, contribuir para um melhor entendimento dos polissilarilenos, destacou-se para desenvolver neste trabalho, os seguintes itens:

- i. Estudo sistemático da síntese de oligo e poli-p-silfenilenos, envolvendo intermediários do tipo di-Grignard e diclorodiorganossilanos.

- ii. Comparação dos produtos obtidos através dos intermediários organomagnesianos acima citados, com os poli-p-silfenilenos gerados pelo acoplamento tipo Wurtz.

iii. Estudo dos espectros eletrônicos de absorção e emissão dos oligo e polissilarilenos obtidos, e comparação destes com os correspondentes compostos moleculares que representam unidades básicas das cadeias em questão.

iv. Observação do comportamento térmico de alguns produtos obtidos, em função da natureza da cadeia e massa molar média numérica dos mesmos.

Para compreensão destes aspectos foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização : espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de próton e carbono-13, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, e osmometria de pressão de vapor para a determinação da massa molar média numérica ($\overline{M}_n$).

IV. - PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

As reações que envolvem reagentes de Grignard, acoplamento tipo Wurtz e organoclorossilanos, são muito sensíveis à presença de umidade.¹⁵⁻¹⁷

Deste modo, todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho, foram de grau P.A. e cuidadosamente tratados por métodos padrões, adequando-os assim aos objetivos propostos.⁹⁹

Cuidados análogos foram tomados aos solventes utilizados em espectroscopia. Quando não apresentaram de origem o grau espectroscópico, foram tratados até se comprovar pela correspondente medida, a sua pureza.⁹⁹

Na tabela abaixo, encontram-se resumidas as informações necessárias para qualificar os reagentes e solventes utilizados neste trabalho, ressaltando apenas a etapa de tratamento anterior à utilização :

TABELA 1 - Etapa final de purificação dos reagentes e solventes utilizados.

REAGENTE / SOLVENTE	PROCEDÊNCIA	PURIFICAÇÃO ^{39-41, 44}
tetrahidrofurano	Merck	Refluxo com Na ⁰ /benzofenona até desenvolvimento da cor azul e posterior destilação sob argônio.
éter dietílico	Nuclear	
tolueno	Merck	Refluxo com sódio e posterior destilação sob argônio.
tetracloreto de carbono	Merck	Secagem com CaCl ₂ anidro e posterior destilação sob argônio.
clorotrimetilsilano	Dow Corning	Destilação sob argônio. P.E. 58°C P.E. 71°C
diclorodimetilsilano	Dow Corning	
diclorodifenilsilano	Aldrich	Destilação sob pressão reduzida 4×10^{-2} mbar (P.E. 185°C)
dimetilbis(p-clorofenil)silano	item IV.2.2.	Recristalização em metanol e secagem sob vácuo. (P.F. 33°C)
1,4-diclorobenzeno	Carlo Erba	Recristalização em etanol e secagem sob vácuo. (P.F. 53-55°C)
1,4-dibromobenzeno	Eastman	Recristalização em etanol e secagem sob vácuo. (P.F. 88-90°C)

9,10-dibromo-antraceno	item IV.3.	Recristalização em tolueno e secagem sob sob vácuo.
ciclohexano	Merck	Secagem com CaCl_2 e Na^0 seguido de destilação sob argônio.
trifenilclorosilano	Aldrich	Sem prévia purificação.
brometo de etila	Riedel-de-Häen	
bromobenzeno	Carlo Erba	
4-bromocloro-benzeno	Carlo Erba	
antraceno	Carlo Erba	
magnésio metálico em pó	Riedel-de-Häen	
magnésio metálico em fios	Riedel-de-Häen	
lítio metálico	Riedel-de-Häen	
sódio metálico	Aldrich	
iodeto de metila	Carlo Erba	
iodo metálico ressublimado	Vetec	
tetracloreto de carbono grau espectroscópico	Merck	
deuterocloro-fórmio grau espectroscópico	Merck	
diclorometano grau espectroscópico	Merck	
ciclohexano grau espectroscópico	Carlo Erba	

IV.2. - SÍNTESE DOS COMPOSTOS MOLECULARES TIPO P-SILFENILENOS

As sínteses dos compostos do tipo p-silfenilenos foram realizadas num sistema constituído de um balão de três bocas, acoplado a um condensador de refluxo com conexão a uma linha de argônio, a um funil de adição com equalizador de pressão e na terceira boca, uma outra conexão à linha de gás inerte.

Alguns cuidados prévios foram tomados na montagem do sistema, com o objetivo de minimizar a presença de umidade. Deste modo, revestiu-se todas as juntas com graxa de silicone para alto vácuo, fez-se um prévio aquecimento do sistema sob vácuo e deixou-se o mesmo sob um fluxo contínuo de argônio, por um tempo aproximado de 30 minutos. Utilizou-se em todas as reações agitação magnética.

É útil lembrar que os solventes empregados na sínteses foram tratados conforme o item IV.1., e sempre destilados sob atmosfera inerte previamente ao uso.

IV.2.1- SÍNTESE DO DIMETILBIS(p-CLOROFENIL)SILANO (M1)

A preparação do dimetilbis(p-clorofenil)silano foi feita através de uma modificação do método proposto por Gilman,⁴⁰ com o intuito de se obter o intermediário de síntese, 1,4 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{MgBr}$.

Utilizou-se um sistema reacional idêntico ao anteriormente descrito, com um balão de 500 ml, contendo 520 mmol (12,5 g) de magnésio metálico, sob a forma de fio, alguns cristais de iodo e 80 ml de THF.

Adicionou-se a esta mistura, lentamente e sob agitação constante, 520 mmol (100,0 g) de 4-bromoclorobenzeno dissolvido em 50 ml de THF. Em seguida fez-se um refluxo brando, por aproximadamente 3 horas, observando-se a formação de uma coloração acinzentada na solução. Adicionou-se então, à temperatura ambiente e lentamente, uma solução de 260 mmol (32,0 ml) de diclorodimetilssilano em 20 ml de THF, seguindo-se de um refluxo suave por uma noite.

Interrompeu-se neste ponto a reação, removendo-se o solvente por destilação à pressão reduzida (4×10^{-2} mbar), à temperatura de 40°C - 50°C . Adicionou-se então tolueno para extração do produto, seguindo-se de uma hidrólise levemente ácida, com uma posterior lavagem da fase orgânica com água destilada até pH neutro. Secou-se a fase orgânica com Na_2SO_4 anidro.

Após a filtração deste sal, fez-se a remoção do solvente à pressão reduzida (4×10^{-2} mbar). Em seguida, nesta mesma condição, destilou-se o produto a uma temperatura de 120° – 130°C , obtendo-se deste modo um líquido viscoso e transparente, o qual solidificou-se à temperatura ambiente. Este produto foi recristalizado em metanol, dando origem a 32 g de sólido cristalino, de cor branca, com rendimento de 43 %. Ponto de fusão : 44° – 46°C , concordante com a literatura.⁴⁰

Além do ponto de fusão, foram também obtidos para o dimetilbis(p-clorofenil)silano, espectros de R.M.N.- ^1H , ^{13}C e infravermelho.

dimetilbis(p-clorofenil)silano (M1):

R.M.N.- ^1H ($\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) – $\delta(\text{ppm})$: 7,31 , 7,28 , 7,23 e 7,20 (duplo dublete; 8H) e 0,45 (singleto; 6H) ; R.M.N.- ^{13}C D.F.L. (CCl_4) – $\delta(\text{ppm})$: 135,93 , 135,79 , 133,49 , 128,31 e 2,7. I.V.(KBr) : as absorções mais características do grupo 1,4 C_6H_4 foram em $\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3060 (\text{f})$, 1480 (F), 1081 (F) e 503 (m). O grupo SiMe_2 foi caracterizado principalmente pelas absorções em $\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2980 (\text{m})$, 1250 (F) e 840 (F).

Foram obtidos também os espectros eletrônicos de absorção e emissão na região do ultravioleta-visível, que serão oportunamente discutidos.

IV.2.2. - SÍNTESE DO P-BIS(TRIMETILSSILIL)BENZENO (M2)

Esta síntese foi realizada utilizando-se um sistema reacional análogo ao citado no item IV.2., seguindo-se o procedimento descrito por Nitenkov.⁴¹ Utilizou-se para isto 50 mmol de magnésio metálico em fios, 30 ml de THF, alguns cristais de iodo, 24 mmol (5,7 g) de 1,4-dibromobenzeno e 48 mmol (9,0 g) de clorotrimetilssilano.

O produto obtido no final da reação (M2), foi recristalizado em etanol, resultando em 3,6 g de sólido cristalino de cor branca, com um rendimento de 79% . Ponto de fusão : 94,5° - 95,0°C , concordante com a literatura.⁴¹

Obteve-se para o M2, os espectros de R.M.N.- ¹H e infravermelho.

p-bis(trimetilssilil)benzeno (M2):

R.M.N.-¹H (CCl₄/CH₂Cl₂) - δ (ppm) : 7,4 (singlete; 4H) e 0,25 (singlete; 6H). I.V.(KBr): as absorções mais características do grupo 1,4 C₆H₄ foram em $\bar{\nu}$ = 3050 (f), 1480 (F), 1130 (F), 810 (F) e 500 (F). O grupo SiMe₃ foi caracterizado principalmente pelas absorções em $\bar{\nu}$ = 2980 (m), 1250 (F) e 840 (F). Os resultados das análises espectrais foram concordantes com a literatura.^{42,43}

Os espectros de absorção e emissão na região do ultravioleta-visível, obtidos para o M2, serão oportunamente discutidos.

IV.2.3. - SÍNTESE DO TETRAFENILSSILANO (M3)

Realizou-se esta síntese utilizando-se dois sistemas reacionais idênticos ao descrito no item IV.2. Em um dos balões preparou-se a solução de fenil-lítio, através de uma modificação do procedimento apresentado por Rausch e Ciappenelli,⁴⁴ seguindo-se então do método descrito por Horning.⁴⁵

Adicionou-se ao balão de 250 ml, 30 ml de éter dietílico e 84 mmol (0,6 g) de lítio metálico em pequenos pedaços. Submeteu-se esta mistura à ultrassonificação num banho de ultra-som, da marca Thornton (240W, 40 KHz), por aproximadamente 20 minutos, visando a ativação da superfície do metal. Em seguida, gotejou-se lentamente uma solução contendo 42 mmol (4,5 ml) de bromobenzeno e 10 ml de éter dietílico, sob agitação constante e à temperatura ambiente, por aproximadamente 1 hora. Seguiu-se por um período de 2 horas, alternando-se a agitação magnética e ultrassonificação, com o intuito de melhorar a ativação da superfície do lítio metálico. Interrompeu-se a agitação e esperou-se a decantação do sal inorgânico, obtendo-se uma solução de coloração marrom - avermelhada.

Transferiu-se então a solução contendo fenil-lítio para um funil de adição, em um sistema análogo ao descrito no item IV.2., cujo balão continha 34 mmol (10,0 g) de clorotrifetilssilano em 80 ml de éter dietílico.

A partir desta etapa, seguiu-se exatamente o procedimento descrito por Rausch e Ciappenelli.⁴⁴

Ao final da reação, obteve-se um produto que foi recristalizado em etanol, produzindo 4,4 g de um sólido cristalino de cor branca, com rendimento de 39% . Ponto de fusão : 228° - 229°C, concordante com o valor da literatura.⁴⁴

Ainda obteve-se para o tetrafenilssilano (M3), espectros de R.M.N.- ¹H e ¹³C, infravermelho.

tetrafenilssilano (M3):

R.M.N.-¹H (CCl₄/CH₂Cl₂) - δ(ppm) : 7,5 e 7,3 (multipletes).

R.M.N.-¹³C/D.F.L. - δ(ppm) : 136,51 , 134,35 , 129,52 e 127,89. I.V.(KBr) : as absorções mais características do grupo SiPh foram em $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060 (m), 1430 (F), 1110 (F), 750 (F), 700 (F) e 500 (F). Os resultados espectrais foram concordantes com a literatura.

Os espectros eletrônicos de absorção e emissão na região do ultravioleta-visível, obtidos para M3, serão oportunamente discutidos.

IV.3. - SÍNTESE DO 9,10-DIBROMOANTRACENO

Preparou-se o 9,10-dibromoantraceno segundo o procedimento proposto por Gilman.⁴⁷ Utilizou-se para isto, um sistema reacional constituído por um balão de duas bocas (500 ml), acoplado a um funil de adição e a um condensador de refluxo.

Fez-se a reação a partir de 130 mmol (23,1 g) de antraceno em 300 ml de tetracloreto de carbono e , 260 mmol de bromo (27,2 g). Obteve-se 30,1 g de um produto cristalino, de cor.amarela (rendimento de 68%), o qual apresentou um ponto de fusão 225^o- 227^oC, concordante com a literatura.⁴⁷

IV.4. - SÍNTESE DOS OLIGO E POLI-P-SILFENILENOS

As sínteses dos oligo e polissilarilenos foram realizadas em sistemas reacionais idênticos ao descrito no item IV.2., inclusive tomando-se os mesmos cuidados nele citados.

Estas preparações envolveram basicamente duas etapas:

- ativação do magnésio metálico e a subsequente formação do reagente de Grignard;
- condensação do reagente de Grignard com o diclorodiorganossilano.

Neste trabalho foram efetuadas onze reações de obtenção de oligo e polissilarilenos. Com o intuito de simplificar a apresentação, serão descritas a seguir, de modo geral, cada uma das etapas envolvidas. Na Tabela 2 encontram-se os reagentes, com as correspondentes quantidades, utilizadas em cada uma das sínteses.

TABELA 2 - Quantidade dos reagentes utilizados na síntese dos oligo e polissilarilenos via reagente de Grignard.

REAÇÃO	X-AR-X (mmol)	R ₂ SiCl ₂ (mmol)	Mg ⁰ (mmol)	SOLVENTE (ml)	R-X (mmol)	MÉTODO DE ATIVACÃO
1	ClC ₆ H ₄ Cl (34)	Me ₂ SiCl ₂ (30)	(70)	THF (150)	—	I
2	ClC ₆ H ₄ Cl (68)	Me ₂ SiCl ₂ (65)	(180)	THF (250)	PhBr (44)	I
3	ClC ₆ H ₄ Cl (64)	Ph ₂ SiCl ₂ (60)	(195)	THF (150)	EtBr (32)	I
4	BrC ₆ H ₄ Br (51)	Me ₂ SiCl ₂ (50)	(143)	THF (250)	PhBr (40)	I
5	BrC ₆ H ₄ Br (51)	Ph ₂ SiCl ₂ (50)	(143)	THF (250)	PhBr (40)	I
6	BrC ₆ H ₄ Br (42)	Me ₂ SiCl ₂ (40)	(115)	THF (250)	PhBr (30)	II
7	BrC ₆ H ₄ Br (42)	Ph ₂ SiCl ₂ (40)	(115)	THF (250)	PhBr (30)	II
8	BrC ₆ H ₄ Br (64)	Me ₂ SiCl ₂ (62)	(180)	Et ₂ O (250)	PhBr (50)	III
9	BrC ₆ H ₄ Br (42)	Ph ₂ SiCl ₂ (40)	(115)	Et ₂ O (250)	PhBr (30)	III
10	BrC ₁₄ H ₁₀ Br (15)	Me ₂ SiCl ₂ (13)	(60)	THF (200)	EtBr (10)	II
11	BrC ₁₄ H ₁₀ Br (15)	Ph ₂ SiCl ₂ (13)	(60)	THF (200)	EtBr (10)	II

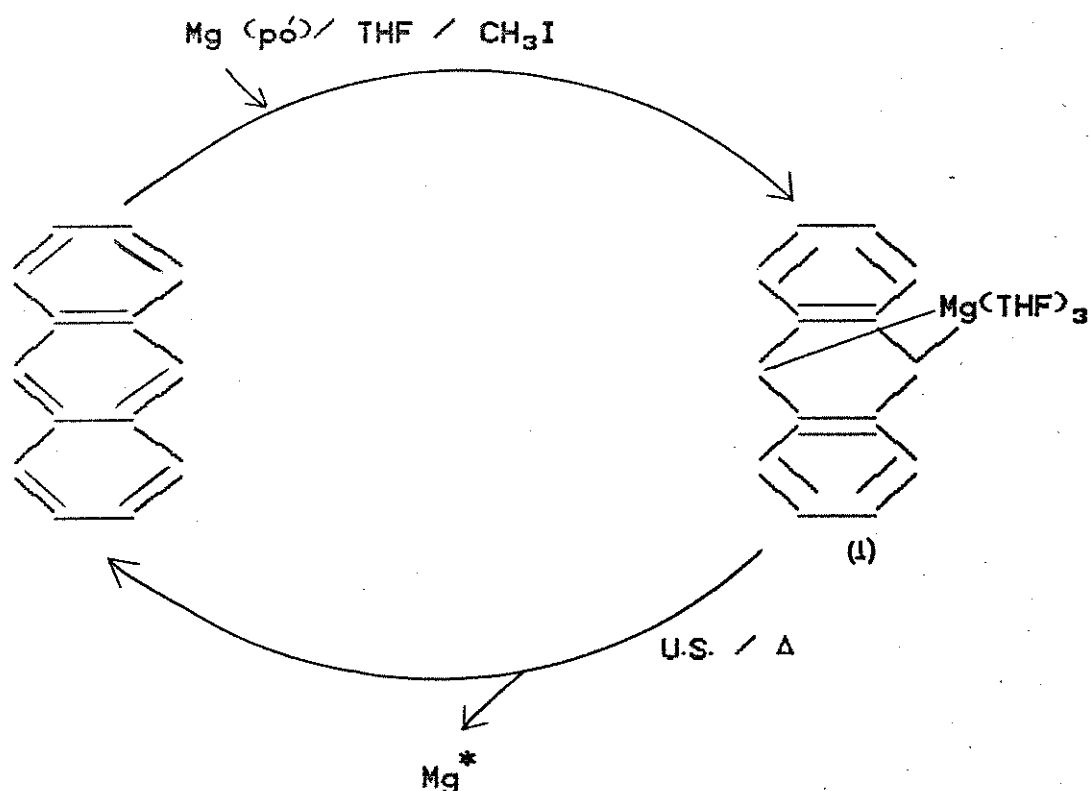
onde X-AR-X = haleto de arila 1,4 ou 9,10 substituído;
R₂SiCl₂ = diclorodiorganossilano;
R-X = bloqueador de cadeia.

IV.4.1. - ATIVAÇÃO DO MAGNÉSIO METÁLICO E FORMAÇÃO DO REAGENTE DE GRIGNARD

A síntese dos oligo e polissilarilenos que serão descritas posteriormente, foram realizadas a partir de intermediários do tipo reagente de Grignard. Para a formação destes últimos, utilizou-se neste trabalho, métodos distintos de ativação do magnésio metálico, os quais são descritos a seguir :

MÉTODO I :¹⁴ Num sistema reacional idêntico ao descrito no item IV.2., contendo um balão de 500 ml, adicionou-se sob atmosfera inerte, magnésio metálico em pó, antraceno em quantidade catalítica, 3 a 5 gotas de iodeto de metila e THF como solvente. Deixou-se o sistema sob agitação, à temperatura ambiente, observando-se a formação de uma solução de coloração amarelo-esverdeada, devido à formação do aduto antraceno-magnésio (1). Em seguida, submeteu-se a mistura à ultrassonificação por aproximadamente 3 horas, seguido de um refluxo por 20 minutos, sob agitação magnética constante.

Deste modo, o magnésio ativado (Mg^*) é liberado no sistema, conforme descrito no ciclo abaixo :



A mistura obtida, adicionou-se à temperatura ambiente e sob agitação constante, o 1,4-dihalobenzeno (1,4-dibromo ou diclorobenzeno) e deixou-se sob ultrassonificação por aproximadamente 40 minutos. Fez-se então um refluxo suave por 8 horas, observando-se um grande consumo do magnésio metálico e a formação de uma solução límpida de coloração acinzentada.

MÉTODO II :⁴⁹ Ainda num sistema idêntico ao descrito no item IV.2., constituído de um balão de 500 ml, adicionou-se sob atmosfera inerte, magnésio metálico em fios, alguns cristais de iodo e THF como solvente. Em seguida, submeteu-se a mistura a um banho de ultra-som por um período de 1 hora. Adicionou-se então, à temperatura ambiente e agitação magnética constante, o 1,4-dibromobenzeno ou 9,10-dibromoantraceno, e fez-se um refluxo suave por 8 horas, observando-se um grande consumo do magnésio metálico, e a formação de solução límpida de coloração acinzentada.

MÉTODO III :⁴⁹ Através de um processo idêntico ao descrito no método II, mas utilizando-se éter dietílico (Et_2O) ao invés de tetrahydrofurano (THF) como solvente, fez-se a ativação do magnésio metálico. Adicionou-se a esta mistura, 1,4-dibromobenzeno à temperatura ambiente e sob agitação constante. Fez-se em seguida um refluxo suave por 8 horas, observando-se grande consumo do magnésio metálico, e a formação de uma solução límpida de coloração acinzentada.

IV.4.2. - CONDENSACÃO DO REAGENTE DE GRIGNARD COM O DICLORODIORGANOSSILANO

As reações de obtenção dos oligo e polissilarilenos decorreram a partir da preparação do reagente de Grignard, com a posterior adição do diclorodiorganossilano.

Abaixo será descrito um procedimento geral da obtenção destes oligômeros. (Ver Tabela 2).

Ao reagente de Grignard formado a partir dos métodos I, II ou III (descritos no item IV.4.1.), adicionou-se o diclorodiorganossilano à temperatura ambiente, sob agitação constante e lentamente, fazendo-se em seguida um refluxo durante aproximadamente 20 horas. Observou-se então, a formação de uma coloração verde escura na solução. Para o caso dos derivados do 9,10-dibromoantraceno, a solução apresentou uma coloração amarelo-esverdeada. Neste ponto, adicionou-se à temperatura ambiente, o bloqueador de cadeia RBr (onde R = Et ou Ph), fazendo-se em seguida um refluxo por mais 15 horas. Interrompeu-se a reação, e fez-se a remoção do solvente e de resíduos de reagentes voláteis por destilação, à pressão reduzida (4×10^{-2} mbar) e à temperatura aproximada de 30°C. Obteve-se como produto, um sólido pastoso ao qual se adicionou tolueno, e fez-se uma hidrólise levemente ácida ($\sim 10^{-3}$ M), seguida de lavagem com

água destilada até pH neutro. Separou-se a fase orgânica, e secou-se a mesma com Na_2SO_4 anidro, retirando-se em seguida o agente secante por filtração.

Concentrou-se a solução sob pressão reduzida e aquecimento, até um volume de aproximadamente 20 ml, quando então se adicionou metanol. Nesta etapa, em alguns casos houve a formação de um precipitado branco, de aparência resinosa, que foi separado por filtração, e lavado diversas vezes com metanol. Em outros, quando não foi possível se fazer a precipitação, o solvente foi removido. Foram feitas várias tentativas de recristalização dos produtos obtidos, mas nenhuma delas foi bem sucedida. Os oligômeros e polímeros foram secos sob pressão reduzida (4×10^{-2} mbar) e aquecimento ($T \sim 80^\circ\text{C}$), previamente às medidas físicas.

A caracterização dos oligo e polissilarilenos foi feita por espectroscopia de R.M.N.- ^1H , ^{13}C e infravermelho. Determinou-se a massa molar média numérica por osmometria de pressão de vapor, e obteve-se o espectro eletrônico de absorção e emissão na região do ultravioleta-visível.

O comportamento térmico dos produtos foi observado por análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura.

IV.4.3. - POLICONDENSAÇÃO TIPO WURTZ DO DIMETILBIS(p-CLOROFENIL)SILANO E DICLORODIMETILSSILANO

Por um procedimento análogo ao descrito por Noltes,¹⁷ fez-se a policondensação do diclorodimetilssilano e dimetilbis(p-clorofenil)silano, num sistema reacional idêntico ao descrito no item IV.2. .

Colocou-se num balão de 500 ml, 110 mmol (2,5 g) de sódio metálico, e 130 ml de tolueno e fez-se o aquecimento sob forte agitação, até a fusão do sódio. Interrompeu-se drasticamente esta operação, obtendo-se a dispersão do metal.

Deixou-se o sistema atingir a temperatura ambiente, e adicionou-se lentamente e sob agitação, uma solução contendo 50 mmol (14,0 g) de dimetilbis(p-clorofenil)silano e 50 mmol (6,2 ml) de diclorodimetilssilano em 50 ml de tolueno. A mistura foi lentamente aquecida até o refluxo, permanecendo assim por 54 horas. Após esta etapa, adicionou-se à temperatura ambiente, 38 mmol (4,0 ml) de bromobenzeno, permitindo-se ainda um refluxo por 10 horas.

Interrompeu-se a reação neste ponto, removendo-se o tolueno e outros produtos voláteis sob pressão reduzida (4×10^{-2} mbar). Em seguida, dissolveu-se o sólido resultante em tolueno e adicionou-se metanol para consumir

os prováveis resíduos de sódio. Fez-se então uma hidrólise levemente ácida ($\sim 10^{-3}$ M), seguida de sucessivas lavagens da fase orgânica com água destilada até pH neutro. Separou-se a fase orgânica, e secou-se a mesma com Na_2SO_4 anidro. Filtrou-se a solução, observando-se a presença de uma emulsão junto ao sulfato de sódio.

O filtrado obtido foi concentrado adicionando-se em seguida metanol, o que levou à obtenção de um sólido branco (PI121), que foi lavado diversas vezes com este último solvente.

A emulsão obtida foi lavada várias vezes com água destilada, o que levou à obtenção de outro sólido branco, que foi posteriormente submetido à extração com benzeno quente, resultando em PI0, insolúvel em benzeno e PI122, solúvel neste solvente, e precipitado com metanol. O produto PI122 foi lavado em seguida, diversas vezes com metanol.

O sólido insolúvel em benzeno PI0, foi submetido à extração com THF quente, restando apenas uma pequena quantidade de produto insolúvel, que foi desprezada. Após a remoção do solvente, obteve-se um sólido levemente amarelado (PI123).

Os produtos sólidos obtidos foram secos sob pressão reduzida (4×10^{-2} mbar) e aquecimento ($T \sim 80^\circ\text{C}$). O rendimento desta reação foi de aproximadamente 60%.

Os produtos PI121, PI122 e PI123 foram caracterizados por espectroscopia de R.M.N.- ^1H , ^{13}C e infravermelho. Determinou-se a massa molar média numérica por osmometria de pressão de vapor, e obteve-se os espectros de absorção e emissão na região do ultravioleta-visível.

Observou-se a estabilidade térmica dos produtos por análise termogravimétrica e por calorimetria diferencial de varredura.

IV.5. - CARACTERIZAÇÃO E MEDIDAS FÍSICAS

Todos os produtos obtidos neste trabalho, foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de próton e carbono-13. Determinou-se a massa molar média numérica por osmometria de pressão de vapor.

Foram efetuadas várias medidas físicas nos produtos obtidos, visando-se verificar a influência dos grupos R_2Si e da massa molar média numérica no comportamento da cadeia.

Foi observado o comportamento térmico dos oligômeros e polímeros, através da análise termogravimétrica (ATG) e da calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Obteve-se ainda para os produtos obtidos, espectros eletrônicos de absorção e emissão na região do ultravioleta-visível.

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

IV.5.1.- ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON E CARBONO-13. (R.M.N.- ^1H E ^{13}C)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton e carbono-13 foram obtidos nos espectrômetros Brucker modelo AC-200 (200 MHz) ou Varian modelo GEMINI-300 (300 MHz). Utilizou-se tetracloreto de carbono ou deuteroclorofórmio como solvente, e diclorometano ($\delta = 5,25$ ppm) ou água deuterada ($\delta = 4,63$ ppm) como padrão interno.

IV.5.2. - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}), foram obtidos nos espectrofotômetros Perkin Elmer modelo 1430 ou Jasco modelo IR-700. Fez-se medidas utilizando-se as técnicas de pastilhas de KBr, suspensão de Nujol ou filmes, entre celas de KBr.

IV.5.3. - OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR

As massas molares médias numéricas foram determinadas em solução de tolueno P.A., à temperatura de 45°C, num osmômetro de pressão de vapor de marca Knauer, utilizando-se benzilo como padrão. A concentração das amostras foi da ordem de 10^{-1} a 10^{-2} molal.

IV.5.4. - ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA

Os espectros eletrônicos de absorção foram medidos na região de 190 a 600 nm, nos espectrofotômetros Intralab modelo DMS-100 ou Varian modelo Cary 2300. Fez-se estas medidas em celas de quartzo com caminho óptico de 0,1 e 1,0 cm, utilizando-se ciclohexano grau espectroscópico como solvente, à temperatura ambiente. A concentração das amostras foi da ordem de 10^{-4} a 10^{-6} molar.

IV.5.5.- ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE EMISSÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Os espectros eletrônicos de emissão foram medidos na região de 270 a 500 nm num espectrofotômetro Spex modelo Fluorolog 2, utilizando-se uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo RP 928. Utilizou-se para as medidas celas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico, ciclohexano grau espectroscópico como solvente, e amostras na faixa de concentração da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} molar. As medidas foram efetuadas à temperatura ambiente, num comprimento de onda de excitação de 260 nm, utilizando-se uma lâmpada de xenônio de média pressão com 350 W de potência. Algumas medidas foram efetuadas, nas mesmas condições acima, num fluorímetro Perkin Elmer, modelo MPF44B, utilizando-se uma lâmpada de xenônio de média pressão com 150 W de potência.

IV.5.6. - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

As análises termogravimétricas foram realizadas numa termobalança Perkin Elmer modelo TGS-1, ou num sistema de análise térmica Du Pont, modelo 1090B ou 1900, acoplado a um analisador termogravimétrico modelo 951. Os termogramas foram registrados num intervalo de temperatura desde 20° até 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.. As amostras foram mantidas sob fluxo de nitrogênio (aproximadamente 150 ml/min.).

IV.5.7 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (CDV)

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas num sistema de análise térmica Du Pont modelo 1090B ou 1900, acoplado a um módulo de calorimetria diferencial de varredura Du Pont, modelo 910. As amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio fechados e mantidos sob fluxo de nitrogênio (100 ml/min.) no decorrer do aquecimento. Fez-se as medidas na faixa de temperatura de - 150°C a 40°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min..

IV.5.8. - PONTO DE FUSÃO

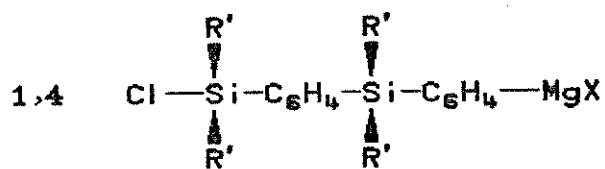
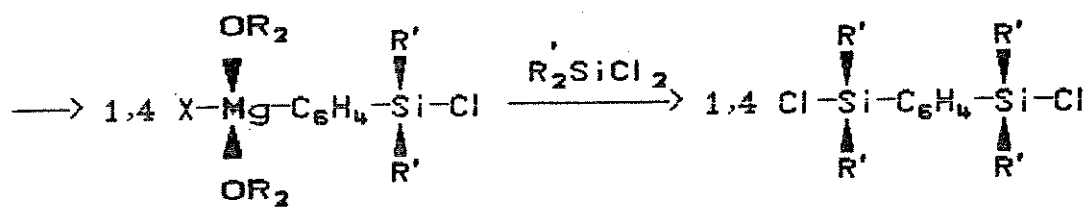
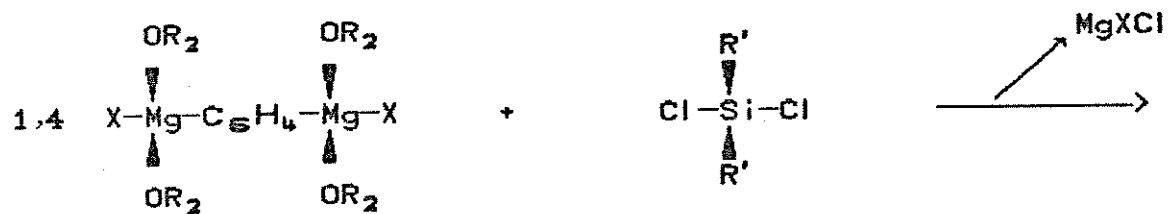
Os pontos de fusão foram determinados no aparelho Mettler, modelo FP5 / FP52, e não foram corrigidos.

V. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1. - OBTENÇÃO DOS OLIGO E POLI-P-SILFENILENOS

Conforme já descrito anteriormente, pouco tem sido feito em termos da síntese e caracterização de oligo e polissilarilenos. As reações de acoplamento envolvendo grupos R_2SiCl_2 e 1,4 $X-C_6H_4-X$ utilizando metais alcalinos como Na^0 ou Li^0 , podem levar à formação de polímeros com massa molar média numérica na faixa de 1000 a 4000 g/mol. Entretanto, estes polímeros podem apresentar segmentos contendo unidades $C_6H_4-C_6H_4$ e $Si-Si$, provenientes do acoplamento entre os próprios substratos utilizados.^{3,15,17}

Na formação de oligo e poli-p-silfenilenos a partir de intermediários organomagnesianos, tipo reagente de Grignard, e grupos R_2SiCl_2 , os produtos formados usualmente apresentam massa molar média numérica menor do que os obtidos pela rota acima citada. Neste caso, a ocorrência dos segmentos de polissilanos e de poli-p-fenilenos é menos provável. A seguir encontra-se ilustrado de forma simplificada, a provável sequência de reações que ocorrem nestes sistemas:



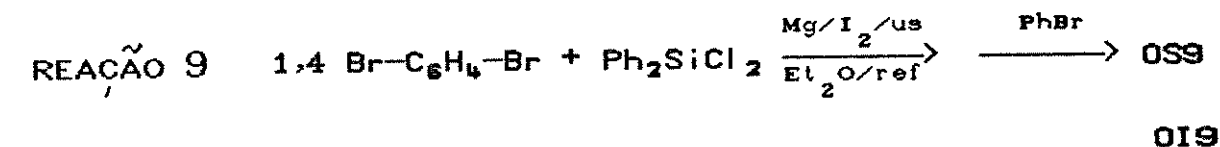
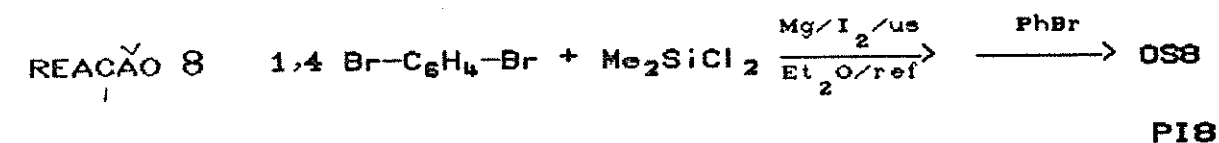
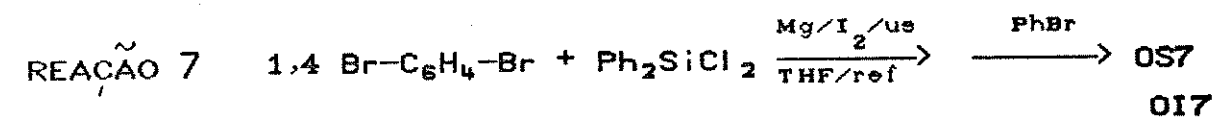
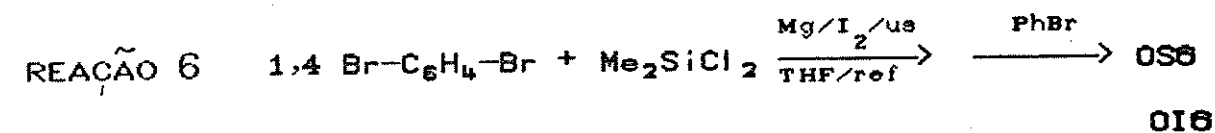
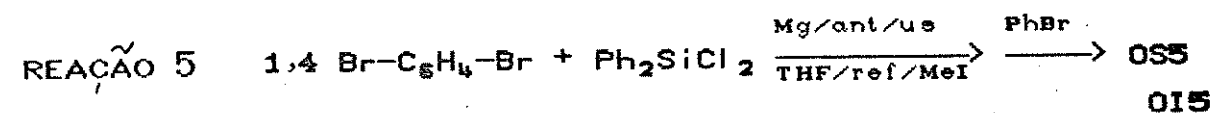
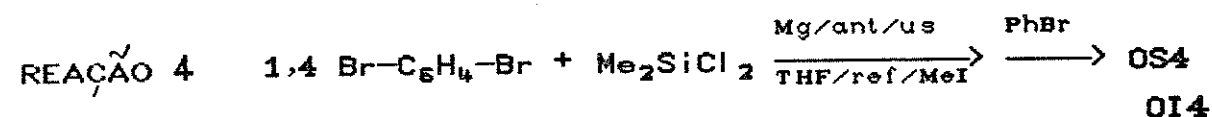
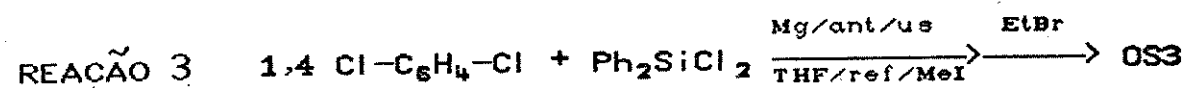
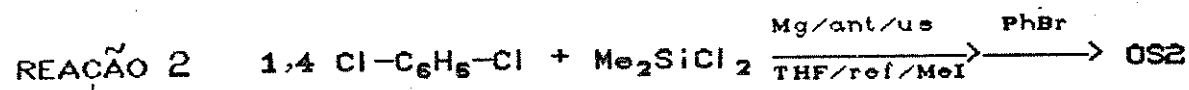
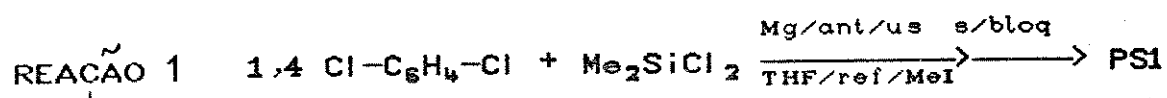
onde, $\text{OR}_2 = \text{Et}_2\text{O}$ ou THF , $\text{R}' = \text{Me}$ ou Ph e $\text{X} = \text{Br}$ ou Cl

Sabe-se também, que existem vários fatores que influenciam direta ou indiretamente a obtenção de oligo e poli-p-silfenilenos. Dentre eles, ressaltam-se a ativação do magnésio metálico, a natureza do substrato orgânico e também, a basicidade e a viscosidade do solvente utilizado.⁴¹

Deste modo, procurou-se variar os fatores acima citados, com o objetivo de observar possíveis influências dos mesmos na obtenção de produtos oligoméricos do tipo $[-\text{SiR}_2-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$, principalmente no que se refere à massa molar média numérica ($\overline{M}_n$).⁴⁹

A seguir, são apresentadas as reações de obtenção dos oligo e poli-p-silfenilenos realizadas neste trabalho, salientando-se as variáveis utilizadas em cada uma delas.

ESQUEMA 1. - Reações de obtenção de oligo e poli-p-silfenilenos



Na tabela 3 encontram-se os valores de massa molar média numérica ($\overline{Mn}$), bem como o aspecto físico de cada produto obtido. Os valores de $\bar{n}$ correspondem ao número médio de unidades $-(C_6H_4-SiR_2)-$ na cadeia principal.

Os produtos obtidos foram designados por símbolos que indicam : O = oligômero, P = polímero, S = solúvel em metanol e I = insolúvel em metanol. O número que segue está relacionado ao número da correspondente reação, e eventualmente da fração obtida na mesma. Por exemplo, OS3 significa : oligômero solúvel em metanol, obtido da reação 3.

TABELA 3 - Valores de $\overline{M}_n$, $\overline{n}$, e aspecto físico para os oligômeros e polímeros obtidos

REAÇÃO	PRODUTO	$\overline{M}_n$	$\overline{n}$	ASPECTO FÍSICO
1	PS1	1554	11,6	líquido viscoso amarelado
2	OS2	365	2,7	líquido viscoso amarelado
3	OS3	554	2,3	sólido resinoso amarelado
4	OS4	477	3,6	líquido viscoso amarelado
	OI4	788	5,9	sólido branco
5	OS5	634	2,6	sólido resinoso amarelado
	OI5	—	—	sólido branco
6	OS6	422	3,1	líquido viscoso amarelado
	OI6	871	6,5	sólido branco
7	OS7	575	2,4	sólido resinoso amarelado
	OI7	619	2,5	sólido branco
8	OS8	480	3,6	líquido viscoso amarelado
	PI8	1400	10,4	sólido branco
9	OS9	380	1,6	sólido resinoso amarelado
	OI9	340	1,4	sólido branco
12	PI121	1600	11,8	sólido branco
	PI122	1500	11,4	sólido branco
	PI123	—	—	sólido branco

Conforme mencionado anteriormente, as determinações da massa molar média numérica foram feitas por osmometria de pressão de vapor, técnica que vem sendo muito utilizada em determinações de $\overline{M}_n$ para compostos de natureza semelhante aos obtidos neste trabalho. Estas medidas puderam ser efetuadas devido, principalmente, à alta solubilidade dos oligômeros em solventes aromáticos e à faixa prevista de massa molar média numérica dos compostos.⁵⁰

A calibração do aparelho foi feita utilizando-se benzilo como padrão, e para se obter uma estimativa da precisão das medidas, determinou-se a massa molar média numérica do composto-modelo p-bis(trimetilssilil)benzeno, e de duas outras amostras de polietilenoglicol com valores de $\overline{M}_n$ conhecidas ($\overline{M}_n = 6000$ e 1000 g/mol). Os erros relativos encontrados nestas determinações foram na faixa de 3 a 4% .

Neste trabalho, os produtos obtidos serão considerados polímeros, quando possuírem valores de massa molar média numérica acima de 1000 g/mol, e oligômeros, quando apresentarem valores abaixo deste último.

Com o intuito de facilitar a discussão dos fatores que podem influenciar a obtenção dos oligo e poli-p-silfenilenos, dividiu-se esta seção em tres itens, onde serão abordados:

- métodos de ativação do magnésio metálico (I, II e III) nas reações a partir de um mesmo substrato orgânico,
- reatividade do substrato orgânico,
- influência do solvente nas sínteses.

Após efetuadas estas considerações, os produtos obtidos nas sínteses acima descritas, serão comparados àqueles preparados via acoplamento tipo Wurtz, em presença de sódio metálico e tolueno.

V.1 - OBTENÇÃO DOS OLIGO E POLI-P-SILFENILENOS A PARTIR DE INTERMEDIÁRIOS ORGANOMAGNESIANOS. INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE ATIVAÇÃO DO MAGNÉSIO METÁLICO.

Em reações que envolvem intermediários tipo reagentes de Grignard, a partir de substratos orgânicos difuncionais, a ativação do magnésio metálico é um fator muito importante, pois influencia diretamente o rendimento de intermediários di-Grignard, além de possibilitar a obtenção destes a partir de substratos pouco reativos.^{11-13,51,52}

Deste modo, quanto maior for a conversão do substrato em intermediários di-Grignard no processo, espera-se em princípio, uma maior eficiência na policondensação deste último com o diclorodiorganossilano, o que pode levar a uma maior possibilidade de crescimento da cadeia polimérica. No meio reacional, a presença de espécies mono-Grignard, eventualmente formadas, podem atuar como bloqueadores de cadeia. Entretanto, deve-se ressaltar que o crescimento da cadeia polimérica depende também de outros fatores, conforme será discutido mais à frente.¹⁵⁻¹⁷

Um método usualmente empregado na ativação do magnésio metálico, para a formação do reagente de Grignard, consiste na utilização de I_2 em solução etérea.¹³ Utilizou-se este sistema nas sínteses de número 6 a 11.

Por outro lado, magnésio metálico em pó na presença de quantidades catalíticas de antraceno, iodeto de metila, e de THF como solvente, conforme descrito no item IV.4.1 (método I), gera espécies metálicas altamente ativadas, descritas como "quasi-molecular".⁵² Isto ocasiona uma maior reatividade do metal, pelo fato de atingir o máximo de sua área superficial, levando assim a um aumento na sua conversão em reagente do tipo di-Grignard ($1,4 \text{ XMg-C}_6\text{H}_4\text{-MgX}$), quando frente ao substrato $1,4 \text{ X-C}_6\text{H}_4\text{-X}$.

A influência dos métodos de ativação do magnésio metálico na obtenção dos oligo e poli-p-silfenilenos, pode ser analisada pela caracterização dos produtos obtidos nas reações efetuadas a partir do 1,4-dibromobenzeno.

Como pode ser observado na Tabela 3, não há uma diferença significativa de massa molar média numérica entre os produtos de aspecto físico similar, OS4 e OS6, OI4 e OI6, OS5 e OS7, e ainda OI5 e OI7. Além disso, observou-se que o valor das massas molares médias numéricas para estes produtos são relativamente baixos.

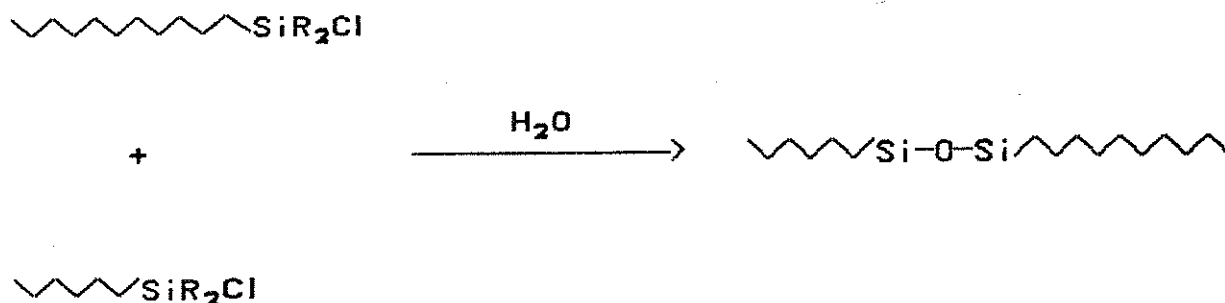
Estes dados sugerem que embora os métodos de ativação do metal tenham participação efetiva na formação dos intermediários di-Grignard, o mesmo não apresentou uma influência significativa no crescimento da cadeia oligomérica. Deste modo, devem existir outros fatores que afetam de forma mais marcante o crescimento da mesma.

Yamaguchi,¹⁵ Podol'skii¹⁶ e Noltes¹⁷ atribuem a baixa eficiência de policondensação nas sínteses de oligo e poli-p-silfenilenos via reagentes de Grignard, à existência de basicamente dois fatores limitantes. O primeiro deles está relacionado ao aumento do tamanho da cadeia durante o processo de policondensação, levando a uma diminuição da solubilidade do produto no solvente utilizado. O segundo é referente à perda de reatividade do grupo terminal $-C-MgX$, dificultando desta forma a condensação com outras unidades envolvidas, e consequentemente, gerando compostos de baixa massa molar média numérica.

Além dos fatores acima citados, pode também ocorrer a formação concomitante de apreciável quantidade de produtos monoméricos do tipo R_2SiPh_2 e 1,4 $R'R_2Si-C_6H_4-X$, onde $R = Me$ ou Ph , $R' = Et$ ou Ph e $X = Br, Cl$ ou SiR_2R' , conforme

discutido anteriormente. Estes últimos poderiam ser formados a partir da reação do diclorodiorganossilano com espécies mono-Grignard, eventualmente formadas, ou com o bloqueador de cadeia adicionado. A formação destes produtos monoméricos devem provocar uma distribuição assimétrica de peso molecular médio, contribuindo para o abaixamento do valor de $\overline{Mn}$.

Deve-se ainda considerar que Noltes¹⁷ obteve poli-p-silfenilenos com valores de massa molar média numérica na faixa de 1000 a 4000, em sínteses efetuadas na ausência de bloqueadores de cadeia. Nestas condições, pode ter ocorrido a condensação das cadeias, na etapa de hidrólise dos produtos, através da formação da ligação Si-O-Si, o que levaria a um aumento da massa molar média numérica conforme ilustrado a seguir :

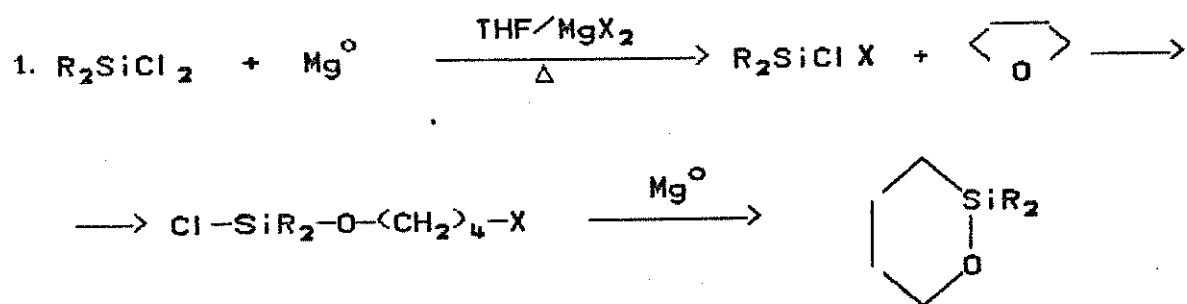


Este fato foi confirmado na obtenção do oligômero PS1, o qual possui massa molar média numérica maior que aqueles obtidos em presença do bloqueador de cadeia e via reagente de Grignard. A presença de ligações Si-O-Si na cadeia polimérica, foi observada através do espectro infravermelho, conforme será discutido mais adiante.

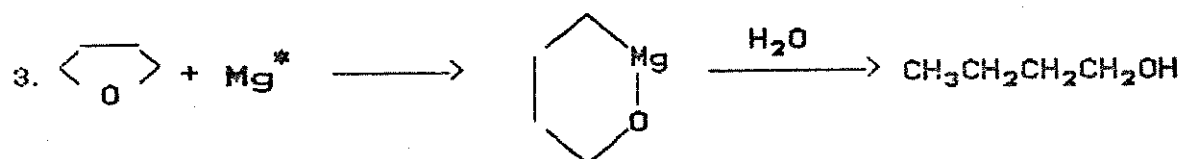
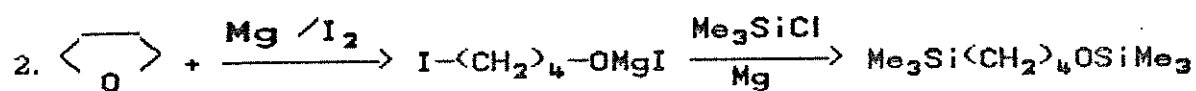
Um fato muito interessante observado nos produtos obtidos a partir do método I e II de ativação do magnésio metálico, foi a abertura do anel de THF utilizado como solvente, com a posterior inserção deste fragmento na cadeia oligomérica.

A evidência deste fato, foi constatada através de sinais característicos nos espectros de R.M.N.- ^1H e ^{13}C do fragmento $\text{---O---(---CH}_2\text{---)}_4\text{---}$, conforme será discutido no item V.3.1.

Algumas situações de abertura de anel de THF são encontradas na literatura,⁵⁹⁻⁶⁰ dentre as quais destacam-se:

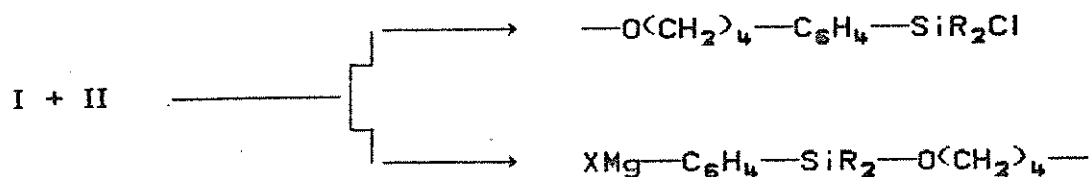
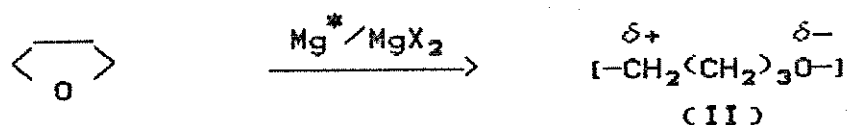
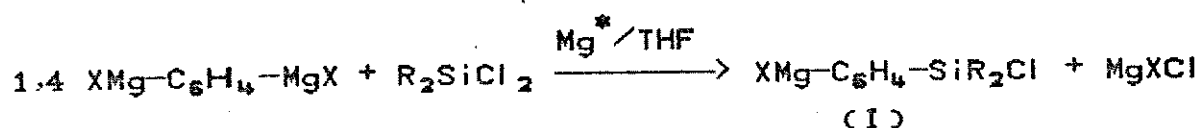


onde R = Me ou Ph, X = Br ou I e X' = Br, I ou MgX



O mecanismo 1, proposto por Smith,⁵⁴ consiste na participação de um intermediário bromo ou iodoalossilano na quebra do anel de THF, enquanto que nos mecanismos 2 e 3, propostos por Gilman⁵⁵ e Bickelhaupt⁵⁶ respectivamente, somente a participação do magnésio metálico ativado está relacionada à abertura do anel.

Baseando-se nestas observações, procurou-se explicar a inserção de THF durante de polimerização, através de uma provável sequência de reações, como mostrado a seguir :



onde, R = Me ou Ph, e X = Cl ou Br

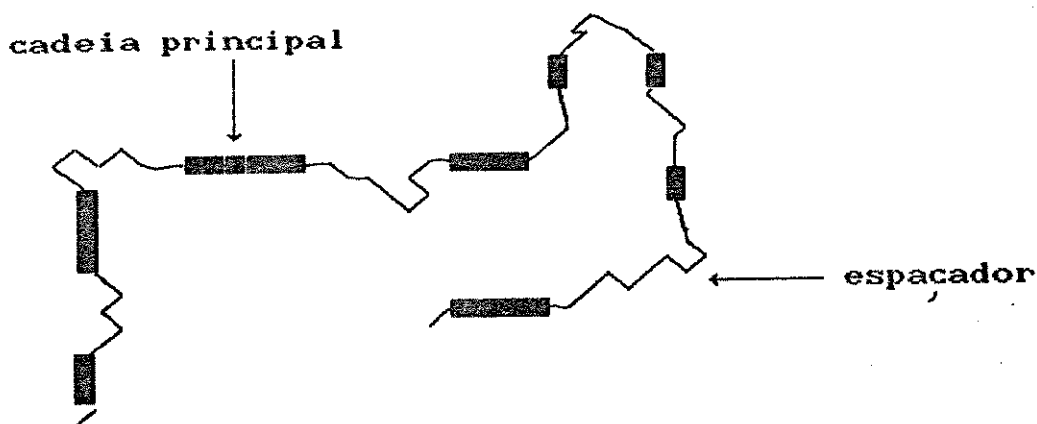
Deve-se ressaltar que além da situação acima descrita, pode-se ter também a reação de II com espécies do tipo 1,4 XMgC₆H₄MgX e 1,4 ClR₂SiC₆H₄SiR₂Cl, presentes no meio reacional, que levariam à formação de outros produtos frente à inserção de THF na cadeia.

A inserção de fragmentos do solvente pode influenciar de maneira significativa a reatividade dos intermediários envolvidos, dificultando ainda mais o crescimento da cadeia, levando consequentemente, à formação de produtos de massa molar média numérica menor que a esperada na ausência deste efeito.⁶¹

Outro aspecto considerável em relação à inserção de THF na cadeia, é a alteração nas propriedades físicas e químicas dos produtos, como por exemplo: dificuldade de ordenação da macromolécula e consequentemente de sua cristalização, diminuição da densidade, da temperatura de transição vítrea (T_g) e do ponto de fusão, além de um aumento na solubilidade e elasticidade da mesma.

Na realidade, o fragmento de THF inserido pode agir como um espaçador de cadeias (spacer), analogamente ao observado em cristais líquidos poliméricos termotrópicos. Nestes últimos, ocorre a inserção na cadeia principal e/ou lateral de grupos flexíveis, do tipo n-alquilas, com a consequente diminuição do ponto de fusão do composto.^{62,63}

O modelo sugerido para a inserção de THF na cadeia dos oligo e poli-p-silfenilenos, atuando portanto como um espaçador é :

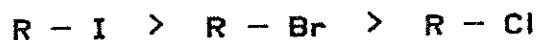


Entre os oligo-p-silfenilenos obtidos, pode-se também observar que os oligômeros $-(\text{Ph}_2\text{SiC}_6\text{H}_4)_n-$ possuem um número menor de unidades ($\bar{n}$) que os correspondentes metilados $-(\text{Me}_2\text{SiC}_6\text{H}_4)_n-$. Um dos fatores que poderiam explicar este efeito é a presença do grupo SiPh_2 que mostra tendência em formar produtos de baixa massa molar média numérica. Este comportamento é bastante conhecido na formação de polissilanos a partir do Ph_2SiCl_2 .⁵

Em termos de estado físico, observou-se que os produtos derivados do grupo SiPh_2 tem aparência mais resinosa que os análogos derivados do SiMe_2 , sendo que alguns deles apresentaram facilidade na formação de fibras.

V.12. - OBTENÇÃO DOS OLIGO E POLI-P-SILFENILENOS A PARTIR DE INTERMEDIÁRIOS ORGANOMAGNESIANOS. INFLUÊNCIA DA REATIVIDADE DO SUBSTRATO ORGÂNICO

Conforme descrito anteriormente, a formação do reagente de Grignard está diretamente ligada à natureza do substrato orgânico utilizado. De maneira geral, pode-se dizer que a ordem da reatividade frente ao magnésio metálico é a seguinte :



onde R pode ser um grupo alquila ou arila.^{11,12}

No caso dos substratos orgânicos do tipo 1,4-dihalobenzenos, esta ordem também é válida. Sabe-se que o 1,4-diclorobenzeno apresenta uma baixa eficiência na formação de intermediários do tipo di-Grignard.^{13,64,65} Entretanto, existem evidências de que utilização de métodos eficientes de ativação do Mg^0 , aumenta a possibilidade de conversão do 1,4-diclorobenzeno no derivado di-Grignard, em até 70%.⁶⁴

Pode-se comparar a influência da reatividade do substrato orgânico na formação do intermediário di-Grignard, através das reações de policondensação do 1,4-diclorobenzeno e 1,4-dibromobenzeno, com os monômeros Me_2SiCl_2 e Ph_2SiCl_2 , utilizando-se o sistema Mg /antraceno, considerado uma das rotas mais eficientes de ativação do magnésio.

Como pode ser observado na Tabela 3, as reações 1, 2 e 3 envolvendo o 1,4-diclorobenzeno, forneceram produto único, de aspecto líquido viscoso, no caso PS1 e OS2, e um sólido resinoso, o OS3. Já as reações 4 e 5, envolvendo o 1,4-dibromobenzeno, forneceram dois produtos em cada caso, com aspectos físicos variados. Além disso, os oligômeros OS2 e OS3 apresentaram uma massa molar média numérica menor que os correspondentes OS4 e OS5.

O rendimento da reação 3, calculado em função da conversão dos grupos $-\text{C}_6\text{H}_4-$ em $-\text{Ph}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiPh}_2-$, foi de aproximadamente 33%, enquanto que o da reação 5 foi de aproximadamente 50%. Isto indica que foi obtido uma maior quantidade de produto di-funcionalizado, utilizando-se como substrato orgânico o 1,4-dibromobenzeno, e que conseqüentemente pode favorecer o crescimento da cadeia, conforme já discutido no item anterior.

Estas observações reforçam o argumento de que o 1,4-diclorobenzeno apresenta uma menor eficiência na formação do intermediário di-Grignard, levando a etapa seguinte da reação, a produzir uma maior quantidade de produtos com massa molar média numérica menor.

Nas reações efetuadas a partir do substrato orgânico diclorado, observou-se também a inserção de THF na cadeia oligomérica. No caso do oligômero derivado de Me_2SiCl_2 , OS2, observou-se um número médio de unidades básicas maior do que no oligômero derivado de Ph_2SiCl_2 , OS3.

Entretanto, pode-se concluir que é perfeitamente viável a utilização do 1,4 diclorobenzeno como substrato orgânico, na obtenção de oligo-p-silfenilenos, quando se emprega um método adequado de ativação do magnésio metálico.

IV.13. - OBTENÇÃO DOS OLIGO E POLI-P-SILFENILENOS A PARTIR DE INTERMEDIÁRIOS ORGANOMAGNESIANO. EFEITO DO SOLVENTE

O efeito do solvente nas preparações de oligo e poli-p-silfenilenos foi observado indiretamente, através da formação dos intermediários de síntese, e diretamente através da inserção de moléculas do solvente na cadeia principal, conforme discutido anteriormente.

Ashby e colaboradores¹¹ observaram que a formação do reagente de Grignard está relacionada a um mecanismo radicalar, iniciado na superfície do metal, conforme mostrado abaixo:

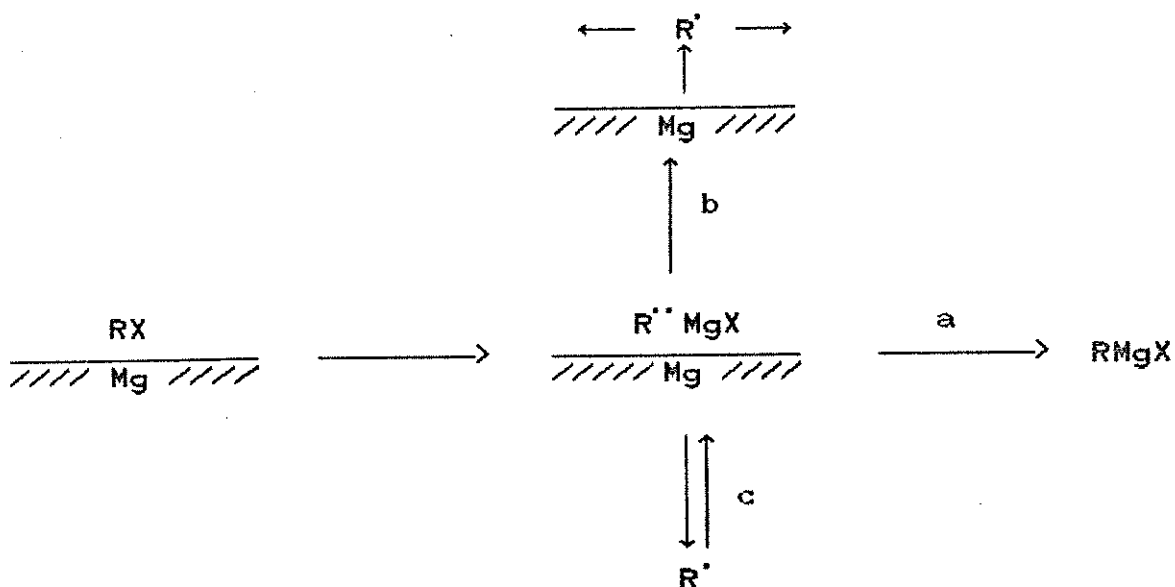


FIGURA 1 - Proposta de um mecanismo radicalar na formação do reagente de Grignard.¹¹

A influência do solvente na formação do intermediário organomagnésiano pode ser entendida através das etapas a, b e c mostradas na figura anterior. Na etapa a, ocorre a formação de RMgX , que é favorecida com o aumento da basicidade e viscosidade do solvente. O aumento da viscosidade leva a uma menor difusão dos radicais da superfície do metal, enquanto que o aumento da basicidade contribui para uma melhor solvatação destes últimos, favorecendo assim a formação da espécie RMgX .¹¹

Já na etapa b, a diminuição da viscosidade do solvente contribui para a difusão do radical R' , facilitando reações de dimerização. Na etapa c, a diminuição da basicidade desestabiliza o intermediário RMgX podendo levar também à reações de dimerização, entre outras.¹¹

Sendo assim, pode-se esperar um maior rendimento na formação do reagente de Grignard quando se utiliza THF como solvente, pois o mesmo é mais básico e viscoso que o éter dietílico.

Comparando-se na Tabela 3 os pares de produtos OS7 - OI7 e OS9 - OI9, derivados de Ph_2SiCl_2 , observa-se que OS7 e OI7, obtidos em THF como solvente, possuem massas molares médias numéricas ($\overline{Mn}$) maiores que os obtidos na presença de Et_2O (OS9 e OI9).

Dois fatores podem explicar esta diferença de massa molar média numérica. Primeiramente, espera-se que o rendimento do intermediário di-Grignard formado seja menor em éter dietílico do que em THF, levando deste modo a uma

maior quantidade de produtos do tipo $X-C_6H_4SiR_2C_6H_4-X$, onde $X = Br$ ou H , no primeiro solvente.⁶⁶⁻⁶⁸ Além disso, sabe-se que a solubilidade destes oligômeros é menor em éter dietílico do que em THF,^{41,44} levando assim a uma maior dificuldade no crescimento da cadeia, e consequentemente, na obtenção de produtos com menor massa molar média numérica. É relevante lembrar ainda que em todos os oligômeros obtidos através de intermediários di-Grignard, utilizando-se THF como solvente, foi observado a inserção do mesmo na cadeia principal.

Nota-se que os valores de $\overline{M}_n$ para os oligômeros OS9 e OI9 são próximos à massa molar do tetrafenilssilano ($MM = 336$ g/mol), o que vem confirmar a hipótese de bloqueio de cadeia, pela formação de intermediários mono-Grignard do tipo $X-C_6H_4-MgBr$, onde $X = Br$ ou H .

Ainda na Tabela 3, pode-se observar que os oligômeros derivados do monômero Me_2SiCl_2 (OS6, OI6, OS8 e PI8), mostram um comportamento totalmente diferente dos acima citados, pois apresentam uma massa molar média numérica maior quando obtidos em Et_2O como solvente.

Analisando-se em função da formação de intermediários di-Grignard, seria esperado um efeito contrário. Mas levando-se em consideração fatores como a solubilidade do produto formado, bem como a abertura do anel de THF utilizado como solvente, pode-se entender os valores de $\overline{M}_n$ encontrados.

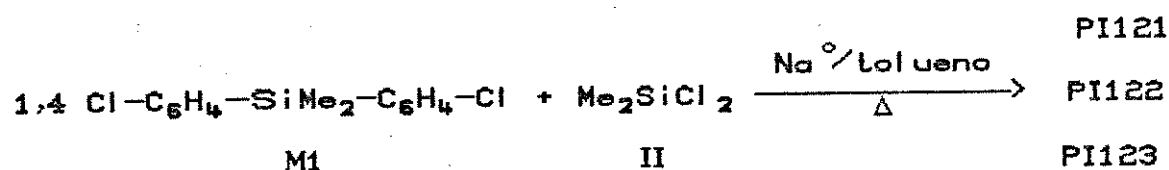
A solubilidade dos oligômeros do tipo $X-C_6H_4-SiMe_2-C_6H_4-X$, onde $X = SiMe_2C_6H_4$, H ou Br, é alta tanto em THF quanto em Et_2O . Deste modo, o fator solubilidade não influenciou de forma significativa o crescimento da cadeia. Além deste fato, não se observou a inserção de moléculas do solvente na cadeia oligomérica, no caso de Et_2O , o que poderia contribuir para a desativação dos intermediários, e consequentemente, à diminuição do tamanho da cadeia formada.

Deste modo, pode-se dizer que no caso da reação 6, os produtos OS6 e OI6 deveriam apresentar valores de massa molar média numérica maiores que os análogos obtidos em éter (OS8 e OI8), caso não houvesse a inserção do THF na cadeia oligomérica.

IV.2. - POLICONDENSAÇÃO TIPO WURTZ

Conforme discutido anteriormente, no caso das reações de policondensação utilizando-se intermediários do tipo di-Grignard, houve a formação de produtos com massa molar média numérica relativamente baixa.

Com o intuito de se obter poli-p-silfenilenos de cadeias mais longas, ou seja, de maior $\overline{Mn}$, optou-se por uma alteração na rota sintética, utilizando-se o método descrito por Noltes,¹⁷ o qual está baseado numa reação de acoplamento tipo Wurtz, entre o dimetildiclorossilano (I) e o dimetilbis(p-clorofenil)silano (M1), em presença de sódio metálico e tolueno, conforme mostrado a seguir :



Em seu trabalho, Noltes obteve poli-p-silfenilenos que foram caracterizados apenas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, e determinação de massa molar média numérica através das técnicas de osmometria de pressão de vapor ou ebulioscopia.¹⁷

Mas como este tipo de acoplamento não é seletivo, é razoável admitir a possibilidade de ocorrer acoplamentos entre as unidades I e M1, I e I, e entre M1 e M1, gerando desta maneira na cadeia principal do polímero, estruturas de blocos contendo fragmentos como $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$ e $\text{Si}-\text{Si}$.^{9,17}

Os polímeros obtidos neste trabalho, através do acoplamento tipo Wurtz acima descrito, no caso : PI121 e PI122, apresentaram valores de $\overline{M}_n$ maiores que os obtidos via reagente de Grignard, conforme mostrado na Tabela. 3. Isto pode ser explicado pela maior reatividade dos intermediários organo-sódio (R^-Na^+), envolvidos neste processo, do que aqueles encontrados nas reações feitas através de intermediários organomagnesianos (R^-MgX^+).^{9, 15-17} Além disto, o crescimento da cadeia polimérica certamente envolve mecanismos distintos.

Já para o polímero PI123, não foi possível se determinar a massa molar média numérica, devido à problemas relativos à baixa solubilidade do mesmo em tolueno. De acordo com observações descritas por Noltes,¹⁷ e considerando-se que este é o produto que apresentou faixa de fusão mais elevada e uma maior estabilidade térmica, em comparação com os análogos obtidos PI121 e PI122, conforme será discutido no item V.6., pode-se sugerir que este provavelmente é o polímero de maior $\overline{M}_n$ entre todos os produtos obtidos.

V.2. - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS

V.2.1. - CARACTERIZAÇÃO DOS OLIGO E POLI-P-SILFENILENOS

Como já mencionado anteriormente, a caracterização dos oligo e poli-p-silfenilenos obtidos neste trabalho, foi feita utilizando-se técnicas usualmente empregadas na caracterização de polímeros, ou seja, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de próton e de carbono-13.^{69,70}

Conforme apresentado nos itens IV.2.1 a IV.2.3., foram também preparados, purificados e cuidadosamente caracterizados neste trabalho, tres compostos-modelo (M1, M2 e M3). Enquanto M1 foi utilizado como reagente na policondensação tipo Wurtz, M2 e M3 representam as unidades básicas das diferentes cadeias dos oligômeros preparados. Estes parâmetros associados à alguns dados da literatura, deram suporte às atribuições de frequências de grupos no espectro infravermelho, e de deslocamentos químicos, nos espectros de ressonância magnética nuclear de próton e carbono-13, para os oligo e poli-p-silfenilenos preparados.

Com o auxílio das técnicas acima citadas, pode-se constatar a presença de unidades "estranhas" inseridas na cadeia, formadas durante o processo de crescimento das mesmas, através de reações laterais.

Com o intuito de facilitar o entendimento da caracterização dos oligômeros e polímeros preparados, dividiu-se este item em função dos monômeros de partida Me_2SiCl_2 e Ph_2SiCl_2 .

V.2.11- CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DO MONÔMERO Me_2SiCl_2

Os oligo e poli-p-silfenilenos derivados do monômero Me_2SiCl_2 , apresentam a cadeia principal constituída basicamente por unidades $-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2)_n$. Deste modo, nos espectros de absorção obtidos na região do infravermelho, pode-se constatar a presença das absorções correspondentes aos modos vibracionais característicos dos grupos SiMe_2 e 1,4 C_6H_4 , conforme pode ser observado na Tabela 4, mostrada a seguir.

TABELA 4 - Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho dos derivados $[-\text{SiMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$, na região de 4000 - 400 cm^{-1} .

PS1	OS2	OS4	Q14	OS5	Q16	OS8	P18	P1121	P1122	P1123	A T R I B U I C A O
3044 f	3044 f	3044 f	3042 f	3044 f	3044 f	3042 f	3042 f	3042 f	3042 f	3042 f	ν_a CH do anel
2952 m	2950 m	2950 m	2958 m	2950 m	2958 m	2952 m	2952 m	2952 m	2952 m	2950 m	ν_{as} CH SiMe ₂
2892 f	2892 f	2891 f	2893 f	2892 f	2892 f	2890 f	2892 f	2892 f	2892 f	2892 f	ν_a CH SiMe ₂
1919 ff	1903 ff	1919 ff	1919 ff	1918 ff	1919 ff	1919 ff	1914 ff	1914 ff	1914 ff	1914 ff	bandas de combinação anel 1,4 substituído
1819 ff	1815 ff	1817 ff	1814 ff	1815 ff	1815 ff	1815 ff	1815 ff	1815 ff	1815 ff	1815 ff	
1425 m	1425 m	1425 m	1425 m	1425 m	1425 m	1424 m	1424 f	1425 ff	1425 ff	1425 ff	ν CC
1377 m	1377 m	1378 m	1379 m	1378 m	1379 m	1376 m	1377 m	1377 m	1377 m	1377 m	δ anel + bending CC
1254 F	1249 F	1249 F	1259 F	1248 F	1259 F	1248 F	1249 F	1249 F	1249 F	1248 F	δ CH do grupo SiMe ₂
1134 F	1132 F	1132 F	1131 F	1132 F	1131 F	1132 F	1131 F	1131 F	1131 F	1131 F	δ CH do anel
1095 F	1111 F	1113 F	1095 F	1111 F	1092 F	1112 F	1111 m	— — — —	— — — —	— — — —	δ CH do anel + bending CC
1050 FL	1081 F	1058 F	1023 FL	1050 F	1019 FL	1064 m	1065 m	1059 m	1055 m	1081 f	ν SiOSi + ν SiOC + δ do anel
830 F	830 F	829 F	850 o	830 F	840 o	830 F	829 o	830 o	830 o	830 o	δ CH do grupo SiMe ₂ + ρ SiMe ₂
820 F	811 F	820 F	820 o	814 F	820 o	813 F	816 F	815 F	815 F	814 F	ω H (anel) + ρ SiMe ₂
793 F	792 o	800 F	803 F	801 F	802 F	797 F	801 F	793 F	793 F	791 F	δ de anel 1,4-substituído + δ CH (anel)
770 o	774 F	772 F	780 o	772 F	780 F	771 F	772 F	770 F	769 F	767 F	ρ SiMe ₂
735 m	737 m	731 m	735 f	732 m	734 f	732 F	733 F	735 F	735 F	735 m	δ do anel + ν SiPh
699 m	700 m	700 m	698 m	700 m	699 m	699 F	698 m	698 f	698 f	698 f	δ do anel + ν SiMe ₂ + ω H
665 m	664 f	666 f	672 m	666 w	672 m	664 m	670 m	668 m	668 m	669 m	ν SiCH ₃ + bending SiPh
503 m	493 m	504 m	515 m	504 m	515 m	504 m	514 F	513 m	513 F	512 m	torção do anel + δ fora do plano Si-anel

Os grupos SiMe_2 presentes na cadeia principal foram caracterizados pelas absorções nas regiões de aproximadamente 2950, 2890, 1250, 830 e 770 cm^{-1} , referentes aos seguintes modos vibracionais : estiramento assimétrico CH, estiramento simétrico CH, deformação CH , "rocking" SiMe_2 associado à uma deformação $\text{CH}(\text{SiMe}_2)$ e "rocking" SiMe_2 respectivamente.⁷⁰⁻⁷⁸

Os grupos 1,4 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ apresentaram bandas fortes nas regiões de aproximadamente 1130 e 800 cm^{-1} referentes aos modos de deformação CH do anel. Deve-se ressaltar que a primeira delas é típica do grupo 1,4 $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}$. Observou-se ainda duas bandas de combinação características de anéis 1,4-dissubstituídos na região de 1915 e 1815 cm^{-1} . Um espectro característico desta série de produtos pode ser visto na Figura 2.

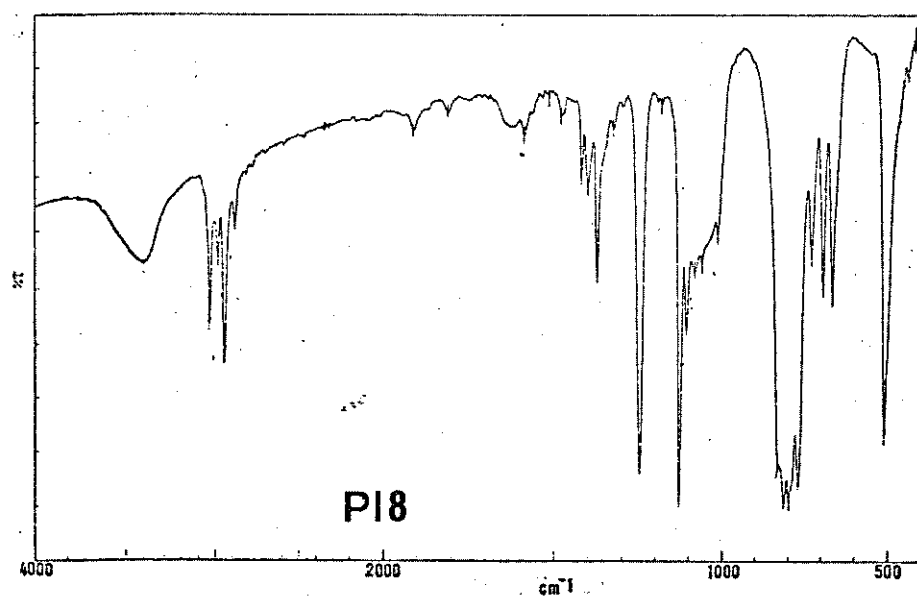
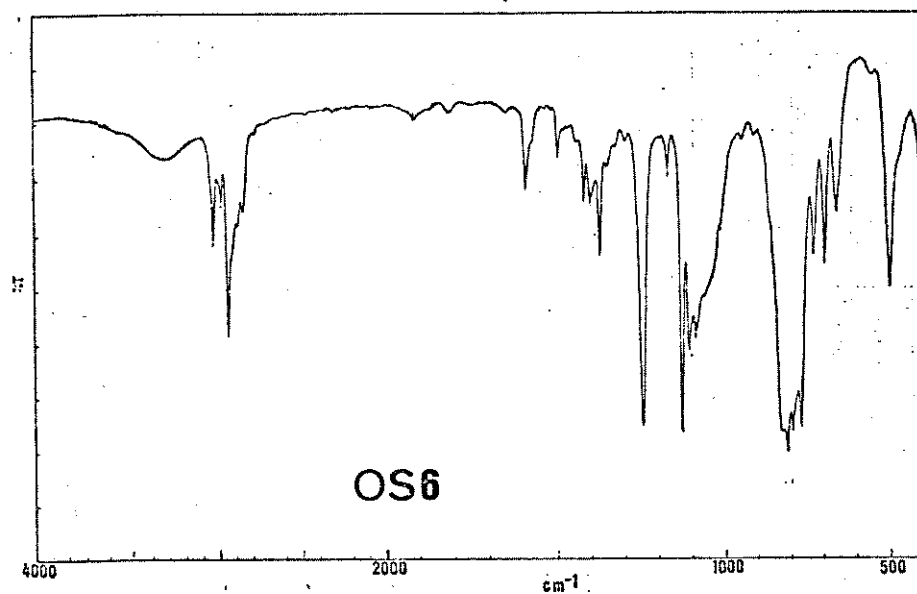
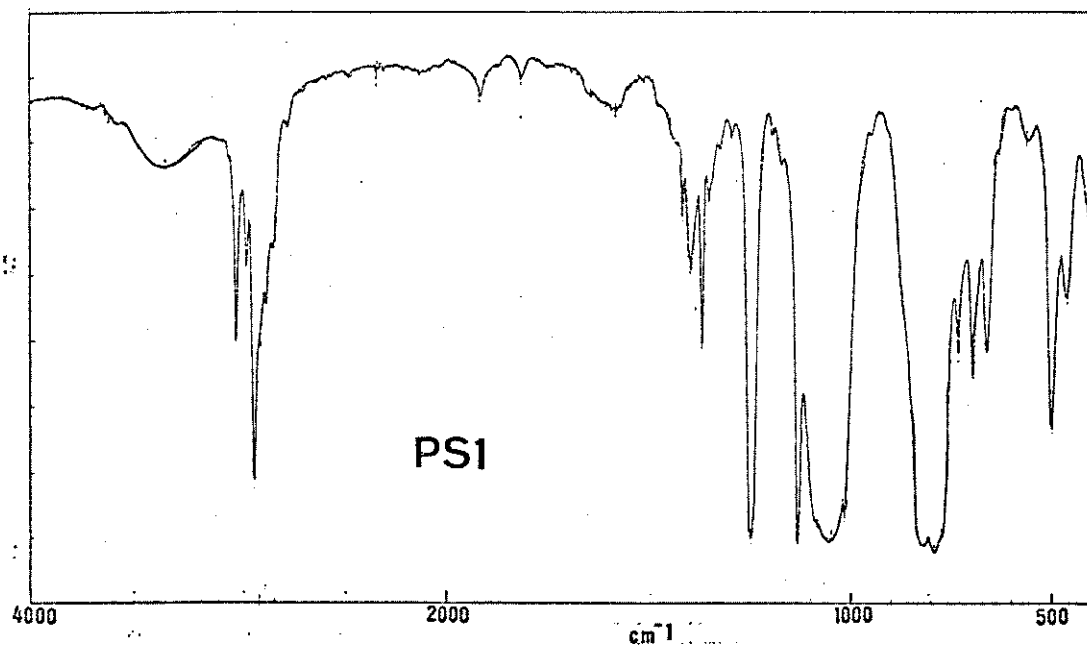


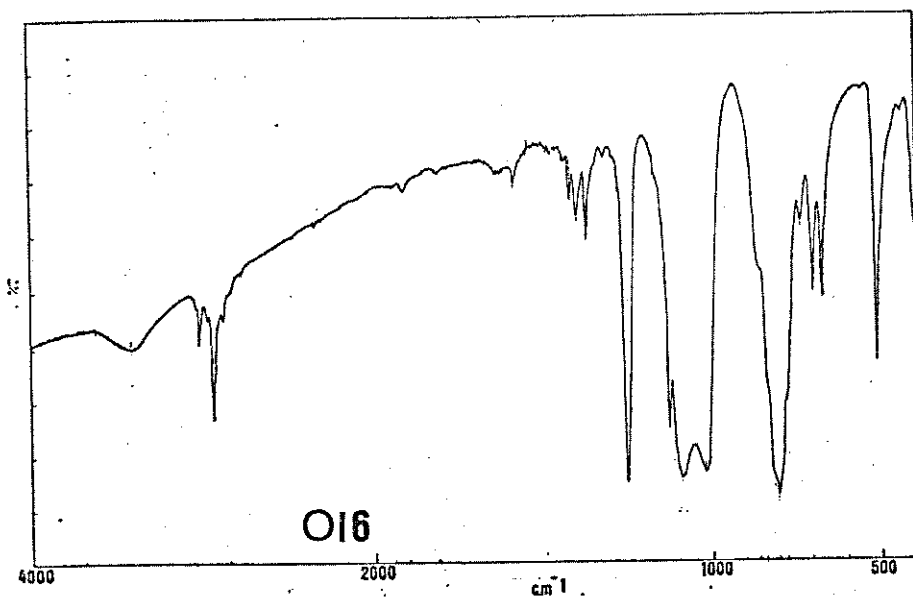
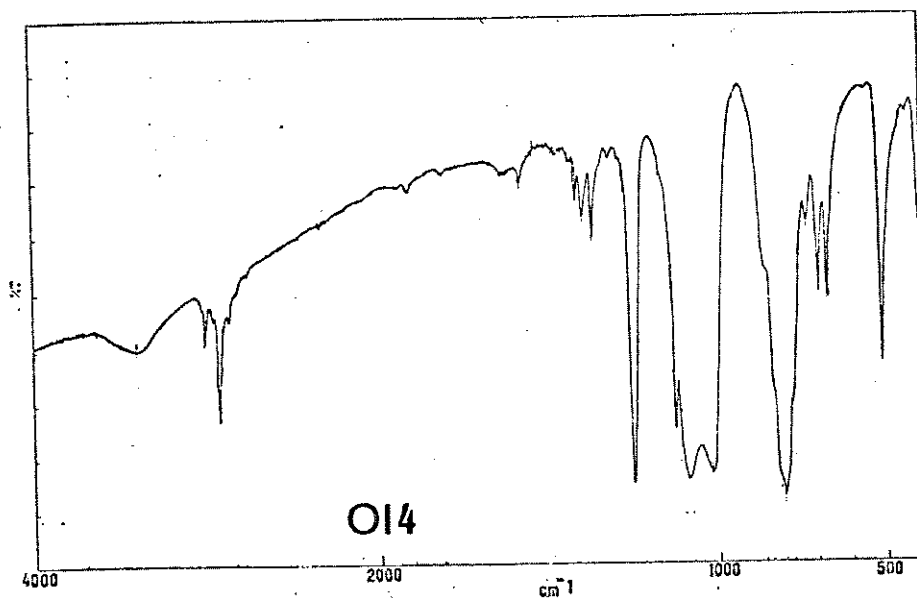
FIGURA 2 - Espectro IV dos compostos OS6 e PI8 obtidos como filme entre celas de KBr, e pastilha de KBr respectivamente. (Jasco IR-700)

Os compostos PS1, OI4 e OI6 apresentaram além das absorções anteriormente descritas, uma banda forte e larga na região de 1050 a 1020 cm^{-1} , como pode ser observado na figura a seguir.

FIGURA 3 - Espectro IV dos compostos PS1, OI4 e OI6 obtidos em pastilha de KBr. (Jasco IR-700)

Os espectros de OI4 e OI6 encontram-se na página seguinte.





No caso do polímero PSi esta banda já era esperada devido à presença de grupos SiOSi na cadeia, gerados pela hidrólise de grupos terminais reativos SiCl. Isto ocorreu porque na reação de obtenção deste polímero, não foi utilizado bloqueadores de cadeia, conforme já discutido no item V.1.1.. Já no caso dos oligômeros OI4 E OI6, pode-se sugerir que a reação de bloqueio de cadeia não foi eficiente, levando à formação de fragmentos SiOSi na cadeia principal, o que consequentemente influenciou o valor da massa molar média numérica dos mesmos. Conforme consta na Tabela 3, os compostos OI4 e OI6 apresentam $\overline{M}_n$ maior que os outros produtos destas reações, ou seja, OS4 e OS6 respectivamente.

Deve-se ainda considerar, que a banda observada na região de 1050 a 1020 cm^{-1} pode também ter contribuição dos modos associados aos grupos Si-O-C-, provenientes da inserção de THF na cadeia.^{71,72,76,78}

A presença de grupos Si-Si na cadeia, poderia ser esperada especialmente nos derivados do acoplamento tipo Wurtz, ou seja, nos produtos PI121, PI122 e PI123.³ Entretanto, não foi possível a observação destes no espectro infravermelho, pois o modo de estiramento Si-Si é proibido por simetria, e uma violação das regras de seleção resultaria numa banda muito pouco intensa.⁷⁹

Ishikawa e colaboradores⁸⁰ atribuíram a banda fina e forte observada em 500 cm^{-1} , ao estiramento da ligação Si-Si no polímero $1,4 \text{ } [-\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMePh-SiMePhC}_6\text{H}_4-]_n$. Esta

atribuição parece incorreta, pois além de violar as regras de seleção, observou-se que nos compostos moleculares e polímeros do tipo p-silfenilênicos, onde não existe a ligação Si-Si, também existe uma banda forte nesta região conforme mostrado na figura abaixo:

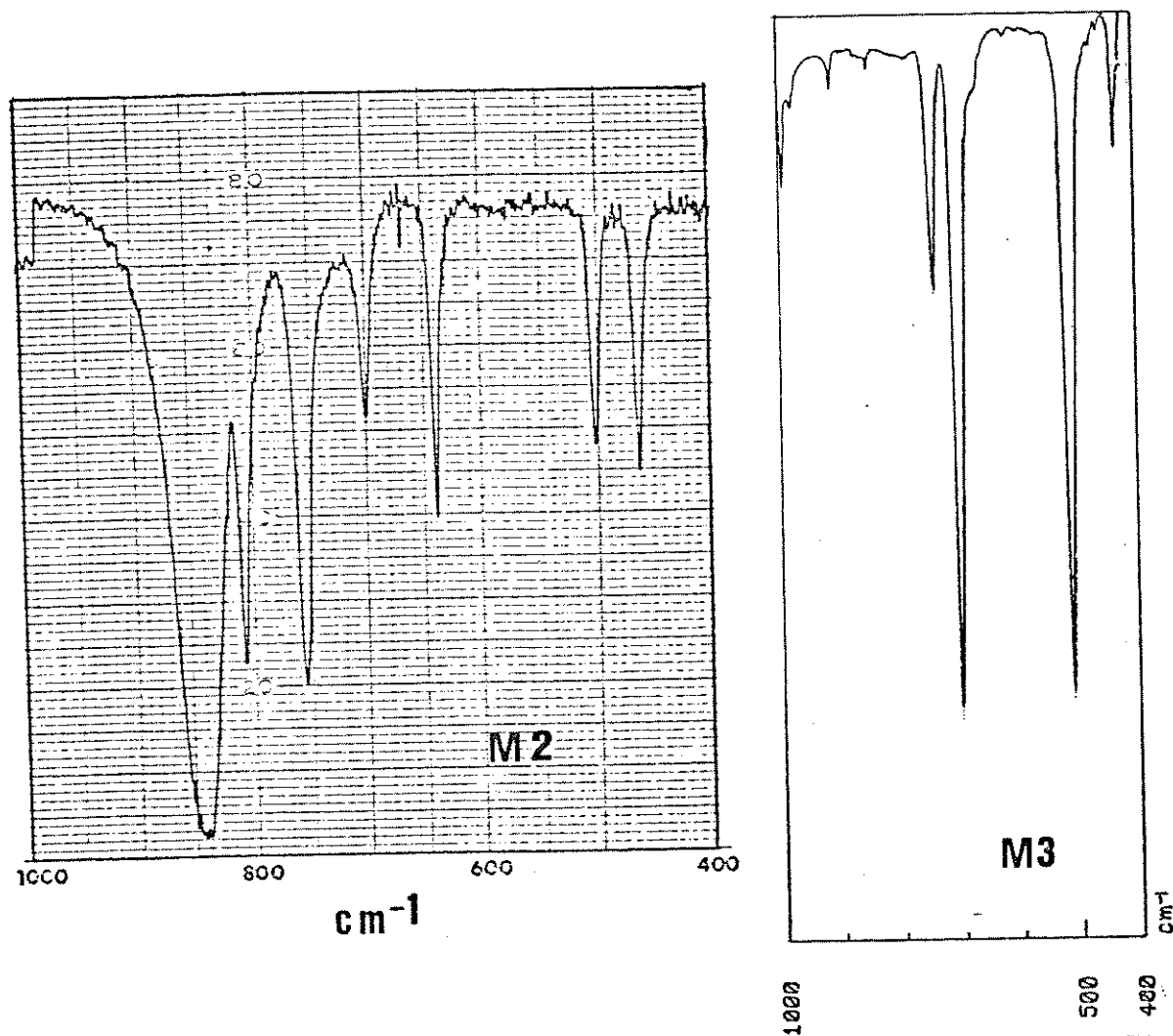


FIGURA 4 - Espectro IV dos compostos-modelo M2 e M3 obtidos em pastilha de KBr, na região de 1000 a 400 cm^{-1} , nos espectrofotômetros Perkin Elmer 1430 e Jasco IR-700 respectivamente.

Segundo cálculos de coordenadas normais realizados por Zelei e colaboradores, a banda observada em 500 cm^{-1} é referente aos modos de deformação fora do plano dos grupos 1,4 $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}$ e $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$, associados a uma deformação e torção do anel.^{70,71}

Uma técnica mais adequada para se determinar a presença de ligações SiSi , seria através da espectroscopia Raman. Neste último, a ligação $\text{Si}-\text{Si}$ apresenta uma raia intensa e pouco sensível a grupos substituintes, em aproximadamente 350 cm^{-1} .⁸¹

Entretanto, as tentativas de se obter informações sobre a presença de ligações $\text{Si}-\text{Si}$ nos produtos obtidos, utilizando-se o espectro Raman na região de 500 a 200 cm^{-1} , não foram bem sucedidas.

Tendo-se efetuado uma análise qualitativa da presença de grupos característicos da cadeia principal dos polímeros, através de medidas do espectro infravermelho, complementou-se esta etapa de caracterização, através do espectro de R.M.N.- ^1H , o qual fornece informações mais precisas que o primeiro no que se refere à estrutura da cadeia principal.

De uma maneira geral, os espectros apresentaram sinais finos, o que pode estar relacionado ao alto grau de flexibilidade da cadeia, conforme já observado por Dvornic⁶⁹ em polímeros tipo silarilenos-siloxanos $1,4-[-\text{C}_6\text{H}_4\text{SiR}_2\text{O}(\text{SiR}_2\text{OSiR}_2)_n-]_m-$, e por Miller⁸² em derivados de polissilanos do tipo $1,4-[-\text{C}_6\text{H}_4\text{SiR}_2\text{O}(\text{SiR}_2\text{SiR}_2)_n-]_m-$.

A atribuição dos sinais observados no espectro dos oligômeros e polímeros encontram-se a seguir, na Tabela 5.

TABELA 5 - Atribuição dos deslocamentos observados nos espectros de R.M.N.- ^1H dos derivados $[-\text{SiMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$.

OLIGOMERO	δ (PPM) - M	ATRIBUIÇÃO ^{42,83,86}
PS1	7,6 (s) 7,4 (m) 3,6 (m) 1,4 (m) 0,62 ; 0,42 (s) 0,32 ; 0,17 (s)	aromáticos aromáticos OCH ₂ CH ₂ SiCH ₂ CH ₂ SiCH ₃
OS2	7,6 (s) 7,4 (m) 3,6 (m) 1,4 (m) 0,65 ; 0,50 (s) 0,41 ; 0,08 (s)	aromáticos aromáticos OCH ₂ CH ₂ SiCH ₂ CH ₂ SiCH ₃
OS4	7,4 ; 7,2 (m) 3,4 (m) 1,4 (m) 0,62 ; 0,42 (s) 0,23 ; 0,15 (s)	aromáticos OCH ₂ CH ₂ SiCH ₂ CH ₂ SiCH ₃
OI4	7,5 (s) 7,4 (m) 3,6 (m) 1,6 (m) 0,54 ; 0,35 (s) 0,27 ; 0,10 (s)	aromáticos aromáticos OCH ₂ CH ₂ SiCH ₂ CH ₂ SiCH ₃
OS6	7,4 ; 7,2 (m) 3,4 (m) 1,4 (m) 0,53 ; 0,35 (s) 0,15 ; 0,06 (s)	aromáticos OCH ₂ CH ₂ SiCH ₂ CH ₂ SiCH ₃
OI6	7,5 (s) 7,4 (m) 3,6 (m) 1,5 (m) 0,55 ; 0,36 (s) 0,28 ; 0,10 (s)	aromáticos aromáticos OCH ₂ CH ₂ SiCH ₂ CH ₂ SiCH ₃
OS8	7,4 ; 7,2 (m) 7,3 (s) 0,44 ; 0,25 (s)	aromáticos aromáticos SiCH ₃
PI8	7,4 (s) 7,3 (m) 0,50 ; 0,30 (s) 0,06 (s)	aromáticos aromáticos SiCH ₃
PI121	7,5 (m) 7,4 (s) 3,3 (s) 0,49 ; 0,30 (s) 0,07 (s)	aromáticos aromáticos SiOCH ₃ SiCH ₃
PI122	7,4 (s) 0,51 ; 0,34 (s) 0,06 (s)	aromáticos SiCH ₃
PI123	7,4 (s) 0,51 ; 0,34 (s) 0,08 (s)	aromáticos SiCH ₃

Na região de $\delta = 0,0$ a $1,0$ ppm, correspondente aos prótons metílicos do grupo SiMe_2 , foram observados em média, de tres a quatro sinais finos, com intensidades relativas diferentes, os quais podem estar relacionados aos diversos ambientes químicos em que se encontra o grupo em questão, como por exemplo, $\text{R-SiMe}_2\text{-R}$, $\text{R-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-R}$, $\text{R-O-SiMe}_2\text{-O-R}$, entre outros, onde $\text{R} = \text{Ph}$, $1,4 \text{ C}_6\text{H}_4$, $\text{O}(\text{CH}_2)_4$ e SiMe_2 . Além disso, deve-se levar em conta a existência de cadeias com diferentes tamanhos e conformações, o que pode influenciar o deslocamento químico dos prótons acima mencionados.⁸⁸

Observou-se ainda sinais característicos na região de $7,6$ ppm (singlete) e $7,4$ ppm (multiplete), correspondentes aos grupos $1,4 \text{ C}_6\text{H}_4$ e C_6H_5 , respectivamente. Os grupos C_6H_5 podem ter sido gerados a partir do bloqueador de cadeia utilizado PhMgBr , e também pela hidrólise de grupos terminais $\text{C}_6\text{H}_4\text{MgX}$, conforme discutido no item V.1.1.

Na figura 5, a seguir, encontram-se ilustrados os espectros de R.M.N.- ^1H na região de $\delta = 6,5$ a $8,0$ ppm, dos polímeros PI121, PI122, PI123 e do composto-modelo M1. Através da mesma, nota-se claramente a mudança de simetria do composto M1, após a reação de policondensação com o monômero Me_2SiCl_2 , ou seja, os sinais com multiplicidade de duplos dubletes transformaram-se em singletes nos polímeros, indicando desta forma que realmente houve a substituição dos átomos de cloro por grupos Me_2Si .

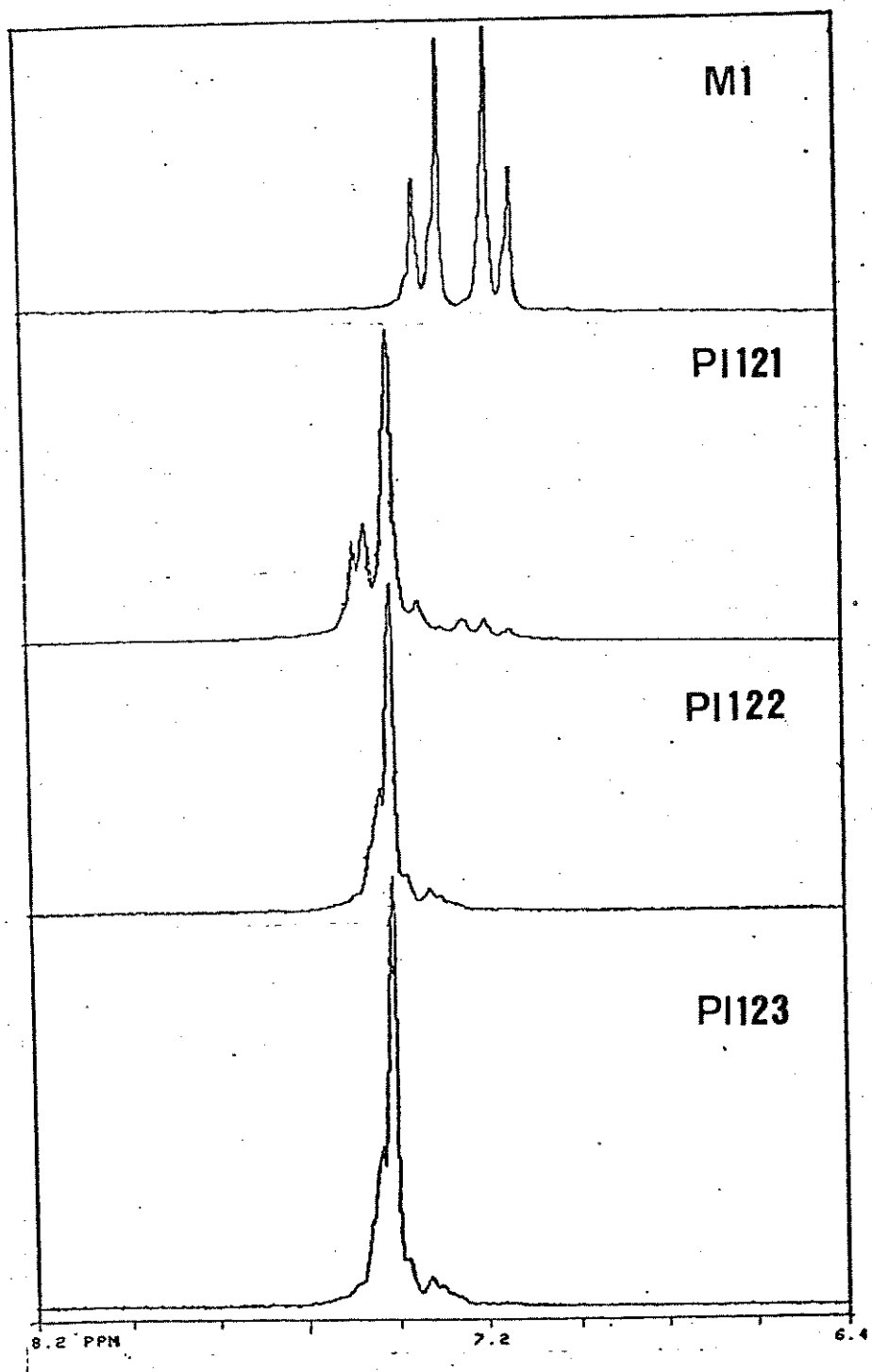
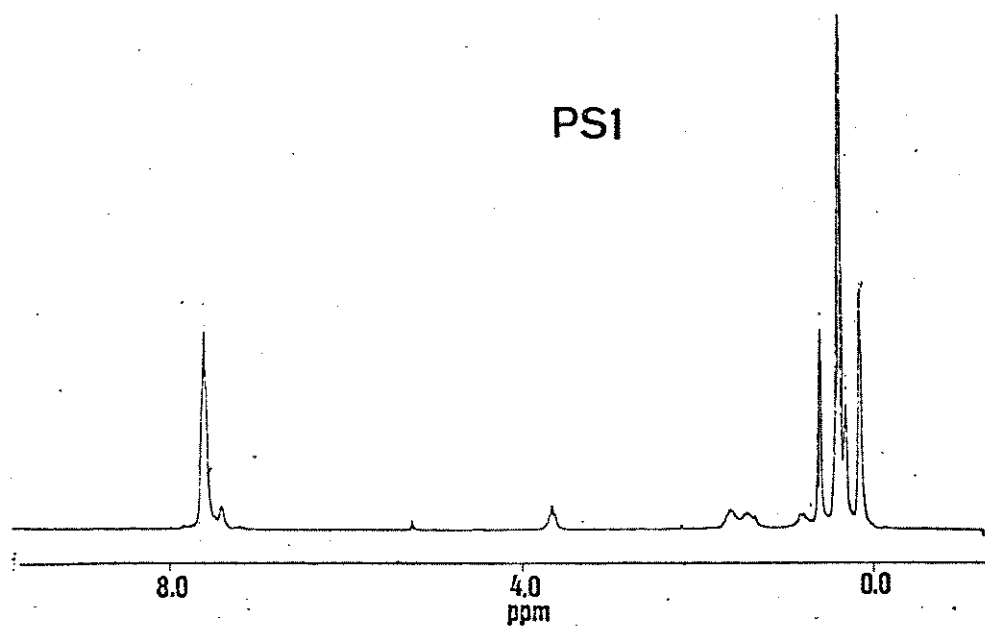
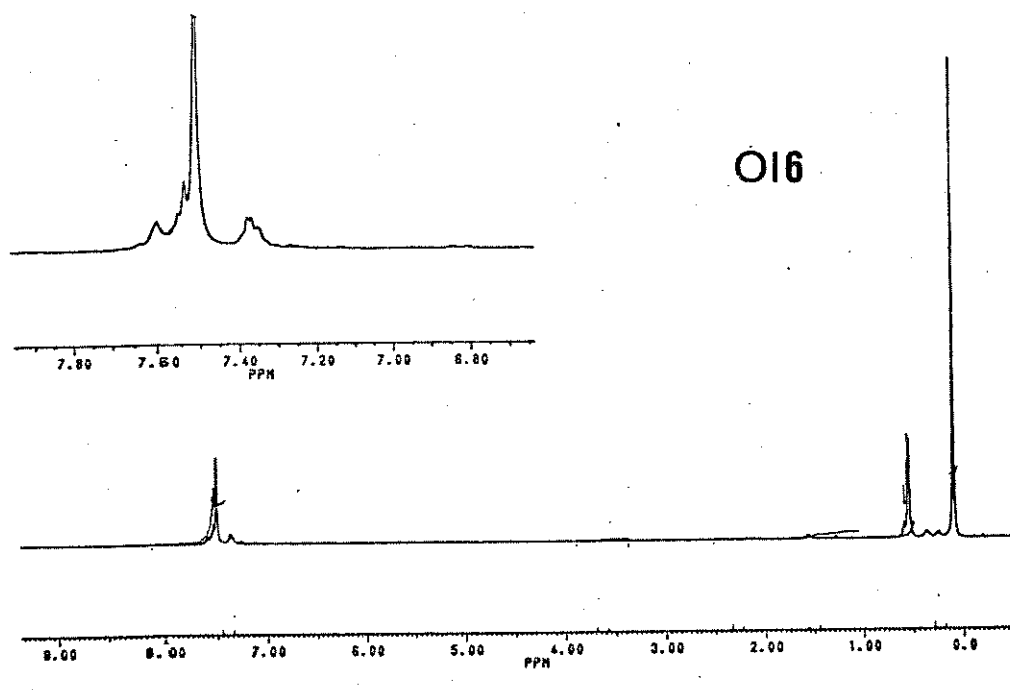
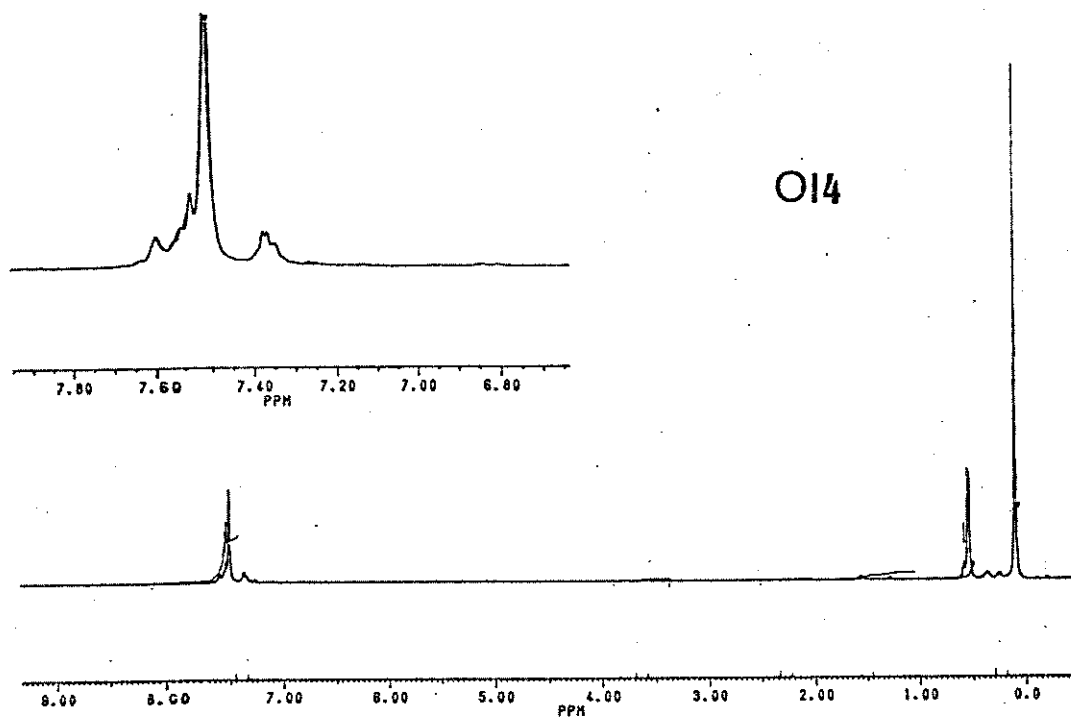


FIGURA 5 - Espectros de R.M.N.- ^1H dos compostos M1, PI121, PI122 e PI123 obtidos em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$. (Varian Gemini-300)

Os espectros de R.M.N.- ^1H dos compostos PS1, OI4 e OI6, apresentaram um sinal intenso na região de 0,17 a 0,10 ppm e outro de baixa intensidade na região de 0,36 a 0,32 ppm, conforme mostrado na figura a seguir.

FIGURA 6 - Espectros de R.M.N.- ^1H dos compostos PS1, OI4 e OI6 obtidos em $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. (Brucker AC-200) Os espectros de OI4 e OI6 encontram-se na página seguinte.

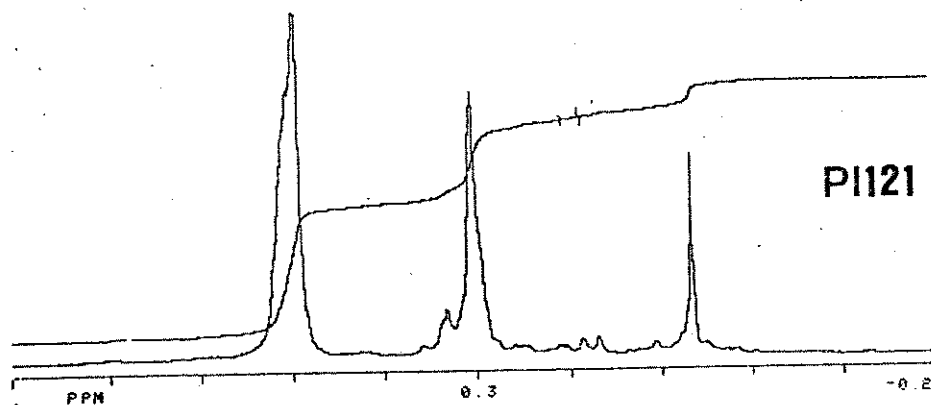


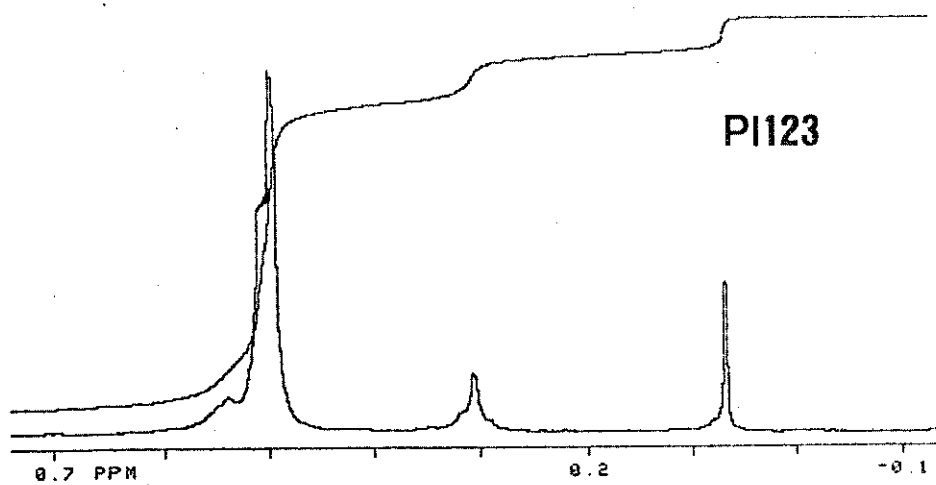
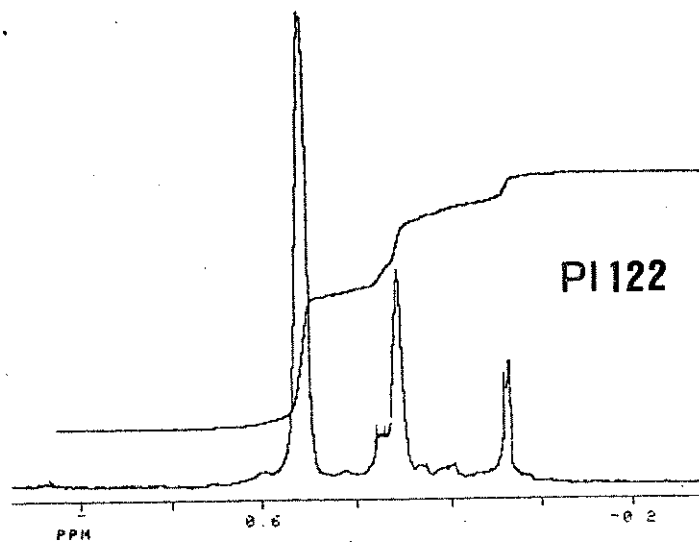


Estes sinais sugerem a presença de grupos $-\text{OSiMe}_2\text{O}-$ e $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2\text{O}-$, respectivamente, na cadeia oligomérica, reforçando desta forma as observações feitas anteriormente no espectro infravermelho dos mesmos, ou seja, a presença de uma banda larga e intensa na região de 1050 a 1020 cm^{-1} .⁶⁹

Os polímeros obtidos via acoplamento tipo Wurtz, PI121, PI122 e PI123, também apresentaram dois singletes nas regiões de 0,08 a 0,06 ppm e 0,34 a 0,32 ppm, conforme pode ser visto na figura a seguir.

FIGURA 7 - Espectros de R.M.N.- ^1H dos polímeros PI121, PI122 e PI123 obtidos em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$. (Varian Gemini-300) Os espectros de PI122 e PI123 encontram-se na página seguinte.





Conforme discutido anteriormente no item V.2., as reações de policondensação em presença de sódio metálico/tolueno, podem gerar fragmentos de polissilanos e poli-p-fenilenos na cadeia. West e colaboradores,⁸⁶ atribuíram os sinais observados em 0,08 e 0,30 ppm no espectro de R.M.N.-¹H do composto $\text{Me}_3^1\text{Si}-\text{SiMe}_2^2-\text{SiMe}_2^2-\text{SiMe}_2^3-\text{Ph}$, aos prótons metílicos 2 e 3 respectivamente.

Portanto, esta observação pode sugerir que os polímeros acima citados, possuem fragmentos contendo ligações Si-Si na cadeia principal. Através da integração relativa dos tres sinais na região de 0,0 a 1,0 ppm, pode-se sugerir que o produto PI123 é o que apresenta uma menor quantidade de fragmentos de polissilanos na cadeia, conforme pode ser visto abaixo:

POLÍMERO	INTEGRAÇÃO RELATIVA DOS PRÓTONS EM		
	$\delta(\text{PPM}): \approx 0.5$	≈ 0.3	≈ 0.1
PI121	3,5	2,0	1,0
PI122	4,4	2,2	1,0
PI123	10,0	2,8	1,0

Entretanto, os produtos PS1, OI4 e OI6 também apresentaram dois sinais na região de aproximadamente 0,07 e 0,30 ppm, os quais foram atribuídos a fragmentos de grupos $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2-$ e $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2-\text{O}-$ respectivamente. Deste modo, as sugestões feitas acima poderiam ficar comprometidas pelo fato dos deslocamentos químicos dos prótons dos grupos siloxanos serem muito próximos ao dos polissilanos.

Observando-se o espectro infravermelho do polímero PI123, mostrado na figura 8, pode-se constatar que o mesmo apresenta uma banda muito fraca na região de 1050 a 1020 cm^{-1} , o que associado às informações obtidas do espectro de R.M.N.- ^1H , sugere uma composição relativamente uniforme para este polímero, do tipo $-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2)_n$.

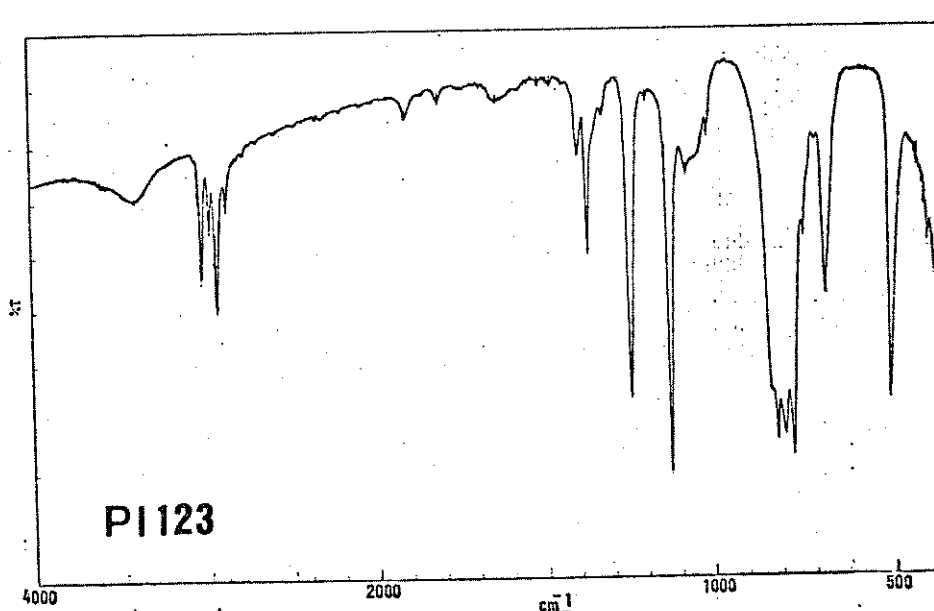


FIGURA 8 - Espectro IV do composto PI123 obtido em pastilha de KBr. (Jasco IR-700)

Além dos sinais anteriormente discutidos, observou-se que o produto PI121 apresentou um sinal em $\delta = 3,3$ ppm, que é característico do grupo SiOCH_3 .⁹⁹ Este último pode ter sido gerado a partir da reação entre um grupo SiCl terminal e o metanol adicionado, segundo a reação abaixo :



Para os produtos sintetizados via reagente de Grignard, utilizando-se THF como solvente (métodos I e II), observou-se dois multipletes largos de baixa intensidade nas regiões de 1,2 a 1,6 e 3,5 a 3,8 ppm. Este fato foi inesperado pois, esta série de oligômeros deveria apresentar somente sinais de prótons metílicos na região de 0,0 a 1,0 ppm. Na figura 9, mostrada a seguir, estão mostrados espectros característicos desta situação.

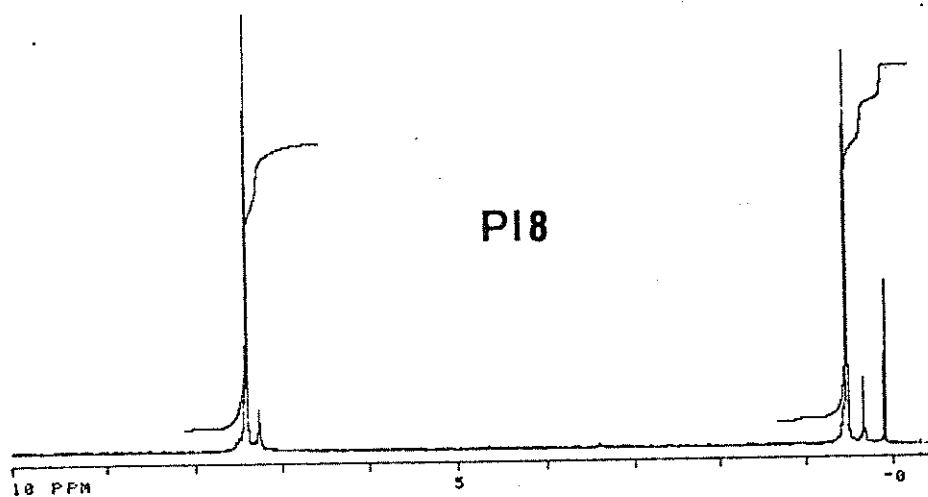
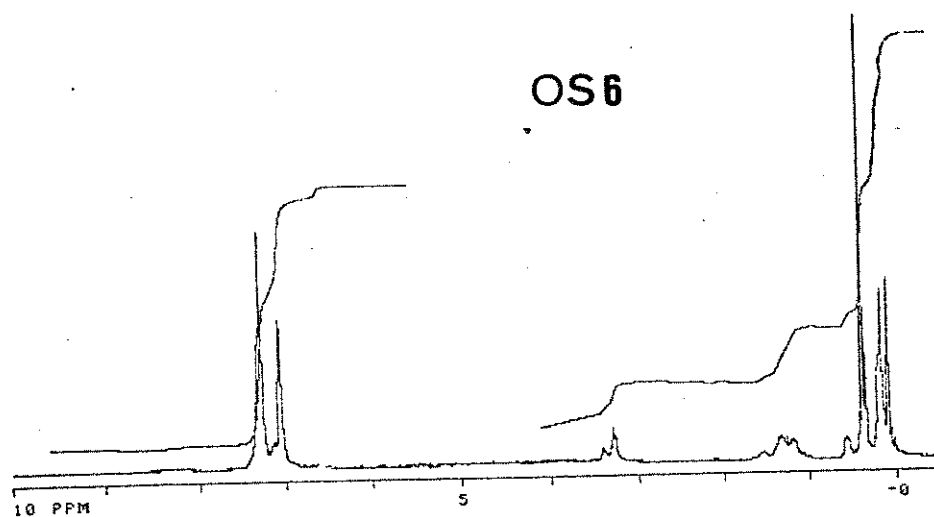


FIGURA 9a - Espectros de R.M.N.- ^1H dos compostos OS6 e PI8 obtidos em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$. (Varian Gemini-300)

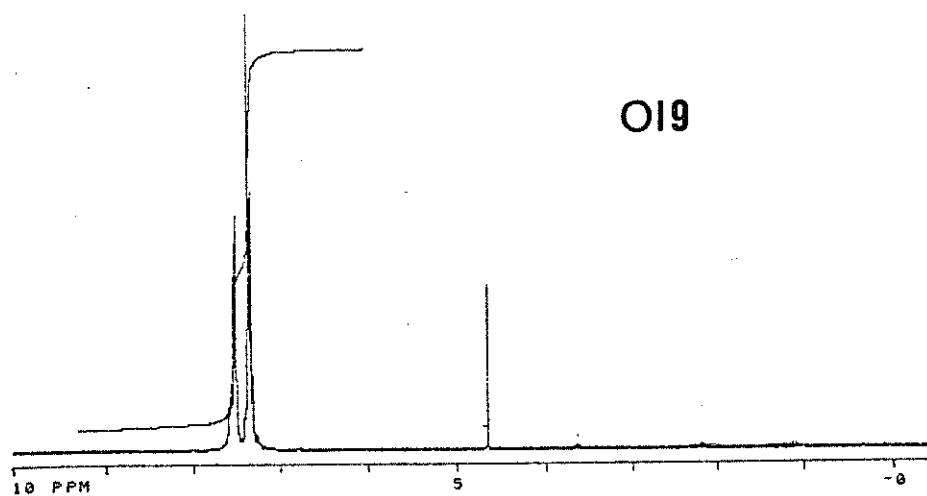
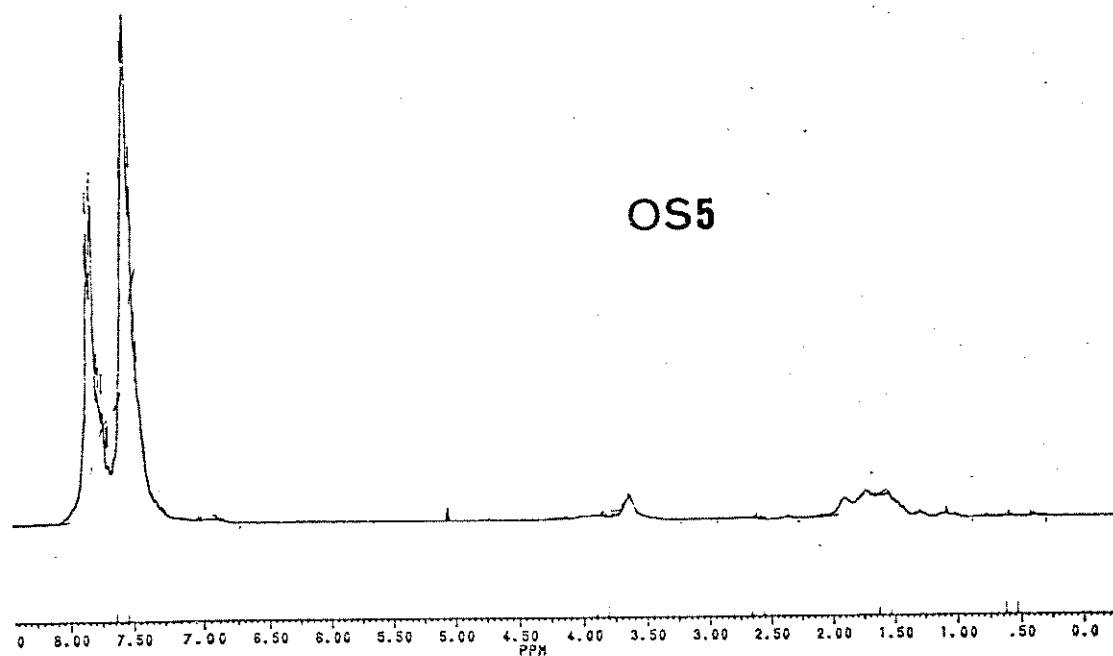


FIGURA 9b - Espectros de R.M.N.- ^1H dos compostos OS5 e OI9 obtidos em $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Brucker AC-200), e $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$ (Varian Gemini-300) respectivamente.

Yamamoto e colaboradores observaram que os produtos poliméricos obtidos na síntese de poli-p-fenilenos, utilizando-se magnésio metálico e THF como solvente, além de catalisadores de metais de transição, apresentavam dois sinais largos no espectro de R.M.N.- ^1H nas regiões de 3,5 e 1,3 ppm. Estes sinais, foram atribuídos a presença de grupos $\text{—[—O—(CH}_2\text{)}_4\text{—]}_n\text{—}$ inseridos na cadeia principal, provenientes da quebra do anel de THF.⁵⁸

A Tabela 6 fornece uma estimativa aproximada da quantidade de THF inserido nas cadeias dos oligômeros obtidos neste trabalho. Associando-se estas informações, com as observações relativas ao aspecto físico dos produtos obtidos (Tabela 3), pode-se perceber que os produtos de aspecto sólido branco, são aqueles que apresentam uma menor quantidade de THF inserido na cadeia, do que os análogos com aparência de sólidos resinosos e líquidos viscosos, sintetizados pela mesma rota.

Esta observação reforça a análise efetuada anteriormente no item V.1.1., de que a inserção do THF na cadeia principal, pode causar alterações no estado físico dos produtos, devido à maior flexibilidade da cadeia e conseqüentemente, à maior dificuldade de ordenação das mesmas.

TABELA 6 - Estimativa da porcentagem de THF inserido nas cadeias oligoméricas, obtidas através do espectro de R.M.N.- ^1H .

OLIGÔMERO	% DE THF INSERIDO
PS1	9,2
OS2	19,5
OS4	9,6
OI4	4,1
OS6	16,5
OI6	7,7
OS5	16,0
OI5	13,1
OS7	17,2
OI7	13,8

OBS : O cálculo da porcentagem de THF inserido na cadeia foi feita através da integração relativa (A) dos sinais dos prótons metílicos (ml), metínicos (mn) e aromáticos (ar), segundo a expressão :

$$\% \text{ de THF inserido} = \frac{A_{mn} \times 100}{A_{mn} + A_{ml} + A_{ar}}$$

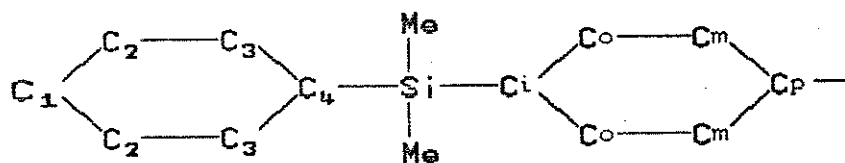
A constatação da entrada de fragmentos constituídos pelos grupos $-\text{O}(\text{CH}_2)_4-$ na cadeia principal de alguns oligômeros preparados, provocou a seguinte questão : De que forma se daria a inserção de THF nestas cadeias ?

Na tentativa de esclarecer a questão acima, e também de se obter maiores informações sobre a regularidade das cadeias dos oligo e poli-p-silfenilenos obtidos, utilizou-se a técnica de R.M.N.- ^{13}C desacoplado em faixa larga (D.F.L.), associada a cálculos dos deslocamentos químicos dos carbonos do anel benzênico, através dos parâmetros de substituição obtidos por Ewing⁸⁹ e Rakita.^{90,91,95,96}

Utilizando-se os cálculos de deslocamentos citados para o grupo 1,4 $[-\text{SiMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4-]$, que deve representar a unidade básica das cadeias em questão, pode-se determinar o valor esperado para os deslocamento químicos dos carbonos ipso, orto, meta e do anel 1,4-dissubstituído, por grupos orgânicos e organossilanos, conforme mostrado na Tabela 7 a seguir.

Os deslocamentos químicos obtidos no espectro de R.M.N.- ^{13}C dos produtos obtidos, bem como as correspondentes atribuições, encontram-se nas tabelas 11a e 11b, no final do item V.3.1.2. .

TABELA 7 - Resultado do cálculo de deslocamentos químicos dos carbonos do anel benzênico, utilizando-se o deslocamento difenildimetilssilano como composto-modelo, e substituição no carbono Cp.



Valores de deslocamento químico δ (ppm) -

ipso(i) = 138,1 , orto(o) = 134,1 , meta(m) = 127,8 e
para(p) = 129,1 .

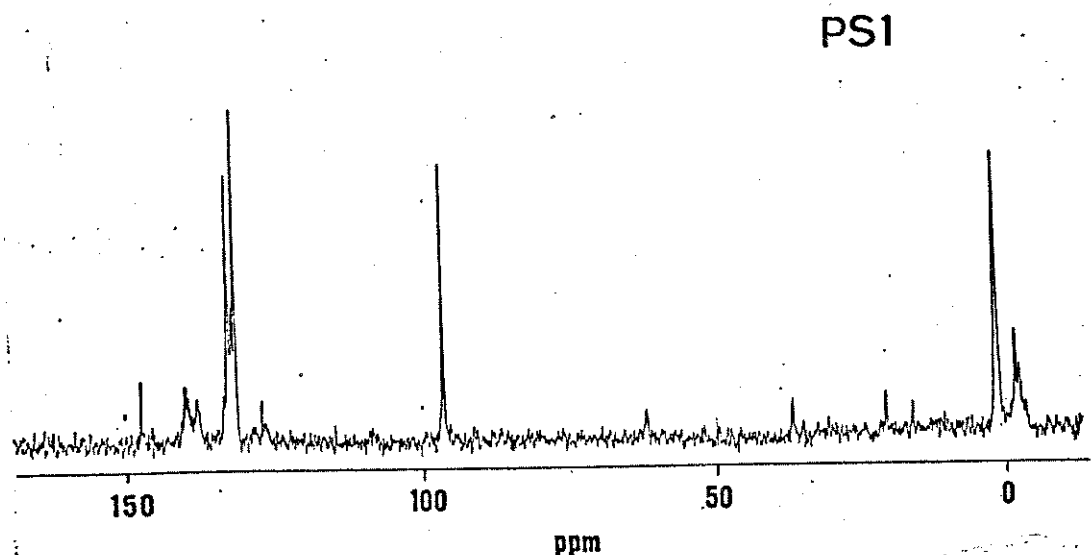
SUBSTITUINTE	IPSO	ORTO	META	PARA
-SiMe ₂ Ph	138,7	133,4	133,4	138,7
-O-(CH ₂) ₃ Me	130,2	134,8	113,8	160,0
-(CH ₂) ₃ Me	135,3	134,0	127,9	143,6
-(CH ₂) ₃ OMe	135,4	134,1	127,8	142,6
-(CH ₂) ₄ SiMe ₃	136,2	134,8	128,5	143,9
-SiMe ₂ OMe	139,0	133,3	132,6	137,9
-Ph	137,0	134,5	126,7	142,2
-OPh	131,2	133,8	116,6	156,7
-Br	136,5	135,7	136,6	132,9
-Cl	136,2	135,5	133,4	138,7

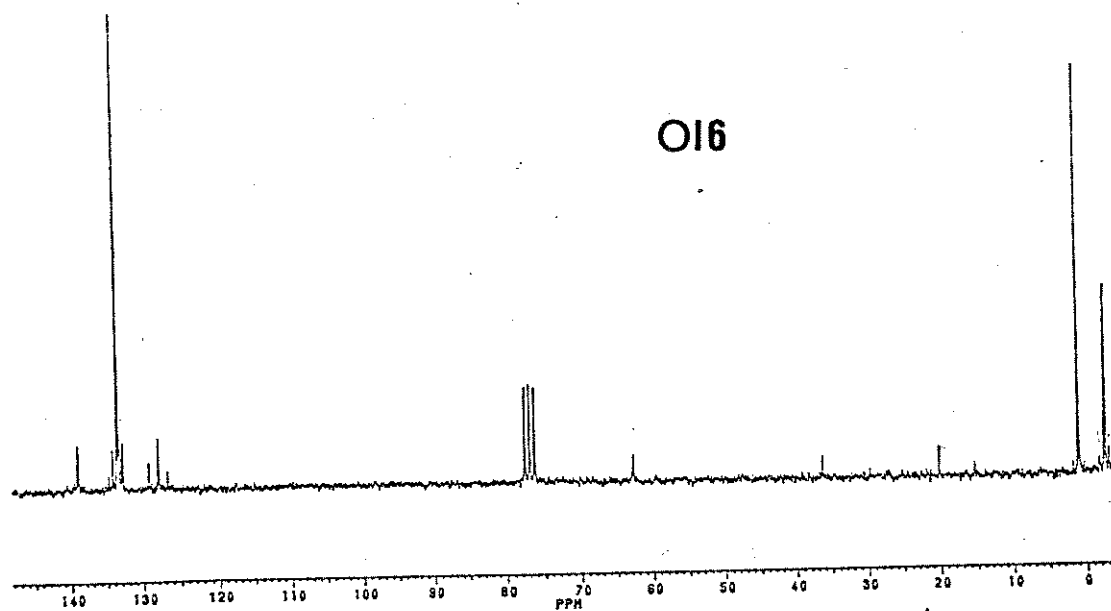
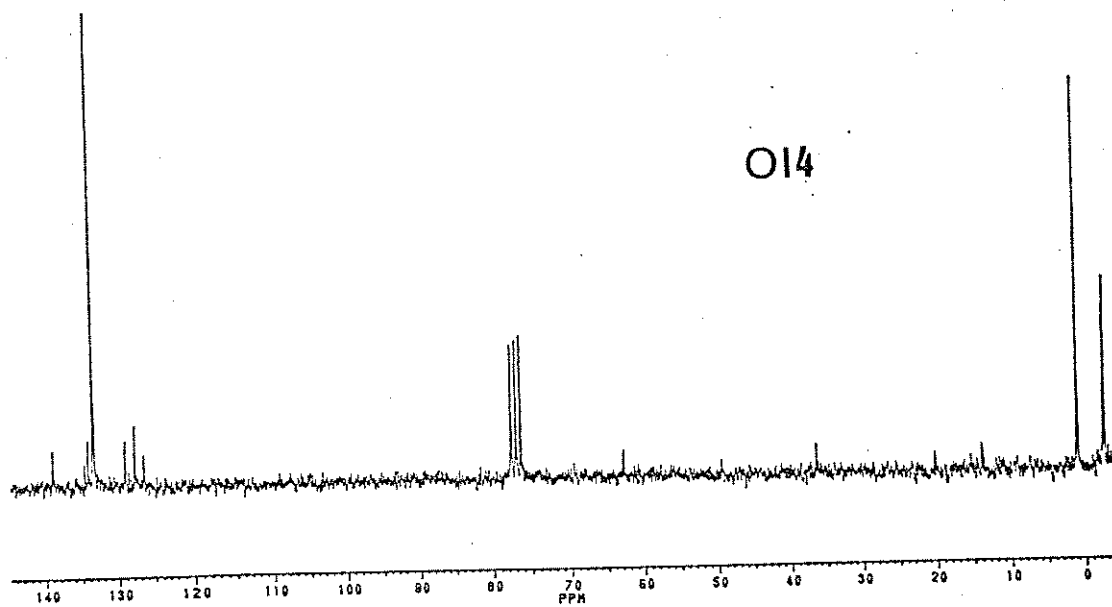
Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 dos oligômeros e polímeros derivados de Me_2SiCl_2 apresentaram sinais característicos de Cep^3 na região de $\delta = -4,0$ a $1,2$ ppm, referentes aos carbonos dos grupos metila, ligados ao átomo de silício. Os sinais observados na região de $-2,7$ a $-2,5$ ppm, podem ser atribuídos à presença de grupos SiMe_2 , situados entre dois anéis aromáticos :

$$1,4 \text{ — } \text{C}_6\text{H}_4 \text{ — } \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{ — } \text{C}_6\text{H}_4 \text{ — }$$

Nos espectros dos oligômeros PS1, OI4 e OI6 mostrados na figura 10, observa-se um sinal na região de $1,02$ a $0,98$ ppm, o qual pode ser atribuído ao carbono do grupo $-\text{OSiMe}_2\text{O}-$, estando portanto em concordância com a análise anteriormente feita, no espectro de R.M.N. ^1H , para a região de $0,17$ a $0,10$ ppm.⁶⁹

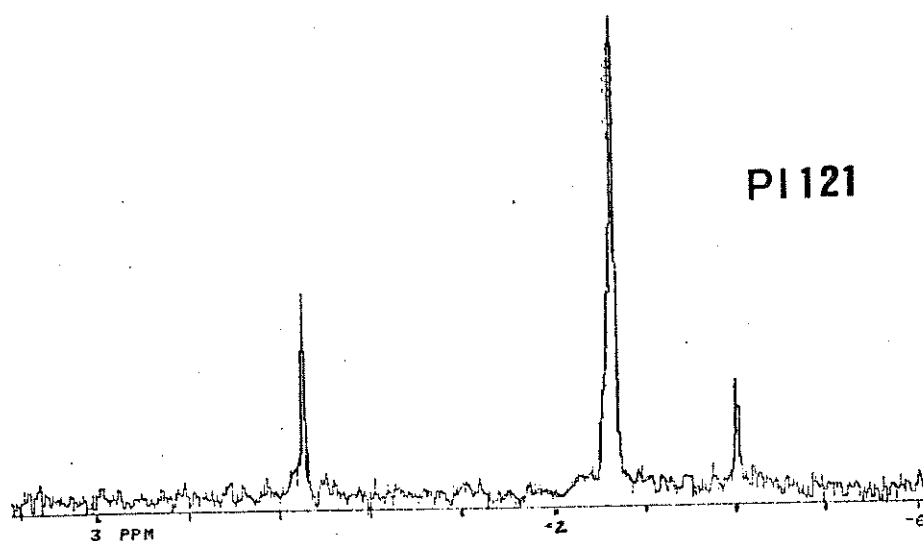
FIGURA 10 - Espectros de R.M.N.- ^{13}C dos compostos PS1, OI4 e OI6 obtidos em CDCl_3 (Brucker AC-200) Os espectros de OI4 e OI6 encontram-se na página seguinte.

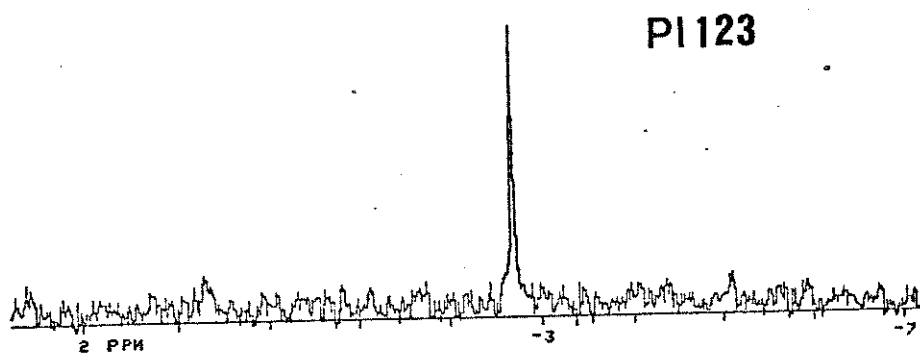
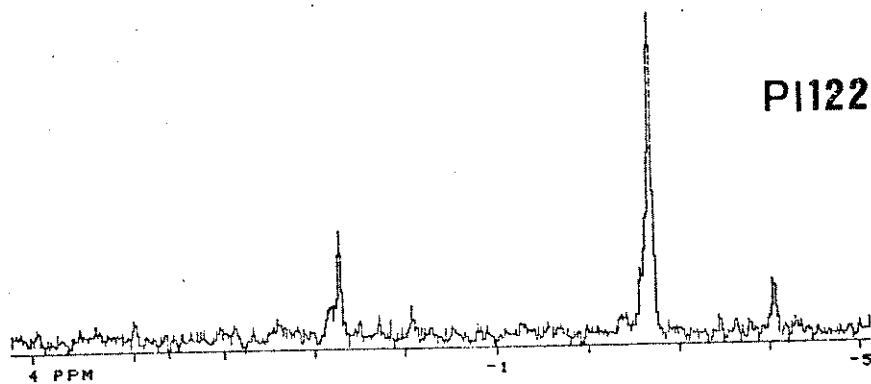




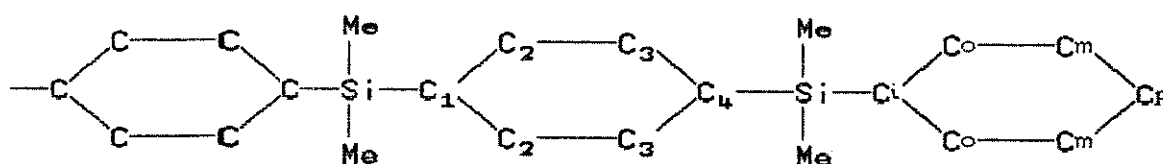
Os polímeros PI121 e PI122 apresentaram no espectro de R.M.N.- ^{13}C , um sinal próximo a -4,0 ppm, o qual provavelmente corresponde ao carbono do grupo SiMe_2 , de um fragmento de polissilano presente na cadeia.⁸² No espectro do polímero PI123, não foi possível a observação deste sinal, devido provavelmente, à pequena quantidade deste fragmento presente na cadeia, o que concorda com as observações feitas no espectro de R.M.N.- ^1H . Na Figura 11, a seguir, encontram-se os espectros dos polímeros acima referidos.

FIGURA 11 - Espectros de R.M.N.- ^{13}C dos polímeros PI121, PI122 e PI123 obtidos em CCl_4 . (Varian Gemini-300) Os espectros de PI122 e PI123 encontram-se na página seguinte.





Os sinais característicos de C_{sp^2} do anel aromático, foram observados para todos os produtos, na região de $\delta = 126,0$ a $141,0$ ppm. O sinal mais intenso aparece na região de $133,7$ a $131,1$ ppm, e observa-se um de menor intensidade entre $139,0$ e $138,4$ ppm. Com o auxílio dos cálculos de deslocamento efetuados (Tabela 7), pode-se atribuir estes sinais aos carbonos C_2 , C_3 e C_1 , C_4 , respectivamente, de um anel 1,4-dissubstituído simetricamente por um grupo $SiPhMe_2$ conforme ilustrado a seguir :



$\delta C_2, C_3$ (calculado)	=	133,4 ppm
$\delta C_1, C_4$ (calculado)	=	138,7 ppm
$\delta C_2, C_3$ (observado)	=	133,7 a 133,1 ppm
$\delta C_1, C_4$ (observado)	=	139,0 a 138,4 ppm

Na figura 12, a seguir, encontram-se ilustrados os espectros de R.M.N.- ^{13}C dos polímeros PI121, PI122, PI123 e do composto-modelo M1. Através da mesma, pode-se confirmar as observações feitas anteriormente nos espectros de R.M.N.- ^1H dos mesmos, ou seja, que houve a substituição dos átomos de cloro do composto M1, por grupos SiMe_2 , devido à presença de um sinal em 133,4 ppm. Além disso, pode-se sugerir que o polímero PI123 deve apresentar uma melhor organização estrutural, pois mostra apenas dois sinais nesta região, referentes aos carbonos do anel em uma unidade do tipo $-(\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SiMe}_2\text{—})-$.

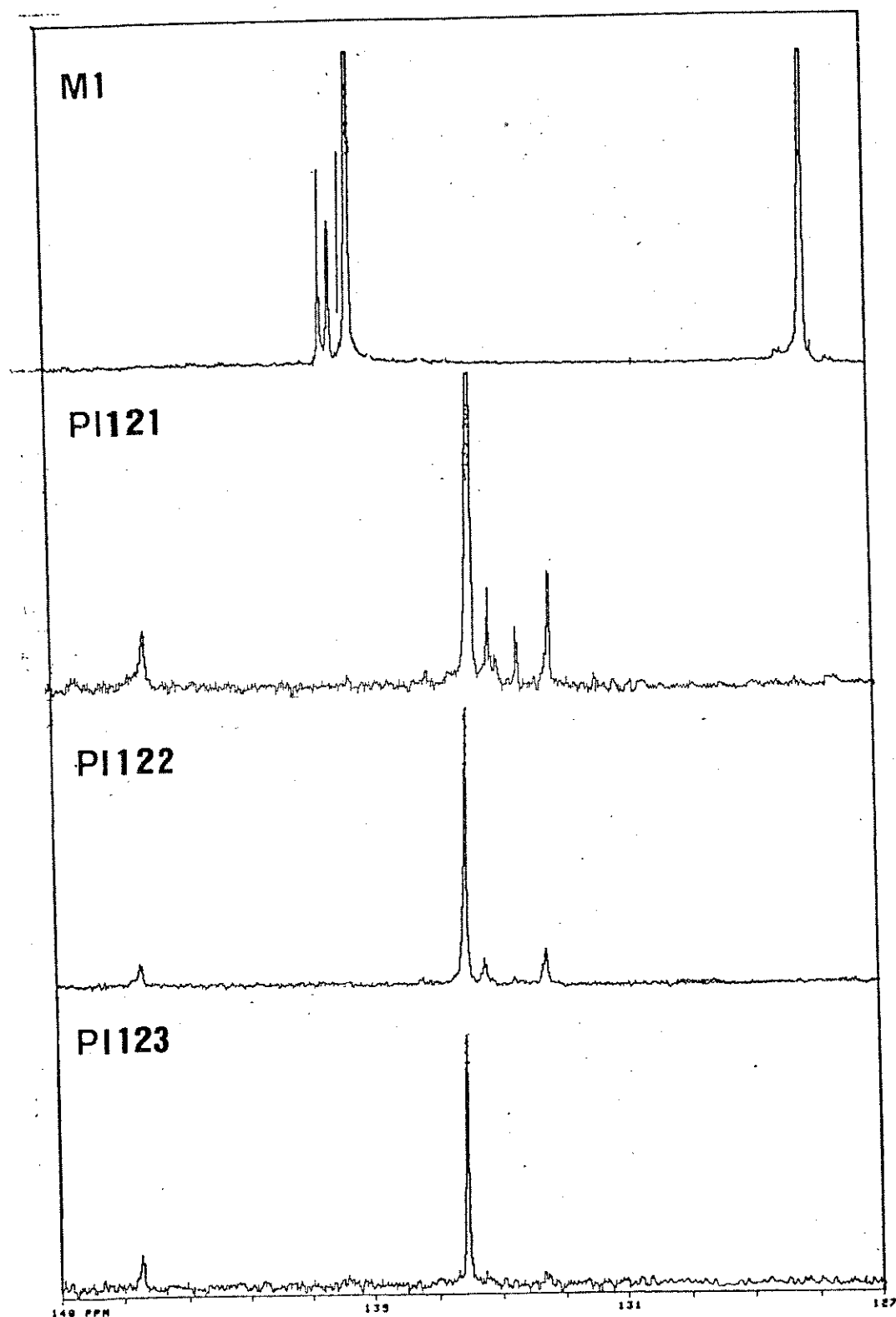
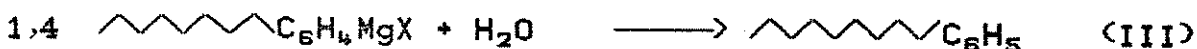
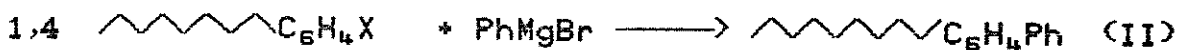


FIGURA 12 - Espectros de R.M.N.- ^{13}C dos compostos M1, PI121, PI122 e PI123 obtidos em CCl_4 . (Varian Gemini-300)

Observou-se ainda, que todos os produtos obtidos via reagente de Grignard apresentaram tres sinais nas regiões de 134,4 a 133,8 , de 128,1 a 127,7 e de 129,5 a 128,7 ppm, os quais podem ser respectivamente atribuídos, aos carbonos Co, Cm e Cp de um anel monosubstituído como ilustrado anteriormente.^{89,90}

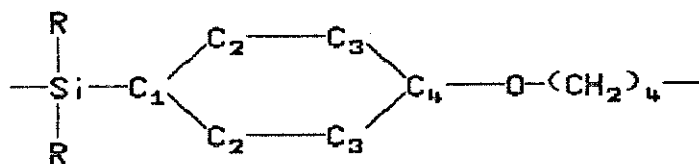
O grupo fenila terminal, também observado no espectro de R.M.N - ^1H , pode ter sido gerado pela ação do bloqueador de cadeia utilizado, pela presença de algum reagente mono-Grignard no meio reacional, e também, pela hidrólise de grupos terminais da cadeia, funcionalizado pelo reagente de Grignard, conforme ilustrado pelas reações a seguir :



O bloqueio da cadeia através do grupo C_6H_5 , contribuiu sem dúvida, para a formação de produtos com baixa massa molar média numérica ($\overline{\text{Mn}}$), conforme discutido nos itens V.1.1. a V.1.3..

A inserção de THF nos produtos obtidos a partir dos métodos de ativação I e II do magnésio, ou seja, PS1, OS2, OS3, OS4, OI4, OS5, OI5, OS6 e OI6, pode também ser confirmada a partir dos sinais observados no espectro de R.M.N. - ^{13}C dos mesmos, nas regiões de 62,0 , 36,2 , 20,0 e 13,0 ppm, os quais são característicos do grupo $-\text{O}(\text{CH}_2)_4-$, ⁹²⁻⁹⁴ conforme pode ser visto nas Tabelas 11a e 11b.

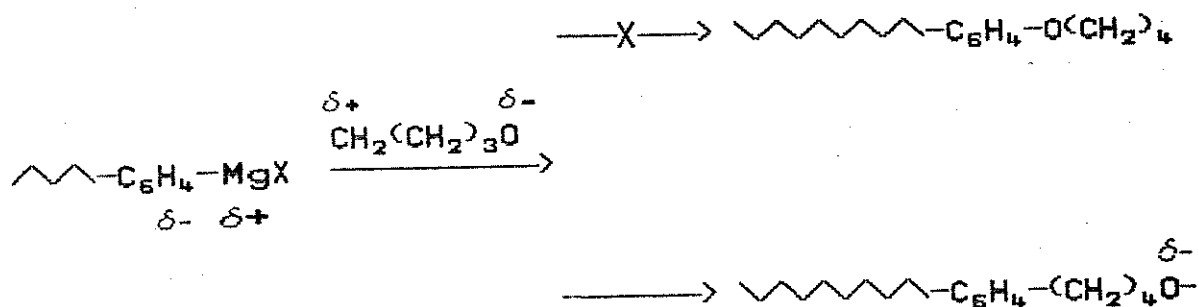
Com o auxílio dos cálculos de deslocamentos efetuados, pode-se sugerir que provavelmente não há fragmentos de cadeia contendo o anel aromático ligado ao THF, pelo átomo de oxigênio do mesmo, pois não se observou um sinal na região de $\delta \sim 113,0$ ppm, esperado para o carbono C_3 , na situação ilustrada pela estrutura abaixo:



onde $\text{R} = \text{SiMe}_2, \text{H}$ ou SiPh_2 e

C_3 (calculado) = 113,8 ppm

Sendo assim, foi possível sugerir o mecanismo de inserção do THF abaixo descrito, o qual é concordante com as observações anteriormente ressaltadas, principalmente aquelas relativas à presença de grupos Si-O-C na cadeia principal :



V.3.1.2.- CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DO MONÔMERO Ph_2SiCl_2

Analogamente ao apresentado no item anterior, os oligômeros derivados de Ph_2SiCl_2 apresentaram a cadeia principal constituída basicamente por unidades $\text{---(C}_6\text{H}_4\text{---SiPh}_2\text{---)}_n$. Deste modo, o espectro de absorção na região do infravermelho mostrou absorções correspondentes aos modos vibracionais associados aos grupos SiPh_2 e 1,4 C_6H_4 , conforme pode ser observado na Tabela a seguir.

TABELA 8 - Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho dos derivados $[-SiPh_2-C_6H_4-]_n$, na região de 4000 - 400 cm^{-1} .

OS3	OS5	OS15	OS7	OS17	OS9	OS19	ATRIBUIÇÃO ^{18,71,73}
3064 m	3064 f	3062 f	3064 f	3064 m	3060 f	3060 f	ν_s CH do anel
3040 ff	3041 ff	3039 ff	3042 ff	3041 ff	3040 ff	3042 ff	ν_{as} CH do anel
2922 f*	2926 f	2920 f	2926 f	2968 f	— —*	— —	ν_s CH do grupo CH_2
2860 f*	2862 f	2860 f	2862 f	2861 f	— —*	— —	ν_{as} CH do grupo CH_2
1956 f 1886 f 1820 f 1772 f	1958 f 1889 f 1822 f 1774 f	1956 f 1885 f 1820 f 1770 f	1957 f 1886 f 1821 f 1773 f	1960 f 1886 f 1820 f 1772 f	1958 f 1889 f 1823 f 1771 f	1958 ff 1889 ff 1823 ff 1771 ff	bandas de combinação do anel monosubstituído
1585 m	1586 m	1556 f	1586 m	1594 f	1586 m	— —	δ do anel
1481 m	1483 m	1482 m	1482 m	1480 m	1482 m	1481 m	δ do anel
1426 F	1426 F	1425 F	1426 F	1426 F	1426 F	1423 F	ν CC
1378 f	1383 f	1372 m	1374 m	1385 m	1375 f	1375 ff	δ do anel + ν CC
1114 F	1115 F	1106 F	1116 F	1114 F	1115 F	1107 F	δ de anel mono e 1,4-substituído + bending CC
1060 m	1070 m	1070 of	1066 F	1074 m	1084 s	1060 ff	ν SiOSi + ν SiOC + δ do anel
— —	827 m	— —	828 m	— —	828 f	— —	ω H (anel)
807 m	810 m	807 m	808 m	808 m	810 f	810 ff	δ CH do anel 1,4-substituído
740 F	740 F	737 F	740 F	739 F	730 F	741 m	δ CH do anel + ν SiPh
698 F	698 F	699 F	698 F	700 F	699 F	699 F	δ CH do anel (fora do plano)
550 m	550 F	552 F	548 F	546 m	549 m	549 ff	ν SiPh
518 F	513 F	510 F	512 F	510 m	510 F	509 F	δ SiPh fora do plano + torção do anel

* - O produto OS3 ainda apresenta outras duas bandas em 2960 e 2940 cm^{-1} referentes ao grupo etila usado como bloqueador.
O produto OS9 apresenta 3 bandas nesta região em 2960 ff, 2928 f e 2830 cm^{-1} f referentes ao grupo OCH_3 .

O grupo SiPh_2 foi caracterizado pela presença de tres bandas fortes nas regiões de aproximadamente 1425, 735 e 700 cm^{-1} , atribuídas respectivamente, aos modos vibracionais de estiramento CC , associado a uma deformação CH do anel, estiramento Si-C associado a uma deformação CH do anel, e deformação CH fora do plano do grupo fenila. O anel benzênico monossustituído ligado ao átomo de silício, pode também ser caracterizado através de quatro bandas fracas na região de 1960 a 1770 cm^{-1} , correspondentes a modos de combinação deste grupo.⁷¹⁻⁷⁵

O anel benzênico 1,4-dissustituído, foi caracterizado através de uma banda forte na região de 810 cm^{-1} , referente à deformação CH fora do plano.⁷¹

Todos os oligômeros do tipo $[-\text{Ph}_2\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$, obtidos através dos métodos I e II de ativação do magnésio metálico, ou seja, OS3, OS5, OI5, OS7 e OI7, apresentaram duas bandas fracas, na região de 2925 e 2860 cm^{-1} , que são referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, dos grupos $-\text{CH}_2-$ provenientes da inserção de THF na cadeia. Um espectro infravermelho típico destes compostos, pode ser observado na figura a seguir.

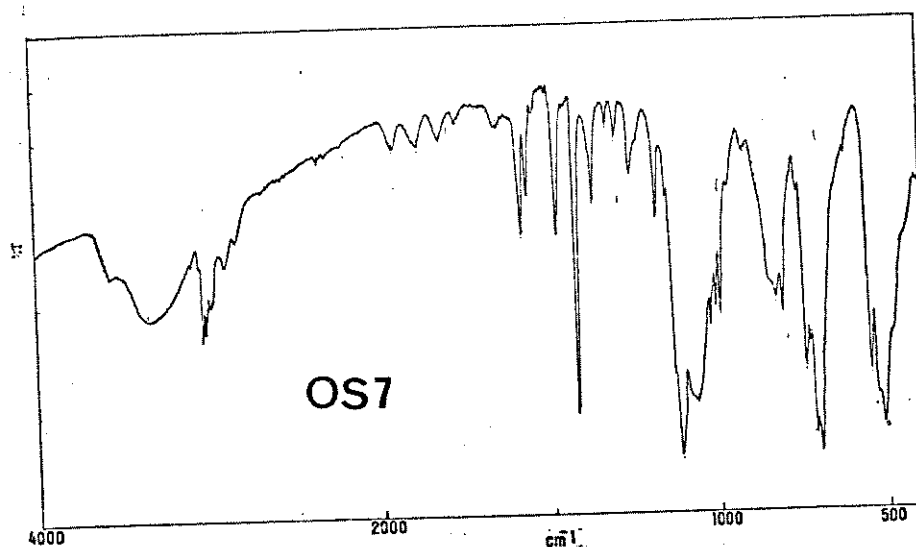
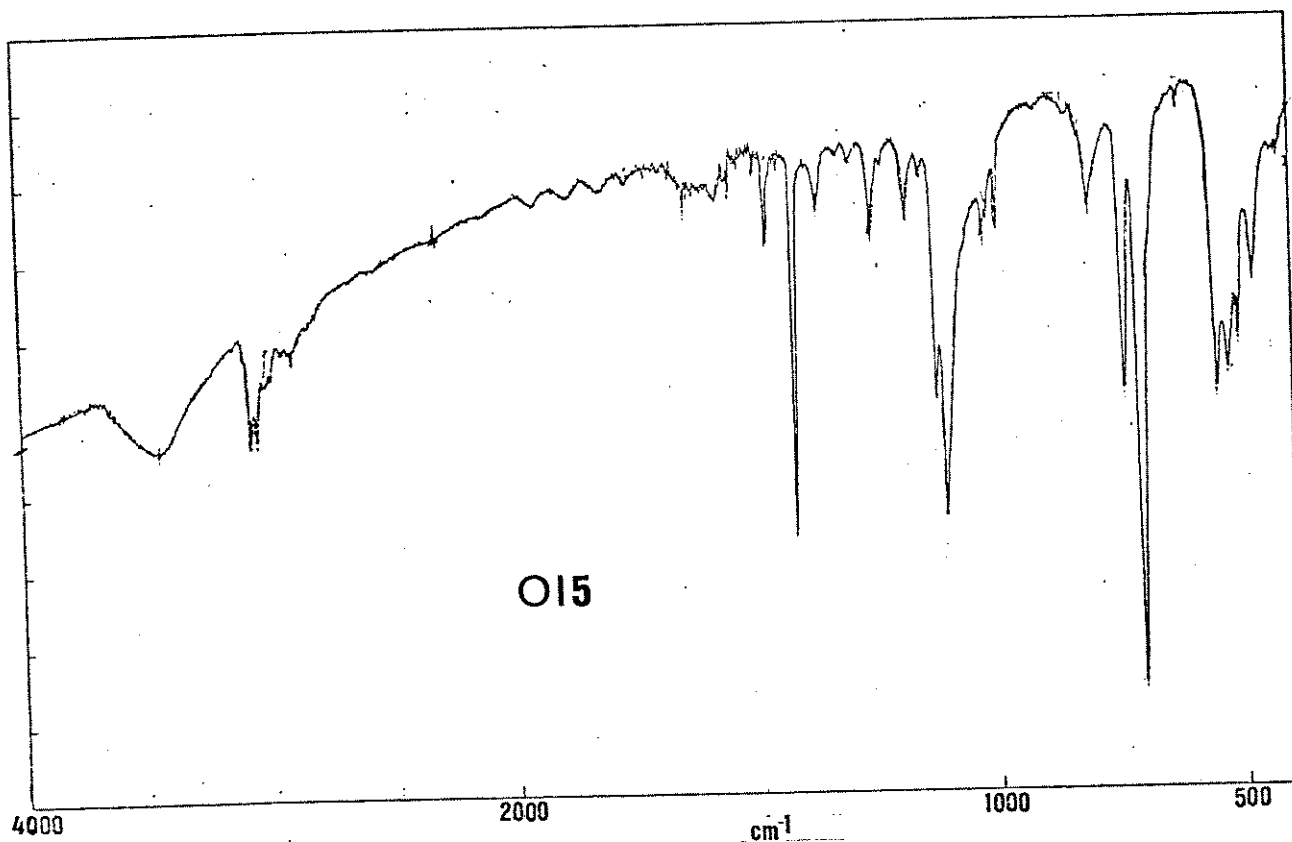


FIGURA 13 - Espectros IV dos compostos OI5 e OS7 obtidos em pastilha de KBr, e como filmes entre celas de KBr respectivamente. (Jasco IR-700)

No caso do oligômero OS3, observou-se quatro bandas na região de 2960 a 2860 cm^{-1} , provenientes da presença do grupo terminal $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, além do THF inserido na cadeia.

O produto OS9 apresentou tres bandas na região de 2960 a 2830 cm^{-1} , que foram atribuídas ao grupo SiOCH_3 , terminal de cadeia. Na figura 14 , encontra-se o espectro infravermelho deste oligômero.

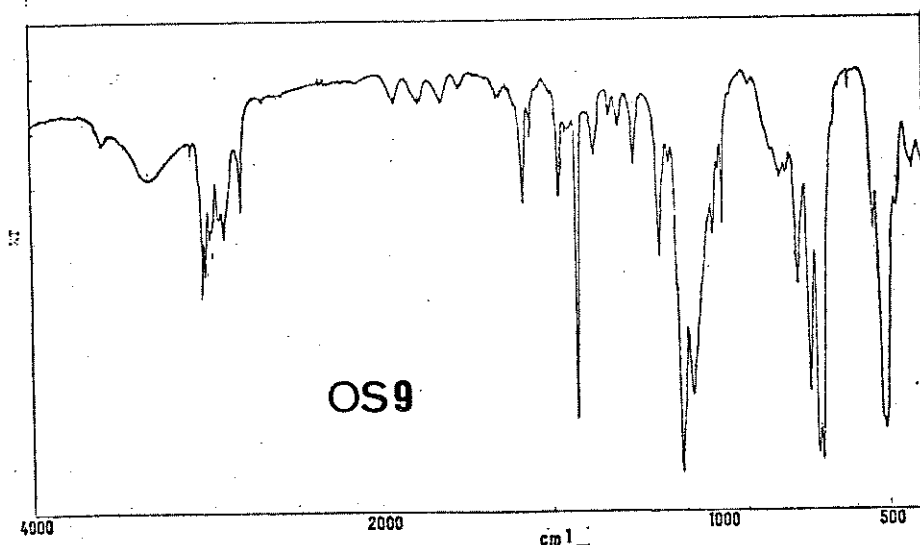


FIGURA 14 - Espectro IV do composto OS9 obtido como filme entre celas de KBr. (Jasco IR-700)

Nesta série de oligômeros, com exceção dos produtos OI5 e OI9, pode ser constatada uma banda na região de 1060 a 1090 cm^{-1} , que foi atribuída à presença dos grupos SiOSi ou SiOC na cadeia principal, analogamente ao observado para o caso dos derivados do monômero Me_2SiCl_2 . O espectro do oligômero OI9 encontra-se na figura 15.

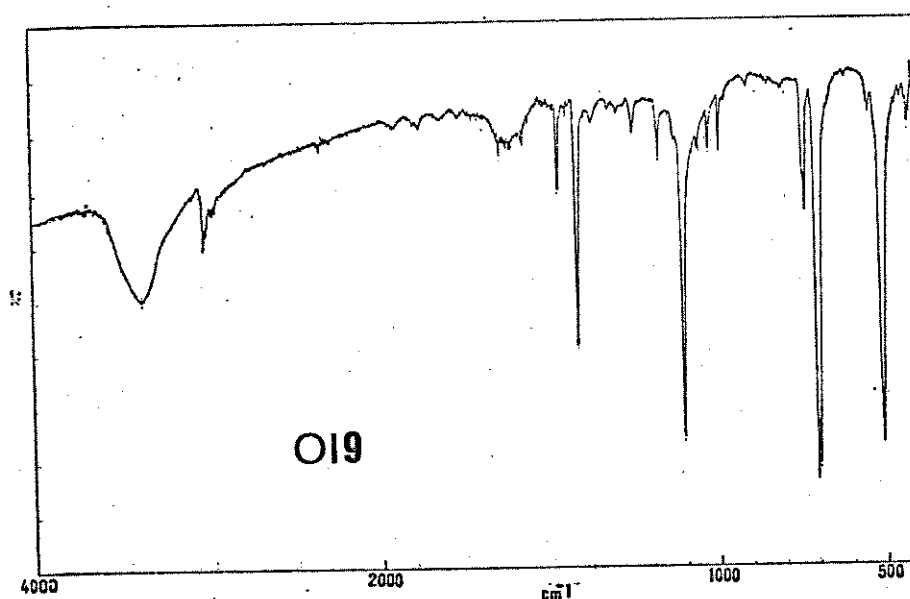


FIGURA 15 - Espectro IV do composto OI9 obtido em pastilha de KBr. (Jasco IR-700)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton dos oligômeros do tipo $-(C_6H_4-SiPh_2-)_n$, apresentaram sinais característicos dos prótons aromáticos na região de $\delta = 7,8$ a $7,0$ ppm, na forma de multipletes, conforme mostrado na Tabela 9. Entretanto, além destes sinais, observou-se para os oligômeros OS3, OS5, OI5, OS7 e OI7, a presença de dois multipletes largos na região de $3,8$ a $3,5$ ppm e de $1,6$ a $1,2$ ppm. Estes sinais são referentes a grupos $-CH_2-$ de fragmentos $-O(CH_2)_4-$, provenientes da inserção do THF na cadeia principal, de maneira análoga ao observado no caso dos derivados do monômero Me_2SiCl_2 . Este fato foi concordante com as observações feitas nos espectros infravermelho dos mesmos. No caso do oligômero OS3 existe ainda nesta região a contribuição de grupos etila terminais de cadeia, gerados pela reação de bloqueio.

TABELA 9 - Atribuição dos deslocamentos químicos (δ) observados no espectro de R.M.N.- ^1H dos derivados $[\text{-SiPh}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}]_n$.

OLIGÔMERO	δ (PPM) - M	ATRIBUIÇÃO ^{42,58,85}
OS3	7,2 (m) 3,2 (m) 1,4 (m)	aromáticos OCH ₂ CH ₂ SiCH ₂ CH ₂
OS5	7,8 ; 7,5 (m) 3,6 (m) 1,6 (m)	aromáticos OCH ₂ CH ₂ SiCH ₂ CH ₂
OI5	7,6 ; 7,4 (m) 3,6 (m) 1,5 (m)	aromáticos OCH ₂ CH ₂ SiCH ₂ CH ₂
OS7	7,7 ; 7,5 (m) 3,4 (m) 1,4 (m)	aromáticos OCH ₂ CH ₂ SiCH ₂ CH ₂
OI7	7,7 ; 7,4 (m) 3,6 (m) 1,6 (m)	aromáticos OCH ₂ CH ₂ SiCH ₂ CH ₂
OS9	7,5 ; 7,2 (m) 3,5 (s)	aromáticos SiOCH ₃
OI9	7,4 ; 7,3 (m)	aromáticos

Na Figura 16, encontram-se representados espectros de R.M.N. - ^1H característicos desta série de oligômeros.

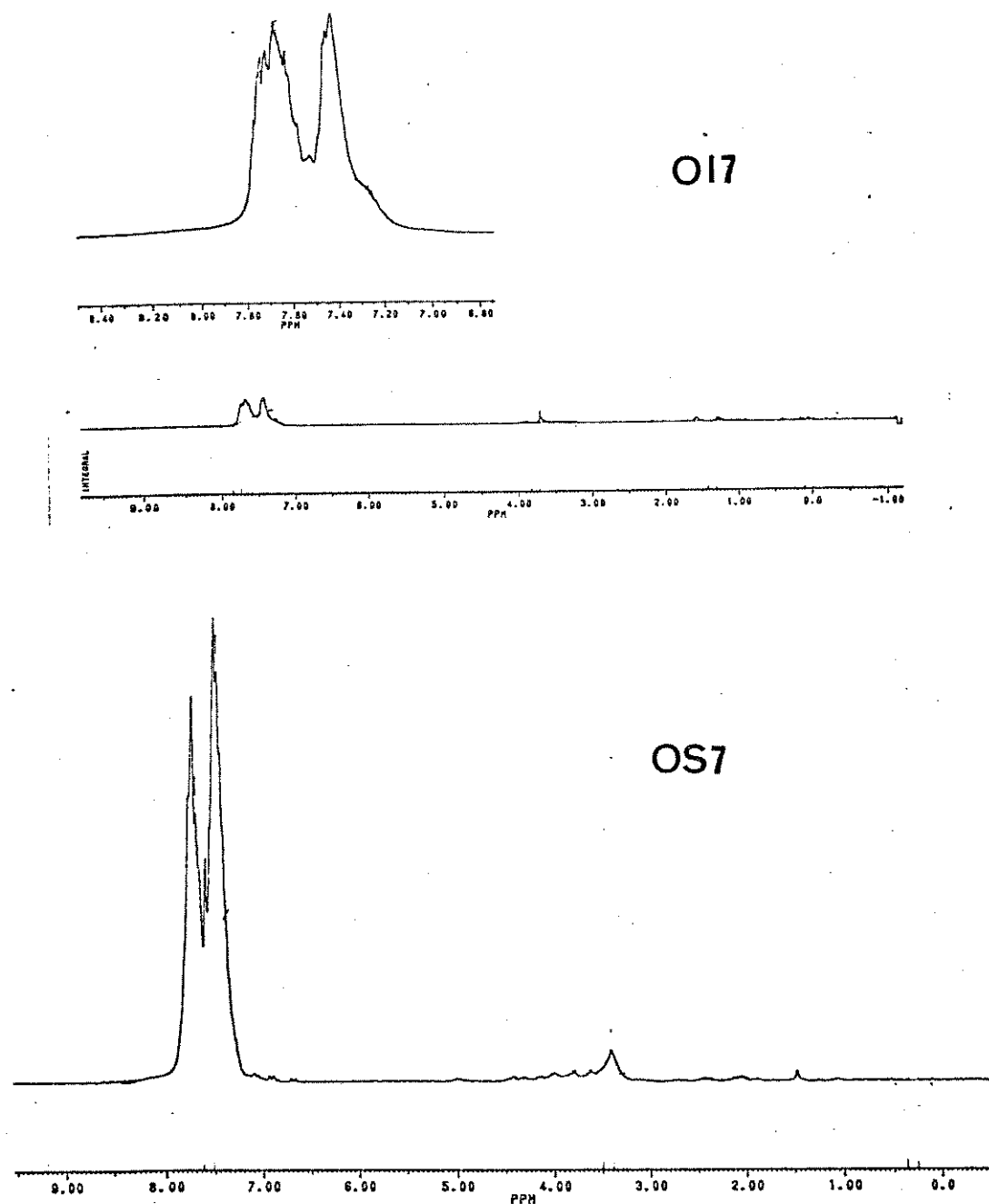


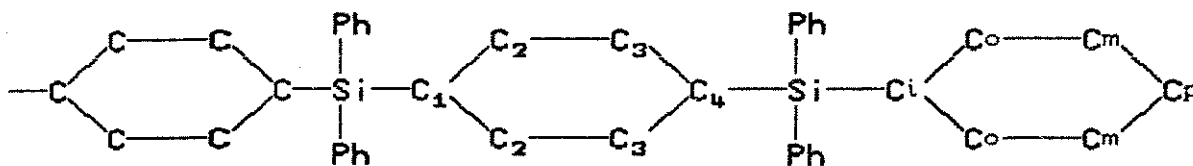
FIGURA 16 - Espectros de R.M.N.- ^1H dos compostos OI7 e OS7 obtidos em CDCl_3 . (Brucker AC-200)

O oligômero OS9 obtido da reação efetuada em presença de Et_2O como solvente, apresentou um singlete fino em 3,5 ppm característico do grupo SiOCH_3 , que foi provavelmente gerado através de uma reação de grupos $-\text{R}_2\text{Si}-\text{Cl}$ terminais, com metanol utilizado no processo de fracionamento.⁸³

Os oligômeros derivados do monômero Ph_2SiCl_2 foram também analisados por medidas de ressonância magnética nuclear de carbono-13, que associada a cálculos de deslocamento, permitiram uma melhor avaliação estrutural dos mesmos, de forma análoga à desenvolvida para os derivados de Me_2SiCl_2 .

Na Tabela 10, encontram-se os valores calculados dos deslocamentos químicos dos carbonos do anel aromático.

Todos os derivados do tipo $[-\text{Ph}_2\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$ apresentaram sinais intensos na região de 136,5 a 135,1 ppm, os quais foram atribuídos aos carbonos C_2 e C_3 de um anel 1,4-dissubstituído simetricamente, por grupos SiPh_3 , conforme ilustrado pela estrutura abaixo :



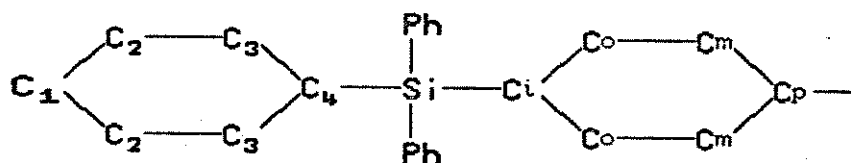
$$\delta \text{ C}_2, \text{C}_3 \text{ (calculado)} = 135,8 \text{ ppm}$$

$$\delta \text{ C}_2, \text{C}_3 \text{ (observado)} = 135,9 \text{ a } 134,3 \text{ ppm}$$

$$\delta \text{ (calculados) para o anel monosubstituído : C}_1 = 134,3 ; \delta$$

$$\text{C}_0 = 136,4 ; \delta \text{ C}_m = 127,9 \text{ e } \delta \text{ C}_p = 129,6 \text{ ppm}$$

TABELA 10 - Resultado do cálculo de deslocamentos químicos dos carbonos do anel benzênico, utilizando-se o deslocamento químico do tetrafenilssilano como composto-modelo, e substituição no carbono Cp.

deslocamento químico δ (ppm) -

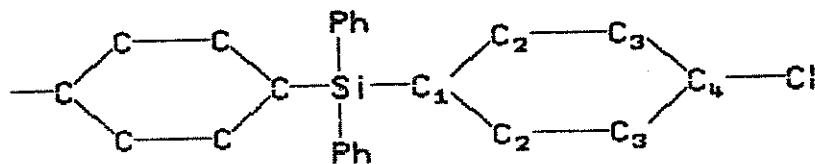
ipso = 134,3 , orto = 136,4 , meta = 127,9 e para = 129,6 .

SUBSTITUENTE	IPSO	ORTO	META	PARA
-SiPh ₃	135,4	135,8	135,8	135,4
-O(CH ₂) ₃ Me	126,4	137,1	113,9	160,5
-(CH ₂) ₃ Me	131,5	136,3	128,0	144,1
-(CH ₂) ₃ OMe	131,6	136,4	127,9	143,1
-Ph	133,2	136,7	126,8	142,7
-OPh	127,4	136,1	116,7	157,2
-Et	131,5	136,4	127,4	144,7
-Br	122,7	138,0	131,1	123,8
-Cl	132,3	137,8	128,3	135,9

Não foi possível a identificação dos carbonos quaternários C_1 e C_4 , pois os deslocamentos químicos esperados para estes ($\delta = 135,4$ ppm) são próximos aos carbonos C_2 e C_3 , os que são bem mais intensos.

Observou-se ainda nesta série de produtos, sinais na região de 137,1 a 136,7 , de 128,1 a 127,9 e 129,9 a 129,3 ppm, os quais podem ser atribuídos, respectivamente, aos carbonos C_o , C_m e C_p de um anel monosubstituído (ver estrutura na página anterior).

O oligômero OS3, obtido a partir do substrato 1,4 ClC_6H_4Cl , apresentou no espectro de R.M.N.- ^{13}C sinais em 137,4 e 128,8 ppm, os quais foram atribuídos aos carbonos C_2 e C_3 da estrutura mostrada abaixo.



δC_2 (calculado) = 137,8 ppm

δC_3 (calculado) = 128,3 ppm

Deste modo, pode-se evidenciar a presença de grupos cloro terminais ligados na posição 4 de um anel benzênico. A partir deste resultado, pode-se sugerir a presença destes últimos nos oligômeros análogos, derivados de Me_2SiCl_2 , embora não tenha sido possível a observação dos mesmos pelos correspondentes espectros de R.M.N.- ^{13}C . Este fato está de acordo com os argumentos apresentados no item V.1.

A Figura 17, ilustra o espectro do oligômero OS3.

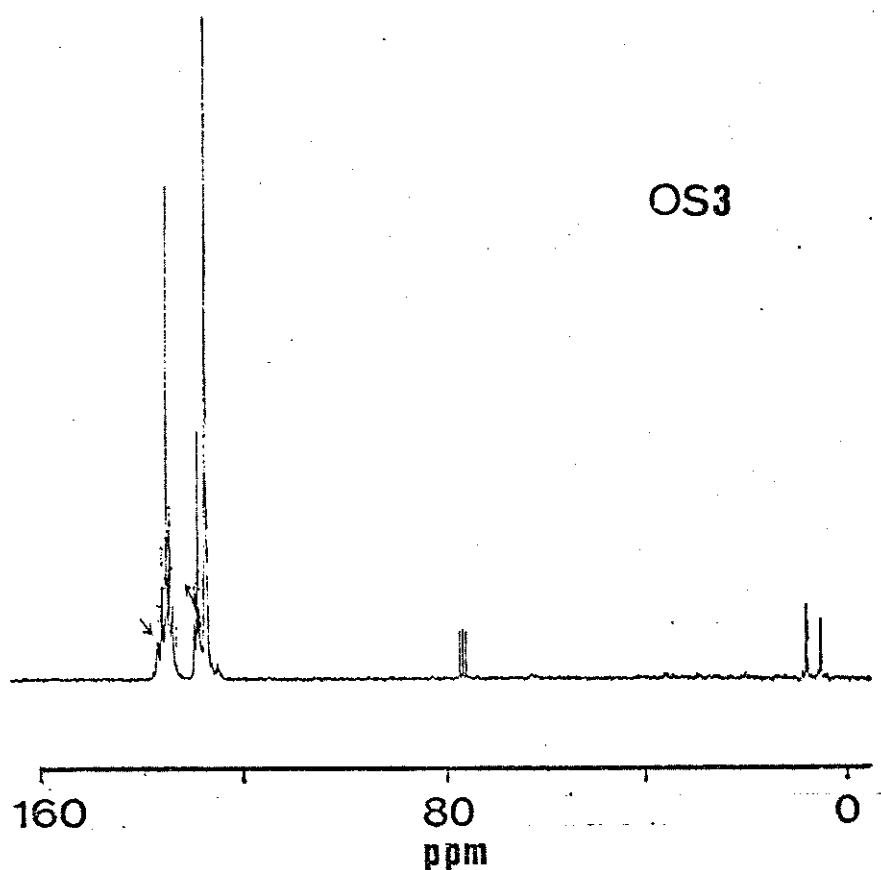


FIGURA 17 - Espectro de R.M.N.- ^{13}C do oligômero OS3 obtido em CDCl_3 . (Brucker AC-200)

Dentre todos os derivados do monômero Ph_2SiCl_2 , somente o oligômero OS5 apresentou sinais referentes à inserção de THF na cadeia, nas regiões de $\delta = 62,2$, $36,2$, $20,0$ e $12,9$ ppm, conforme pode ser observado na figura 18. Esta inserção ocorreu do mesmo modo que descrito para os derivados análogos do monômero Me_2SiCl_2 .

O fato de não se ter observado sinais relativos aos carbonos do THF inserido na cadeia, deve ser atribuído provavelmente ao tempo insuficiente de acumulação do espectro. Esta análise é respaldada nos resultados discutidos nos espectros infravermelho e R.M.N. ^1H , onde foi constatada a presença deste grupo.

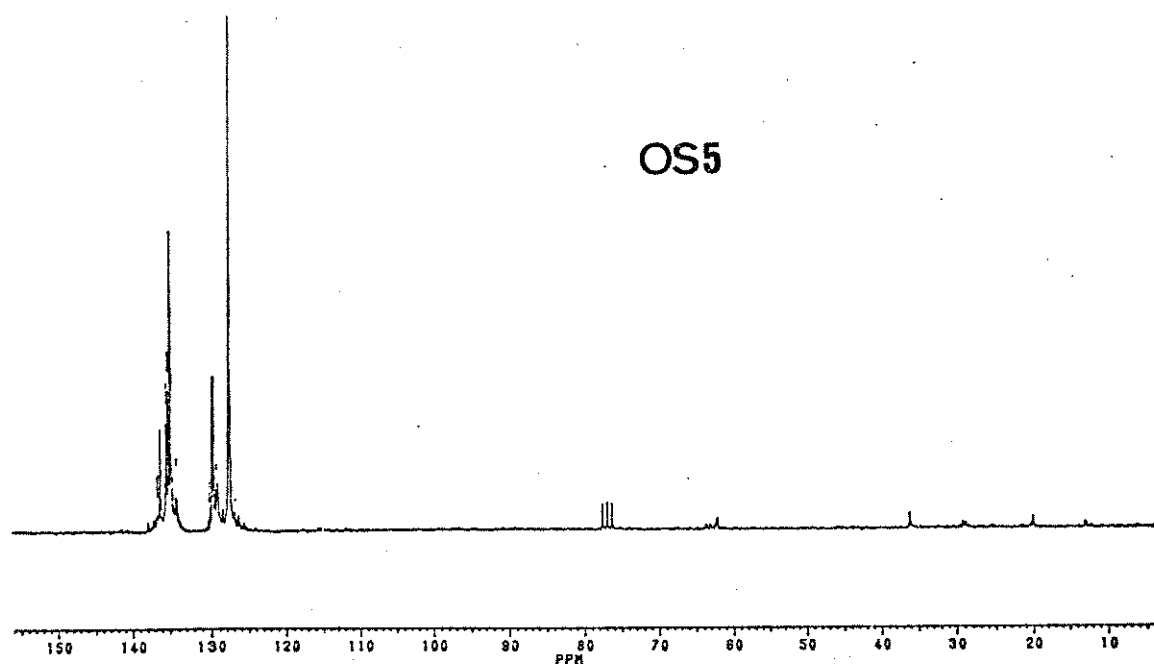
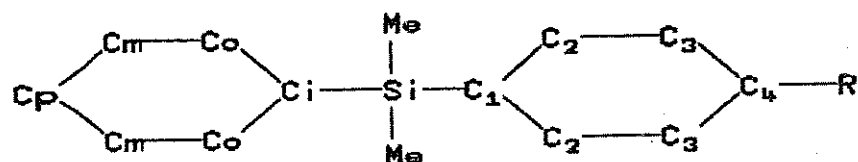


FIGURA 18 - Espectro de R.M.N.- ^{13}C do oligômero OS5 obtido em CDCl_3 . (Brucker AG-200)

TABELA 11a - Atribuição dos deslocamentos químicos observados nos espectros de R.M.N. - ^{13}C (D.F.L.) dos oligo e poli-p-silfenilenos, utilizando calculos de deslocamento, e a estrutura abaixo como modelo.



OLIGÔMERO POLIMERO	δ (PPM)	R	ATRIBUIÇÃO*
PS1	140,2	Si Me ₂ OR	C ₁
	138,6	Si Me ₂ Ph	C ₁ , C ₄ , Cl
		Cl	C ₄
	135,0	Cl	C ₁ , C ₂
	133,2	Si Me ₂ Ph	C ₂ , C ₃
		Si Me ₂ OR	C ₂
		Cl	C ₃
	132,7 ; 132,5	Si Me ₂ OR	C ₃
	131,9		Cp
	127,4		Cm
		(CH ₂) ₄ OR	C ₃
	61,8	(CH ₂) ₄ OR	CH ₂ O
	36,3	"	CH ₂ CH ₂ O
	20,1	"	CH ₂ CH ₂ CH ₂ O
	15,4	"	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O
	1,0, -2,3,		SiCH ₃
	-2,8	"	"

OS2	138,9	SiMe ₂ Ph	C ₁ , C ₄ , Ci
	135,6	Cl	C ₄
		(CH ₂) ₄ OR	C ₁
	134,6 ; 134,0	Cl	C ₁ , C ₂
		(CH ₂) ₄ OR	C ₂
		Ph	C ₂
	133,4	SiMe ₂ Ph	Co
		SiMe ₂ OR	C ₂ , C ₃
		Cl	C ₂
	132,8 ; 132,3	SiMe ₂ OR	C ₃
	129,1 - 128,6		C ₃
	127,8 ; 127,7		Cp
			Cm
			C ₃
OS4	126,3	(CH ₂) ₄ OR	C ₃
	62,2	Ph	CH ₂ O
	36,1	(CH ₂) ₄ OR	CH ₂ CH ₂ O
	19,9	"	CH ₂ CH ₂ CH ₂ O
	15,3	"	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O
	0,8, -0,9,		SiCH ₃
	-1,9, -2,6,	"	"
	-3,1	"	"
	138,9	SiMe ₂ Ph	C ₁ , C ₄ , Ci
	137,9	(CH ₂) ₄ OR	C ₄
	135,8	(CH ₂) ₄ OR	C ₁
	134,3	(CH ₂) ₄ OR	C ₂
		Ph	C ₂
	133,6	SiMe ₂ Ph	Co
		SiMe ₂ OR	C ₂ , C ₃
		SiMe ₂ OR	C ₂
	132,9 - 132,4		C ₃
	129,2 ; 128,2		Cp
	127,9		Cm
			C ₃
	126,7	(CH ₂) ₄ OR	C ₃
	61,7	Ph	CH ₂ O
	36,2	(CH ₂) ₄ OR	CH ₂ CH ₂ O
	19,9	"	CH ₂ CH ₂ CH ₂ O
	15,3	"	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O
	0,7, -2,6,		SiCH ₃
	-2,7, -3,2	"	"

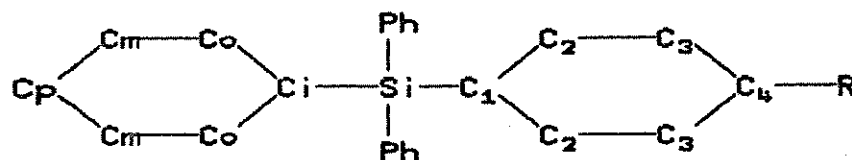
OI4	139,0	SiMe ₂ Ph	C ₁ , C ₄ , Ci
	134,2	SiMe ₂ OR (CH ₂) ₄ OR Ph	C ₁ C ₂ C ₂ Co
	133,4	SiMe ₂ Ph SiMe ₂ OR	C ₂ , C ₃ C ₂
	129,0		Cp
	127,8		Cm
		(CH ₂) ₄ OR	C ₃
	126,5	Ph	C ₃
	63,9	(CH ₂) ₄ OR	CH ₂ O
	36,1	"	CH ₂ CH ₂ O
	20,2	"	CH ₂ CH ₂ CH ₂ O
OS6	15,3	"	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O
	1,0 ; -2,6		SiCH ₃
	138,8	SiMe ₂ Ph	C ₁ , C ₄ , Ci
	137,9	SiMe ₂ OR	C ₁
	135,8	(CH ₂) ₄ OR	C ₄
	134,3	(CH ₂) ₄ OR	C ₁
		(CH ₂) ₄ OR	C ₂
		Ph	C ₂
			Co
	133,6	SiMe ₂ Ph	C ₂ , C ₃
	132,9 - 132,4	SiMe ₂ OR	C ₂
	129,2 ; 128,2	SiMe ₂ OR	C ₃
	127,9		Cp
		(CH ₂) ₄ OR	Cm
	126,7	Ph	C ₃
	61,7	(CH ₂) ₄ OR	CH ₂ O
	36,2	"	CH ₂ CH ₂ O
	19,9	"	CH ₂ CH ₂ CH ₂ O
	15,3	"	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O
	0,9, 0,1,		SiCH ₃
	-2,6, -2,7,	"	"
	-3,3	"	"

018	139,0 134,2 133,5 129,1 127,6 126,5 63,7 36,3 20,1 15,3 1,0 ; -2,6	SiMe_2Ph SiMe_2OR $(\text{CH}_2)_4\text{OR}$ Ph SiMe_2Ph SiMe_2OR $(\text{CH}_2)_4\text{OR}$ Ph $(\text{CH}_2)_4\text{OR}$ " " " 	$\text{C}_1, \text{C}_4, \text{Ci}$ C_1 C_2 C_2 Co C_2, C_3 C_2 Cp Cm C_3 C_3 CH_2O $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ SiCH_3
058	138,9 134,7 ; 134,2 133,6 132,8 ; 132,3 129,1 127,8 126,6 0,9, -2,6 -2,7	SiMe_2Ph SiMe_2OR Ph SiMe_2Ph SiMe_2OR SiMe_2OR Ph "	$\text{C}_1, \text{C}_4, \text{Ci}$ C_1 C_2 Co C_2, C_3 C_2 C_3 Cp Cm C_3 SiCH_3 "
PI8	138,9 134,7 133,6 132,8 ; 132,3 129,1 127,8 126,6 0,9, -2,6 -2,7	SiMe_2Ph SiMe_2OR Ph SiMe_2Ph SiMe_2OR SiMe_2OR Ph "	$\text{C}_1, \text{C}_4, \text{Ci}$ C_1 C_2 Co C_2, C_3 C_2 C_3 Cp Cm C_3 SiCH_3 "
PI121	138,7 133,6 132,8 ; 132,3 0,7, -2,6 -4,0	SiMe_2Ph SiMe_2Ph "	$\text{C}_1, \text{C}_4, \text{Ci}$ C_2, C_3 SiCH_3 "

PI122	138,7	SiMe ₂ Ph	C ₁ , C ₄ , Ci
	133,5	SiMe ₂ Ph	C ₂ , C ₃
	132,3 ; 132,2	—	SiCH ₃
	0,7, -2,6	—	"
PI123	-4,0	"	"
	138,7	SiMe ₂ Ph	C ₁ , C ₄ , Ci
	133,6	SiMe ₂ Ph	C ₂ , C ₃
	-2,7	—	SiCH ₃

* - sugestão baseada em cálculo efetuado e literatura.⁸⁹⁻⁹¹

TABELA 11b - Atribuição dos deslocamentos observados nos espectros de R.M.N. - ¹³C (D.F.L.) dos oligo e poli-p-silfenilenos, utilizando calculos de deslocamento, e a estrutura abaixo como modelo.



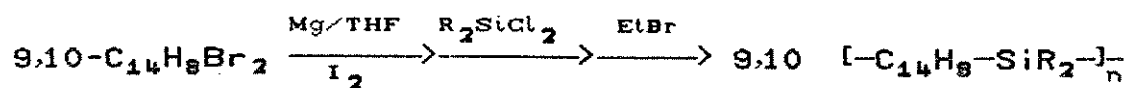
OLIGÔMERO POLÍMERO	δ (PPM)	R	ATRIBUIÇÃO*
OS3	137,4	Cl	C ₂
	136,7 - 134,8	SiPh ₃	C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , Ci, Co
	133,5	Cl	C ₁
		Cl	C ₄
		Ph	C ₄
	129,9 - 129,3	—	Cp
	128,8	Cl	C ₃
	127,7	(CH ₂) ₄ OR	C ₃ , Cm
	126,3	Ph	C ₃
	7,7 ; 5,0	—	CH ₂ CH ₃

OS5	136,6 - 134,9 130,3 ; 129,5 127,7; 127,0 126,7 62,2 36,2 20,0 12,9	SiPh ₃ — (CH ₂) ₄ OR Ph (CH ₂) ₄ OR " " "	C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , Ci, Co Cp C ₃ , Cm C ₂ CH ₂ O CH ₂ CH ₂ O CH ₂ CH ₂ CH ₂ O CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O
OI5	136,6 - 135,4 129,6 127,7 126,4	SiPh ₃ — — Ph	C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , Ci, Co Cp Cm C ₃
OS7	136,5 - 134,5 130,9 ; 130,1 127,8 ; 127,7 126,6	SiPh ₃ — — Ph	C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , Ci, Co Cp Cm C ₃
OI7	136,9 - 134,7 130,1 ; 129,7 127,9 ; 127,6 126,5	SiPh ₃ — — Ph	C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , Ci, Co Cp Cm C ₃
OS9	136,5 - 134,3 130,2 ; 129,9 127,8	SiPh ₃ — —	C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , Ci, Co Cp Cm
OI9	136,5 - 134,3 129,9 ; 129,5 127,9	SiPh ₃ — —	C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , Ci, Co Cp Cm

* - sugestão baseada em cálculo efetuado e literatura. ⁸⁹⁻⁹¹

V.3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DO 9,10-DIBROMOANTRACENO E R_2SiCl_2

A reação do organomagnésiano derivado do 9,10-dibromoantraceno com R_2SiCl_2 , conforme descrito item IV.3.4.1., levou à formação dos produtos OS10 e PS11.



quando $R = CH_3$, oligômero OS10 ;

$R = Ph$, polímero PS11

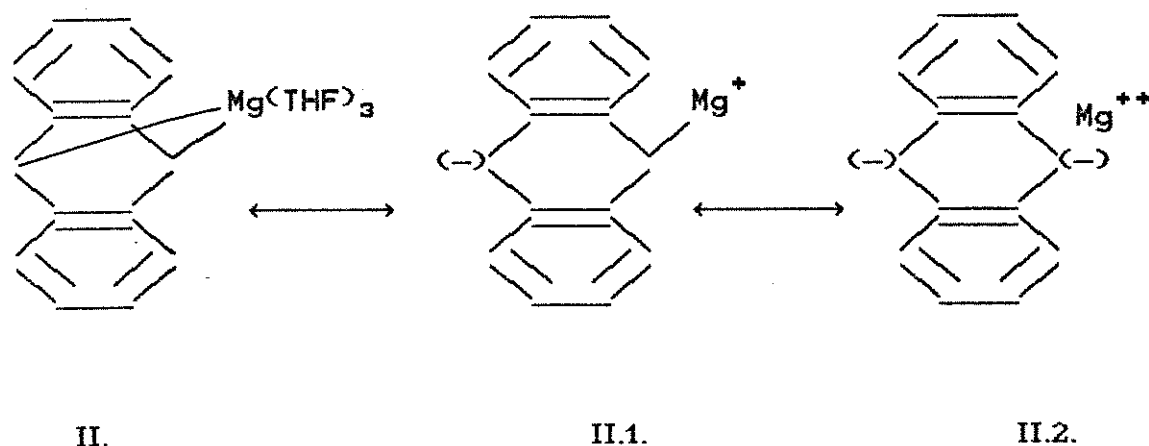
Estes produtos foram caracterizados basicamente por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, R.M.N.- 1H e ^{13}C , conforme discussão a seguir.

OS10 : Sólido resinoso avermelhado; F.F. = 60–70°C; $\overline{M}_n$ = 700 g/mol (osmometria de pressão de vapor); R.M.N.- ^1H (CCl_4) δ (ppm) : multipletes em 8,3, 7,8, 7,2 , 3,6 e 1,8 ; 0,08 (singlete); R.M.N.- ^{13}C – D.F.L. (CCl_4) δ (ppm) : conjunto de sinais na faixa de 138,0 a 125,0; 67,6 , 62,6 , 48,3 , 44,6 , 32,2 , 29,6 e 0,09. I.V.(KBr) : $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3060, 2940, 1480, 1450, 1260, 1100, 1030, 835, 800, 750, 700 e 500.

PS11 : Sólido resinoso amarelo; P.F. = 90–100°C; $\overline{M}_n$ = 1020 g/mol(osmometria de pressão de vapor); R.M.N.- ^1H (CCl_4) δ (ppm) : multipletes em 8,3, 7,8, 7,3, 3,7 e 1,3 . R.M.N.- ^{13}C – D.F.L. (CCl_4) δ (ppm) : conjuntos de sinais faixa de 139,0 a 134,0 e 131,0 a 126,0; 68,2 , 62,7, 48,3 , 41,7 , 32,3 e 25,7 ppm. I.V.(KBr): $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ – 3060, 2940, 1950, 1890, 1770, 1480, 1460, 1430, 1110, 1040, 800, 740, 700 e 500.

Conforme já abordado anteriormente, a obtenção de poliantrilenos e compostos moleculares do tipo silantrilenos, em presença de metais alcalinos como Na° e Li° , leva à perda de aromaticidade do anel central gerando unidades 9,10 dihidroantracênicas.^{32,34,99-101}

Por outro lado, estudos feitos anteriormente por Bogdanovic^{102,103} mostraram que o antraceno reage com o magnésio metálico formando um aduto (II), que pode ser representado pelas seguintes formas de ressonância :



O aduto II formado produz uma coloração amarelada na solução, característica de espécies aniônicas, sofrendo alteração em função da temperatura da reação e gerando produtos contendo unidades 9,10-di-hidroantracênicas.¹⁰⁴

As reações realizadas neste projeto a partir do 9,10-dibromoantraceno, conforme descrito anteriormente, apresentaram na etapa de formação do intermediário de Grignard, coloração amarelo-esverdeado para a solução, sugerindo assim a predominância de intermediários do tipo dianiônicos durante o processo.

Os espectros de R.M.N.- ^1H dos produtos obtidos, OS10 e PS11, podem ser observados na Figura 19, a seguir.

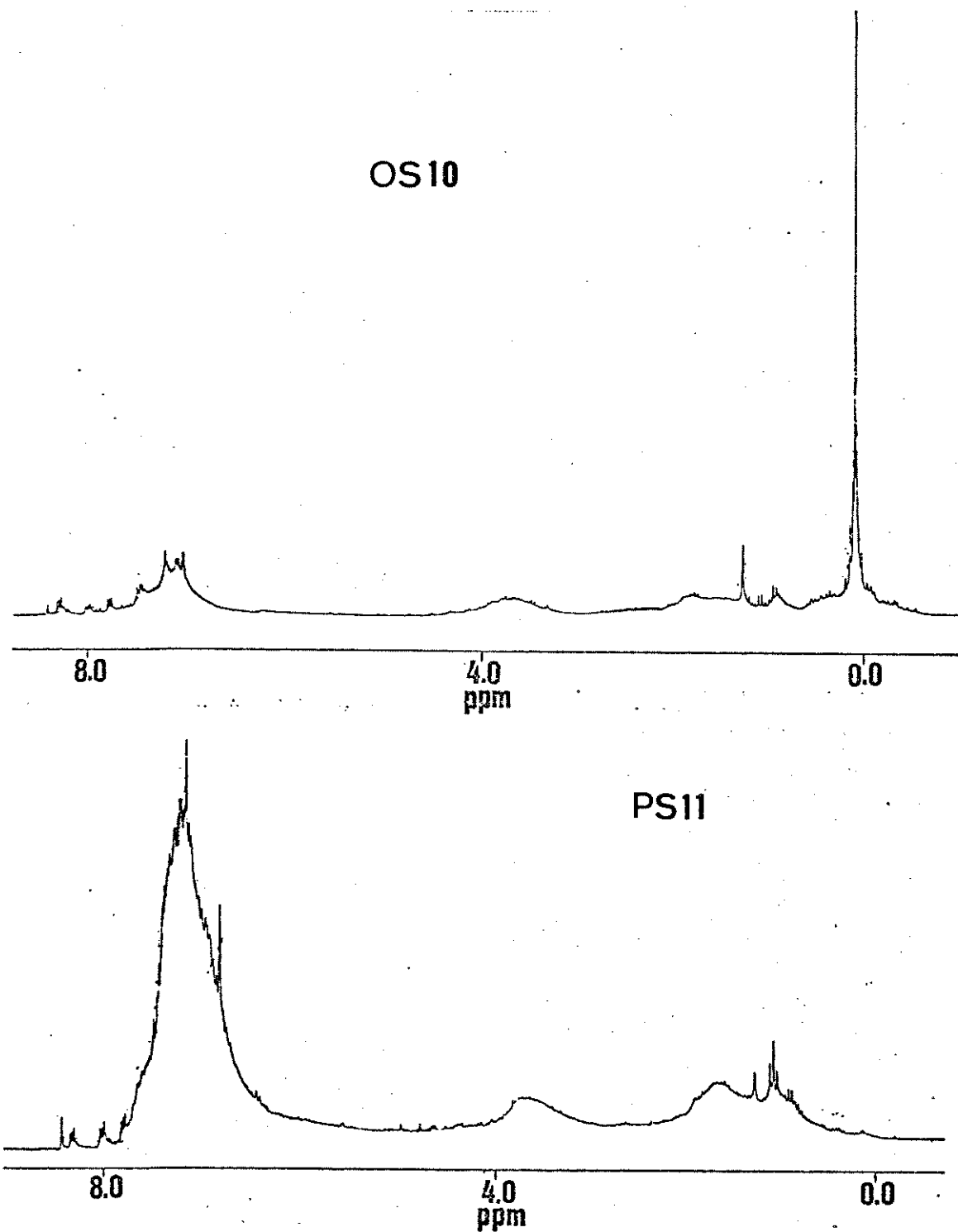
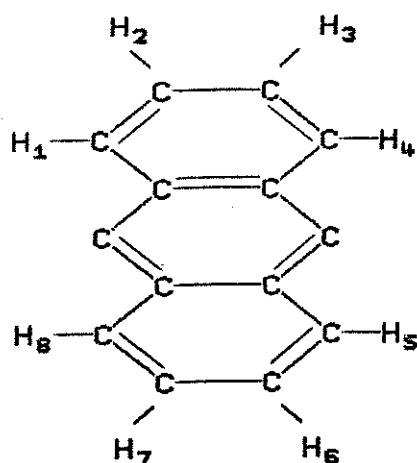
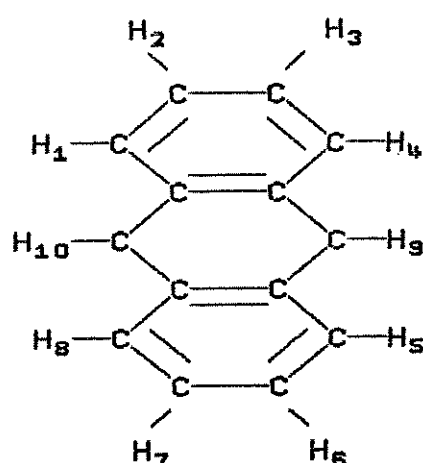


FIGURA 19 - Espectros de R.M.N.- ^1H dos compostos OS10 e PS11 obtidos em $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. (Brucker AC-200)

Nota-se que ambos possuem o sinal mais intenso e largo da região dos prótons aromáticos, localizado em $\delta = 7,2$ ppm, o qual foi atribuído aos prótons aromáticos (1 a 8) da unidade 9,10-di-hidroantracênica (A).⁹⁹ Observou-se também que este sinal é mais intenso no polímero PS11, como era esperado devido à presença dos fenilas da unidade SiPh_2 . Além disso, este sinal é mais intenso que os observados em $\delta = 8,3$ e $7,8$ ppm, referentes aos prótons 1,4,5,8 e 2,3,6,7, respectivamente, característicos de unidades totalmente aromáticas (B),²⁹ conforme mostrado abaixo :



A. Unidade 9,10
antracênica



B. Unidade 9,10
di-hidroantracênica

Os sinais dos prótons benzílicos da estrutura A (H_9 e H_{10}) são esperados na região de $\delta \sim 3,6$ a $4,2$ ppm.⁹⁹ Entretanto, não foi possível atribuí-lo devido à presença de um sinal largo nesta mesma região, atribuído às unidades de THF inseridas na cadeia. Outro sinal largo observado de $1,8$ a $0,7$ ppm, também comprovou a presença de moléculas do solvente inseridas neste produto. Ainda pode-se perceber sinais correspondentes ao bloqueador de cadeia, grupo $-CH_2CH_3$, os quais aparecem como um multiplete estruturado e de baixa intensidade, na região de $\delta \sim 1,0$ a $1,3$ ppm.

Através do espectro de R.M.N.- ^{13}C dos produtos OS10 e PS11, mostrados na Figura 20, pode-se confirmar as suposições acima, pois observou-se sinais na região de $\delta \sim 25,0$ a $35,0$ ppm, referentes a grupos CH_3CH_2 e CH_2CH_2 provenientes do bloqueador de cadeia e da inserção do THF, respectivamente. Os grupos OCH_2CH_2 , do THF inserido, CH_2 referente à unidade 9,10-di-hidroantracênica, apareceram na região de $\delta \sim 40,0$ a $70,0$ ppm.

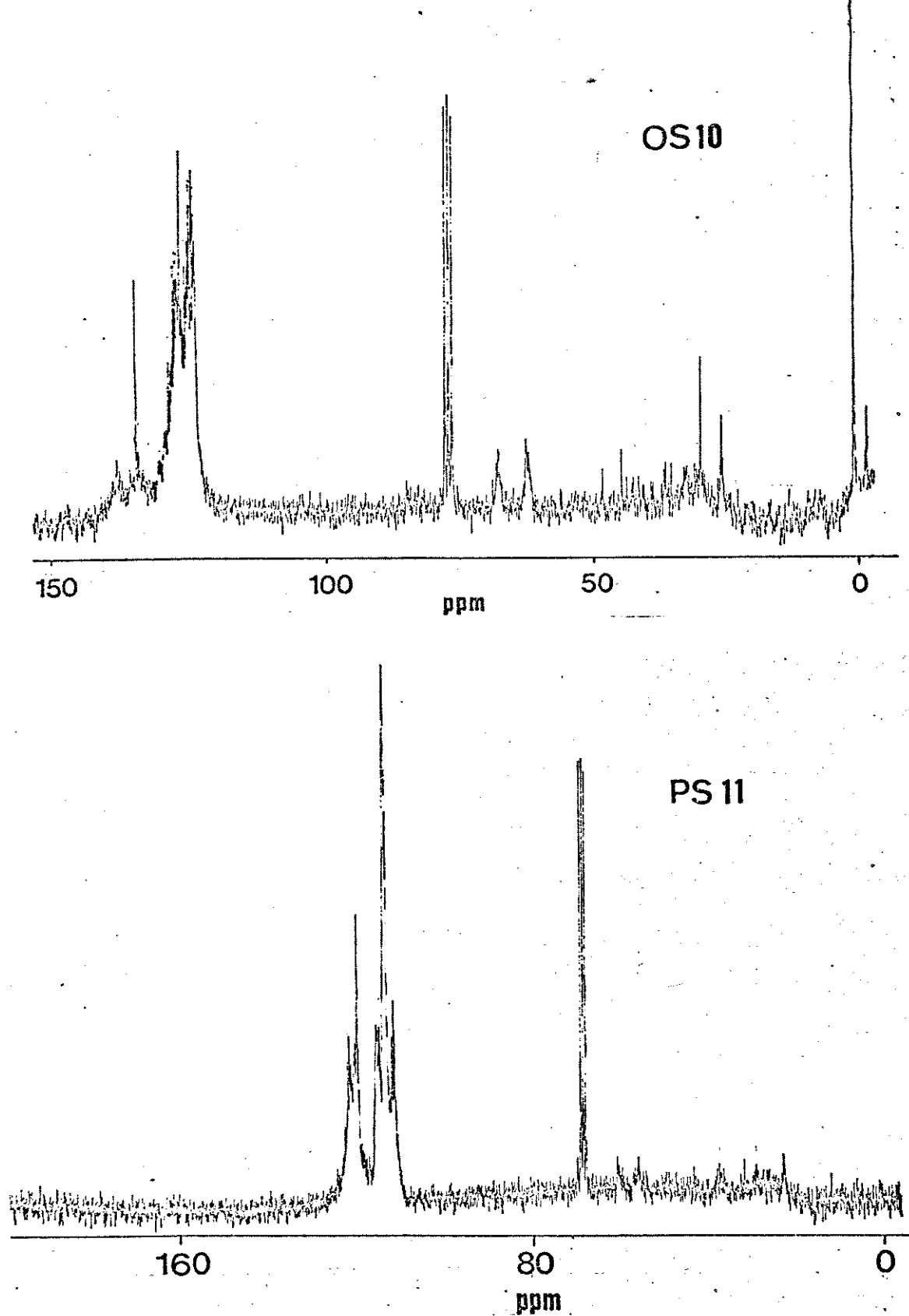


FIGURA 20 - Espectros de R.M.N.- ^{13}C dos compostos OS10 e PS11 obtidos em CDCl_3 . (Brucker AC-200)

Pode-se reforçar estas observações através do espectro de absorção na região do infravermelho do produto PS11, para o qual observa-se uma banda intensa em 2940 cm^{-1} , referente ao estiramento CH de um grupo alifático. Além disso, observou-se, em ambos produtos, uma banda relativamente larga e intensa em $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$, caracterizada pela presença de grupos Si-O-Si ou Si-O-C.

V.4. ESPECTRO ELETRÔNICO

V.4.1. - ESPECTRO ELETRÔNICO DOS OLIGO E POLI-P-SILFENILENOS

Os oligo e poli-p-silfenilenos apresentam como propriedade marcante, uma forte absorção na região do ultravioleta e intensa emissão azul na região do ultravioleta-visível. Esta característica já havia sido observada por alguns pesquisadores, e apresentada sob forma de patente na década de 60.³⁰ Entretanto, não foi detalhado nenhum estudo envolvendo o espectro eletrônico desta classe de macromoléculas.⁴⁹

A discussão que será desenvolvida em seguida, sobre o espectro eletrônico dos produtos obtidos neste trabalho, tem como objetivo a observação da influência dos grupos SiMe_2 e SiPh_2 sobre os níveis HOMO e LUMO dos anéis aromáticos da cadeia, bem como correlacionar as características espectrais com a natureza dos produtos em questão.

Com o intuito de facilitar a discussão dos espectros eletrônicos dos derivados p-silfenilênicos, dividiu-se esta seção em dois tópicos distintos : espectro eletrônico de absorção e espectro eletrônico de emissão.

V.4.1. - ESPECTRO ELETRÔNICO DE ABSORÇÃO

Já é conhecido o efeito da delocalização de elétrons em cadeias poliméricas insaturadas como os polienos, poli-p-fenilenos, entre outros. O espectro eletrônico de absorção destes polímeros, mostra que o aumento da delocalização de elétrons π leva a um deslocamento das bandas referentes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, para uma região de menor energia.^{19,105}

Por outro lado, sabe-se também que nos polissilanos um aumento da delocalização de elétrons σ , dado pelo aumento da cadeia principal, reflete num deslocamento da banda de absorção referente à transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$, para uma região de menor energia. Entretanto, este deslocamento atinge um limite, que é determinado pela natureza dos grupos orgânicos presentes na cadeia lateral deste polímero.⁵

Deste modo, o estudo do espectro eletrônico dos oligo e poli-p-silfenilenos, os quais possuem grupos p-fenilênicos alternados a organossilanos, torna-se relevante no sentido de fornecer informações a respeito do comportamento eletrônico destes compostos. Isto se deve ao fato de que estes polímeros possuem sistemas contendo elétrons do tipo σ e π alternados na cadeia principal, o que poderia em princípio, contribuir para uma delocalização de elétrons na mesma.

Como já citado anteriormente, procurou-se neste projeto preparar oligômeros e polímeros com diferentes massas molares médias numéricas, na tentativa de se relacionar este parâmetro, associado à natureza destes compostos, ao espectro eletrônico de absorção e emissão.

Para dar suporte ao entendimento dos espectros eletrônicos dos produtos acima referidos, preparou-se compostos moleculares tipo p-silfenilenos que foram considerados como modelos, conforme discutido nos itens II.2.1 e V.3, os quais além de representarem as unidades básicas da cadeia principal, apresentam interações eletrônicas do tipo $(d - p)\pi$ e/ou $(\sigma^* - \pi)$, já descritas na literatura.^{20-23,106,111}

Sabe-se que os compostos-modelo tipo p-silfenilenos apresentam um espectro eletrônico com um perfil muito parecido com o do benzeno, constituído por tres bandas de absorção designadas por α , ρ e β correspondentes respectivamente, às transições eletrônicas $^1A \rightarrow ^1L_b$ ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$), $^1A \rightarrow ^1L_a$ ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$) e $^1A \rightarrow ^1B$ ($^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$), por analogia ao benzeno.¹⁰⁸ Para este último, estas transições apresentam um λ máx. em aproximadamente 256, 203 e 180 nm, respectivamente.¹⁰⁹

De um modo geral, a banda referente à transição de menor energia nos compostos tipo p-silfenilenos, correspondente à transição $^1A \rightarrow ^1L_b$, é deslocada para região de maior comprimento de onda, em relação aos derivados análogos substituídos por grupos alquila, e

ao próprio benzeno. Este deslocamento é pouco significativo pois varia somente de 1 a 9 nm, e tem sido explicado por diferentes grupos de pesquisadores, como uma perturbação dos orbitais ligantes e antiligantes simétricos (ψ) do anel aromático, pelos orbitais vazios 3d do silício, através de uma conjugação do tipo $(d - p)\pi$, a qual agiria em sentido contrário aos efeitos indutivo e hiperconjugativo ($\sigma - \pi$).^{20,108,110}

Em trabalhos mais recentes como os de Pitt,²² Bischof¹⁰⁶ e Nagy,²³ admite-se que o deslocamento observado no espectro eletrônico de absorção, também pode ser explicado em termos de um efeito conjugativo dos orbitais σ^* , de simetria apropriada, com os orbitais π do anel aromático. O fato deste deslocamento ser pequeno, sugere que a participação entre os níveis 3d e/ou σ^* não é tão importante no estado fundamental, pois a diferença energética entre estes níveis do silício e o HOMO do benzeno, é relativamente grande.

Nota-se também, na série de compostos PhSiMe_3 , Ph_2SiMe_2 , Ph_4Si , 1,4 $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ e 1,4 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{SiMe}_2$, que o valor do λ máx. da transição $^1A \longrightarrow ^1L_a$ é praticamente independente do número de anéis fenílicos ligados ao átomo de silício, conforme pode ser visto na Tabela 13.

TABELA 12 - Valores de λ máx. obtidos do espectro eletrônico de absorção dos compostos-modelo na região do UV-vis à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente. (transição $^1A \rightarrow ^1L_a$).

COMPOSTO- -MODELO	λ (NM) ABS.	$\bar{\epsilon} \times 10^{-3}$ (MOLAR ⁻¹ CM ⁻¹)
1,4 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$	273 267 260 * 255	2,0
1,4 $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	276 269 * 264 258	0,6
$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	273 265 * 261 255	2,0

Conforme descrito por Nagy^{20,112} e Eismont¹⁰⁷, este fato sugere que a conjugação não se estende por todos os anéis aromáticos, ou seja, que cada um dos grupos fenila conjuga separadamente com um orbital vazio 3d e/ou σ^* do Si. Deste modo, pode-se tratar de forma independente a ligação Si-Ph nesta série de compostos.

Como pode ser observado no espectro eletrônico de absorção na região do UV para os compostos M1, M2 e M3, a banda α é estruturada e possui um coeficiente de absortividade molar (ϵ) maior que o encontrado para o benzeno.

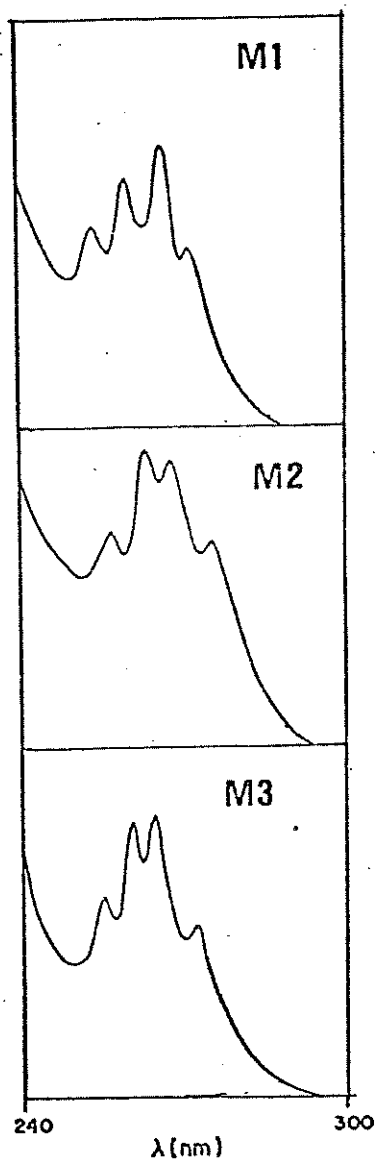
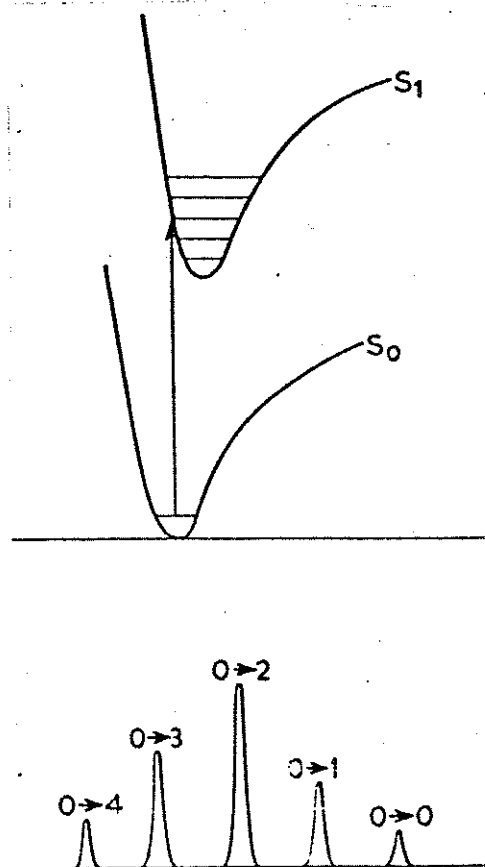


FIGURA 21 - Espectro eletrônico de absorção dos compostos-modelo M1, M2 e M3. (Varian Cary-2300)

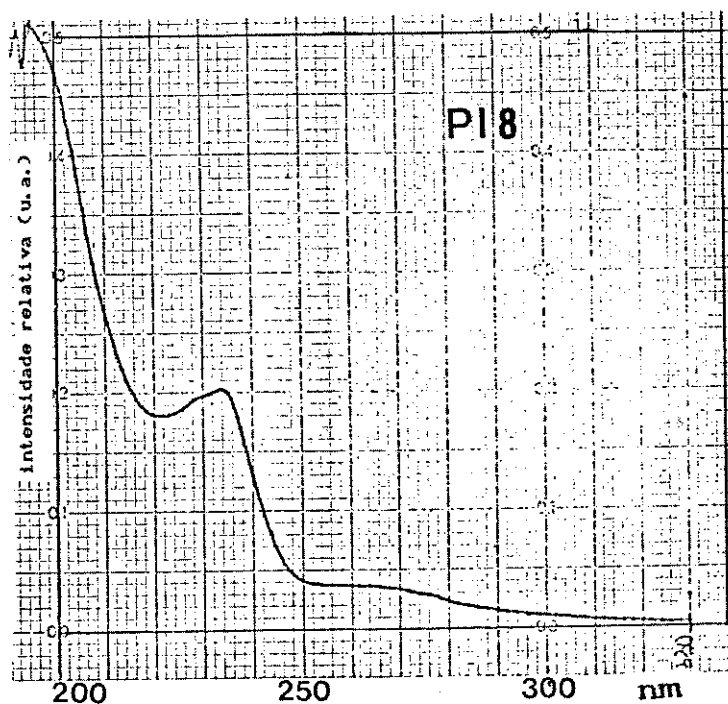
No caso do benzeno, esta transição é de natureza puramente eletrônica, e proibida por simetria. Entretanto, devido ao acoplamento entre o estado eletrônico de simetria B_{2u} , com os modos normais de vibração do anel com simetria E_{2g} , ocorre uma redução na simetria do anel, tornando assim a transição vibrônicamente permitida. Desta forma observa-se no benzeno, uma banda de absorção de baixa intensidade e estruturada vibronicamente, conforme ilustrado no esquema abaixo.^{113,114}

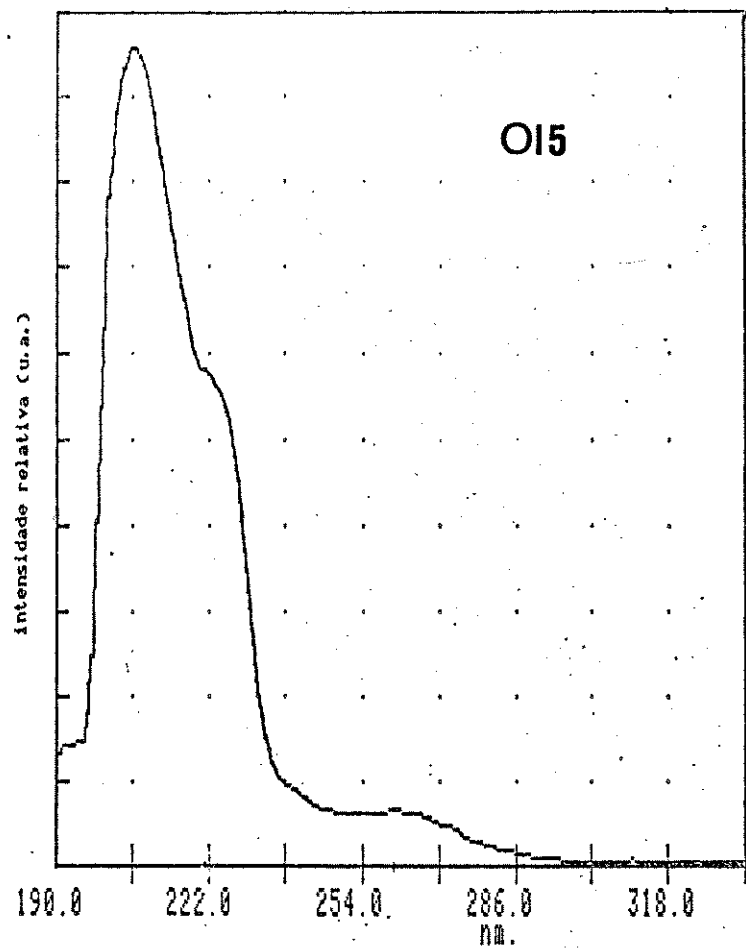
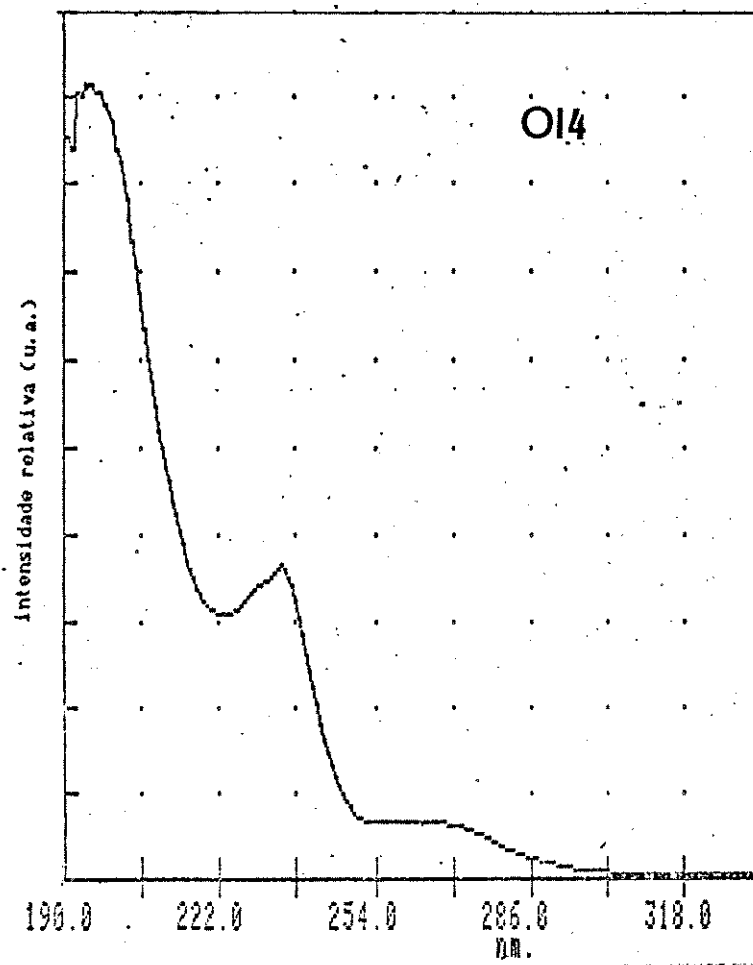


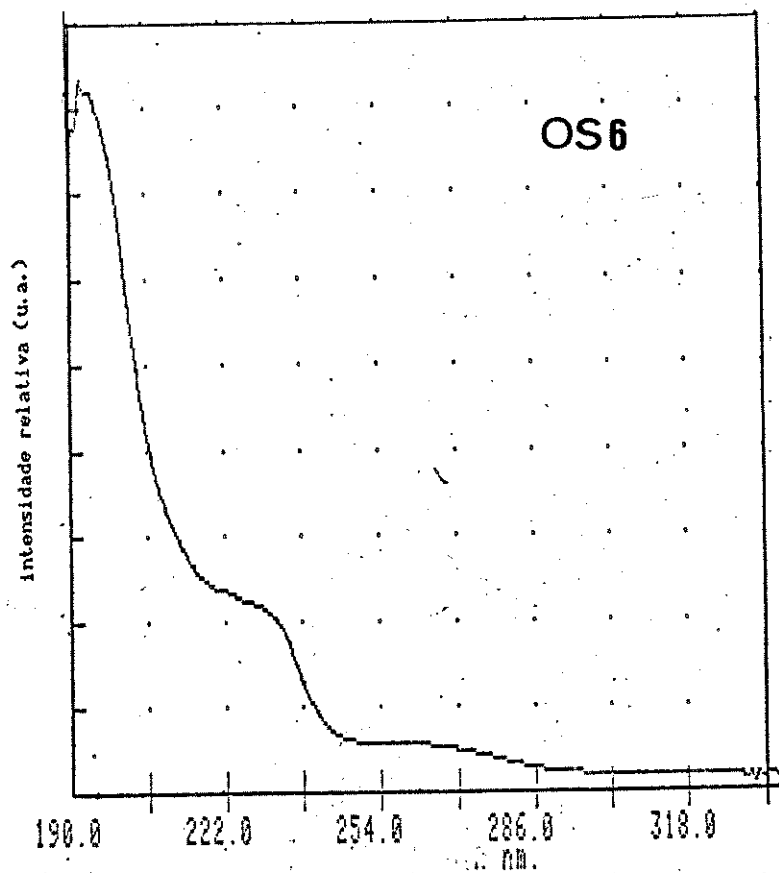
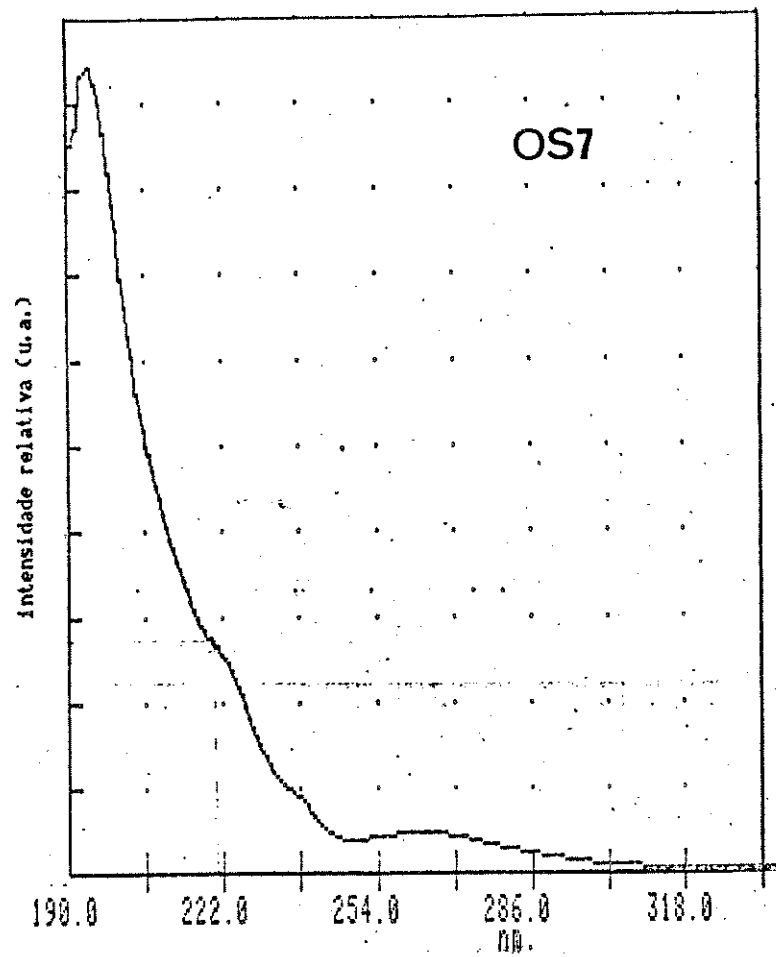
No caso dos compostos-modelo (M1, M2 e M3), observou-se a preservação da estrutura vibrônica e, o aumento do coeficiente de absortividade molar (ϵ), o que pode ser atribuído a uma redução da simetria do anel, pela substituição de um átomo de hidrogênio do benzeno pelo grupo SiR_2 , tornando deste modo a transição menos proibida, e consequentemente mais intensa.

Os espectros eletrônicos de absorção dos oligo e poli-p-silfenilenos obtidos neste trabalho, apresentam um perfil muito parecido com aqueles dos compostos-modelo e consequentemente com o próprio benzeno, como é mostrado na Figura 22.

FIGURA 22 - Espectros eletrônicos de absorção dos compostos PI8 obtido no Varian Cary-2300, e OI4, OI5, OS6 e OS7 obtidos no Intralab DMS-100. Os espectros de OI4, OI5, OS6 e OS7 encontram-se nas páginas seguintes.







Nas Tabelas 13 e 14, encontram-se os valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ das bandas de absorção dos oligômeros e polímeros obtidos neste trabalho.

TABELA 13 - Valores de λ observados nos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis dos derivados $-(\text{Ph}_2\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$, obtidos à temperatura ambiente (300 K), e em ciclohexano como solvente.

OLIGÔMERO / POLÍMERO	λ (NM)
OS3	251 219 194
OS5	254 222 195
O15	263 235 200
OS7	264 221 194
O17	283 203 193
OS9	260 222 196
O19	265 223 211

TABELA 14 - Valores de λ observados nos espectros de absorção dos derivados $-(\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4)_n-$, obtidos à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente.

OLIGÔMERO / POLÍMERO	λ (NM)
PS1	256 226 196
OS2	256 222 194
OS4	254 230 194
OI4	263 235 195
OS6	263 222 195
OI6	263 233 195
OS8	260 228 195
PI8	264 234 195
PI121	276 233 200
PI122	276 234 200
PI123	276 227 206

A banda α , de menor energia, referente à transição $^1A \rightarrow ^1L_a$ foi observada como uma banda larga, não estruturada, e com um coeficiente de absorvidade molar (ϵ) maior que nos compostos-modelo. Este fato pode ser explicada por vários fatores, como :

- o aumento do número de unidades $1,4 -[C_6H_4-SiR_2]_n-$, onde R pode ser um grupo metila ou fenila;
- a redução da simetria dos grupos cromóforos ;
- a maior possibilidade de acoplamentos vibrônicos envolvendo modos normais de simetria apropriada, levando ao aumento do número de níveis vibrônicos nos estados eletrônicos fundamental e excitado.

No caso dos oligo e poli-p-silfenilenos sintetizados via reagente de Grignard, exceto para OI7, não foi observado um deslocamento significativo no λ máx. da banda referente à transição de menor energia $^1A \rightarrow ^1L_a$, em relação aos compostos-modelo. Este efeito ocorreu entre os derivados dos grupos $SiMe_2$ e $SiPh_2$, independente dos valores de massas molares médias numéricas.

Este resultado sugere que não deve haver uma delocalização efetiva de elétrons nestas cadeias, contrariamente ao observado nos polissilanos e poli-p-fenilenos.

O comportamento destes oligo e poli-p-silfenilenos foi semelhante aos polimetilfenilssiloxanos , estudados por Pierola e colaboradores, os quais apresentam no espectro eletrônico de absorção um perfil idêntico aos modelos

utilizados neste trabalho, inclusive com a preservação da estrutura vibracional da banda α .^{115,116}

Como anteriormente citado, estudos realizados por Nagy²³ e Pitt²² em compostos moleculares do tipo p-silfenilenos, sugerem que o grupo fenila conjuga separadamente com cada orbital vazio 3d e/ou σ^* do silício. Deste modo, pode-se entender que, o aumento do número de unidades $-(C_6H_4-SiR_2-)_n$ da cadeia principal, e consequentemente da massa molar média numérica, não levam à mudanças significativas no espectro de absorção, pelo fato de não ter acentuado o efeito de conjugação eletrônica ao longo da cadeia.

Além disso, pode-se admitir que a conformação da cadeia principal dos compostos em questão, afeta a conjugação de elétrons entre os anéis aromáticos e os grupos SiR_2 . Efeitos conformacionais deste tipo, poderiam explicar o fato de que em alguns oligômeros, a banda de menor energia apresenta-se num comprimento de onda menor do que nos compostos-modelo, conforme foi observado nas Tabelas 12,13 e 14.

Dentre todos os produtos obtidos via reagente de Grignard, o OI7 foi o único que apresentou um espectro eletrônico de absorção com um perfil diferente dos demais, como pode ser visto na Figura 23.

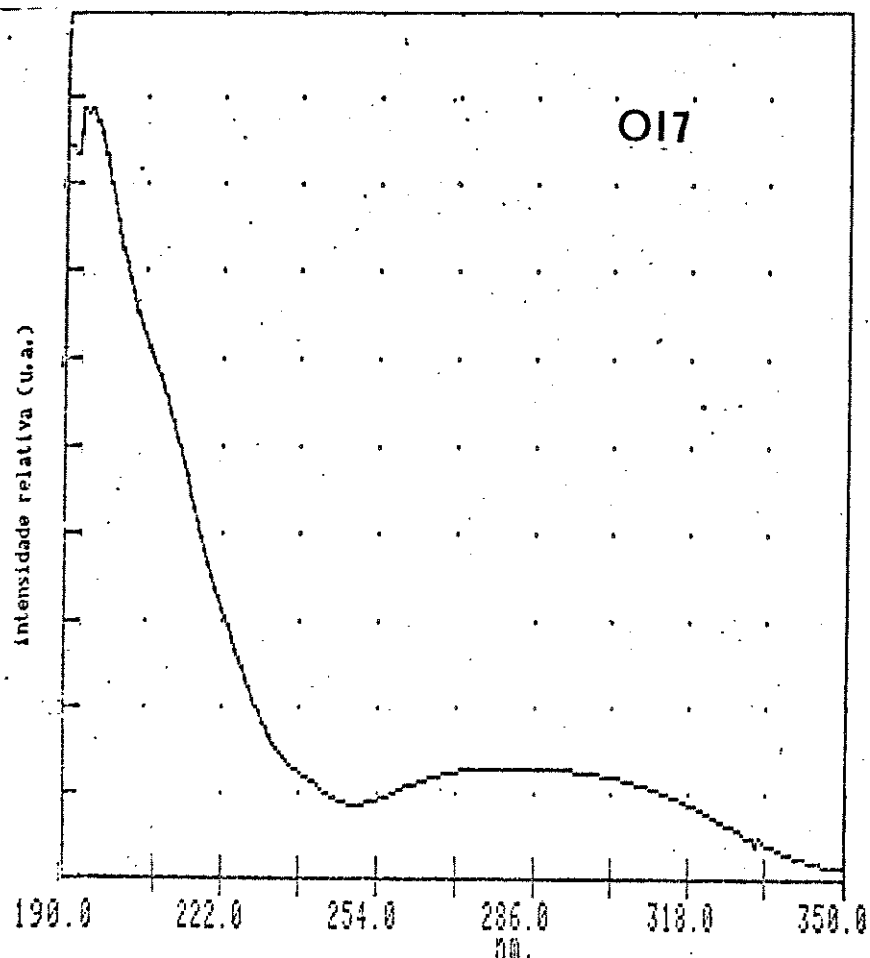
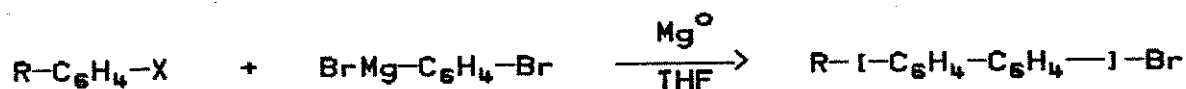


FIGURA 23 - Espectro eletrônico de absorção do oligômero OI7 obtido em ciclohexano, e à temperatura ambiente. (Intralab DMS-100)

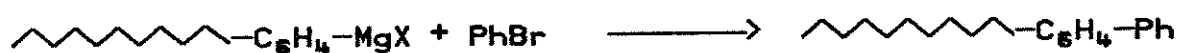
Neste espectro, observou-se que a banda de menor energia é intensa, e está deslocada para a região vermelho, apresentando um $\lambda \sim 283$ nm. Este fato pode sugerir a presença de fragmentos contendo ligações Si-Si ou $C_6H_4-C_6H_4$ na cadeia principal.

Como é sabido, a ligação Si-Si não é estável sob luz ultravioleta sofrendo clivagem quando irradiada em $\lambda = 254 \text{ nm.}^5$ A irradiação de uma solução de OI7 ($10^{-5} - 10^{-6}$ molar em ciclohexano), com luz na região de 250 - 400 nm, não provocou alterações no espectro do composto, o que permite sugerir que não há presença de fragmentos contendo a ligação Si-Si na cadeia do referido produto.

Sendo assim, pode-se sugerir que esta banda fotoestável decorrente da formação de unidades p-fenilênicas na cadeia,¹⁰⁵ geradas através do acoplamento de anéis aromáticos :

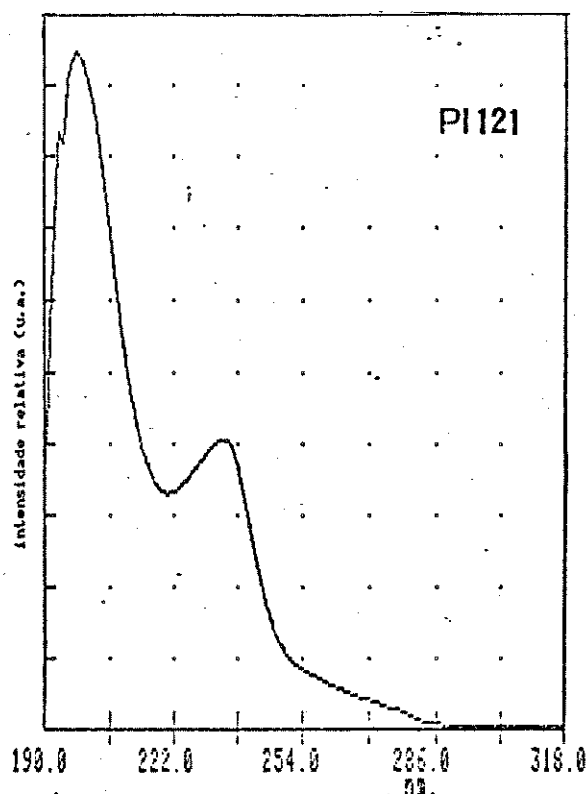


Embora este acoplamento seja usual na presença de metais alcalinos como sódio, lítio ou potássio, acredita-se que na presença de magnésio metálico muito ativado, possa ocorrer, embora com baixa eficiência.¹¹⁷ Por outro lado, fragmentos p-fenilênicos podem ter sido formados na reação de bloqueio da cadeia, conforme foi discutido no item V.1.1., e ilustrado abaixo:



A sugestão anteriormente feita, e fundamentada no espectro eletrônico de absorção do p-terfenil ($\text{Ph}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Ph}$), o qual possui a banda de menor energia, intensa e larga, localizada em $\lambda \approx 277 \text{ nm}$.^{105,109} Portanto, pode-se sugerir que o oligômero OI7 provavelmente possui fragmentos análogos a este na cadeia principal, o que vem confirmar a sugestão feita no item V.3.1.2., referente ao sinal observado em $\delta = 126,5 \text{ ppm}$, no espectro de R.M.N.-¹³C do mesmo.

Os espectros eletrônicos de absorção dos polímeros sintetizados via acoplamento tipo Wurtz, PI121, PI122 e PI123, apresentam a banda de menor energia deslocada para a região do vermelho, em 276 nm conforme mostrado na figura 24.



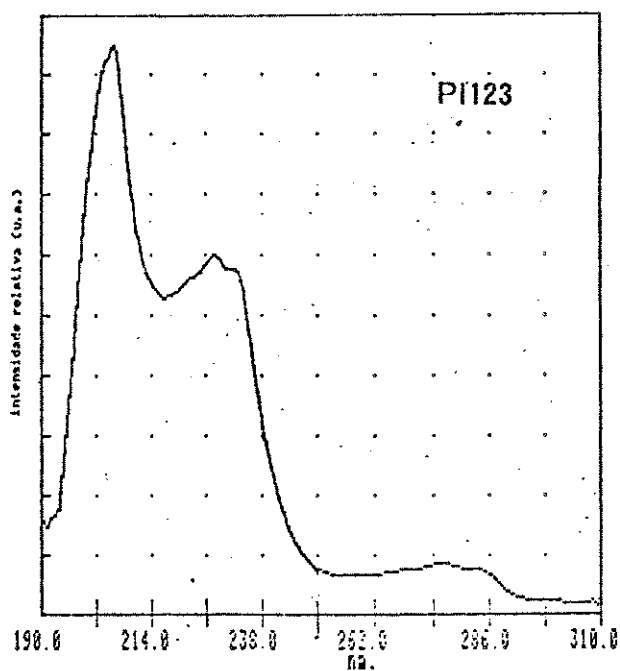
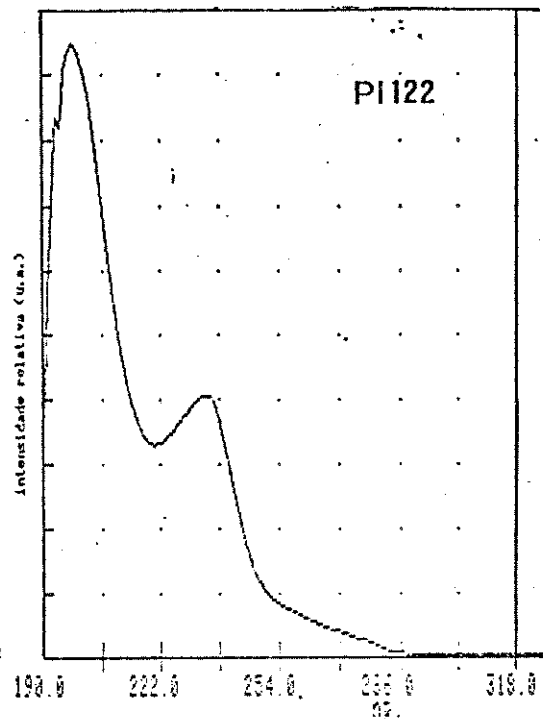


FIGURA 24 - Espectro eletrônico de absorção dos polímeros PI121, PI122 e PI123 obtidos à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente. (Intralab DMS-100)

No caso do polímeros PI121 e PI122, nota-se ainda que a banda localizada em $\lambda_{\text{máx.}} \approx 233$ nm, é mais larga que a observada em PI123, e nos produtos obtidos via reagente de Grignard, encobrendo parcialmente a absorção de menor energia. Este comportamento é muito parecido com alguns polifenilenos¹¹⁸ e fenil-oligossilanos,^{119,120} os quais apresentam uma banda intensa com o máximo de absorção localizado nesta região, mascarando a absorção de menor energia.

Conforme discussão feita no item V.2., a obtenção de poli-p-silfenilenos via acoplamento de Wurtz, pode levar à formação de fragmentos contendo ligações Si-Si e $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4$ na cadeia polimérica. Os espectros de R.M.N. dos polímeros PI121 e PI122 mostraram evidências da presença de fragmentos de polissilanos na cadeia, o que pode explicar o perfil do espectro eletrônico de absorção destes produtos.

O polímero PI123, por sua vez, possui um perfil espectral semelhante ao dos oligo e poli-p-silfenilenos obtidos via reagente de Grignard. Neste caso, a banda de menor energia deve ser referente a uma transição análoga a $^1\text{A} \rightarrow ^1\text{L}_a$ no benzeno. Este fato foi confirmado pelos espectros de infravermelho, R.M.N.- ^1H e ^{13}C deste polímero, os quais sugerem uma estrutura regular, constituída basicamente por unidades $\text{-(SiMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-)}$. Deste modo, o deslocamento batocrômico observado para a transição de menor energia, no espectro de PI123, pode ser atribuído a uma pequena delocalização de elétrons na cadeia através de uma

aumento na conjugação $(d-p)\pi$ e/ou $(\sigma^* - \pi)$. Como não foi possível a determinação do $\overline{M}_n$ deste polímero, devido a sua baixa solubilidade em solventes orgânicos, pode-se questionar, neste caso, se o aumento da massa molar média numérica contribuiu de forma significativa para este efeito.

V.4.1.2. - ESPECTRO ELETRÔNICO DE EMISSÃO

Os espectros eletrônicos de emissão para os oligo e poli-p-silfenilenos obtidos, bem como para os compostos-modelo tipo p-silfenilenos, apresentaram-se como bandas largas e pouco estruturadas.

Os compostos M1, M2 e M3 apresentam um máximo de emissão na região de 325 a 330 nm, enquanto os oligômeros e polímeros apresentam este máximo na região de 320 a 430 nm, como mostrado na tabela 15.

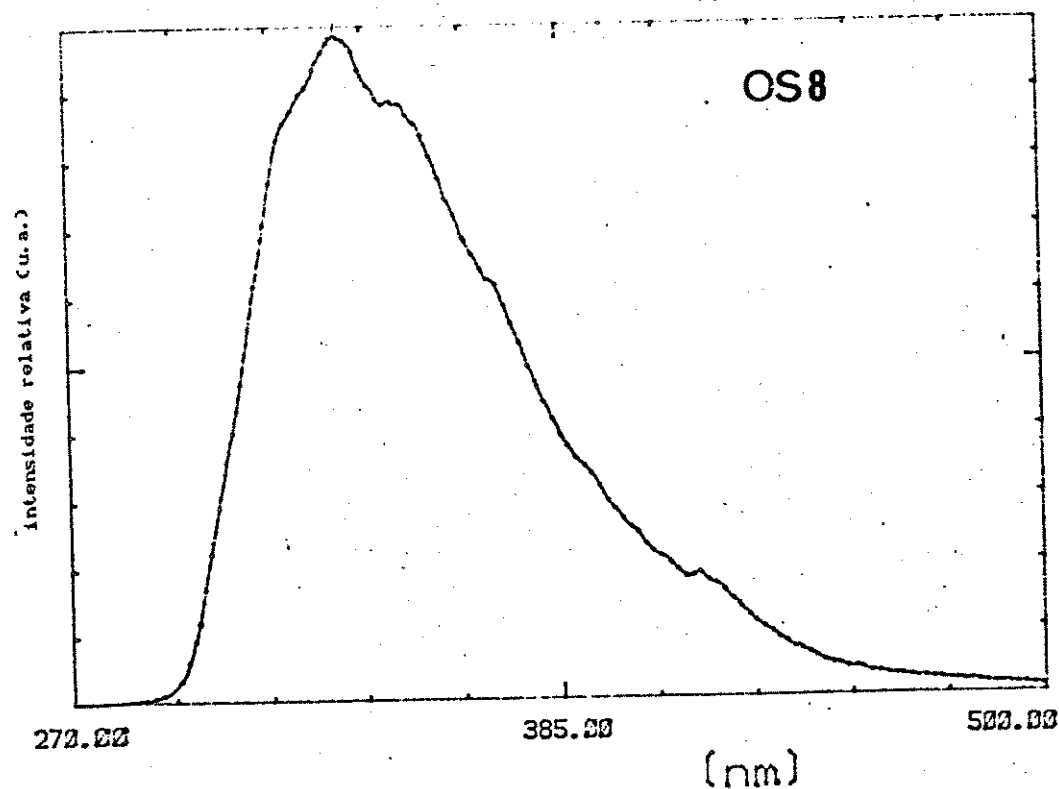
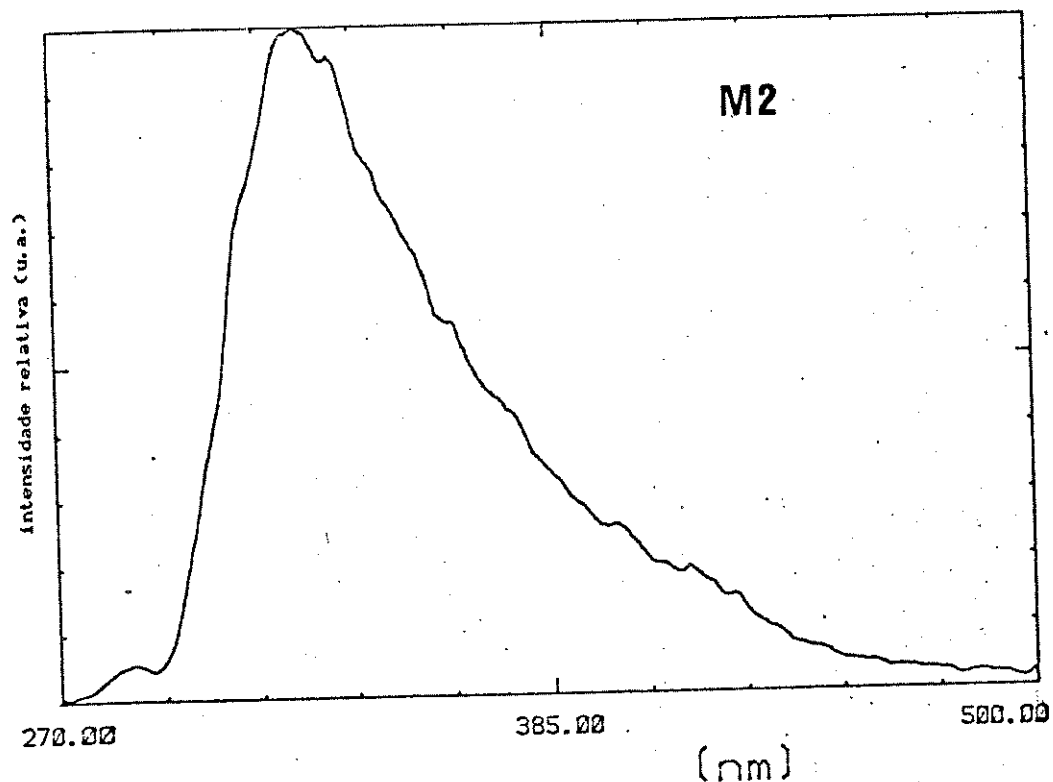
Na figura 25, encontram-se alguns espectros representativos destes compostos.

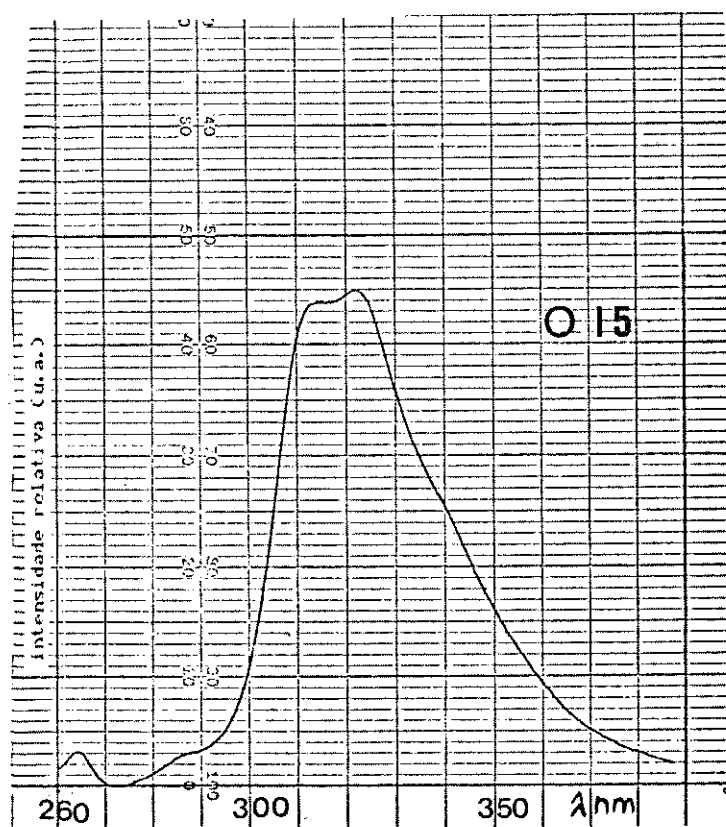
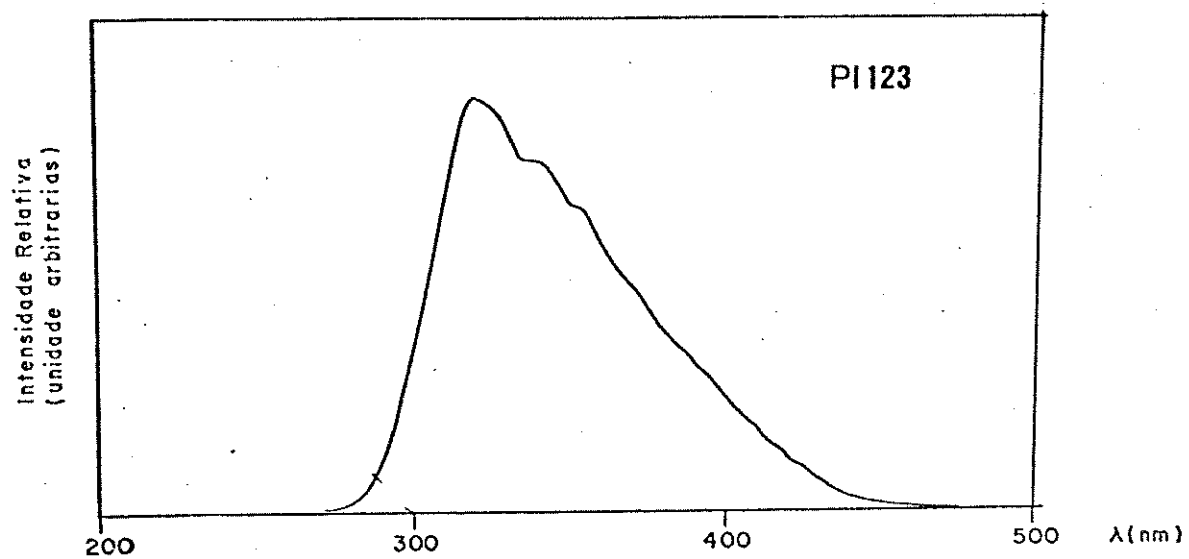
TABELA 15 - Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ observados nos espectros eletrônicos de emissão na região do UV-vis dos oligo e poli-p-silfenilenos, à temperatura ambiente, ciclohexano como solvente e λ excitação 260 nm.

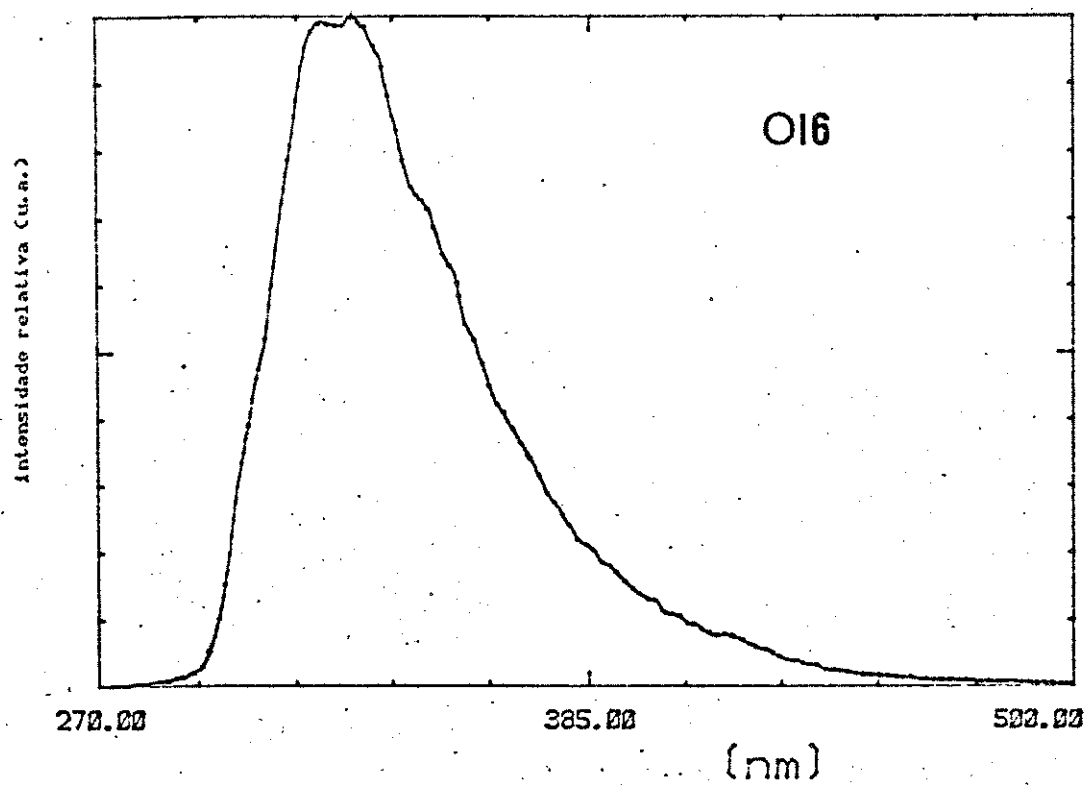
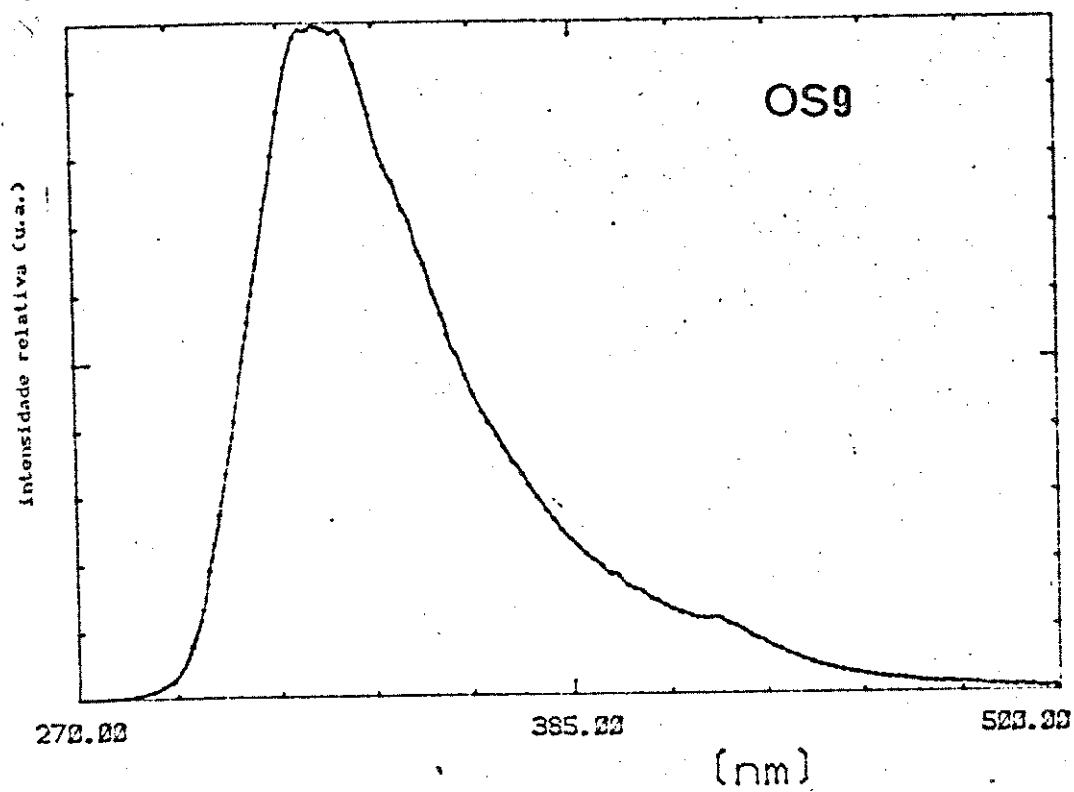
PRODUTO	λ_{m} EMISSÃO	
M 1	325	
M 2	326	
M 3	327	
P S 1	322 ; 420	320 *
O S 2	320 ; 420	325 *
O S 4	328	
O I 4	329	
O S 6	321	
O I 6	329	
O S 8	333	
P I 8	370	
P I 121	368	
P I 122	370	
P I 123	340	
O S 3	430	320 ; 410*
O S 5	320	
O I 5	320	
O S 7	339	
O I 7	385	
O S 9	320	
O I 9	334	

* - irradiação com lâmpada de 150 W de potência.

FIGURA 25 - Espectro eletrônico de emissão dos compostos M2, OS8, OI6, OS9 (Spex Fluorolog-2), e OI5, PI123 (Perkin Elmer MPF44B) obtidos à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente. Os espectros de OI6, OS9, OI5 e PI123 encontram-se nas páginas seguintes.



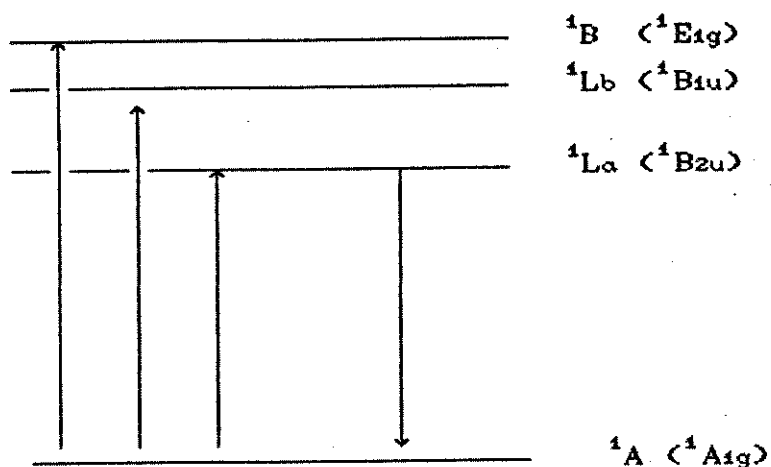




O perfil dos espectros obtidos, exceto para os derivados do 1,4-diclorobenzeno (PS1, OS2 e OS3), sugere que o processo de emissão não é característico de excímeros (dímeros no estado excitado), pois neste caso seriam observadas duas bandas : uma referente à emissão do monômero, e outra a do excímero. Neste caso, esta última banda não deveria apresentar estruturação, e seria deslocada para o vermelho por aproximadamente 5000 cm^{-1} .^{11,116,121}

Este fato, associado à semelhança destes espectros com os dos compostos-modelo, evidencia um processo de emissão localizada, e provavelmente, envolvendo uma espécie estável no estado eletrônico fundamental.

Tendo-se o benzeno como modelo, pode-se dizer que a emissão nestes compostos, é uma transição que ocorre do nível vibracional de menor energia do estado eletrônico excitado, para um nível vibracional do estado fundamental, ou seja, uma transição $^1L_a \rightarrow ^1A$ equivalente à observada para o benzeno. Um esquema qualitativo para as transições eletrônicas dos derivados do tipo p-silfenilenos, é mostrado a seguir, onde a nomenclatura utilizada é análoga a do benzeno :



As diferenças entre os λ máx. de absorção e emissão dos produtos obtidos, variam de 55 a 106 nm, conforme mostrado na Tabela 16. Estes valores são superiores aos observados para o benzeno e seus derivados substituídos por grupos alquilas, como por exemplo o tolueno, que é de aproximadamente 30 nm.

Na tabela a seguir encontram-se os valores de $\Delta\lambda$ para todos os compostos obtidos neste trabalho.

TABELA 16 - Diferença entre os λ máx. de absorção e emissão dos derivados tipo p-silfenilenos

DERIVADO TIPO P-SILFENILENO	$\Delta\lambda$ (NM)
M1	62
M2	55
M3	58
PS1	64
OS2	69
OS4	74
OI4	66
OS6	58
OI6	66
OS8	73
PI8	106
PI121	94
PI122	93
PI123	64
OS3	69
OS5	66
OI5	57
OS7	75
OI7	102
OS9	60
OI9	69

É fato conhecido, que o processo de excitação de moléculas grandes e rígidas, como por exemplo o benzeno, leva a uma pequena mudança na geometria molecular e no momento de dipolo, tendo como consequência um pequeno deslocamento da curva potencial que expressa o estado excitado S_1 , em relação a do estado fundamental S_0 , conforme pode ser visto na Figura 26. De acordo com o princípio de Franck-Condon, as transições eletrônicas são sempre verticais, e consequentemente envolvem estados vibracionais do estado eletrônico excitado no processo de absorção, ou estados vibracionais do estado eletrônico fundamental, no processo de emissão. Se não ocorrer uma mudança significativa da geometria dos dois estados, a transição 0 - 0 é possível, e consequentemente não existe uma grande separação entre os λ máx. de absorção e emissão ($\Delta\lambda$).^{109,114,122} Este é justamente o caso do benzeno, onde $\Delta\lambda \approx 29$ nm.

Deste modo, as separações observadas entre as bandas de absorção e emissão para os produtos obtidos neste trabalho (55 a 106 nm), sugerem que existe uma considerável perturbação dos orbitais que participam do estado eletrônico excitado da unidade aromática, pela presença do grupo SiR_2 , como é ilustrado esquematicamente na figura 25.^{123,124}

BENZENO
(A)

$$\Delta\lambda = 29 \text{ nm}$$

P-SILFENILENOS
(B)

$$\Delta\lambda = 55 \text{ a } 106 \text{ nm}$$

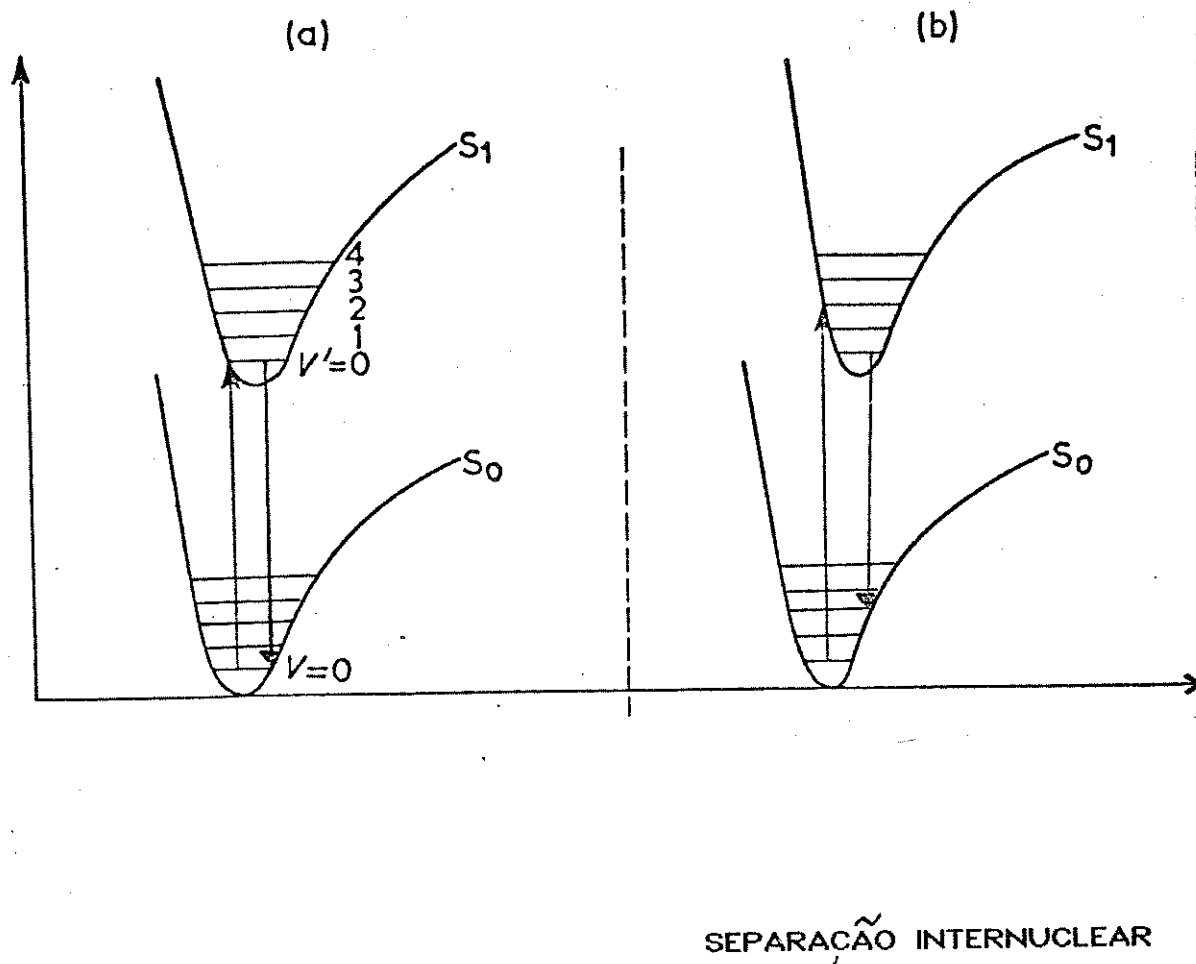


FIGURA 26 - Superfícies potenciais para estados eletrônicos envolvidos com geometrias similares (A) e diferentes (B).

Com o objetivo de reforçar as suposições feitas acima para os derivados p-silfenilênicos, obteve-se os espectros eletrônicos de absorção e emissão para os compostos que possuem na cadeia principal unidades antracênicas ligadas a grupos SiR_2 , ou seja, OS10 e PS11. Estes espectros serão discutidos com mais detalhes no item seguinte.

Sabe-se que o antraceno apresenta o HOMO e o LUMO situados em níveis de energia menores que para o benzeno.¹²⁵ Esta situação é favorável para que ocorra uma menor perturbação destes níveis pela presença do substituinte organossilano, em relação à situação análoga com o benzeno.

Os espectros eletrônicos dos compostos derivados do antraceno, OS10 e PS11, encontram-se na Figura 33, e apresentam o λ máx. de absorção (λ abs.) em ≈ 380 nm e o λ máx. de emissão (λ emis.) em ≈ 420 nm. Estes valores são muito próximos aos encontrados para o antraceno livre (λ abs. ≈ 375 e λ emis. ≈ 400 nm), e alguns de seus derivados, como por exemplo : 9,10-difenilantraceno (λ abs. ≈ 390 nm e λ emis. ≈ 410 nm), e o 9-dimetilssililantraceno (λ abs. ≈ 380 nm e λ emis. ≈ 420 nm).^{37,109} Estas observações sugerem que há pouca perturbação dos níveis HOMO e do LUMO do anel antracênico pelo grupo substituinte. A diminuição na perturbação destes níveis no antraceno, em relação ao benzeno, pode ser explicada pela maior diferença

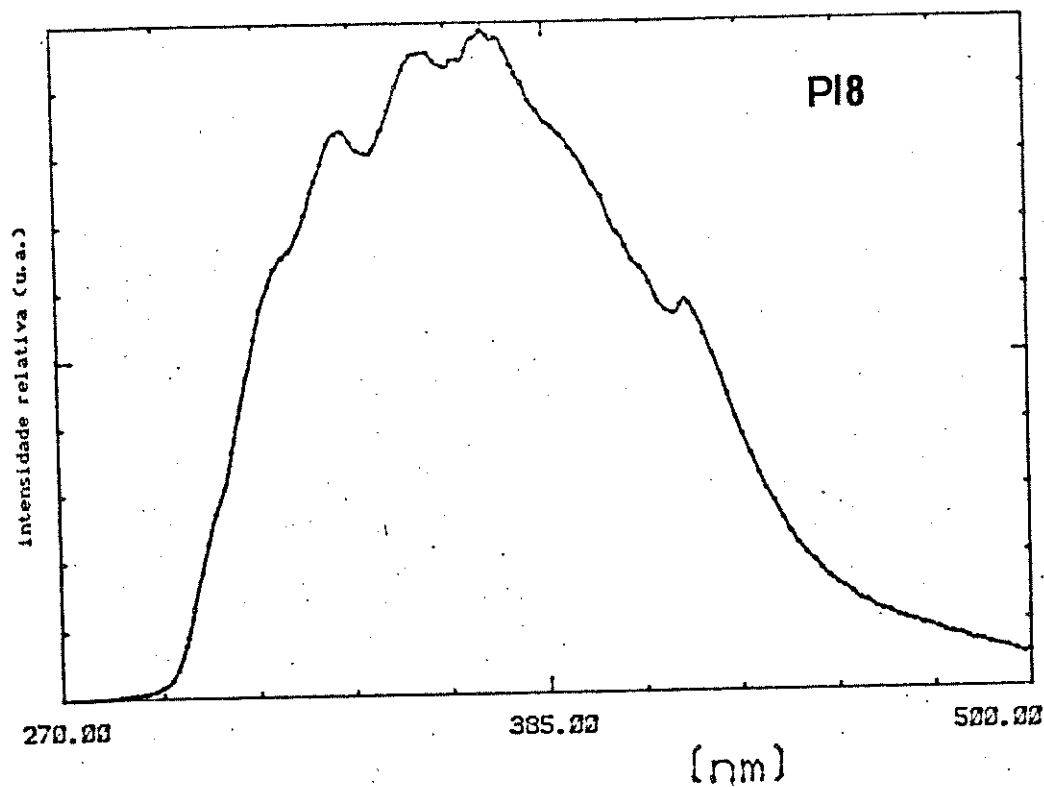
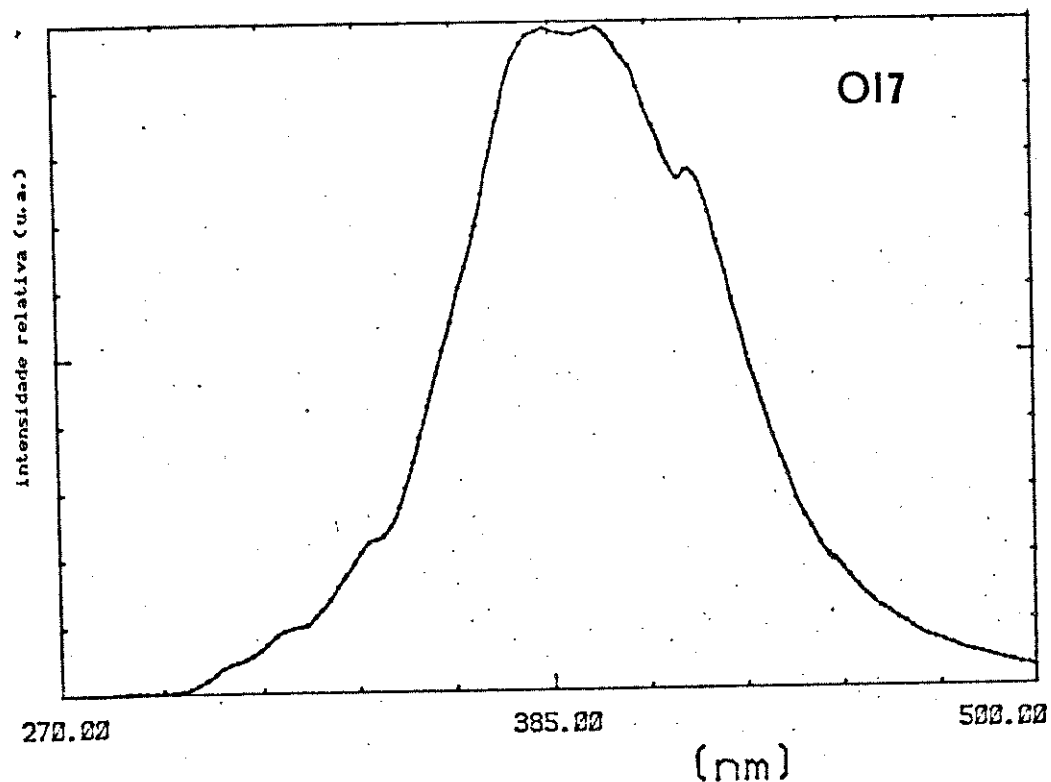
de energia entre eles e os orbitais dos substituintes, no caso o grupo SiR_2 .

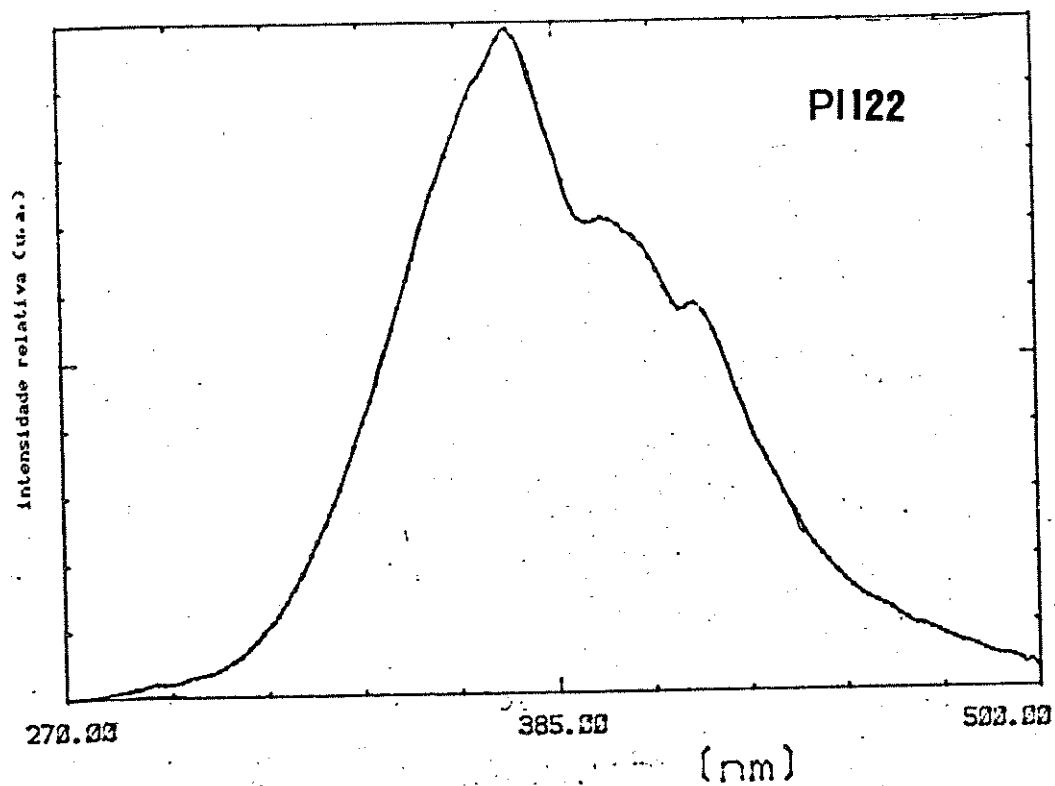
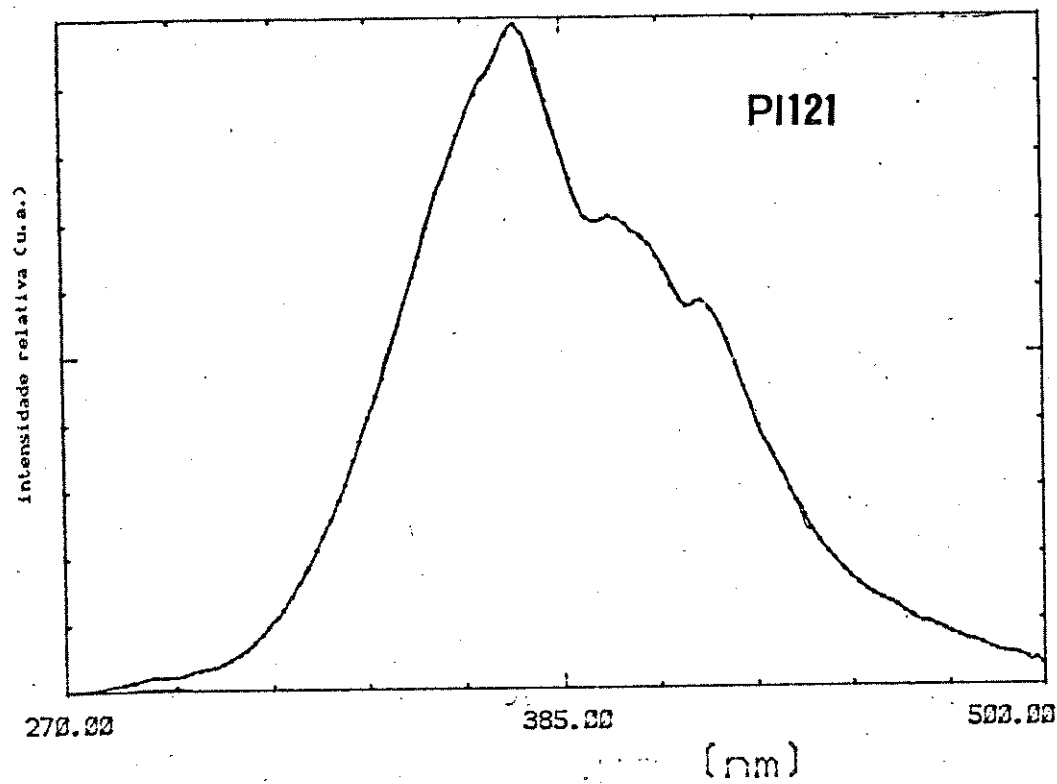
Pitt e colaboradores, observaram no espectro eletrônico de absorção de compostos do tipo fenil e naftil-dissilanos ($\text{Ar-SiR}_2\text{SiR}_3$), que o LUMO do naftaleno é muito pouco perturbado pelos substituintes, enquanto que o do benzeno é razoavelmente perturbado pela presença grupo SiR_2SiR_3 .¹²⁶

Este comportamento é muito semelhante ao observado neste trabalho para os derivados $1,4 - [\text{C}_6\text{H}_4\text{-SiR}_2]_n$ e $9,10 - [\text{C}_{14}\text{H}_8\text{-SiR}_2]_n$ sugerindo desta forma, que existe simultaneamente, uma geometria favorável e uma pequena diferença de energia entre o LUMO do benzeno e os orbitais do grupo SiR_2 . Isto confirma as observações feitas anteriormente, relativa aos espectros eletrônicos dos mesmos.

Ainda em relação ao espectro de emissão, os produtos OI7, PI8, P121 e P122, foram os que apresentaram a banda de emissão mais deslocada para a região de menor energia, que os demais oligo e poli-p-silfenilenos, conforme mostrado na figura a seguir.

FIGURA 27 - Espectro eletrônico de emissão dos compostos OI7, PI8, PI121 e PI122 obtidos à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente. (Spex Fluorolog-2) Os espectros de PI121 e PI122 encontram-se na página seguinte.





No caso do oligômero OI7, pode-se sugerir que este fato está relacionado à presença de grupos p-fenilênicos na cadeia, conforme já discutido anteriormente.

Nos polímeros PI121 e PI122, pode-se sugerir que este deslocamento esteja relacionado à presença de fragmentos que contém ligações Si-Si e $C_6H_4-C_6H_4$, além da possibilidade de haver uma maior perturbação do LUMO do anel aromático, através de conjugações $(d - p)\pi$ e $\sigma^* - \pi$, dada pelo aumento do $\overline{M}_n$. Este último efeito pode também explicar o deslocamento observado na banda do polímero PI8.

Os produtos obtidos a partir do 1,4-diclorobenzeno (PS1, OS2 e OS3) apresentaram um comportamento frente ao espectro eletrônico de emissão, diferente dos derivados do 1,4-dibromobenzeno, bem como dos compostos-modelo, conforme ilustrado na Figura 28.

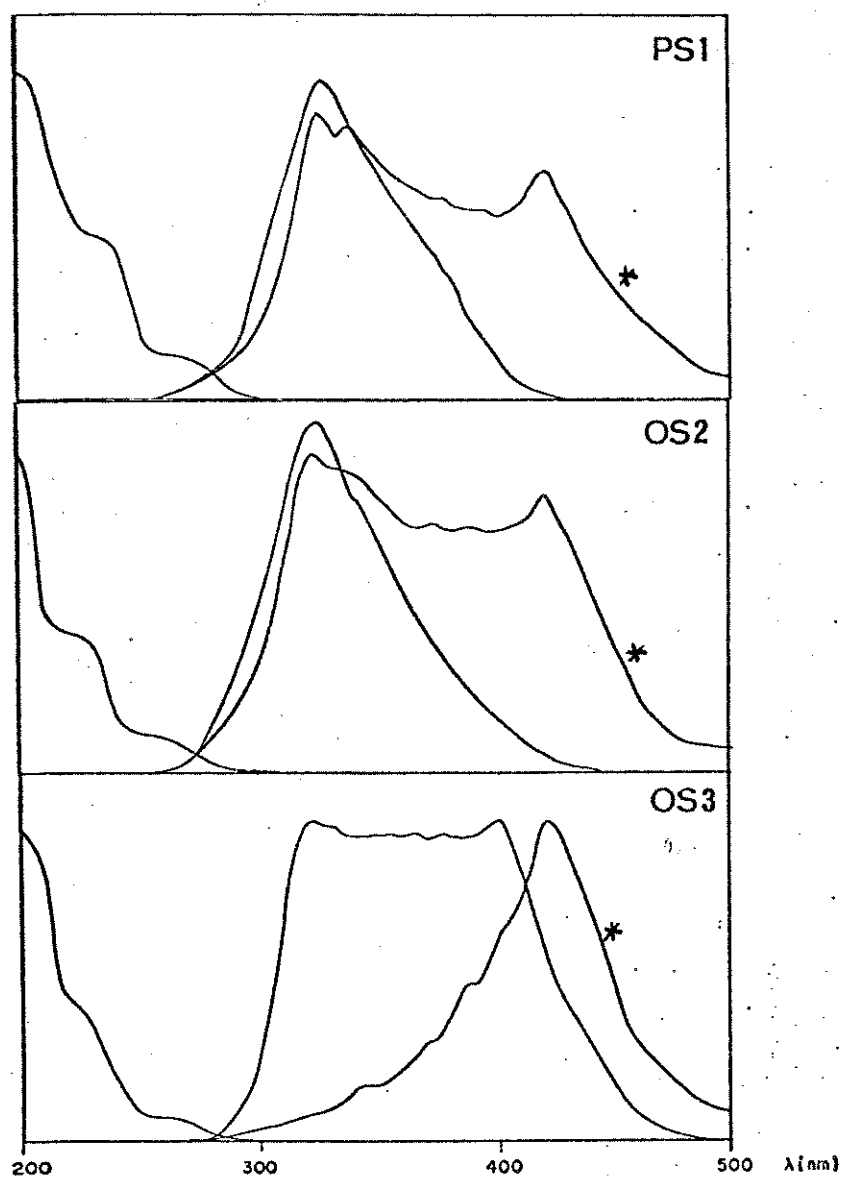


FIGURA 28 - Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção e emissão dos compostos PS1, OS2 e OS3 obtidos à temperatura ambiente, e em ciclohexano como solvente. (Varian Cary-2300, Spex Fluorolog 2* (350 W) e Perkin Elmer MPF44B (150 W))

Nestes casos, observou-se uma alteração no perfil do espectro com a potência da lâmpada utilizada na irradiação da amostra. O comportamento observado para estes compostos, não pode ser explicado através da formação de excímeros pois este processo é independente da potência da lâmpada.^{109,122} Além disso, a separação entre estas duas bandas de emissão é da ordem de 7000 cm^{-1} , superior ao normalmente observado para excímeros conforme discutido anteriormente. Deste modo, a hipótese mais provável é a ocorrência de reações fotoquímicas provocadas por uma lâmpada de alta potência utilizada, devido à presença de grupos cloro terminais ligados ao anel aromático, o que está de acordo com os itens V.1.2. e V.3.1.2. .

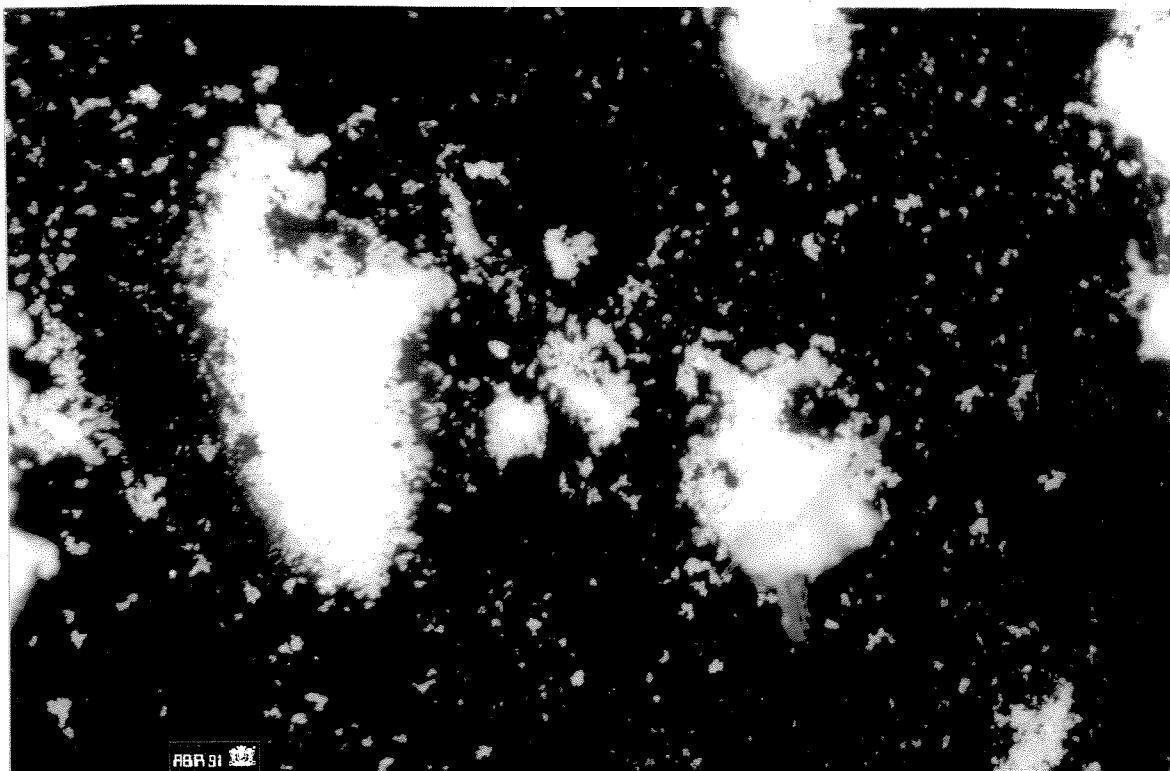
Segundo Robinson e Vernon, derivados clorados do benzeno podem sofrer clivagem sob irradiação U.V. (lâmpada de baixa pressão e 15 W de potência), gerando como produto principal, o bifenil.¹²⁷

Além disso, Rentzepis e colaboradores, observaram que a fotoexcitação de compostos aromáticos substituídos por halogênios, pode induzir a quebra da ligação carbono-halogênio (C-X), gerando o correspondente radical arila e átomos de halogênio. O mecanismo proposto por Bersohn e colaboradores para este tipo de fotodissociação, consiste no cruzamento intersistema para o estado triplete localizado na ligação carbono-halogênio.¹²⁸

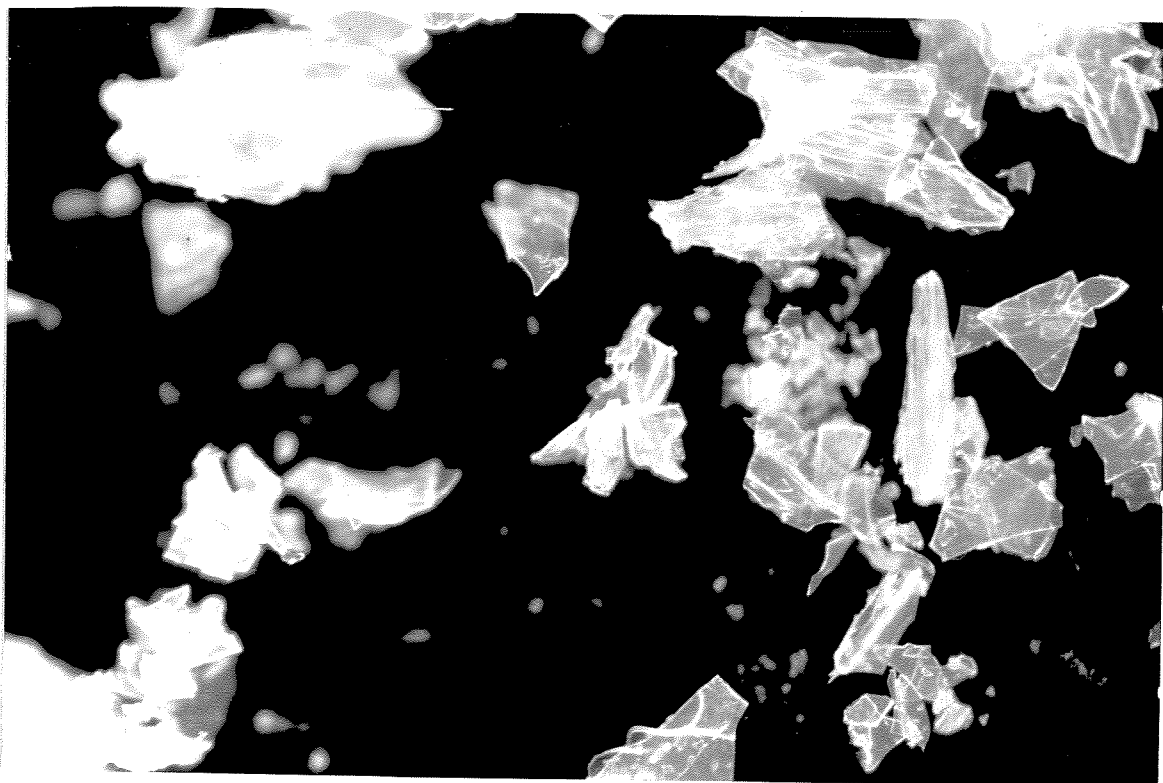
Sabe-se também que, a alta potência da lâmpada utilizada pode induzir um aumento da população do estado triplete, ou seja, pode tornar mais permitida a transição do estado singlete para o triplete, favorecendo assim a fotodissociação da ligação carbono-halogênio.¹²²

De acordo com as considerações acima citadas, pode-se sugerir que a emissão observada na região de aproximadamente 430 nm, pode estar diretamente relacionada à formação de produtos provenientes da quebra das ligações C-Cl presentes na cadeia, concordante com a observação anteriormente feita no item V.3.1.2. .

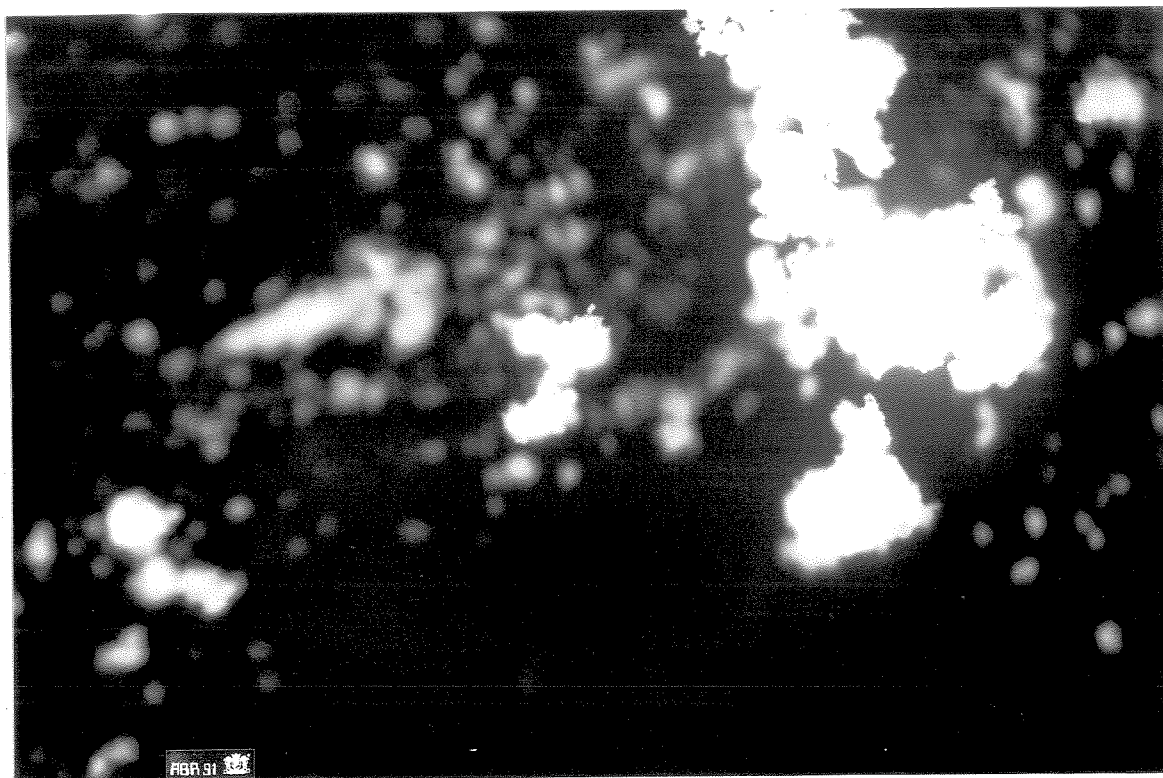
Ainda em relação ao espectro de emissão dos oligo e poli-p-silfenilenos, é relevante citar que em 1959, P. J. George³⁰ obteve alguns destes produtos, via Reagente de Grignard, numa reação catalisada por haletos de metais de transição. Os produtos assim obtidos, apresentaram uma fluorescência amarelo-esverdeada, muito diferente da encontrada nos produtos sintetizados neste projeto que apresentam a cor azul-violeta, conforme mostrado a seguir nas fotografias obtidas num microscópio óptico de fluorescência CARL-ZEISS JENA, modelo Jenalumar. As amostras foram irradiadas na região do ultravioleta, utilizando-se lâmpadas de mercúrio de 250 W para os produtos PI8, PS11, OI6 E OS6. Para os produtos PI122 e PI123, utilizou-se também uma lâmpada de halogênio de 25 W.



PI8



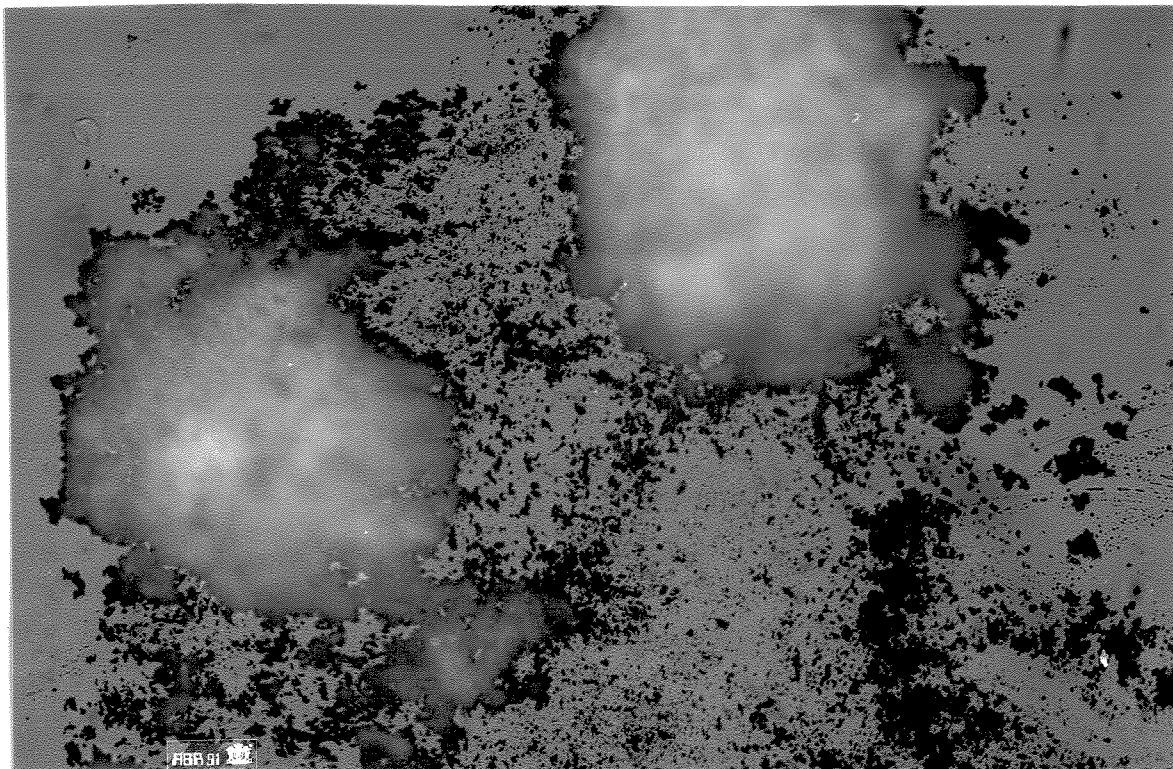
PS11



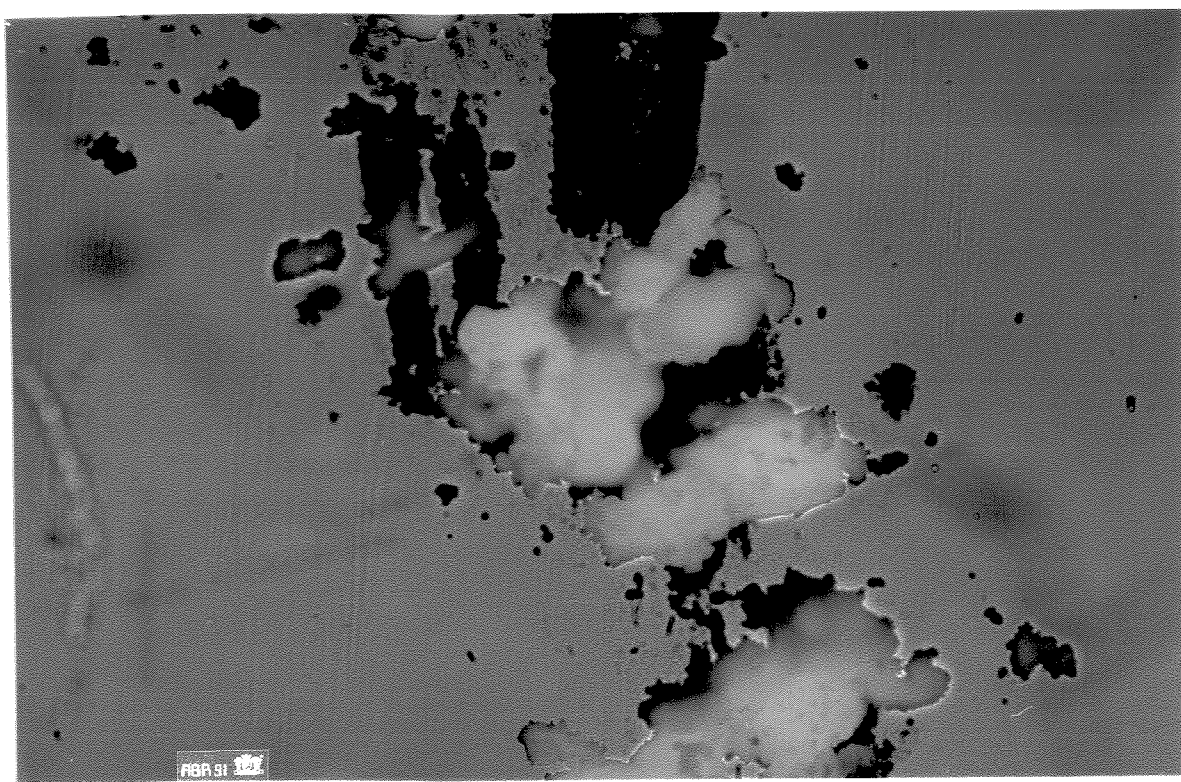
O16



OS6



PI122



PI123

V.4.2.- ESPECTRO ELETRÔNICO DOS PRODUTOS DERIVADOS DE 9,10-DIBROMOANTRACENO E R_2SiCl_2

O espectro eletrônico de absorção do antraceno é constituído por tres conjuntos de bandas chamadas de α , β e ρ , referentes respectivamente às transições $^1A \rightarrow ^1L_b$ ($^1A \rightarrow ^1B_{3u}$), $^1A \rightarrow ^1B_b$, 1B_a e 1C_b ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{3u}$, $^1B_{2u}$ e $^1A_{1g}$) e, $^1A \rightarrow ^1L_a$ ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$). Entretanto, observa-se nesse espectro somente as bandas β e ρ , em $\lambda \sim 250$ e 370 nm, respectivamente, pois a α é muito pouco intensa e está encoberta pela β . A transição $^1A \rightarrow ^1L_a$ é a que sofre uma maior influência pelas substituições no anel, principalmente nas posições 9 e 10.¹¹³

O espectro de emissão do antraceno apresenta uma banda larga e estruturada, correspondente à transição $^1L_a \rightarrow ^1A$, com o $\lambda_{\text{máx.}} \simeq 400$ nm.¹²²

Na Figura 29, encontram-se representados os espectros eletrônicos de absorção na região de 200 a 500 nm dos seguintes compostos :antraceno (1), do 9-metilantraceno (2), 9,10-dimetilantraceno (3), 9,10-difenilantraceno (4) e 9,10-bistrimetilssililantraceno (5).

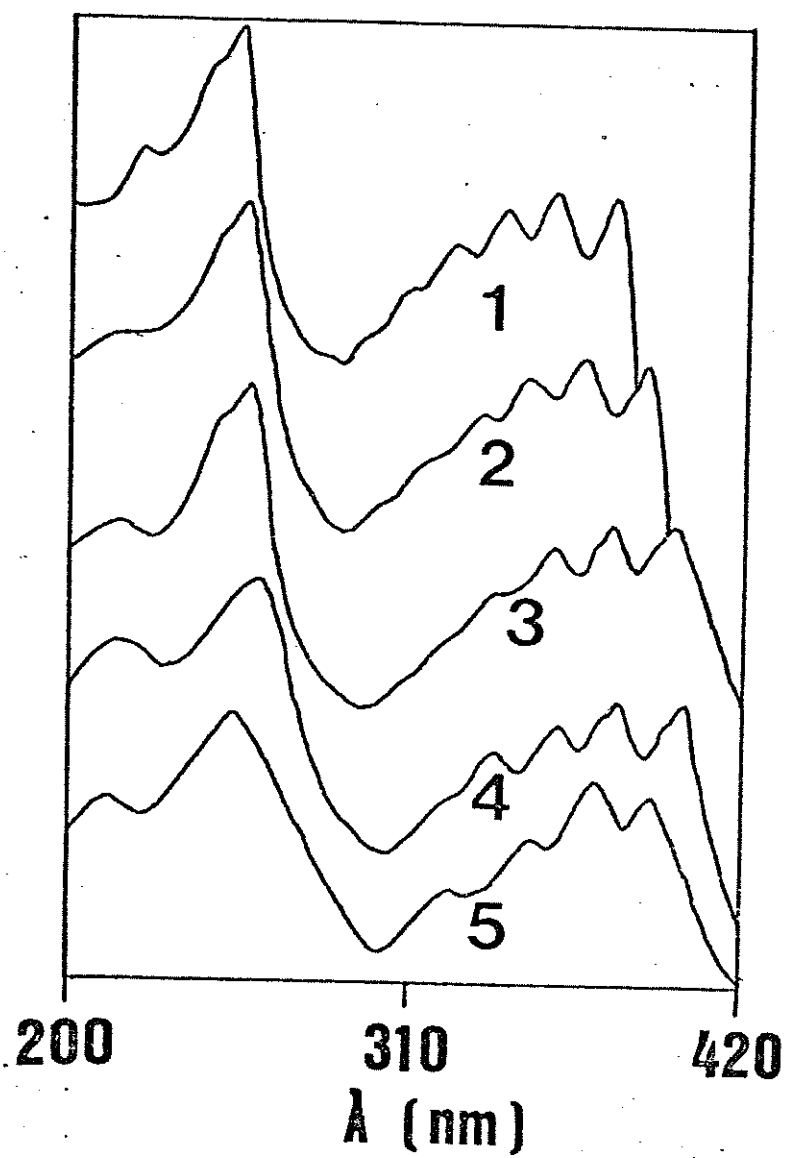


FIGURA 29 - Espectros eletrônicos de absorção dos compostos 1,2,3, 4 e 5. ^{113,129}

Na Figura 30, a seguir, estão representados os espectros eletrônicos de absorção (banda ρ) e emissão do antraceno (1), do 9-metilantraceno (2), 9,10-difenilantraceno (3) e bis(9-antril)dimetilssilano (4), mostrando a sobreposição entre eles na região da banda vibrônica 0-0.

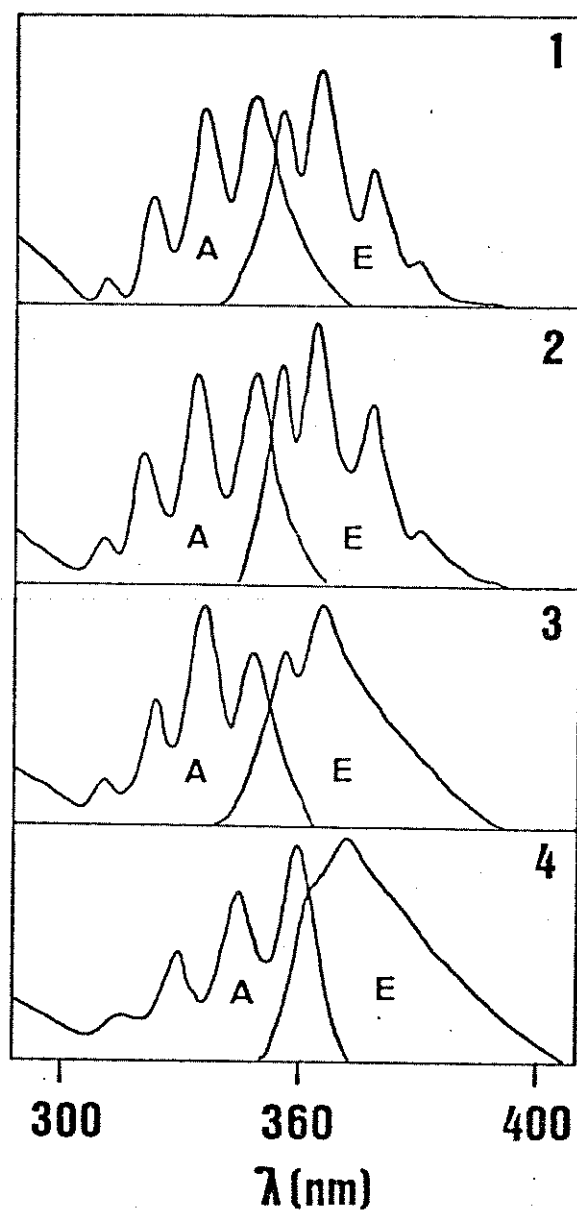


FIGURA 30 - Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção e emissão dos compostos 1,2,3 e 4.^{98,130}

Os espectros eletrônicos de absorção dos produtos OS10 e PS11, são mostrados nas Figuras 31 e 32, respectivamente. Na Tabela 17 encontram-se os valores dos λ máx. correspondentes a estes espectros, bem como aos observados nos espectros de emissão destes compostos.

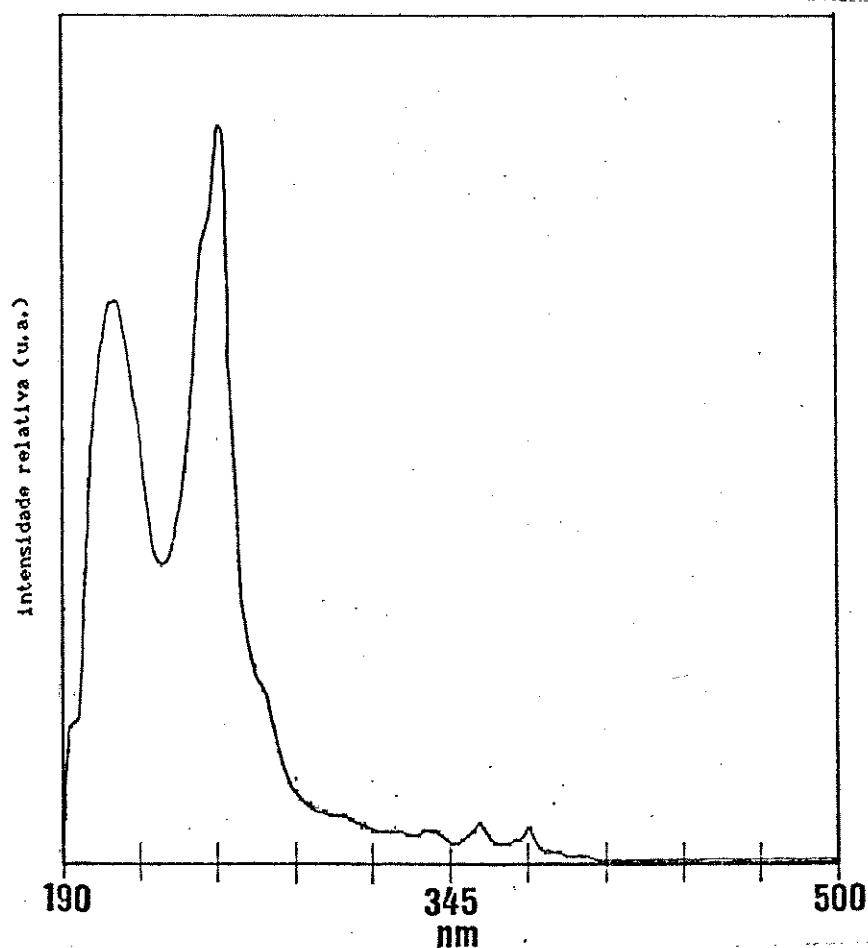


FIGURA 31 - Espectro eletrônico de absorção do oligômero OS10 obtido à temperatura ambiente e ciclohexano como solvente. (Intralab DMS-100)

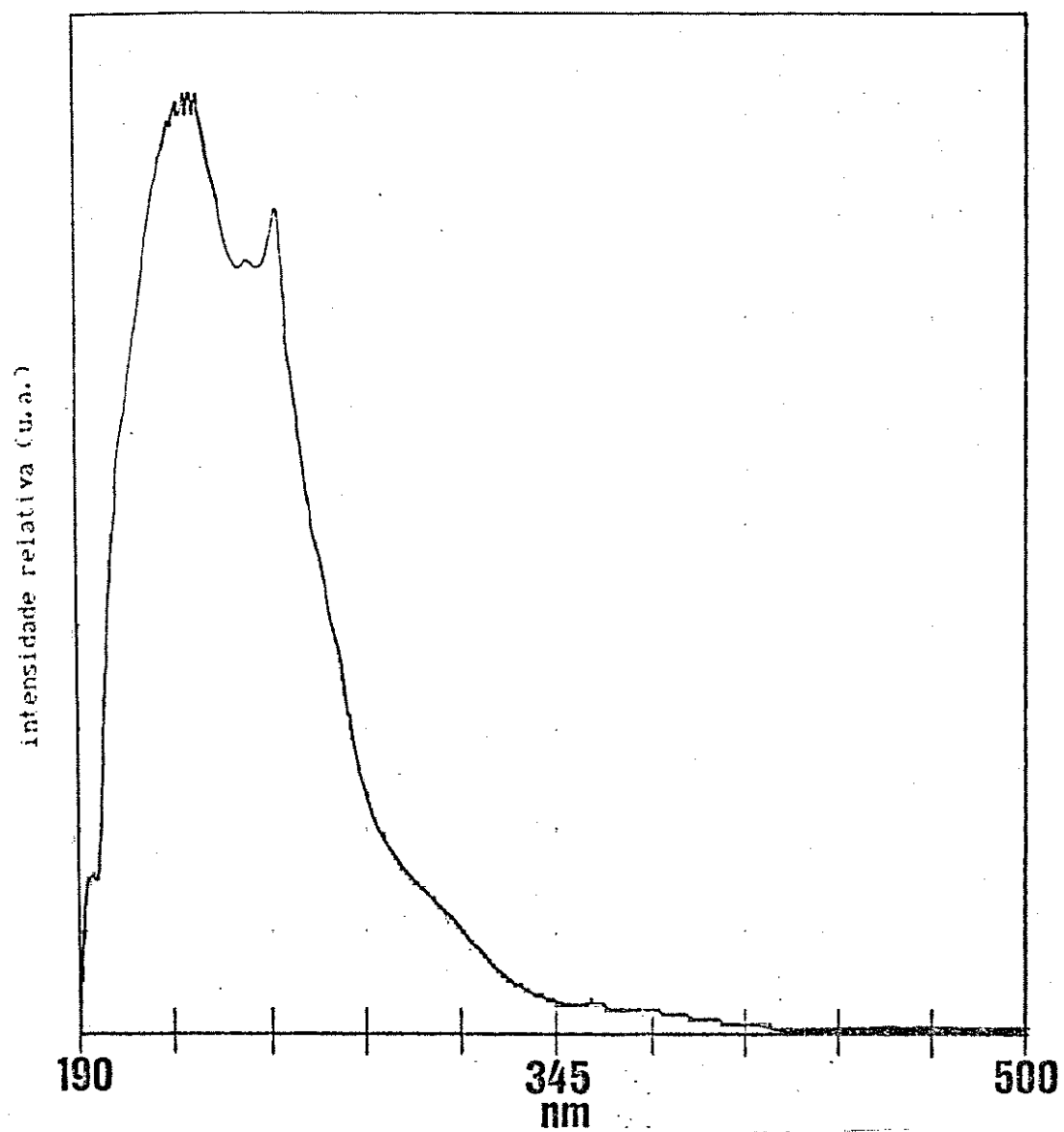


FIGURA 32 - Espectro eletrônico de absorção do polímero PS11 obtido à temperatura ambiente e ciclohexano como solvente. (Intralab DMS-100)

TABELA 17 - Comprimentos de onda máximos dos espectros eletrônicos de absorção e emissão dos compostos OS10 e PS11. (λ excitação = 260 nm)

OLIGÔMERO	λ ABS.(NM)	ϵ (MOLAR ⁻¹ CM ⁻¹)	λ EMIS.(NM)
OS10	210	40.000	422
	251	50.000	
	356	_____	
	367	_____	
	374	_____	
	387	_____	
PS11	220	100.000	420
	251	80.000	
	355	_____	
	368	_____	
	374	_____	
	385	_____	

No espectro eletrônico de absorção do oligômero OS10, a transição associada à $\lambda = 210$ nm é correspondente à banda β , da unidade 9,10-di-hidroantracênica, enquanto que a transição observada em 251 nm é referente à banda ρ , desta mesma unidade. Como nesta região é esperado o aparecimento da banda β , de unidades antracênicas, pode-se admitir também uma contribuição desta última.^{129,131}

Já no polímero PS11, as bandas localizadas em $\lambda = 220$ e 251 nm podem ser atribuídas do mesmo modo que no caso anterior, mas levando-se em conta a contribuição das bandas β , ρ e α dos anéis fenílicos de grupos SiPh_2 , presentes neste polímero.

Nos dois produtos obtidos, ainda se observou uma banda estruturada e de baixa intensidade na região de 350 a 400 nm. Esta última é característica do antraceno e seus derivados, e corresponde à transição $^1A \longrightarrow ^1L_a$ (banda ρ). De acordo com as observações feitas no espectro de R.M.N.- ^1H , a presença de unidades antracênicas na cadeia destes compostos foi sugerida pela presença dos sinais de baixa intensidade em $\delta = 8,3$ e 7,8 ppm, indicando que a mesma está presente na cadeia, mas em pequena proporção.

Os espectros de emissão dos produtos OS10 e PS11 apresentam grande semelhança entre si, e ambos mostram um perfil parecido com o do antraceno e de seus derivados, conforme ilustrado na Figura 33. Observou-se uma banda larga, não estruturada e com o máximo localizado em $\lambda = 420$ nm quando excitado com $\lambda = 260$ nm, ou seja, na região do λ máx. de absorção das unidades 9,10-di-hidroantracênicas e dos grupos fenílicos.

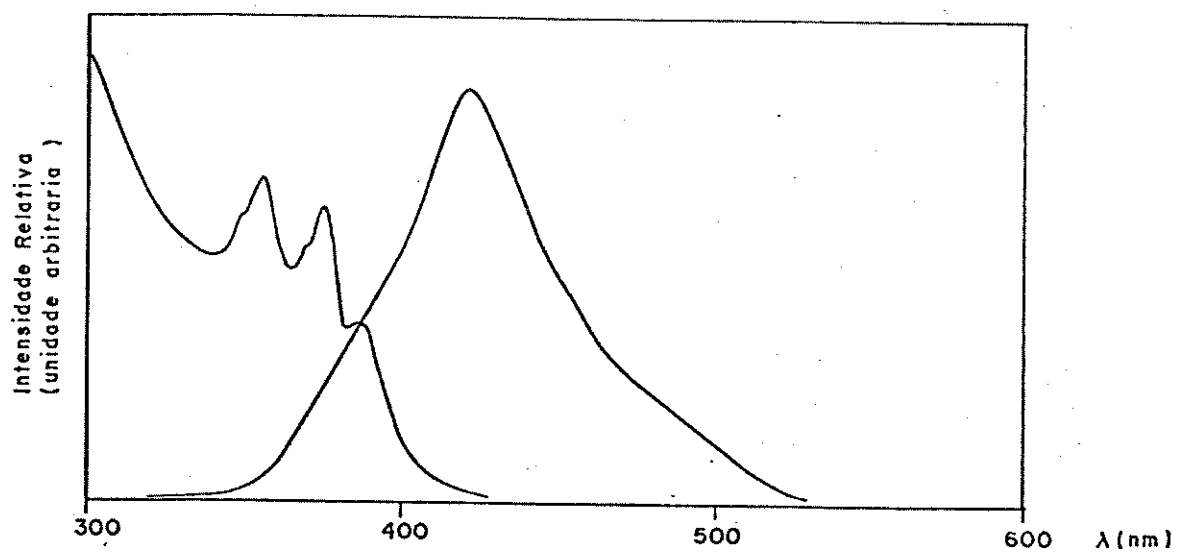
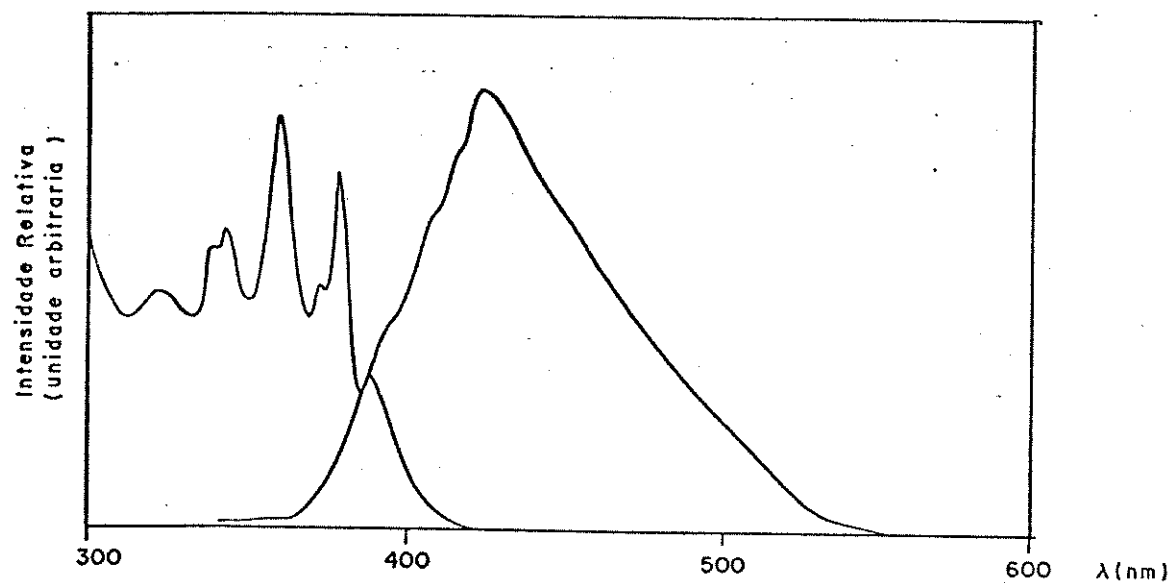
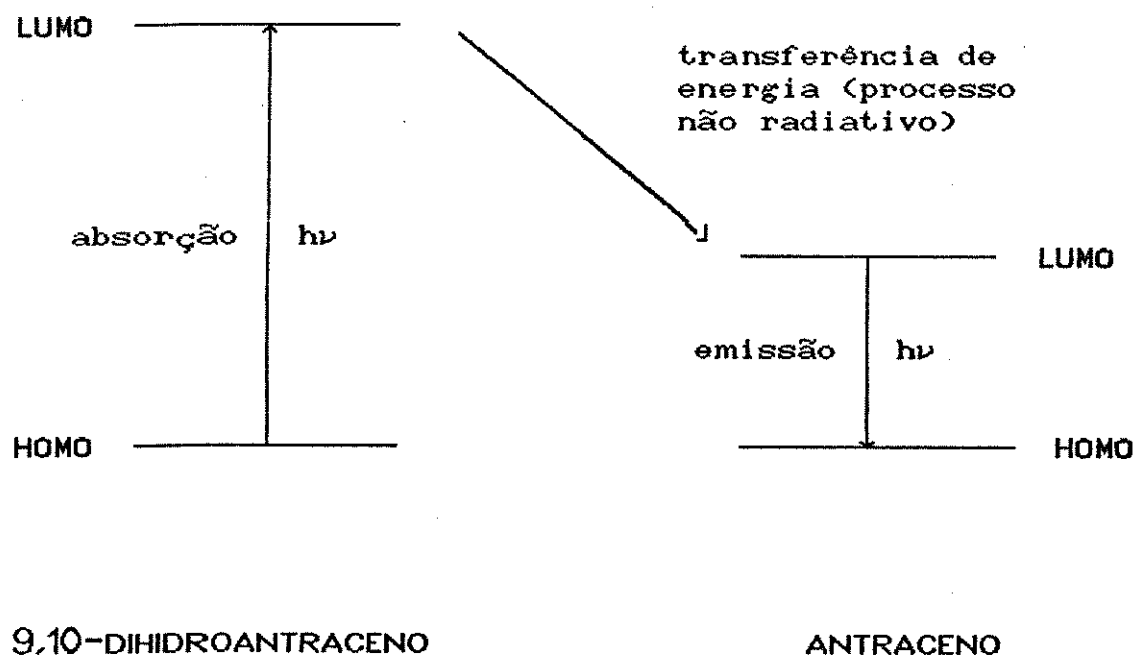


FIGURA 33 - Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção e emissão dos compostos OS10 e PS11 obtidos à temperatura ambiente, e ciclohexano como solvente. (Intralab DMS-100 e Spex Fluorolog-2)

Chowdhury e colaboradores descrevem a ocorrência de uma banda de emissão em $\lambda \sim 290$ nm, no espectro do 9,10-di-hidroantraceno.¹⁹¹ Sendo assim, no caso dos produtos obtidos neste trabalho, pode-se explicar o aparecimento da banda em 420 nm, admitindo-se uma transferência de energia, do LUMO das unidades 9,10-di-hidroantracênicas para o LUMO das unidades antracênicas presentes na cadeia, conforme mostrado de uma maneira qualitativa, no diagrama abaixo :



A não estruturação da banda de emissão, sugere que as unidades antracênicas estão inseridas na cadeia e não como moléculas livres. Neste último caso, seria observado uma estruturação da mesma, inclusive à temperatura ambiente.¹⁰⁹

Como o valor de 420 nm para o λ máx. de emissão é próximo ao observado para o antraceno livre (400 nm), sugere a existência de uma perturbação relativamente pequena dos níveis que participam do estado excitado do antraceno, pelos grupos SiR_2 . Isto pode ser explicado pela existência de uma diferença de energia relativamente grande, entre o LUMO do antraceno e os orbitais $3d$ e/ou σ^* do silício, além de prováveis problemas conformacionais, os quais poderiam dificultar uma interação efetiva destes níveis.

Este comportamento é concordante com as observações descritas por Shizuka²⁵ e Pitt,¹²⁶ onde substituintes do tipo CH_3 , Ph , SiR_2SiR_2 , etc..., não causam efeitos significativos no espectro de emissão de anéis fundidos como por exemplo, o antraceno e naftaleno, causando entretanto uma maior perturbação em anéis benzênicos, o que foi coerente com os resultados observados neste trabalho.

V.6. - ANÁLISE TÉRMICA

O comportamento térmico de polímeros frente à análise termogravimétrica (ATG) ou à calorimetria diferencial de varredura (CDV) vem despertando interesse à décadas, no sentido de se detectar classes poliméricas estáveis à altas temperaturas, bem como encontrar polímeros que apresentem valores mais baixos possíveis de temperatura de transição vítrea (T_g).

No caso dos oligômeros e polímeros obtidos neste trabalho, foi observado o comportamento térmico frente à ATG e à CDV, sendo os resultados obtidos discutidos separadamente.

V.6.1. - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

Sabe-se que compostos organossilanos contendo a ligação Si-Ph são mais estáveis termicamente que os análogos com Si-alquila.³ Esta estabilidade é marcante nos derivados de poli-p-silfenilenos que possuem grupos SiPh_2 , os quais apresentam uma maior estabilidade térmica que os análogos derivados do grupo SiMe_2 , bem como do polidimetilssiloxano.¹⁵

Entretanto, esta tendência esperada não pode ser observada nos compostos preparados, conforme pode ser visto na Tabela 18. Algumas curvas termogravimétricas são mostradas na Figura 34.

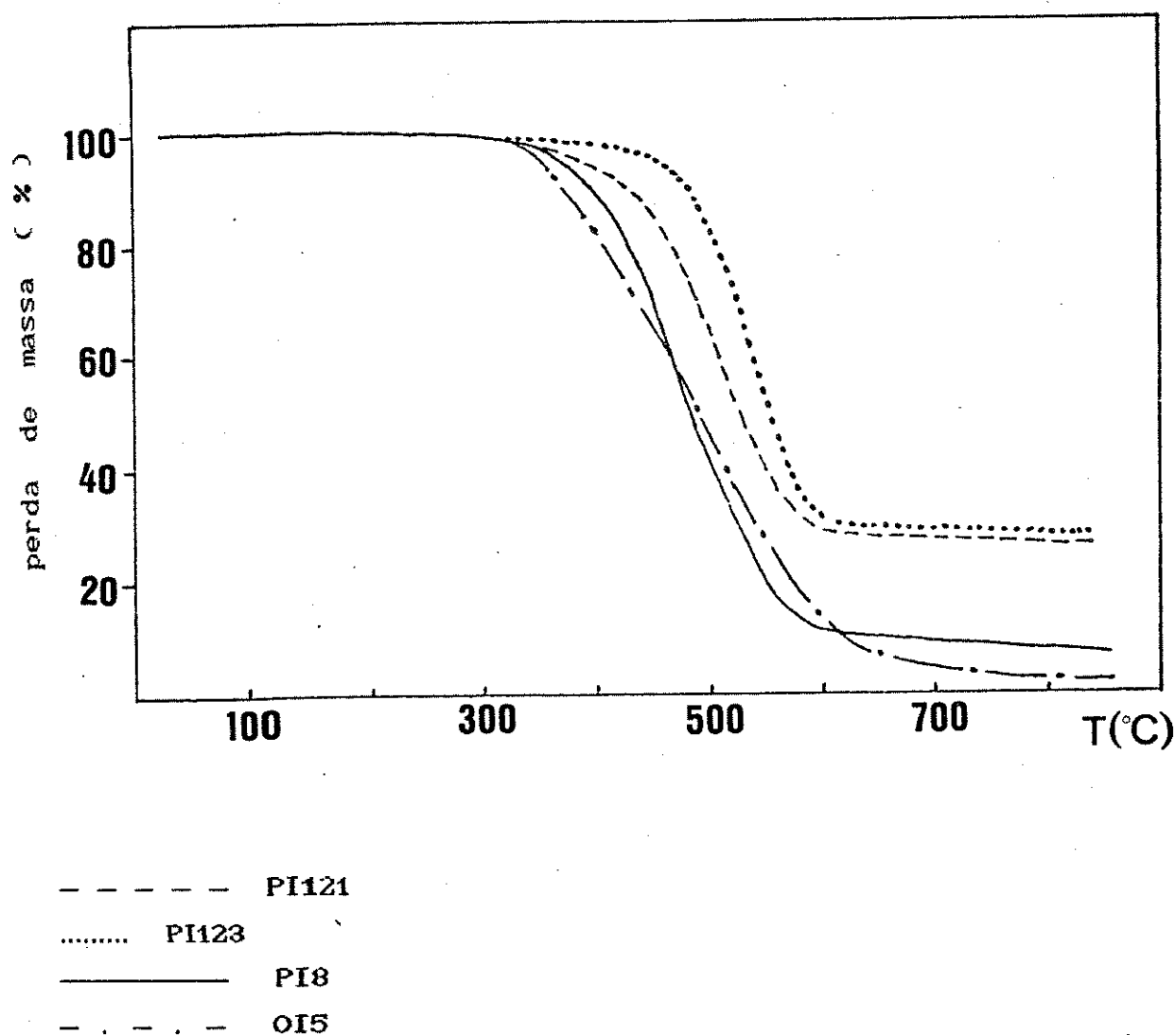


FIGURA 34 - Curvas termogravimétricas dos compostos PI121, PI123, PI8 e OI5 obtidas sob fluxo de N_2 , e com velocidade de aquecimento de $10^\circ C/min$.

TABELA 18 - Análise termogravimétrica dos oligo e poli-p-silfenilenos.

PRODUTO	T _i (°C)	T _f (°C)	% PERDA	F. F. (°C)
PS1	170,0	600,0	80,0	—————
OS2	220,0	420,0	70,0	—————
OS4	246,8	496,2	98,5	—————
OI4	336,4	579,0	98,6	110 — 120
OS6	122,6	488,2	97,6	—————
OI6	259,6	504,4	93,6	115 — 125
OS8	243,2	462,2	97,5	—————
PI8	403,1	554,7	94,5	120 — 130
PI121	428,7	575,7	75,0	135 — 140
PI122	433,0	565,2	75,2	136 — 148
PI123	484,6	583,9	73,1	190 — 200
OS3	178,6	792,5	97,7	—————
OS5	178,0	683,8	98,6	—————
OI5	347,0	786,0	98,6	150 — 175
OS7	157,5	850,6	91,7	—————
OI7	327,6	583,5	68,5	150 — 175
OS9	221,2	364,0	93,5	—————
OI9	223,5	289,5	95,4	165 — 175

onde, T_i = temperatura inicial de decomposição

T_f = temperatura final de decomposição

F.F. = faixa de fusão

Sabe-se que a decomposição térmica de polímeros envolve algumas variáveis, além da natureza da cadeia principal e dos substituintes da cadeia lateral, como por exemplo : massa molar média numérica ($\overline{Mn}$), distribuição de $\overline{Mn}$, sequência de grupos na cadeia no caso de copolímeros, e presença de unidades estranhas inseridas na cadeia atuando como espaçadores. Estas variáveis refletem na cinética de decomposição e na formação de produtos voláteis de baixo peso molecular, que são formados por rearranjos de cadeia, durante o processo de aquecimento da amostra.^{5,82,132,133}

No caso dos oligo e poli-p-silfenilenos derivados do grupo $SiMe_2$ observou-se uma menor T_i , entre os produtos de mesmo aspecto físico, para aqueles obtidos a partir de rotas envolvendo o sistema Mg/THF . Isto pode ser explicado pela inserção de fragmentos do solvente na cadeia, que além de outros fatores contribuiu para a diminuição da massa molar média numérica.

Na Figura 35, pode-se notar a tendência geral observada no aumento da estabilidade térmica relacionada ao início da decomposição, com o aumento do $\overline{Mn}$. Esta tendência é a mesma encontrada em função da diminuição da quantidade de THF inserido na cadeia principal. Deve-se lembrar também que é justamente nos compostos com aspecto de líquido viscoso e sólido resinoso, que se encontra uma maior porcentagem de produtos de baixo peso molecular, o que deve contribuir para uma diminuição da estabilidade térmica do produto.

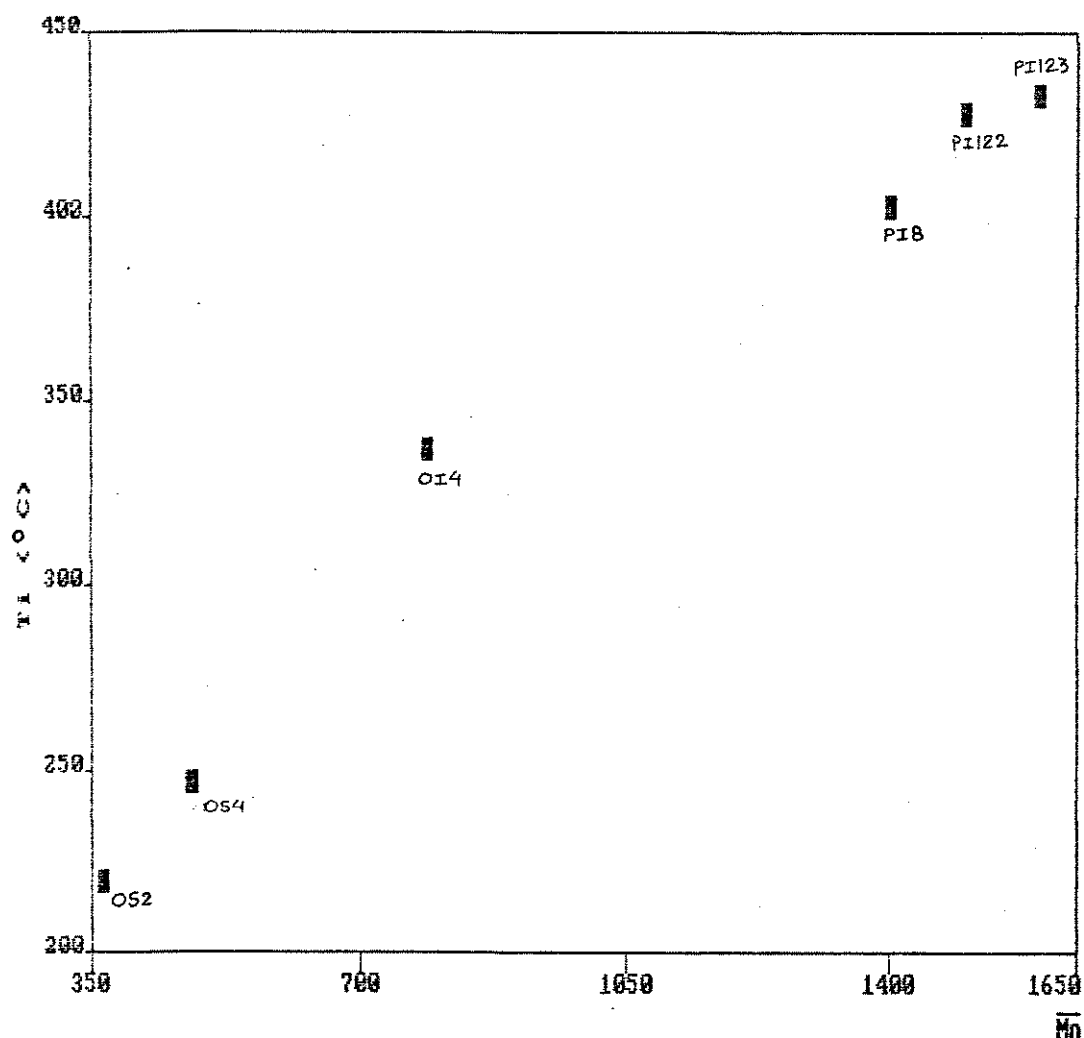


FIGURA 35- Influência da massa molar média numérica na temperatura inicial de decomposição.

Em relação à temperatura final de perda de massa (Tf), observou-se que de um modo geral, os produtos derivados de Ph_2SiCl_2 apresentam uma Tf maior que aqueles derivados de Me_2SiCl_2 . Este comportamento, sugere que durante a degradação térmica dos compostos que possuem uma maior quantidade de grupos aromáticos (SiPh_2), há formação de sub-produtos com maior estabilidade térmica do que aqueles contendo grupos SiMe_2 na cadeia.^{132,134,135}

Da mesma maneira que observado anteriormente para a Ti, os produtos com aparência de sólidos brancos possuem uma Tf maior que os análogos líquidos viscosos e sólidos resinosos obtidos pela mesma rota sintética.

A Figura 36, ilustra o comportamento da temperatura final de perda de massa, com a variação da massa molar média numérica dos derivados do grupo SiMe_2 . Como pode ser constatado, existe uma tendência semelhante ao comportamento descrito anteriormente em relação à temperatura inicial de perda de massa.

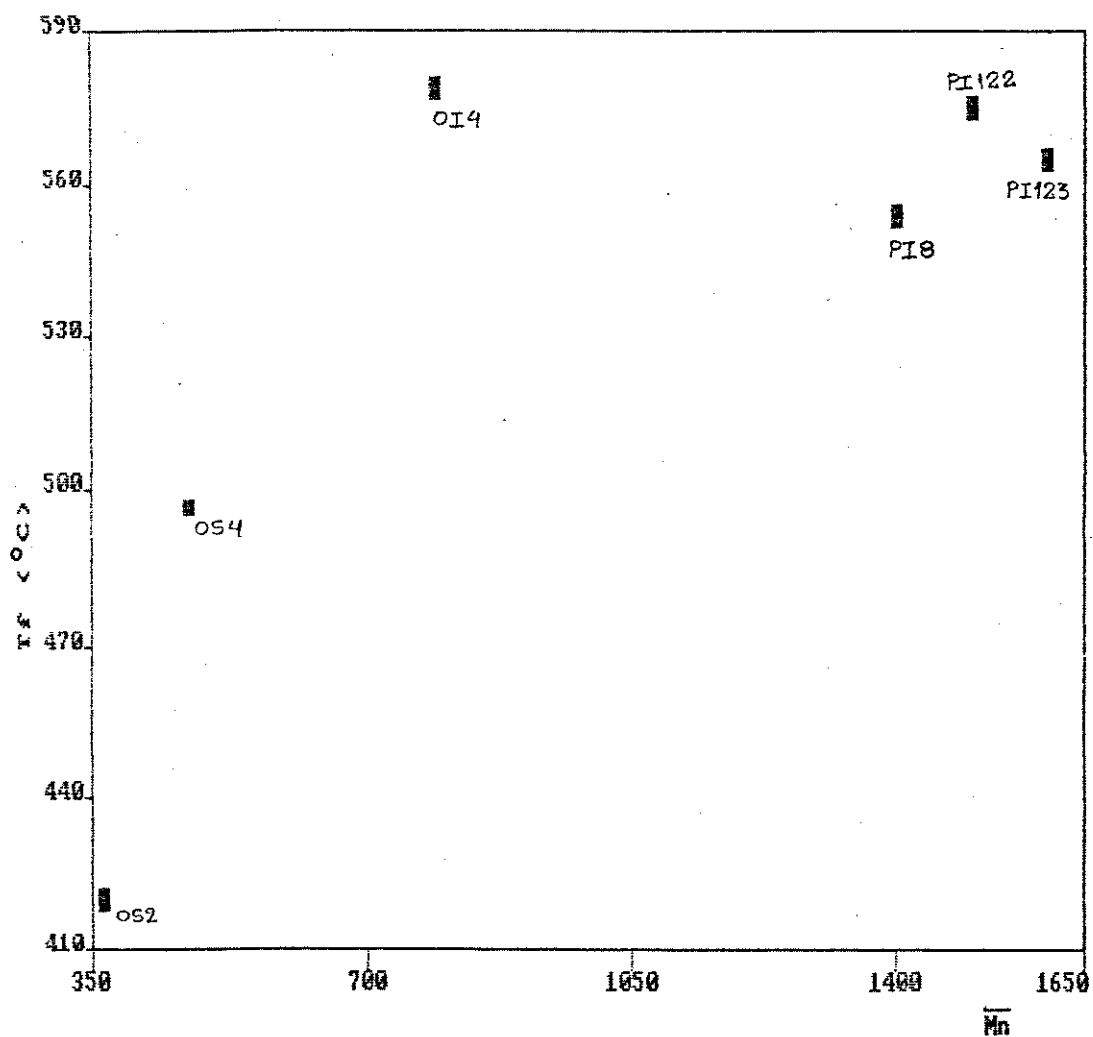


FIGURA 36 - Influência da massa molar média numérica na temperatura final de decomposição.

Outro parâmetro importante a se analisar é a percentagem de perda de massa (% perda), pois é sabido que polycarbossilanos podem ser convertidos, sob condições adequadas, à carbeto de silício (SiC), material que apresenta alta estabilidade térmica.⁴

Observando-se a Tabela 18, nota-se claramente que os produtos obtidos neste trabalho não apresentaram uma alta porcentagem de conversão a produtos termicamente estáveis, excetuando-se o oligômero OI7, cujo termograma é mostra na figura abaixo.

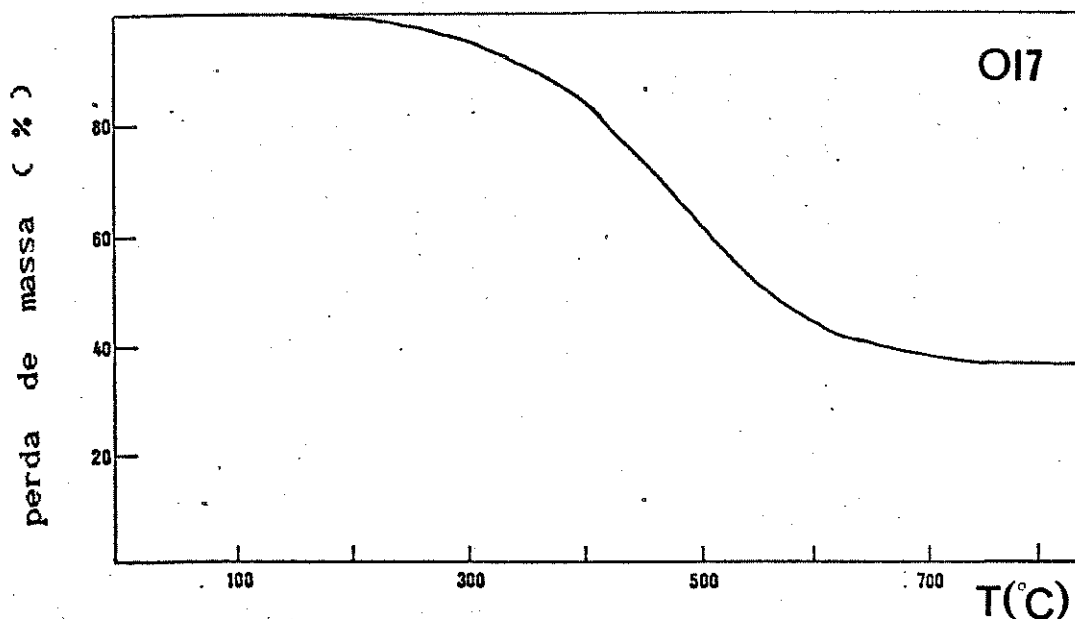


FIGURA 37 - Termograma do oligômero OI7 obtido sob fluxo de N_2 , e com velocidade de aquecimento de $10^\circ C/min.$

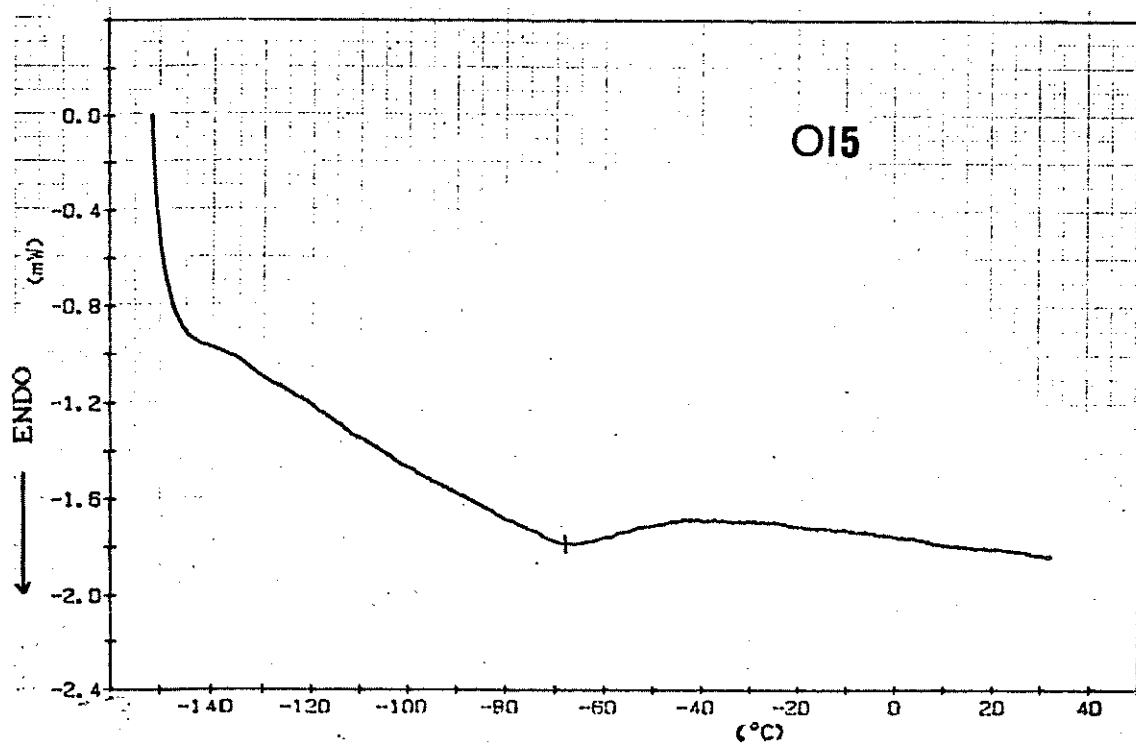
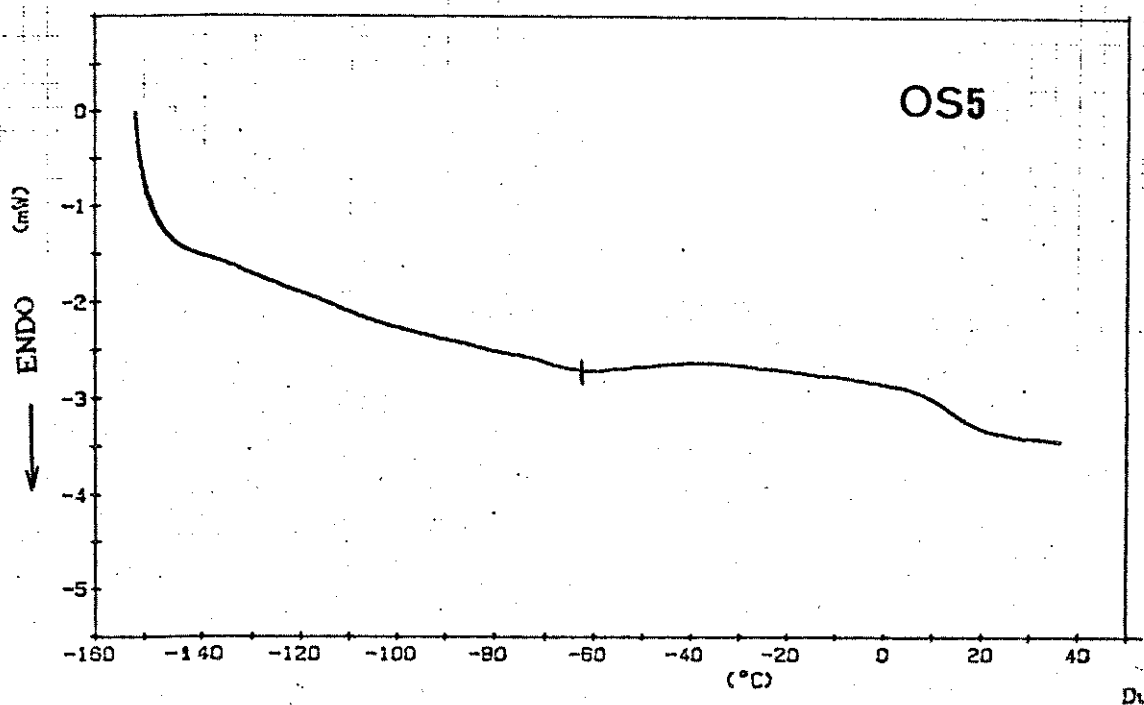
De acordo com as considerações feitas a partir do espectro eletrônico de absorção do mesmo, sugeriu-se que este produto deve conter uma quantidade considerável de unidades poli-p-fenilênicas, o que provavelmente contribuiu para uma alteração do comportamento térmico do mesmo.¹³⁸

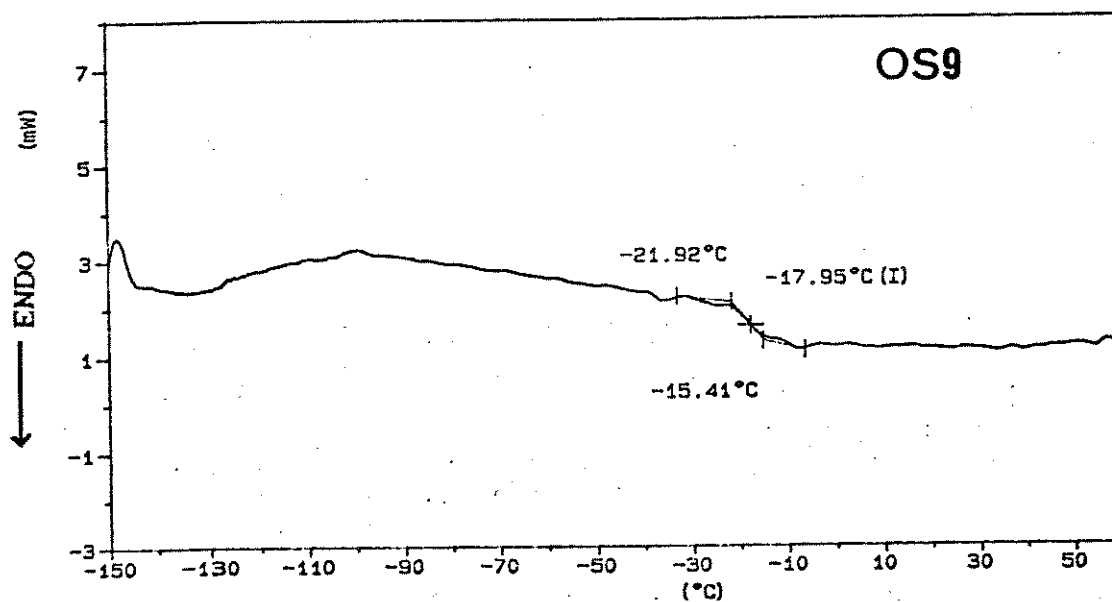
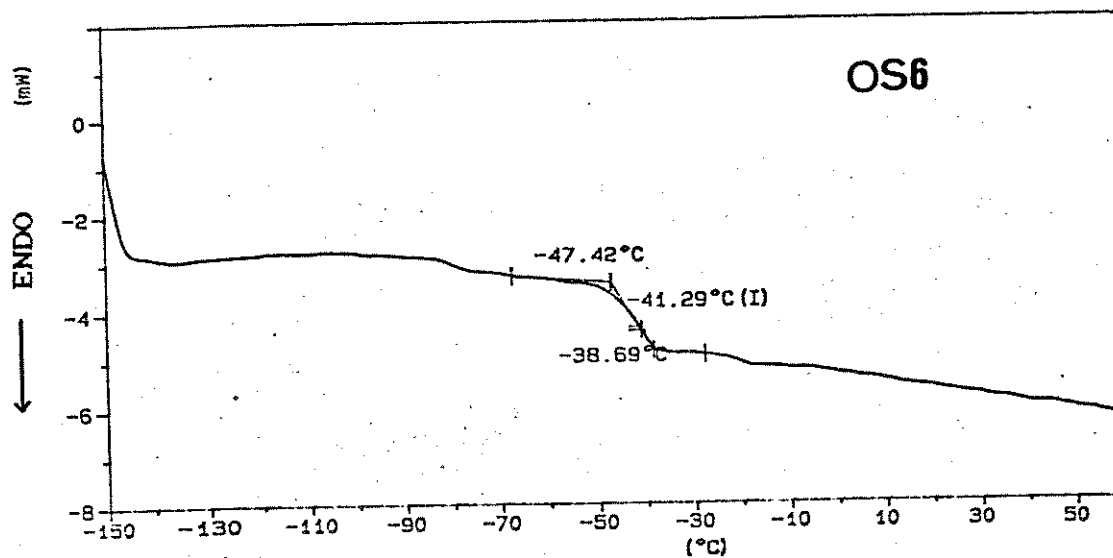
No caso dos polímeros PI121, PI122 e PI123, sintetizados através do acoplamento tipo Wurtz, também foi encontrado uma porcentagem de perda de massa menor que a observada para os outros compostos. Isto pode estar relacionado à presença de fragmentos de polissilanos do tipo $[-SiMe_2-SiMe_2-SiMe_2-]_n$, os quais, podem ser convertidos inicialmente a policarbossilanos, e em seguida a carbeto de silício (SiC) através de um mecanismo diferente dos demais compostos estudados, gerando assim uma porcentagem maior de produtos termicamente estáveis.⁵

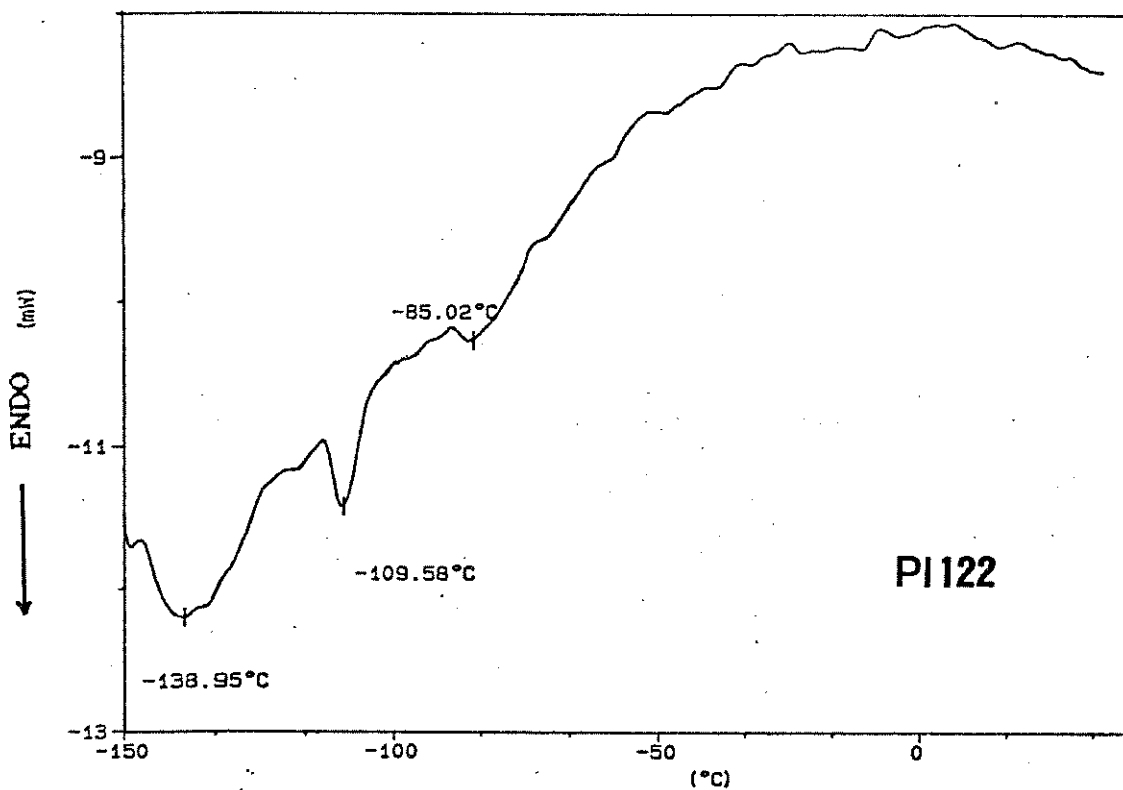
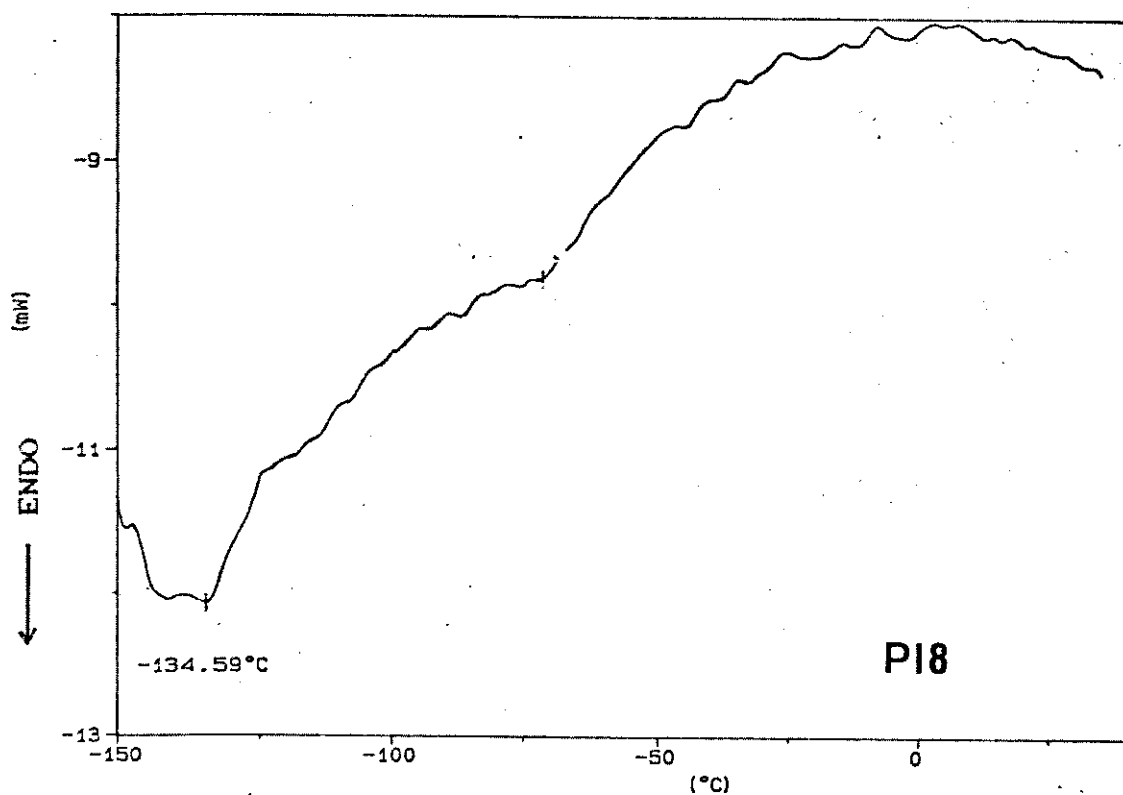
V.6.2. - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (CDV)

Uma das características marcantes de alguns copolímeros do tipo polissilarilenos, polissilarilenos-siloxanos, e também dos polissiloxanos, é a tendência de apresentar uma temperatura de transição vítrea (T_g) relativamente baixa, usualmente abaixo de 0°C .^{69,136} Deste modo, obteve-se curvas de C.D.V. para alguns produtos obtidos neste trabalho, na faixa de -150°C a 30°C , no sentido de observar os valores das possíveis T_g para os referidos compostos. Algumas curvas mais significativas de CDV encontram-se na figura a seguir :

FIGURA 38 -Curvas de CDV dos compostos OS5, OI5, OS6, OS9, PI8 e PI122 obtidas sob fluxo de N_2 , na faixa de -150° a 30°C .







A partir das curvas obtidas pode-se sugerir que as transições endotérmicas assinaladas estão relacionadas à T_g dos mesmos. Pode-se observar ainda, que os polímeros PI121 e PI8 apresentam mais de uma transição endotérmica, sendo algumas delas em temperaturas menores que as encontradas para os oligômeros OS5, OI5, OS6 e OS9. Este fato em princípio não seria esperado, pois sabe-se que normalmente o valor da T_g aumenta com o aumento da massa molar média.^{136,137}

A existência em alguns casos, de várias transições com características de T_g , pode ser explicado pela não homogeneidade de massa molar e de constituição de cadeias nos produtos estudados.^{136,137}

VI. - CONCLUSÃO

As reações de obtenção dos oligo e poli-p-silfenilenos, via reagente de Grignard e acoplamento tipo Wurtz, forneceram produtos com características e valores de massa molar média numérica diversas. Deste modo, encontram-se nos itens abaixo, algumas conclusões referentes aos produtos obtidos neste trabalho.

i. Em relação aos valores de massa molar média numérica obtidos para os compostos sintetizados via reagente de Grignard, observou-se que os mesmos foram baixos, estando na faixa de 360 a 1400 g/mol. Neste caso, não se verificou uma influência significativa dos métodos de ativação utilizados para o magnésio. Conforme esperado, a utilização do 1,4-dibromobenzeno levou à formação de produtos com maiores valores de $\overline{Mn}$ que aqueles obtidos de 1,4-diclorobenzeno.

A utilização de THF como solvente influenciou indiretamente os valores de $\overline{Mn}$, através da inserção de grupos $-(OCH_2)_4-$ na cadeia principal.

O produto de maior $\overline{Mn}$ entre aqueles sintetizados através de intermediários di-Grignard, foi obtido na reação envolvendo o monômero Me_2SiCl_2 e Et_2O como solvente.

ii. Os produtos obtidos através do acoplamento tipo Wurtz dos comonômeros Me_2SiCl_2 e 1,4 - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, apresentaram valores de $\overline{\text{Mn}}$ relativamente altos, comparáveis ao obtido na síntese efetuada em presença de Et_2O , embora apresentassem fragmentos de polissilanos e provavelmente poli-p-fenilenos na cadeia polimérica.

iii. Os espectros eletrônicos de absorção e emissão dos produtos obtidos, apresentaram como característica marcante, uma forte absorção e uma intensa emissão azul na região do ultravioleta-visível.

Os resultados obtidos permitiram sugerir que não há uma perturbação significativa do estado fundamental (HOMO) do anel benzênico pelos grupos SiR_2 , enquanto observa-se uma considerável perturbação do estado excitado (LUMO) pelo mesmo grupo.

iv. Os produtos obtidos neste trabalho apresentaram frente à análise termogravimétrica, uma tendência ao aumento da estabilidade térmica com o aumento do $\overline{\text{Mn}}$ para os derivados do grupo SiMe_2 . Observou-se também, que quanto maior a porcentagem de THF inserido, menor a estabilidade térmica dos mesmos.

O comportamento térmico frente à análise por calorimetria diferencial de varredura, levou à observação da existência de várias temperaturas de transição vítrea, na região de -140° a 0°C , devido à não homogeneidade de massa molar e de constituição das cadeias nos produtos estudados.

VII. REFERÊNCIAS

1. Schorsch,G. *Silicones. Production and Applications*, Techno-Nathan International: Paris, 1988
2. Eaborn,C. *Organosilicon Compounds*, Butterworths Publications Ltd.: Edinburgh, 1960, Capítulo 15
3. Dunnivant,R. *Inorg. Macromol. Chem.* 1971, 1, 165
4. Yagima,S.; Hasegawa,Y.; Hayashi,J.; Iimura,M. *J. Mat. Sci.* 1978, 13, 2569
5. Miller,R.D.; Michl,J. *Chem. Rev.* 1989, 89, 1359
6. U.S. Patent 4 618 591, 1986 ; CA 1987, 106, 37489z
7. Japanese Patent 77 14 687, 1977 ; CA 1977, 87, 6955t
8. Japanese Patent 58 55 007, 1983 ; CA 1983, 99, 71893y
9. Japanese Patent 80 70 815, 1980 ; CA 1980, 93, 213434b
10. Recomendações da IUPAC de 1985, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1427
11. Ashby,E.C.; Oswald,J. *J. Org. Chem.* 1988, 53, 6068
12. Rieke,R.D. *Acc. Chem. Res.* 1977, 10, 301
13. Lai,Y.I. *Synthesis* 1981, 8, 585
14. Bonneman,H.; Bogdanovic,B.; Brinkmann,R.; He,D.W.; Splietelhoff,B. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1983, 22, 728
15. a.Yamaguchi,T.; Kimura,A. *Kobunshi Kagaku* 1972, 29, 546;
b. idem 1972, 29, 665
16. Podol'skii,A.V.; Bulatov,M.A.; Yu-Yezhova,N. *Polymer Science USSR* 1978, A20, 119

17. Noltes, J.G.; Van Der Kerke, G.J.M. *Rec. Trav. Chim.* 1962, 81, 565
18. Leusink, A.J.; Noltes, J.G.; Budding, H.A.; Van Der Kerke, G.J.M. *Rec. Trav. Chim.* 1964, 83, 844
19. Heinze, J. *Topics in Current Chemistry* 1990, 152, 1
20. Nagy, J.; Reffy, J. *J. Organomet. Chem.* 1967, 7, 393
21. Alt, H.; Franke, E.R.; Bock, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1969, 8, 525
22. Pitt, C.G. *J. Organomet. Chem.* 1973, 61, 49
23. Veszpremi, T.; Nagy, J. *J. Organomet. Chem.* 1983, 255, 41
24. Paglia, S.R. *J. Mol. Struc.* 1961, 7, 427
25. Shizuka, H.; Obuchi, H.; Ishikawa, M.; Kumada, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1984, 80, 383
26. Hargreaves, J.S. *J. Polym. Sci., Part A-1 Polym. Chem. Ed.* 1989, 27, 203
27. Hargreaves, J.S.; Webber, S.E. *Macromolecules* 1984, 17, 235
28. Hinterhofer, O. *Makromol. Chem.* 1980, 181, 67
29. Montaudo, G.; Finocchiaro, P.; Caccamese, S. *J. Polym. Sci. Part A-1* 1971, 9, 3627
30. George, P.J. U.S. Patent 2 910 495, 1959
31. Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J.P. *Pure and App. Chem.* 1980, 52, 2633
32. Daney, M.; Lapoyade, R.; Castellan, A.; Bouas-Laurent, H. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 5055
33. Roberts, R.M.G. *J. Organomet. Chem.* 1976, 110, 281
34. Harvey, G.; Cho, H. *J. Org. Chem.* 1975, 40, 3097

35. Alonso,T.; Harvey,S.; Junk,P.C.; Raston,C.L.;
Skeleton,B.W.; White, A.H. *Organometallics* 1987, 6, 2110
36. a. Sakurai,H.; Sakamoto,K.; Nakamura,A.; Kira,M. *Chem. Lett.* 1985, 497; b.Daney,M.; Vanucci,C.; Desvergne,J.P.; Castellán,A.; Bouas-Laurent,H. *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 1505
37. Jahn,B.; Dreeskamp, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1984, 88, 42
38. Horner,L.; Mathias,J. *J. Organomet. Chem.* 1985, 282, 175
39. Perrin, F.F. ; Armarego, W.L.F., Perrin, D.R.
Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press:
New York, 2nd. Ed., 1980, Capítulos 1 e 5
40. Gilman,H.; Miller,L.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 968
41. Nitenkov,V.E. *Zh. Obshh. Khim.* 1963, 33, 641
42. Jaggard,J.F.R.; Pidcock,A. *J. Organomet. Chem.* 1969, 16, 324
43. Dobos,S.; Szabó,A; Zelei,B. *Spectrochim. Acta* 1976, 32A, 1393
44. Raucsh,M.D.; Ciappinelli,D.J. *J. Organomet. Chem.* 1967, 10, 127
45. *Organic Synthesis, Collective Index Vol. III* , Horning
E.C. Editor; John Wiley and Sons Inc.: New York, 1967,
pág. 413
46. Spialter,L.; Priest,D.C.; Harris, C.W. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 6227

47. *Organic Synthesis, Collective Index Vol. I*, Gilman, H. and Blatt A.H. Editors, John Wiley and Sons Inc. 2nd Ed: New York, 1967, pág. 207
48. Boudjouk,P. In *Ultrasound. Its Chemical, Physical and Biological Effects*, Suslick, K.S. Editor, VCH Publishers Inc.: New York, 1988, Chapter 5
49. Mori,M.N.; Yoshida,I.V.P.; Atvarz,T.D.Z. *Abstracts of Papers*, 9^o International Symposium on Organosilicon Chemistry, Edimburgh, Scotland, 1990, 2.18
50. a. Morris,C.E.M. *J. App. Polym. Sci.* 1977, 21, 435 ;
b. Morris,C.E.M. In *Determination of Molecular Weight*, Cooper,A.R. Ed., John Wiley and Sons Inc. : New York 1989, Capítulo 3
51. Burns,T.P.; Rieke,R.D. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 3674
52. Bogdanovic,B. *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 261
53. Normant,H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1957, 1444
54. Smith,C.L.; Gooden R. *J. Organomet. Chem.* 1974, 81, 33
55. Steudel,W.; Gilman H. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 6129
56. Bickelhaupt,F.; Freijee,F.; Schat, G.; Mierop, R.; Blomberg,C. *Heterocycles* 1977, 7, 237
57. Jensen,F.R.; Bedard,R.L. *J. Org. Chem.* 1958, 24, 874
58. Yamamoto,T.; Hayashi,Y.; Yamamoto,A. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1978, 51, 2091
59. Bogdanovic,B.; Liao,S.; Mynott,R.; Schlichtek,K.; Westeppe,U.; *Chem. Ber.* 1983, 117, 1378
60. Anderson,R.P. *U.S. Patent* 3, 083, 219, 1963

61. Kim,H.K.; Matijaszewski,K. *Abstract of Papers*, 23^o
Organosilicon Compounds, Michigan, USA, 1990, 278
62. Korshak ,V.V. *Advances in Polymer Chemistry*; Mir
Publishers: Moscow, 1986, Chapter 2
63. Engel,M.; Hisgen,B.; Keller,R.; Krender,W.; Reck,B.;
Ringsdorf,H.; Schmidt,H.-S. *Pure and Appl. Chem.*, 1985,
57, 1009
64. Bazant,V.; Cerny,M. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1974,
39, 1729
65. Rieke,R.D.; Bales,S.E. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 1775
66. Odabashyan,G.V.; Romashkin,J.V.; Pashchenko,L.E. *Zh.*
Obsh. Khim. 1971, 41, 2454
67. Walker,F.W.; Ashby E.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91,
3845
68. Rogers,H.R.; Rogers,R.J.; Mitchell,H.L.; Whitesides,
G.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 231
69. Dvornic,P.R.; Lenz,R.W. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*
1982, 20, 593
70. Zelei,B.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1983, 21,
3389
71. Launer,P.J. *Silicon Compounds, Register and Review*;
72. Zelei,B.; Dobos,S. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1979, 17,
2651

Petrarch Systems; Bristol, 1977, p 69
73. Smith,A.L. *Spectrochim. Acta* 32A 1967, 1075
74. Zelei,B.; Dobos,S. *J. Mol. Struct.* 1980, 61, 161
75. Moerlin,S.M. *J. Organomet. Chem.* 1987, 319, 29

76. Pola,J.; Papoušková,Z.; Chvalovsky,V. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1973, 38, 3163
77. Young,C.W.; Duvall,R.B.; Wright,N. *Analytical Chemistry* 1951, 23, 709
78. Marchand,A.; Gerval,P. *J. Organomet. Chem.* 1975, 88, 337
79. Harrah,L.A.; Ryan,M.T.; Tamborsky,C. *Spectrochim. Acta* 1962, 18, 21
80. Nate,K.; Ishikawa,M.; Ni,H.; Watanabe,H.; Saheki,Y *Organometalics* 1987, 6, 1673
81. Calas,R.; Marchand,A.; Frainnet,E.; Gerval,P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 6, 2478
82. Miller,R.D.; Fickes,G.N. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* 1990, 28, 1397
83. Michel,C.; Brini,M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 11, 4107
84. Green,M.; Spencer,J.L.; Stone,F.G.A.; Tsipis,C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 1519
85. Hunter,B.K.; Reeves,L.W. *Can. J. Chem.* 1968, 46, 1399
86. West,R.; *J. Organomet. Chem.* 1967, 8, 79
87. Zanger,M. *Org. Magn. Res.* 1972, 4, 1
88. Llorente,M.A.; Piérola,I.F.; Saiz,E. *Macromolecules* 1985, 18, 2663
89. Ewing,D.F. *Org. Magn. Res.* 1979, 12, 505
90. Rakita,P.E.; Srebro,J.P.; Worsham,L.S. *J. Organomet. Chem.* 1976, 104, 27
91. Rakita,D.F.; Worsham,L.S. *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1977, 13, 547

92. Chuy,N.; Chvalovsky,V.; Schraml,J.; Mägi,M.; Lippmaa,E.
Collect. Czech. Chem. Commun. 1975, 40, 875
93. Schraml,J.; Chvalovsky,V.; Mägi,M.; Lippmaa,E. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1975, 40, 897
94. Schraml,J.; Chvalovsky,V.; Mägi,M.; Lippmaa,E. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1979, 44, 854
95. Rakita,D.F.; Srebro,J.P.; Worsham,L.S. *Org. Magn. Res.* 1976, 8, 310
96. Rakita,D.F.; Worsham,L.S. *J. Organomet. Chem.* 1977, 137, 145
97. Shapiro,B.L.; Proulx,T.W. *Org. Mag. Res.* 1976, 8, 40
98. Schaeffer,C.D.; Zuckerman,J.J.; Yoder,C.H. *J. Organomet. Chem.* 1974, 80, 29
99. a. Bender,D.; Müller,K. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 1988, 9, 247 ; b. Bender,D.; Müllen,K. *Chem. Ber.* 1988, 121, 1187
100. a. Burgess,F.J.; Cunliffe,A.V.; Richards,D.H. *Eur. Polym. J.* 1974, 10, 645 ; b. Burgess,F.J.; Cunliffe,A.V.; Richards,D.H. *Eur. Polym. J.* 1974, 10, 193
101. Lehmkuhl,H.; Ashaboor,A.; Mehler,K., Krüger,G.; Argemund,K.; Tsay,Y. *Chem. Ber.* 1985, 118, 4239
102. Bogdanovic,B.; Liao,S.; Mynott,R.; Schichte,K.; Westeppe,U. *Chem. Ber.* 1984, 117, 1378
103. Bogdanovic,B.; Janke,N.; Kinzelman,H. *Chem. Ber.* 1990, 123, 1507
104. Freeman,P.K.; Hutchinson,L.L. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 879

105. Berlman, I.B.; Wirth, H.O.; Steingraber O.J. *J. Phys. Chem.* 1971, 75, 318
106. Bischof, P.K.; Dewar, M.J.S.; Goodman, D.W.; Jones, T.B. *J. Organomet. Chem.* 1974, 82, 89
107. Traven', V.F.; Eismont, M.Yu.; Redchenko and, V.V. *Zh. Obsch. Khim.* 1980, 50, 2001
108. Bock, H.; Alt, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1967, 6, 942
109. Suzuki, H. *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press Inc.: New York, 1967, Capítulos 4, 12 e 16
110. Bock, H.; Alt, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 1569
111. Perkins, P.G. *Theor. Chim. Acta* 1968, 12, 427
112. Nagy, J.; Hencsei, P. *J. Organomet. Chem.* 1970, 24, 285
113. Jaffé, H.; Orchin, M. *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley and Sons Inc.: New York, 1971, Chapters 12 and 13
114. Baltrop, J.A.; Coyle, J.D. *Excited States in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons Ltda.: Great Britain, 1975, Chapter 2
115. Salom, C.; Gomez-Anton, M.R.; Horta, A.; Hernandez-Fuentes, I.; Piérola, I.F. *Macromolecules* 1987, 20, 1627
116. Salom, C.; Horta, A.; Hernandez-Fuentes, I.; Piérola, I.F. *Macromolecules* 1987, 20, 696
117. Karasch, M.S.; Reinmut, O. *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*; Prentice-Hall Inc.: New York, 1954, Capítulo 2

118. Correa-Duran, F. et. al. *J. Organomet. Chem.* 1973, 49, 353
119. Sakurai, H.; Yamamori, H.; Kumada, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 198
120. Nagy, J.; Hencsei, P. *Periodica Polytech. Chem. E.* 1978, 22, 179
121. Hirayama, F. *J. Chem. Phys.* 1963, 42, 3163
122. Birks, J.B. *Photophysics of Aromatic Molecules*, John Wiley and Sons Ltd : Great Britain, 1970, Capítulo 6.
123. Hiratsuka, H.; Mori, Y.; Ishikawa, M.; Okasaki, K.; Shizuka, H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1985, 81, 1665
124. Egorchkin, A.N.; Kuznetsov, V.A.; Lopatin, M.A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1978, 243, 368
125. Veszprémi, T. *Chem. Phys. Lett.* 1982, 88, 325
126. Pitt, C.G.; Carey, R.N.; Toren Jr., E.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 3806
127. Robinson, G.E.; Vernon, J.M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1969, 977
128. Hilinski, E.F.; Huppert, D.; Kelley, D.F.; Milton, S.U.; Rentzepis, P.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1951
129. Veszprémi, T.; Réffy, J.; Karger-Kocsis, J.; Nagy, J. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 1978, 75, 1013
130. Berlman, I.B. *Handbook of Aromatic Molecules*, Academic Press.: New York, 1965, págs. 356-365
131. Samanta, A.; Bhattacharyya, B.; Chowdhury, M. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 4671

132. El-Attar, A.A.A.; Černý, M. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1975, 40, 2806
133. Zelel, B.; Blazsó, M.; Dobos, S. *Eur. Polym. J.* 1981, 17, 503
134. Funt, J.M.; Parek, R.D.; Magill, J.H.; Shah, Y.T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1975, 13, 2181
135. Podol'skii, A.V.; Ezhova, N.Yu.; Bulatov, M.A. *Zh. Obshch. Khim.* 1984, 54, 2603
136. He, X.W.; Herz, J.; Guenet, J.M. *Polym. Bull.* 1987, 1745
137. Turi, A. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press Inc., New York, 1981, capítulos 2, 3 e 6.
138. Stille, J.K. In *Polymers in Space Research*, Segal, G.L.; Shen, M.; Kelley, F.N. Eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1970, Part I, pp 5-27